

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



**Université ABBES LAGHROUR-KHENCHELA**  
**Faculté DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE**  
**Département de Génie industrielle**



## **Mémoire**

Présenté pour l'obtention du diplôme de  
MASTER Génie DES PROCÉDES / environnement

### **Réalisé Par**

NEZZAR YACINE

FARAH CHOUKRI

### **Thème**

**Développement d'un nouveaux capteurs à  
base de PAN pour la détection d'ACIDE  
ASCORBIQUE**

**Soutenu devant le jury composé de :**

<b>President</b>	<b>Dr. Touati Amina</b>	<b>Université ABBES LAGHROUR</b>
<b>Directrice de mémoire</b>	<b>Dr. Mecheri Nacira</b>	<b>Université ABBES LAGHROUR</b>
<b>Examineur</b>	<b>Dr. Djeffal Khaled</b>	<b>Université ABBES LAGHROUR</b>

**L'année universitaire :**

**2021 /2022**

# Remerciements

*Je remercie d'abord Dieu de nous avoir donné la force d'achever  
cet humble travail*

*Nous exprimons également nos remerciements et notre gratitude à  
tous:*

*\* Professeur Dr. Macheri Nacira pour tous les précieux  
conseils et informations qu'elle nous a fournis, qui ont  
contribué à enrichir le sujet de notre étude.*

*\* Honorables membres du comité de discussion d'accepter la  
discussion de cette étude*

*Pr: Dr. Touati Amina*

*Prof. Dr. Djeffal Khaled*

*\* Tous les amis et collègues du groupe GP*

Étudiant: *NEZZAR YACINE*

Étudiant: *FARAHCHOUKRI*

## Table des matières

<i>TABLE DES MATIERES</i>	
Table des matières	i
Table des figures	i- i
Liste des abréviations	i
Introduction générale	2
<b><u>Chapitre I: Création d'un capteur électrochimique</u></b>	<b>5-21</b>
<b>I.1. Généralités sur les capteurs</b>	<b>5</b>
<b>I .1.1. Définition et caractéristiques</b>	<b>5</b>
<b>I-.1. 2 Caractéristiques métrologiques d'un capteur</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2.1. Domaine de linéarité</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2.2. Étalonnage (<i>étendue de mesure</i>)</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.3. Sensibilité</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.4. Temps de réponse</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.5. Sélectivité</b>	<b>7</b>
<b>I.1.2.6. Précision</b>	<b>7</b>
<b>I.1.3. Grandeurs d'influence</b>	<b>7</b>
<b>I.4. Les différents types de capteurs</b>	<b>8</b>
<b>I.4.1. Un capteur actif</b>	<b>8</b>
<b>I.4.2 Capteurs passives</b>	<b>9</b>
<b>I.5. Capteurs enzymatiques (Biocapteurs enzymatiques)</b>	<b>11</b>
<b>I.5.1. Biocapteurs</b>	<b>11</b>
<b>I.5.1.1.Historique</b>	<b>11</b>
<b>I.5.1.2.Définition</b>	<b>12</b>
<b>I.5.2. Description du biocapteur</b>	<b>13</b>
<b>I.5.2.1. Biorécepteur</b>	<b>13</b>
<b>I.5.2.2. Transducteur</b>	<b>13</b>
<b>I.6.Capteurs ampérométriques</b>	<b>17</b>
<b>REFERENCE CHAPITRE I</b>	<b>18</b>
<b><u>Chapitre II:Dispositifs et techniques expérimentaux</u></b>	<b>23-28</b>

## Table des matières

<b>II.1. Méthodes électrochimique</b>	<b>23</b>
<b>II.1.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique</b>	<b>23</b>
<b>II.1.1.1. Définition</b>	<b>23</b>
<b>II.1.1.1.1. Théorie</b>	<b>23</b>
<b>a) Calcul de l'impédance faradique</b>	<b>24</b>
<b>b) Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance</b>	<b>24</b>
<b>II.2. Voltampérométrie</b>	<b>24</b>
<b>II.1.1. Principe de fonctionnement</b>	<b>24</b>
<b>II.1.2. Voltammétrie cyclique</b>	<b>24</b>
<b>REFERENCE CHAPITRE II</b>	<b>28</b>
<b><u>Chapitre III : Partie pratique</u></b>	<b>30-46</b>
<b>III.1. Les polymères conducteurs</b>	<b>30</b>
<b>III .2. Matériels et méthodes</b>	<b>32</b>
<b>III .2.1. Réactifs</b>	<b>32</b>
<b>III .3. La polyaniline</b>	<b>33</b>
<b>III .3. 1. Historique</b>	<b>33</b>
<b>III .4. L'acide ascorbique</b>	<b>34</b>
<b>III .4.1. Structure chimique</b>	<b>35</b>
<b>III .4.1.1. Préparation de la solution tampon</b>	<b>35</b>
<b>III .4.1.2. Préparation de solution électrolyte</b>	<b>35</b>
<b>III .5. Cellule électrochimique</b>	<b>36</b>
<b>a) L'électrode de référence</b>	<b>36</b>
<b>b) La contre électrode ou électrode auxiliaire</b>	<b>37</b>
<b>c) L'électrode de travail</b>	<b>37</b>
<b>III .6. Protocole de nettoyage de l'électrode de travail</b>	<b>38</b>
<b>III.7. Fonctionnalisation de l'électrode de vitreux</b>	<b>40</b>
<b>III.7.1 Electrodéposition du polymère</b>	<b>40</b>
<b>III .8. Caractérisation par voltamétrie cyclique</b>	<b>14</b>
<b>III .9. Principe d'electropolymerisation</b>	<b>42</b>
<b>III .10. Reponse electrochimique du capteur vis-a-vis d'acide ascorbique</b>	<b>43</b>
<b>REFERENCE CHAPITRE III</b>	<b>30</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>48</b>

ListedesTableaux

---

**LISTEDESTABLEAUX**

	<b>tableaux</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>CHAPITRE I</b>	<b>Tableau</b>	Grandeurs d'entrée et de sortie et effet utilisé pour les capteurs actifs	<b>9</b>
	<b>Tableau</b>	Type de matériau utilisé et caractéristique électrique des capteurs passifs	<b>10</b>
<b>CHAPITRE II</b>	<b>Tableau</b>	Préparation de la solution Ferreux.	<b>35</b>
<b>CHAPITRE III</b>	<b>Tableau</b>	Comparaison de diverses méthodes de détection d'acide ascorbique	<b>45</b>

## Liste des Figures

### LISTE DES FIGURES

	<b>Figures</b>	<b>Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>CHAPITRE I</b>	<b>Fig.1</b>	Principe d'un capteur	<b>5</b>
	<b>Fig.2</b>	Courbe d'étalonnage et étendue de mesure	<b>6</b>
	<b>Fig.3</b>	Représentation du temps de montée d'un capteur	<b>7</b>
	<b>Fig.4</b>	Principe de fonctionnement d'un biocapteur	<b>12</b>
	<b>Fig.5</b>	Représentation des différents types de biorécepteur	<b>13</b>
	<b>Fig.6</b>	Principe de mesure potentiométrique	<b>15</b>
	<b>Fig.7</b>	Schéma de principe des mesures conductimétrique	<b>16</b>
<b>CHAPITRE II</b>	<b>Fig.1</b>	Schéma représentatif de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires	<b>23</b>
	<b>Fig.2</b>	Montage potentiométrique.	<b>25</b>
	<b>Fig.3</b>	Variation du courant en fonction du temps	<b>26</b>
	<b>Fig.4</b>	Voltampérométrie pour un système réversible	<b>26</b>
	<b>Fig.5</b>	Variation du potentiel en fonction du temps	<b>27</b>
<b>La partie pratique</b>	<b>Fig.1</b>	Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés	<b>32</b>

## Table des matières

<b>III</b>	<b>Fig.2</b>	Classification des polymeres selon leur conductivite en trois categories : isolants, semi- conducteurs, et conducteurs	<b>32</b>
	<b>Fig.3</b>	structure de Noir Ériochrome T	<b>34</b>
	<b>Fig.4</b>	structure de l'acide ascorbique	<b>35</b>
	<b>Fig.5</b>	cellule électrochimique a trois electrodes	<b>36</b>
	<b>Fig.6</b>	Voltamogrammes relatifs a l'activation par 20 cycles d'une électrode de carbone	<b>39</b>
	<b>Fig.7</b>	Voltamogrammes de l'électrode de carbone vitreux), en milieu contenant 5mM de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ ; $v = 50$ mV/s.	<b>40</b>
	<b>Fig.8</b>	Voltamogrammes cycliques successifs d'électrodéposition obtenus avec une électrode de CARBONE VITREUX/NET/PAN dans une solution de $H_2SO_4$ (0.1M). Vitesse de balayage 50 mV/s.	<b>40</b>
	<b>Fig.9</b>	Principe de polymerisation	<b>42</b>

## Liste des Abréviation

---

### Liste des abréviations

<b>AA</b>	Acide ascorbique
<b>CE</b>	Contre électrode
<b>CV</b>	Voltampérométrie cyclique
<b>DHA</b>	Acide déhydroascorbique
<b>DPV</b>	Voltampérométrie impulsionnelle différentielle
<b>E<sub>f</sub></b>	Potentiel final
<b>E<sub>i</sub></b>	Potentiel initial
<b>ENH</b>	Électrode normale à hydrogène
<b>ER</b>	Électrode de référence
<b>ET</b>	Électrode de travail
<b>K<sub>3</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub>]</b>	Ferricyanure de potassium
<b>K<sub>4</sub> [Fe (CN) <sub>6</sub>]</b>	Ferrocyanure de potassium
<b>GCE</b>	Électrode de carbone vitreux
<b>IUPAC</b>	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.
<b>EI</b>	L'électrode indicatrice
<b>SWV</b>	Square Wave Voltammetry
<b>ISE</b>	Electrode d'Ion Selective

## *Introduction générale*

# Introduction Générale

---

## Introduction générale

Les techniques électrochimiques peuvent fournir un outil sensible pour le développement de petits dispositifs portable qui sont capable de détecter rapidement des composés biologiques et chimiques avec des hautes spécificités et sensibilité. Les capteurs biologiques et électrochimiques ont un rôle à jouer en tant que dispositifs peu encombrants et d'une grande robustesse, permettant de réaliser des analyses fiables, rapides et de substances de divers origines (alimentaires, biomédicales, etc...). Ces capteurs présentent une couche sensible, responsable de la traduction de la reconnaissance moléculaire en un signal physique, électrique ou optique directement visible.

Dans le but de détecter une molécule particulière, le capteur doit être spécifique, sensible et sélectif. L'objectif principal de cette thèse qui vise à élaborer de nouveaux capteurs électrochimiques à base de NET (noir erichrome) pour la détection d'acide ascorbique. Le laboratoire Capteur, Instrumentations et Procédés (LCIP) s'intéresse depuis quelques années à la modification des électrodes de nature métallique ou semi-conductrice par des macromolécules, des polymères, des biopolymères et des nanomatériaux pour la préparation des capteurs chimiques qui sont dédiés à la détection d'un analyte cible présent en solution .

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la mise au point d'un capteur électrochimique pour la détection sélective d'ACIDE ASCORBIQUE.

L'acide ascorbique ou vitamine C intervient dans de grandes fonctions de l'organisme : défense contre les infections virales et bactériennes, protection de la paroi des vaisseaux sanguins, assimilation du fer, action antioxydante (capture des radicaux libres), cicatrisation.

Les quelles comprennent des applications très divers comme dans le domaine biomédical et la sécurité alimentaire. Pour cela, ce travail de thèse est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les capteurs. et les différents types des biocapteurs et leurs applications.

## Introduction Générale

---

- Le deuxième chapitre du manuscrit consiste à citer les différentes techniques électrochimiques.
- Le dernier chapitre expose les principaux résultats obtenus au cours du développement d'électrode modifiée pour la détection d'acide ascorbique.

Enfin, ce mémoire a été achevé par une conclusion générale, permettant de dégager les principaux résultats obtenus suivis par des perspectives d'avenir.

