

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR-KHENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET DE TECHNOLOGIE  
Département de Génie industrielle



جامعة عباس لغرور خنشلة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الهندسة الصناعية

## Mémoire de Master

No. Réf. : ...../...../2017

Domaine : Science et Technique  
Filière : Génie des procédés  
Spécialité : Génie des procédés/ environnement

Réalisé par :

Melle : Boucherit Besma/Melle : Nedjah Nassima

Thème

**Elaboration d'un nouveau capteur  
électrochimique de carbone vitreux  
modifiée par une membrane polymérique à  
base de Bis [(benzo-15-crown-5)-4-ylmethyl]  
pimelate pour la détection du potassium**

*Soutenu le 01/07/2017 devant la commission d'examen composée de :*

Pr.	Messaoud Benounis	Directeur du Mémoire
Pr.	Beicha Abdellah	Examineur
Dr.	Mecheri Nassira	Examineur

### Je dédie ce travail à ...

Toute ma famille et particulièrement à **mes parents** que dieu lui prêtent longue vie,  
Vous vous êtes dépensés pour moi sans compter en reconnaissance de tous les sacrifices consentis  
par tous

Et chacun pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie avec toute ma tendresse.

À la mémoire de mes grands-mères **FADHA, FATMA** et mes grands-pères **SALAH**

Et **Mohamed**.

À mes chères sœurs, **HIBA, ILHAM, SELMA, lilia M**

À tous mes **ONCLES, TANTES, COUSINES, COUSINS** et leurs familles.

À mon binôme **NASSIMA.N** et sa famille pour son soutien et la patience dont elle a fait preuve  
durant toute cette période qu'a duré la réalisation de ce travail.

À mon amie **FATIMA.B** et sa famille pour ses encouragements et son soutien.

À ma chère camarade **IMANE.K** pour ses encouragements et ses aides.

À mes amies **SAMIRA.L, HOUDA.B, ASSIA.A, LEILA, K**

À mes camarades de la promotion et tous ceux de la faculté des sciences et techniques et de  
l'Université d'**ABBES LAGHROR KHENCHELA**.

**À TUS CEUX QUI ONT M'AIDÉ DE PRÈS OU DE LOIN.**

## Dédicaces

### Je dédie ce travail à ...

*DIEU : Le tout puissant, le très miséricordieux de m'avoir donnée la force nécessaire et la chance de mener ce travail à terme Et à Son Prophète MOHAMED (paix et salut sur lui).*

*À mon cher père : Nedjah Ahmed*

*que dieu est pitié de Son âme et L'accueil dans son vaste paradis*

*À ma très chère mère*

*J'ai du mal à trouver les mots nécessaires pour parler de toi.*

*Ce travail est le fruit de tes nombreux sacrifices, de tes multiples souffrances pour mon éducation mais aussi un fruit de tes bénédictions.*

*Maman je te dois tout dans cette vie, trouve ici tout l'amour*

*Et l'admiration que j'ai pour toi.*

*Mes sœurs : fareal, wiam*

*Et Ma princesse : Rawan al batoul ET Mon prince : Ahmed*

*À mes très chères frères : Fatah, Mohamed Lamine et Karim*

*Pour mes oncles : Toufik, Abd el Aziz, Rachid, Lawa*

*Laid, Abd El Hamide.*

*Aussi je dédie ce dédie a mon très cher oncle : Rabeih*

*Aussi je dédie ce travail au tous qui a me donné de l'aide : prof lilia, Dr Selma, Dr Souad, Dr khamis.*

*À ma très chère amie BESMA. B : Pour tout le respect et l'amour que j'éprouve pour ta personne. J'implore Dieu qu'il t'apporte santé et bonheur*

*Et t'aide à réaliser tous tes souhaits.*

*A mes très chères amies :*

*Sara, Hanane, Aabir, Hadjer, walida, Hamza*

*À toute ma promotion 2016-2017 : Faculté des Sciences et techniques*

*Département de génie industriel*

**A TOUS CEUX QUI ONT CONTRIBUE A L'ELABORATION DE CE TRAVAIL**

**Nassima**

---

## *Remerciements*

---

### *Remerciement*

*Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux,*

*Qui nous a données la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur **Mr : Messaoud Benounis***

*Et nous voulons lui dire que vous êtes notre idéal*

*Ses précieux conseils et son aide durant toute la période du travail.*

*Nous tenons à remercier sincèrement **Mlle : Bourouba Lilia** qui s'est toujours montré à l'écoute et*

*très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, pour l'inspiration, l'aide et le temps*

*qu'il a bien voulu nous consacrer pour répondre à nos questions.*

*Nos remerciements s'étendent également à tous nos enseignants durant les années des études et*

*particulièrement **Dr : LILIA.B** ses conseils qu'elle nous a prodigués*

*Et nous voulons lui dire que vous êtes notre idéale.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé*

*De près ou de loin à la réalisation de ce travail*

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	XV
<i>Chapitre 01</i> .....	<i>1</i>
GENERALITES SUR LES CAPTEURS CHIMIQUES .....	1
1.1. Introduction .....	1
1.2. Généralités sur les capteurs.....	1
1.2.1. Définition .....	1
1.2.2. Les constitution d'un capteur chimique .....	2
1.3. Principe de fonctionnement d'un capteur chimique : .....	3
1.4. Performances types des capteurs chimiques.....	4
1.5. Les grandeur d'influence.....	5
1.6. Le rôle d'un capteur .....	6
1.7. Classification des capteurs chimiques .....	6
1.7.1. Capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solution.....	6
1.7.2 .Les capteurs de composition gazeuse.....	9
1.8. Les biocapteurs.....	10
1.8.1 Le principe de biocapteurs.....	11
1.9. Les avantages et inconvénient.....	11
1.9.1. Avantages .....	11
1.9.2 .Inconvénients.....	11
1.10 .Domaines d'application des capteurs chimiques.....	12
1.10.1. Services médicaux.....	12
1.10.2. Domaine pharmaceutique.....	12
1.10.3. Industrie agro-alimentaire .....	13
1.10.4. Contrôle environnemental.....	13
1.11. Les capteurs chimiques et la membrane.....	13
1.11.1. La membrane.....	13
1.11.2. Rôle des membranes .....	13
1.12. Généralité sur les métaux alcalins et alcalino-terreux.....	15
1.12.1. Les métaux alcalins .....	15
1.12.2. Les métaux alcalino-terreux.....	16
1.13.Conclusion.....	17

---

<i>Chapitre 02</i> .....	18
<b>TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES</b> .....	18
2.1. Introduction .....	18
2. 2. Techniques d’analyses électrochimiques (Voltampérométrie cyclique VC).....	18
2.2.1. Principe .....	19
2.2.2. Avantages de la voltampérométrie.....	20
2.3. Techniques d’analyses électrochimiques (Spectroscopie d’impédance SIE) .....	20
2.3.2. Avantages de la Spectroscopie d’impédance .....	23
2.5. Conclusion .....	26
 <i>Chapitre 03</i> .....	 27
<b>DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX</b> .....	27
3.1. Introduction .....	27
3.2. Cadre d’étude.....	27
3.3. Appareillage et dispositifs expérimentaux .....	28
3.3.1. Montage expérimental.....	27
3.3.2. Dispositif et Produits utilisé .....	30
3.3.3. Produits chimiques utilisés.....	34
3.3.4. Le matériel:.....	38
3.3.5. Préparation de la membrane.....	39
3.3.8. Préparation des échantillons.....	41
3.3.10. Conclusion .....	50
<b>CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES</b> .....	51

## Liste des figures

Figure 1.1. Principe d'un capteur.....	1
Figure 1.2. Les constituants d'un capteur chimique .....	2
Figure 1.3. Principe de fonctionnement d'un capteur chimique.....	3
Figure 1.4. Courbe étalonnage d'un capteur.....	5
Figure 1.5. Les grandeurs d'influence.....	5
Figure 1.6. Principe de mesure potentiométrique.....	8
Figure 1.7. Principe d'un capteur ampérométrique.....	8
Figure 1.8. Schéma de principe des mesures Conductimétriques transfert d'électron, migration d'ion.....	9
Figure 1.9. Structure d'un système à fibre optique.....	10
Figure 1.10. Le principe d'un biocapteur.....	11
Figure 2.1. Voltampérométrie cyclique (a). Forme du potentiel imposé $E = f(t)$ , (b). Réponse en courant $I = f(E)$ .....	19
Figure 2.2. L'allure de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.....	20
Figure 2.3. Schéma de principe d'un montage à trois électrodes.....	21
Figure 2.4. Le circuit équivalent de Randles.....	22
Figure 2.5. Courbe de Nyquist pour un circuit de Randles.....	23
Figure 2.6. Voltagramme à onde carrée.....	25
Figure 3.1. Le laboratoire de capteurs instrumentations et procède (LCIP).....	27
Figure 3.2. Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques.....	28
Figure 3.3. Structure du carbone vitreux.....	29
Figure 3.4. Potentiostat/galvanostat.....	31
Figure 3.5. Cellule électrochimique.....	31

---

Figure 3.6. Electrode de travail.....	32
Figure 3.7. La contre électrode.....	33
Figure 3.8. Electrode de référence.....	33
Figure 3.9. Micro-ordinateur.....	34
Figure 3.10. Chlorure de potassium KCL.....	34
Figure 3.11. Le polychlorure de vinyle.....	36
Figure 3.12. Tétrahydrofurane.....	36
Figure 3.13. Bis (2-ethylhexyl).....	37
Figure 3.14.structure de DOS.....	37
Figure 3.15. Potassium ionophore II.....	37
Figure 3.16. Structure de potassium ionophore II.....	37
Figure 3.17. Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate .....	38
Figure 3.18. Structure de $KT_pCIPB$ .....	38
Figure 3.19. Membrane polymérique .....	40
Figure 3.20. Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode de carbone vitreux.....	40
Figure 3.21. Dilution de chlorure de potassium.....	41
Figure 3.22.Voltammogramme de la SWV de l'électrode de carbone vitreux nue et l'électrode modifiée avec potassium ionophore II dans une solution tampon à pH =10.....	42
Figure 3.23.Voltammogramme de la SWV après l'incubation de $K^+$ à différentes concentrations dans la solution tampon à PH=10.....	43
Figure 3.24. Courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations de potassium sur une électrode de carbone vitreux.....	44
Figure 3.25. Voltammogramme de la SWV après l'incubation de $Mg^{+2}$ à différentes concentrations dans la solution tampon à PH=10.....	45
Figure 3.26. Courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations de magnésium sur une électrode de carbone vitreux.....	46
Figure 3.27. La représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des Voltammogramme de la SWV des solutions tamponné standard de calcium .....	47

Figure 3.28. Courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations de calcium sur une électrode de carbone vitreux .....	48
Figure 3.29. Courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour les trois ions métalliques.....	49

---

## *Liste des tableaux*

---

Tableau 1.1. Capteurs chimiques et biochimiques destiné au secteur de santé .....	12
Tableau 3.1. La représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des Voltammogramme de la SWV des solutions tamponné standard de potassium.....	43
Tableau 3.2. La représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des Voltammogramme de la SWV des solutions tamponné standard de magnésium.....	46
Tableau 3.3. La représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des Voltammogramme de la SWV des solutions tamponné standard de calcium.....	47
Tableau 3.4. Sensibilité et limite de détection de l'électrode modifiée vis-à-vis des différents ions analysés.....	49

---

## *Listes des Acronymes et Symboles*

---

### Acronymes

<b>LCIP</b>	Laboratoire de capteurs, Instrumentations et procédés.
<b>SIE</b>	La spectroscopie d'impédance électrochimique.
<b>PVC</b>	Polyvinyle chlorure.
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane.
<b>DOS</b>	Bis (2-ethylhexyl).
<b>VC</b>	Voltamétrie cyclique.
<b>SWV</b>	Square Wave Voltammetry.
<b>CV</b>	Carbone vitreux.
<b>ENH</b>	Electrode normale à hydrogène.
<b>ECS</b>	Electrode de référence au calomel.
<b>ET</b>	Electrode de Travail.
<b>ER</b>	Electrode de Référence.
<b>KT<sub>P</sub>CIPB</b>	Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate.
<b>LOD</b>	Limited of detection.

## Symboles

$E_{eq}$	potentiel standard de la réaction.
$E$	potentiel expérimental mesure.
$R$	constante des gaz parfaits.
$T$	Température.
$F$	constantes de Faraday.
$a_{ox}$	l'activité de la forme oxydée de l'analyte.
$a_{red}$	l'activité de la forme réduite de l'analyte.
$C_{ox}$	les concentrations des espèces Ox en solution.
$C_{red}$	les concentrations des espèces red en solution.
$G$	La conductance.
$K$	La conductance spécifique du corps.
$I_{pc}$	courant des pics cathodiques.
$I_{pa}$	courant de pic anodique.
$E_{pa}$	potentiel de pic anodique.
$E_{pc}$	potentiel de pic anodique et cathodique.
$C_d$	la capacitance de la double couche.
$R_s$	la résistance ohmique de la solution d'électrolyte.
$R_{tc}$	la résistance de transfert de charge.
$Z'$	Impédance réelle.
$Z''$	Impédance imaginaire.





# INTRODUCTION GENERALE

---

Ces dernières années, Les capteurs chimiques devraient jouer un rôle essentiel dans l'environnement pour le suivi (à la fois intérieur et extérieur) et le contrôle de l'environnement (air, eau), pour une meilleure qualité de vie.

Les capteurs chimiques sont en perpétuel développement sustenté par le besoin de détection des molécules chimiques et biologiques, avec pour objectif principal toujours d'améliorer la sensibilité, la sélectivité, la réversibilité. Les domaines d'applications sont de plus en plus nombreux : l'industrie pour le contrôle et l'analyse de fuites ou le suivi de procédés, l'environnement pour contrôler les éventuelles dérapages industriels (polluants, pesticides) et la pollution générée par les activités humaines en générale ou encore la médecine pour des analyses biologiques, détection de la présence de virus et de bactéries caractérisation de brins d'ADN, La liste n'est évidemment pas exhaustive, nous pourrions citer aussi la sécurité pour la détection des agents chimiques et biologiques (toxines et bactéries), l'agroalimentaire, la recherche fondamentale, l'application domestique.

Les capteurs chimiques peuvent être fonctionnalisés sur mesure à l'aide de nouveaux ionophores sélectifs, afin de viser des cibles spécifiques tel que les métaux alcalins ou Les métaux alcalino-terreux et de répondre ainsi aux besoins des industries de l'environnement, de la santé ou de l'alimentation.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire de recherche (Laboratoire de capteurs, Instrumentations et procédés) LCIP.

Au cours de ce travail, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à l'approche électrochimique.

L'objectif de notre travail pour la réalisation d'un capteur électrochimique à base de carbone vitreux modifiée par le dépôt de membrane polymérique incorporant **le Bis [(benzo-15-crown-5)-4-ylmethyl] pimelate** comme ionophore destinée à la détection de potassium, ions  $K^+$  et sa caractérisation par les méthodes électrochimiques transitoires (polymère électro-conducteur) comme l'élément sensible. Le dispositif élaboré nous permet de suivre la détection du potassium et la compréhension et de l'identification des mécanismes réactionnels se produisant à l'interface électrode/électrolyte.

Le mémoire est organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre présente des généralités sur les capteurs et particulièrement sur les capteurs

---

électrochimiques. Ensuite, nous avons mentionné le principe de l'électrochimie.

Dans le deuxième chapitre de ce mémoire, on s'intéresse des différentes techniques expérimentales utilisées pour le développement des différents capteurs : les techniques électrochimiques (la spectroscopie d'impédance (EIS) et la Voltamétrie cyclique, Voltamétrie à onde carré).

Le troisième chapitre est rassemble les différents protocoles expérimentaux et détaille les développements techniques utilisés dans le cadre de ce mémoire.

Nous finirons bien entendu ce manuscrit par une conclusion générale.



# Chapitre 01

## GENERALITES SUR LES CAPTEURS CHIMIQUES

---

### 1.1. Introduction

Ces dernières années, la demande en méthode de détection d'espèce chimique et de mesure de leur concentration a considérablement augmenté. Cet intérêt est essentiellement dû aux considérations environnementales, de sécurité, de contrôle de procédé.

Dans le domaine de la détection des espèces chimiques ou biologiques, il convient de distinguer les analyseurs (instruments classiques d'analyse) qui sont généralement complexes, coûteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre.

### 1.2. Généralités sur les capteurs

#### 1.2.1. Définition

Un capteur est un élément sensible à une grandeur physique ou chimique et susceptible de la transformer en une grandeur exploitable. La grandeur à mesurer ou mesurande constitue le signal d'entrée du capteur. Celui-ci le transforme ensuite par exemple en une caractéristique électrique ou une réponse du capteur qui constitue le signal de sortie. [1]

Un capteur est aussi un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... (Mesurande) en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant. [2]



Figure 1.1. Principe d'un capteur

On peut aussi dire que les capteurs chimiques sont des dispositifs analytiques miniaturisés qui peuvent fournir des informations en temps réel et en ligne sur la présence de composés ou d'ions spécifiques dans des échantillons complexes.

