

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBESLAGHROUR-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. :/...../2016

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

Réalisé par :

Melle : Harrath Nadjat/Harrat Nassira
Thème

**Elaboration d'un capteur électrochimique
à base de membrane polymérique pour la
détection du Mercure (Hg^{+2}).**

Soutenu le 01/06/2016 devant la commission d'examen composée de :

Dr.	Hezil Nawel	Présidente
Prof.	Messaud Benounis	Directeur du Mémoire
Dr.	Touati Amina	Examineur

Je dédie ce mémoire

*À mes parents source d'amour et de ma réussite, que dieu me
les garde.*

À mes sœurs : Amel et son petit Adem et Samah.

*À mes très chères frères : Abd-laali et sa « jolie-
princesse » Maissa, Samir, Adel, Halim et mon adorable
Mehdi.*

*Pour leurs aides durant ce mémoire. Vous êtes les plus
proches à mon cœur.*

Et à tous mes amis chacun par son nom.

Et à mon binôme (best friend for ever) : Nassira.

Nadjat

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux personnes qui ont partagé le plus ma souffrance et ma joie à un moment ou un autre de ma vie.

A la mémoire de mon père que dieu est pitié de Son âme et L'accueil dans son vaste paradis.

A toi cœur d'or et à la fois courageux, bon et généreux. Toi douce Mama.

A mes très chers frères: Djamel et Kamel .

A ma très chère soeur Rabiàa, son marie abd el ghani et ces enfants Youssef et Idrisse.

A mes très chères belles sœurs :Wafa et Mouna.

A tous les membres de ma famille, petits et grands.

A mon très chère amie aussi mon binôme : Nadjat.

A mes chères collègues : Soumia , Salima ,Samira ,Hayat, Madiha .

A tous mes amies :Amira M, Dounia , Habiba , Siham , Fairouz ,Kenza.

A tous le groupe de GP

A tous ceux qui me sont chers...

****Nassira****

Remerciements

Tout d'abord, nous rendons grâce à dieu tout puissante qui nous a aidés à terminer ce mémoire.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et notre profonde gratitude au Prof. Messaud Benounis ; directeur de ce mémoire qui nous a énormément aidé pour que ce travail puisse s'achever, ainsi qu'à ses précieux conseils scientifiques qu'il nous a donné pendant ce travail.

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

Nous tenons à adresser nos très sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidés à accomplir ce travail.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	XIII
<i>Chapitre 01</i>	<i>1</i>
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CAPTEURS CHIMIQUES ET LES CAPTEURS SENSIBLE AU MERCURE.....	1
1.1. Introduction	1
1.2. Les capteurs	1
1.2.1. Définition	1
1.2.2. Terménologie et structure d'un capteur.....	2
1.2.3. Différents types d'un capteur	3
1.2.4. Paramètres caractéristiques des capteurs.....	4
1.2.5. Grandeurs d'influence	6
1.3. Capteurs chimiques et biochimiques	6
1.3.1. Définition	6
1.3.2. Les couches sensibles	7
1.3.3. Méthodes de transduction.....	7
1.4. Les capteurs électrochimique	8
1.4.1. Définitions et notions générales électrochimiques.....	8
1.4.2. Potentiel de Nernst.....	8
1.4.3. Cinétique électrochimique	9
1.4.4. Courant dans un électrolyte.....	10
1.5. Classification des capteurs électrochimiques.....	11
1.5.1. Principe	11
1.5.2. Les capteurs ampérométriques.....	11
1.5.3. Les capteurs conductimétrique	12
1.5.4. Capteurs potentiométriques.....	13
1.5.5. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques	14
1.6. Généralités, pollution et contrôle du mercure.....	15
1.6.1. Les capteurs sensibles au mercure dans la littérature	17
1.7. Conclusion	18
<i>Chapitre 02</i>	<i>20</i>
ETUDE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE(SIE).....	20
2.1. Introduction	20

2.2. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [51]	20
2.3. Théorie du calcul de l'impédance	22
2.4. Etude des phénomènes électrochimiques a l'interface électrode/électrolyte.....	23
2.4.1. Résistance de la solution R_s	24
2.4.2. Résistance d'une couche d'épaisseur infinie R_{dc} [54]	24
2.4.3. Résistance de transfert de charge	25
2.4.4. Impédance de Warburg [56]	25
2.5. Schémas électriques équivalents	25
2.6. Avantages fournie par la SIE.....	26
2.7. Conclusion	26
 <i>Chapitre 03</i>	 27
 DETECTION DES IONS DE MERCURE (Hg^{2+}) PAR UNE ELECTRODE DE GRAPHITE MODIFIEE A BASE DE BENZO-18- CROWN-6	
27	
3.1. Introduction	27
3.2. Description du montage	27
3.2.1. Cellule de mesure et électrodes.....	27
3.2.2. L'électrode de référence(ER)	28
3.2.3. La contre électrode (CE).....	28
3.2.4. L'électrode de travail	29
3.2.5. Produit chimique	30
3.2.6. Elaboration de la membrane polymère plastifiée MPP	30
3.2.7. Les différents constituants d'une MPP	30
3.3. Evaluation des conditions de détection : Effet du pH	33
3.3.1. Préparation de la solution tampon	33
3.4. Analyse du comportement de l'électrode de graphite par la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)	35
3.5. Préparation des échantillons.....	35
3.6. Modélisation électrique des résultats	37
3.7. Caractéristiques du capteur	39
3.8. Conclusion	40
 CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	
41	

Liste des figures

Figure 1.1.principe d'un capteur	2
Figure 1.2. Structure d'un capteur	3
Figure 1.3.Courbe d'étalonnage d'un capteur	4
Figure 1.4. Schéma de principe d'un capteur chimique [6].....	6
Figure 1.5 .Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaine électrochimique [15].....	9
Figure 1.6.Réaction électrochimique [18].....	11
Figure 1.7. Schéma de principe des mesures conductimétrique : Transfert d'électron, migration d'ions [18]	13
Figure 1.8. Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice [18].....	13
Figure 1.9. Cycle du Mercure dans l'environnement.....	15
Figure 2.1. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	21
Figure 2.2. Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [52].....	21
Figure 2.3. Schéma représentatif d'un nombre complexe [52]	22
Figure 2.4.Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, cas d'une couche d'épaisseur infinie.....	24
Figure 3.1. Cellule de mesure électrochimique.....	28
Figure 3.2. L'électrode de graphite	29
Figure 3.3. Montage expérimentale	29
Figure 3.4. Composition chimique de benzo 18-crown-6	32
Figure 3.5. Préparation de l'analyte de 10^{-1} mol/l dans une solution tampon à différentes pH	34
Figure 3.6.Variation de l'intensité en fonction de pH.....	34
Figure 3.7. Diagramme de Nyquist pour une électrode de graphite nue et électrode modifiée avec benzo-18-crown-6 dans une solution tampon à pH 3.....	35
Figure 3.8 .la dilution des échantillons.....	36
Figure 3.9. Evolution des spectres d'impédance à différentes concentrations des ions Hg^{2+} . électrolyte support à 0,1Mà pH=3.....	36
Figure 3.10. Circuit équivalent du système étudié de type Randels.....	37
Figure 3.12. Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de $-\log [Hg^{2+}]$	39
Figure 3.13.Courbe d'étalonnage représentant les caractéristiques du capteur.....	39

Liste des tableaux

Tableau 3.1.récapitulatif de tous les réactifs nécessaires à cette étude.....	30
Tableau 3.2.Préparation de la solution tampon à différents pH.....	33
Tableau3.3.Paramètres de simulation d'une électrode de graphite modifiée par l'ionophore (benzo18-crown-6).....	38

Listes des Acronymes et Symboles

Acronymes

THF	Tétrahydrofuranne
PVC	polyvinyle chlorure
DBP	dibutylphtalate
CME	Electrode modifiée chimiquement
SIE	spectroscopie d'impédance électrochimique
LCIP	Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
ECS	Électrode de référence au calomel
MPP	Membrane polymère plastifiée
PNUE	Programme des nations unies pour l'environnement
LOD	Limite de détection
CPE	Constant phase élément

Symboles

C	Capacité
E°	Potentiel standard
E_{eq}	Potentiel d'équilibre
F	Constante de faraday
G	Conductance
I_c	Courant capacitif
I	Courant faradique
I	L'intensité du courant
L	Inductance
Q₂	Capacité de la double couche
R	Résistance

R_2	Résistance de transfert de charge
R_s	Résistance de la solution
S	Sensibilité
W	Pulsation
Z	Impédance
Z_{img}	Impédance imaginaire
Z_{re}	Impédance réelle
[ox]	Concentrations des espèces oxydées en solution
[red]	Concentrations des espèces réduites en solution

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernière années la demande en méthode de détection d'espèces chimiques et de mesure de leurs concentration a considérablement augmenté .Cet intérêt est essentiellement du aux considérations environnementales, sanitaires et de contrôle de procédés.

En effet, les niveaux excessifs de polluants chimiques dans l'eau, spécialement les métaux lourds qui ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme. Cette bioaccumulation explique leur très forte toxicité.