# ***CHAPITRE I :***

## ***Création d'un capteur électrochimique***

## Les Capteurs

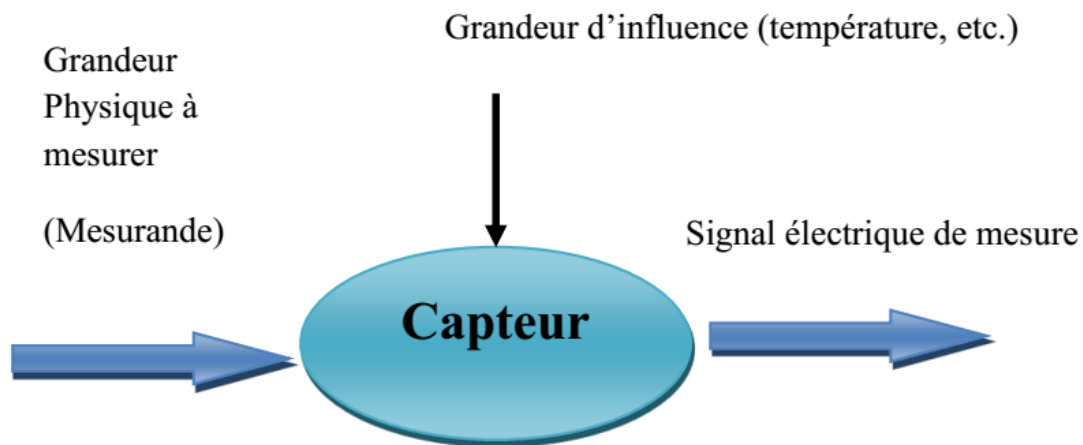
### I.1. Généralités sur les capteurs

#### I.1.1. Définition et caractéristiques

Un capteur est un transducteur capable de transformer une grandeur physique en une autre grandeur physique généralement électrique (tension) utilisable par l'homme ou par le biais d'un instrument approprié (figure I.1).

Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en oeuvre est du domaine de l'instrumentation.

Le capteur est le 1er élément d'une chaîne de mesure ou d'instrumentation [1].



**Figure I.1 :** Principe d'un capteur [2]

#### I-1. 2 Caractéristiques métrologiques d'un capteur

Les principaux paramètres métrologiques qui constituent les liens effectifs entre un capteur et la grandeur qu'il mesure sont les suivants :

##### I.1.2.1. Domaine de linéarité

Dans ce domaine de linéarité, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande.

# Chapitre I : Création d'un capteur électronique

## I.1.2.2. Étalonnage (*étendue de mesure*)

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie (figure I.2). Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur [5].

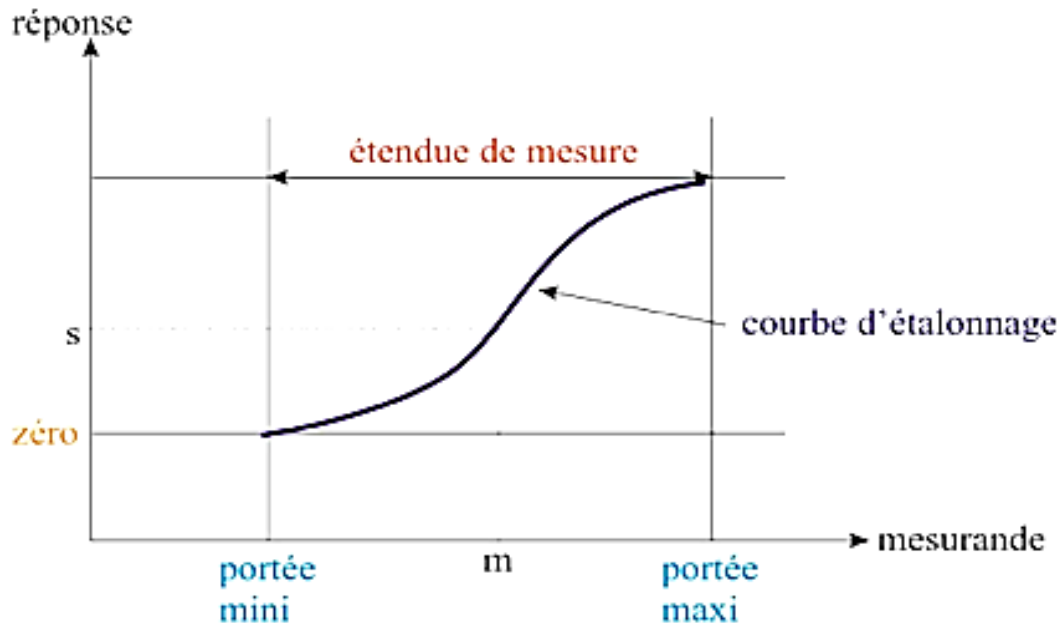


Figure I.2 : Courbe d'étalonnage et étendue de mesure [6]

## I.1.2.3. Sensibilité

Plus un capteur est sensible plus la mesure pourra être précise. C'est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures [7].

La sensibilité  $S_v$  détermine l'évolution de la grandeur de sortie  $\Delta s$  en fonction de la grandeur d'entrée  $\Delta m$  en un point donné, c'est-à-dire la dérivée de la grandeur de sortie par rapport à celle d'entrée en ce point [8] :  $S_v = \frac{\Delta s}{\Delta m} = \frac{\partial s}{\partial m}$

## I.1.2.4. Temps de réponse

Il exprime le temps nécessaire que met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10% et 90% de la valeur stabilisée (figure I.3) [9].

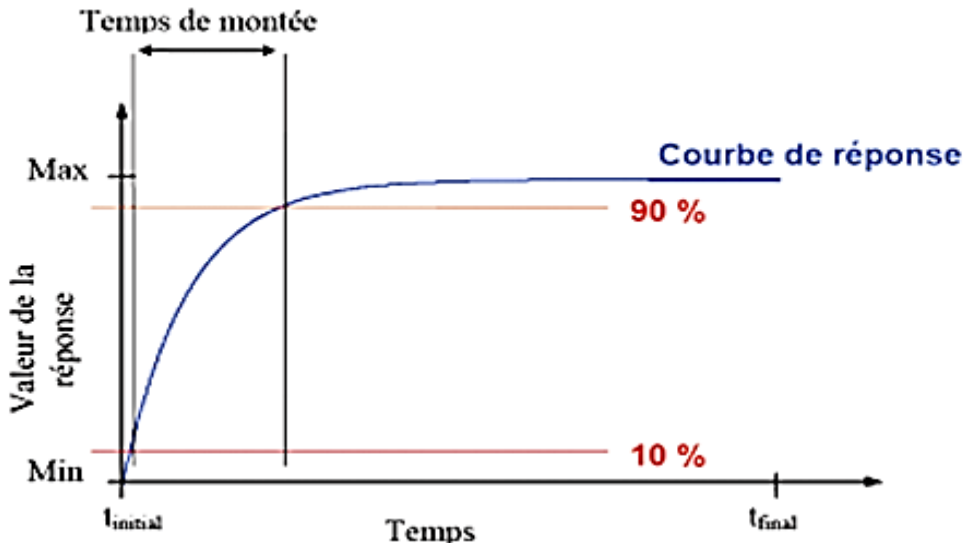


Figure I.3 : Représentation du temps de montée d'un capteur [10]

### I.1.2.5. Sélectivité

La sélectivité correspond à la capacité du capteur à détecter une substance parmi d'autres. Elle dépend de la partie sensible du capteur [11].

### I.1.2.6. Précision

La définition du terme 'précision' varie d'un auteur à un autre et inclut soit uniquement la reproductibilité ou la fidélité, soit également la notion de 'justesse'. Elle définit l'écart en % que l'on peut obtenir entre la valeur réelle et la valeur obtenue en sortie du capteur.

Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique pouvant être mesurée et le phénomène à mesurer [12].

### I.1.3. Grandeurs d'influence

Les grandeurs d'influence sont des grandeurs étrangères qui, selon leur nature et leur importance, peuvent provoquer des perturbations sur le capteur. C'est donc une cause d'erreurs agissant sur le signal de sortie. Les principales grandeurs d'influence sont :

- La température qui modifie les caractéristiques électriques, mécaniques et dimensionnelles des composants du capteur ;

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

---

- La pression, l'accélération et les vibrations peuvent créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse ;
- L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre composants du capteur ou entre le capteur et son environnement ;
- Les champs magnétiques variables ou statiques, les premiers créent des f.é.m. d'induction qui se superposent au signal utile, les seconds peuvent modifier une propriété électrique ;
- La tension d'alimentation [13].

### I-4 Les différents types de capteurs

Capteurs passifs et capteurs actifs. Si l'on s'intéresse aux phénomènes physiques mis en jeu dans les capteurs, on peut classer ces derniers en deux catégories.

- 1- Capteurs actifs
- 2- Capteurs passifs

#### I-4.1. Un capteur actif :

Est généralement fondé dans son principe sur effet physique qui assure la conversion en énergie électrique de la forme d'énergie à la grandeur physique à prélever, énergie thermique, mécanique ou de rayonnement.

Les effets physiques les plus rencontrés en instrumentation sont :

- **Effet thermoélectrique** : Un circuit formé de deux conducteurs de nature chimique différente, dont les jonctions sont à des températures  $T_1$  et  $T_2$ , est le siège d'une force électromotrice d'origine thermique ( $T_1, T_2$ ).
- **Effet piézo-électrique** : L'application d'une contrainte mécanique à certains matériaux dits piézoélectriques (le quartz par exemple) entraîne l'apparition d'une déformation et d'une même charge électrique de signe différent sur les faces opposées.
- **Effet d'induction électromagnétique** : La variation du flux d'induction magnétique dans un circuit électrique induit une tension électrique (détection de passage d'un objet métallique).

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

- **Effet photo-électrique** : La libération de charges électriques dans la matière sous l'influence d'un rayonnement lumineux ou plus généralement d'une onde électromagnétique.
- **Effet Hall** : Un champ magnétique B et un courant électrique I créent dans le matériau une différence de potentiel UH.
- **Effet photovoltaïque** : Des électrons et des trous sont libérés au voisinage d'une jonction PN illuminée, leur déplacement modifie la tension à ses bornes.

**Tableau 1** : Grandeurs d'entrée et de sortie et effet utilisé pour les capteurs actifs

Grandeur physique mesurée	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectricité	Tension
Flux de rayonnement optique	Photoémission	Courant
	Effet photovoltaïque	Tension
	Effet photo-électrique	Tension
Force	Piézo-électricité	Charge électrique
Pression		
Accélération	Induction électromagnétique	Tension
Vitesse		
Position (Aimant)	Effet Hall	Tension
Courant		

### I-4.2 Capteurs passifs :

Il s'agit généralement d'impédance dont l'un des paramètres déterminants est sensible à la grandeur mesurée. La variation d'impédance résulte :

\* Soit d'une variation de dimension du capteur, c'est le principe de fonctionnement d'un grand nombre de capteur de position, potentiomètre, inductance à noyaux mobile, condensateur à armature mobile.

\* Soit d'une déformation résultant de force ou de grandeur s'y ramenant, pression

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

accélération (Armature de condensateur soumise à une différence de pression, jauge d'extensomètre liée à une structure déformable).

**Tableau 2 :** Type de matériau utilisé et caractéristique électrique des capteurs passifs

Grandeur mesurée	Caractéristique électrique	Type de matériau utilisé
Température	Résistivité	Métaux : platine, nickel, cuivre ...
Très basse température	Constante diélectrique	Verre
Flux de rayonnement optique	Résistivité	Semi-conducteur
Déformation	Résistivité	Alliage de Nickel, silicium dopé
	Perméabilité	Alliage ferromagnétique
Position (aimant)	Résistivité	Matériaux magnéto résistants : bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité	Chlorure de lithium



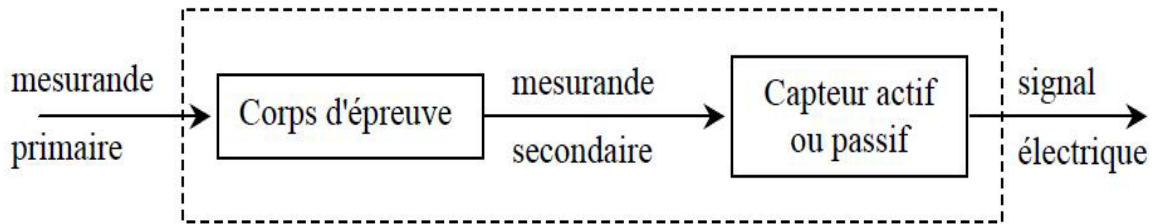
**Capteur actif**



**Capteur passif**

### *Corps d'épreuve*

Pour des raisons de coût ou de facilité d'exploitation, on peut être amené à utiliser un capteur, non pas sensible au mesurande mai à l'un de ses effets. C'est le cas en résistance des matériaux lorsqu'on utilise des jauges extensométriques (R 1860 dans les Techniques de l'Ingénieur).



Le corps d'épreuve est le dispositif qui, soumis au mesurande en assure une première traduction en une autre grandeur physique non électrique, qu'un capteur adéquat traduit en grandeur électrique. L'association corps d'épreuve + capteur actif ou passif est un capteur composite.

