

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR  
KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES DE LA  
TECHNOLOGIE DEPARTEMENT

DE GENIE INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

Mémoire de fin d'études

No. Réf. : .....

*Pour l'obtention du diplôme de Master (LMD)*

OPTION: Génie des Procédés et Environnement

# Etude d'un capteur électrochimique pour la détection de la dopamine

*Réalisé par:*

**Benderradji Hocine**

**Devant le jury:**

<b>Président:</b>	Dr. A. MAKHLOUF	Université Abbes Laghrouur khenchela
<b>Rapporteur:</b>	Dr. N.MECHERI	Université Abbes Laghrouur khenchela
<b>Examineur:</b>	Dr. S. BAHLOULI	Université Abbes Laghrouur khenchela



# Remercîments

Premièremment je commence par remercier **mon Dieu** Tout Puissant qui m'a donné la force et la volonté pour faire ce travail.

Je tiens à remercier **Dr Mechri** directeur de ce mémoire pour m'avoir proposé le sujet à l'origine de ce travail dont j'ai grandement bénéficié, ainsi que pour ses nombreux conseils appréciables et pour sa patience.

Je remercie également tous **les membres du jury** pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie aussi **tous les collègues** de promotion qui m'ont beaucoup aidé et facilité la tâche pendant toute l'année universitaire.

# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à ma très **chère mère**  
**Zhaira**, mes très **chers parents**, mes **frères et sœurs**,

Remercîment, dédicaces	
Sommaire.....	I
Liste des tableaux.....	III
Liste des schémas.....	IV
Liste des figures.....	V
Liste des abr�vations.....	VI
<b>Introduction générale.....</b>	<b>8</b>
<b>Chapitre I: Les capteurs chimiques</b>	
I.1 Introduction.....	10
I.2 Définition.....	10
I.3 Capteurs actifs.....	11
I.4 Capteurs passifs.....	11
I.5 Structure d'un capteur chimique.....	12
I.6 Caractéristiques d'un capteur chimique.....	13
I.7 Différents types de capteurs chimiques.....	14
I.8 Conclusion.....	22
Références bibliographiques.....	23
<b>Chapitre II : Techniques d'analyses</b>	
II.1 La voltampérométrie.....	25
II.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	30
II.3 Conclusion.....	33
Références bibliographiques.....	34
<b>Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine</b>	
III.1 Introduction.....	37
III.2. Dopamine.....	37
III.3. Techniques de détection des neurotransmetteurs.....	38
III.4 Stone Paper as a New Substrate to Fabricate Flexible Screen-Printed Electrodes for the Electrochemical Detection of Dopamine.....	44
III.5. Supramolecular Electrochemical Sensor for Dopamine Detection Based on Self-Assembled Mixed Surfactants on Gold Nanoparticles Deposited Graphene Oxide.....	45

III.6 Bowl-shaped graphene oxide/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> composites on Au-PCB electrode for electrochemical detection of dopamine.....	46
II .7 Electrochemical detection of dopamine with poly-glutamic acid patterned carbon nanotube electrodes.....	47
Microélectrodes nanocomposites implantables couplant enregistrement / stimulation neuronale et détection électrochimique de neurotransmetteurs .....	49
Characterization of new molecular self-assembled monolayers on gold electrode by QCM, EIS, SEM and CV techniques: application for electrocatalytic determination of dopamine in the presence of acetaminophen .....	50
III. 10 Conclusion.....	51
Références bibliographiques.....	52
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>55</b>
<b>Résumé</b>	

**Chapitre I**

**Tableau 1.1** Principes physiques de bases ..... 11

**Tableau 1.2** Principes physiques de bases ..... 11

**Tableau 1.3** Spécificité et utilisation de capteurs chimiques..... 15

**Chapitre III**

**Tableau 3.1** Limite de détection et intervalle de linéarité pour les six électrodes  
modifiées correspondantes à chaque étude de recherche..... 51

### Chapitre I

<b>Schéma 1.1</b> : Structure d'un capteur chimique .....	12
<b>Schéma 1.2</b> : Modes de détections chimiques .....	15
<b>Schéma 1.3</b> : Photographie d'un capteur chimique implantable .....	16
<b>Schéma 1.4</b> : Un capteur redox .....	17
<b>Schéma 1.5</b> : Capteur a transistor ISFET .....	20
<b>Schéma 1.6</b> : Capteur électrochimique ampérométrique .....	21

### Chapitre II

<b>Schéma 2.1</b> : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	31
---	----

**Chapitre II**

**Figure 2.1** : Voltampérogramme de (LSV) ..... 26

**Figure 2.2** : potentiel en fonction du temps en (LSV) ..... 26

**Figure 2.3** : Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique ..... 27

**Figure 2.4** : Variation du potentiel au cours du temps pour 5 cycles de cyclovoltammétrie ..... 27

**Figure 2.5** : Réponse en courant en fonction du potentiel : CV d'oxydoréduction du couple ferricyanure/ferrocyanure..... 27

**Figure 2.6** : Potentiel appliqué dans la SWV..... 29

**Figure 2.7** : Voltampérogramme obtenu dans la SWV..... 30

**Figure 2.8** : Principe de l'analyse en petits signaux d'un système électrochimique nonlinéaire soumis à une perturbation sinusoïdale ..... 32

**Figure 2.9** : Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist ..... 33

**Chapitre III**

**Figure 3.1** : Structure de la molécule de dopamine ..... 38

**Figure 3.2** : Schéma de la technique « Push-Pull » ..... 39

**Figure 3.3** : Système d'électrophorèse capillaire typique..... 40

**Figure 3.4** : Schéma de la méthode de microdialyse ..... 41

**Figure 3.5** : Capteur électrochimique ampérométrique ..... 43

**Figure 3.6** : Voltampérométrie en courant d'oxydoréduction ..... 43

**Figure 3.7** : Voltammogrammes cycliques enregistrés avec des électrodes flexibles HP et HP-AuNPs ..... 44

**Figure 3.8** : Voltammogrammes cycliques de 0,80  $\mu$ M de DA dans un tampon 0,1 M pH 7,0 pour AuNPs/GO/GCE... ..... 46

**Figure 3.9** : voltamétrie cyclique obtenus pour l'électrode nue Au-PCB et les composites GO ..... 47

**Figure 3.10** : (A) Réponse de voltamétrie cyclique pour l'oxydation de la dopamine (16 M) à l'électrode de film PGA-SWCNT ..... 48

**Figure 3.11** : FSCV electrodedetection of DA on PEDOT-PSS microelectrodes..... 49

**Figure 3.12** : Voltammogrammes cycliques obtenus à a, une électrode nue et b..... 50

<b>ICP</b>	Spectrométrie à plasma à couplage inductif.
<b>ISFET</b>	Transistors à effet de champ sensibles aux ions.
<b>ET</b>	électrode de travail.
<b>EA</b>	électrode auxiliaire.
<b>CE</b>	Contre électrode.
<b>ER</b>	électrode de référence.
<b>HMDE</b>	électrode de mercure pendante.
<b>GCE</b>	électrode de carbone vitreux.
<b>CME</b>	électrode chimiquement modifiée
<b>LSV</b>	Voltampérométrie à balayage linéaire.
<b>CV</b>	Voltampérométrie cyclique.
<b>SWV</b>	Voltamétrie a ondes carrées.
<b>EIS</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique.
<b>HP</b>	électrodes flexibles sérigraphiées.
<b>AuNPs</b>	Nanoparticules d'or.
<b>DA</b>	Dopamine.
<b>PBS</b>	Solution saline tamponnée au phosphate.
<b>TBABr</b>	Bromure de tétra-butyl-ammonium.
<b>SDS</b>	Dodécyl sulfate de sodium.
<b>GO</b>	L'oxyde de graphène.
<b>Au-PCB</b>	électrode de carte de circuit imprimé en or.
<b>PGA</b>	Acide polyglutamique.
<b>SWCNT</b>	Nanotubes de carbone à paroi unique.
<b>PSS</b>	Sulfonate de Polystyrène.
<b>DEPOT</b>	Poly Ethylene DiOxy-Thiophene.
<b>FSCV</b>	Voltammétrie cyclique à balayage rapide.
<b>SAM</b>	Monocouches moléculaires auto-assemblées.
<b>HPB</b>	2-(2,3-dihydroxy phényl) benzothiazole.

# **Introduction**

A l'évidence joue un rôle majeur dans le progrès scientifique et la croissance de connaissance de tout ce qui nous entoure. Le capteur se trouve à la base de l'édifice mesure.

La conception de capteurs chimiques a fait l'objet d'une intense activité de recherches ces dernières années visant à améliorer leurs performances analytiques en procédant en la modification de surfaces d'électrodes par le dépôt de membranes polymériques sensible à la détection de l'ion ciblé. L'objectif de notre mémoire est l'étude d'un capteur électrochimique pour la détection de la dopamine.

Pour cela on s'est articulé sur trois chapitres :

**Chapitre 01** : Les capteurs chimiques

**Chapitre 02** : Techniques d'analyses

**Chapitre 03** : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine

# **Chapitre I**

## **Les capteurs chimiques**

### I.1 Introduction

L'analyse chimique par les différents moyens d'analyses comme l'absorption atomique, la fluorescence ou bien l'ICP (Spectrométrie à plasma à couplage inductif) demeure plus coûteuse et difficile à réaliser, la solution les capteurs chimiques constituent sans doute la solution idéale et moins coûteuse pour faire des analyses sur site fiables et rapides.

Dans ce chapitre, nous allons donner un aperçu général sur les capteurs, les paramètres caractérisant, et les types de capteurs chimiques.

### Définition

Un capteur chimique est un système qui permet la traduction directe d'une information chimique, comme la concentration ou la composition d'un échantillon à analyser, en un signal électrique quantifiable. L'information chimique peut naître d'une réaction chimique de l'échantillon analysé ou d'une propriété physique du système étudié, Ce capteur permet donc le suivi en temps réel d'une espèce chimique dans un milieu gazeux ou liquide.

Exemple d'utilisation de capteurs chimiques :

Mesure de la glycémie à l'aide d'une goutte de sang et d'un capteur de glucose [6]



**On distingue deux grandes catégories de capteurs**

### Capteurs actifs

La sortie du capteur est équivalente à un générateur. C'est un dipôle actif qui peut être du type courant, tension ou charge. Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci- dessous [3].

Grandeur mesurée	Effet utilisé	Grandeur de sortie
<b>Temperature</b>	Thermoélectrique (thermocouple)	Tension
<b>Flux optique</b>	Photoémission Pyroélectricité	Courant Charge
<b>Force, pression, accélération</b>	Piézoélectricité	Charge
<b>Position(aimant)</b>	Effet Hall	Tension
<b>Vitesse</b>	Induction	Tension

**Tableau 1.1 Principes physiques de bases [12]**

### Capteurs passifs

Le capteur se comporte en sortie comme un dipôle passif qui peut être résistif, capacitif ou inductif.

Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci- dessous

Grandeur mesurée	Effet utilisé	Matériaux
Temperature	<b>Résistivité</b>	<b>Platine, nickel, cuivre, semi-conducteur, verre</b>
Très basse temperature	<b>Constant diélectrique</b>	
Flux optique	<b>Résistivité</b>	<b>Semi-conducteurs</b>
Déformation	<b>Résistivité</b>	<b>Alliages nickel</b> <b>Alliages ferromagnétiques</b>
Position	<b>Résistivité</b>	<b>Magnétorésistances :</b> <b>Bismuth, antimoine d'indium</b>
Humidité	<b>Résistivité</b>	<b>Chlorure de Lithium</b>

**Tableau 1.2 Principes physiques de bases [12]**

### Structure d'un capteur chimique :

Un capteur est constitué de trois unités fonctionnelles de base:

Un système récepteur qui permet la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle réagit. Cette couche réceptrice peut être constituée de divers modèles de récepteurs : molécules synthétiques, enzymes, anticorps, cellules, etc.

Un système transducteur permettant de traduire l'information sortie du récepteur suite à une détection en un signal physique exploitable. La transduction peut s'opérer de plusieurs manières. Les formes de transduction les plus couramment utilisées se font par voies optique, mécanique, électrochimique, magnétique ou thermique.

Un système analyseur qui convertit le signal obtenu du transducteur en un signal exploitable par l'opérateur [3].

#### Le récepteur :

Le récepteur est une couche sélective permettant la reconnaissance de l'espèce avec laquelle elle interagit. Cette couche réceptrice peut être composée de différents types de récepteurs : molécules synthétiques, enzymes, anticorps, cellules, etc[3].

#### Le transducteur :

Le transducteur est l'élément physique du capteur. Il sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre un analyte et la couche sensible du capteur pour la transformer en signal électrique [1].

#### L'Analyseur :

L'analyseur transforme le signal obtenu du transducteur en un signal exploitable par l'opérateur[3].