Le mercure est sans doute l'un des plus dangereux métaux lourds et c'est la raison pour laquelle nous avons dédiés spécifiquement à sa détection en solution aqueuse.

Parmi les techniques actuelles de mesures des métaux disponibles sur le marché, seule les capteurs potentiométriques permettent une mesure in-situ et en continu des teneurs de différents métaux dans les eaux.

Grâce à leur grande sensibilité, les capteurs électrochimiques sont souvent les plus utilisées pour toute analyse électrochimique et se sont largement développées durant ces deux dernières décades. Alors que l'étude de l'interface d'une électrode modifiée par une membrane polymère plastifiée(MPP) représente une base intéressante pour le développement de ce type du capteur.

Ce présent travail, réalisé au sein du Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP), a concerné la caractérisation d'un Capteur électrochimique à base de membrane polymérique. Ces membranes sont constituées de polymères spécifiques permettant la reconnaissance de l'espèce à détecter.

La manipulation d'un capteur électrochimiques dédiés au mercure, nécessite une méthodologie rigoureuse permettant de déterminer toutes les relations entre, les propriétés de transport ionique et/ou électrique à la surface électrode/électrolyte ; ces performances sont assurer par la technique de la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).

Ce mémoire se subdivise en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique détaillée sur les capteurs électrochimiques et leur principe de fonctionnement. En suite, nous présentons également des

généralités sur les conséquences de la pollution due au mercure dans l'environnement et les capteurs sensibles à cet élément dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre de ce mémoire, on s'intéresse à la spectroscopie d'impédance électrochimique qui est employé pour caractériser l'interface électrode/électrolyte grâce a ses hautes performances analytiques.

Le troisième chapitre, nous examinerons le répons d'une électrode de graphite modifiée par une membrane polymère en présence des ions de mercure. Les paramètres de cette étape seront optimisés pour aboutir une bonne compréhension du système électrochimique étudié.

Et en fin nous terminerons par une conclusion générale.

Chapitre 01

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES CAPTEURS CHIMIQUES ET LES CAPTEURS SENSIBLE AU MERCURE

1.1. Introduction

La détection d'une espèce chimique ou biologique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou sa concentration ont été l'objet de nombreuses recherches ces dernières années du fait de leur nombreuses applications dans des domaines très variés (biologie, biochimie, médecine, sécurité, agriculture et environnement).

Les instruments classiques d'analyse pour la détection d'une espèce chimique ou biologique sont généralement complexes, couteux, volumineux et souvent difficiles à mettre en œuvre.

Les capteurs sont considérés comme une solution alternative particulièrement intéressante, aux techniques analytiques traditionnelles telles que la chromatographie ou spectrométrie. .

De plus, leur petite taille, leur facilité d'utilisation ou encore la possibilité qu'ils offrent de réaliser des mesures sur site fait des capteurs des outils particulièrement intéressants.

1.2. Les capteurs

1.2.1. Définition

Par définition, un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique... (Mesurande) en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant [1].

On peut aussi dire qu'un capteur transforme une variable, le mesurande, en un signal mesurable. Le conditionnement du signal peut s'avérer nécessaire, par exemple avec une adaptation (impédance, fréquence, amplitude...), un schéma général est donné sur la figure 1.1.

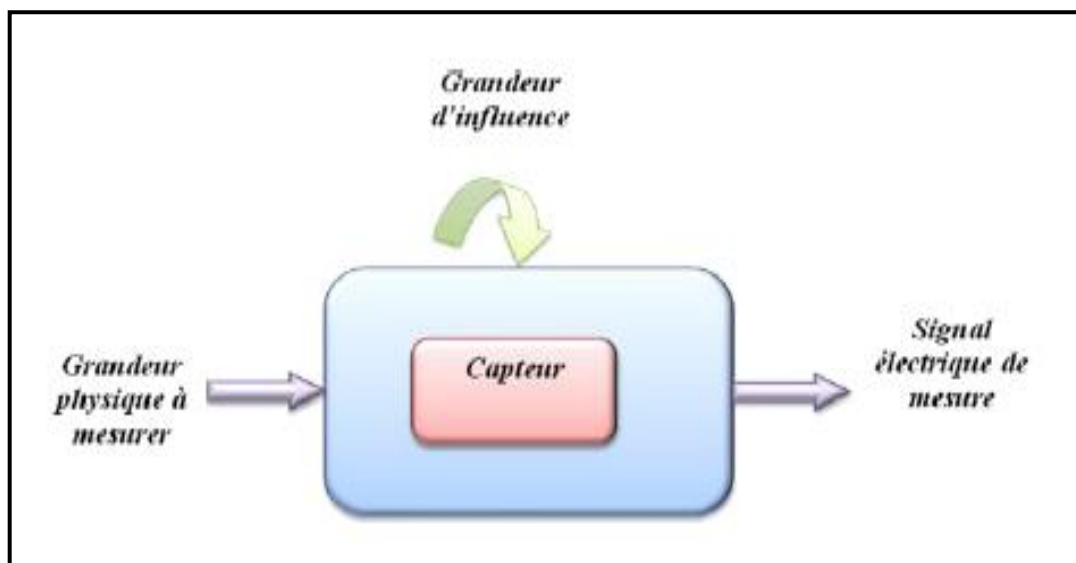


Figure 1.1. principe d'un capteur.

Un capteur est aussi un élément, un composant de petite taille, introduit dans une chaîne de mesure. Il ne doit donc pas être confondu avec le dispositif de mesure qui englobe l'instrumentation, celle-ci pouvant être très conséquente. Ce en quoi un capteur est un élément a priori peu onéreux et peu encombrant. On l'appelle aussi parfois sonde.

1.2.2. Terménologie et structure d'un capteur

Il existe un certain flou au niveau des termes utilisés selon les domaines scientifiques ou techniques, ou se positionne la thématique des capteurs, l'exemple le plus parlant dans le domaine des capteurs chimiques est peut-être celui du mot substrat.

Pour des concepteurs de capteurs, le substrat est un support matériel sur lequel on dépose une couche, par exemple la couche sensible d'un capteur. Pour des biologistes, un substrat est une espèce chimique convertie en un produit par une réaction enzymatique. Pour un chimiste, le substrat est l'espèce chimique dont on examine le changement moléculaire lors d'une réaction.

Les différentes parties constitutives d'un capteur sont décrites ci-dessous :

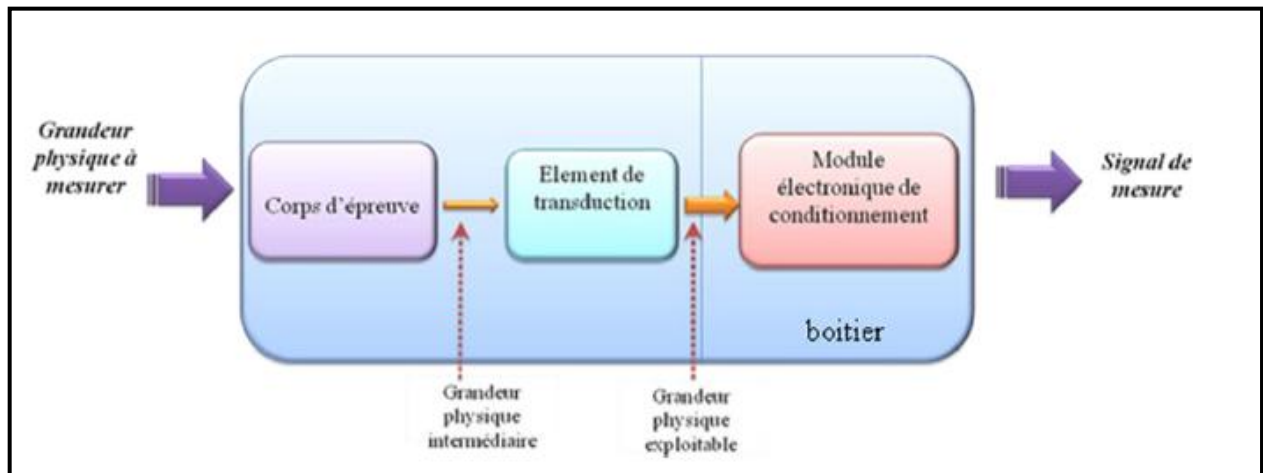


Figure 1.2. Structure d'un capteur.

1.2.2.1. Le corps d'épreuve

Le corps d'épreuve est un élément sensible qui réagit à la grandeur à mesurer. Il a pour rôle de transformer la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique dite mesurable.

1.2.2.2. Transducteur

Le transducteur est un élément sensible lié au corps d'épreuve. Il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.

1.2.2.3. Le boîtier.

Le boîtier est un élément mécanique de protection, de maintien et de fixation du capteur.

1.2.2.4. L'électronique de conditionnement

C'est un dispositif qui convertit le signal de sortie du capteur en un signal de mesure standard. Il fait le lien entre le capteur et le système de contrôle commande. Il a pour rôle d'amplifier et de faire le traitement du signal électrique [1].

1.2.3. Différents types d'un capteur

Suivant l'origine du signal électrique de sortie, on peut classer les capteurs en deux types :

1.2.3.1. Capteurs actifs

Ce type de capteurs fonctionne en générateur, dont une partie de l'énergie physique prélevée sur la mesurande est transformée directement en énergie électrique qui constitue le signal de sortie (tension ou courant).