Habituellement, un processus de reconnaissance d'analyte a lieu suivi par la conversion d'information chimique en un signal électrique ou optique. [3]

### 1.2.2. Les constitution d'un capteur chimique

Les parties constitutives d'un capteur chimique sont les suivantes : [4]

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

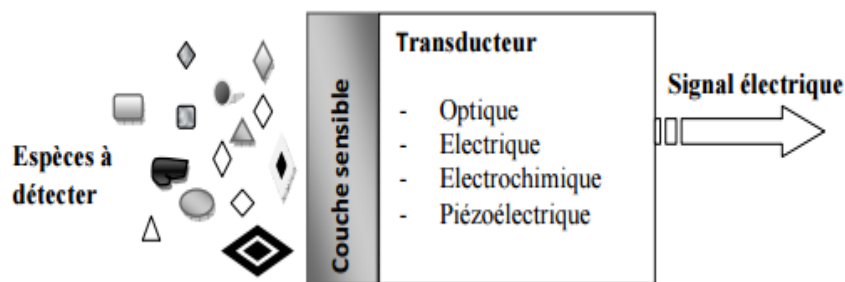


Figure 1.2. Les constituants d'un capteur chimique

#### 1.2.2.1. Récepteur (couche sensible)

Caractériser par un matériau qui peut être de nature organique, inorganique. Cette couche est la partie essentielle du capteur, elle présente des propriétés physico-chimiques particulières (conductivité, absorbance, fluorescence ...) qui sont modifiées en présence des espèces à détecter de façon plus ou moins réversible et sélective. [5]

#### 1.2.2.2. Transducteur

Est l'élément physique qui sert à exploiter la modification chimique issue d'une interaction entre l'espèce à détecter et le récepteur (couche sensible) pour la transformer en un signal électrique sensible et facilement exploitable. [6]

### 1.2.2.3. Module électronique de conditionnement

Selon le cas, les fonctions suivantes : [7]

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

### 1.3. Principe de fonctionnement d'un capteur chimique :

Le principe de fonctionnement d'un capteur chimique est basé sur le système de reconnaissance moléculaire et en général basé sur une interaction chimique ou une réaction spécifique entre l'espèce à détecter et la couche sensible. Cette interaction est ensuite traduite par l'intermédiaire d'un transducteur en un signal physique mesurable (optique, électriques, piézoélectrique ....) proportionnel a la concentration des espèces à détecter. [8]

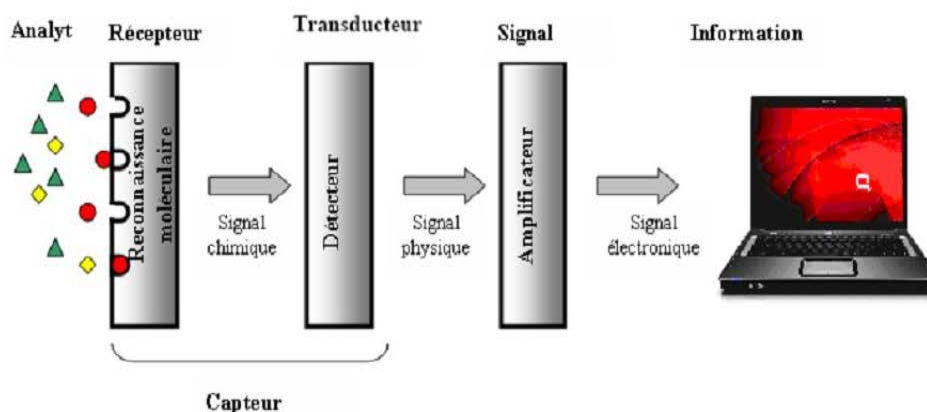


Figure 1.3. Principe de fonctionnement d'un capteur chimique

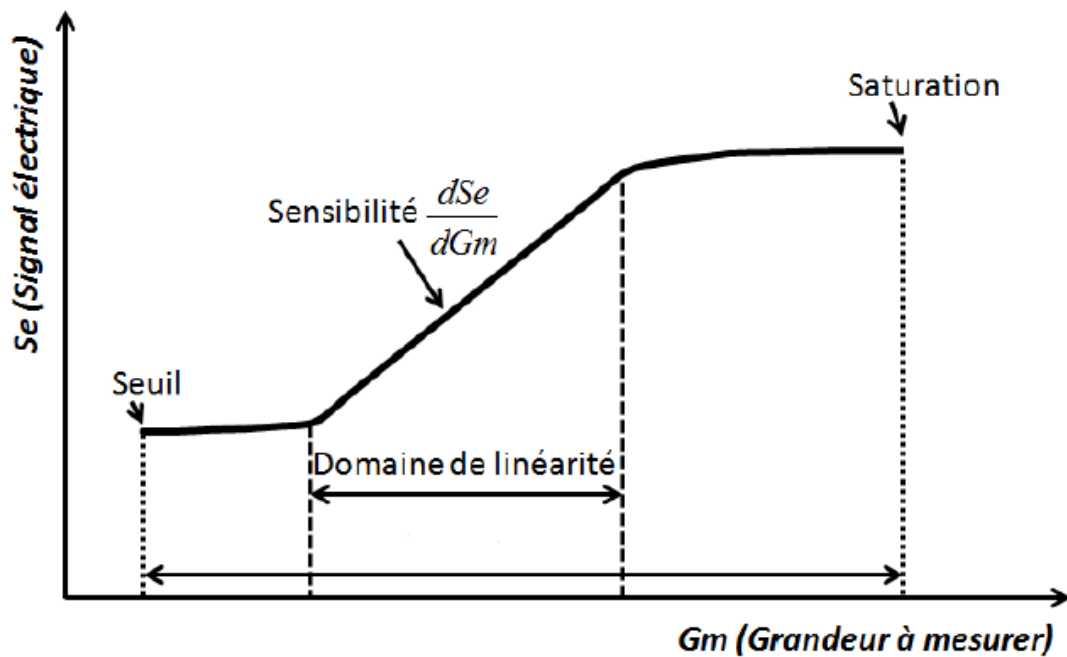
### 1.4. Performances types des capteurs chimiques

Les performances des capteurs sont caractérisées par différents paramètres. Les principaux sont les suivants :

- **La sensibilité** : lien entre les variations de signal du capteur et la concentration en espèce cible [9]. (Il s'agit donc du rapport entre la variation élémentaire de grandeur de sortie fournie par le capteur et la variation élémentaire de la grandeur mesurer. La sensibilité est exprimée en Siemens (ou Ohm-1) par ppm. [10]

$$S = \frac{\Delta s}{\Delta m} \quad (1.1)$$

- **Domaine de linéarité** :  
Dans ce domaine de linéarité, la variation de la grandeur de sortie est proportionnelle à la variation du mesurande. [11]
- **La limite de détection** : La concentration minimale détectable en espèce cible.
- **Le temps de réponse** : Est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre 90% de la valeur maximale.
- **La sélectivité** : Elle correspond à l'aptitude du capteur à détecter sélectivement l'espèce cible à l'exclusion de toute autre.
- **Reproductibilité** : Elle indique l'aptitude de plusieurs capteurs identiques à reproduire le même signal de sortie lorsque ces derniers sont soumis à la même grandeur physico-chimique à mesurer.
- **Répétabilité**: Elle indique l'aptitude du capteur à reproduire le même signal de sortie lorsque ce dernier est soumis à la même grandeur physico-chimique.
- **Le seuil** : Il correspond à la concentration minimale détectable par le capteur obtenue à partir du montage expérimental. [12]

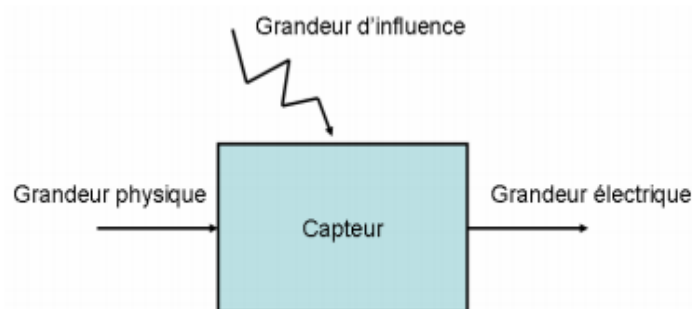


**Figure 1.4.** Courbe étalonnage d'un capteur

### 1.5. Les grandeur 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. Citons en particulier : [13]

- La température.
- La pression.
- L'humidité.
- La tension d'alimentation.



**Figure 1.5.** Les grandeurs d'influence

## 1.6. Le rôle d'un capteur

Parmi les informations de toutes natures issues de notre environnement, on distingue les grandeurs physiques associées à des événements climatiques, géométriques ou encore lumineux ou temporels. Le rôle du capteur est de rendre exploitable ces différentes grandeurs physiques en vue de leur traitement ultérieur. [14]

- Mesure de position, de déplacement ou de niveau : indique la position courante d'un objet animé d'un mouvement de rotation ou de translation.
- Mesure d'accélération, de vibrations ou de chocs.
- Mesure de débit, de force, de couples, de pressions.
- Mesure de température, d'humidité.

## 1.7. Classification des capteurs chimiques

Les capteurs chimiques sont classés en trois catégories:

- Capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solution.
- Capteurs de composition gazeuse.
- Capteurs chimiques par voie optique.

### 1.7.1. Capteurs d'espèces ioniques ou moléculaires en solution

Ces capteurs permettent la détection en continu des espèces ioniques en milieu liquide. La plupart sont basés sur des méthodes de détection électrochimiques, ces capteurs sont classés en trois catégories suivant le mode de détection : potentiométrique, ampérométrique et conductimétrique.

#### *a. Les capteurs Potentiométriques*

Le principe de ce type de capteur électrochimique repose sur la mesure de l'accumulation de charges électriques à la surface d'une électrode. Pratiquement, cela se traduit par une détermination de la différence de potentiel qui s'établit entre une électrode de référence, dont le potentiel est constant et l'électrode indicatrice.

L'électrode indicatrice développe un potentiel variable proportionnel à l'activité ou la concentration d'un analyte spécifique dans solution. Dans ce type de système, un équilibre local est établi à la surface du capteur et conduit à la génération d'un potentiel proportionnel de la concentration (activité) de l'échantillon selon la loi de Nernst. [15]

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left( \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \right) \quad (1.2)$$

**Avec :**

**$E$**  : potentiel expérimental mesure(V)

**$E_{eq}$**  : potentiel standard de la réaction (V).

**$n$**  : le nombre d'électrons transférés lors de la réaction (sans unité).

**$R$**  : constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

**$T$**  : température (en kelvin « K »).

**$F$**  : constante de Faraday ( $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ).

**$a_{ox}$**  : est l'activité de la forme oxydée de l'analyte (sans unité).

**$a_{red}$**  : est l'activité de la forme réduite de l'analyte (sans unité).

En considérant que la force ionique de la solution reste inchangée au cours de l'expérience et que les composés se comportent idéalement en solution, on peut alors faire intervenir les concentrations des espèces électroactives en solution ( $C^{sol} Ox$  et  $C^{sol} red$ ) et non plus les activités.

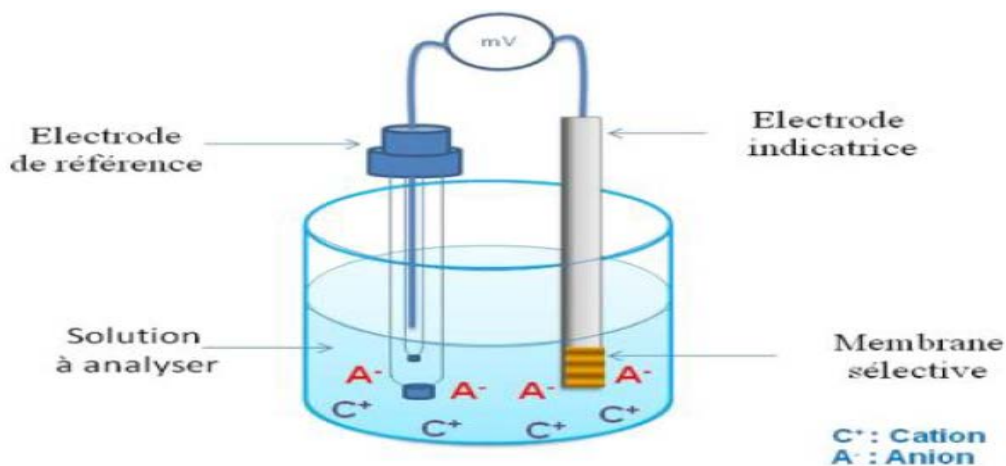
L'équation (1.3) devient alors :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left( \frac{C_{Ox}}{C_{Red}} \right) \quad (1.3)$$

**$C_{ox}$  et  $C_{red}$**  : les concentrations des espèces Ox et Red en solution. La relation de Nernst, à 25°C

S'écrit alors :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \left( \frac{[ox]}{[Red]} \right) \quad (1.4)$$

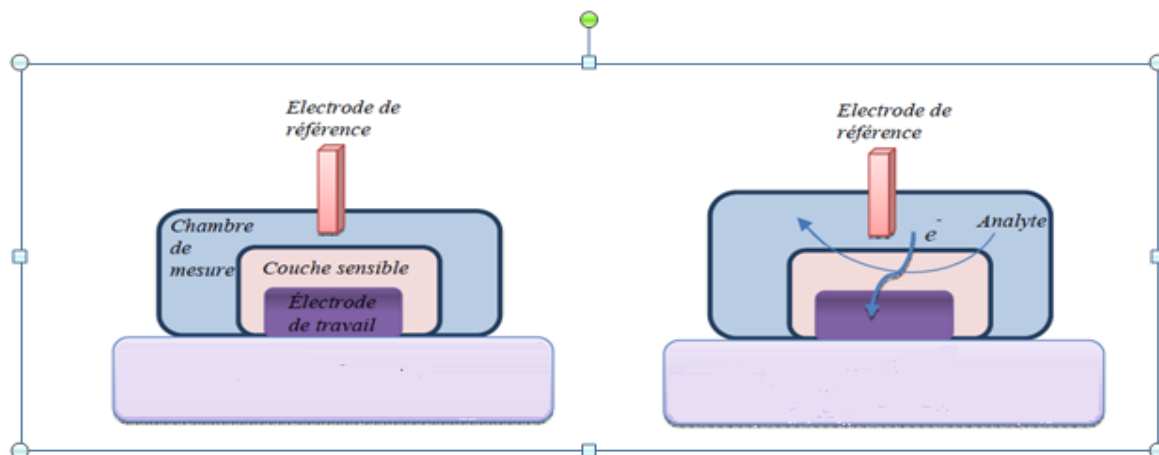


**Figure 1.6.** Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice

### *b. Les capteurs ampérométriques*

L'ampérométrie est une technique qui repose sur la détermination de l'intensité de courant qui traverse une cellule électrochimique à un potentiel imposé. Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, de la concentration des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion).

Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement. [16] La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène (électrode de Clark), les sucres, les alcools, le phénol, etc. En général, ils sont caractérisés par une bonne sensibilité et rapidité.



**Figure 1.7.** Principe d'un capteur ampérométrique

### *c. Les capteurs Conductimétriques*

La conductimétrie est une technique électrochimique alternative à l'ampérométrie et à la potentiométrie. Son principe repose sur la mesure de la conductance d'un électrolyte en immergeant dans la solution une cellule de mesure comprenant deux électrodes.

La conductance d'une cellule de conductivité (Figure 1.8) est en fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule : [17]

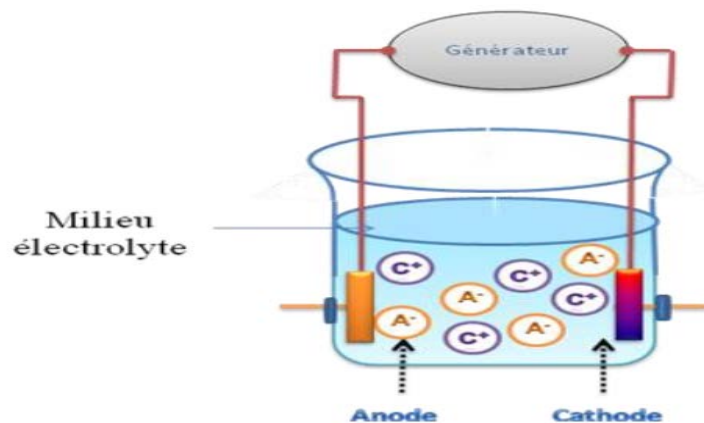
$$G = k \frac{A}{l} \quad (1.5)$$

Où :

**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 1.8.** Schéma de principe des mesures conductimétrique Transfert d'électron, migration d'ions.

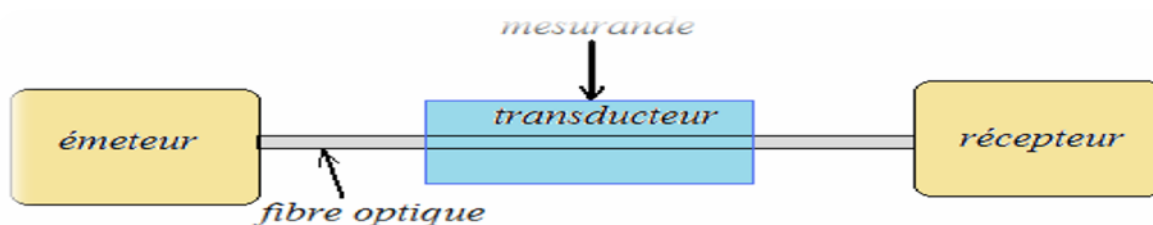
### **1.7.2 .Les capteurs de composition gazeuse**

Ces capteurs sont essentiellement utilisés pour la détection de gaz intervenant dans la décomposition des hydrocarbures (O<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CH<sub>x</sub>...).Leurs applications concerne différents secteurs d'activités, tels que l'industrie chimique, l'automobile, la métallurgie, l'industrie agroalimentaire et le domaine biomédical. [18]

### 1.7.3. Les capteurs à fibres optiques

Est un système à une ou plusieurs fibres doit être capable de mesurer la variation spectrophotométriques du milieu et de transporter cette information au détecteur. La partie sensible du capteur doit être perméable à l'espèce à détecter qui doit diffuser jusqu'au cœur ou elle va interagir directement avec la lumière transmise. [19]

On peut aussi dire un capteur à fibre optique est un dispositif comprenant au moins une fibre optique capable soit de transporter l'information recueillie entre l'extrémité des fibres et le milieu extérieur, soit de coder optiquement l'information liée à la grandeur à mesurer, l'influence de celle-ci se réalisant sur une grande longueur ; voire (figure 1.9)



**Figure 1.9.** Structure d'un système à fibres optiques

Le principe de la détection par capteur à fibre optique se base sur des changements de la fréquence ou de l'intensité du rayonnement électromagnétique (par exemple le visible, l'infrarouge) pour détecter et identifier la présence de produits chimiques. [20]

### 1.8. Les biocapteurs

Le biocapteur est un nouvel outil d'analyse miniaturisé, dont le principe (Figure 1.10) repose sur un processus de détection biologique. Il se définit comme un composant associant une membrane et comprend :

- Une espèce biologique permettant la reconnaissance de l'espèce cible.
- Un transducteur permettant de transformer l'évènement de reconnaissance en un signal physique mesurable.