### I.5. Capteurs enzymatiques (Biocapteurs enzymatiques)

#### I.5.1. Biocapteurs

Une révolution récente des méthodes de détection de certaines biomolécules dans les aliments, dans l'environnement ou dans les liquides biologiques (sang, urine, etc.) a été perçue comme réponse à des demandes accrues. Ces méthodes visaient à élaborer des techniques fiables plus rapides et plus simples, capables de détecter des analytes en une seule analyse loin des méthodes d'analyses classiques lentes et coûteuses [14].

Face à cette problématique, un intérêt grandissant a été porté durant ces dernières années aux nouveaux dispositifs révolutionnaires à la taille et au prix réduit dits biocapteurs autorisant l'exploration in situ d'un grand nombre d'échantillons et l'identification ou le dosage en parallèle d'une large gamme de substances cibles [15].

##### I.5.1.1. Historique

Le premier biocapteur développé a été l'oeuvre de Leland Clark en 1956 dans le but de déterminer la concentration en oxygène dissous dans le sang [15].

Sa collaboration avec C. Lyons en 1962, a permis la mise au point de ce biocapteur associant une membrane enzymatique renfermant le glucose oxydase et une électrode à oxygène en vue de l'adapter à la mesure de la concentration en glucose dans le sang [16].

Cinq années plus tard, S.J. Updike et G.P. Hickson ont élaboré une électrode enzymatique permettant de doser le glucose dans des solutions biologiques.

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

A la fin des années 60 (1969), George Guilbault a créé un dispositif pour doser l'urée dans le sang et l'urine [17,18].

L'utilisation de biocapteurs permet la production de systèmes de détection portables et jetables rivalisant l'efficacité des techniques connues de laboratoire [19,20].

### I.5.1.2. Définition

Un biocapteur est un outil ou système analytique conçu pour transformer une réponse biologique en un signal électrique [21].

Ce dispositif est basé sur l'accouplement direct d'un composé biologiquement actif immobilisé, appelé "biorécepteur" ou "élément de reconnaissance biologique", avec un transducteur qui agit en tant que détecteur et un amplificateur électronique [22].

Le principe de fonctionnement d'un biocapteur est présenté dans la figure I.4, le biorécepteur qui est un élément biologique sélectif (anticorps, enzymes, cellules, ADN, organites cellulaires, tissus, etc.) catalyse des réactions biochimiques ou interfère avec des structures complémentaires permettant d'avoir des changements de propriétés physiques ou chimiques transformés en signaux électriques mesurables par le transducteur. Ces signaux seront ensuite amplifiés et traités [23].

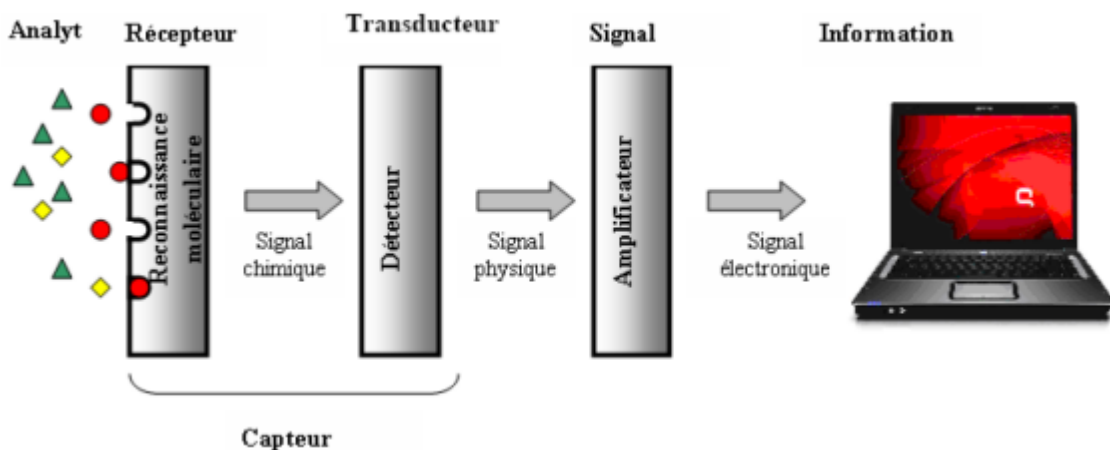


Figure I.4 : Principe de fonctionnement d'un biocapteur [24]

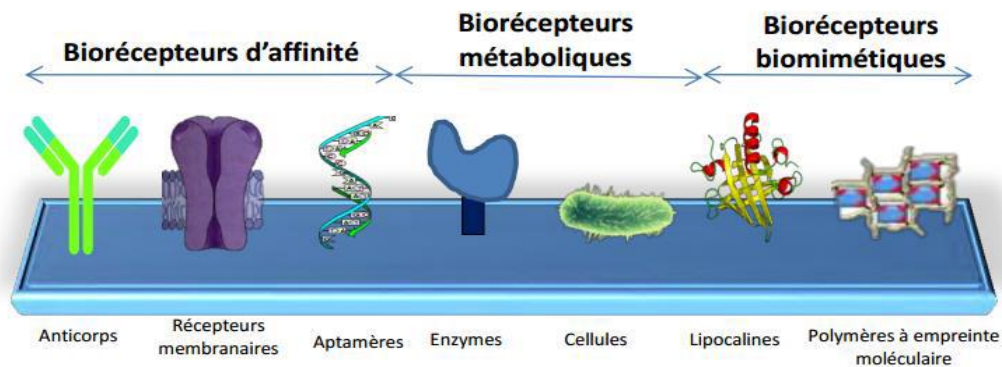
## I.5.2. Description du biocapteur

### I.5.2.1. Biorécepteur

L'utilisation de matériel biologique (biocapteurs) permet la reconnaissance d'entités biologiques nombreuses. Les fonctions de reconnaissance des biomolécules sont mises à profit pour la détection d'entités biologiques ou chimiques dans des applications médicales mais aussi environnementales [25].

Le biorécepteur correspond à tout composé biologique immobilisé sur un substrat qui reconnaît de manière spécifique l'analyte recherché. Les composés biologiques fixés peuvent être séparés en deux catégories : ceux fixant simplement l'analyte sans modification et ceux ayant une activité catalytique. L'étape de reconnaissance peut alors révéler soit un événement statique grâce aux biorécepteurs d'affinité soit un événement dynamique au travers des biorécepteurs métaboliques.

Avec les progrès de la chimie et de la biochimie, une autre catégorie peut maintenant être intégrée : les biorécepteurs biomimétiques (figure I.5).



**Figure I.5** : Représentation des différents types de biorécepteur [26]

### I.5.2.2. Transducteur

Le transducteur représente l'élément physique du biocapteur. Il sert à exploiter la modification biochimique issue d'une interaction entre un analyte et le biorécepteur pour le transformer en un signal électrique.

## **Chapitre I : Création d'un capteur électronique**

---

Suivant le type de modification biochimique, on choisira le type de transducteur approprié pour exploiter au mieux l'effet créé par le biorécepteur en présence de l'espèce cible et obtenir un signal sensible, facilement exploitable avec un seuil de détection plus bas en améliorant les performances du biocapteur [27].

Il existe plusieurs types de transducteur tels qu'entre autres les transducteurs électrochimiques où un changement chimique est mesuré en tant que paramètre d'entrée et est converti à la sortie en un signal électrique variable en fonction de la grandeur à mesurer [28].

Les transducteurs impédimétriques, quant à eux, combinent à la fois l'analyse des propriétés résistives et capacitatives des matériaux et sont basés sur la perturbation d'un système à l'équilibre par une faible amplitude de signal d'excitation sinusoïdal [29].

Transducteurs de variation thermique reposent sur la transformation d'un signal biochimique correspondant à la réaction entre le biorécepteur et la molécule cible en un signal thermique. Le composé biologique immobilisé est relié à un microcalorimètre ou à une résistance thermique capable de mesurer les changements de température liés à la réaction [30].

Les transducteurs acoustiques sont des dispositifs gravimétriques qui mesurent la masse d'un échantillon déposé sur la surface d'un matériau par l'intermédiaire de la fréquence de résonance caractéristique [31].

### **Domaine d'application des capteurs chimiques**

#### **➤ Domaines médicaux**

L'utilisation de celle-ci est nécessaire pour contrôler régulièrement la pression des gaz par exemple : l'oxygène et le dioxyde de carbone .ces données peuvent fournir des indications très important au sujet de l'état de santé des patients pour ceux à l'hôpital, même s'ils sont dans le soin intensif [32].

#### **➤ Domaine d'industrie agro-alimentaire:**

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 [33].

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

### ➤ Domaine de contrôle environnemental

Les capteurs chimiques 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 [34,35].

les capteurs chimiques sélectives pour la détection des métaux lourds par exemple zinc [36],plomb[37],cadmium [38],magnésium[39,40]...,etc.

### Classification des capteurs électrochimiques:

Les principales familles des capteurs chimiques classées suivant les principes de transduction sont: les capteurs potentiométriques, conductimétrique et ampérométriques, les capteurs coulométriques [41].

#### Capteurs potentiométriques:

Dans le cas de ce type de capteurs électrochimiques, un équilibre local s'établit à l'interface électrode-électrolyte et l'information sur la concentration de l'échantillon en analyte est obtenue à partir de la différence de potentiel mesurée entre l'électrode de travail (récepteur) et l'électrode de référence.

Le dispositif potentiométrique le plus couramment utilisé est l'électrode de pH. Ce type de capteurs a également déjà été utilisé pour la détection de micropolluants métalliques. Néanmoins, sans fonctionnalisation préalable, le signal ne donne aucune information sur la nature de l'espèce analysée et dans l'éventualité d'un mélange de micropolluants, seule la concentration totale sera accessible sans distinction des espèces. (figure I.6)

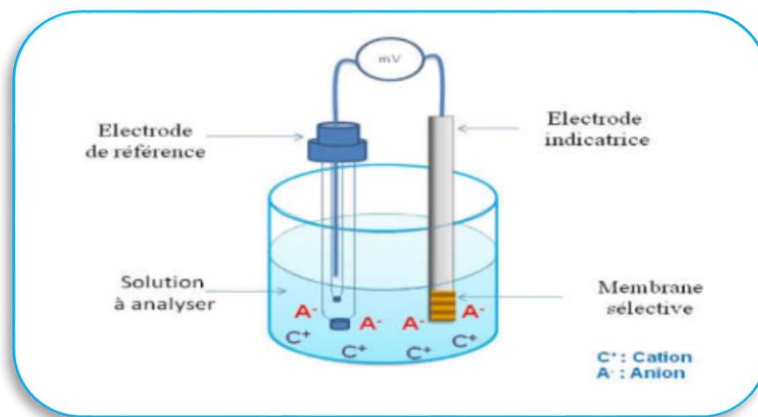


Figure 1.6. Principe de mesure potentiométrique .

### Capteurs conductimétriques:

Ce type de capteurs est basé sur des variations de conductivité électrique d'un film ou d'un matériau, générées par la présence de l'analyte en solution.

L'application la plus courante est le suivi de la qualité de l'eau dans les systèmes de production d'eau déminéralisée à partir des lits échangeurs d'ions, où l'augmentation importante de signale de conductivité résulte une augmentation de la concentration des ions et donc l'apparition d'ions indésirables dans l'eau.

La mesure de la résistance d'une solution permet la déduction de la concentration de charges entre deux électrodes. La conductance d'une cellule de conductivité (**Figure 1.7**) est en fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule:

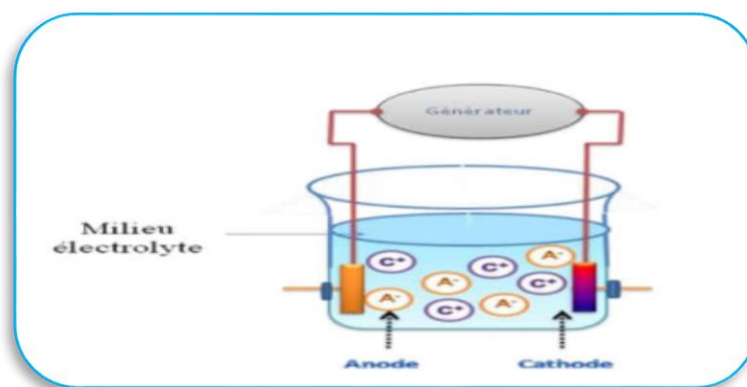
Ou :

$$G = k \frac{A}{l} \quad (1.3)$$

G est la conductance (S).

k la conductance spécifique du corps (S/cm).

A la surface de sa section (cm<sup>2</sup>) et l sa longueur (cm).



**Figure 1.7.** Schéma de principe des mesures conductimétriques.

La conductance de cellule est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte dans laquelle elle est plongée. Un étalonnage préalable dans une solution de concentration connue est nécessaire. Les mesures sont effectuées à courant alternatif afin d'éviter des variations de résistance engendrées par la polarisation des électrodes à courant continu.