1.2.3.2. Capteurs passifs

Ils sont constitués d'un matériau spécifique dont l'impédance (résistance, capacité ou inductance) est sensible au mesurande [2].

1.2.4. Paramètres caractéristiques des capteurs

1.2.4.1. Etalonnage

L'étalonnage permet d'ajuster et de déterminer, sous forme graphique, la relation entre le mesurande et la grandeur électrique de sortie (figure 1.3). Très souvent l'étalonnage n'est valable que pour une seule situation d'utilisation du capteur.

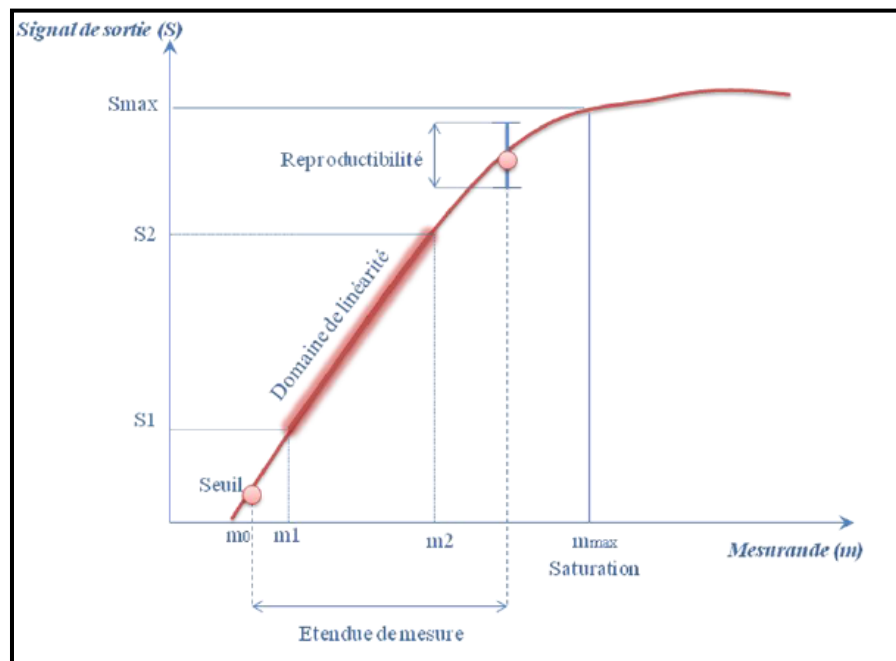


Figure 1.3. Courbe d'étalonnage d'un capteur.

1.2.4.2. Étendue de mesure

L'étendue de mesure est définie sur la courbe d'étalonnage du capteur (figure 1.3).

A l'extérieur de cette zone se trouvent deux valeurs particulières: le seuil et la saturation.

Le phénomène de saturation est fréquemment rencontré en physique.

Le seuil ou limite de détection correspond à la valeur minimale du mesurande nécessaire pour obtenir une grandeur de sortie non nulle.

1.2.4.3. Domaine de linéarité

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

1.2.4.4. Sensibilité

La sensibilité (s) est une caractéristique importante pour l'exploitation et l'interprétation des mesures. Elle est définie comme étant la variation du signal de sortie (S) par rapport à la variation du mesurande (m) (pente de la portion linéaire de la courbe d'étalonnage) et s'écrit :

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

Il s'agit donc du rapport entre la variation élémentaire de la grandeur de sortie fournie par le capteur et la variation élémentaire de la grandeur à mesurer. La sensibilité est exprimée en Siemens (ou Ohm^{-1}) par ppm.

1.2.4.5. Temps de réponse

La rapidité est caractérisée par le temps que met le capteur à réagir à une variation brusque du mesurande. Cependant la valeur finale étant le plus souvent atteinte de manière asymptotique, elle correspond au temps nécessaire pour que le capteur délivre une certaine portion α de la pleine amplitude du signal. Le temps de réponse noté t_α est tel que α vaut généralement 90%.

La connaissance du temps de réponse d'un capteur est un élément essentiel lors de la réalisation de mesures.

1.2.4.6. Résolution - Précision

C'est la plus petite variation de mesurande que peut détecter le capteur.

1.2.4.7. Reproductibilité ou répétabilité

Ce paramètre est probablement le plus important, tant pour les capteurs physiques que chimiques. C'est l'aptitude d'un capteur à donner, dans des conditions définies, des réponses très voisines lors de la mesure répétée d'une même valeur du mesurande. Pour une fabrication de capteurs, on définit la reproductibilité d'un capteur à l'autre [3].

1.2.4.8. Sélectivité

Un capteur est dit sélectif, si la variation du signal de sortie est due uniquement à la seule grandeur (physique, chimique, biologique...) qu'on veut mesurer.

Par définition, la sélectivité est l'aptitude d'un dispositif à détecter quantitativement la présence d'une espèce indépendamment des variations de concentrations des autres éléments susceptibles d'interférer. On parle d'une sélectivité absolue lorsqu'un capteur ne répond qu'à une seule espèce, et que sa réponse n'est pas affectée par la présence d'une autre espèce.

1.2.5. Grandeurs d'influence

Les grandeurs d'influence sont les paramètres qui influent sur le signal de sortie du capteur. Thermique (variation de température) mais aussi des grandeurs électriques (paramètres électriques, tels que courant, tension, fréquence, des circuits d'alimentation du capteur).

Dans le cas des capteurs chimiques et des biocapteurs, la présence d'espèces différentes de l'espèce cible peuvent influencer sur le signal de sortie du capteur [4].

1.3. Capteurs chimiques et biochimiques

1.3.1. Définition

Un capteur chimique ou biochimique est un système qui utilise des réactions chimiques ou biologiques pour détecter un composé à analyser. Il est constitué d'une couche sensible chimiosélective ou biosélective chargée de reconnaître sélectivement l'espèce chimique ou biochimique qu'on désire analyser (analyte) et un transducteur représentant le mode de détection joue le rôle d'un traducteur en convertissant les interactions ou les reconnaissances physico-chimiques en un signal exploitable [5]. Enfin, le signal transmis est analysé et transformé en une information simple pour l'utilisateur (tension ou courant) [6].

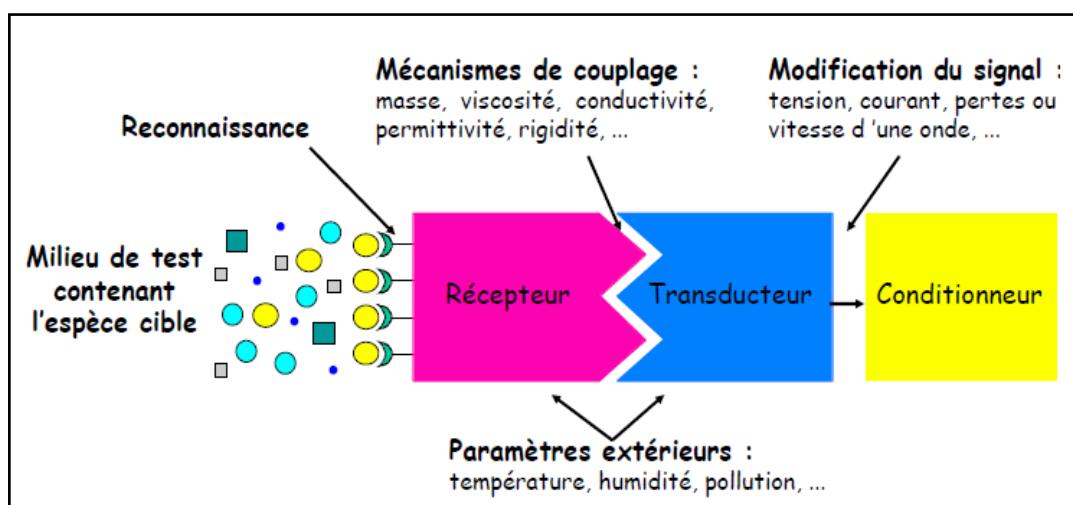


Figure 1.4. Schéma de principe d'un capteur chimique [6].

1.3.2. Les couches sensibles

Un capteur chimique repose sur les propriétés d'une couche sensible qui fait preuve de (sélectivité, sensibilité). La sélectivité consiste à retenir un seul composé par rapport aux autres composés présents dans le milieu. La sensibilité se traduit par la capacité de la couche à modifier une de ses propriétés en présence de l'analyte [7].

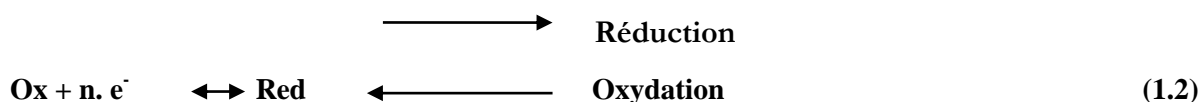
Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible [8].