L'élément biologique peut être, typiquement, un peptide, une enzyme, un acide nucléique, un anticorps ou un micro-organisme.

Le mode de transduction peut être, classiquement optique, électrochimique, piézoélectrique ou calorimétrique. [21]

### 1.8.1 Le principe de biocapteurs

Un biocapteur est la combinaison intime d'un composant biologique, le « biorécepteur », et d'un « transducteur » qui représente le mode de détection afin d'assurer la transformation du phénomène biologique en un signal interprétable généralement de type électrique. [22]

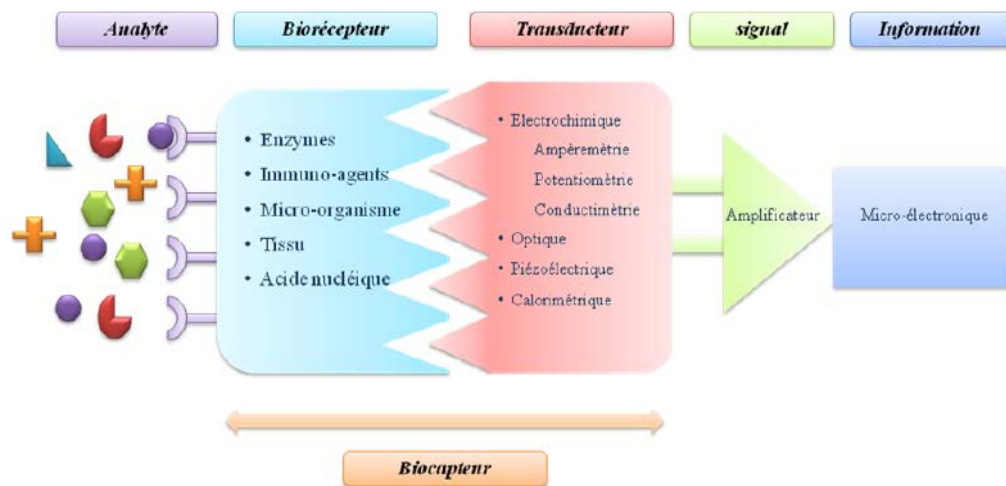


Figure 1.10. Le principe d'un biocapteur

## 1.9. Les avantages et inconvénient

### 1.9.1. Avantages

Les principaux avantages des capteurs chimiques sont : [23]

- Leur faible consommation énergétique.
- Leur faible cout.
- Temps de réponse relativement court.
- Leur faible encombrement.
- Sensible, stable et très souvent sélective.

### 1.9.2 .Inconvénients

Le principe inconvénient de tels capteurs réside dans leur fragilité excessive qui limite sérieusement les conditions de fonctionnement et de conservation de ces capteurs et qui réduit fortement leur durée de vie. Par ailleurs les couts de développement et de production de tels capteurs restent en général très élevés. [24]

## 1.10 .Domaines d'application des capteurs chimiques

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

### 1.10.1. Services médicaux

Les services médicaux sont les principaux secteurs d'application des capteurs chimiques et biochimiques, l'utilisation de celle -ci est nécessaire pour contrôler régulièrement la pression des gaz par exemple : l'oxygène et le dioxyde de carbone. Ainsi, pour la mesure du sang, du glucose, aussi bien que des ions et métabolites ...etc.

Ces données peuvent fournir des indications très importantes au sujet de l'état de santé des patients pour ceux à l'hôpital, même s'ils sont dans le soin intensif. [25]

**Tableau 1.1.** Capteurs chimiques et biochimiques destiné au secteur de santé

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

### 1.10.2. Domaine pharmaceutique

Les capteurs chimiques utilisés aussi dans les analyses pharmaceutiques dont le but d'identifier et de quantifier rapidement les matières premières, présents dans diverses formulations, afin de garantir les critères d'assurance de qualité. [26]

### **1.10.3. Industrie agro-alimentaire**

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

### **1.10.4. Contrôle environnemental**

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

Nous avons donc, les capteurs chimiques à fibre optique qui sont utilisés pour la détection de cuivre [27-29]. Les capteurs chimiques sélectifs pour la détection des métaux lourds par exemple, zinc [30], plomb [31], cadmium [32], magnésium [33-34]....etc. et d'autres substances comme le phénol et le naphthalène.

## **1.11. Les capteurs chimiques et la membrane**

### **1.11.1. La membrane**

Une membrane peut être définie comme une barrière physique permettant le transport sélectif d'espèces chimique .le flux passant au travers de la membrane est le perméat alors que celui retenu par cette dernière est rétentat,sachant que l' un ou l'autre de ces deux flux peut être utilisé comme produits d'utilisation finale .[35]

### **1.11.2. Rôle des membranes**

Les membranes sensibles sont utilisées en tant qu'élément permettant la reconnaissance chimique spécifique à un ion ciblé. Elles sont basées sur une matrice en polymère, qui joue le rôle de support Et, dans certains cas, d'un plastifiant, qui est un solvant organique servant à assurer une certain mobilité aux espèces contenues dans celle-ci. Cette reconnaissance chimique d'un ion présent dans l'analyte, repose sur un mécanisme de Complexation entre un récepteur et un ion. [36]

### **1.11.3. Composition des membranes**

#### ***1.11.3.1. La matrice polymérique***

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

Le chlorure de polyvinyle, utilisé comme matrice polymérique, exige pour son utilisation un besoin en plastifiant pour obtenir une membrane de consistance adéquate ni trop dure, ni trop molle. Typiquement 33%(W/W) de pvc nécessite 66% de plastifiant. Cependant, l'utilisation des polymères dans le domaine des capteurs est d'un réel intérêt. [37]

#### ***1.11.3.2. Les plastifiants***

Les plastifiants, appelés également solvant médiateurs qui ont pour rôle d'augmenter la plasticité ou la fluidité de la membrane, auxquels ils sont ajoutés le choix des plastifiants est exécuté conformément à leurs compatibilités avec le polymère et avec l'ionophore en raison de la solubilité afin de donner une phase organique homogène.

Les plastifiants les plus utilisés dans la construction des capteurs à membranes polymérique sont :

Bis (2-ethylhexyl) phtalate (dioctyl phtalate) (DOP), Dibutyl phthalates (DBP) et tri -n-butylphosphate (TBP), O-Nitrophenyl Octyl éther (o-NPOE). [38]

#### ***1.11.3.3. Les Ionophores***

Les ionophores sont des molécules organiques ou inorganiques incorporées dans une matrice de membrane polymère ou attachées chimiquement à la surface du transducteur. Ces molécules se trouvent sous forme des transporteurs d'ion ou des composés macrocycliques neutres ayant des structures contenant des cavités ou des semi-cavités pour complexer sélectivement certains cations ou anions. [39]

## 1.12. Généralité sur les métaux alcalins et alcalino-terreux

### 1.12.1. Les métaux alcalins

Un métal alcalin est un élément chimique de la première colonne du tableau périodique des éléments. Le lithium (Li), le sodium (Na), le potassium (K), le rubidium (Rb), le césium (Cs) et le francium (Fr) sont des métaux alcalins. Ils ne sont jamais trouvés sous forme élémentaire dans la nature. Ils sont très réactifs notamment avec l'humidité de l'air. Ces éléments ont un électron dans leur couche électronique la plus externe, et donc la manière d'atteindre l'état énergétique favorisé se fait par perte d'un électron pour former un ion positif. Les métaux alcalins réagissent également avec l'eau pour former des hydroxydes fortement basiques qui doivent par conséquent être manipulés avec précaution.

#### 1.12.1.1. Généralité sur le potassium

Le potassium est un métal alcalin et le septième élément le plus abondant sur la Terre, il constitue 2,59 % de la croûte terrestre, mais il est très réactif et n'est pas présent dans la nature sous forme de métal libre, il présente une structure cristalline et de fortes conductivités thermique et électrique, et s'oxyde rapidement dans l'air humide, son point de fusion est de 63,5 °C, son point d'ébullition de 759 °C, et sa densité de 0,89 g/cm<sup>3</sup> à 20 °C. Principal sel du potassium est le chlorure de potassium présente une bonne solubilité dans l'eau (34,4 g/100 g à 20 °C) il est inodore et a un seuil de détection du goût de 0,32 g/100 ml.

Le potassium est un élément naturel essentiel pour les végétaux et les animaux. Les humains y sont principalement exposés par leur alimentation, L'eau de mer contient 0,38 g/L de potassium. L'eau de pluie peut contenir du potassium provenant d'aérosols de sels marins ou de poussières de sols. Les concentrations de potassium dans l'eau de pluie sont généralement faibles, avec une moyenne annuelle dépassant tout juste 0,1 mg/L.

#### 1.12.1.2. La source de potassium

Les sources de potassium sont les suivantes :

- Le potassium (K) est fréquemment présent dans les roches et les sols.
- Lessivage des sols contenant des engrais.
- Eau de mer (dans les régions où il peut avoir invasion d'eau salée). [40]

### **1.12.2. Les métaux alcalino-terreux**

Un métal alcalino-terreux est un élément chimique de la seconde colonne du tableau périodique des éléments. Ce nom vient du terme « métaux de terre » utilisé en chimie et décrivant les métaux qui résistent au feu, Le groupe des métaux alcalino-terreux, dit Groupe 2, comprend le béryllium, le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le radium. Les éléments de ce groupe possèdent deux électrons sur leur couche électronique la plus extérieure et leur configuration électronique la plus stable se fait par la perte de deux électrons pour former un ion positif doublement chargé.

#### ***1.12.2.1. Généralité sur le magnésium et le calcium***

Le calcium (Ca) et le magnésium (Mg) sont des éléments que l'on retrouve abondamment dans le sol et la roche; ils sont essentiels à la santé de l'être humain.

Sources Le calcium et le magnésium sont des éléments très fréquents. Le calcium est le cinquième élément naturel le plus abondant, et le magnésium, Ces deux éléments sont présents dans toutes les eaux naturelles. En ce qui concerne l'eau souterraine, la source la plus fréquente de calcium et de magnésium est l'érosion des roches, comme le calcaire et la dolomite, et des minéraux, comme la calcite et la magnésite.

Le calcium et le magnésium, principaux éléments qui contribuent à la dureté d'une eau, possèdent des objectifs d'ordre esthétique. Les paramètres esthétiques peuvent modifier le goût, l'odeur ou la couleur de l'eau.

#### ***1.12.2.2. Le risque de calcium sur la santé***

Le calcium possède des effets bénéfiques ; il peut en effet bloquer l'absorption des métaux lourds, accroître la masse osseuse et prévenir certains types de cancer.

À des concentrations très élevées, le calcium peut avoir des effets négatifs sur l'absorption d'autres minéraux essentiels pour le corps.

#### ***1.12.2.3. Le risque de magnésium sur la santé***

Le magnésium peut procurer à l'eau potable un goût désagréable. Pour certaines personnes, il suffit d'une concentration de 100 mg/L, mais pour la plupart des gens, cette concentration doit être d'environ 500 mg/L, ces concentrations sont de loin supérieures à celles que possèdent la plupart des eaux. [41

### **1.13. Conclusion**

Dans ce chapitre, dans une première partie nous avons donné un aperçu général sur les capteurs, les notions générales concernant les différents types de capteurs (capteurs chimiques et biochimique, capteurs électrochimiques). Nous avons présenté Les caractéristiques essentielles d'un capteur et les constituants d'un système de capture et les facteurs influençant.

# Chapitre 02

## TECHNIQUES ELECTROCHIMIQUES

---

### 2.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes techniques d'analyses électrochimiques expérimentales telles que spectroscopie d'impédance, la voltampérométrie cyclique, La Voltamétrie à onde carrée utilisées pour le développement le capteur électrochimiques dans le cadre de thèse.

### 2. 2. Techniques d'analyses électrochimiques (Voltampérométrie cyclique VC)

La Voltamétrie cyclique est l'une des techniques les plus utilisées vu qu'elle permet de donner des informations sur les réactions électrochimiques se produisant à l'interface solide/liquide. Cette technique est couramment utilisée, en raison de sa simplicité et de sa rapidité pour la caractérisation initiale d'un système redox actif et qu'elle permet aussi de fournir une estimation du potentiel redox des espèces électroactives. Pour obtenir un voltammogramme cyclique, on utilise un montage expérimental à trois électrodes.

On peut aussi dire La Voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation : [42]

$$E = E_i + v \cdot t \quad (2.1)$$

D'où :

**E** : potentiel de l'électrode indicatrice (volt).

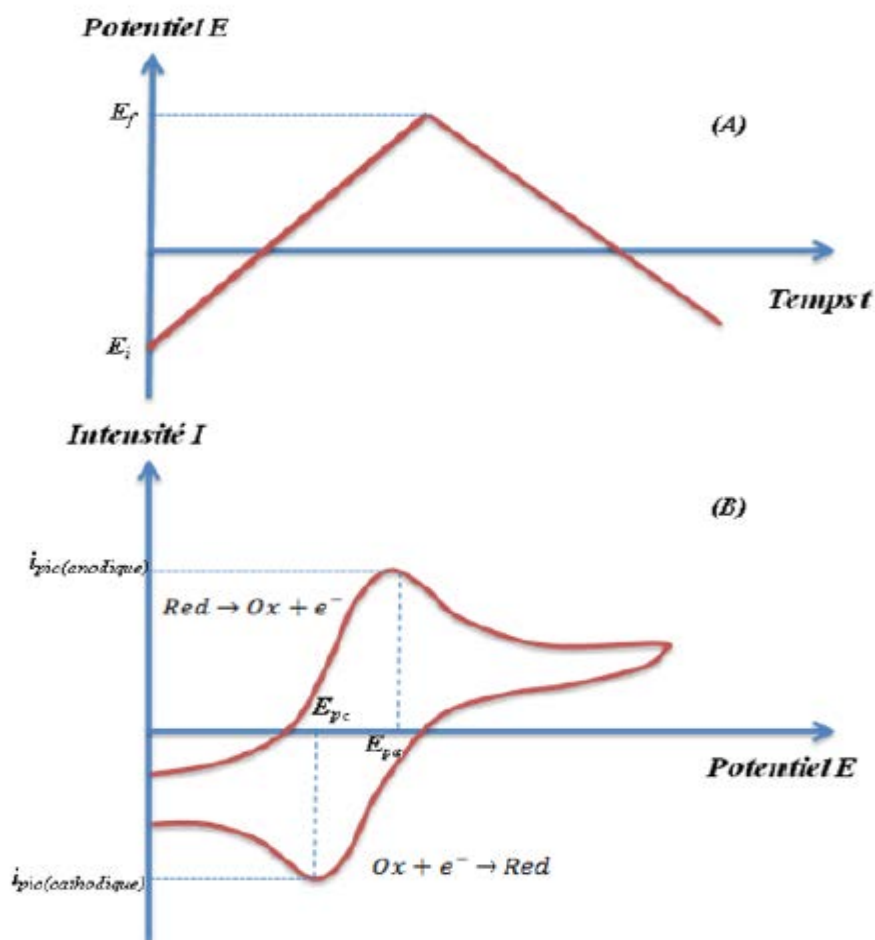
**E<sub>i</sub>** : potentiel initial appliqué à l'électrode.

**V** : Vitesse de balayage,  $v = dE/dt$  (v/s).

**t** : Temps (s).

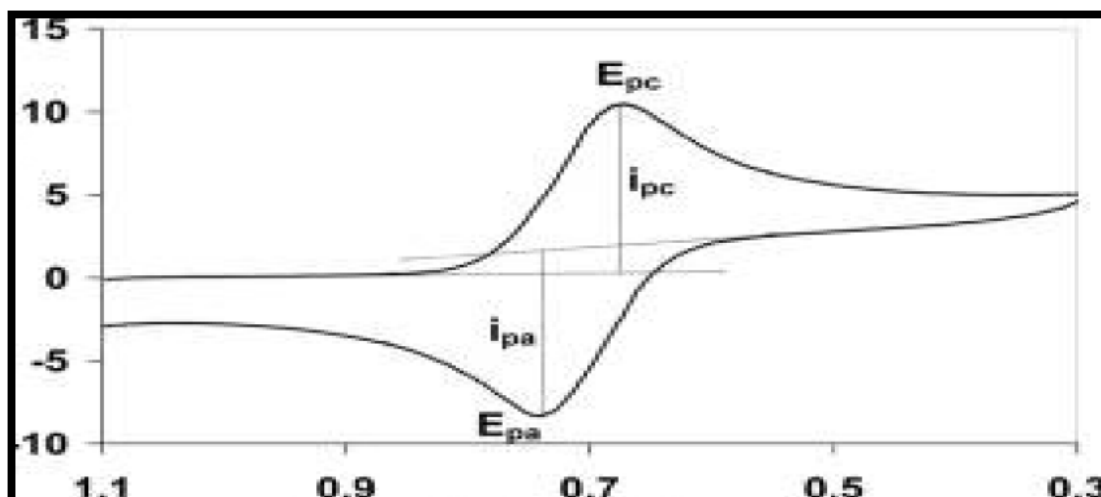
### 2.2.1. Principe

La voltampérométrie consiste à appliquer une différence de potentiel variable, deux balayages linéaires (« aller »/« retour ») du potentiel en fonction du temps, entre une électrode de référence et une électrode indicatrice, au contact de laquelle va se produire une réaction d'oxydo-réduction ( $Ox + ne \leftrightarrow Red$ ). La réponse du système est l'enregistrement du courant, en fonction de la tension appliquée. Cette réponse se présente sous la forme de la courbe  $I = f(E)$ , appelé voltammogramme, qui est une caractéristique de l'espèce électroactives.