### I.6. Capteurs ampérométriques:

Dans le cas des capteurs ampérométriques, c'est une relation entre l'intensité du courant (en ampères) et la concentration de l'analyte en solution qui est exploitée.

Les informations inhérentes à l'analyte considéré sont obtenues par l'application d'un potentiel à l'électrode de travail qui provoque l'oxydation ou la réduction de l'analyte avec apparition d'un courant qui est mesuré.

Ce type de capteurs présente une bonne sélectivité intrinsèque étant donné que les processus redox des analytes électroactifs se font à des potentiels caractéristiques bien définis et l'intensité du signal du pic de réduction ou d'oxydation de l'analyte considéré est proportionnelle à sa concentration.

L'utilisation de ces capteurs est associée à un protocole analytique reposant sur une technique électrochimique ampérométrique pour laquelle le traitement électrochimique imposé et le traitement du signal induit peuvent faire l'objet d'un certain nombre de variantes que le manipulateur pourra choisir.

Les méthodes ampérométriques exploitent des réactions d'oxydoréduction qui engendrent par l'application d'un potentiel spécifique de l'espèce électroactive, des échanges d'électrons entre un métal d'électrode et une solution. Le courant électrique induit par ces réactions chimiques est appelé "courant faradique" et dépend linéairement de la concentration de la cible dans l'analyte [42].

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

---

### REFERENCE CHAPITRE I:

[1] A. Sbartai, "Conception et développement de nouveaux microcapteurs chimiques pour la détection des métaux lourds dans les eaux," thèse de doctorat en chimie, en cotutelle entre l'université de BADJI MOKHTAR, ANNABA, et l'université de CLAUDE BERNARD, LYON 1, 2014.

[2] <https://sitelec.org/cours/dereumaux/mesurdebit.htm>, Consulté le 01/05/2021.

[3] Z. Derredji, D. Zinet, "Étude et simulation des capteurs chimiques à base de guides optiques," mémoire de master en micro-opto-électronique, université de SAAD DAHLAB, BLIDA, 2017.

[4] G. Nobiel, "Effet des paramètres de la décharge plasma basse fréquence sur la sensibilité des couches déposées à la présence de la vapeur d'eau," thèse de magister en électronique, université de MENTOURI, CONSTANTINE, 2006.

[5] I. Hafaid, "Études physico-chimique de capteurs à base de nanomatériaux pour des applications biomédicales," thèse de doctorat en nanomatériau, l'INSA, Lyon, 2009.

[6] <http://elearning.enp-oran.dz/moodle/mod/resource/view.php?id=5640&redirect=1>, Consulté le 01/05/2021.

[7] M. Belhadj, "Capteurs et instrumentation," polycopié de cours, université de TAHRI MOHAMED, BECHAR, 2017.

[8] Y. Sanogo, "Conception et fabrication de capteurs et de leurs technique d'interrogation pour des applications dans les domaines de la santé et de l'environnement," thèse de doctorat en physique, ÉCOLE NORMALE SUPERIEUR, CACHAN, 2012.

[9] F. Parret, "Méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un microcapteur à oxyde métallique nanoparticulaire," thèse de doctorat en conception des circuits microélectroniques et microsystèmes, L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE, TOULOUSE, 2006.

[10] E. Bouarroudj, "Simulation COMSOL multi physiques d'un capteur de gaz SAW," mémoire de magister en électronique, université de FRERES MENTOURI, CONSTANTINE, 2015.

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

---

- [11] L. Barthet, "Contribution à l'évaluation de l'impact sur les écosystèmes de la valorisation de résidus de procédés thermiques en BTP," thèse de doctorat en sciences et techniques du déchet, l'INSA, Lyon, 2003.
- [12] N. Valentin, "Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable," thèse de doctorat en contrôle des systèmes, l'UTC, 2000.
- [13] G. Asch, "Les capteurs en instrumentation industrielle," ED. Dunod, 5ème édition, 1999.
- [14] N.J. Ronkainen, H.B. Halsall, W.R. Heineman, "Electrochemical biosensors," *Chem.Soc.Rev.*, vol.39, pp.1747–1763, 2010.
- [15] L. Clark, "Monitor and control of blood and tissue oxygen tensions," *Trans. Am. Soc. Artif. intern. Organs.*, vol.2, no.41, 1956.
- [16] L.C. Clark, C. Lyons, "Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol.102, no.1, pp. 29–45, 1962.
- [17] G. Guilbault, J. Montalvo, "Urea Specific Enzyme Electrode," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol.91,no.8, pp. 2164-2165, 1969.
- [18] G. Guilbault, J. Montalvo, "An Improved Urea Specific Enzyme Electrode," *Anal. Lett.*, vol.2, no.5, pp. 283-293, 1969.
- [19] A. Hildebrandt, J. Ribas, R. Bragós, J. L. Marty, M. Tresànceh, S. Lacorte, "Development of a portable biosensor for screening neurotoxic agents in water samples," *Talanta*, vol.75, no.5, pp. 1208–1213, 2008.
- [20] D.P. Nikolelis, G. Raftopoulou, P. Chatzigeorgiou, G.P. Nikoleli, K. Viras, "Optical portable biosensors based on stabilized lipid membrane for the rapid detection of doping materials in human urine," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol.130, no.2, pp. 577–582, 2008.
- [21] C. Tran-Minh, "Les biocapteurs. Principe, construction et applications," thèse de doctorat, université de PARIS, MASSON, 1991.
- [22] E.A.H. Hall, "Biosensors," *Open Univ.Press*, pp. 351, BUCKINGHAM, 1990.

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

---

- [23] D. Dupont, "Applications des biocapteurs dans l'industrie agroalimentaire," Tech. Ing. Agroaliment., vol.3, 2005.
- [24] B. Khadro, "Conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles," thèse de doctorat en chimie, université de LYON 1, 2008.
- [25] A. Bougharouat, "Élaboration d'un capteur pour la détection des composés organiques volatils à base d'une microbalance à quartz," thèse de doctorat en électronique, université de CONSTANTINE 1, 2013.
- [26] A. Montrose, "Développement d'un immunocapteur impédimétrique pour la détection et la quantification d'une sous-population cellulaire : Application au diagnostic précoce des infections," thèse de doctorat en chimie, université de PAUL SABATIER, Toulouse III, 2013.
- [27] N. Comtat, A. Bergel, "Biocapteur : rêve ou réalité industrielle ?" Biofutur, vol.171, pp. 33- 36, 1997.
- [28] D.R. Thévenot, K. Toth, R.A. Durst, G.S. Wilson, "Electrochemical biosensors: Recommended definitions and classification," Anal. Lett., vol.34, no.5, pp. 635–659, 2001.
- [29] J.G. Guan, Y.Q. Miao, Q.J. Zhang, "Impedimetric biosensors," J. Biosci. Bioeng., vol.97, no.4, pp. 219-226, 2004.
- [30] K. Ramanathan, B. Danielsson, "Principles and applications of thermal biosensors," Biosens. Bioelectron., vol.16, no.6, pp. 417–423, 2001.
- [31] J.C. Andle, J.F. Vetelino, "Acoustic wave biosensors," Sens. Actuators, A: Physical, vol.44, no.3, pp. 167-176, 1994.
- [32] Ali, M.B., et al., Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection. Sensors and Actuators B: Chemical, 2000, p. 233-237.
- [33] Levitchev, S.S, et al, Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, p. 397-401.

## Chapitre I : Création d'un capteur électronique

---

[34] Morf, W.E., The principles of ion-selective electrodes and membranes transport. New York: Elsevier scientific publishing company, 1981.

[35] Koryta, J., Theory and applications of ion-selective electrodes: Part 5. *Analytica Chimica Acta*, 1984, p. 1.

[36] Fabry, P., et al., Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na<sup>+</sup>-selective electrode *Sensors and Actuators*, 1988. 15(1): p. 33.

[37] Mourzina, Y.G., et al., Copper, cadmium and thallium thin film sensors based on chalcogenide glasses. *Analytica Chimica Acta*, 2001, p. 103-110.

[38] Schoning, M.J., et al., Thin film sensors on the basis of chalcogenide glass materials prepared by pulsed laser deposition technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, p. 254-259.

[39] Mourzina, Y., et al., A new thin-film Pb microsensor based on chalcogenide glasses. *Sensors and Actuators chemical*, 2000. 71(1-2): p 13-18.

[40] Cali, C., Capteurs chimiques à base de verres chalcogénures destinés à la détection des ions cuivre et sulfures. Etude des mécanisme à l'interface et mesures "in situ" dans les eaux naturelles. Thèse Université Montpellier, 2002.

[41] Basudam Adhikari, Sarmishtha Majumdar, Polymers in sensor applications, *Prog. Polym. Sci* 29, 2004, p 699.

[42] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, et M. V. B. Zanoni, Electrochemical Sensors: A Powerful Tool in Analytical Chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2003, p 159-173.

## *Chapitre II:*

### *Dispositifs et techniques expérimentaux*

## II.1. Méthodes électrochimique

### II.1.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

#### II.1.1.1. Définition

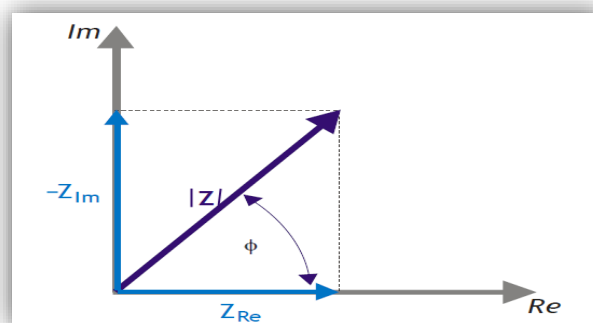
Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension,... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance  $Z$  [1].

Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation [2].

#### II.1.1.1.1. Théorie

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et représente un vecteur, caractérisé par le module  $|Z|$  et l'angle de déphasage  $\phi$  (**figure II.1**).

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système [3,4].



**Figure II.1.** Schéma représentatif de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires [5,6].

Elle est particulièrement adaptée à l'étude des mécanismes réactionnels qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte. La théorie de cette méthode a été décrite en

détail dans plusieurs travaux (Gabrielli et al, Deslouis et al.) [6, 7].

### **a) Calcul de l'impédance faradique**

Tout calcul d'impédance impose la connaissance de la relation liant le courant à la tension en fonction du temps et donc de la fréquence. Bien souvent cette impédance dépend du point de fonctionnement choisi pour analyser le système considéré. Les systèmes électrochimiques ne dérogent pas à la règle et c'est pour cela qu'il faut pour le calcul de l'impédance, se placer dans les conditions opératoires choisies, en tenant compte que le signal alternatif de mesure doit être de faible amplitude pour pouvoir linéariser le système ou effectuer des simplifications.

### **b) Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance**

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [8].

## **II.2. Voltampérométrie**

### **II.1.1. Principe de fonctionnement**

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les analytes qui peuvent être réduits dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'analyte, puis chute lorsque la concentration de l'analyte est en baisse autour de la surface de l'électrode.

Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réoxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [9].

### **II.1.2. Voltammétrie cyclique**

La voltampérométrie cyclique consiste à effectuer un balayage aller-retour complet

du potentiel appliqué. L'allure de la variation du courant au cours du temps et celle du voltampérogramme cyclique sont donnés par les figures 1.9 et 1.10.

La voltamétrie cyclique est une méthode courante pour étudier les processus présents à une électrode [10,11].

Pour imposer à l'électrode indicatrice un potentiel bien contrôlé, on utilise un appareil électronique d'asservissement appelé potentiostat, aux bornes duquel les trois électrodes du montage schématisé dans la figure suivante sont connectées. Cet appareil fournit la tension électrique  $V$  entre l'électrode indicatrice (EI) et la contre-électrode (CE), nécessaire pour que la tension entre EI et l'électrode de référence ER soit maintenue égale à une valeur de consigne affichée sur l'appareil (Figure II.2).

Pour décrire un voltammogramme, on effectue un balayage de potentiel en modifiant progressivement la valeur de la tension de consigne contrôlée par le potentiostat. La vitesse de balayage ne doit pas être trop élevée pour permettre l'établissement en permanence d'un régime de diffusion aussi voisin que possible du régime stationnaire. L'enregistrement de  $I = f(t)$  conduit directement à  $I = f(E)$  si  $E$  est fonction linéaire de  $t$ .