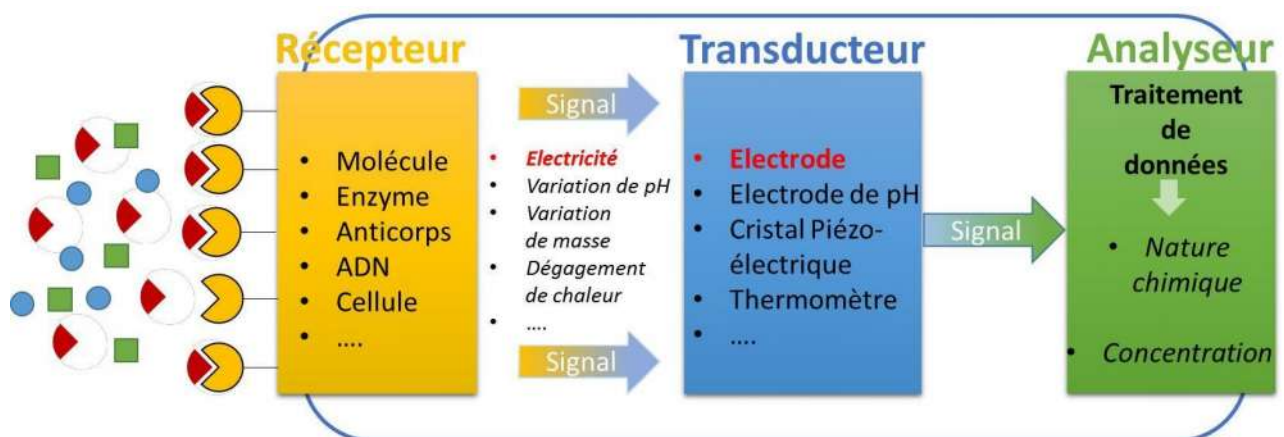


Schéma 1.1 Structure d'un capteur chimique [3]

### **Caractéristiques d'un capteur chimique :**

Les propriétés d'un capteur vis à vis à la nature de la grandeur à mesurer et aux exigences de mesure sont estimées essentiellement en ses principales caractéristiques : Sensibilité, Sélectivité, Stabilité, réversibilité, reproductibilité, la limite de détection et le temps de réponse. Ce sont ces performances que nous tentons de caractériser tout au long de notre travail [1].

#### **I .6.1 La sensibilité :**

c'est la détection de la très petite quantité de l'analyte. Elle est directement liée à la variation des caractéristiques (électriques, optiques....) du capteur suite à l'interaction de la molécule visée avec le récepteur. Une sensibilité élevée comprend la détection de faibles variations et réduit ainsi les limites de détection.

#### **I .6.2 La sélectivité**

C'est l'aptitude du capteur à reconnaître une espèce c'est-à-dire interagir avec l'entité à analyser indépendamment de la présence de plusieurs autres molécules. La sélectivité est spécifique à chaque récepteur selon sa nature. Elle dépend de la fonctionnalisation réalisée sur la couche active ou de la nature du capteur [2]. un capteur est dit sélectif si sa sensibilité à une espèce est très peu affectée par la présence d'autres espèces [1].

#### **I .6.3 La stabilité dans le temps**

c'est la performance que possède un capteur et qui lui permet d'assurer la crédibilité (reproductibilité) des mesures sur une longue durée [2]. un vieillissement du capteur, limite son utilisation à long terme [1].

#### **I.6.4 Rapidité- Temps de réponse et de recouvrement**

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir avec l'entité à détecter (temps de réponse) et le temps mis pour revenir à l'état initial (temps de recouvrement) [1]. Un capteur est d'autant plus rapide que son temps de réponse est plus court [12].

#### **I .6.5 Réversibilité**

c'est la capacité du capteur à retourner à son état initial lorsqu'on annule l'excitation. Dans ce cas, nous devons, dans toutes nos expériences, vérifier cette réversibilité car dans le cas contraire nous parlons d'empoisonnement du capteur [1].

### I .6.6 Reproductibilité

C'est la capacité d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de l'application répétée d'un même signal d'entrée [1].

### I .6.7 Limite de détection

Les caractéristiques d'un capteur (connues par étalonnage) se modifient momentanément ou définitivement lorsqu'il est soumis à des contraintes thermiques, mécaniques...etc[12]. C'est la plus petite valeur de la grandeur à mesurer pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable [1]

### I.6.8 Linéarité :

Lorsque la sensibilité d'un capteur est indépendante des valeurs de mesure, c'est-à-dire le signal électrique est proportionnel à la variation de ces valeurs dans une plage déterminée, on dit que le capteur est linéaire. L'importance de la linéarité d'un capteur est de simplifier la tâche de mesure sans avoir besoin de correction (cas de capteurs non linéaires) [12].

### Différents types de capteurs chimiques :

Un capteur chimique qu'on implante au sein d'un milieu dissociant comme l'eau dans lequel interviennent des ions et des électrons est avant tout un conducteur électrique [12], les charges électriques dans l'analyte, Les interactions entre les molécules chargées présentes sur la surface de la couche engendrent une variation des caractéristiques électriques du capteur. Il existe plusieurs formes de transductions électrochimiques. La nature du transducteur dépend de la caractéristique électrique étudiée [2], on peut répartir les capteurs chimiques en trois groupes principaux (capteurs potentiométriques, ampérométriques et conductimétriques), les capteurs potentiométriques et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétriques. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétriques commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [11]. **Jean-Philippe JASMIN** affirme que les principaux avantages des capteurs chimiques sont : leur faible encombrement, leur faible consommation énergétique, leur faible coût (achat et entretien), leur temps de réponse relativement court (inférieur à 15 minutes). Tous ces avantages en font des instruments idéaux pour les mesures sur site et le contrôle de procédés en ligne [3].

La spécificité de chaque capteur chimique et les domaines de son utilisation sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

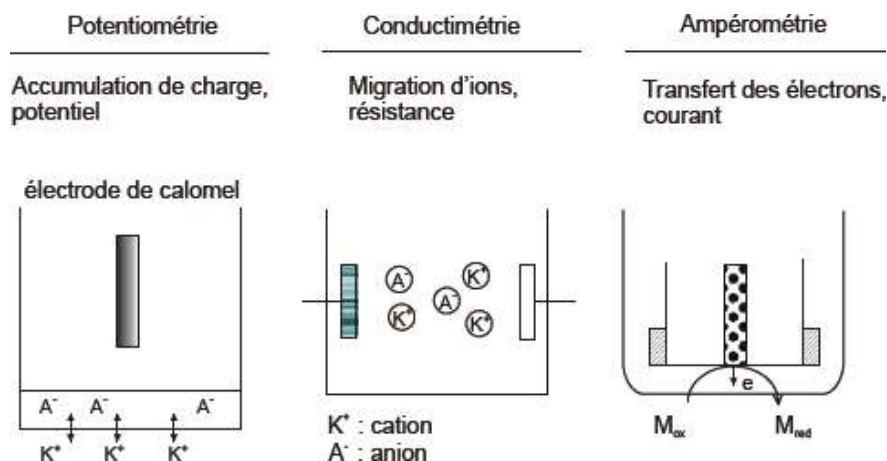
## Chapitre I : Les capteurs chimiques

Eléments sensibles	Transducteur	Exemples d'éléments détectés dans l'environnement
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Enzyme</li> <li>-Micro-organisme</li> <li>-Tissu (plante ou animale)</li> <li>-Anticorps marqué avec enzyme</li> </ul>	<p><u>Electrochimie</u></p> <p><b>Potentiométrie</b></p>	<p><b>Pesticides organophosphorés, paraoxon, triclofon, ammonium</b></p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Enzyme</li> <li>-Micro-organisme</li> <li>-Tissu</li> </ul>	<p><b>Ampérométrie</b></p>	
	<p><b>conductimétriques</b></p>	<p><b>Carbamates, Pesticides organophosphorés</b></p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Anticorps marqué avec enzyme</li> <li>-Enzyme</li> <li>-Bicouche lipidique</li> </ul>		<p><b>Nitrate, <math>Cd^{2+}</math>, <math>Co^{2+}</math>, <math>Ni^{2+}</math>, <math>Zn^{2+}</math>, <math>Pb^{2+}</math>, phosphate</b></p>

**Tableau 1.3 Spécificité et utilisation de capteurs chimiques [11]**

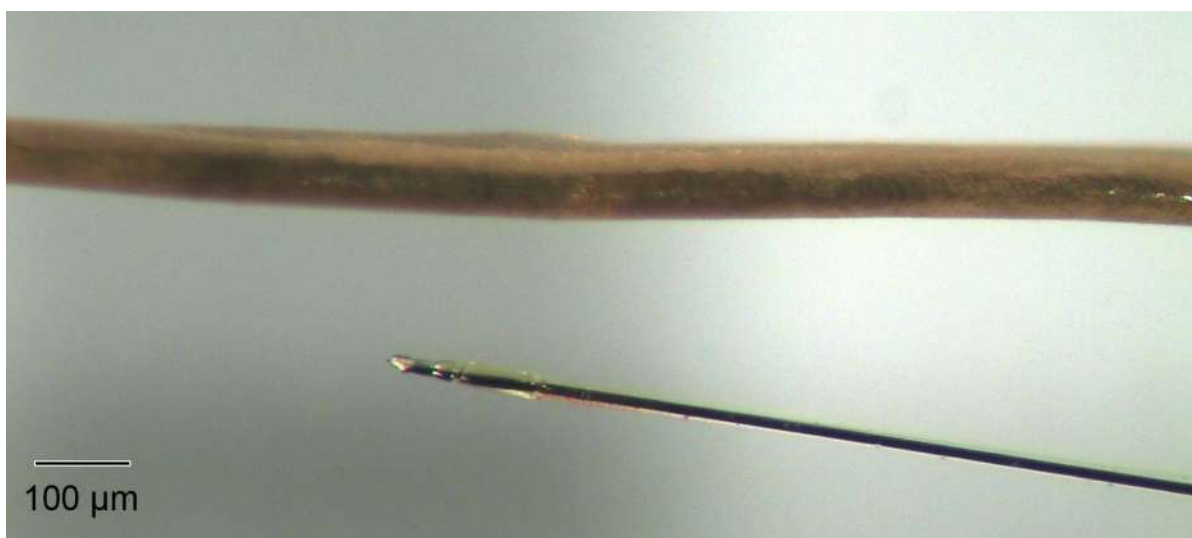
Le premier capteur chimique dans le domaine de la médecine, mis au point en 1962, était électrochimique et permettait la mesure du glucose [7].

Les capteurs chimiques sont arrangés selon leur style de détection: Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique comme dans la figure ci-dessous :



**Schéma 1.2 Modes de détections chimiques [11]**

les progrès de la technologie ont donné lieu à l'apparition de micro-capteurs pour des besoins d'application très variés (environnemental, médical, alimentaire...etc), la photo ci-dessous montre bien ça :



**Schéma 1.3 Photographie d'un capteur chimique implantable (en bas et en noir) constitué d'une fibre de carbone platinée et recouverte d'une enzyme de reconnaissance, placé à côté d'un cheveu humain (en haut et en marron) [10].**

### Capteurs potentiométriques

La potentiométrie est une méthode électrochimique s'appuyant sur la mesure de la différence de potentiel entre une électrode de mesure constituée de matériaux conducteurs électroniques (électrode de travail) admettant des échanges d'électrons avec tous les couples red-ox contenus dans la solution et une électrode de référence, cette différence de potentiel est liée instantanément à l'activité de l'ion [12]. En immergeant un fil conducteur inattaquable (platine, or, graphite...etc) dans une solution d'oxydo-réduction on constate qu'il y a un permutation d'électrons entre le fil et le milieu, il s'établit en fin un équilibre au sein duquel la réaction d'oxydation et la réaction de réduction ont la même vitesse, dans ce cas la composition de la solution auprès de l'électrode est stable et le fil prend un potentiel d'équilibre E [12].

L'expression de ce potentiel d'équilibre E est donnée par la relation de **Nernst** :

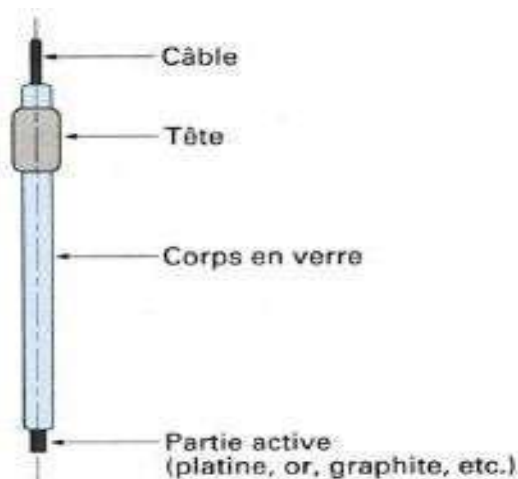
$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

$E^0$  (V) : potentiel normal du couple Ox/Red,

$R$  :  $(8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$  constante molaire des gaz,  $T$  : (K) température absolue,

$F$  :  $(9,648\,456 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$  constante de Faraday.

Voila un schéma représentant un capteur red-ox.



**Schéma 1.4 un capteur redox [11]**

C'est la mesure d'une différence de potentiel entre 2 électrodes plongées dans la solution, c'est une technique très utilisée, par exemple pour des mesures de teneur en eau, la pH-métrie, le titrage de couple oxydant-réducteur.

Le capteur est composé de deux électrodes, l'une est appelée électrode de travail, il en existe de 2 types, les électrodes redox et les électrodes spécifiques. Cette électrode est celle qui "capte", on va comparer son potentiel avec celui de l'autre électrode, l'électrode de référence, qui a un potentiel qui ne varie pas, peu importe la solution dans laquelle elle est plongée. Pour éviter qu'un courant traverse la solution on utilise généralement un voltmètre à haute

impédance d'entrée ( $> 10^{12} \Omega$ ) Les électrodes redox sont des électrodes métalliques, donc conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec les couples redox contenus dans la solution, en l'absence de courant elles adoptent un potentiel d'équilibre qui est donné par la relation de Nernst :

$$E = E^0 + 2,3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Avec

$E_0$ : potentiel de référence

$R$  : constante molaire des gaz (en  $K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

$T$  : température (en K)

$n$  : le nombre d'électron mis en jeu par le couple Red/Ox ( $Ox + n e = Red$ )

$F$  : constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ )

$a_{Ox}$  et  $a_{Red}$  les activités de l'oxydant et du réducteur

Les mesures de Redox sont utilisées partout où l'on souhaite suivre avec des mesures le déroulement de réactions chimiques. Par exemple, quand on veut contrôler la dénitrification des eaux usées, surveiller l'effet désinfectant des nettoyants ou bien détoxiquer les bains électrolytiques, mais pour pouvoir mesurer des concentrations il faut qu'il n'y aie qu'un seul couple red/Ox en solution et il faut étalonner très fréquemment le capteur, ce qui n'est pas très intéressant dans le cas de capteurs in-situ ou dans l'analyse de matrices complexes.