**Figure 2.1.** Voltampérométrie cyclique (a). Forme du potentiel imposé  $E = f(t)$ , (b). Réponse en courant  $I = f(E)$ .

La Voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs ont représenté par la figure. [43]



**Figure 2.2.** L'allure de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques

Les principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

**$i_{pa}$ ,  $i_{pc}$**  : courant des pics anodique et cathodique.

**$E_{pa}$ ,  $E_{pc}$**  : potentiel de pic anodique et cathodique.

**$E_{pa}/2$ ,  $E_{pc}/2$**  : les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.

**$\Delta E_p$**  : Différence de potentiel entre  **$E_{pa}$**  et  **$E_{pc}$** .

### 2.2.2. Avantages de la voltampérométrie [44] :

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

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

### 2.3. Techniques d'analyses électrochimiques (Spectroscopie d'impédance SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique utilisée depuis quelques décennies. 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. [45-46]

### 2.3.1. Principe

La technique de l'impédance électrochimique utilise un système de trois électrodes plongées dans un électrolyte support placé dans la cellule électrochimique.

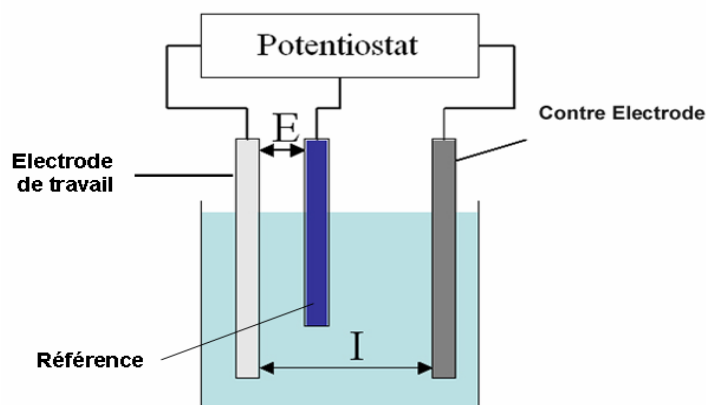
Le montage utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance comprend les trois électrodes suivantes « **Figure 2.3** »

- Electrode de travail.
- Electrode auxiliaire dite aussi (contre électrode).
- Electrode de référence au calomel saturé.

Les trois électrodes sont reliées à un montage constitué de la chaîne de mesure, Potentiostat.

Le Potentiostat permet d'imposer un potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et de mesurer le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le générateur de réponse en fréquence permet d'obtenir la forme sinusoïdale du signal de perturbation. Le traitement du signal de réponse par l'analyseur en fréquence permet d'obtenir les valeurs réelles et imaginaires de l'impédance électrochimique du système. [47]



**Figure 2.3.** Schéma de principe d'un montage à trois électrodes

### 2.3.2. Théorie

Les transformations électrochimiques se produisant à l'interface électrode-solution peuvent être modélisées en utilisant des composantes électroniques de circuits équivalents qui correspondent à des spectres d'impédance expérimentale.

Le circuit particulièrement utilisé pour modéliser les phénomènes d'interface est celui de Randles. Ce circuit comprend la capacitance  $C_d$  de la double couche, la résistance ohmique de la solution d'électrolyte  $R_s$  ( $\Omega$ ), la résistance de transfert de charge  $R_{ct}$  ( $\Omega$ ), et  $Z_W$  l'impédance de Warburg  $W$  résultant de la diffusion des ions de la solution à la surface de l'électrode. L'impédance à l'interface, obtenue par application de la loi d'Ohm, se compose de deux parties, une partie réelle notée  $Z'$  et une partie imaginaire notée  $Z''$ . [48]

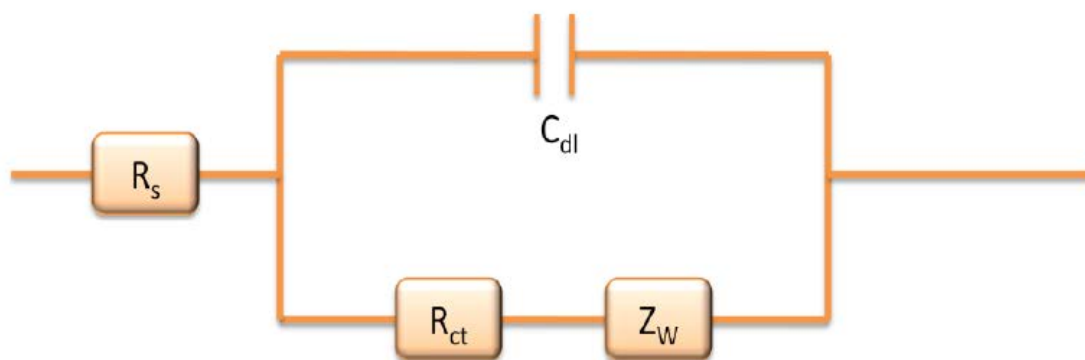
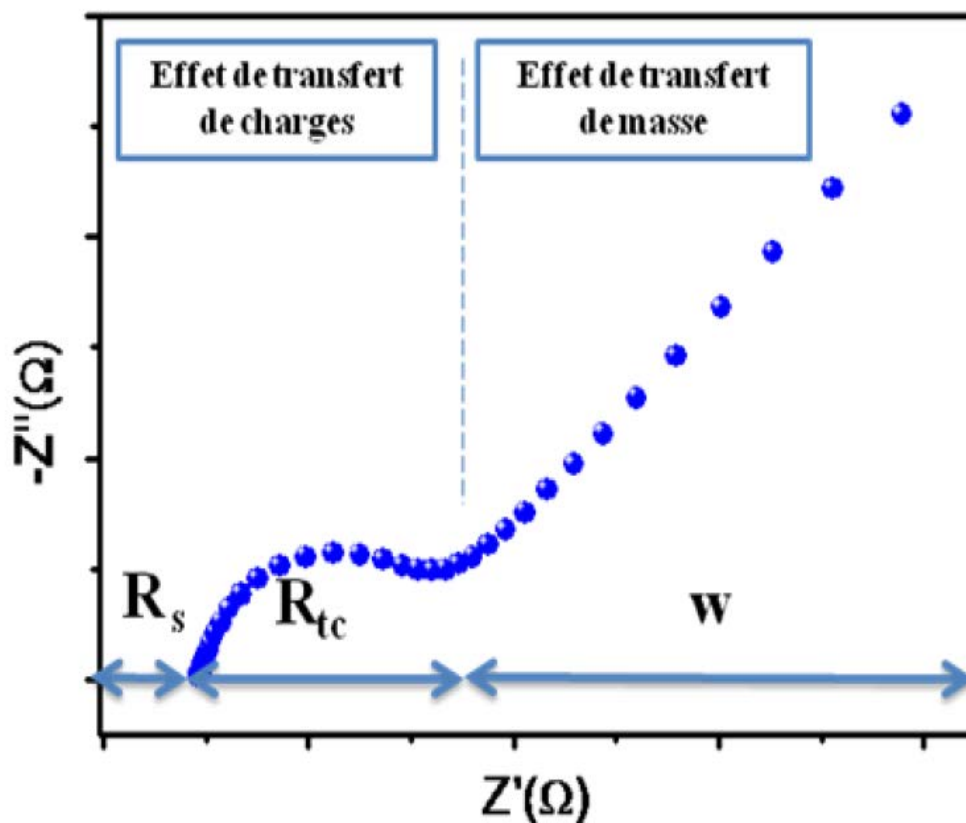


Figure 2.4. Le circuit équivalent de Randles

La spectroscopie d'impédance implique l'application d'un signal de faible amplitude perturbant la tension sinusoïdale à la cellule électrochimique et mesurant la réponse du courant. Le spectre d'impédance faradique résultant, appelé Nyquist, correspond à la dépendance d'un nombre imaginaire sur un nombre réel, et permet de fournir des informations détaillées sur l'interface et sur la réaction de transfert d'électrons. [49]

La courbe de Nyquist comprend généralement une zone en demi-cercle se trouvant sur l'axe suivi d'une ligne droite. [50] La partie de demi-cercle correspond au processus de transfert d'électrons limité tandis que la ligne droite représente le processus de diffusion limitée.



**Figure 2.5.** Courbe de Nyquist pour un circuit de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs valeurs. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir. Accès à la résistance de la solution ( $R_s$ ). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ( $R_s + R_{tc}$ ). La résistance au transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquante plus cette résistance est élevée.

### 2.3.2. Avantages de la Spectroscopie d'impédance

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer :

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvrent un champ d'application vaste tel que :

- La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux Solides (polymères organiques conducteurs conjugués).

L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques.

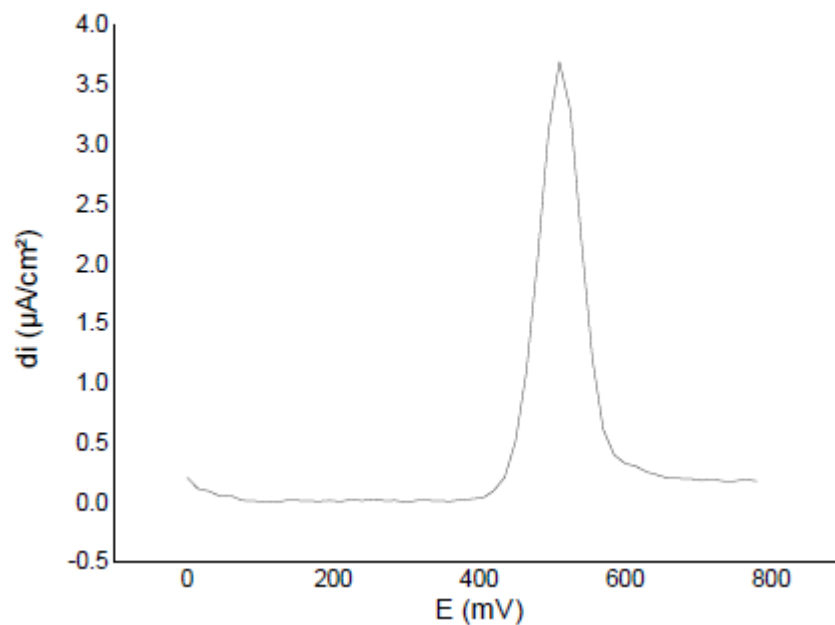
[51]

#### **2.4. Techniques d'analyses électrochimiques La Voltamétrie à onde carrée (Square Wave Voltammetry SWV)**

L'application de SWV a été très répandue dans la dernière décennie, surtout en raison, de sa grande sensibilité aux réactions confinées à la surface des électrodes. La Voltamétrie à ondes carrées est une technique électrochimique puissante qui peut être appliquée dans les deux mesures, électrocinétiques et analytique. Elle est beaucoup plus sensible et peut fournir une meilleure résolution que la Voltamétrie cyclique ou la Voltamétrie impulsionnelle normale. Pour ces raisons, SWV peut être la méthode de choix pour les systèmes à faibles concentrations en substance électroactives ou à des signaux interférés. [52-53]

Le SWV permet d'améliorer la sensibilité non seulement par une augmentation du rapport courant faradique /courant capacitif mais également par la réduction du temps de mesure.

La courbe dimensionnelle du courant net est donnée dans (la figure 2.6) La forme de pic résultant de voltammogramme est symétrique autour de potentiel de demi-onde, et le courant de pic est proportionnelle à la concentration. [54]



**Figure 2.6.** Voltammogramme à onde carrée

Le courant net de pic peut être calculé par la relation suivante :

$$\Delta i_p = nFS D_r^{1/2} \Delta \phi_p f^{1/2} C$$

**Où :**

**n** : est le nombre d'électrons.

**F** : est la constante de Faraday.

**S** : est la surface de l'électrode.

**C** : est la concentration de l'espèce Ox ou Red.

**D** : est le coefficient de diffusion de l'espèce Ox ou Red.

**f** : est la fréquence d'onde carrée.

**E<sub>sw</sub>** : l'amplitude d'onde carrée.

**Δ E** : l'incrément de potentiel.

**Δ φ<sub>p</sub>** : la réponse nette adimensionnelle.

## 2.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la description des techniques d'analyses stationnaires telles que la voltampérométrie cyclique qui est une méthode rapide et facile à utiliser, elle permet d'une part d'obtenir rapidement des informations thermodynamiques et cinétiques concernant le système étudié et d'autre part de vérifier et d'éclaircir certaines hypothèses décrites par la technique non stationnaire (spectroscopie d'impédance électrochimique) ; cette dernière permet la modélisation de phénomènes susceptibles de se développer à l'interface électrode/électrolyte à l'aide d'un circuit équivalent.

## Chapitre 03

# DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX

---

### 3.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter, l'ensemble des dispositifs expérimentaux permettant l'étude et la caractérisation du capteur électrochimique de carbone vitreux pour la détection des ions de potassium et le protocole expérimental utilisé.

### 3.2. Cadre d'étude

Dans ce travail réalisé au laboratoire de recherche Universitaire il est Suite au niveau de l'université Abbes Laghrour -khenchela- Présentement Le laboratoire de capteurs instrumentations et procédés **LCIP**, comprend une directeur **Pr : Benounis Messaoude** et les membres de l'équipe de recherche.

L'objectif de l'équipe de recherche consiste à concevoir, élaborer et évaluer des capteurs chimiques et électrochimiques et des biocapteurs sélectifs.

Axe de recherche :

- Capteurs chimiques, biocapteurs, capteurs à ion sélectifs.
- Analyses de traces.
- Détection des polluants chimiques et biologiques dans l'eau et des gaz.



**Figure 3.1.**Le laboratoire de capteurs instrumentations et procédé (LCIP)

- **Période d'étude** : l'étude s'est déroulée sur une période de 2 mois, du **23 Avril 2017** au **15 juin 2017**.
- **L'élément cible** : ion de potassium  $K^+$

### 3.3. Appareillage et dispositifs expérimentaux

#### 3.3.1. Montage expérimental

Les expériences électrochimiques d'impédance et de Voltamétrie cyclique sont basées sur le montage expérimental de la (figure 3.2), Ces expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un Potentiostat piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel (Ec-Lab) et d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes.

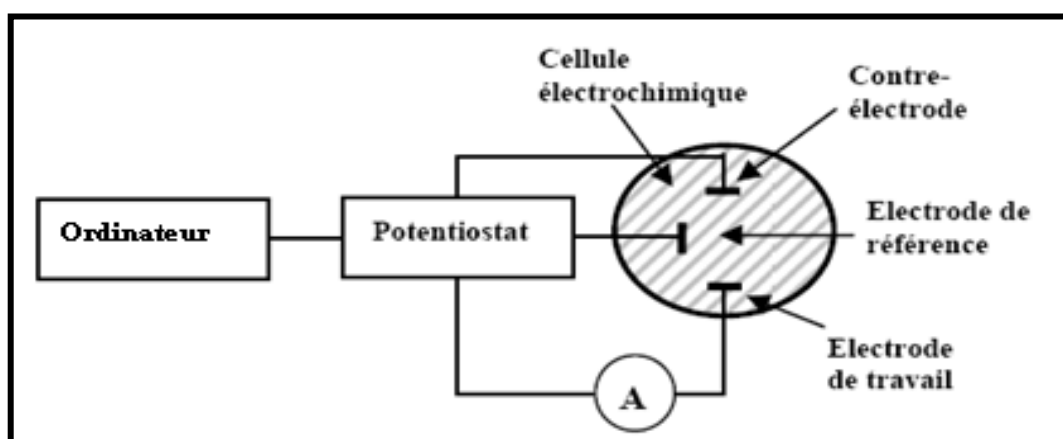


Figure 3. 2. Schéma du dispositif expérimental pour les mesures électrochimiques

##### 3.3.1.1. Electrode de travail

L'électrode de travail est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyte suite à la variation de potentiel. En règle générale, l'électrode de travail doit être stable pendant une très grande période, 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. [55]

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.

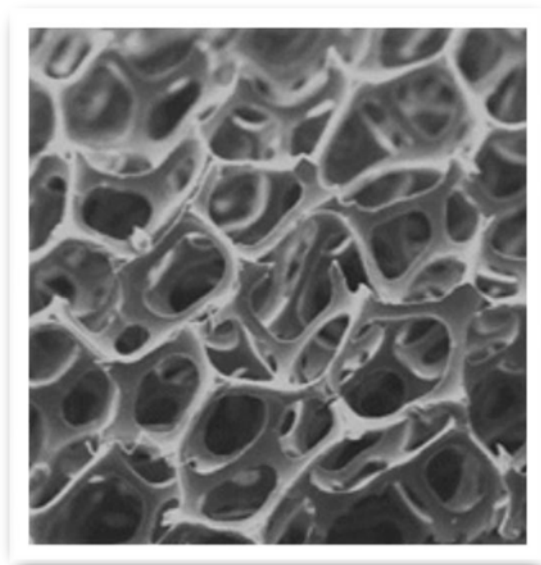
L'électrode de travail utilisée pour l'analyse peut alors être choisie notamment en fonction du potentiel d'oxydation ou de réduction d'une espèce particulière que l'on souhaite analyser.