1.3.3. Méthodes de transduction

Un capteur doit être capable de traduire la reconnaissance en un signal physiquement mesurable. C'est le rôle assuré par le transducteur. Une méthode de transduction doit donner des informations non seulement sur la qualité de la reconnaissance mais aussi sur la quantité d'analytes reconnus. Le choix du transducteur va également dépendre de l'application du capteur, le type de réaction, et la substance libérées ou consommées.

1.3.3.1. Les transducteurs électrochimiques

Ce type de transducteur repose sur le changement mesurable d'une propriété physique due à une réaction chimique à la surface ou dans le volume du capteur [9]. Les transducteurs électrochimiques opèrent dans les milieux liquides et gazeux de manière continue. Selon le paramètre mesuré, il s'agit de transducteur ampérométriques (variation de courant), potentiométriques (variation de tension) ou conductimétriques (variation de conductivité) [10]. Dans tous processus électrochimiques, on mesure un signal électrique généré entre les bornes de deux électrodes, par une réaction d'oxydo-réduction de l'espèce à détecter (eq1.2) [11].



1.3.3.2. Transducteur optique

Une large variété de méthodes de transduction optiques a été utilisée pour les capteurs chimiques mais aussi les biocapteurs.

La détection est réalisée grâce à des changements des propriétés optiques ; le choix d'une méthode optique particulière dépend de la nature de l'application et de la sensibilité désirée [12].

1.3.3.3. Transducteurs mécaniques

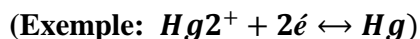
Les méthodes de transduction mécanique sont principalement basées sur la génération et la détection d'ondes mécaniques ou acoustiques. En effet, la réduction en taille, nous le verrons, va dans le sens d'une augmentation de la sensibilité [13].

1.4. Les capteurs électrochimique

1.4.1. Définitions et notions générales électrochimiques

Le processus électrochimique est constitué par l'ensemble des phénomènes associés à la production d'un transfert de charge à travers l'interface électrode/électrolyte. L'électrode est un conducteur électronique, l'électrolyte est un conducteur ionique. Ce type d'interface est désigné par l'interface électrochimique.

En effet, l'électrolyte étant un milieu dans lequel n'existe pas d'électrons libres, le transfert de charge ne se fait que par des réactions d'oxydoréduction, faisant intervenir un couple redox (Ox/red) et donnant lieu à un échange d'électrons [14]:



1.4.2. Potentiel de Nernst

Nernst a établi une relation thermodynamique entre le potentiel pris par une électrode par rapport à une électrode de référence (ENH) et le rapport des concentrations entre deux espèces réversiblement transformées l'une en l'autre par transfert d'un ou plusieurs électrons.

Ainsi le potentiel de Nernst (redox) est donné par l'équation suivant [15]:

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (1.4)$$

Avec :

E : potentiel de l'électrode (volt).

E_{eq} : potentiel standard.

n : nombre de charge de l'espèce.

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

T : température (en kelvin « K »).

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

$a_{red(ox)}$: activité du réducteur (oxydant).

La relation de Nernst, à 25°C , s'écrit alors :

$$E_{eq} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \left(\frac{[ox]}{[Red]} \right) \quad (1.5)$$

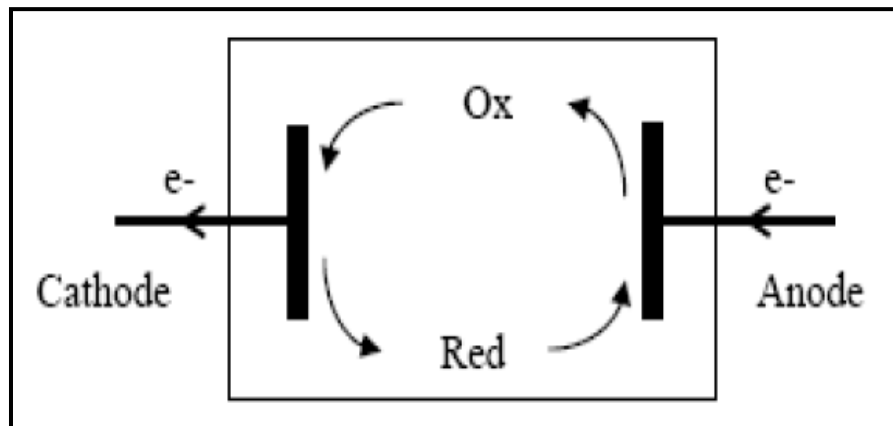


Figure 1.5 .Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique [15].

1.4.3. Cinétique électrochimique

Dans le cas général, pour tout système $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$, les réactions électrochimiques reliant les nombres de mole N_{ox} ou N_{red} produites ou consommées aux électrodes à la charge électrique totale Q transférée à travers l'interface électrode/solution sont données par la loi de Faraday.

$$Q = It = nFN \quad (1.6)$$

Où :

Q est la charge totale (en Coulombs).

F la constante de Faraday.

N le nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode (mol).

Le courant d'intensité I peut être exprimé par:

$$I = nFA \frac{dN_s}{dt} \quad (1.7)$$

Où :

A c'est l'aire de l'électrode.

Ns le nombre de moles de réactifs consommés à l'électrode par unité de surface ($N_s=N/A$).

Ainsi, la mesure du courant est une mesure directe de la vitesse de réactions mise en jeu.

Dans le cas des phénomènes suivants :

1.4.3.1. Le transfert de masse

Transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode. Il se fait sous l'action associée de trois effets:

- La migration : déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- La convection : transport hydrodynamique ou par agitation mécanique
- La diffusion : déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.

1.4.3.2. Le transfert de charge

Adsorption de l'ion solvate sur l'électrode et désolvation de cet ion.

Le transfert de charge peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvate sur le substrat.
- Désolvation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (adion) sur un centre actif de la cathode et agrégation de ces atomes pour constituer un germe de cristallisation.

1.4.4. Courant dans un électrolyte

1.4.4.1. Courant faradique

Le courant faradique est le courant qui circule à travers l'interface électrode solution lors d'un processus d'oxydo-réduction. Le courant d'électrolyse est une mesure directe de la vitesse à laquelle procède la réaction d'électrode.

1.4.4.2. Courant capacitif

L'origine de ce courant est en fait la formation d'une double couche à la surface de l'électrode

(Comme un condensateur) qui induira un courant capacitif lorsqu'une variation de charge interfaciale se produit au cours du temps.

Le courant capacitif dépend de la surface de l'électrode, de la vitesse du changement du potentiel avec le temps, et de la composition du milieu, mais non de la concentration du composé analysé [16].

1.5. Classification des capteurs électrochimiques

1.5.1. Principe

Les équilibres électrochimiques réalisés à des interfaces électrode/électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution [17]. Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction: Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique comme dans la figure 1.6.

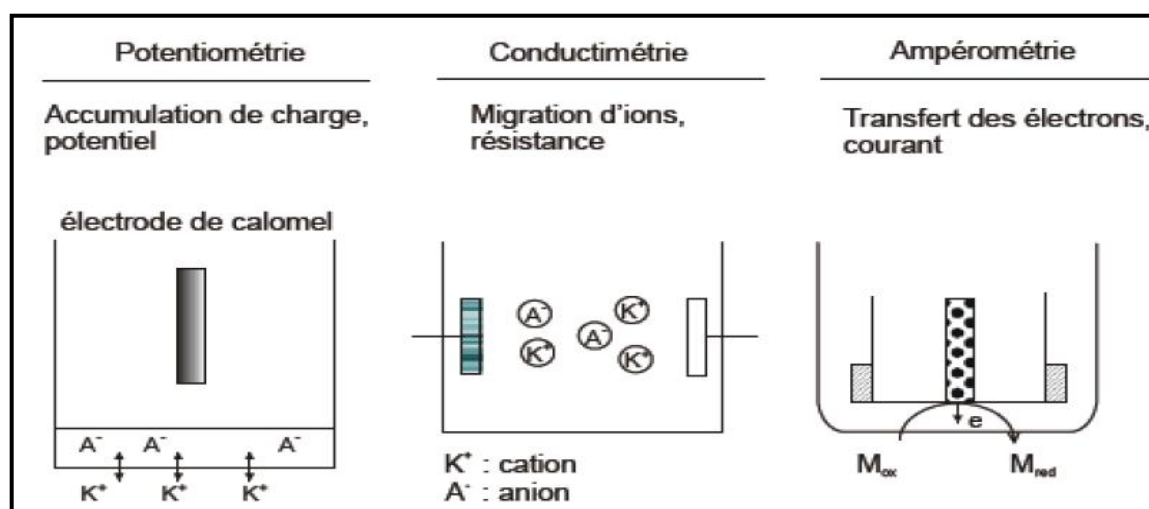


Figure 1.6. Réaction électrochimique [18].

Le capteur potentiométrique et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétrique. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétrique commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [18].

1.5.2. Les capteurs ampérométriques

La méthode ampérométrique consiste à mesurer le courant dû aux réactions électrochimiques (oxydation, réduction...) des espèces électroactives. Ce courant circule entre les deux électrodes plongées dans une solution et est fonction de la tension appliquées entre ces électrodes.

Le courant mesuré dépend de la propriété des matériaux de détection, de la composition et de la géométrie des électrodes, des concentrations des espèces électroactives et des mécanismes de transport des espèces en phase liquide (migration, convection, diffusion) [19].