Les électrodes dites spécifiques sont utilisées pour mesurer la concentration en ions d'une solution, pour ce faire la solution est en contact avec une membrane sélective perméable à un seul type d'ion, de l'autre coté se trouve une solution dont la composition est connue et dans laquelle est plongé une électrode métallique. Il s'établit alors entre les deux faces de la membrane une différence de potentiel qui est reliée à l'activité de l'ion considéré par une loi de type nernstien.

Avec

$E_0$ : potentiel de référence

$R$  : constante molaire des gaz (en  $K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

$T$  : température (en K)

$n$  : la charge signée de l'ion

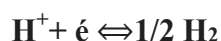
$F$  : constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ )

$a_{ion}$  l'activité de l'ion

L'électrode spécifique la plus connue est celle utilisée pour la pH-métrie car c'est la mesure de la concentration en ions  $H^+$ .

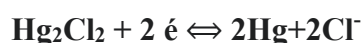
Peu importe que l'on utilise une électrode Redox ou une électrode spécifique il faut comparer son potentiel avec celui d'une autre électrode appelée électrode de référence. Sa fonction est de fournir un potentiel constant, il est très important de bien choisir l'électrolyte de référence

approprié. Pour cela, il faut tenir compte de la force ionique de l'électrolyte, qui doit être de beaucoup supérieure à celle de l'échantillon, les vitesses du cation et de l'anion doivent être le plus semblables possible, l'électrolyte ne doit pas réagir avec l'échantillon et enfin pour ne pas contaminer l'échantillon il ne doit jamais contenir l'ion à mesurer. Ce sont donc simplement des électrodes rédox correspondant à un système rédox réversible et rapide, dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition ionique de la solution dans laquelle elles sont plongées. Par convention, dans l'eau, l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode normale à hydrogène (ENH) prise comme origine. Celle-ci est constituée d'une électrode inattaquable (platine, palladium, etc.) en équilibre thermodynamique avec le système électrochimique [13].

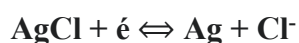


Dans la pratique de l'hydrogène sous pression constante barbotage autour d'une lame de platine en milieu acide de forte concentration. La mise en œuvre de l'ENH n'étant pas des plus simples d'autres électrodes de référence sont couramment utilisées, comme l'électrode de référence au calomel, c'est l'électrode de référence de potentiel la plus couramment utilisée, ou encore l'électrode de référence à l'argent-chlorure d'argent ou l'électrode de référence au sulfate mercurieux.

L'électrode de référence au calomel est constituée du mélange mercure-chlorure mercurieux (calomel) baigné par une solution de concentration connue et constante car saturée. Le système électrochimique réversible est :



Lorsque l'électrode est remplie avec une solution saturée de chlorure de potassium, le potentiel de l'électrode est de 244 mV à 25 ° C, par rapport à une électrode normale à hydrogène. L'électrode de référence à l'argent-chlorure d'argent est constituée par un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plongeant dans une solution d'ions chlorures. Le système électrochimique réversible correspondant est le suivant :



Cette électrode est facile à miniaturiser, son potentiel est de 199 mV à 25 ° C, par rapport à une électrode normale à hydrogène, lorsque le fil d'argent chloruré est plongé dans une solution de chlorure de potassium saturée.

Dans la majorité des dispositifs l'électrode de référence est intégrée dans l'électrode indicatrice, pour des raisons de compacité [13].

La détermination des potentiels des électrodes permet de mesurer directement la concentration de l'analyte à doser. Certains de ces capteurs comme les ISFETs (Ion Sensitive Field Effect Transistors) sont actuellement commercialisés et présentent l'avantage d'un coût de mise en œuvre faible pour une sensibilité élevée [2].

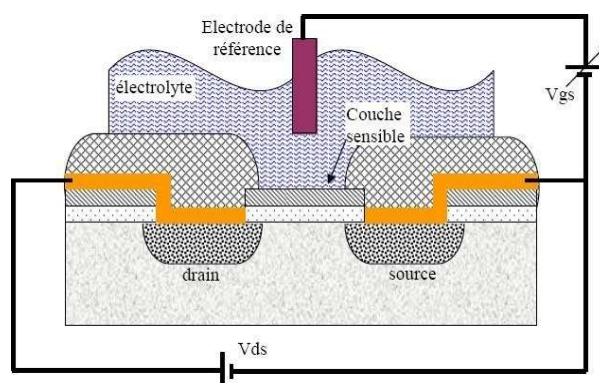


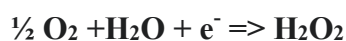
Schéma 1.5 Capteur a transistor ISFET [1]

### Capteurs ampérométriques

Le principe de fonctionnement de ces capteurs repose sur le passage d'un courant dans le circuit de mesure à un potentiel imposé [12]. On procède à une électrolyse d'une espèce électro-active entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, cette méthode génère une accumulation de charges au niveau de l'électrode de référence [2]

la tension est fixée telle que l'ensemble de l'élément sera sous forme réduite et l'intensité traversant la solution est alors proportionnelle à la concentration de l'élément. Généralement les courants mesurés varient entre le pico-ampère et le milliampère, ils dépendent de la tension appliquée, de la solution, de la température et des électrodes ainsi que de leur état de surface.

L'ampérométrie est surtout utilisée pour la mesure de l'oxygène dissous dans l'eau, un potentiel de 650 mV est imposé entre une cathode de platine et une anode d'argent recouverte de chlorure d'argent. Il y a réduction à l'anode de l'oxygène dissous, ainsi le courant est directement proportionnel à la quantité d'oxygène réduit.



Les capteurs ampérométriques sont rapides, plus sensibles, plus précis et plus justes que les capteurs potentiométriques [7], ils présentent une bonne sélectivité indispensable [3].

L'une des applications les plus connues est la détection du glucose par l'intermédiaire du glucose oxydase. La détection s'effectue en mesurant la concentration du dioxygène consommé ou alors celle du peroxyde d'hydrogène produit au cours de la réaction [2].

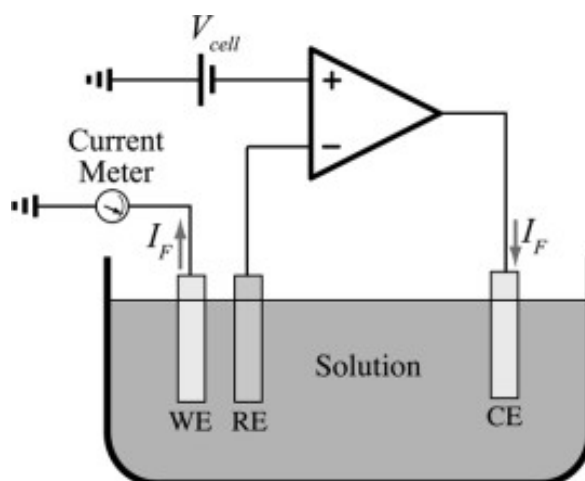


Schéma 1.6 Capteur électrochimique ampérométrique [8]

### Capteurs conductimétriques

les capteurs conductimétriques sont considérés comme des capteurs chimiques, bien qu'ils admettent plutôt la mesure d'une grandeur physique qui est la conductivité électrique des solutions. Cette dernière est directement liée à la présence des charges électriques mobiles, constituées par l'ensemble des ions dans la solution, ils détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution La conductance d'un corps est donnée par l'équation :

$$G = g * A/l$$

Où

- $g$  (en  $S.cm^{-1}$ ) : La constante caractéristique d'un produit connu, représente la conductance ou conductivité spécifique.
- $A/l$  en (cm) : La constante géométrique de la cellule [1].

Le capteur est soumis à un signal électrique, généralement alternatif qui peut varier de 50 Hz à quelques kHz, pour avoir de bons résultats il faut adapter la fréquence à la solution à analyser (plus la conductivité est élevée plus la fréquence doit l'être aussi). Pour minimiser les effets dus aux polarisations des électrodes. La mesure de la conductance d'un électrolyte s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes

dont la surface  $A$  et la longueur  $l$  sont données. Pour des solutions à conductivité faible on choisit une surface grande par rapport à la distance inter-électrodes et l'inverse pour des conductivités élevées. La mesure intègre tous les ions présents dans la solution, il n'y a pas d'absence de sélectivité [1], et ce n'est qu'avec une fonctionnalisation de surface judicieuse que la sélectivité de ces capteurs s'est considérablement améliorée. L'application la plus courante est le suivi de la qualité de l'eau dans la production d'eau déminéralisée à partir de lits échangeurs d'ions, où l'augmentation de la conductivité signale une augmentation de la concentration en ions [3].

### **Conclusion :**

Dans ce chapitre on a donné des généralités sur les capteurs chimiques,

On a décrit les constituants d'un capteur chimique, ses propriétés, ainsi que les différents modèles existants.

On a exposé en conséquence le principe de fonctionnement d'un capteur chimique et les principaux transducteurs utilisés pour leur mise en œuvre [1].

On a constaté que les mesures électrochimiques reflètent intrinsèquement un processus de surface plutôt qu'une réaction en solution [6].

On a enregistré que les capteurs électrochimiques présentent des avantages : faible coût d'analyse, temps de réponse court et bonne sensibilité, analyse sur site possible [3].

### Références bibliographiques :

- 1 Boutamine Meriem , « Etude et caractérisation d'un capteur chimique a base de couches minces », thèse de doctorat, université Constantine 01, 2014. p 15,16,18,20, 34.
- 2 Gertrude Wenga, « Mise en œuvre d'un capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium », thèse de doctorat, université de Renne 1 sous le sceau de l'université européenne de Bretagne, 2013. P 16,23.
- 3 Jean-Philippe JASMIN, « Élaboration de capteurs nanostructurés pour la détection de polluants métalliques à l'état de traces », université Paris-Saclay, 2015,p 25,26,27,62.
- 4 Sekli-Belaidi Fadhila, « Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin », thèse de doctorat, *Université Toulouse III*,2011.
- 5 Benoit Bideau, « Développement d'un composite polypyrrole-nanocellulose », thèse de doctorat, université du Québec A Trois Rivières, 2017.
- 6 Maxime Gougis, « Développement de capteurs électrochimiques non-enzymatiques pour la gestion du diabète », thèse de Ph.D, Université du Québec, 2014, p 08, 69.
- 7 Didier Dupont. Applications des biocapteurs dans l'industrie agroalimentaire <https://docplayer.fr/8198802-Applications-des-biocapteurs-dans-l-industrie-agroalimentaire.html>, p 04, 05.
- 8 Elnaz Ghodsevali, « Conception et fabrication d'un biocapteur à haute sensibilité pour la détection des neurotransmetteurs », Mémoire de Maîtrise, Université Laval, Québec, Canada, 2017. P 14.
- 9 <https://presse.inserm.fr/des-capteurs-chimiques-miniaturises-pour-surveiller-le-fonctionnement-du-cerveau/33471/>. P 02.
- 10 <http://dSPACE.univ-tlemcen.dz/bitstream/112/995/7/CHAPITRE03.pdf>. p71,81,83.
- 11 Georges Asch et collaborateurs, les capteurs en instrumentation industrielle, troisième édition, Dunod, Bordas, Paris, 1987. P 04, 07, 23,34,37,733,735.
- 12 <https://fr.wikiversity.org/wiki/Capteur>.

# **Chapitre II**

## **Techniques d'analyses**

### La voltampérométrie

La voltampérométrie est l'ensemble de méthodes électrochimiques dans lequel le courant électrique qui circule dans une cellule électrochimique est mesuré alors que le potentiel appliqué aux électrodes dans la cellule est varié. Dans la voltampérométrie, les mesures électrochimiques sont généralement réalisées dans une cellule contenant l'espèce électro-active à étudier dissoute en faible concentration dans un solvant approprié [2].

Analyser par voltampérométrie est possible par l'utilisation d'un circuit électrique appelé montage à 3 électrodes : électrode de travail (ET), électrode auxiliaire (EA) ou contre électrode (CE) et une électrode de référence (ER). Ce circuit électrique (Figure I .1) est contrôlé par un potentiostat. L'électrode de travail est le siège de la réaction électrochimique désirée et pouvant être une électrode de platine, électrode de mercure pendante (HMDE), électrode de carbone vitreux (GCE), électrode chimiquement modifiée (CME),... L'électrode auxiliaire ou contre électrode assure le passage du courant vers l'électrode de travail. L'électrode de référence (ER) permet le contrôle du potentiel de l'électrode de travail et présente un potentiel constant et indépendant de la composition de la solution. Au sein de la solution, trois modes de transport de matière peuvent être observés: diffusion, migration et convection. La diffusion est due au gradient de concentration de l'espèce électro-active au sein de la solution et elle a lieu d'une région de forte concentration vers une région de faible concentration. La migration est due au gradient de potentiel (champ électrique) régnant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire. La convection peut être naturelle ou forcée : la convection forcée est due à un mouvement mécanique, généralement de rotation de l'électrode de travail ou d'agitation de la solution. Une réaction électrochimique simple comporte souvent deux étapes : une étape de transfert de charge (d'électrons) proprement dite entre l'espèce électro-active et la surface de l'électrode et une étape de transport de matière entre la surface de l'électrode de travail et le milieu de la solution [2].

En pratique, on représente le courant mesuré en fonction du potentiel imposé à l'espèce étudiée, via l'électrode de travail, et les courbes obtenues sont appelés voltampérogrammes. La voltampérométrie est une méthode très puissante, très utilisée dans l'électro-analyse et l'étude des mécanismes réactionnels. L'analyse d'un voltampérogramme permet d'accéder à des informations et grandeurs analytiques, cinétiques et thermodynamiques. Selon le mode de variation du potentiel, on peut distinguer plusieurs types de techniques de voltampérométrie : à balayage linéaire, cyclique, par impulsion, par redissolution..etc.