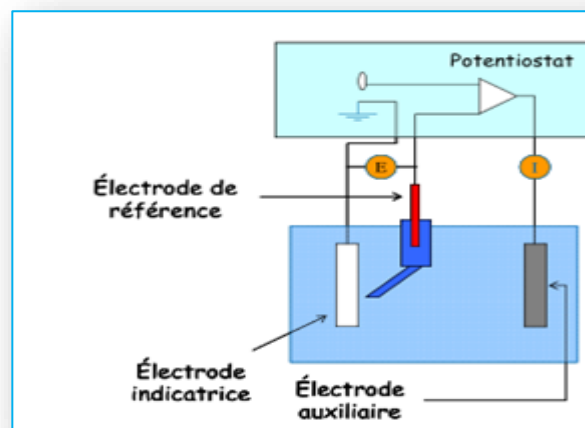


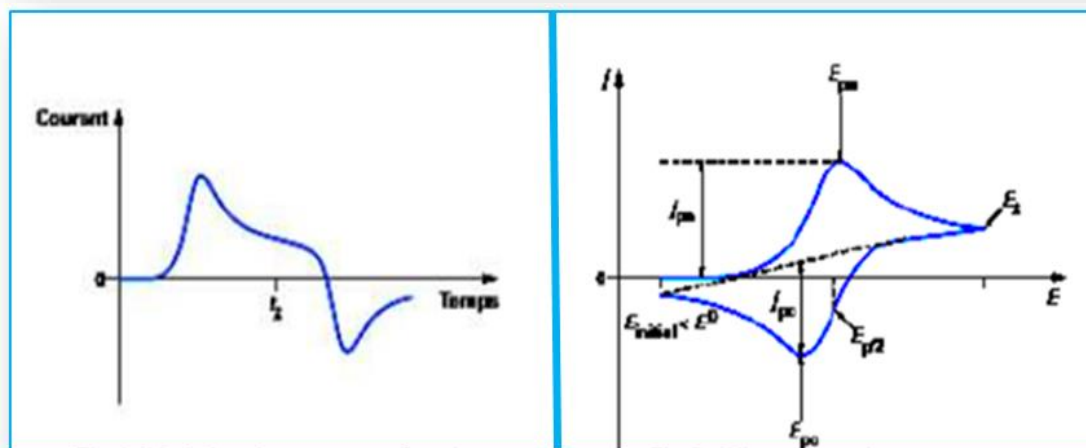
Figure II.2. Montage potentiométrique.

La réponse propre à un système électrochimique, correspondant à la présence d'une substance électroactive déterminée, est obtenue par tracé de deux Voltammogramme: celui obtenu sans la substance électroactive (essai à blanc), correspondant à la courbe du courant résiduel et celui obtenu en présence de la substance électroactive. On retranche alors le courant résiduel de celui déterminé avec la substance électroactive, obtenant par différence

le courant qui correspond à l'électrolyse de cette seule substance [12].

C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire dans laquelle une surtension est appliquée et le courant est immédiatement mesuré. Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en graphique en fonction du temps (**Figure II.6.**) .

Le courant mesuré à deux composantes soit celle faradique et celle capacitive, lesquelles sont normalement couplées et difficilement séparables. Le courant faradique résulte d'un transfert d'électron à l'interface solution-électrode, tandis que le courant capacitif est dû à l'accumulation de charge à l'interface électrode-solution. Le courant capacitif est alors dû à la variation de la capacité de la double couche de l'électrode qui dépend du potentiel lorsqu'une espèce est adsorbée ou désorbée [13-14].

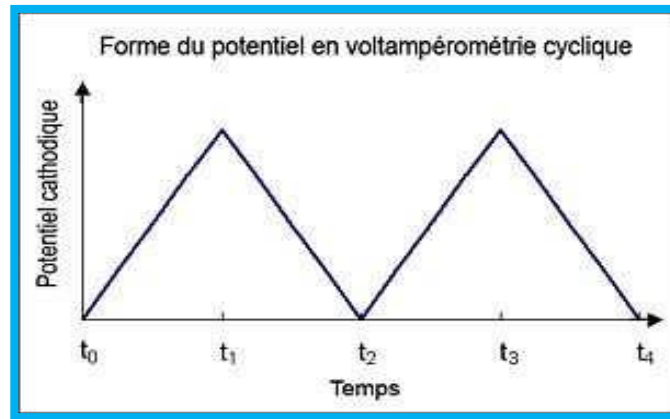


**Figure II.3.** Variation du courant en fonction du temps.

**Figure II.4.** Voltampérométrie pour un système réversible

L'analyse de ces voltampérogramme en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide, quasi-rapide) [15].

En voltampérométrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps, comme le montre la (**Figure II.5**).



**Figure II.5.** Variation du potentiel en fonction du temps [16].

***La voltamétrie à onde carrée (SWV : Square Wave Voltammetry) :***

La voltamétrie à onde carrée est basée sur la combinaison d'une modulation d'onde carré d'amplitude  $\Delta E = 50$  mV et de période  $1/f$  (typiquement la fréquence  $f = 50$  à  $200$  Hz), et de hauteur  $|\Delta E_s|$  (de l'ordre de  $5$  mV), avec une rampe en escalier. Le signal mesuré est la différence  $D_i$  entre les courants mesurés à la fin de chaque pulse montant et descendant de l'onde carrée. Le principal avantage de la SWV, par rapport à la DPV, est qu'elle permet de varier le potentiel à des vitesses beaucoup plus élevées, typiquement  $v = 400$  à  $1600$  mV/s, et ainsi d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport  $i_f / i_c$  mais également par la réduction du temps de mesure [17,18].

**REFERENCE CHAPITRE II:**

- [1] H. Sluyters.J.H « On the Impedance of Galvanic Cells ». Rec. Trav. Chim.1960, p1092–1100.
- [2] Din-Stirbu.E.L. « Comportement des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage ». Thèse de doctorat université Lyon. 2005.
- [3] Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H., Bard A.J. Marcel Dekker, New York. (1989).
- [4] Sabatini E., Rubinstein I. J. phys. Chem. 1987 ,p 91.
- [6] Gabrielli C., Keddou M., Portail N., Rousseau P., Takenouti H., Vivier V. J. Phys. Chem, 2006.
- [7] Baril G., Galicia G., Deslouis C., Pébère N., Tribollet B., Vivier V. J. Electrochem. Soc. 154 2007, p 108-113.
- [8] STEPHANE GASTAUD. Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz. Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2002, N°d'ordre : 02ISAL009.
- [9] Bard A. J., Faulkner L.R. John Wiley and Sons, New York .2001, p 94-98.
- [10] Southampton Electrochemistry Group. John Wiley and Sons, New York 1985,p 178-229.
- [11] (Er-Kang et Meng-Xia, 1982; Fogg et al. 1981; Matsunaga et al., 1986) Er-Kang W., Meng-Xia W. , 1982. Differential pulse voltammetric determination of trace silicon at a glassy carbon electrode. Analytica Chimica Acta. P 144, 147-153.
- [12] Bard A., J Faulkner L. R. Masson, Paris 1983.
- [13] Tremillon B. Masson Tome 2, Paris 1993.
- [14] Torbiero.B. « Developpement de microcapteurs electrochimiques pour l'analyse en phase liquide ». Thèse de doctorat université de Toulouse,2006.
- [15] H.Girault, Hubert. Electrochimie Physique et analytique. s.l: Presses polytechnique et Univers itaires ramandes, 2001.
- [16] Krulic, Denise. Techniques électroanalytiques à potentiel imposé. s.l: UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, Parie, 2005.
- [17] Assessment of Lead and Cadmium in Canned Foods by Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry. Ghanjaouia, Mohammed El Amine, Srija, Mohammed et Mama, El Rhazi. 9, s.l: Analytical Letters, 2009, Pages 1294 - 1309, Vol. 42.
- [18] Determiation Des Metaux Lourds Par Voie Electrochimique, Iman Adraoui, Aziz Amine , 03, s.l: Les Techologies De Laboratoire, 2007.

***CHAPITRE III:***  
***La partie pratique***

Dans ce chapitre, nous avons présente une stratégie d'élaboration d'un capteur électrochimique pour la détection d'acide ascorbique. La conception du capteur a été faite par la modification de la surface de l'électrode de carbone vitreux par l'électrodéposition de la polyaniline en présence d'acide ascorbique comme une molécule cible et le Noir Ériochrome T comme réticulant.

### **III.1. Les polymères conducteurs**

Les polymères conducteurs sont des matériaux organiques qui présentent des propriétés optiques, biologiques, électriques, électroniques et magnétiques similaires à celles des métaux et des semi-conducteurs inorganiques [1,2].

Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes associées à des polymères classiques, tels que la facilité de synthèse et la flexibilité dans le traitement. Leurs propriétés uniques et intrigantes sont largement explorées pour le développement de matériaux fonctionnels/nanomatériaux et la fabrication de systèmes technologiques avancés, tels que les biocapteurs et les capteurs à empreinte moléculaire, les transducteurs et les piles à combustibles, et rendant aptes à des applications telles que le stockage d'énergie, l'électro-catalyse et les capteurs chimiques. Les polymères organiques conducteurs conjugués, typiquement le poly-thiophène, le poly-pyrrole, polyaniline, le poly-acétylène ou encore le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), peuvent être utilisés dans le domaine des polymères à empreintes moléculaires selon deux approches:

- Ils servent à immobiliser des particules de l'empreinte moléculaire
- Ils sont utilisés en tant que polymère à empreinte moléculaire.

Le point commun aux deux approches concerne le fait que les polymères conducteurs d'électricité sont obtenus directement à la surface d'une électrode (Or, platine, carbone vitreux ou ITO) par électro-polymérisation d'un précurseur en solution. La différence entre ces deux approches se situe dans l'obtention de l'empreinte. En effet dans le premier cas, l'empreinte est apportée par un MIP préalablement synthétisé, qui va être intégré dans le polymère conducteur lors de son électrosynthèse. Cette voie a été appliquée par D. Kriz et al. pour la détection de la morphine. Ces auteurs ont utilisé des particules de MIPs à base d'acrylate développées pour la morphine qu'ils ont mélangées à du pyrrole [3].

Après électropolymérisation, ils ont obtenu une électrode, dite modifiée,

comportant un film de polypyrrole incluant les MIPs. En 2005, Wei-Ming et al. ont également décrit la détection de la morphine par cette voie en incluant des particules de MIPs spécifiques de la morphine dans du poly(3,4-éthylendioxythiophène) (PEDOT) avec une limite de détection de 0,2Mm [4].

La seconde approche consiste à réaliser une empreinte directement au sein des PC ce qui est particulièrement attrayant et facile à mettre en œuvre. En effet, lors de l'électro-polymérisation, une cible peut être ajoutée à la solution contenant le monomère, puis relarguée après l'électro-polymérisation de ce monomère pour conduire à une électrode comportant des empreintes. Dans ce cas, le polymère électro-généré a le double rôle de piéger la cible et de transmettre l'information directement par ses propriétés électrochimiques qui sont modifiées en présence de la cible [5].

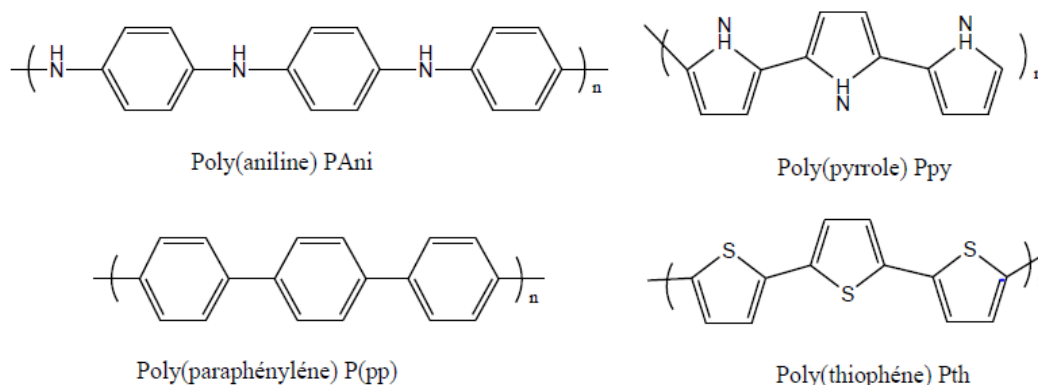
L'utilisation des polymères conducteurs est très largement étudiée pour le développement de capteurs électrochimiques basés sur une empreinte. Sur ce principe, Shah R. Ali et al. ont décrit la détection du dopamine par le poly-aniline directement imprimé avec cette cible, la limite de détection étant de 16 Pm [6].

À titre d'exemple une électrode à base de poly-pyrrole électropolymérisée sur carbone vitreux pour la détermination potentiométrique de  $\text{NO}_3^-$  a été rapportée avec une limite de détection de l'ordre de  $1,4 - 1,6 \cdot 10^{-5}$  M [7].