La performance des capteurs ampérométriques dépend des matériaux d'électrode de travail. Les capteurs ampérométriques sont généralement des électrodes métalliques, des électrodes de carbone ou des électrodes modifiées chimiquement (CME) [20,21]. La plupart de ces capteurs sont souvent utilisés pour détecter l'oxygène O₂, les sucres, les alcools, le phénol. En général, ils sont caractérisés par de bonnes sensibilités et rapidité.

1.5.3. Les capteurs conductimétrique

Les méthodes de transduction par conductimétrie sont attractives grâce à leur simplicité de fabrication et leur facilité d'utilisation. Les transducteurs conductimétriques mesurent les changements d'impédance électrique entre deux électrodes, où les variations peuvent provenir à une interface ou dans la région comprise entre les électrodes.

Contrairement aux transducteurs ampérométriques et potentiométriques, la simplicité de fabrication provient de l'absence d'électrode de référence. Les capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentées dans la solution. Les capteurs conductimétriques sont caractérisés par leur simplicité, leurs petites dimensions, mais la sensibilité et la sélectivité de ces capteurs sont à améliorer [22].

La conductance d'une cellule de conductivité est fonction de la surface de sa section ainsi que de sa longueur conformément à la loi de Pouillet, qui stipule:

$$G = k \frac{A}{l} \quad (1.8)$$

Ou :

G est la conductance (S).

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

A la surface de sa section (cm²) et l sa longueur (cm).

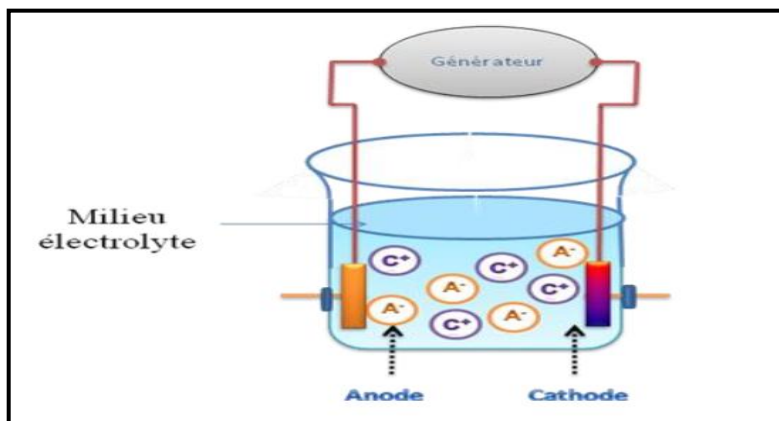


Figure 1.7. Schéma de principe des mesures conductimétriques : Transfert d'électron, migration d'ions [18].

1.5.4. Capteurs potentiométriques

Repose sur la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence. Grâce à la loi de Nernst, il est alors possible de connaître la concentration de l'espèce à doser, le signal étant directement proportionnel au logarithme de la concentration [23].

Les transducteurs potentiométriques ont un grand domaine d'applications (détection des cations et anions des métaux, pH, silice) dans de larges gammes de concentration [24].

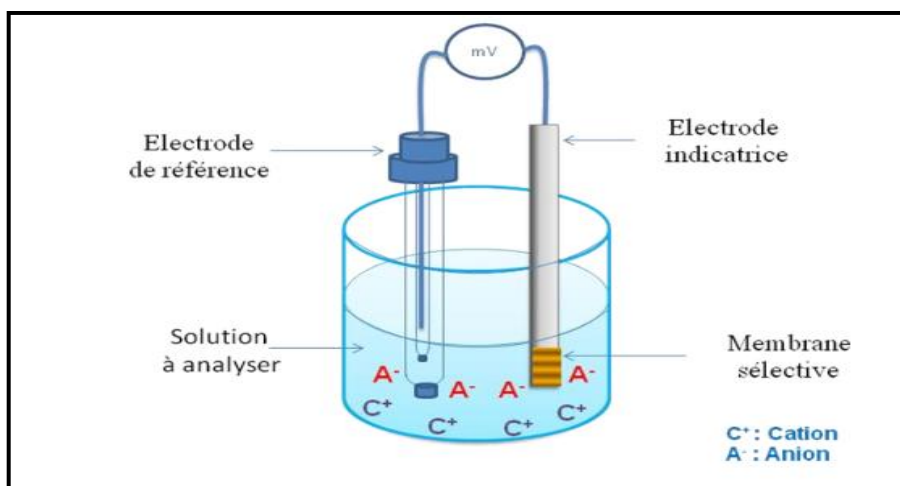


Figure 1.8. Principe de mesure potentiométrique : accumulation de charges électriques à la surface de l'électrode indicatrice [18].

Les capteurs potentiométriques peuvent se distinguer également par la nature de la membrane ionosensible. Les membranes sont classées en trois groupes.

1.5.4.1. Capteurs potentiométriques à base de membrane polymère

Ces membranes sont constituées de polymères permettant la reconnaissance de l'espèce à détecter. Les polymères les plus utilisés sont le polychlorure de vinyle [25], les polysiloxanes [26,27], et le polyuréthane [28-29].

1.5.4.2. Capteurs potentiométriques à base de membrane solide cristallisée

Ces membranes regroupent :

- Les membranes polycristallines

Ces membranes à base de matériaux peu solubles, sont généralement obtenues sous forme de pastilles [30].

- Les membranes monocristallines

Le matériau ionosensible est un monocristal (Par exemple les monocristaux à base de fluorure)[31].

- Les membranes à base de céramiques conductrices ces membranes sensibles sont conductrices par l'espèce à détecter [32].

1.5.4.3. Capteurs potentiométriques à base de membrane vitreuse

Les membranes vitreuses ionosensibles peuvent être des verres oxydes ou des verres chalcogénures. Les membranes vitreuses oxyde sont généralement des aluminosilicates possédant une conductivité ionique [33].

1.5.5. Paramètres caractéristiques des capteurs potentiométriques

1.5.5.1. Sensibilité

La réponse d'un capteur potentiométrique se traduit par une différence de potentiel entre deux électrodes : l'électrode de référence et l'électrode sensible à l'ion à détecter. Cette différence de potentiel est fonction de l'activité des ions primaires en solution [34].

1.5.5.2. Limites d'utilisation

Les limites d'utilisation permettent de définir les conditions optimales de performance du capteur. Leur connaissance a une influence sur la durée de vie de l'électrode sélective. On définit ainsi pour un capteur donné des limites d'utilisation en termes de concentration de l'ion à détecter, de pH, de

sélectivité, de température, etc. La limite de détection est un paramètre important. Elle donne le seuil de concentration à partir duquel le capteur est sensible à l'ion que l'on souhaite analyser. Ce paramètre est déterminé expérimentalement à partir de la courbe de variation du potentiel en fonction du logarithme de la concentration [35].

1.5.5.3. Reproductibilité

C'est l'aptitude du capteur à donner des résultats identiques lors de mesures réalisées dans des conditions similaires. Les caractéristiques de réponse d'un capteur doivent être mesurées plusieurs fois de sorte à valider le capteur.

1.5.5.4. Sélectivité

La sélectivité traduit l'aptitude d'un capteur à répondre exclusivement à un type d'ions dans un milieu hétérogène. Ce paramètre est d'autant plus important que sur les sites pollués, de nombreuses espèces coexistent. Les systèmes ionosensibles présentent rarement une sélectivité parfaite, il est donc important d'identifier les espèces susceptibles d'interférer [36].

1.6. Généralités, pollution et contrôle du mercure

Le mercure est un élément fortement toxique présent de façon naturelle dans la croûte terrestre. Il est véhiculé dans l'environnement par les volcans, les rivières et il est fortement bioaccumulé au travers de la chaîne alimentaire.

Le développement de l'industrie (les activités minières, le raffinage, les combustions fossiles...) a causé une augmentation de la concentration en mercure dans l'atmosphère, Cette augmentation a conduit à de sérieux problèmes environnementaux et de santé publique [37].

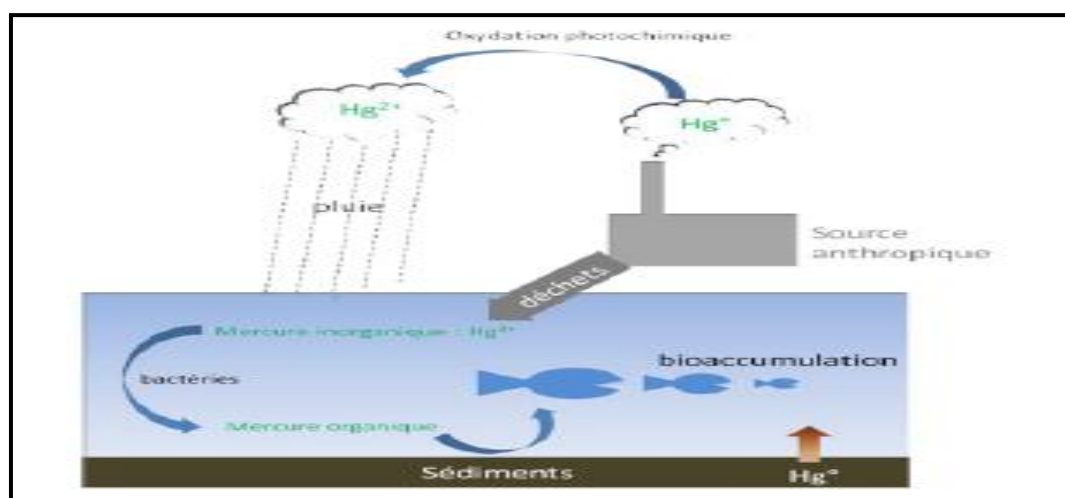


Figure 1.9. Cycle du Mercure dans l'environnement.