### La voltampérométrie à balayage linéaire (LSV) :

C'est une technique dans laquelle on impose à l'électrode de travail une variation continue de potentiel sous forme d'une rampe de potentiel de vitesse constante entre deux potentiels choisis ( $E_1$  et  $E_2$ ) et on enregistre le courant observé en fonction du potentiel imposé. En général, le potentiel initial ( $E_1$ ) est choisi de telle façon qu'aucune réaction n'a lieu (potentiel à l'abandon) et le balayage est effectué dans un seul sens jusqu'au potentiel final ( $E_2$ ), choisi de telle façon que la réaction soit contrôlée par le transport de matière. Le voltampérogramme obtenu présente un pic caractéristique de la réaction de l'espèce initialement présente en solution

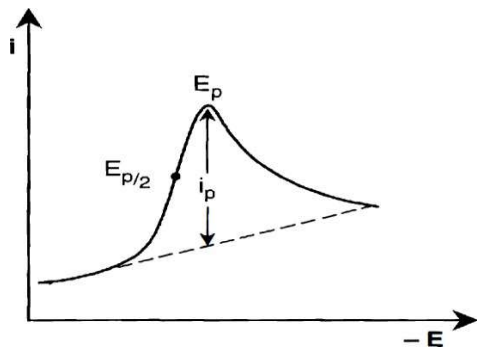


Figure 2.1 Voltampérogramme de (LSV)  
du temps en (LSV)

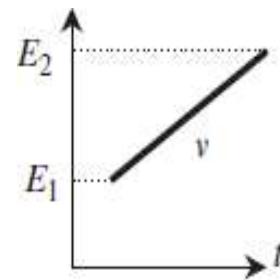


Figure 2.2 potentiel en fonction  
du temps en (LSV)

### La voltampérométrie cyclique (CV)

C'est une technique semblable à la précédente où le potentiel appliqué est d'abord balayé du potentiel  $E_1$  vers  $E_2$  (balayage aller) puis on inverse le sens tout en conservant la vitesse constante pour retourner au potentiel initial  $E_1$  ( balayage retour ) réalisant ainsi un cycle voir figure 1.1 et figure 1.2. Son avantage provient de la richesse des informations qualitatives et quantitatives collectées dans une durée de temps courte (cinétique des réactions de transfert électronique hétérogène ou encore des processus d'adsorption [4]).

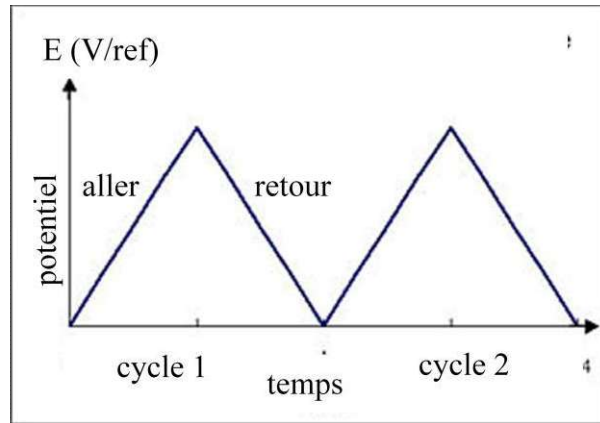


Figure 2.3 Evolution du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique [3]

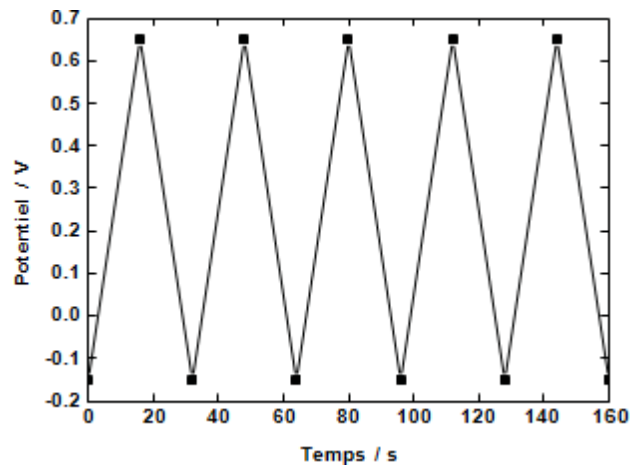


Figure 2.4 Variation du potentiel au cours du temps pour 5 cycles de cyclovoltammétrie[4]

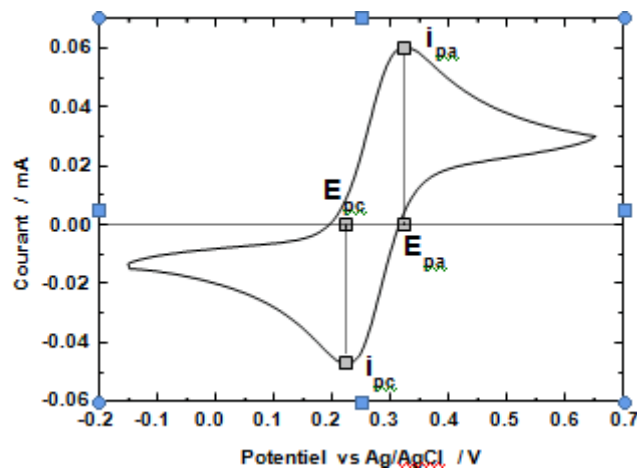


Figure 2.5 – Réponse en courant en fonction du potentiel : CV d'oxydoréduction du couple ferricyanure/ferrocyanure

Lors du balayage aller, le voltampérogramme présente un pic caractéristique de la réaction de l'espèce initialement présente en solution et lors du balayage retour, la réponse du système étudié dépend de la cinétique de transfert de charge ; dans le cas d'un système 25 réversible, on observe souvent pic retour caractéristique de la réaction de l'espèce produite lors du balayage aller voir figure 1.3 Le paramètre principal de cette analyse est la vitesse de balayage qui peut être variée du mV/s à 1 V/s [1]. Dans le cas simple d'un système redox réversible à 25°C, le courant de pic observé est donné par la relation de Randles-Sevcik (1958) : [1]

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^2 A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (1.6)$$

Avec  $I_p$ : courant de pic à 25 °C (A),

$n$  : nombre d'électrons transférés,

$A$  : surface de l'électrode de travail (cm);

$D$ : coefficient de diffusion de l'espèce électro-active (cm/s),

$V$ : vitesse de balayage de potentiel (V/s),

$C$ : concentration de l'espèce (mol/cm).

La voltampérométrie cyclique permet de caractériser un système réversible par les critères communs suivants : Le courant faradique de pic ( $I_p$ ) est directement proportionnel à la concentration ( $C$ ) de l'espèce redox et aussi proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage de potentiel ( $V^{1/2}$ ).

Le potentiel de pic ( $E_p$ ) est indépendant de la vitesse de balayage ( $V$ ).

La différence entre les potentiels de pic et de demi-pic est constante et donnée par:

$$E_p - E_{p/2} = 59 n mV \quad (1.7)$$

Le grand intérêt de la (CV) est d'effectuer en partant d'une substance électroactive, une analyse des processus électrochimiques auxquels donne lieu cette substance dans les deux sens de réaction [12].

### La voltamétrie à ondes carrées (SWV)

Cette technique découlée de la voltampérométrie, consiste en un balayage de potentiel par paliers, synchronisé avec l'application, sur chaque palier de deux impulsions carrées de même amplitude, de même durée égale à la moitié de celle du palier et de signe opposé, la première cathodique et la seconde anodique, dans le cas d'un balayage cathodique. Le courant pris en

compte est différentiel (mesure entre les deux impulsions successives), ce qui permet de s'affranchir du courant résiduel [5]. Le courant résiduel est obtenu quand –on utilise une solution contenant uniquement ‘électrolyte support [14].

(Square wave voltammetry : SWV) fut inventée par Barker (1952) puis modifiée par Osteryoung (1987). C'est une technique particulière de voltampérométrie par impulsion qui consiste à appliquer à l'électrode de travail une variation de potentiel en forme d'onde carrée d'amplitude (PH) surimposée à une rampe de potentiel en escalier d'incrémentement (SH) et de durée (ST).

Une période de l'onde carrée comporte une impulsion aller et une impulsion retour et correspond (se confond) à la durée de la rampe en escalier (ST).

La durée d'une impulsion est alors : ( $PW = ST/2$ ) et la fréquence de l'onde carrée est :

$$f = 1 / (2 \times PW) = 1 / ST.$$

Le courant est mesuré deux fois dans chaque période de l'onde carrée : à la fin de l'impulsion aller (direct) donnant un courant (I1) et à la fin l'impulsion retour (inverse) donnant un courant (I2) puis la différence de courant : ( $\Delta I = I1 - I2$ ) est enregistrée en fonction du potentiel imposé.

Lorsque le potentiel imposé est proche du potentiel redox du système étudié, l'impulsion retour provoque la réaction inverse de celle produite durant l'impulsion aller.

Dans le voltampérogramme obtenu, le courant se présente sous forme de pic symétrique centré sur le potentiel redox formel du système redox et dont la valeur maximale est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive en solution.

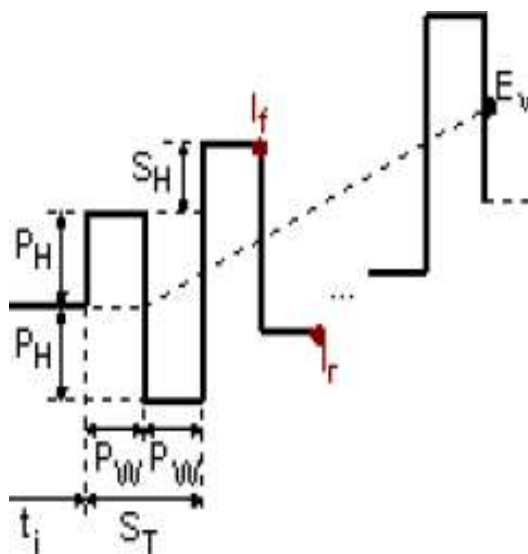


Figure 2.6 de potentiel appliqué dans la SWV

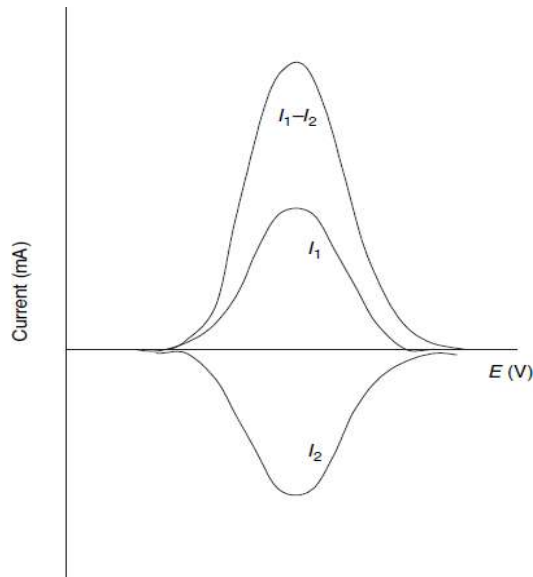


Figure 2.7 voltampérogramme obtenu dans la SWV.

### Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

L'étude des interactions électrode/électrolyte, pour les différents procédés électrochimiques utilisés, met en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux ensembles. Le premier regroupe les méthodes stationnaires, comme la voltampérométrie cyclique et la Voltamétrie à ondes carrées

Ces procédés qui permettent de recueillir des informations attachées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Malgré cela, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. Pour éviter ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la spectroscopie d'impédance électrochimique fait parti. [6] Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancemétriques a été introduite en 1960 par Sluyters[9].

#### Principe :

la technique comporte à imposer à un système électrochimique une tension sinusoïdale  $E$  (ou un courant sinusoïdal  $I$ ) de pulsation  $2\pi f$  et à mesurer le courant résultant  $I$  (ou la tension  $E$ ). Au cours de cette étude, seule la perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert convient ainsi au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence  $f$  du potentiel sinusoïdal.



**Schéma 2.1: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique [7].**

Ce schéma électrique décrit le comportement d'un système électrochimique lorsqu'il est soumis à une perturbation transitoire de l'intensité ou du potentiel, de pulsation  $2\pi f$ , par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté  $Z(2\pi f)$ , qui dépend de la pulsation  $2\pi f$  [7].

à l'instant  $t$ , le signal d'excitation est défini par la valeur du potentiel de l'électrode qui est exprimée en fonction de sa composante stationnaire  $E_0$  et d'un terme sinusoïdal :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)$$

On peut l'écrire aussi en notation complexe :

$\Delta E$  : l'amplitude de tension de la composante alternative

$\omega$  : la pulsation du signal.

Le courant sinusoïdal superposé au courant stationnaire et déphasé d'un angle  $\varphi$  :

$$I(t) = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$$

En générale d'habitude la notation complexe de l'expression du potentiel et du courant est donnée par [10] :

$$E(t) = E_0 + |\Delta E| e^{j\omega t}$$

Avec  $j = \sqrt{-1}$

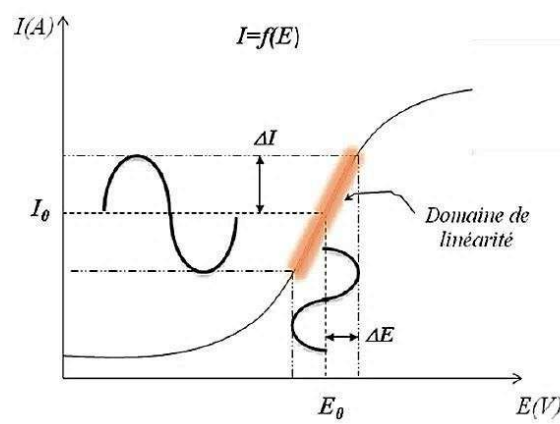
$$I(t) = I_0 + |\Delta I| e^{j(\omega t + \varphi)}$$

L'impédance électrochimique est égale alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie [10].