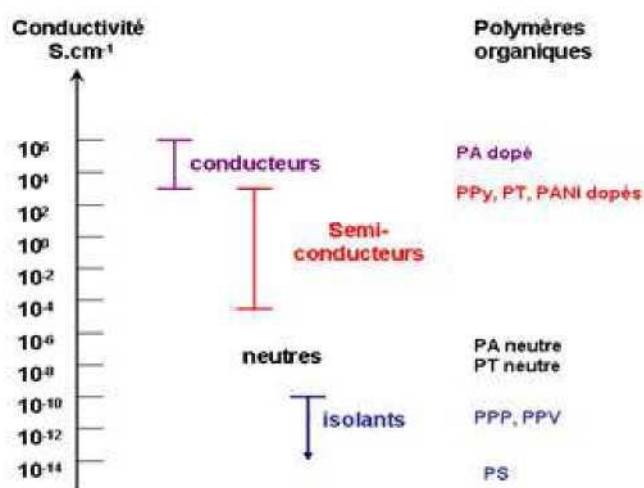
Un autre exemple concerne la détection ampérométrique en utilisant des polymères à empreinte moléculaire et des nanoparticules d'or. La couche sensible a été obtenue par électro-polymérisation de 2-aminothiophénol sur une électrode de carbone vitreux modifiée par des nanoparticules d'or en présence de bisphénol A (BPA) [8].

Les électrodes basées sur les polymères conducteurs, présentent donc de réels avantages en termes de facilité de préparation et d'utilisation. Le Tableau I-1 regroupe quelques structures de polymère conducteur.

**Tableau I-1** : Structure de quelques polymères conducteurs historiquement les plus étudiés.



**Figure III.1** : Polymères conducteurs historiquement les plus étudiés



**Figure (III.2)**: Classification des polymères selon leur conductivité en trois catégories : isolants, semi-conducteurs, et conducteurs.

## III.2. Matériels et méthodes

### III.2.1. Réactifs

L'aniline a été obtenue auprès de Merck. L'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), l'acide ascorbique (AA), et l'acide acétique ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Le noir erichrome NET. Une solution tampon de phosphate (PBS,  $pH=7.4$ ,  $0.1 M$ ).

Cette solution a été préparée à partir de sels de phosphate monopotassique et dipotassique, le chlorure de sodium et de potassium ont été obtenus auprès de Sigma Aldrich. Ferricyanure de potassium (III)  $K_3 [Fe(CN)_6]$  et le chlorure de potassium KCl

ont été obtenus auprès de Fluka. Des solutions aqueuses ont été préparées en utilisant de l'eau distillée.

### III.3. La polyaniline

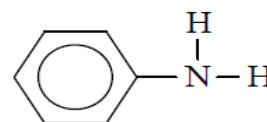
#### III.3.1. Historique

La polyaniline est connue depuis 1835 sous forme d'aniline noire, terme utilisé pour tout produit obtenu par oxydation de l'aniline.

La synthèse de la polyaniline (PANi) remonte assez loin en arrière. En effet, c'est en 1862 que Lethby l'obtient pour la première fois, par une synthèse électrochimique. Il décrit ce produit comme un précipité vert foncé, déposé sur l'électrode.

Ce n'est qu'au début du siècle dernier (1910) que Green et Woodhead reprirent la synthèse de la PANi, par oxydation de l'aniline avec le persulfate d'ammonium. Plus tard, dans les années soixante, Adams étudia plus en détail la PANi. Néanmoins, c'est en 1986 que MacDiarmid décrivit la PANi comme un nouveau polymère conducteur. Le prix Nobel de Chimie 2000 a été décerné à MacDiarmid et col, pour leurs travaux sur ces matériaux.

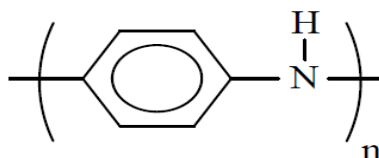
#### ➤ Formule chimique de monomère :



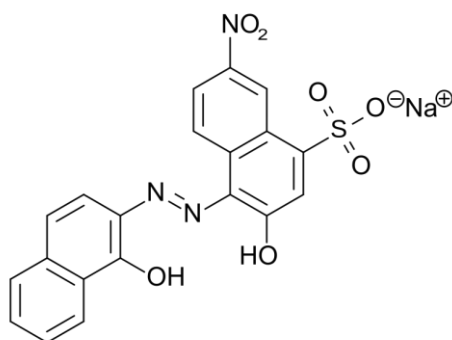
La formule du monomère aniline est  $C_6H_7N$ .

#### Structure de la polyaniline :

Pour la polyaniline, on écrit  $-(C_6H_5N)_n-$ , si l'on a  $n$  motifs monomères. La structure simplifiée de la PANi est la suivante :



Le **Noir Ériochrome T** (en abrégé : NET) est un indicateur coloré quasiment exclusivement utilisé lors des dosages d'ions métalliques en solution par complexation, par exemple pour déterminer la dureté de l'eau.



**Figure III. 3** : structure de Noir Ériochrome T

#### III .4.L'acide Ascorbique :

L'acide ascorbique, ou acide oxo-3-gulofuranolactone (forme énolique), est un acide organique ayant des propriétés antioxydantes. Il est présent sous une forme énantiomériquement pure (acide L-ascorbique ou vitamine C) dans les citrons, les jus de fruits et les légumes frais. Le nom « ascorbique » vient du préfixe grec *a* (privatif) et de *scorbut*, signifiant littéralement « anti-scorbut » qui est une maladie due à une déficience en vitamine C.

L'acide ascorbique ou vitamine C intervient dans de grandes fonctions de l'organisme : défense contre les infections virales et bactériennes, protection de la paroi des vaisseaux sanguins, assimilation du fer, action antioxydante (capture des radicaux libres), cicatrisation. La vitamine C favorise également l'absorption du fer.

III .4.1.Structure chimique

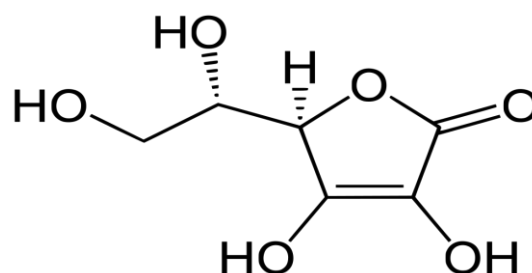


Figure III.4: structure de l'acide ascorbique

III .4.1.1.Préparation de la solution tampon

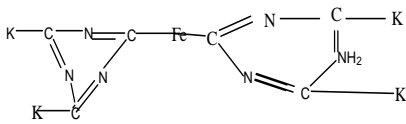
Préparation de 0,1 M de phosphate de potassium à 25°C

pH	Preparation of 0.1 M Potassium	Phosphate Buffer
	VOLUME of 1 M K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (ml)	VOLUME OF 1 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (ml)
5.8	8.5	91.5
6.0	13.2	86.8
6.2	19.2	80.8
6.4	27.8	72.2
6.6	38.1	61.9
6.8	49.7	50.3
7.0	61.5	38.5
7.2	71.7	28.3
7.4	80.2	19.8
7.6	86.6	13.4
7.8	90.8	9.2
8.0	94.0	6.0

III .4.1.2.Préparation de solution électrolyte

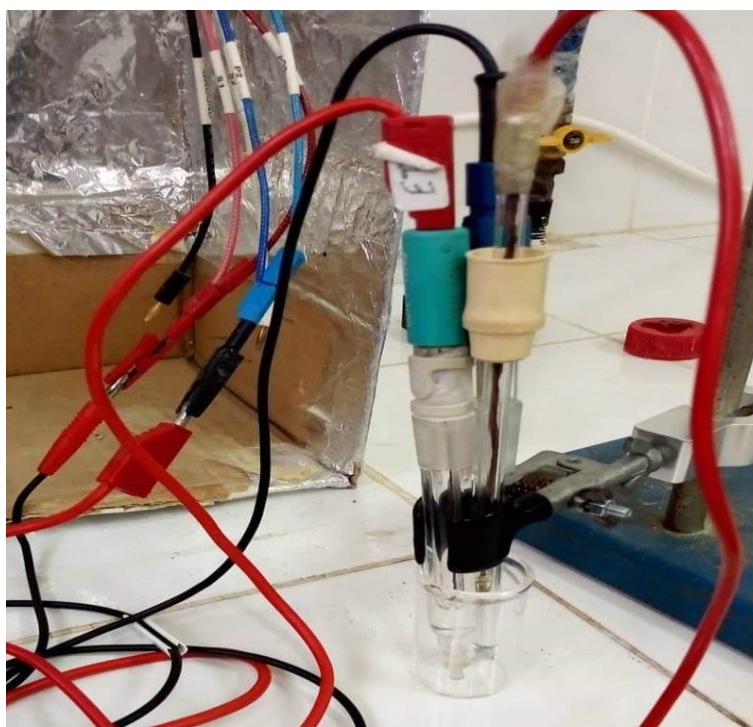
Tableaux 3.3. Préparation de la solution Ferreux.

Les sels	Produit utilisée	Structure	La quantité	volume
Sel (rouge)	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>		0.0252mg	

Sel (jaune)	$K_4Fe(CN)_6$		0.00986mg	100ml
Un acide	HCl	$H-Cl$	0.4472mg	

### III .5.Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure III.4.1).



**Figure III.5 :** cellule électrochimique a trois électrodes

Un système à trois électrodes

#### a. L'électrode de référence:

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 exacte 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. Par le passé, l'électrode au calomel saturé était la plus souvent utilisée. Les

valeurs de potentiel de référence  $E_{ref}$  par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) sont respectivement égales à 0,244V pour l'électrode au calomel (KCl sat.) et à 0,197V pour celle au chlorure d'argent (KCl sat.) à 25 °C. Il existe entre l'électrode de référence au calomel et l'électrode au chlorure d'argent la relation suivante:  $(E_{1/2})_{Ag} = (E_{1/2})_{ESC} + (-0,042)$ , les potentiels étant exprimés en volt.

#### b. La contre électrode ou électrode auxiliaire:

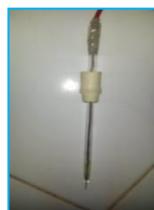
L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas y avoir de production d'espèces qui puissent atteindre l'électrode de travail et y engendrer des réactions parasites. En analyse, 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. Est un fil de platine de 1mm de diamètre, permettant au courant de traverser la cellule.

Électrode auxiliaire



Electrode de référence



#### c. L'électrode 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, doit posséder un bon rapport signal/bruit du fond et doit être également simple à manipuler et à conditionner.

De plus, les solutés à analyser doivent y développer une cinétique de réaction électrochimique rapide dans un large domaine de potentiel accessible. Elle peut être de différentes natures, c'est-à-dire réalisée dans des matériaux conducteurs différents, tel que :

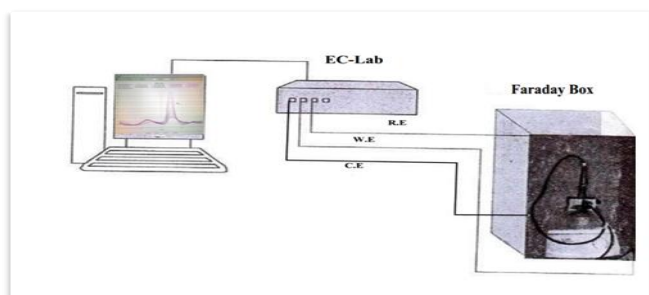
\*/- Les métaux (mercure, platine, or, argent, cuivre ou nickel par exemple, ou des alliages) ;

\*/- Les matériaux non métalliques (graphite ou carbone vitreux par exemple) ;

\*/- Les matériaux organiques tels que les polymères conducteurs par exemple.

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.

(a)



(b)



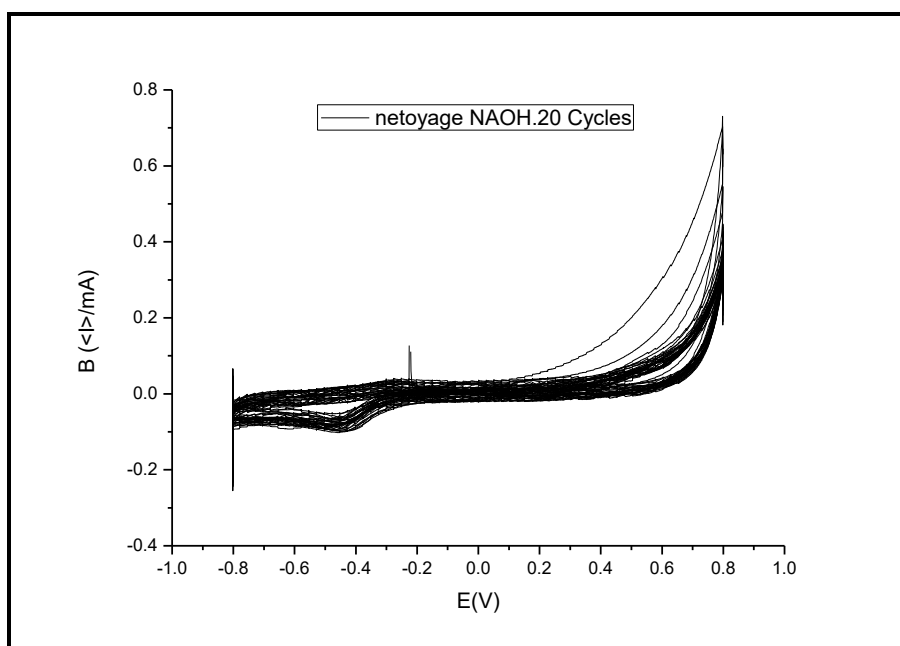
(a) Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques (EC-Lab), (b) photographie de l'appareil.