- Dans certains pays, la première cause de pollution au mercure dans l'environnement est l'orpaillage, où le mercure liquide est utilisé par les chercheurs d'or pour sa capacité à amalgamer les métaux.
- Le mercure est alors évaporé dans l'atmosphère sans précaution et crée des zones fortement polluées, comme en Amazonie.
- Les premières inquiétudes face à la pollution au mercure remontent aux années 1950, lorsque de graves cas d'empoisonnements dus à la consommation de poissons contaminés ont été découverts à Minamata au Japon.
- De nos jours, les principaux rejets de mercure dans l'environnement sont dus à l'activité industrielle (utilisation dans les procédés de fabrication).
- Le mercure existe sous différentes formes, dont les plus communes sont le mercure élémentaire Hg^0 , le mercure ionique Hg^{2+} , et sous forme de composés de mercure organique dont le méthylmercure (CH_3Hg^+), sa forme la plus toxique. Il peut être trouvé sous ces différentes formes et transformé dans l'une ou l'autre en fonction des conditions environnementales. Il pénètre le corps humain principalement par les voies respiratoires causant de graves problèmes neurologiques [38].
- Le mercure ionique Hg^{+2} existe sous formes de différents sels ou complexes (sulfure, acétate, chlorure) et est présent particulièrement dans les eaux. Dans l'eau de mer, du fait de la forte concentration en ions chlorures, on le trouve majoritairement sous la forme de chlorure de mercure, $[HgCl_4]^{2-}$ par exemple. Il peut pénétrer le corps humain par voie orale, il atteint particulièrement les reins.
- Le mercure peut donc pénétrer dans le sang par différentes voies et sous différentes formes qui sont toutes fortement bioaccumulées. L'empoisonnement au mercure est très grave et peut conduire rapidement à la mort. Les symptômes d'un empoisonnement au mercure sont multiples : nausées, diarrhées, grande fatigue, éruptions cutanées, pertes de sensations et l'attaque du système nerveux peut aller jusqu'au développement de troubles psychotiques [39].
- La détection du mercure dans l'environnement et sa quantification sont donc des enjeux importants. De nombreuses réglementations ont été votées au niveau mondial et européen dans le but de diminuer son utilisation et son impact sur la santé publique.
- En 2009, le PNUE (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) a voté le « plan mercure » qui vise à limiter l'utilisation du mercure au niveau mondial [40]. En 2008, la commission du parlement européen et du conseil se réunit et établit de nouvelles limites de concentration de différents polluants.⁶ Ils fixent la norme de qualité environnementale (valeur maximale autorisée) pour les composés du mercure à une valeur de 0.05 µg/L [41].

1.6.1. Les capteurs sensibles au mercure dans la littérature

De nombreux travaux ont été menés par différents groupes de recherche sur des électrodes sélectives aux ions mercuriques. Quelques uns de ces travaux sont présentés ici.

La plupart des travaux que l'on trouve dans la littérature portent sur des membranes liquides constituées d'une molécule organique (transporteur neutre ou échangeur ionique) enrobée dans un polymère (en général le PVC). De manière générale ces capteurs présentent tous les mêmes inconvénients qui sont :

- Une faible durée de vie s'étend au maximum à quelques mois
- De nombreux ions interférents (basse sélectivité).

Dans le cas de la membrane développée par Abu-Shawish [42] la molécule utilisée est le N, N'-bis (salicylaldehyde)-phenylenediamine. Il a ainsi obtenu une réponse linéaire du capteur avec une concentration en ion mercurique comprise entre $3,2 \cdot 10^{-7}$ et $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. La limite de détection est de $1,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L et la sensibilité est de 58,8 mV/décade. Le domaine de pH d'utilisation de ce capteur s'étend de 3,8 à 7,8. Les coefficients de sélectivité déterminés par rapport à Cu^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Na^+ ... prennent des valeurs comprises entre 10^{-1} et 10^{-5} .

La membrane liquide développée par Gupta [43] est constituée de molécules organiques présentant des groupements diamine (échangeur ionique) sont contenues dans une matrice en PVC. La limite de détection des capteurs ainsi formés est de $9 \cdot 10^{-6}$ mol/L avec une sensibilité de 25 mV/décade. L'électrode peut travailler pour un pH compris entre 6,6 et 9,3.

De fortes interférences avec Ag^+ et Cd^{2+} sont observés. La durée de vie de ces capteurs est de 4 mois.

Un dernier exemple de membrane liquide choisi dans la littérature est la membrane à transporteur neutre développée par Mahajan [44]. La molécule choisie est le salicylaldehyde thiosemicarbazone (enrobée dans du PVC). Le capteur ainsi créé possède une réponse linéaire entre $1,778 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-1}$ mol/L avec une limite de détection égale à $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L.

La sensibilité des capteurs est de 25 mV/décade, et il travaille sur une gamme de pH qui s'étend de 1,0 à 3,0. Le principal ion interférent est Ag^+ . La durée de vie de ce capteur est de 2 mois.

Un exemple de membrane hétérogène a été développé par Khan [45]. Cette membrane est constituée d'un matériau hybride organique-inorganique, le phosphate de poly-o-toluidine Zr(IV). La limite de détection du capteur est déterminée à $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L et le domaine de concentration dans lequel le capteur peut travailler de manière efficace s'étend jusque $1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L. La

sensibilité de ce capteur est de 30 mV/décade dans cette gamme de concentration. Le pH de travail doit être compris entre 2 et 8 pour un bon fonctionnement. La principale limitation de ce capteur est sa durée de vie assez courte de 120 jours.

Les capteurs étudiés par Miloshova [46] ont pour composition $\text{AgBr-Ag}_2\text{S-As}_2\text{S}_3$. La limite de détection de ces capteurs est déterminée à 10^{-8} mol/L avec une excellente sélectivité en présence de métaux lourds et une sensibilité qui dépend de la concentration en ions mercuriques. Le mécanisme de fonctionnement des capteurs spécifiques au mercure tout solide en verre de chalcogénures est très particulier. En effet au moins deux mécanismes ont été identifiés selon la concentration en ions mercuriques de la solution.

Pour de faibles concentrations ($[\text{Hg}^{2+}] \leq 3,0 \cdot 10^{-6}$ mol/L), c'est une réaction d'échange entre les ions mercuriques dans la solution et les ions argents à la surface de la membrane qui prédomine (sensibilité = 30 mV/décade). Pour des concentrations en ions mercuriques plus élevées, des réactions chimiques à la surface de la membrane impliquant le mercure et l'argent semblent responsables de la sensibilité du capteur (sensibilité = 100mV/décade jusque 10^{-3} mol/L et 60mV/décade au-delà).

La durée de vie de ces capteurs représentent un atout majeur car ils peuvent fonctionner pendant plusieurs années sans entretien particulier excepté un nettoyage de la surface de la membrane de temps à autre.

1.7. Conclusion

Dans la première partie dans ce chapitre, nous avons donnée un aperçu général sur les capteurs, les capteurs chimiques et biochimique, capteurs électrochimiques,...

Et dans la deuxième partie on a présenté des généralités sur le mercure et les capteurs sensibles à ce polluant dans la littérature. Le chapitre suivant a pour objectif d'étudier la méthode d'analyse (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Chapitre 02

ETUDE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE(SIE)

2.1. Introduction

La spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) est une technique fiable et puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion [47], la caractérisation des couches minces, la cinétique d'électrode et les batteries [48].

Dans la dernière décennie, l'EIS a pris une importance croissante dans les domaines des technologies liées à la biophysique et aux biocapteurs [49-50]. Cette popularité est due à son aptitude à fournir un bon nombre d'informations. Elle permet une meilleure et plus complète compréhension d'un système électrochimique que les autres techniques électrochimiques.

Ce chapitre a pour but de présenter le principe physique ainsi que la théorie de base de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) la technique utilisé pour le développement du capteur électrochimique étudié dans le cadre de ce mémoire. Dans ce qui suit nous commençons par définir le principe de la mesure par spectroscopie d'impédance. Par la suite nous décrivons la théorie du calcul de l'impédance en présentant l'impédance des différents éléments déduits des phénomènes produits à l'interface électrode/électrolyte.

2.2. Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique [51]

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction.

Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par

l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$ «figure 2.8».