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t)}{I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)}$$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de distinguer les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence spécifique. Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de haute fréquence, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption....) se manifestent à basse fréquence [11].

Dans la pratique, il s'agit d'appliquer une perturbation sinusoïdale en potentiel de quelques millivolts d'amplitude autour de la tension d'équilibre du système que la fonction  $I = f(E)$  soit linéaire dans le domaine perturbé voir figure 2.4



**Figure 2.8. Principe de l'analyse en petits signaux d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. [8].**

La représentation graphique de la fonction de transfert  $Z(2\pi f)$  est couramment faite en coordonnées cartésiennes, représentant la partie imaginaire  $|Z_{Im}|(2\pi f)$  en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert  $Z_{Re}(2\pi f)$ . Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist voir figure 2.5. L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode de travail. Il existe une analogie entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant notamment des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui rend compte des différentes étapes de la réaction.

En fait en électrochimie il est fréquemment possible de tracer  $Im(Z)$  en fonction de  $Re(Z)$  [13]

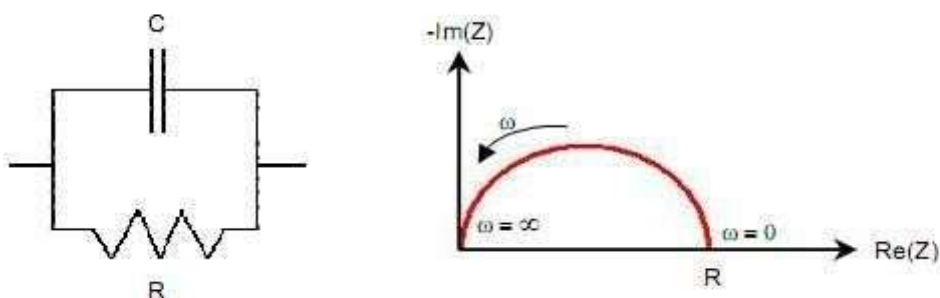


Figure.2.9 : Modèle simple interprétant le diagramme de Nyquist[9].

### Conclusion :

On a 2 genres de techniques d'analyses : stationnaires et transitoires : La voltamétrie (cyclique et a ondes carrées) sont des méthodes stationnaires, tandis que La spectrométrie d'impédance électrochimique est une technique transitoire utilisée surtout pour les systèmes très résistants les seules conditions de l'étude par cette dernière sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La mesure de SIE est difficile dans le cas des systèmes non linéaires donc il faut établir des circuits équivalentes adaptés composés de résistances et condensateurs pour la simplifier.

### Références bibliographiques :

- 1- Tennah Farid, « Conception d'une nouvelle électrode modifiée a base de composite Graphite-Maghnite en vue de la détection des métaux lourds à l'état de traces (plomb et cadmium) », thèse de doctorat, université Sétif 01, 2018. P 23.
- 2- Beddar Madjeda et Ketfi Sara, « Analyse des métaux lourds par absorption atomique et les méthodes électrochimiques impulsionnelles », mémoire de master académique, université de M'sila, 2019.
- 3- Sekli-Belaidi Fadhila, « Fonctionnalisation de surfaces d'électrodes par un film de poly(3,4- éthylènedioxythiophène) PEDOT pour l'élaboration de microcapteur spécifique des acides ascorbique et urique : application à l'étude des propriétés antioxydantes du sérum sanguin », thèse de doctorat, *Université Toulouse III*, 2011. P 44.
- 4- Maxime Gougis, « Développement de capteurs électrochimiques non-enzymatiques pour la gestion du diabète », thèse de Ph.D, Université du Québec, 2014, p 54
- 5- Abdelkader Saila, « Etude des systèmes électrochimiques quasi-réversibles par voltamétrie a balayage linéaire et semi-intégration. application aux comportement de Rhénium et Dysprosium en milieux de sels fondus », thèse de doctorat, université de Annaba, 2010.p 53
- 6- Jean-Baptiste JORCIN, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale :caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu », thèse de Doctorat Institut national polytechnique Toulouse Spécialité : Science et génie des matériaux , 2007.
- 7- Jean-Philippe JASMIN, « Élaboration de capteurs nanostructurés pour la détection de polluants métalliques à l'état de traces », université Paris-Saclay, 2015
- 8- Amani CHROUDA, « Élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes modifiées pour application biocapteurs », thèse de doctorat, Université de Monastir et de l'Université Claude Bernard Lyon 1, 2015. P 78,79.
- 9- Morakchi Karima, « caractérisation par la spectroscopie d'impédance électrochimique de l'électrode en platine modifiée par une membrane polymérique destinée à la détection ionique, thèse de doctorat, université Annaba, 2010. P 21.
- 10- Séverin Larfaillou, « Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide », thèse de doctorat, université Paris-sud et université Paris-Saclay, 2015. P 29.
- 11- Gasmia Youcef et Zabi Abdelouadoud, « Spectroscopie d'impédance électrochimique Etude et Application », mémoire de master, université El Oued, 2017. P 26,27.

**12-** B.TREMILLON, Electrochimie analytique et réactions en solution, T2, MASSON, Paris, 1993.p135.

**13-** Hubert H. Girault, Electrochimie physique et analytique, 2ieme édition, presses polytechniques et universitaires romandes, 2007. P 445.

**14-** Mohamed Dachraoui, Méthodes Electrochimiques d'analyse, 2ieme édition, Centre de publication universitaire, 2005. P 81.

## **Chapitre III**

# **Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine**

### III.1 Introduction :

Dans ce chapitre on a procédé à une étude comparative de plusieurs domaines d'application pour la détection électrochimique de la dopamine.

Pour ce la on a sélectionné six études de recherches et essayer de faire une comparaison qualitative et quantitative en se basant sur une technique d'analyse qui est la voltamétrie cyclique évaluant l'électrode modifiée par des paramètres spécifiques en finissant ce travail par un tableau récapitulatif.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la mise au point d'un capteur électrochimique pour la détection sélective de l'un des plus importants neurotransmetteurs qui est la dopamine. Cette dernière est un neurotransmetteur électroactif, abondant dans le système nerveux central des mammifères, affectant les fonctions comportementales des organismes vivants. Une anomalie dans les concentrations de DA a été liée à plusieurs troubles neurologiques [1]. Il est peu surprenant que la mesure de DA a été l'objet de beaucoup de travaux de recherche récente.

### Dopamine :

La dopamine et ses dérivés appartiennent à la famille des catécholamines. La figure III.1 illustre leur structure moléculaire générale. Les catécholamines sont des molécules ayant un noyau benzénique sur lequel deux groupements hydroxyles adjacents se trouvent en position 3 et 4. Dans le cas de la dopamine et de ses dérivés, la chaîne latérale carbonée est une éthylamine substituée se trouvant en position 1. Lorsqu'on applique un potentiel à l'électrode, la dopamine est oxydée en dopamine-oquinone donneur de deux électrons qui sont détectés comme courant. Au niveau biologique, la dopamine est une neurohormone. Sa fonction hormonale principale est de libérer la prolactine par le lobe antérieur de l'hypophyse [2]. Par contre, sa fonction dans le système nerveux central (SNC) est multiple. C'est un neurotransmetteur inhibiteur qui joue un rôle dans la mémorisation, le comportement, la cognition et la fonction motrice [3].

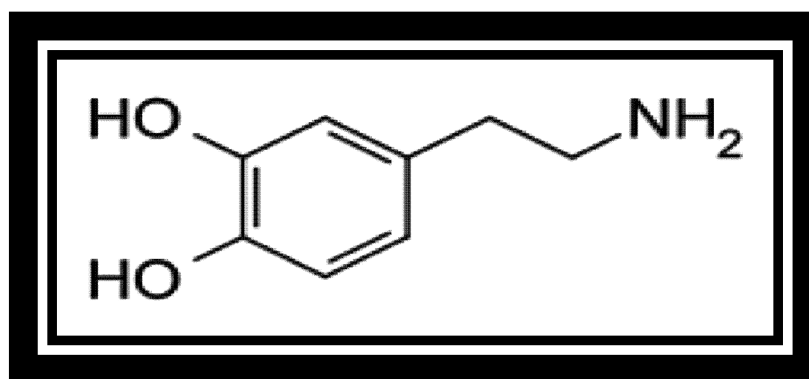


Figure 3.1 : Structure de la molécule de dopamine

Les travaux de recherche sur la dopamine sont principalement concentrés sur son rôle dans la maladie de Parkinson, la schizophrénie, la toxicomanie, et le trouble de l'attention, ainsi que le processus d'apprentissage. La mesure précise des niveaux de libération de la dopamine est cruciale dans l'étude des mécanismes de la maladie.

### **Techniques de détection des neurotransmetteurs :**

Les premières techniques de mesure de la concentration des neurotransmetteurs se sont basées sur des mesures sur un échantillon de tissu prélevé du cerveau. L'avantage de ces techniques d'analyse est la simplicité du système de mesure (non implantable) mais l'information recueillie ne permettait pas d'avoir une image réelle de ce qui se passe dans le cerveau. Une approche plus moderne pour la mesure in vitro de la concentration des neurotransmetteurs implique des microdissections au lieu de l'analyse du tissu cérébral entier. Cependant, après la dissection, le tissu commence à se dégénérer et les résultats peuvent être compromis. Ces techniques susmentionnées n'ont pas été développées pour des mesures dynamiques des changements dans la concentration des neurotransmetteurs en réponse à l'application de stimuli [4]. Les méthodes in vitro peuvent fournir des informations qui ne sont pas facilement disponibles à partir de l'analyse d'échantillons post-mortem parce qu'elles utilisent du tissu qui n'est au mieux qu'une approximation grossière du fluide extracellulaire. Pour obtenir des informations plus précises sur les propriétés des neurotransmetteurs dans des conditions physiologiques, il faut utiliser une méthode in vivo. Les techniques in vivo récentes pour la mesure des concentrations de neurotransmetteurs incluent la technique de microdialyse et les capteurs électrochimiques [5].

## Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine

### III.3. 1 Les techniques « Push-Pull » :

Cette technique se base sur un concept d'injection et d'aspiration d'un échantillon communément. Elle est connue sous le nom de « Push-Pull ». En général, la méthode « Push-Pull » permet de mesurer les concentrations de neurotransmetteurs. Le système expérimental utilisé dans cette méthode se compose de deux tubes concentriques parallèles. La configuration est montrée à la figure III.2.

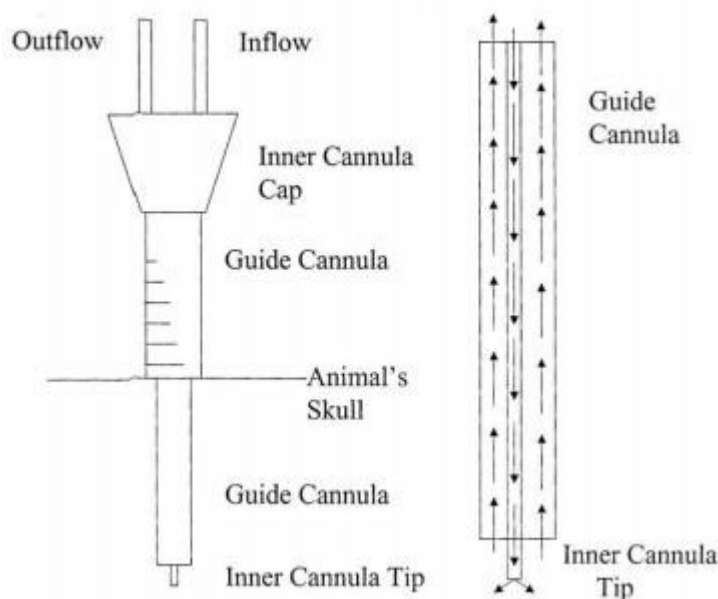


Figure 3.2 : Schéma de la technique « Push-Pull » [6].

Ainsi, une solution de perfusion est forcée vers le bas de l'un des tubes et elle est tirée vers le haut de l'autre tube en utilisant deux pompes synchronisées comme dispositif de

« push-pull ». Lors de la phase d'injection, le fluide entre en contact avec le tissu cérébral profond, les neurotransmetteurs sont trainés avec le liquide injecté. La méthode « PushPull » peut être appliquée aux animaux en mouvement. Bien que la méthode soit conceptuellement simple, son utilisation nécessite une attention particulière aux détails associés à la perfusion elle-même [7]. À titre exemple, l'épaisseur de la canule peut perturber le débit. En outre, le débit d'injection et d'absorption de la solution de perfusion doit être soigneusement ajusté pour atteindre un débit constant. Une fois collectée, la solution de perfusion peut être analysée par n'importe quelle méthode appropriée, ce qui offre un moyen d'échantillonnage en continu in vivo.

### Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine

L'électrophorèse capillaire (EC) est une approche à haute performance pour la séparation rapide des particules, et des molécules dans la solution. Cette technique peut être associée à d'autres méthodes de détection pour une détection multi-analyte. En effet, l'EC, lorsqu'elle est couplée à d'autres techniques, peut être utilisée pour détecter divers neurotransmetteurs dans une solution. L'EC possède de nombreux avantages. En effet, la possibilité de séparations rapides de faible concentration d'échantillons permet une résolution temporelle élevée d'un point de vue détection. Un diagramme d'une manipulation à base d'EC typique est représenté à la figure III.4. Les éléments de base utilisés dans le protocole expérimental sont : une source de tension, un tube capillaire, des électrodes placées aux deux bouts du tube capillaire, un système d'introduction d'échantillon et enfin un détecteur pour quantifier les particules séparées dans la solution. Le principe de cette approche est basé sur un champ électrique induit par l'application d'une tension aux bornes des électrodes. Ce champ électrique force les particules chargées d'analyte dans la solution à migrer le long du tube et les attire vers les électrodes respectives de charge opposée. Ainsi, la solution doit être conductrice pour passer le champ électrique à l'analyte. Les cations chargés positivement se déplacent vers l'électrode chargée négativement (cathode) et de même pour les anions qui sont attirés par l'électrode chargée positivement (anode) [8, 9].