Dans notre cas nous, L'électrode de travail qui nous utilisons sont :

#### **Electrode de Carbone vitreux**

Le carbone vitreux est très utilisé en tant que matériau d'électrode en électrochimie car il possède beaucoup de propriétés physico-chimiques intéressantes: une grande résistance thermique, une haute inertie chimique, une large fenêtre de potentiel, une bonne conductivité électrique et une dureté comparable au verre. Par ailleurs, la modification de surfaces d'électrode par des techniques électrochimiques peut conduire à l'immobilisation covalente des composés organiques permettant d'envisager des applications dans le domaine des capteurs et de l'électrocatalyse.

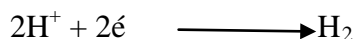
La densité du carbone vitreux est d'environ 1,5 ce qui indique que le matériau contient un certain espace vide (nanoporosité). Comme le matériau est imperméable aux gaz et aux liquides, les vides sont petits et sans lien. Le matériau possède une surface de structure complexe composée de divers types de groupements fonctionnels carbone-oxygène sur les sites de graphite. [56]



**Figure 3.3.** Structure du carbone vitreux

### 3.3.1.2 : *Electrode de référence*

Pour les solutions aqueuses, l'électrode de référence adoptée par convention internationale pour exprimer les potentiels d'électrode relatifs est l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH), correspondant au système électrochimique.



Dans la pratique, l'ENH étant d'une utilisation difficile, on lui préfère des électrodes de référence «opérationnelles» basées sur d'autres systèmes électrochimiques. Pour les solutions aqueuses, les deux principales sont:

- Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl saturé, électrode de référence au calomel (ECS).
- Ag/AgCl/KCl saturé, électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl)

Enfin, l'électrode de référence sert uniquement à mesurer des variations de potentiel car elle reste à un potentiel fixe grâce à une concentration maintenue constante en ions en son sein.

### 3.3.1.3. *Electrode auxiliaire*

L'électrode auxiliaire est choisie pour que ses propriétés électrochimiques n'affectent pas le comportement de l'électrode de travail : lors de l'électrolyse, il ne doit pas 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 voltampérogramme. Généralement l'électrode auxiliaire est de grande taille par rapport à l'électrode de travail de façon à ne pas limiter le courant traversant le circuit d'électrolyse. Cette électrode assure le passage du courant engendré par les réactions étudiées à l'électrode de travail. [57]

## 3.3.2. Dispositif et Produits utilisé

Les mesures électrochimiques réalisées au cours de ce travail font appel à un montage potentiostatique à trois électrodes, Il comprend une électrode de travail (carbone vitreux) une électrode auxiliaire et une électrode de référence. Elles sont reliées à la cellule électrochimique.

### 3.3.2.1. *Potentiostat (galvanostat)*

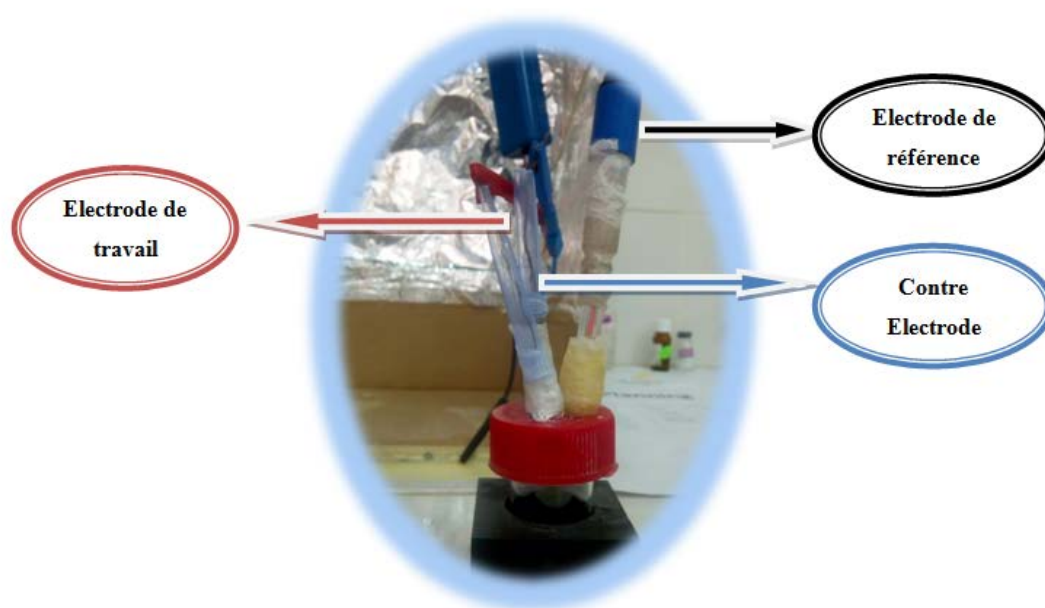
Est un appareil électronique destiné à l'étude des phénomènes électrochimique [mesure la différence de potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER)] à l'aide un logiciel de travail Ec-Lab. (Biologic VSP) (figure 3.4).



**Figure 3.4.** Potentiostat/galvanostat

### 3.3.2.2. Cellule électrochimique

En ce qui concerne les expériences électrochimiques réalisées au cours de ce travail, la cellule électrochimique en verre pyrex munie d'un couvercle à quatre orifices permettant le passage des électrodes (une électrode de travail (WE) (carbone vitreux), une électrode de référence (RE) et une contre-électrode (figure 3.5) et orifice d'injection. Notre cellule a une capacité volumique de 25 ml. Ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse.



**Figure 3.5.** Cellule électrochimique

### 3.3.2.3. Electrode

On définit l'électrode comme tout conducteur de première classe (métal) plongé dans un conducteur de seconde classe (solution électrolyte).

Nous avons utilisé trois types d'électrodes :

#### a. Electrode de travail ou de détection

Sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer, L'électrode de travail (Figure 3.6) avant toute manipulation électrochimique, les électrodes sont polies, rincées.

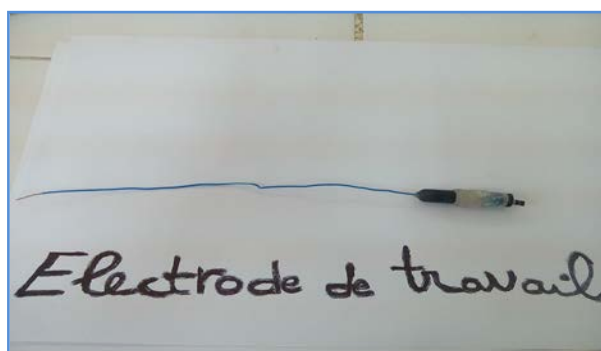


Figure 3.6. Electrode de travail

- Prétraitement de l'électrode en carbone vitreux

L'électrode de travail (carbone vitreux) qui a subi un traitement préalable. Ce traitement est divisé en deux étapes :

**1ère étape:** La première étape est un décapage: On nettoie les surfaces des électrodes (carbone vitreux et carbone graphite) un papier abrasif, qui permet un renouvellement complet et efficace de la surface de l'électrode.

Puis le Polissage : Avant et Après chaque manipulation, On nettoie les électrodes à eau distillée

**2ème étape :** Nettoyage de la surface de l'électrode pour but de d'éliminer les impuretés contenues dans la surface. Ce nettoyage consiste à plonger la surface de l'électrode dans l'acétone pendant 7min, et la mettre en agitation dans l'ultrason. Puis rincé avec l'eau distillée.

Après plongée la surface dans une solution de Piranha ( $1/3 \text{ H}_2\text{O}_2 + 2/3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ) pendant 3min puis rincée abondamment à l'eau distillée.

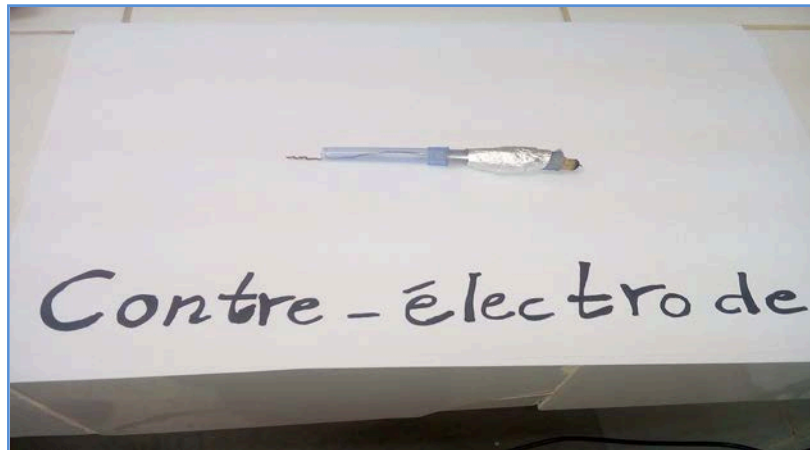
- **Électro-polissage**

Le prétraitement électrochimique de l'électrode de travail peut se faire par la Voltamétrie cyclique dans une solution d'hydroxyde de sodium (0,5M) à 50 mV/s dans une gamme de potentiels allant de 0,6 à 2,0 V par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl (KCl saturé).

### *b. Electrode auxiliaire ou contre-électrode*

La contre électrode est un conducteur qui ferme le circuit de la cellule et permet la circulation du courant électrique dans l'électrode de travail à travers la solution. Elle est en général en métal inerte comme le platine et le graphite.

- ✓ Dans notre cas, nous avons utilisé un fil de platine



**Figure 3.7.** La contre électrode

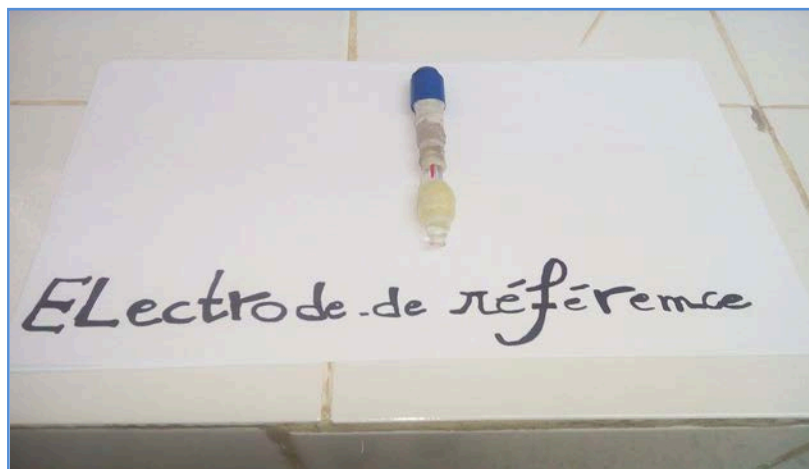
### *c. Electrode de référence*

Dont le potentiel est constant et connu ce qui permet ainsi de contrôler le potentiel à l'électrode de travail, pour les solutions aqueuses, il y a deux types d'électrodes de référence :

Une électrode au calomel à KCl sature ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ).

Une électrode au chlorure d'argent a KCl ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).

Dans une partie de notre travail on a utilisé une électrode au chlorure d'argent (figure3.8).



**Figure 3.8.** Electrode de référence.

### 3.3.2.3. Micro-ordinateur

Les données calculées auparavant sont transférées dans la mémoire d'un ordinateur où elles seront acquises et traitées par un logiciel (Ec-Lab) installé sur ce dernier



Figure 3.9. de Micro-ordinateur

### 3.3.3. Produits chimiques utilisés

Dans toute notre étude, pour élaborer capteur électrochimique pour la détection de potassium dans un milieu aqueux, nous avons utilisé :

- Analyte : Chlorure de potassium (KCl)

Est un composé chimique minéral de formule KCl. Sous sa forme solide, ce sel neutre.

#### Les propriétés de KCl :

Poudre blanche

**Masse molaire :** 74,5513 g/mol

**Masse volumique :** 1,98 g/cm<sup>3</sup>

**Point de fusion :** 770 °C

**Solubilité :** Eau



Figure 3.10. Chlorure de potassium KCL

- Solution électrolytique (solution tampon PH=10).

Phosphate dibasic dihydraté ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  M=177.99g/mol).

Phosphate de sodium monobasique ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .M=119,97g /mol).

- La membrane

#### *Composition de membrane*

La détection des cations, anions est habituellement basée sur des membranes organiques. Ces membranes ionosensibles sont généralement préparés à partir d'un mélange de polymère de haute masse moléculaire ; d'un plastifiant / photo initiateur ; d'un ionophore et d'un sel lipophile dissous dans un solvant organique. Le polymère sert de matrice pour la membrane sensible, le plastificateur assure un milieu favorable pour les composants électroactifs, l'ionophore et le sel lipophile contrôlent la sensibilité aux ions et l'impédance de la membrane.

La membrane de notre travail est composée de quatre composantes principales : Polymère (Polyvinyle chlorure), plastifiant (Bis (2-ethylhexyl)), solvants (tétrahydrofurane), ionophore (le Bis [(benzo-15-crown-5)-4'-ylmethyl] pimelate), additif (Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate)

Polymère: PVC (polyvinyle chloride).

Plastifiant: DOS Bis (2-ethylhexyl).

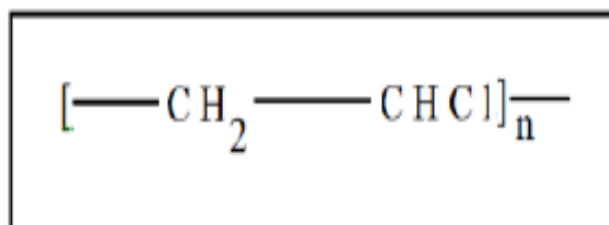
Solvants: THF (tétrahydrofurane).

Ionophore: Potassium ionophore II.

Additive:  $\text{KTPCIPB}$  (Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate).

#### *a. Le polychlorure de vinyle(PVC) :*

Dont le symbole international PVC, composés de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le polychlorure de vinyle a la forme chimique suivante:



n: le nombre de répétition de monomère

Le chlorure de polyvinyle est un polymère thermoplastique, connu généralement sous le nom PVC, de formule  $-(CH_2-CHCl)_n-$ , il est obtenu par polymérisation des monomère de chlorure de vinyle,  $CH_2=Cl$ , Il est très soluble dans le THF.

### Les propriétés de pvc:

Poudre blanche.

Inodore.

Matière thermoplastique.

Densité entre 1.2 à 1.3 g/cm<sup>3</sup>.

Température de fusion 180C°.

Polymère amorphe de masse moléculaire élevée.

Le pvc constituer de langue chaine.

La cohésion des atomes assurés par des liaisons fortes.

Fragile au choc à base température (-10C°).

Le chauffage provoque la fabrication de double liaison.

### b. *Tétrahydrofurane (THF)*

Il est un composé organique hétérocyclique, c'est l'une des éthers les plus polaire utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne, il a une température d'ébullition plus grand que la plupart des éthers. On peut obtenir par déshydratation du butane -1.4-diol. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau.

THF est utilisée comme solvant ou comme monomère dans le cas de polymériser pour former le poly éther.

### Les propriétés de THF

Propriétés physicochimique de THF

Nomenclature : THF.

Apparence : Liquide incolore.

Densité : 889Kg/m<sup>3</sup>.

Masse molaire : 72.11g/m.

Point de fusion :-108.4C°.



Figure 3.11. le polychlorure de vinyle



Figure 3.12. Tétrahydrofurane

### c. Les propriétés de DOS

Est un composé organique qui consiste diester de l'acide sébacique et le 2-éthylhexanol. C'est un liquide, incolore, Il est souvent utilisé comme plastifiant.

Formule chimique :  $C_{26}H_{44}O_4$

Masse molaire : 426,67g /mol .

T° fusion : -48C°.

T°ébullition : 256C°.



Figure 3.13. Bis (2-ethylhexyl)

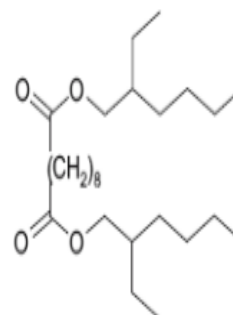


Figure 3.14. structure de DOS

### d. le Bis [(benzo-15-crown-5)-4-ylmethyl] pimelate

Est un composé organique de formule chimique  $C_{37}H_{52}O_{14}$  il se présente sous la forme d'un solide (poudre blanche), Masse molaire =720 ,80g /mol.



Figure 3.15. Potassium ionophore II

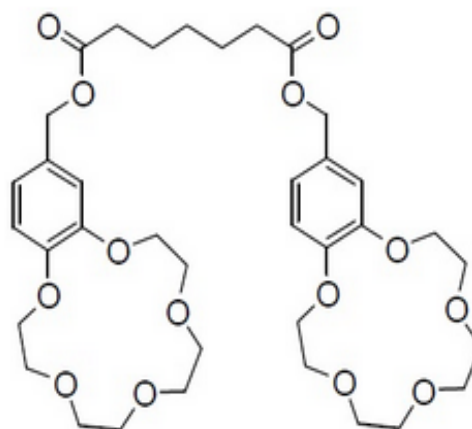
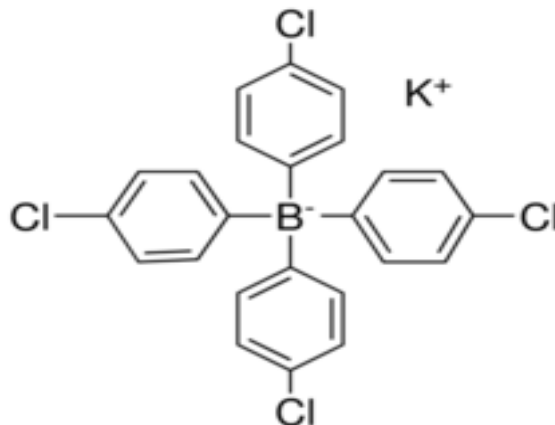


Figure 3.16. Structure de potassium ionophore II

*e. Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate*

Est un additives anioniques de formule Moléculaire  $C_{24}H_{16}BCl_4K$ , il se présente sous la forme d'un solide (poudre blanche), Masse molaire = 496.11g /mol.