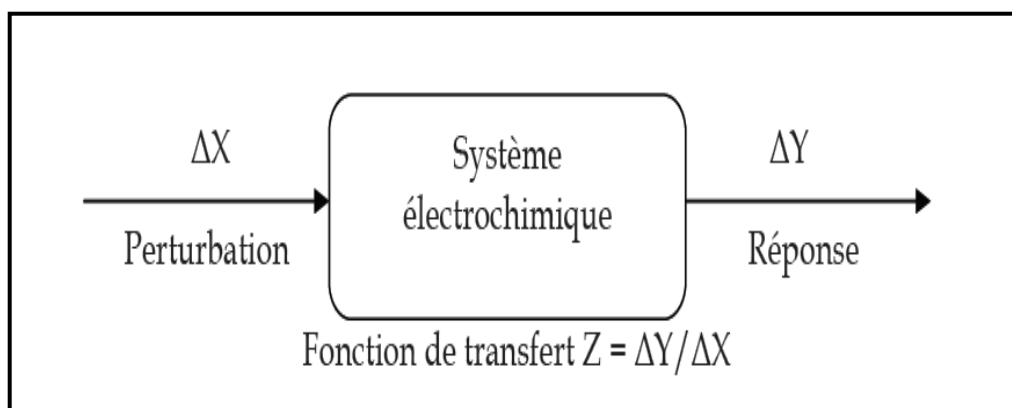


Figure 2.1. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal «figure 2.2 ».

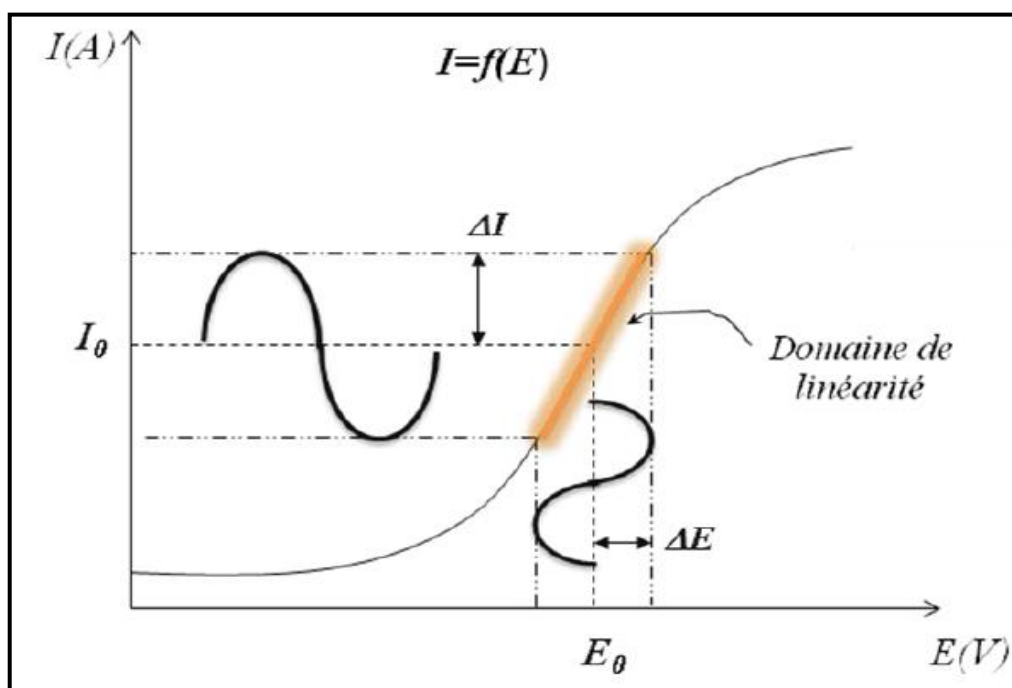


Figure 2.2. Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [52].

2.3. Théorie du calcul de l'impédance

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué des résistances, capacités, inductances est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse. L'impédance est calculée à partir des impédances des éléments constitutifs du circuit.

Cette impédance est une grandeur complexe que l'on exprime en Ohms (Ω), et que l'on peut écrire, pour une fréquence donnée, sous la forme d'une fonction de transfert:

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{\mathbf{E}(\omega)}{\mathbf{I}(\omega)} \quad (2.1)$$

Avec $E(\omega)$ et $I(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $E(t)$ et $I(t)$.

En toute rigueur, il convient de faire la différence entre impédance et résistance : la résistance est une grandeur réelle, alors que l'impédance fait appel aux nombres complexes, comportant une composante imaginaire.

$$\mathbf{Z} = \mathbf{a} + \mathbf{i} \mathbf{b} \text{ (ou } \mathbf{Z} = \mathbf{a} + \mathbf{j} \mathbf{b} \text{)} \quad (2.2)$$

i est la partie imaginaire avec $i^2 = -1$ ou $i = \sqrt{-1}$ Le symbole habituellement utilisé en mathématique pour représenter un imaginaire pur et la lettre i .

Les nombres complexes, notés habituellement Z , peuvent ainsi être présenté de forme cartésienne d'une manière algébrique ou vectorielle. Le réel a est appelé partie réelle de z et se note $\text{Re}(z)$, le réel b est sa partie imaginaire et se note $\text{Im}(z)$.

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage φ « figure 2.3 ». On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

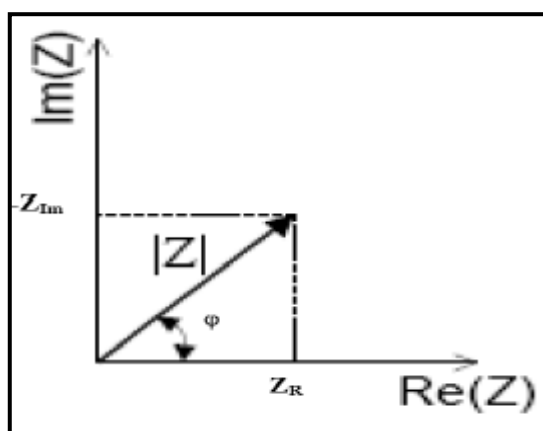


Figure 2.3. Schéma représentatif d'un nombre complexe [52].

$$Z(\omega) = ZRe(\omega) + jZIm(\omega) \quad (2.3)$$

La phase de l'impédance $\varphi(\omega)$ est définie par :

$$\varphi(\omega) = \arctg \frac{Zim(\omega)}{Zre(\omega)} \quad (2.4)$$

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées:

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-Im Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $Re Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.

- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z(2\pi f)]$ ainsi que la phase φ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$.

Dans notre étude seule la représentation graphique dans le plan de Nyquist a été utilisée, Alors que la partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés, et lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes.

2.4. Etude des phénomènes électrochimiques a l'interface électrode/électrolyte

Le système électrochimique utilisé est une cellule à trois électrodes : une électrode indicatrice, une électrode de référence et une électrode auxiliaire ; ces électrodes sont reliées à un montage constitué la chaîne de mesure approprié qui 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.

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution.

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. La chute ohmique est classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte.

Ces différents phénomènes vont être détaillés dans ce mémoire.

2.4.1. Résistance de la solution R_s

Cette résistance, modélise le phénomène de passage du courant entre l'électrode indicatrice (l'électrode de travail) et la contre électrode. Cette résistance dépend, principalement, de la résistivité de la solution, de l'aire et de la géométrie de l'électrode de travail.

En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. A haute fréquence, la répartition des courants secondaires peut donc être négligée. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant la résistance de la solution et des contacts électriques R_s [53]. L'impédance de la chute ohmique est :

$$Z_{R_s}(\omega) = R_s \tag{2.5}$$

2.4.2. Résistance d'une couche d'épaisseur infinie R_{dc} [54]

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions [55]. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère d'un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique.

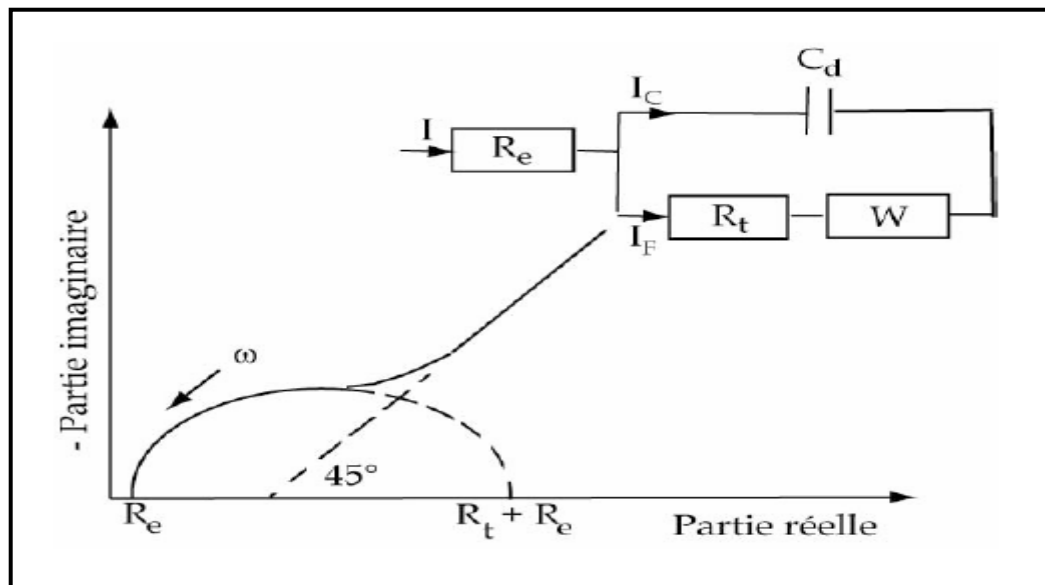


Figure 2.4.Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, cas d'une couche d'épaisseur infinie.