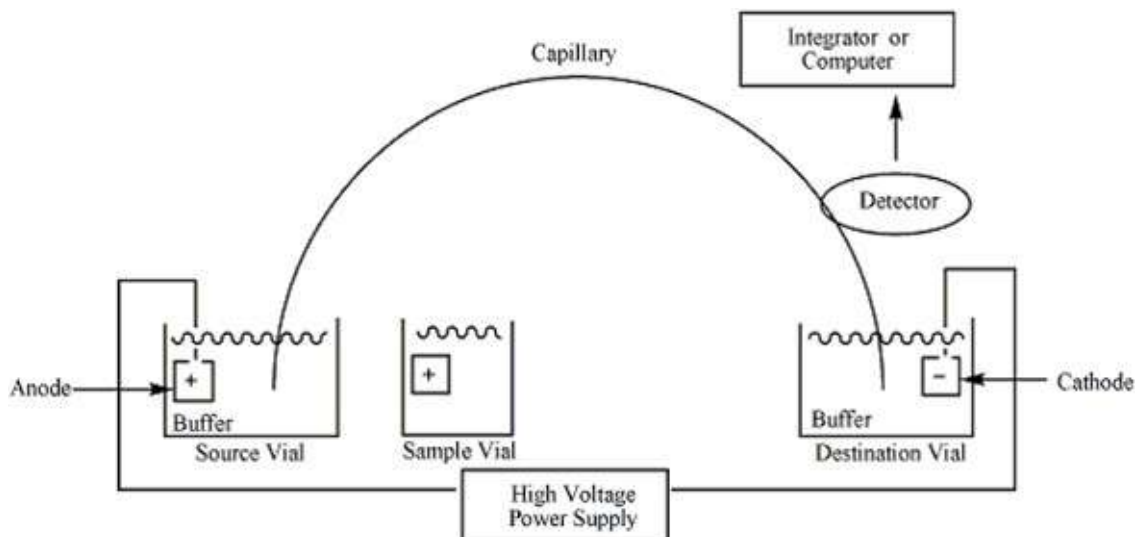


Figure 3.3 : Système d'électrophorèse capillaire typique

### III.3.3 Microdialyse :

La technique de microdialyse, illustrée à la figure 5, se base sur le principe de la diffusion pour collecter des neurotransmetteurs à travers une membrane de dialyse. Les neurotransmetteurs présents dans le liquide extracellulaire du cerveau se rassemblent ensuite dans le fluide de perfusion à la suite d'une diffusion passive tandis que des filtres empêchent les plus grosses molécules telles que les enzymes d'être collectées. L'utilité de la microdialyse est en sa capacité à contrôler sélectivement l'environnement extracellulaire pendant de longues périodes de temps chez les animaux qui sont anesthésiés ou éveillés, tout en fournissant plus d'informations sur l'activité neuronale et le métabolisme que les méthodes post-mortem [5].

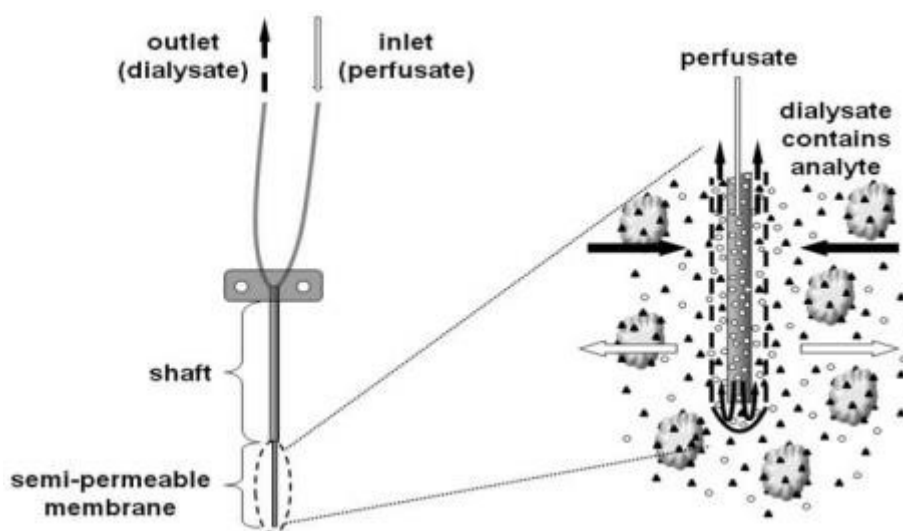


Figure 3.4 : Schéma de la méthode de microdialyse

**III.3.4 Capteur électrochimique** La voltampérométrie est une technique électrochimique de détection qui se base sur le potentiel d'oxydation des espèces chimiques [10]. Cette méthode utilise généralement une WE, une RE et une CE. La WE est placée dans la zone à étudier dans le tissu cérébral. Un potentiel est ensuite appliqué entre la WE et la RE. Le courant résultant qui passe par la WE fournit une mesure de la concentration des espèces électroactives dans la solution. Dans la plupart des expériences électrochimiques in vivo, la tension appliquée n'est pas maintenue à une valeur constante, mais consiste plutôt en une impulsion

### **Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine**

---

(chronoampérométrie), ou en faisant un balayage de tension (voltampérométrie cyclique, CV) ou une combinaison des deux (voltampérométrie impulsionnelle). En particulier, la CV permet d'obtenir des informations sur l'identité chimique du composé oxydé ou réduit, alors que les méthodes impulsionnelles n'offrent pas cette capacité en général (chronoampérométrie). En outre, les différentes méthodes voltampérométriques diffèrent en termes de sensibilité et de résolution temporelle. Ces techniques de détection électrochimique peuvent subir une dérive due à la solution tampon ou nécessiter de longues périodes pour que l'échantillon se stabilise sur le capteur, ce qui limite la fréquence d'analyse. Les biocapteurs électrochimiques pour des mesures *in vivo* permettent de surveiller directement les neurotransmetteurs en temps réel [11]. Ceci dit deux techniques sont

couramment utilisées pour la détection des neurotransmetteurs et qui sont la détection électrochimique et la microdialyse. L'avantage du capteur électrochimique est qu'il peut utiliser de petites électrodes ce qui implique moins de dommages aux tissus et permet la détection chez les animaux en mouvement [10]. Il existe trois types de capteurs électrochimiques : potentiométriques, ampérométriques et conductimétriques. Les capteurs potentiométriques mesurent la variation de la densité de charge à la surface d'une électrode. Les capteurs ampérométriques mesurent les courants générés lorsqu'un échange d'électrons se produit directement ou indirectement entre une électrode et une molécule. Quant aux capteurs conductimétriques, la mesure de l'impédance de la solution permet de mesurer indirectement la concentration. Ces capteurs ne sont donc pas spécifiques aux espèces chimiques. Les capteurs conductimétriques sont appelés ainsi, car ils mesurent la conductance électrique. Une des versions des capteurs électrochimiques le plus couramment utilisée consiste en la mesure ampérométrique qui est illustrée à la figure III.6. Les capteurs ampérométriques sont réalisés en appliquant une différence de tension entre la WE et la RE à un potentiel qui induit un courant généré par le neurotransmetteur.

## Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine

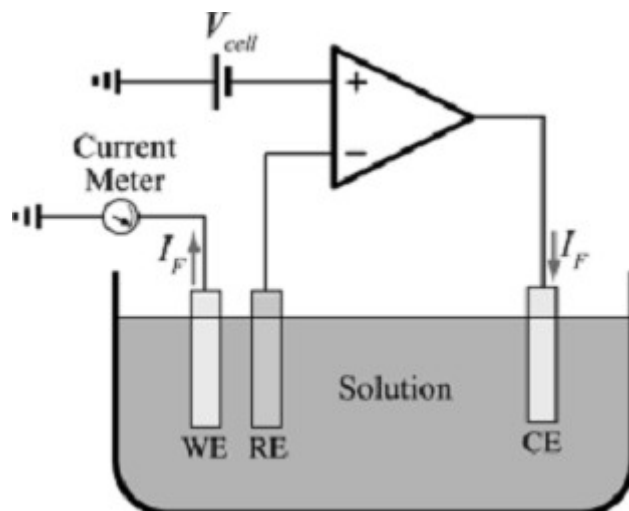


Figure 3.5 : Capteur électrochimique ampérométrique [12]

La figure 7 montre que la différence de potentiel de la WE et de la RE peut augmenter linéairement à un potentiel d'oxydation pour revenir au potentiel initial avec un taux de balayage donné. Lorsque le neurotransmetteur étudié (dopamine) est présent dans la solution, il s'oxyde pendant le balayage croissant de la tension pour former la dopamineoquinone puis se réduit à nouveau à la dopamine pendant le balayage négatif de la tension.

Les réactions oxydation-réduction gouvernent le transfert des électrons entre les molécules et la WE et le courant qui en découle. Comme ce transfert d'électrons est directement proportionnel à la concentration du neurotransmetteur étudié dans la solution, cette méthode permet une lecture précise de la quantité de dopamine présente dans un petit intervalle de temps.

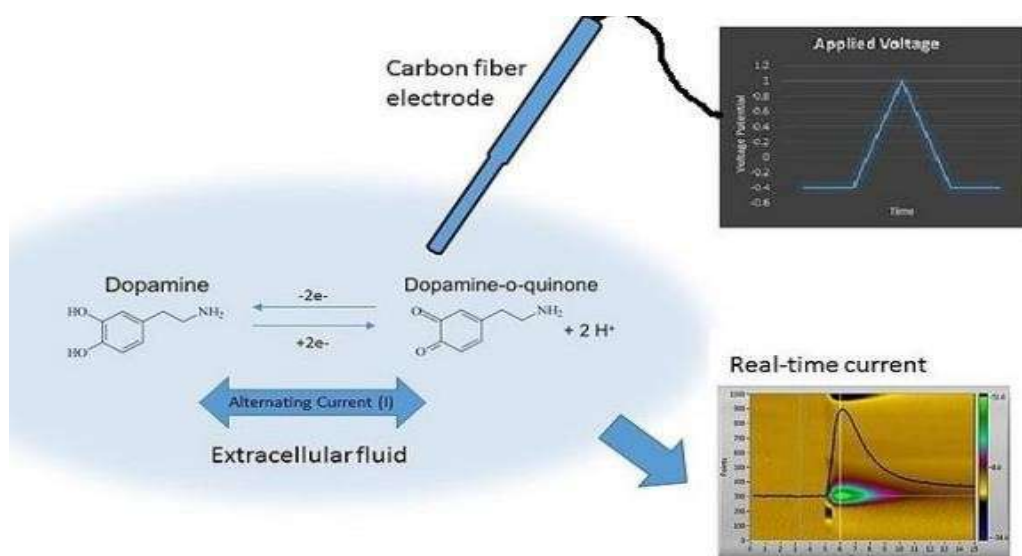


Figure 3.6 : Voltampérométrie en courant d'oxydoréduction

### Stone Paper as a New Substrate to Fabricate Flexible Screen-Printed Electrodes for the Electrochemical Detection of Dopamine:

Les électrodes flexibles sérigraphiées (HP) ont été fabriquées sur un substrat de papier de pierre et modifiées par ampérométrie avec des nanoparticules d'or (HP-AuNPs). Des. Leurs propriétés électrochimiques ont été étudiées par voltamétrie cyclique (CV) et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et les résultats ont indiqué l'effet bénéfique des AuNPs : une résistance de transfert de charge plus faible et un taux de transfert d'électrons hétérogène apparent plus élevé, en comparaison avec l'électrode nue (HP). De plus, l'électrode modifiée résultante a montré une excellente activité électro-catalytique envers la dopamine, étant utilisée avec succès pour la détermination précise de la dopamine dans des échantillons complexes

#### Détection électrochimique de la dopamine (DA) avec des électrodes flexibles HP et HP-AuNPs :

Afin d'étudier l'applicabilité analytique des électrodes HP et HP-AuNPs, elles ont été testées pour la détection de la dopamine dans divers électrolytes. Les mesures électrochimiques (CV et LSV) ont été enregistrées dans une solution saline tamponnée au phosphate (PBS) pH 6, dans une solution d'urine artificielle et une solution commerciale contenant de la dopamine (de Zentiva). Voltammogrammes cycliques enregistrés avec des électrodes HP et HP-AuNPs dans une solution PBS pH 6 contenant 1 mM de dopamine sont représentés sur la figure 3.1. On peut voir qu'il existe des différences majeures entre les signaux générés par les deux électrodes. Dans le cas de l'électrode HP nue, les ondes d'oxydation/réduction sont considérablement plus faibles que celle correspondant à l'électrode HP-AuNPs (pour une bonne comparaison des signaux),

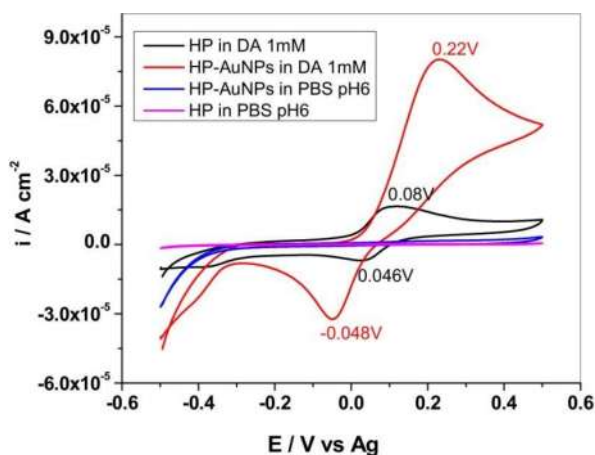


Figure 3.7 Voltammogrammes cycliques enregistrés avec des électrodes flexibles HP et HP-AuNPs en l'absence et en présence de 1 mM de dopamine. Electrolyte de support : pH 6 tamponné au phosphate (PBS) ; taux de balayage 10 mVs-1. [3]