**Figure 3.17.** Potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate

**Figure 3.18.** Structure de  $KTPCIPB$

### 3.3.4. Le matériel:

Le matériel utilisé dans ce travail est :



Une balance analytique électronique.



Potentiostat (galvanostat)



Ultrason



Un agitateur qui permet l'homogénéisation  
Des solutions



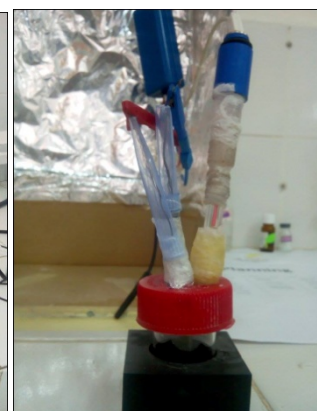
Un pH mètre dont l'utilité est nécessaire du fait que le caractère acido- basique



Un micro-ordinateur



Une cellule électrochimique

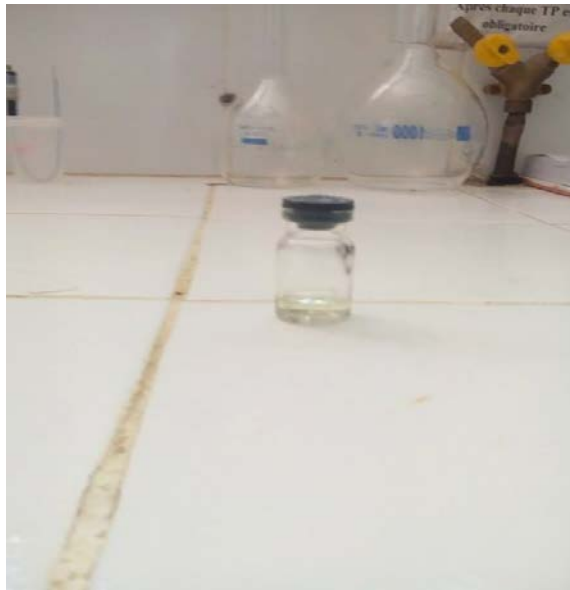


### 3.3.5. Les logiciels

- Logiciel EC-lab., version, pour obtention La voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance et La Voltamétrie a onde carrée.
- Logiciel OriginPro 8, pour dessiner La voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance, La Voltamétrie a onde carrée. Ainsi que pour l'élaboration des courbes d'étalonnages.
- Logiciel Microsoft office Excel 2007, pour le calcul des concentrations à partir des d'étalonnages et pour la présentation des résultats.

### 3.3.5. Préparation de la membrane

Pour la détection des ions du potassium  $K^+$  la membrane polymérique est composée d'un ionophore, de PVC et d'un plastifiant (DOS) et additif. La composition de la membrane est comme suite : 1%, 30,7% et 68%, 0,3% KTCIPB respectivement. Le mélange polymérique est mis dans 3ml de solvant de THF. (Figure 3.19)

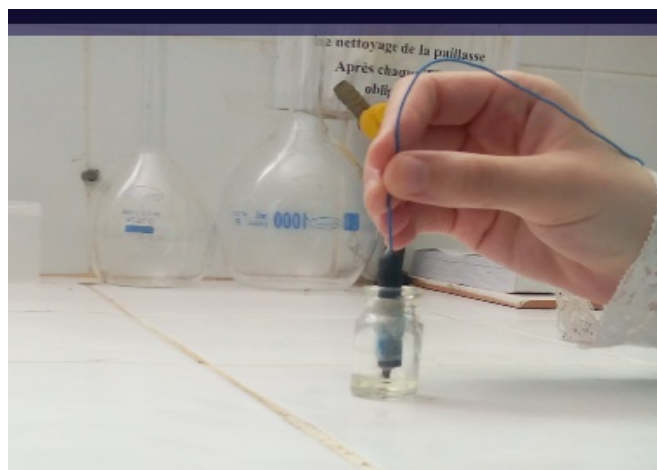


**Figure 3.19.** La membrane polymérique

### 3.3.6. Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode de travail (Carbone vitreux)

La méthode de «dip-coating» a été utilisée pour le dépôt de la membrane

Le dip –coating, ou dépôt par trempage-retrait, consiste à immerger le substrat dans une solution contenant le matériau à déposer puis à le ressortir à vitesse constante. Lors du retrait une fine couche de liquide est emportée par le mouvement. Cette fine pellicule sèche au fur et à mesure du retrait pour former le film mince à la surface du substrat. Le dispositif utilisé au laboratoire a été réalisé à façon. Celui-ci est présenté. (Figure 3.20)



**Figure 3.20.** Dépôt de la membrane sur la surface de l'électrode de carbone vitreux

### 3.3.7. Préparation de l'électrolyte (solution tampon)

La composition chimique de la solution électrolytique a été préparée dans un milieu aqueux par deux sels :

3,55g Phosphate dibasic dihydraté ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 100ml et 2,39g Phosphate de sodium monobasique ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) dans 100ml.

On mélange dans une fiole jaugée 30,5ml de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et 19,5ml de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Puis ajuster la solution avec le NaOH, afin d'obtenir un pH égal à 10 ; En suite, le volume du mélange est ajusté 100ml avec de l'eau distillée.

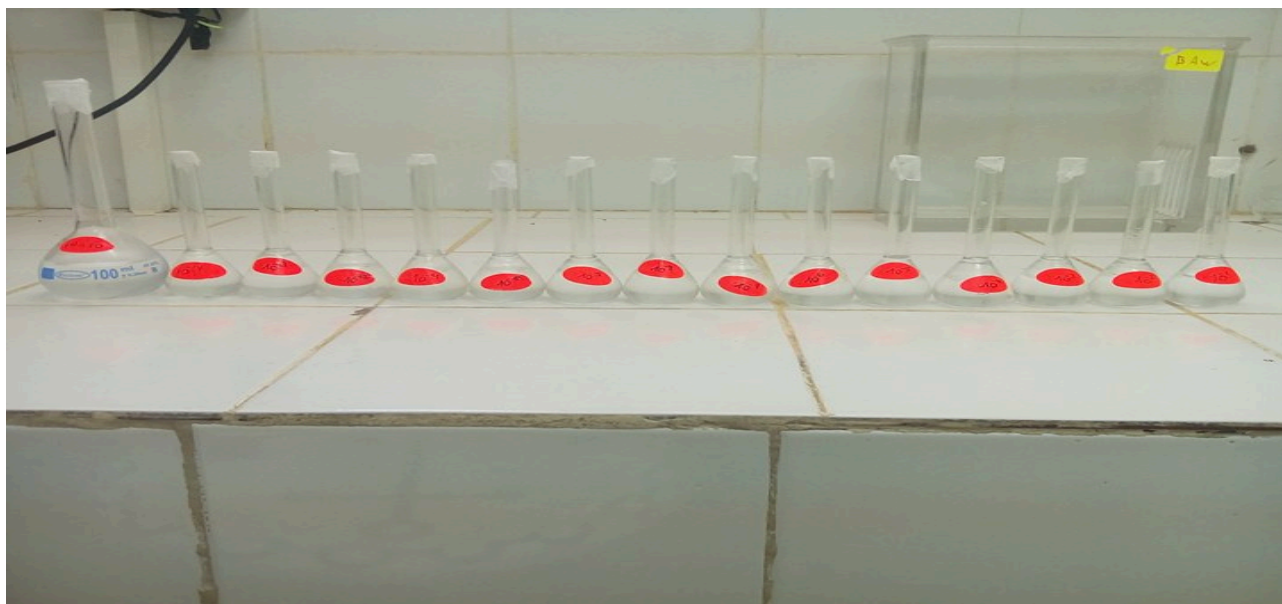
### 3.3.8. Préparation des échantillons

#### 3.3.8.1. La solution mère

On prépare 100ml de (KCL) de concentration 0,1M (solution mère), à partir de 0,18g (figure3.21).

#### 3.3.8.2. Les solutions filles

A partir de la solution mère on prépare des solutions filles de  $10^{-1}$  à  $10^{-14}$  par dilution dans une solution tampon de PH=10 (figure3.21).



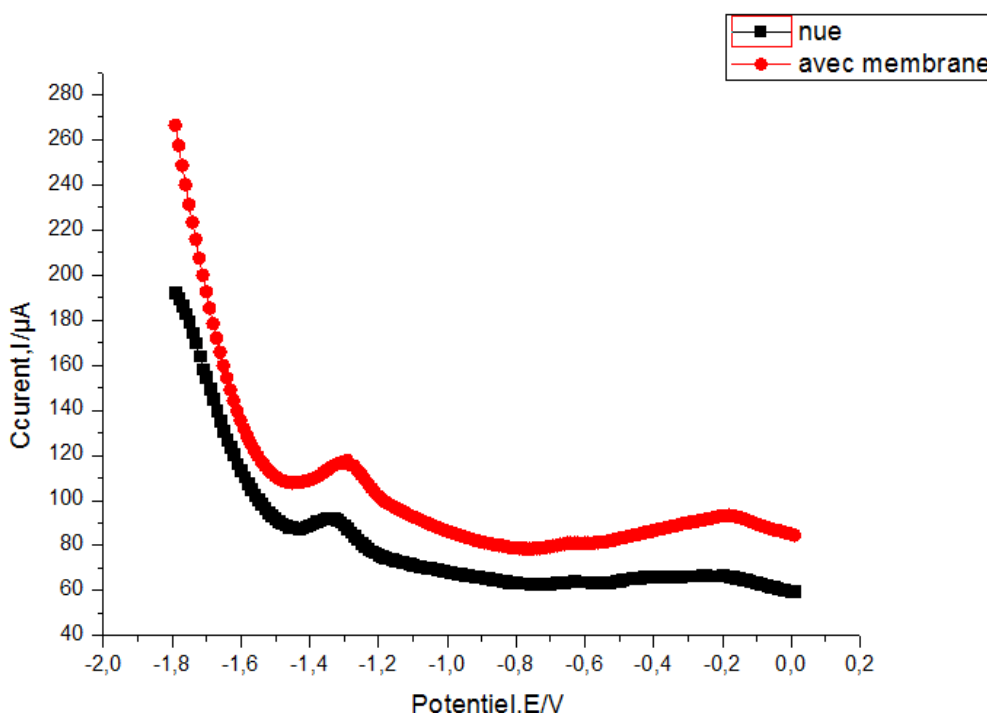
**Figure .3.21.** Dilution de chlorure de potassium

### 3.3.9. Réponse du capteur par la méthode Voltamétrie à ondes carrées

#### 3.3.9.1. Caractérisation de la membrane polymérique déposée

Ce test a pour fonction d'étudier la réponse de l'électrode de carbone vitreux nue et modifiée avec la membrane polymère plastifié, l'électrode modifiée à été réalisé dans une solution tampon à PH=10 avant l'étape d'analyse. La gamme de potentiel qui varie entre -1,8 V à 0 V.

Les résultats de l'essai de l'électrode de carbone vitreux nue et modifiée avec **le Bis [(benzo-15-crown-5)-4-ylmethyl] pimelate** sans analyte ont été présentés dans la (figure3.22). Ils montrent une modification significative lorsque la membrane est déposée.

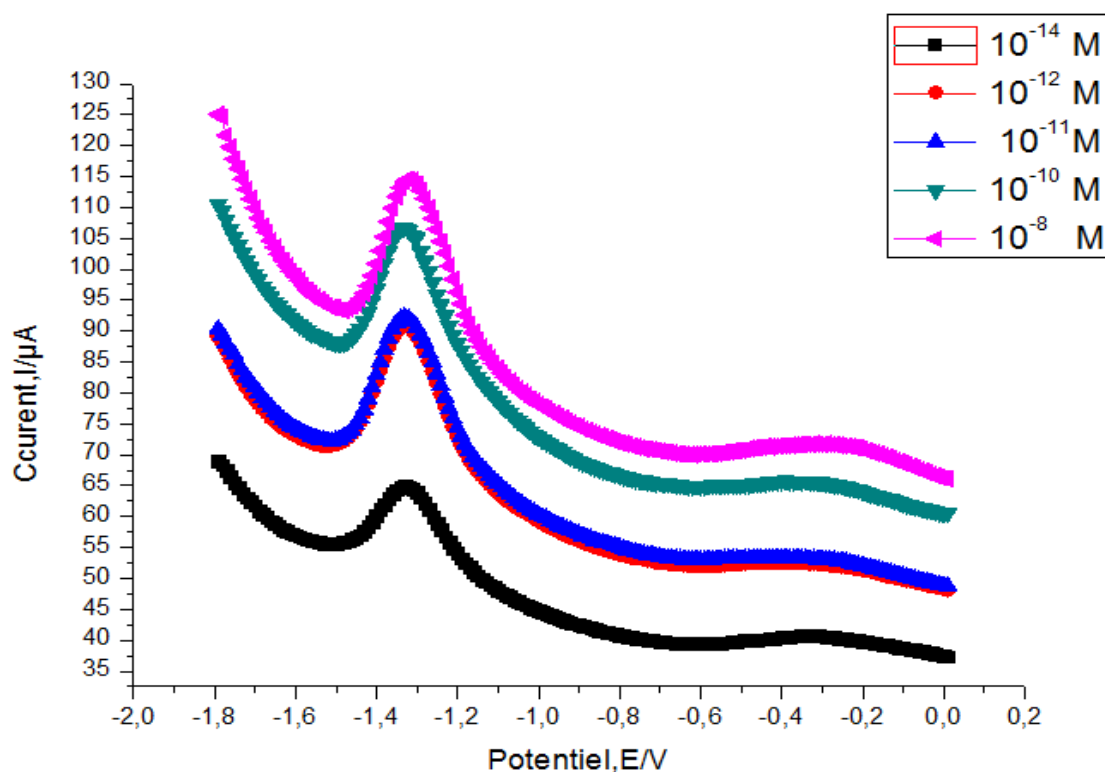


**Figure 3.22.** Voltammogramme de la SWV de l'électrode de carbone vitreux nue et l'électrode modifiée avec potassium ionophore II dans une solution tampon à pH = 10.

#### 3.3.9.2. Détection de l'ion de potassium $K^+$

La détection des ions de potassium à été réalisée dans une gamme de concentration de  $10^{-8}$  à  $10^{-14}$  M et une gamme de potentiel varie de -1,8 V à 0 V.

Les résultats obtenus par l'électrode de carbone vitreux modifiée à base de potassium ionophore II après l'incubation de 25 ml de chlorure de potassium, sont présentés dans la (figure3.23).



**Figure 3.23.** Voltammogramme de la SWV après l'incubation de  $K^+$  à différentes concentrations dans la solution tampon à  $PH=10$

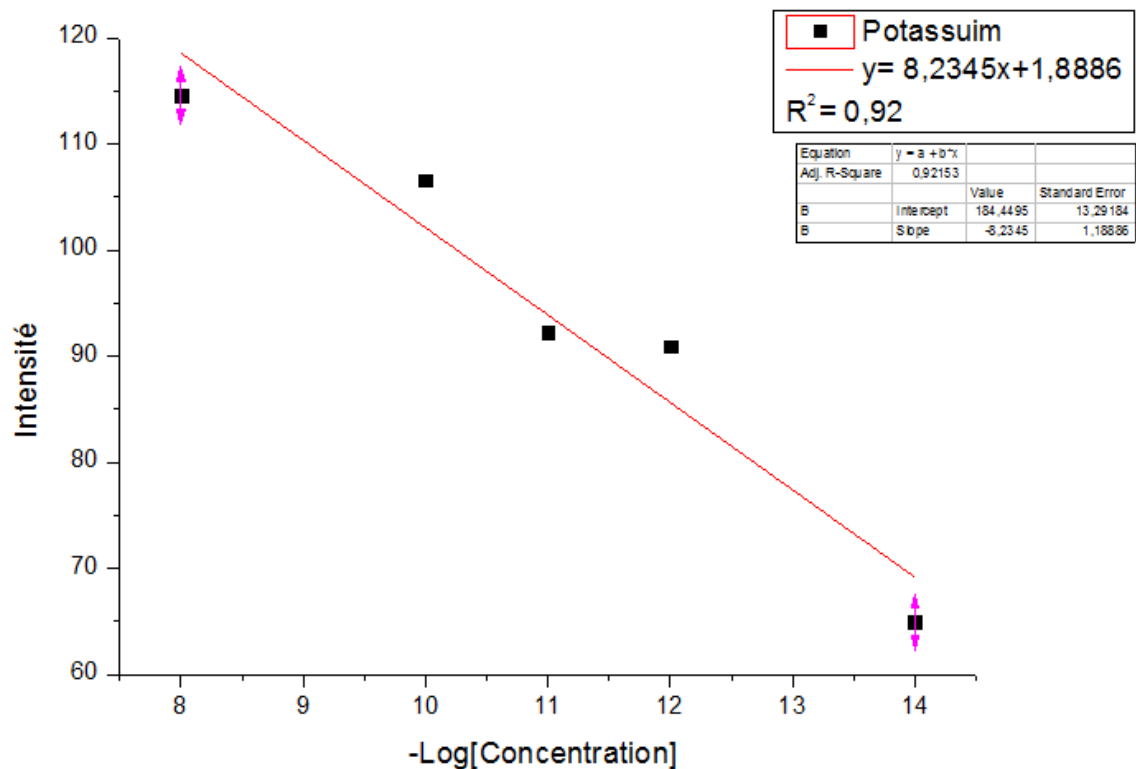
### 3.3.9.3. Obtention des courbes d'étalonnages de potassium à partir du SWV

Les courbes d'étalonnage sont obtenues en traçant le courant du pic de chaque Voltammogramme en fonction de la concentration de chaque solution standard de potassium.