La préparation de la surface de l'électrode avant toutes modifications est une condition nécessaire préalable à toute étude de surface. Cette étape est utilisée pour réduire la rugosité de la surface métallique et la passiver tout en la rendant plus propre, homogène et plus active.

### III .6. Protocole de nettoyage de l'électrode de travail

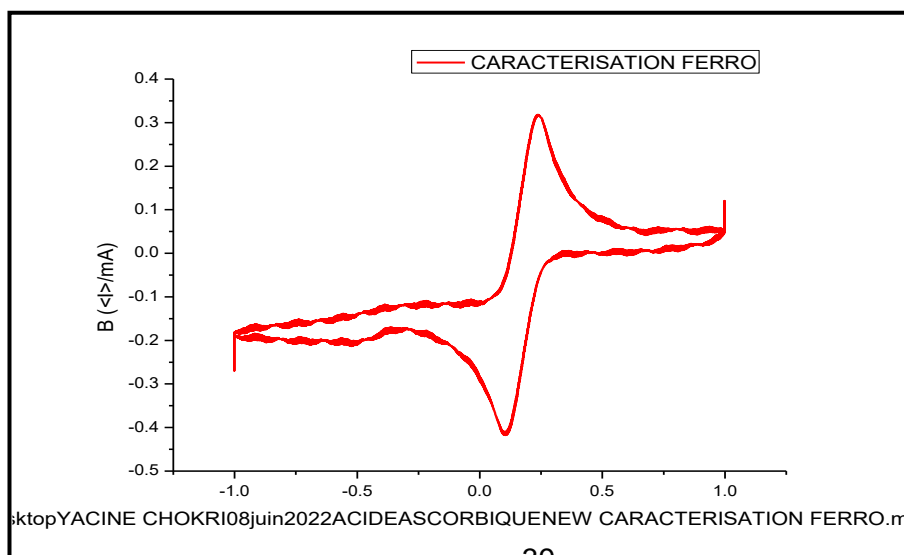
La propreté du milieu ainsi que le matériel utilisé est une étape préliminaire pour réussir les manipulations. Après la fermeture de la cellule électrochimique avec du parafilm, une solution d'acide acétique est versée dans la cellule pour la nettoyer. Pour

l'électrode de travail, le nettoyage se fait en deux étapes ; lavée puis traitée dans l'éthanol pendant 10 min sous ultrasons. Dans une deuxième étape, l'électrode est nettoyée par une solution de NaOH (0.1 M) par voltamétrie cyclique à 50 mV/s et un balayage de potentiel de -0.2 à 1.4.V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl. L'électro-polissage de l'électrode est réalisé jusqu'à l'obtention de voltamogrammes superposables (**Figure III-6**). Après ce traitement, l'électrode est rincée abondamment à l'eau puis séchée.



**Figure III-6 :** Voltamogrammes relatifs à l'activation par 20 cycles d'une électrode de carbone vitreux dans une solution de NaOH (0.5M) à  $V=50$  mV/s.

La Figure III-7 présente un exemple de voltamogrammes au cours de nettoyage de l'électrode de carbone vitreux. Une amélioration des intensités des pics anodiques et cathodiques et une diminution de la différence de potentiel sont observées après nettoyage.



**Figure (III.7) :** Voltamogrammes de l'électrode de carbone vitreux), en milieu contenant 5mM de  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  ;  $v = 50$  mV/s.

### III.7. Fonctionnalisation de l'électrode de carbone vitreux

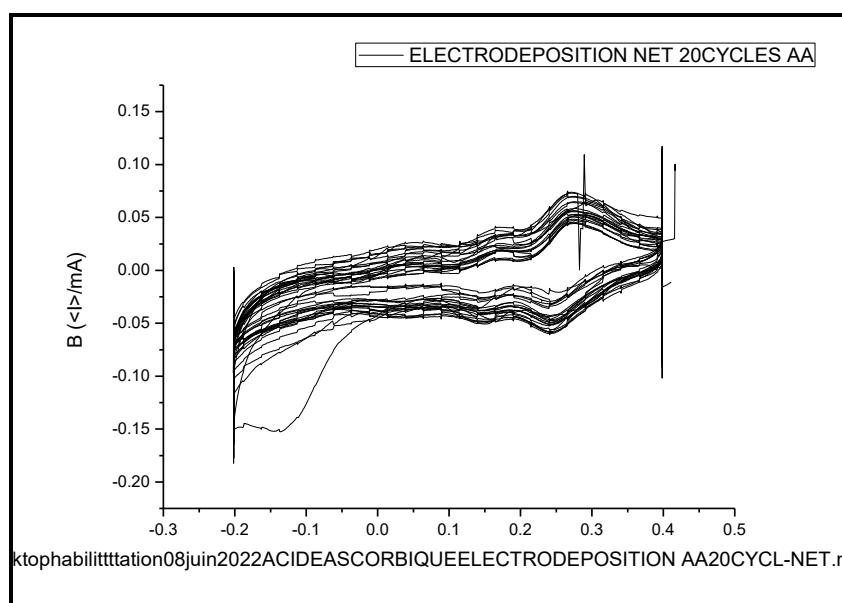
#### III.7.1 Electrodeposition du polymère

L'électrodeposition est un moyen de conception de surfaces qui permet d'exploiter un monomère par diverses réactions chimiques.

L'adsorption du polyaniline a la surface de l'électrode peut se faire grâce aux différents sites d'accrochages qui sont les groupements, amino et le système aromatique.

L'oxydation et la réduction de l'aniline ont été étudiées dans des solutions (neutre et acide) de milieux aqueux mais aussi dans des milieux organiques par voltamétrie cyclique [5].

Dans notre travail, le dépôt de polymère a été réalisé par voie électrochimique à l'aide de la voltamétrie cyclique en utilisant l'électrolyte support contenant la 91 $\mu$ L d'aniline (0.1M) et le NET (0,1M) **Noir Ériochrome T** (en abrégé : NET) .La *figure III.7* montre le spectre des voltamogrammes cycliques enregistrés au cours de l'électrodeposition de 20 cycles de polyaniline.



**Figure III-8 :** Voltamogrammes cycliques successifs d'électrodeposition obtenus avec une électrode de CARBONE VITREUX/NET/PAN dans une solution de  $H_2SO_4$  (0.1M).

Vitesse de balayage 50 mV/s. La variation du courant est enregistrée quand le potentiel varie -0.3 V et 0.5 V. Pour le premier cycle, un pic apparaît vers 0,3V qui correspond à l'oxydation du 2A impliquant l'électrodéposition du film de polymère à la surface de l'électrode. La formation de la couche de polymère progresse au fur et à mesure que le nombre de cycle augmente ce qui provoque une diminution de l'intensité du courant.

### III .8.Caractérisation par voltamétrie cyclique

la voltamétrie de la surface de l'électrode modifiée est mesurée en présence d'un couple réversible  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Les pics du processus d'oxydoréduction diminuent après l'électrodéposition, ce qui indique l'accrochage de la couche de la membrane à la surface de l'électrode. Le voltamogramme des différentes couches constituant la membrane déposée sur une électrode de carbone vitreux. présenté dans la Figure (III.4) fait apparaître un pic d'oxydation à  $E_{pa} = 0.366 \text{ V}$  et un pic de réduction à  $E_{pc} = 0.260 \text{ V}$ , La différence  $\Delta E_p$  entre carbone vitreux nue et modifier est plus importante et l'intensité de courant des pics d'oxydation et de réduction de l'électrode modifiée diminuent, indiquant que le transfert électronique vis-à-vis de l'espèce électroactive  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  est plus lent sur carbone vitreux modifier.

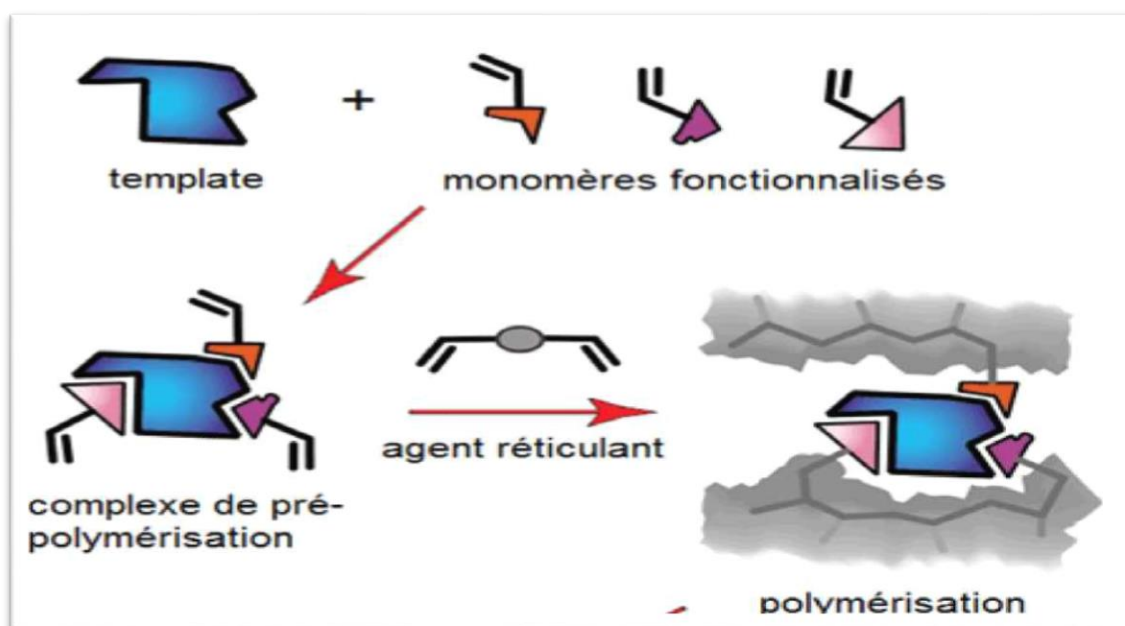
Ceci confirme que le couple redox présent en solution n'arrive pas à atteindre facilement la surface de l'électrode après sa modification par une couche de la membrane. A titre d'exemple on montre sur la Figure (III.8)

### III .9.Principe d'électropolymerisation

Le principe consiste à créer un complexe de pré-polymérisation (PPC) entre la fonction monomère et la molécule cible (ou Template) avec des liaisons de type Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. Un réticulant (ou cross-linker) est utilisé dès le début de la polymérisation pour former un réseau réticulé en trois dimensions dans lequel la molécule cible est piégée par les interactions interfaciales établies lors de l'étape de la PPC.

A cette étape, il est important de souligner l'importance de la conformation des liaisons au niveau de la cavité formée. Ainsi, le complexe moléculaire formé entre la molécule cible et les monomères fonctionnalisés est fixé à l'intérieur du réseau

polymérique tridimensionnel grâce à l'utilisation d'un réticulant approprié.