### **Supramolecular Electrochemical Sensor for Dopamine Detection Based on Self-Assembled Mixed Surfactants on Gold Nanoparticles Deposited Graphene Oxide :**

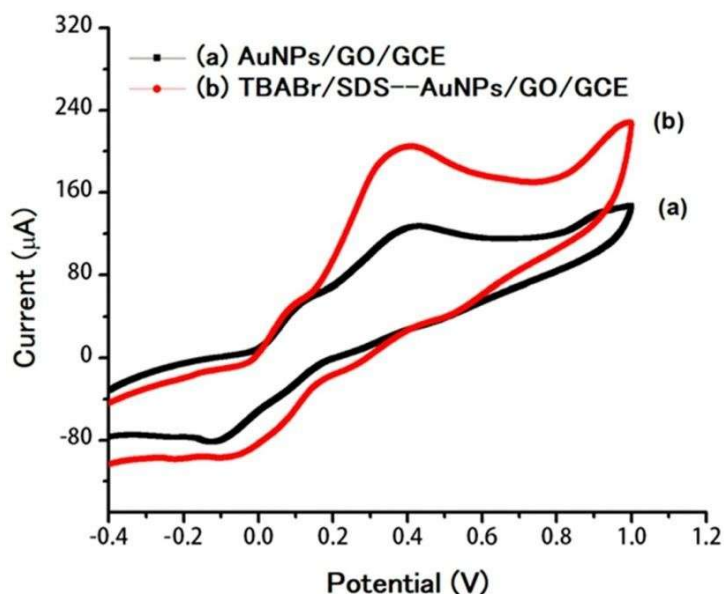
Un nouveau capteur électrochimique supramoléculaire pour la détection hautement sensible de la dopamine (DA) a été fabriqué à partir d'assemblages supramoléculaires de deux tensioactifs mélangés, le bromure de tétra-butyl-ammonium (TBABr) et le dodécyl sulfate de sodium (SDS), sur l'électrodéposition de nanoparticules d'or sur de l'oxyde de graphène modifié sur électrode de carbone vitreux

une excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de l'oxydation du DA. Dans les conditions optimales, la concentration de DA a été obtenue dans la gamme de  $0,02\mu\text{M}$  à  $1,00\mu\text{M}$ , avec une limite de détection de  $0,01\mu\text{M}$  (3s/b). Les résultats ont montré que le TBABr/SDS...AuNPs/GO/GCE présentait d'excellentes performances, une bonne sensibilité et une reproductibilité. De plus, le capteur électrochimique supramoléculaire proposé a été appliqué avec succès pour déterminer la DA dans des échantillons de sérum humain avec des récupérations satisfaisantes (97,26 % à 104,21 %).

### **Comportement électrochimique du DA aux électrodes modifiées en présence d'assemblages supramoléculaires de tensioactifs mixtes :**

La comparaison de sensibilité du capteur électrochimique (AuNPs/GO/GCE) a été testée avec et sans les assemblages supramoléculaires de tensioactifs mixtes du système TBABr/SDS (Figure 4). Il a été clairement vu que le courant de crête de DA était augmenté d'env. 1,8 fois en présence d'assemblages supramoléculaires du système TBABr/SDS (TBABr/SDS...AuNPs/GO/GCE) à  $0,08\text{ mM}$  (Figure 4b) par rapport à l'absence d'assemblages supramoléculaires du système TBABr/SDS (AuNPs/ GO/GCE), comme le montre la figure 4a

le courant d'oxydation du DA était considérablement augmenté en présence d'assemblages supramoléculaires de tensioactifs mixtes du système TBABr/SDS.



**Figure 3.8 Voltammogrammes cycliques de 0,80  $\mu\text{M}$  de DA dans un tampon 0,1 M pH 7,0 pour AuNPs/GO/GCE à une vitesse de balayage de 50 mV/s (a) sans assemblages supramoléculaires de TBABr/SDS et (b) avec 0,08 mM d'assemblages supramoléculaires de TBABr/ SDS. [2]**

### **Bowl-shaped graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites on Au-PCB electrode for electrochemical detection of dopamine :**

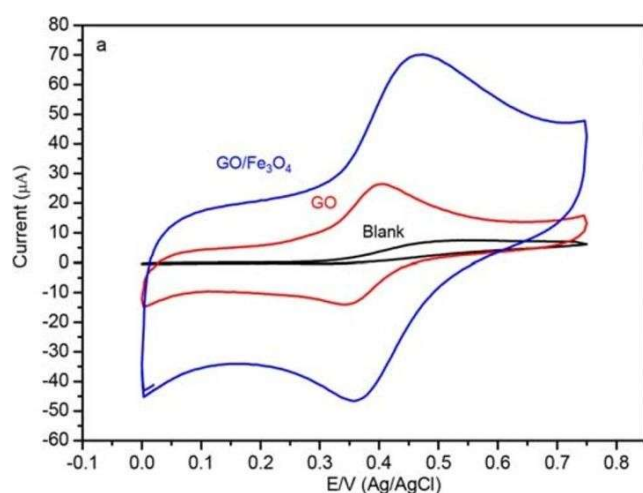
Un nouveau composite GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en forme de bol avec une grande surface spécifique a été préparé par trempe à froid. Remarquablement, les composites GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en forme de bol sur une électrode de carte de circuit imprimé en or (Au-PCB) ont présenté une activité électrochimique élevée vers la détection de la dopamine.

#### **Mesure électrochimique pour la détection de la dopamine :**

La réponse électrochimique de l'électrode Au-PCB vis-à-vis de l'oxydation de la dopamine a été évaluée PAR analyse CV indiquant un processus de transfert d'électrons réversible. L'électrode Au-PCB revêtue de GO présentait un pic d'oxydation à 0,45 V dû à l'oxydation de la dopamine en dopamine-o-quinone et un pic de réduction à 0,37 V dérivé de la réduction de la dopamine-o-quinone en dopamine. Après modification de l'électrode Au-PCB avec des composites GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, la réponse de courant de crête anodique et cathodique était deux fois plus élevée que celle obtenue avec GO, ce qui est attribué à la bonne activité électrocatalytique du composite vis-à-vis de l'oxydation de la dopamine. Le signal de détection amélioré de la dopamine est attribué aux interactions plus fortes de la dopamine

## Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine

avec les composés GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui possèdent une grande surface et des sites actifs abondants, conduisant à un transfert de charge rapide. entre la dopamine et la surface de l'électrode. D'autre part, l'état divalent réducteur de Fe dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été oxydé en Fe (III), qui à son tour a oxydé la dopamine en dopamine-o-quinone, comme illustré sur la Fig.6. Au pH mesuré de 7,4 dans le PBS, la dopamine chargée positivement pénètre facilement et s'accumule dans le GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>be anionique, car les groupes carboxyle de GO sur la surface de l'électrode sont chargés négativement, ce qui entraîne une réponse redox. De plus, l'interaction des composés GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de la dopamine peut être renforcée via les forces d'empilement  $\pi$ - $\pi$  et les interactions électrostatiques dues aux anneaux aromatiques des liaisons GO et H via les groupes fonctionnels de la dopamine



**Figure 3.9** voltamétrie cyclique obtenus pour l'électrode nue Au-PCB et les composites GO, GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modifiés Au-PCB électrode en présence de 100  $\mu$ M de dopamine [5]

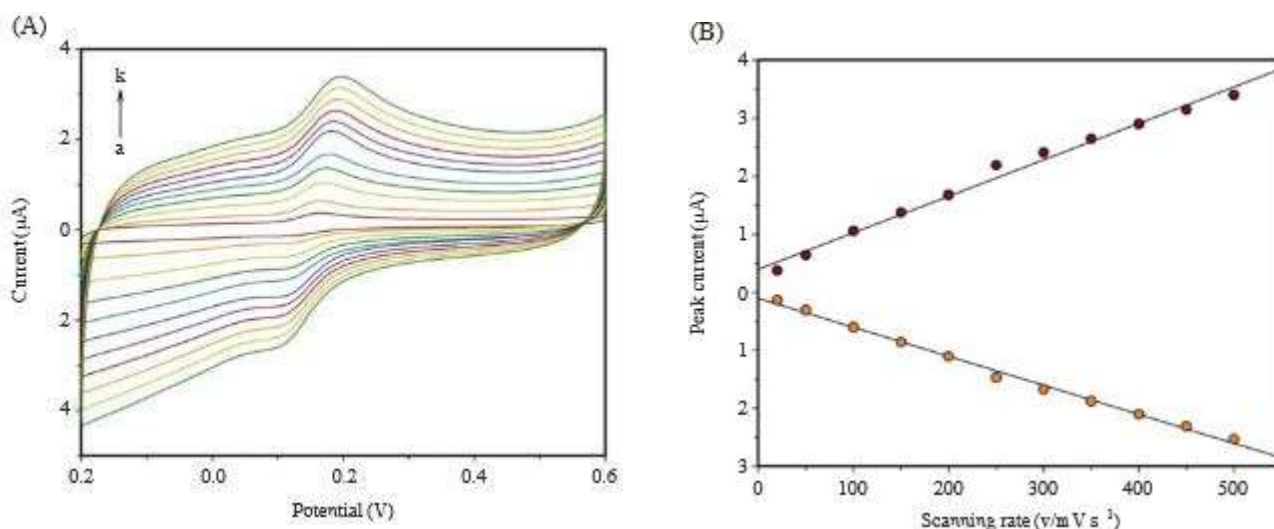
### **Electrochemical detection of dopamine with poly-glutamic acid patterned carbon nanotube electrodes :**

Nous avons détecté sélectivement la dopamine à l'aide de films de nanotubes de carbone à paroi unique à motifs d'acide polyglutamique (PGA-SWCNT). L'acide glutamique a été électropolymérisé sur les surfaces des films SWCNT par balayage de potentiel répété, et les électrodes de capteur résultantes ont été utilisées pour détecter la dopamine en présence d'acide ascorbique et d'acide urique.

## Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine

### III .7.1 Comportements électrocatalytiques de la dopamine sur des électrodes à film PGA-SWCNT :

Pour étudier le comportement électrochimique de la dopamine sur le film PGA-SWCNT, des voltammogrammes cycliques ont été enregistrés à différentes vitesses de balayage (figure 3A). Les pics anodiques et cathodiques augmentaient à mesure que la vitesse de balayage augmentait (a..k). Dans le balayage du potentiel direct, les voltammogrammes cycliques présentaient un pic anodique, qui était lié à l'oxydation de la dopamine en 5,6-indolequinone. Dans le balayage inverse, un pic cathodique était lié à la réduction de la 5,6-indolequinone en dopamine<sup>23</sup>. Une paire de pics réversibles étaient présents à  $E_{pa} = 0,167$  V et  $E_{pc} = 0,112$  V (vs. SCE). La séparation du pic redox  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$  était de 0,055 V, indiquant un système réversible. Le tracé correspondant des courants de crête aux taux de balayage était linéaire de 20 à 500  $mV s^{-1}$ , suggérant que la réaction entre la dopamine et l'électrode à film PGA-SWCNT était une adsorption -réaction contrôlée

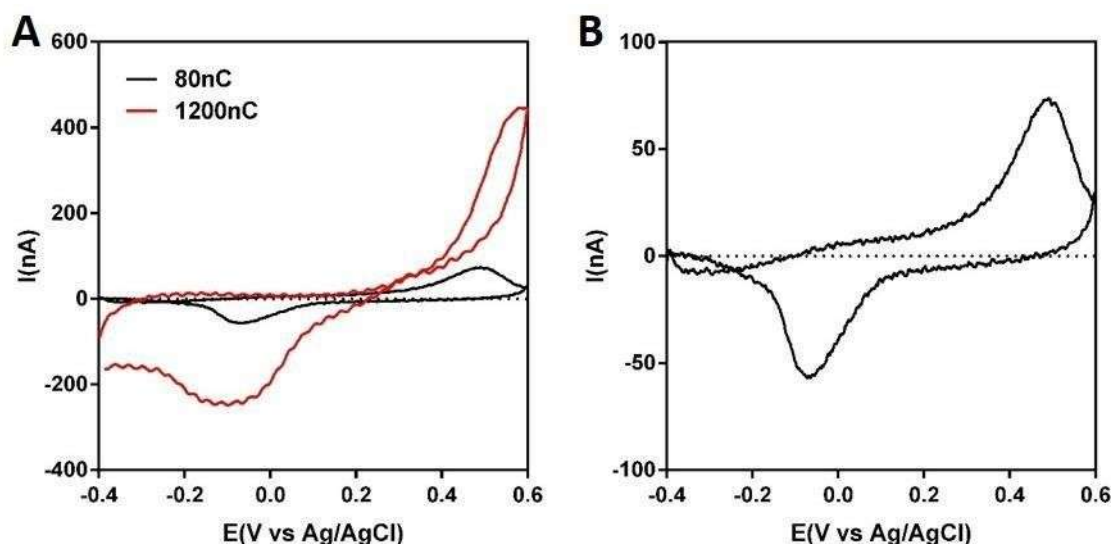


**Figure 3.10 (A) Réponse de voltamétrie cyclique pour l'oxydation de la dopamine (16 M) à l'électrode de film PGA-SWCNT dans un tampon PBS 0,1 M (pH 7,2). Les taux de balayage de a à k étaient de 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 et 500  $mV s^{-1}$ . (B) Tracé du courant de pic avec la racine carrée du taux de balayage. [1]**