<b>-Log [C] (mol/l)</b>	<b>14</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>8</b>
<b>I du pic (<math>\mu A</math>)</b>	<b>64,92</b>	<b>90,95</b>	<b>92,28</b>	<b>106,6</b>	<b>114,6</b>

**Tableau 3.1.** La représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des Voltammogramme de la SWV des solutions tamponné standard de potassium

La courbe d'étalonnage (**I** en fonction de **-Log [K<sup>+</sup>]**), présenté dans la (figure 3. 24), nous a permet de distinguer les Propriétés du capteur électrochimique que nous avons réalisé au cours de cette partie.



**Figure 3.24.** Courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations de potassium sur une électrode de carbone vitreux

L'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage linéaire dans le domaine de Concentration de potassium étudié est :  **$Y=8,2345x+1,8886$** .

Où :

*Y* : représente la valeur du courant du pic en ( $\mu$ A).

*x* : représente la valeur de la concentration de potassium exprimée en mol/l.

Avec un coefficient de corrélation  **$R^2 = 0,92$** .

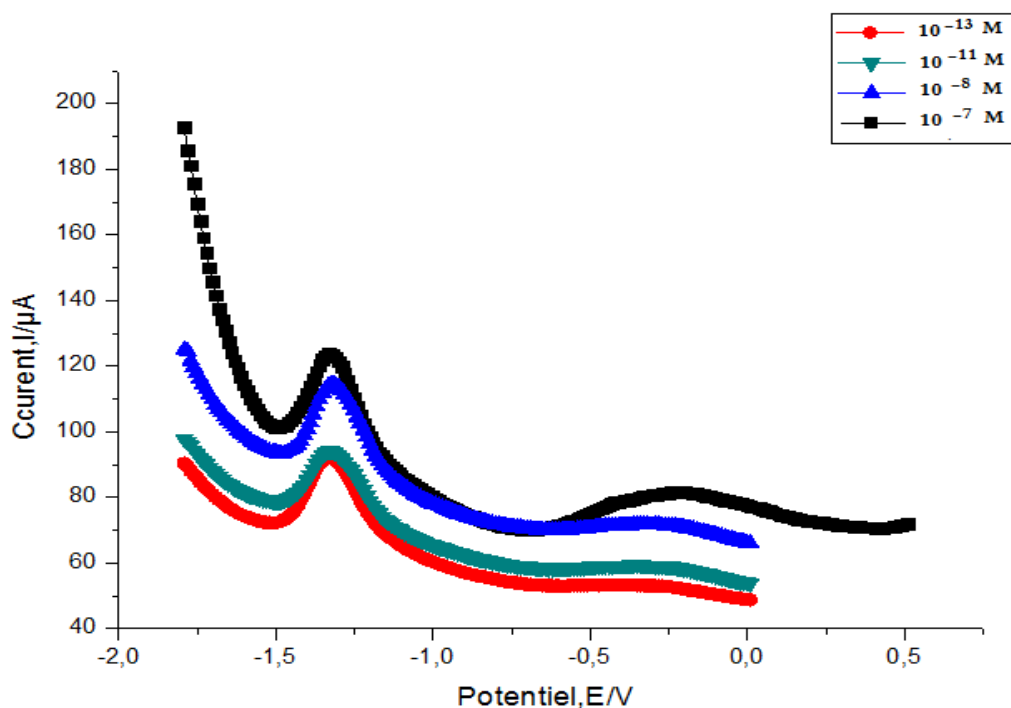
- A partir de cette courbe on peut sortir les caractères métrologiques suivants:

$$I=8,2345*\text{Log}[C] + 1,8886$$

- Domaine de linéarité : de  $10^{-14}$  mol/l à  $10^{-8}$  mol/l.
- Sensibilité (Slope) :  $8,2345 \mu\text{A}/\text{mol.L}^{-1}$ .
- Limite de détection (LOD) est la valeur minimale de la mesurande :  $10^{-11}$  M

### 3.3.9.4. Détection de l'ion de magnésium $\text{Mg}^{+2}$

Dans le but de la compréhension et de l'identification des mécanismes réactionnels se produisant à l'interface électrode/électrolyte, la (figure 3.25), illustre par la technique Voltammogramme de la SWV observés suite à l'incubation successive de 25 ml des différentes concentrations de chlorure de magnésium.



**Figure 3.25.** Voltammogramme de la SWV après l'incubation de  $\text{Mg}^{+2}$  à différentes concentrations dans la solution tampon à PH=10

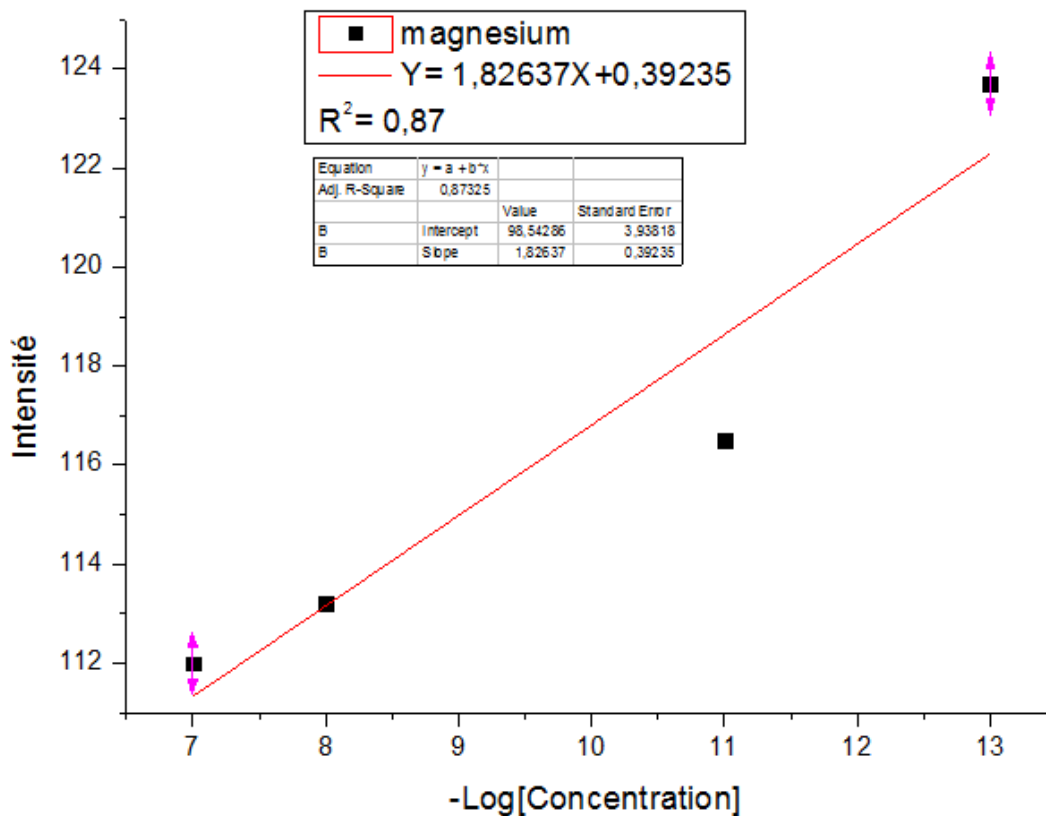
Dans la (figure 3.25), sont représentés les diagrammes de SWV obtenus à partir d'incubation successive de 25ml de la solution à différentes Concentrations de l'analyte (de  $10^{-13}$  mol/l à  $10^{-7}$ ) mol/l, dans une gamme de potentiel comprise entre -1,8V à 0V.

### 3.3.9.5. Obtention des courbes d'étalonnages de magnésium à partir du SWV

On trace la courbe d'étalonnage de différentes concentrations dans une solution tampon de Phosphate dibasic dihydraté ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) et Phosphate de sodium monobasique ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) de PH optimale de 10 (**I** en fonction de  $-\log [\text{Mg}^{+2}]$ ), présenté dans la (figure 3. 26)

<b>-Log [C] (mol/l)</b>	<b>13</b>	<b>11</b>	<b>8</b>	<b>7</b>
<b>I du pic (<math>\mu\text{A}</math>)</b>	<b>123,7</b>	<b>116,5</b>	<b>113,2</b>	<b>112</b>

**Tableau 3.2.** La représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des Voltammogramme de la SWV des solutions tamponné standard de magnésium



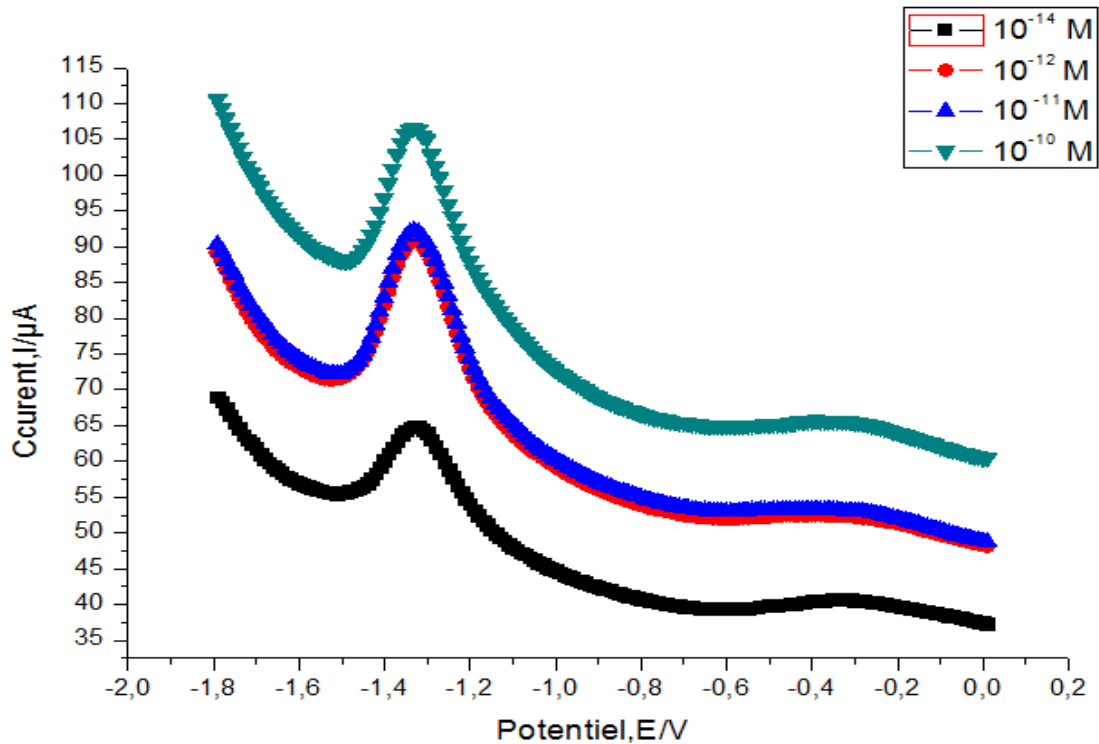
**Figure 3.26.** Courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations de magnésium sur une électrode de carbone vitreux

Les résultats obtenus montrent que le capteur de carbone vitreux modifié est caractérisé par une zone linéaire situé entre  $10^{-13}$  mol/l à  $10^{-7}$  mol/l.

Une limite de détection de  $5 \cdot 10^{-11}$  M et une sensibilité de l'ordre de  $1,82637 \mu\text{A}/\text{mol.l}^{-1}$

### 3.3.9.6. Détection de l'ion de calcium

La Voltammogramme de la SWV obtenus sont représenté dans la (figure 3.27). La gamme de concentration de  $\text{Ca}^{+2}$  a été choisi de  $10^{-14}\text{M}$  à  $10^{-10}\text{M}$  et la gamme de potentiel  $-0,8\text{V}$  à  $0,8\text{V}$ .



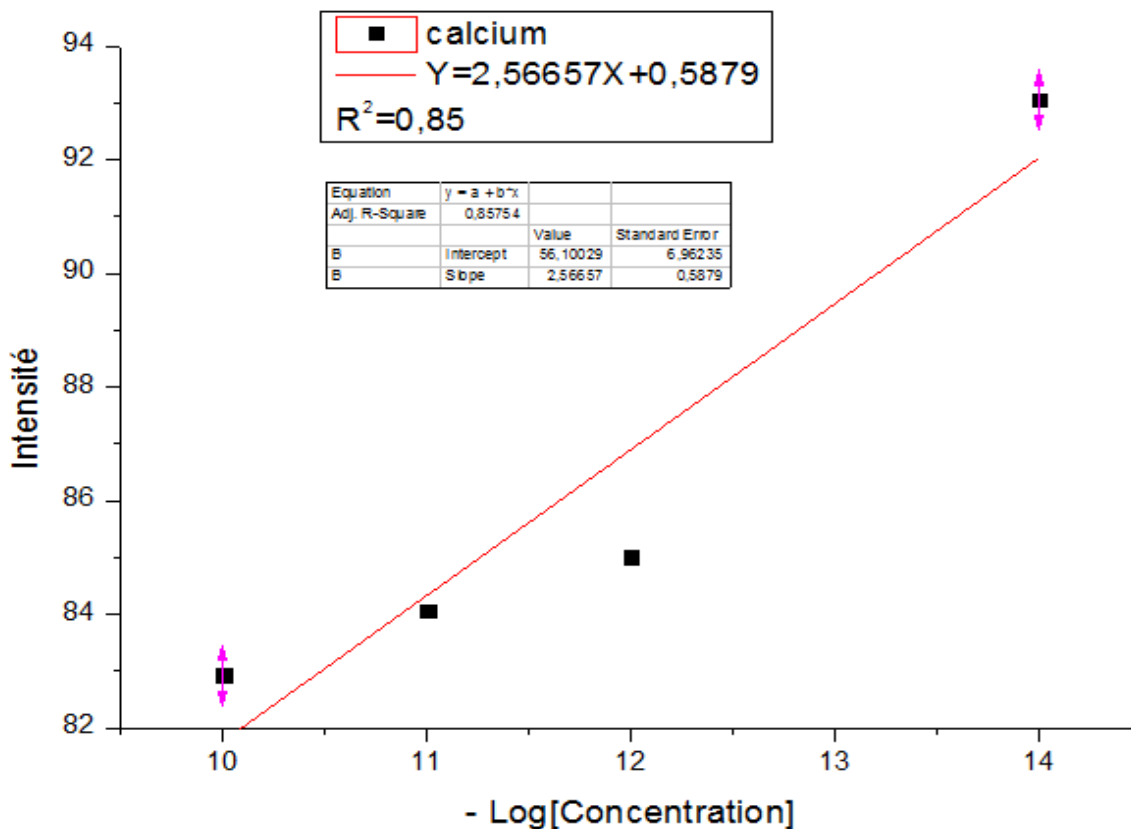
**Tableau 3.27.** La représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des Voltammogramme de la SWV des solutions tamponné standard de calcium

### 3.3.9.7. Obtention des courbes d'étalonnages de magnésium à partir du SWV

Le courbe étalonnage ( $I$  en fonction de  $-\log [\text{Ca}^{+2}]$ ) suivant résume les caractéristiques d'un capteur de carbone vitreux pour la détection du  $\text{Ca}^{+2}$ , présenté dans la (figure 3. 3)

$-\log [C]$ (mol/l)	14	12	11	10
$I$ du pic ( $\mu\text{A}$ )	93,05	85	84,06	82,38

**Tableau 3. 3.** La représentatif des valeurs du courant de pic obtenues à partir des Voltammogramme de la SWV des solutions tamponné standard de calcium



**Figure 3.28.** Courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour différentes concentrations de calcium sur une électrode de carbone vitreux

D'après l'allure générale de la courbe d'étalonnage ( $I = f(-\text{Log} [\text{Ca}^{+2}])$ ) on peut voir trois zones Différentes : la première est la zone limite de détection  $10^{-11}$ (mol/L), la deuxième zone linéaire à partir concentration  $10^{-14}$  à  $10^{-10}$  mol/L, et la troisième zone est la sensibilité  $2,56657 \mu\text{A}/\text{mol.l}^{-1}$ .

**3.3.9.8. Résultat et interprétation**

D'après les figures (3.23), (3.25), (3.27), de la détection ion métalliques potassium, magnésium, calcium successive relative à la détection des ions par l'électrode de carbone vitreux, on remarque un changement des pics de courant relative liée à la surface de l'électrode.