**Figure III. 9:** Principe de polymérisation

Avant de commencer la préparation de capteur, la surface de l'électrode de travail a été nettoyée par l'éthanol, puis par un rinçage à l'eau distillée. La gamme de potentiel appliquée varie de -1 à 1.4 V à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

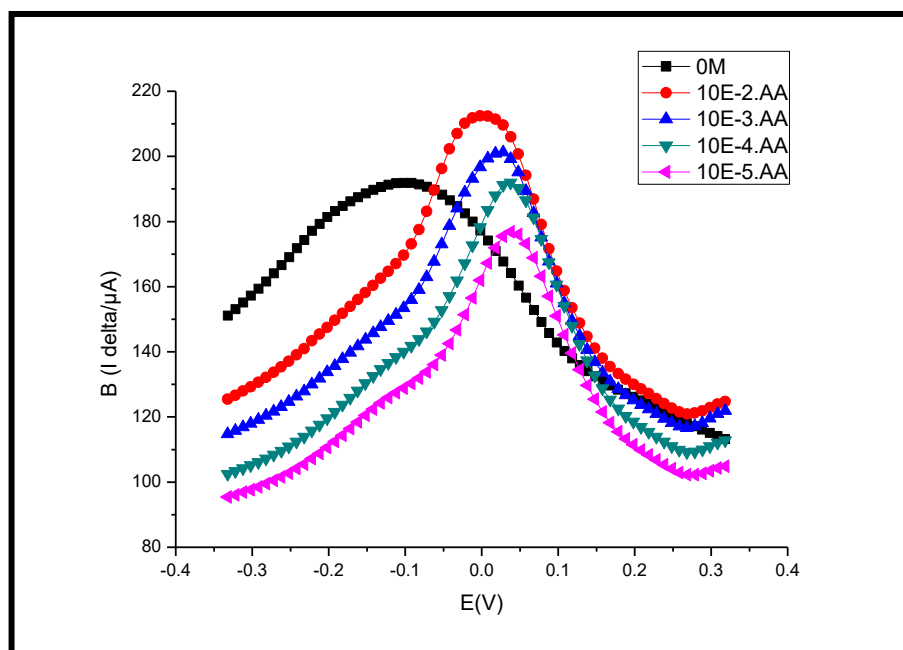
Un choix judicieux du monomère est crucial pour réussir cette étape dans le but de créer une grande affinité entre le polymère et la molécule cible (ACIDE

ASCOBIQUE). En outre, le mélange contenant 91ul de l'aniline qui est le monomère, 0.1M d'acide ascorbique qui est la molécule cible et le tout a été préparé dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.5 M) qui est l'électrolyte support.

Cette étape a été effectuée par la voltamétrie cyclique (VC) pendant 20 cycles dans une plage de potentiels entre -1 et 1.4 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

La **Figure III-9** résume les étapes de la formation PAN/NET/ACIDE UASCORBIQUE sur une électrode de carbone vitreux. Afin d'atteindre une sensibilité élevée de la détection d'acide ascorbique, l'optimisation de la concentration de la cible a été étudiée. Le but de cette étape est de déterminer la concentration de cet acide réagissant complètement avec 0.1 M de l'aniline immobilisée sur la surface de l'électrode.

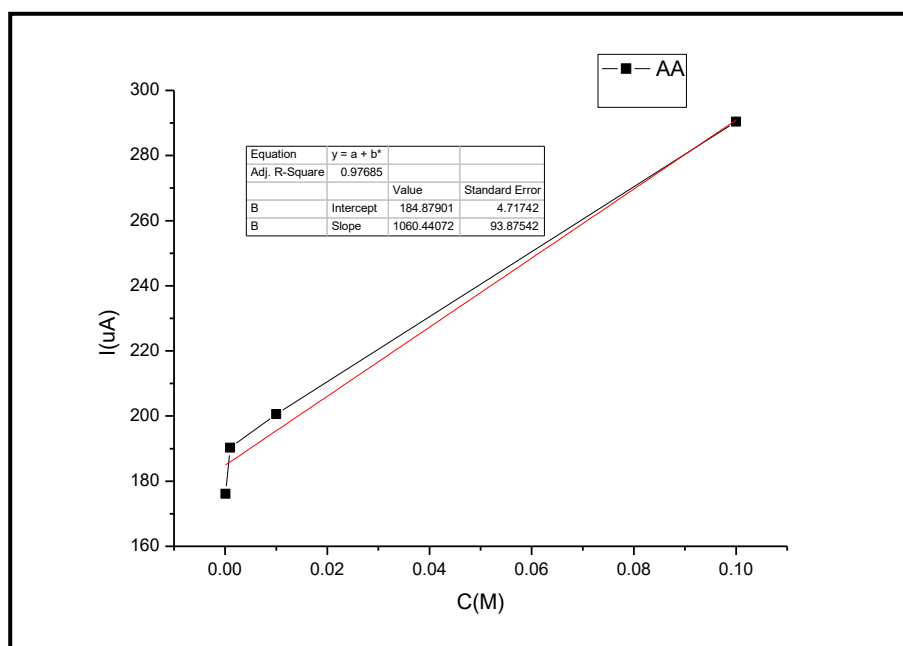
### III .10.Réponse électrochimique du capteur vis-à-vis d'acide ascorbique



**Figure (I.9) :**

**A.** Voltammogrammes à signaux carrés obtenus après injection des différentes concentrations d'acide ascorbique.

**B.** Courbe de calibration présentant le pourcentage de la variation de courant de pics d'oxydation en fonction des différentes concentrations d'acide ascorbique en milieu 0.1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.1 M (pH: 7.4) a un potentiel de 1.4 V



**- Linéarité, limite de détection**

Les performances analytiques du capteur ACIDE ASCORBIQUE/NET/PANI sont comparées à celles des capteurs d'acide ascorbique récemment publiés comme montre le Tableau III-2. La limite de détection du capteur basé sur ACIDE.A/NET/PANI se situe dans la plage inférieure des limites de détection des autres capteurs et la plage dynamique fait partie des plages les plus étendues.

**Tableau III-2 :** Comparaison de diverses méthodes de détection d'acide ACIDE ASCORBIQUE.

Electrode	Methode	Plage dynamique	LOD	Sensibilité	References
ITO/AA/PAN/	DPV	0.09-0.038mM	0.018mM	1.2 x 10 <sup>-5</sup> mM <sup>-1</sup>	[*]
GCE/A.A/NET/PAN/	SQW	1.0x10 <sup>-5</sup> -1.0x10 <sup>-2</sup> mol. L <sup>-1</sup>	1.65 x 10 <sup>-4</sup> mol. L <sup>-1</sup>	1.06.10 <sup>-5</sup> mM <sup>-1</sup>	Ce travail

[\*]Abani Kumar Roy,Nisha V S.Chetna. Molecularly imprinted polyaniline film for ascorbic acid detection 700-706, wiley online library (2011).

Dans le présent chapitre, nous avons réalisé la mise au point d'un capteur à base de ACIDE ASCORBIQUE/NET/PANI pour la détection d'acide ascorbique.

Les performances analytiques ont été étudiées par la voltammetrie à signaux carrée SQW.

En ce qui concerne le capteur de d'acide ascorbique, il a montre une excellente sensibilité de reconnaissance de cette molécule de  $1,06 \times 10^{-5} \text{ mM}^{-1}$  avec une limite de détection de  $1.65 \times 10^{-4} \text{ m.l. L}^{-1}$  avec un facteur de corrélations  $R^2=0.97$ . L'application de la matrice ACIDE URIQUE/NET/PANI a l'analyse d'acide ascorbique en milieu réel pour montre l'efficacité de notre capteur élaboré comme perspective dans le future.

**Références CHAPITRE III**

- [1]H. Bagheri, Z. Ayazi, M. Naderi. Conductive polymer-based microextraction methods: A review, *Analytica Chimica Acta*, (2013), 767, 1-13.
- [2]M. Ates. A review study of biosensor systems based on conducting polymers, *Materials Science and Engineering C*, (2013), 33, 1853-1859.
- [3]D. Kriz, L.I. Andersson, B. Khayyami, B. Danielsson, P.O. Larsson, K. Mosbach. Preparation and Characterisation of Composite Polymers Exhibiting Both Selective Molecular Recognition and Electrical Conductivity. *Biomimetics*, 1995, 81-90
- [4]W.M. Yeh, K.C. Ho. Amperometric morphine sensing using a molecularly imprinted polymer-modified electrode. *Analytica chimica acta*, (2005), 542(1), 76-82.
- [5]S. Li, Y. Ge, S.A. Piletsky, J. Lunec. (Eds.). *Molecularly imprinted sensors: overview and applications*. Elsevier, (2012).
- [6]S.R. Ali, Y. Ma, R.R. Parajuli, Y. Balogun, W.Y.C. Lai, H. He. A nonoxidative sensor based on a self-doped polyaniline/carbon nanotube composite for sensitive and selective detection of the neurotransmitter dopamine. *Analytical Chemistry*, (2007), 79(6), 2583-2587.
- [7]R.S. Hutchins, L.G. Bachas. Nitrate-selective electrode developed by electrochemically mediated imprinting/doping of polypyrrole. *Analytical Chemistry*, (1995), 67(10), 1654-1660.
- [8] J. Huang, X. Zhang, S. Liu, Q. Lin, X. He, X. Xing, W. Lian. Electrochemical sensor for bisphenol A detection based on molecularly imprinted polymers and gold nanoparticles. *Journal of Applied Electrochemistry*, (2011), 41(11)

## ***Conclusion générale***

## Conclusion Générale

---

### Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est la modification de surfaces d'électrodes pour la conception de capteurs utilisables dans le domaine analytique.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'élaboration de capteurs électrochimiques qui pourraient éventuellement être utilisés dans des milieux réels pour la détection d'espèces en solution.

Ce type de capteurs fait l'objet de plusieurs publications en raison de la facilité et de la rapidité de la réponse de tels capteurs. En premier lieu une électrode modifiée à base de polyaniline a été utilisée pour la détection d'acide urique, en utilisant une méthode électrochimique : la voltammétrie à ondes carrées. Par la suite l'utilisation de NET (noir erichrome) a permis d'avoir de meilleures performances analytiques en augmentant la sensibilité et la limite de détection de l'électrode élaborée.

Nous avons réalisé la mise au point d'un capteur à base de ACIDE ASCORBIQUE/NET/PANI pour la détection d'acide ascorbique. Les performances analytiques ont été étudiées par la voltammétrie à signaux carrés SQW.

En ce qui concerne le capteur de d'acide ascorbique, il a montré une excellente sensibilité de reconnaissance de cette molécule de  $1,06 \times 10^{-5} \text{ mM}^{-1}\text{Q/M}$  avec une limite de détection de  $1.65 \times 10^{-4} \text{ m.l. L}^{-1}$  avec un facteur de corrélation  $R^2 = 0.97$ . L'application de la matrice ACIDE ASCORBIQUE/NET/PANI à l'analyse d'acide urique en milieu réel pour montrer l'efficacité de notre capteur élaboré comme perspective dans le futur.

## **RESUME:**

A nouvelle stratégie pour la fabrication d'un capteur sélective a base d'ACIDE ASCORBIQUE/NET/PANI par le développement d'une méthode d'électrodéposition de PAN sur une électrode de Carbon vitreux caractérisée par la Voltampérométrie à signaux carrés (SWV). Les performances analytiques ont été étudiées par la voltammetrie a signaux carree SQW.

En ce qui concerne le capteur de d'acide ascorbique, il a montre une excellente sensibilité de reconnaissance de cette molécule de  $1,06 \times 10^{-5} \text{ mM}^{-1}\text{Q/M}$  avec une limite de détection de  $1.65 \times 10^{-4} \text{ m.l. L}^{-1}$  avec un facteur de corrélation  $R^2= 0.97$ . L'application de la matrice ACIDE ASCORBIQUE/NET/PANI a l'analyse d'acide ascorbique en milieu réel pour montre l'efficacité de notre capteur élaboré comme perspective dans le future.

**Mots clés :** ACIDE ASCORBIQUE; Noir erichrome (NET) ; Polymère conducteur ; SWV.

## **ABSTRACT:**

A new strategy for the fabrication of a URIC ASCORBIQUE selective sensor by the development of a PAN electrodeposition method on a glassy carbon electrode characterized by square wave voltammetry (SWV).

It is in this context that we have developed a modified electrode for the detection of uric acid. The analytical performance of the developed sensor was studied using the square wave voltammetry (SWV) technique. Encouraging results, excellent recognition sensitivity of this molecule of  $1,06 \times 10^{-5} \text{ mM}^{-1}\text{Q/M}$ , with a detection limit of  $1.65 \times 10^{-4} \text{ m.l. L}^{-1}$  with a correlation factor  $R^2= 0.97$ . Good sensitivity to uric acid by SQW.

**Keywords:** ASCORBIQUE ACID; Erichrome black (NET); Conductive polymer; SWV.

## **الملخص :**

إستراتيجية جديدة لتصنيع مستشعر انتقائي حمض الاسكوريك من خلال تطوير طريقة الترسيب الكهربائي PAN على قطب كربون زجاجي يتميز بمقياس جهد الموجة المربعة (SWV). في هذا السياق قمنا بتطوير قطب كهربائي معدل للكشف عن حمض الاسكوريك. تمت دراسة الأداء التحليلي للحساس المطور باستخدام تقنية قياس الجهد بالموجة المربعة (SWV). نتائج مشجعة ، حساسية تمييز ممتازة لهذا الجزيء تبلغ  $1,06 \times 10^{-5} \text{ mM}^{-1}\text{Q/M}$  ، مع حد الكشف  $1.65 \times 10^{-4} \text{ m.l. L}^{-1}$  مع عامل الارتباط  $R^2 = 0.97$ . حساسية جيدة لحمض الاسكوريك بواسطة SQW .

**الكلمات المفتاحية:** حمض الاسكوريك. إريكروم أسود (صافي) ؛ بوليمر موصل SWV