### Microélectrodes nanocomposites implantables couplant enregistrement/stimulation neuronale et détection électrochimique de neurotransmetteurs :

#### Électrodétection FSCV de la dopamine sur PEDOT-PSS

La détection de la dopamine a été testée avec les mêmes paramètres, configuration et protocole FSCV, sauf que la concentration et l'UVP ont été fixés à 100 $\mu$ M DA et 0,6V respectivement pour correspondre aux autres travaux publiés Il est important de noter que la dopamine est une molécule très réactive, qui polymérise avec elle-même très rapidement en milieu basique et/ou sous exposition aux UV. Même à pH=7,2 (condition physiologique neutre), une solution concentrée de DA dans du PBS s'assombriera rapidement (environ 20 min pour des concentrations allant de mM)



**Figure 3.11 FSCV electrodetction of DA on PEDOT-PSS microelectrodes. Background subtracted voltammograms of 100 $\mu$ M DA in PBS (pH=7.2) on PEDOT-PSS deposited on gold microelectrodes (20 $\mu$ m-diameter) by chronopotentiometry at 3.14nA with a deposition charge of A) 1200nC (red trace) and 80nC (black trace) and B) 80nC only. [6]**

### Characterization of new molecular self-assembled monolayers on gold electrode by QCM, EIS, SEM and CV techniques: application for electrocatalytic determination of dopamine in the presence of acetaminophen

Dans ce travail, des monocouches moléculaires auto-assemblées (SAM) de 2-(2,3-dihydroxy phényl) benzothiazole (HPB) sur électrode en or sont préparées pour la première fois. La figure 3.6 indique les CV d'une électrode d'or non modifiée (courbe a) et HPB-SAM/Au (courbe b) dans une solution aqueuse tamponnée (pH 7,0) contenant 100  $\mu\text{M}$  de DA. La courbe (c) montre le voltammogramme cyclique obtenu au HPB-SAM/Au en tampon phosphate sans DA. Le CV de DA a démontré une onde irréversible avec  $\Delta E$  de 283,2 mV à l'électrode d'or. Cependant, la comparaison des CV indique que l'électrooxydation du DA peut être catalysée par le couple redox de HPB en tant que médiateur. La comparaison des courbes de a et b sur la figure 6 indique que le courant de crête anodique de l'électrode modifiée a été fortement augmenté en présence de DA. De plus, la surtension de l'oxydation DA a été réduite de 0,4 V à l'électrode nue à 0,22 V à HPB-SAM/Au. Le schéma 1 décrit l'oxydation électrochimique du DA aux électrodes HPB-SAM/Au. figure 3.6

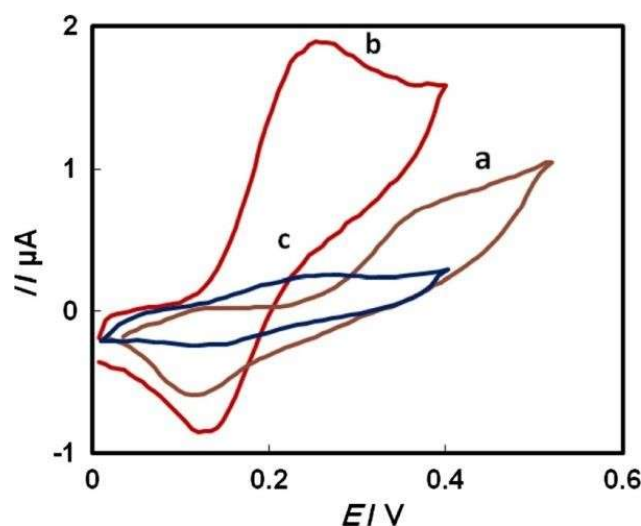


Figure 3.12 Voltammogrammes cycliques obtenus à a, une électrode nue et b, HPB-SAM/Au dans une solution tampon phosphate 0,1 M (pH 7,0) contenant 100  $\mu\text{M}$  DA à une vitesse de balayage de 30  $\text{mV s}^{-1}$ , c le HPB-SAM/Au dans le phosphate tampon sans DA [4]

## **Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine**

On finalise ce chapitre par un tableau récapitulatif montrant chaque étude en précisant ses paramètres d'évaluation : la limite de détection et l'intervalle de linéarité.

<b>Etude de recherche</b>	<b>Electrode modifiée</b>	<b>Technique utilisée</b>	<b>Limite de détection (<math>\mu\text{M}</math>)</b>	<b>Intervalle de linéarité (<math>\mu\text{M}</math>)</b>
<b>1 Stone paper..</b>	<b>HP-AuNPs</b>	<b>Voltamétrie cyclique</b>	<b>0.03</b>	<b>1-1000</b>
<b>2 Supramolecular Electrochemical</b>	<b>TBABr/SDS—AuNPs/GO/PCB</b>	<b>Voltamétrie cyclique</b>	<b>0.010</b>	<b>0.02-1.00</b>
<b>3 Bowl-shaped</b>	<b>GO/Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub>—Au-PCB</b>	<b>Voltamétrie cyclique</b>	<b>0.023</b>	
<b>4 Electrochemical detection</b>	<b>PGA-SWCNT film</b>	<b>Voltamétrie cyclique</b>	<b>0.38</b>	<b>3.3-26.6</b>
<b>5 Microélectrodes nanocomposites</b>	<b>PEDOT-PSS</b>	<b>FSCV- Chronoamperometrie</b>	<b>0.322</b>	
<b>6 Characterization of new molecular</b>	<b>HPB-SAM/Au</b>	<b>Voltamétrie cyclique</b>	<b>0.03</b>	<b>0.1-500</b>

**Tableau 3.1 Limite de détection et intervalle de linéarité pour les six électrodes modifiées correspondantes à chaque étude de recherche.**

### **III. 10 Conclusion :**

La voltamétrie cyclique est l'une des techniques d'électroanalyse les plus importantes et l'une des plus utilisées. Sa force réside dans la simplicité de mise en œuvre et des informations recueillies pour l'étude du procédé redox [7], on voit bien que toutes les études vues ont utilisées la voltamétrie cyclique comme méthode d'analyse à la fois unique ou combinée avec d'autres méthodes, elles se penchent vers la modification d'électrodes d'or par le dépôt de différentes membranes sensibles à la détection de la dopamine.

Le tableau ci-dessus montre clairement que l'étude (Supramolecular electrochemical sensor for dopamine detection) a réalisé la meilleure limite de détection, tandis-que l'étude (Stone paper as a new substrate) a réalisé le meilleur intervalle de limite de détection.

## Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine

---

### Références bibliographiques :

- 1- Bui, M. P. N., Li, C. A., & Seong, G. H. (2012). Electrochemical detection of dopamine with poly-glutamic acid patterned carbon nanotube electrodes. *BioChip Journal*, 6(2), 149-156. P 151
- 2- Uppachai, P., Srijaranai, S., Poosittisak, S., Md Isa, I., & Mukdasai, S. (2020). Supramolecular electrochemical sensor for dopamine detection based on self-assembled mixed surfactants on gold nanoparticles deposited graphene oxide. *Molecules*, 25(11), 2528. P 06
- 3- Varodi, C., Pogacean, F., Gheorghe, M., Mirel, V., Coros, M., Barbu-Tudoran, L., ... & Pruneanu, S. (2020). Stone paper as a new substrate to fabricate flexible screen-printed electrodes for the electrochemical detection of dopamine. *Sensors*, 20(12), 3609. P 07
- 4- Mazloun-Ardakani, M., Dehghani-Firouzabadi, A., Benvidi, A., Mirjalili, B. B. F., & Mirhoseini, M. A. (2015). Characterization of new molecular self-assembled monolayers on gold electrode by QCM, EIS, SEM and CV techniques: application for electrocatalytic determination of dopamine in the presence of acetaminophen. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 12(4), 677-685. P 681
- 5- Zhong, L., Xu, H., Yu, Z., & Yun, K. (2020). Bowl-shaped graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites on Au-PCB electrode for electrochemical detection of dopamine. *Ionics*, 26(8), 4171-4181. P 4177.
- 6- Valentin SAUNIER, « Microélectrodes nanocomposites implantables couplant enregistrement/stimulation neuronale et détection électrochimique de neurotransmetteurs », thèse de doctorat, université Toulouse 3 - Paul Sabatier 2021, p 124
- 7- Céline CHRISTOPHE, « Intégration de microcapteurs électrochimiques en technologies "Silicium et Polymères" pour l'étude du stress oxydant. Application à la biochimie cutanée », thèse de doctorat, université Toulouse III - Paul Sabatier, 1910. P 14
- 8- N. Maouche, M. Guergouri, S. Gam-Derouich, M. Jouini, B. Nessark, M.M. Chehimi, « Molecularly imprinted polypyrrole films :Some Key parameters for electrochemical picomolar detection of dopamine », *Journal of electroanalytical Chemistry* ; 685, **2012**,21-27.
- 9- D.G.Castner, B.D.Ratner, « Biomedical surface science : Foundations to frontiers », *Surface Science* ; 500, **2002**, 28-60.
- 10- M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, N. Wu, « NanostructuredSensors for Detection of Heavy Metals: A Review. », *ACS SustainableChemistry& Engineering* ; 1, **2013**, 713-723.
- 11- W. C. Chang, C. G. Keller, and D. W. Sretavan, "Isolation of neuronal

### **Chapitre III : Recherche documentaire sur les capteurs détectent la dopamine**

---

- substructures and precise neuronal microdissection using a nanocutting device,” *Journal of Neuroscience Methods*, vol. 152, no. 1, pp. 83–90, 2006.
- 12- of Neuroscience Methods, vol. 152, no. 1, pp. 83–90, 2006.
- 13- M. Muller, “Microdialysis,” *British Medical Journal*, vol. 324, no. 7337, pp. 588, 2002.
- 14- Holleran, M. Babbie, and J. S. Erlichman, “Ventilatory effects of impaired glial  
15- function in a brain stem chemoreceptor region in the conscious rat,” *Journal of Applied Physiology*, vol. 90, no. 4, pp. 1539–1547, 2001.
- 16- P. Delahay and G. Mamantov, “Voltammetry at constant current: Review of theoretical principles,” *Analytical Chemistry*, vol. 27, no. 4, pp. 478–483, 1955.
- 17- J. Fedorowski and W. R. LaCourse, “A review of pulsed electrochemical detection  
18- following liquid chromatography and capillary electrophoresis,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 861, pp. 1–11, 2015.
- 19- H. Fang, M. L. Pajski, A. E. Ross, and B. J. Venton, “Quantitation of dopamine, serotonin and adenosine content in a tissue punch from a brain slice using capillary  
20- electrophoresis with fast-scan cyclic voltammetry detection,” *Analytical Methods*, vol. 5, no. 11, pp. 2704–2711, 2013.
- 21- A. Jaquins-Gerstl and A. C. Michael, “Comparison of the brain penetration injury  
22- associated with microdialysis and voltammetry,” *Journal of Neuroscience Methods*, vol. 183, no. 2, pp. 127–135, 2009.
- 23- P. A. Garris, M. Kilpatrick, M. A. Bunin, D. Michael, Q. D. Walker, and R. M.  
24- Wightman, “Dissociation of dopamine release in the nucleus accumbens from intracranial self-stimulation,” *Nature*, vol. 398, no. 6722, pp. 67–69, 1999.
- 25- D. L. Robinson, B. J. Venton, M. L. Heien, and R. M. Wightman, “Detecting  
26- subsecond dopamine release with fast-scan cyclic voltammetry in vivo,” *Clinical Chemistry*, vol. 49, no. 10, pp. 1763–1773, 2003.

# **Conclusion générale**

La détection de la dopamine représente un enjeu pour tous les pays qui visent le traitement des maladies neurodégénératives comme le parkinson et l'alzheimer.

Les recherches scientifiques se concurrencent dans le but d'avoir la meilleure approche d'analyses répondant aux exigences d'une mesure fiable et rapide.

Les capteurs électrochimiques présentent le meilleur choix pour la détection de la dopamine Puisque c'est une molécule électro-active.

La technique de voltamétrie cyclique reste l'une des méthodes les plus utilisées, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique.

La détection de la dopamine demeure toujours un domaine vaste pour la recherche scientifique.

## Résumé :

Les capteurs chimiques sont à la base de la détection de neurotransmetteurs et plus précisément la dopamine. Le constituant principal du capteur qui est l'électrode de travail puisque c'est elle qui capte représente la base de l'enjeu majeur de toutes les recherches scientifiques de cette détection par le dépôt de différentes membranes polymériques sélectives. Les techniques d'analyses permettent d'évaluer les performances analytiques par des paramètres particuliers tels que la Linéarité, la limite de détection et la sensibilité.

**Mots clés :** capteur, dopamine, électrode, membrane polymérique

## الملخص :

الرواقط الكيمياءية هي أساس كشف النواقل العصبية وبشكل أكثر تحديداً الدوبامين المكون الرئيسي للقطب، وهو الرطب الكهربائي العام، حيث أنه هو الذي يؤوم بعملية اللتقاط، يمثل أساس الوضية الرئيسية لجميع الأبحاث العلمية حول هذا الكشف عن طريق ترسيب أغشية بوليمر انتقائية مختلطة. نتيج النوريات التحليلية تؤويم الأداء التحليلي من خلال معالمة محددة مثل الخطية وحد الكشف والحساسية.

**الكلمات المفتاحية:** الالقط، الدوبامين، القطب الكهربائي، الغشاء البوليمري

## Abstract :

Chemical sensors are the basis of the detection of neurotransmitters and more specifically dopamine. The main component of the sensor, which is the working electrode, since it is this which captures represents the basis of the major issue of all scientific research on this detection by the deposition of different selective polymer membranes. Analytical techniques make it possible to evaluate analytical performance by specific parameters such as linearity, limit of detection and sensitivity.

**Keywords:** sensor, dopamine, electrode, polymeric membrane