**3.3.3.9.9 Interférence des ions métalliques**

Pour évaluer l'influence des ions métalliques sur la réponse de capteur, nous avons réalisé des mesures avec la même procédure. On va tracer les courbes de calibrations des trois ions métalliques

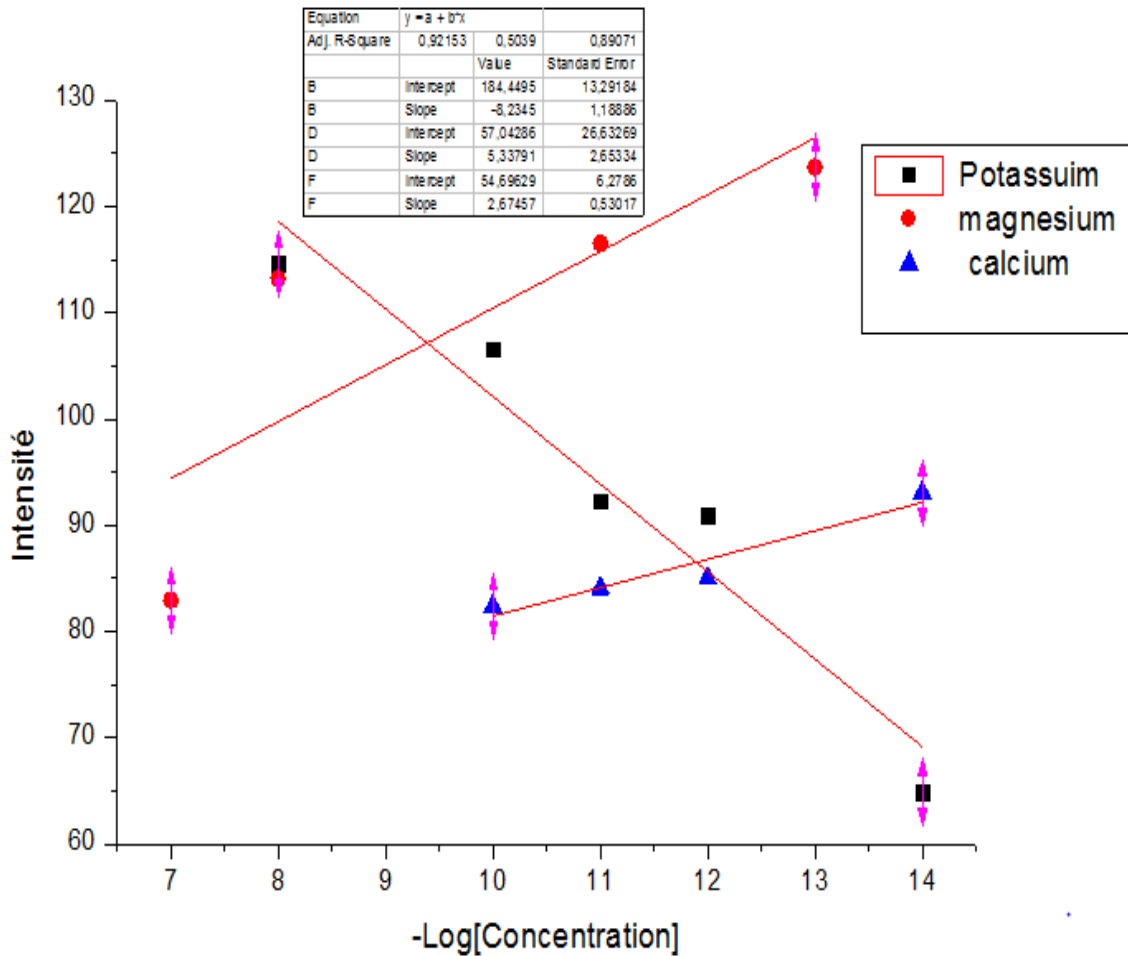


Figure 3. 29 : Courbe d'étalonnage obtenue à partir du SWV pour les trois ions métalliques

	La Voltamétrie a onde carrée		
Ions analysés	K <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>
Sensibilité [ $\mu\text{A}/\text{mol}^{-1}.\text{l}$ ]	8,2345	1,82637	2,56657
La Limite de détection [mol/l]	$10^{-11}$	$5*10^{-11}$	$10^{-10}$

Tableau3.4. Sensibilité et limite de détection de l'électrode modifiée vis-à-vis des différents ions analysé

D'après ces résultats, nous avons remarqué que le pouvoir complexant de la couche ionosensibles suit

L'ordre décroissant suivant :

Sensibilité des ions de  $K^+$  > Sensibilité des ions de  $Ca^{+2}$  > Sensibilité des ions de  $Mg^{+2}$

### 3.3.10. Conclusion

Ce travail proposé pour réaliser un capteur électrochimique de carbone vitreux pour la détection d'ions métallique potassium, magnésium et calcium.

La spécificité d'un capteur est obtenue par l'adjonction de la couche chimiquement sensible.

Toutefois, les caractéristiques des capteurs (sensibilité et sélectivité) dépendent non seulement des couches sensibles mais aussi des structures des trois électrodes, des tensions appliqués et du type de dépôts réalisé.

Les résultats ont montré que le capteur n'est pas influencé par la présence des ions  $Mg^{+2}$  et  $Ca^{+2}$   
Par contre, l'influence des ions  $K^+$  est très important.

---

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

---

L'objectif de notre travail était d'élaborer un capteur électrochimique de carbone vitreux modifiée par le dépôt de membrane polymérique incorporant le **Bis [(benzo-15-crown-5)-4-ylmethyl] pimelate** comme ionophore destinée des ions de potassium dans des solutions aqueuses. Le capteur élaboré a été caractérisé par les méthodes électrochimiques transitoires (polymère électro-conducteur) comme l'élément sensible.

Ce travail rentre dans le cadre de l'application des techniques Voltamétrie à onde carrée à l'analyse les ions métalliques existant dans les différentes matrices naturelles.

La réponse du capteur modifié après l'incubation de chlorure de potassium pour chaque concentration illustre le phénomène d'échange interprétant les résultats obtenus.

A travers la Voltamétrie à ondes carrées (**Square Wave Voltammetry**) le capteur de carbone vitreux modifié à base de potassium ionophore II, se sont orientés vers la détection des ions de potassium, calcium, et magnésium. L'électrode modifiée a montré une haute sensibilité **8,2345 $\mu\text{A}/\text{mol.l}^{-1}$**  vis-à-vis des ions testés avec une sensibilité variable d'un ion à l'autre. La méthode de détection par Voltamétrie à onde carré paraît la plus sensible car elle donne des limites de détection



---

## *Références Bibliographiques*

---

- [1] : Thèse présentée pour obtenir le grade de docteur de l'université montpellierii élaboration et caractérisation de membranes chalcogénures ion sensibles. Réalisation d'un module de pré-concentration d'ions lourds en solution. Par marc essai le 9 juin 2006.
- [2] : Georges Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Edition: 4, Publié par Dunod, 1993, 816 pages.
- [3] : <http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/ise/>.
- [4] : Messaoud Benounis, thèse de doctorat a l'école centrale Lyon, N° d'ordre : 2004-22 : Etude de nouveau capteur a fibre optique pour le suivi vieillissement des matériaux et la détection des espèces chimiques.
- [5] : Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet "Capteurs chimiques et biochimiques", Techniques de l'Ingénieur, Doc. R 420; pp. 1-19.
- [6] : Saloua Helali, Thèse de l'institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2005).
- [7] : Thèse des capteurs chimiques pour la détection des nitrates(2012) P 68, dirigé par : Dr ; Benounis Messaoud.
- [8] : [http://iramis.cea.fr/lfp/new\\_php/ast\\_visu](http://iramis.cea.fr/lfp/new_php/ast_visu).
- [9] : <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/capteurs-et-methodes-de-mesure-42419210/capteurs-chimiques-r420/>.
- [10]: S.J. Updike and G.P.Hicks, the Enzyme Electrode, Nature 214(1967) 986.
- [11]: L.C. Clark and C. Lyons, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, Annals of New York Academy of Sciences. (1962) p29.
- [12] : Thèse présentée pour obtenir le grade de docteur de l'université Lille 1 en optique et laser physico chimie atmosphère par Stéphanie Carquigny (2011) ; 185 pages
- [13] S.Ghanem, A.Telia, C.Boukaous and M.S.Aida, „Humidity sensor characteristics based on ZnO nanostructure grown by sol-gel method“, International Journal of Nanotechnolog., Vol. 12, Nos. 8/9, 2015.
- [14] : Lycées E. Pérochon et J .Desfontaines, section Sciences de l'ingénieur capteurs –cr.doc.
- [15] : N. Jaffrezic-Renault, A. Senillou, C. Martelet, K. Wan, J. M. Chovelon. Sensor and Actuators B, 59(1999) 154.

- [16]: Bansi D. Malhotra, Rahul Dinghal, Asha Chaubey, Sharma K. Sharma and Ashok Kumar. 'Recent trends in biosensor', *Current Applied Physics*, Vol. 5, 2005, pp. 92-97
- [17]: Anh Tuan Mai, « Développement des biocapteurs électrochimiques pour la détection des polluants organiques », thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1, 2004
- [18] : ZABAT NACERA, thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar-Annaba- : Complexation de métaux lourds Par des hétéropolyanions lacunaires De type DAWSON : extraction Par membrane liquide émulsionnée.
- [19] : Capteurs chimiques et biochimiques, Nicole JAFFREZIC-RENAULT Club Microcapteurs Chimiques (CMC2) Laboratoire de Physicochimie des Interfaces (URA CNRS 404) de l'École Centrale de Lyon.
- [20] : R. S. Marks, A. Novoa, T. Konry, R. Kraiss and S. Cosnier, Indium tin oxide-coated optical fiber tips for affinity electropolymerization, *Materials Science and Engineering*, C 21, 2002, 189
- [21] : Thévenot D., Toth K., Durst R. A., Wilson G. S. Electrochemical biosensors. *Biosensor & Bioélectroniques* 16(2001) 121-131.
- [22]: Fortin. E. « microscopie électrochimique pour l'élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur l'électrode : application aux biopuces ». Thèse de l'université Joseph Fourier Grenoble France.
- [23]: Technique de l'ingénieur: capteur chimiques et biochimique [p360][R420].
- [24]: Iryna Humenyuk, thèse de l'institut National des sciences Appliquées de Toulouse, (2005).
- [25]: J.E. Davis, Robert L Solsky, Linda Giering, Saroj Malhotra, *Clinical Chemistry, Anal. Chem*, 55(5), 202-214, (1983).
- [26]: Raluca-Ioana Stefan, Hassan Y. Aboul-Enein, validation criteria for developing ion-selective membrane electrodes for analysis of pharmaceuticals, *Accred Qual Assur* 3:194-196, (1998).
- [27]: M. Benounis, N.J. Renault, H. Halouani, R. Lamartine, I.D. Bonnamour, Detection of Heavy metals by an optical fiber sensor with a sensitive cladding including a new chromogenic calyx [4] arene molecule, *Materials Science and Engineering C* 26, 364-368, (2006).
- [28]: A. Profumo, D. Merli, M. Pesavento, Self-assembled monolayer modified gold electrodes for traces Cu(II) determination, *Analytica Chimica Acta* 557, 45-51, (2006).
- [29]: Renato S. Freire, Lauro T. Kubota, Application of self-assembled monolayer-based electrode for voltammetry determination of copper, *Electrochimica Acta*, 49, 3795-3800, (2004).

- [30]: Ziying Guo, Feng, Yanxia Hou, Nicole Jaffrezic-Renault, Quantitative determination of zinc in milk by anodic stripping voltammetry with bismuth film electrodes, *Talanta* 65, 1052-1055, (2005).
- [31]: Dana Vlascici, Eugenia Fagadar Cosma, Elena Maria Pica, Viorica Cosma, Otilia, Bizerea, Gheorghe Milihailescu, Liliana Olenic, Free Base Porphyrins as ionophores for Heavy Metal Sensors, *sensors* ;8, 4995-5004, (2008).
- [32]: Ashok Kumar Singh, Puja Saxena, Rupam Singh, New cadmium (II) –selective Electrode Based on a Tetraazacyclohexadeca Macrocyclic Ionophore, *Japan Society for Analytical Sciences*, Vol 22, 179-181, (2005).
- [33]: Wei Zhang, Ursula E; Spichiger, An impedance study of  $Mg^{+2}$  –selective membranes, *Electrochimica Acta* 45, 2259-2266, (2000).
- [34]: Wei Zhng, Alphons Fakler, Caspar Demuth, Ursula E. Spichiger, Comparison of different methods for determining the selectivity coefficient using magnesium –selective electrode
- [35]: V. soni ; j abildskov, G. jansson, R Gani, A general mode I for membrane –based separation processes, *computers and chemical Engineering* 2009, 33, 664-659.
- [36]: -E, bakker: "hydrophobic membrane as liquid junction –free reference Electrodes", *Electroanalysis*, 11(1999)788\_791.
- [37]: Mohammad Hussein Arbab –zaver Gholam Hussein Rounaghi, elham fahmideh-Rad, strontium ion –Selective Electrode based on 18\_crown -6 in PVC Matrix. *Asian journal of chemistry* Vol ,21, No 3, 2224-2232, (2009)
- [38]: A. Shkrollahi, M; Montazerzohori, N, Khnjari, M, Najibazabab construction of new Uranyl –selective Electrode based on a new Ionophore : comparison of the Effect Additive on Electrode Responses, *Journal of the Chinese chemical Society*, 56, 812\_821, (2009).
- [39]: Maria Bochenska, Structural aspects Of host molecules acting as ionophores in ion –selective electrodes, *journal of Molecular Structure* 450, 107-(1998),
- [40]: Bakiri – F, benmiloud- m (1993) : maladies des glandes endocrines (peron) office des publications universitaires Alger p : 205-216
- [41]: Screen B.J. Mcphee MS;. (1975). *Principe de médecine interne*. France. P 1361-1363
- [42]: Henno J. Gericke et al, Solvent and electrolyte effects in enhancing the identification of intramolecular electronic communication in a multi redox-active diruthenium tetraferrocenoate complex, a triple-sandwiched dicadmium phthalocyanine and a ruthenocenecontaining b-diketone, *Inorganica Chimica Acta*; 363, 2010, 2223

- [43]: BENOIT TORBIERO, Thèse de doctorat : Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide, 2006, pp19-20.
- [44]: D. Devilliers et É. Mahé, Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et Cinétiques; (2003).
- [45]: Gabrielli C., Keddou M., Portail N., Rousseau P., Takenouti H., Vivier V. J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 20478-20573
- [46]: Baril G., Galicia G., Deslouis C., Pébère N., Tribollet B., Vivier V. J. Electrochem. Soc. 154 (2007) 108-113.
- [47]: 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.
- [48]: Eduardo Laborda et al, Reverse Pulse Voltammetry at spherical electrodes: Simultaneous determination of diffusion coefficients and formal potentials. Application to Room Temperature Ionic Liquids, Journal of Electroanalytical Chemistry; 634, 2009,
- [49]: Eugenio Katz, Itamar Willner, Probing Biomolecular Interactions at Conductive and Semiconductive Surfaces by Impedance Spectroscopy: Routes to Impedimetric Immunosensors, DNA-Sensors, and Enzyme Biosensors, Electroanalysis; 15, 2003, 914
- [50]: Wang, Joseph. Analytical electrochemistry, Canada, third edition, JOHN WILEY & SONS, 2006, 59- 60
- [51]: E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry; 91(1987) 6663.
- [52]: Mirceski V. , Komorsky-lovric S, Lovric M. Square wave. Voltammetry theory; and Application Berlin. Heidelberg, Allemagne: Springer-Verlag 2007, 201 page
- [53]: Rusling J.F, Kumosinski T.F, Nonlinear computer Modeling of chemical and biochemical data. California, USA: Academic Press, Inc 1996, 268P
- [54]: Barlett P.N, Bioelectrochemistry: Fundamentals and Experimental Technique and application. England John Wiley and Sons Ltd, 2008, 478p
- [55]: Dake T. , Tabuchi M, Sofe T, Susuki H., Korenaga T, Fluorescent derivatization of Nitrite Ions with 2,3-diaminophthalene Utilizing a pH Gradient -ay-Shaped Microchannel. Analytical Sciences, 2001, 17(4). 535p.
- [56]: Cynthia, G. Zoski. Handbook of Electrochemistry, USA, First edition, Elsevier, 2007, 121
- [57]: R.F. Lane, A.T. Hubbard. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. J. Phys. Chem., 77(1973)1401- 141

## ملخص:

الهدف من هذا العمل هو إعداد لاقط كهر وكيميائي و ذلك بتغيير سطح قطب من الكربون بواسطة غشاء بوليميري يحتوي على **le Bis [(benzo-15-crown-5)-4'-ylmethyl] pimelate** لاستشعار ايونات البوتاسيوم .

تم دراسة استجابة اللاقط بالتحليل موجة القياس الفولطي مربع , من اجل ترجمة الظواهر الحاصلة على سطح قطب/منحل و استنتاج خصائص اللاقط المدروسة.

من خلال موجة مربع القياس الفولطي حساسية جيدة تقدر 8,2345 ميكرو امبيرل /مول , حد الكشف في تركيز  $10^{-11}$  مول/ل والخطية محصورة بين  $10^{-14}$  مول/ل و  $10^{-8}$  مول/ل في مجال كمونه الكهربائي من -1,8 فولط إلى 0 فولط.

كلمات مفتاحية : لاقط ، غشاء بوليميري، ايونات البوتاسيوم ، مربع القياس الفولطي

## Résumé :

Le but de ce travail est l'élaboration d'un capteur électrochimique par une modification électrochimique d'une électrode de carbone vitreux par un dépôt d'une membrane polymérique incorporant un ionophore spécifique **le Bis [(benzo-15-crown-5)-4-ylmethyl] pimelate** pour la détection des ions de potassium.

La réponse du capteur élaboré a été analysée par la méthode de La Voltamétrie à onde carrée. Afin de faciliter l'interprétation des différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte et de distinguer les caractéristiques du capteur électrochimique étudié.

A travers, la Voltamétrie à ondes carrées le capteur de carbone vitreux modifié à base de potassium ionophore II montre une bonne sensibilité de,  $8,2345\mu\text{A} / \text{mol.l}^{-1}$  une basse limite de détection de  $10^{-11} \text{ mol/L}$  et une large gamme de linéarité entre  $10^{-14} \text{ mol/L}$  et  $10^{-8} \text{ mol/L}$  dans une gamme de potentiel  $-1,8\text{V}$  à  $0\text{V}$ .

**Mots Clés :** Capteur, membrane polymérique, potassium ion, Voltamétrie à onde carrée,

## Abstract:

In this work, we was elaborate an electrochemical sensor by modification of graphite electrode by De posited membrane polymeric incorporating a specific **Bis [(benzo-15-crown-5)-4-ylmethyl] pimelate** for the detection Potassium ion.

The answer of this sensor was analyzed by the Square wave Voltametry In order to facilitate the interpretation of the various phenomen proceeding with the interface electrode/electrolyte and to get the characteristic of this sensor. Through the Square wave Voltametry of the Vitreous carbon modified sensor based Potassium ionophore II shows good sensitivity  $8,2345\mu\text{A} / \text{mol.l}^{-1}$  ,  $10^{-11} \text{ mol/L}$  low detection limit and a broad linearity  $10^{-14} \text{ mol/L}$  et  $10^{-8}$  In a range of potential  $-1,8\text{V}$  à  $0\text{V}$ .

**Key Words :** sensor, polymeric-membrane , Potassium ion , Square wave Voltametry,