2.4.3. Résistance de transfert de charge

C'est une résistance due au transfert d'ions et d'électrons impliquée dans la dissolution, appelée résistance de transfert de charge R_{tc} .

Quand une interface est éloignée de son équilibre au moyen d'une source d'énergie externe, un flux de charge et de matière s'établit. Cela est dû à l'existence de réactions électrochimiques qui permettent le transfert des charges électriques entre le métal et l'électrolyte.

Les lois élémentaires qui gouvernent la cinétique du transport de matière et les diverses réactions électrochimiques, ainsi que les couplages complexes entre ces processus élémentaires, imposent aux systèmes électrochimiques un comportement non linéaire.

2.4.4. Impédance de Warburg [56]

L'impédance de Warburg est l'impédance résultant de la diffusion d'une espèce de la solution à l'électrode. C'est le premier élément électrochimique qui a été présenté dans la description de l'impédance de la diffusion semi-infinie. Cette impédance dépend de la fréquence de la perturbation, du potentiel appliqué et de la concentration des espèces qui diffusent.

Si les réactions électrochimiques sont lentes, la résistance de transfert de charge est donc élevée et domine la partie résistive. Par contre, si la cinétique de transfert de charge est rapide, l'impédance de diffusion l'emporte par rapport à la résistance de transfert de charge.

2.5. Schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine, etc....) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R , capacité C , inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques observés.

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L = jL\omega \quad (2.6)$$

2.6. Avantages fournie par la SIE

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 ouvre 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.

2.7. Conclusion

Après avoir étudié théoriquement la technique de la spectroscopie d'impédance ; il nous apparaît clairement que cette méthode permet :

a. L'étude précise d'un système électrochimique et l'obtention des informations concernant la cinétique de phénomènes auront lieu à la surface électrode/électrolyte.

b. La mise en corrélation de ces phénomènes avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique.

Pour ces aspects et autres nous choisissons la SIE comme technique d'interprétation et de simulation du système électrochimique qui sera l'objet d'une étude pratique dans le chapitre suivant.

Chapitre 03

DETECTION DES IONS DE MERCURE (Hg^{2+}) PAR UNE ELECTRODE DE GRAPHITE MODIFIEE A BASE DE BENZO-18-CROWN-6

3.1. Introduction

L'objectif de cette partie est d'étudier par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) la réponse d'une électrode de graphite modifiée par une membrane polymère plastifiée (MPP) à base de benzo 18-crown-6 envers les ions de mercure (Hg^{2+}).

Pour atteindre cet objectif nous commençons par une estimation des conditions de détection (choix de la solution tampon, effet du pH,...). Ensuite nous terminons par la modélisation des résultats obtenues dans le but de la caractérisation électriques des phénomènes électrochimiques ainsi qu'à l'obtention des caractéristiques métrologiques du capteur.

3.2. Description du montage

3.2.1. Cellule de mesure et électrodes

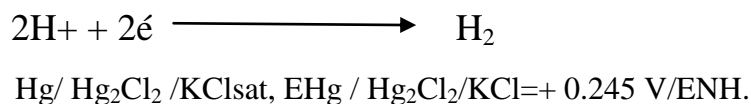
L'étude par la spectroscopie d'impédance a été effectuée dans une cellule électrochimique en verre d'une capacité de 25 ml. Cette cellule est munie d'un couvercle à quatre orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi qu'un petit orifice permettant l'injection des différentes concentrations, figure 3.1.



Figure 3.1. Cellule de mesure électrochimique.

3.2.2. L'électrode de référence(ER)

Cette électrode possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail ; l'électrode de référence que nous avons utilisée pour mesurer la tension de l'électrode de travail est une électrode au calomel saturée (ECS) :



C'est une électrode de mercure (Hg) enrobée de calomel (Hg_2Cl_2), difficilement soluble en contact avec une solution saturée de KCl.

3.2.3. La contre électrode (CE)

L'électrode auxiliaire est utilisée d'une part pour permettre à un courant de circuler dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence et d'autre part de minimiser les effets de la chute ohmique. On introduit cette électrode, généralement en platine, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte support à la solution à analyser.

La contre électrode est aussi 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. Dans notre cas nous utilisons une électrode de platine sous forme d'une tige.

3.2.4. L'électrode de travail

Est encore nommée électrode indicatrice. C'est une électrode de graphite sous forme cylindrique de 3mm de diamètre attaché à une tige de cuivre comme le montre la « figure3.2 ».



Figure 3.2. L'électrode de graphite.

Avant chaque manipulation, cette dernière est trempée dans l'acétone pendant 10 min sous ultrasons, ensuite rincée avec de l'eau distillée pour éliminer le dépôt de la membrane polymérique.

L'appareil utilisé pour la caractérisation électrochimique est le potentiostat piloté par un logiciel EC-lab permettant de choisir la méthode d'analyse et le traitement des données.



Figure 3.3. Montage expérimentale.

3.2.5. Produit chimique

Les réactifs utilisés durant ce travail sont les suivants :

Tableau 3.1.récapitulatif de tous les réactifs nécessaires à cette étude.

Ionophore	Benzo18-crown-6 (C₁₆H₂₄O₆)
Analyte	Chlorure de mercure HgCl ₂
Solvant	Tetrahydrofuranne (THF)
Polymère	Polyvinyle chlorure (PVC)
Plastifiant	DBP (dibutylephtalate)
Sels de fonds	Na ₂ HPO ₄ , C ₆ H ₈ O ₇ , H ₂ O

3.2.6. Elaboration de la membrane polymère plastifiée MPP

Les membranes les plus répandues sont les membranes polymères plastifiées contenant une molécule cage et plus précisément un ionophore. Ces molécules complexent sélectivement l'ion à doser [57-58].

C'est cette procédure qui va être appliquée dans notre cas dans l'objectif d'étudier la réponse de l'ionophore benzo-18-crown-6 vis-à-vis des ions Hg²⁺.

3.2.7. Les différents constituants d'une MPP

a. Le polymère de base :

Le chlorure de polyvinyle le PVC est la matrice la plus communément utilisée ; cependant il faut reconnaître sa faible adhérence à la surface [59], elles perdent le plastificateur avec le temps et leur utilisation ne se justifie que pour un usage unique il a une faible durée de vie.

Néanmoins, il existe plusieurs méthodes pour améliorer son adhésion : traitement chimique de la surface, attachement mécanique de la couche, introduction d'une couche hydrogel. Il est aussi

possible d'utiliser d'autres matériaux alternatifs (polysiloxane, polyHEMA/ siloprene, polurethane/acrylate, polyimide,...).

En effet l'utilisation des polymères dans le domaine des capteurs et électrodes modifiée est d'un intérêt réel, ils offrent beaucoup d'avantages pour la technologie des capteurs chimiques.

b. Le plastifiant :

Le plastifiant est un composé qui est introduit dans la matrice du polymère de base afin d'augmenter la distance entre les molécules du polymère et réduire ainsi l'intensité des forces intermoléculaires qui existent entre les chaînes du polymère; le résultat de l'addition d'un plastifiant à un polymère est une diminution de sa rigidité d'où la possibilité d'obtention d'un film flexible [60].

Le plastifiant choisi dans notre étude est le phtalate de di-butyle (appelé couramment DBP) qui est utilisé essentiellement comme plastifiant pour les matières plastiques et élastomères, en particulier les polymères de chlorure de vinyle, de l'acétate et de la cellulose.

c. L'ionophore :

Charles Pedersen a montré que les polyéthers cycliques représentent une nouvelle classe d'agents complexants capable de piéger les ions métalliques [61-62], Benzo18-crown-6 ($C_{16}H_{24}O_6$) sont des composés chimiques cycliques constitués d'un anneau qui contient un groupe éther. La plupart des crown ethers sont des oligomères .

Les éthers couronnes sont des polyéthers macrocycliques et ils ont été largement étudiés pour leur capacité à complexer sélectivement certains cations.

La nomenclature traditionnelle pour les éthers couronnes conduit à des noms très complexes et peu évocateurs.

Pour cette raison, C. J. Pedersen a créé une nouvelle nomenclature plus simple pour décrire ces systèmes. Le premier chiffre réfère au nombre total d'atomes dans le cycle, la lettre C à la forme de la molécule (en français : « couronne » et « crown » en anglais), et le dernier chiffre au nombre d'atomes donneurs dans le cycle [63].

La substitution d'un atome d'oxygène du cycle ou la modification des parties carbonées sont indiquées en préfixe.

Les éthers couronnes sont également utilisés pour la réalisation d'électrodes sélectives [64-65-66], Ces électrodes sont composées d'une membrane sélective qui ne laisse passer qu'un seul type d'ion. Par exemple, l'immobilisation d'éthers couronnes dans une membrane en PVC permet

de détecter sélectivement les ions mercure Hg^{2+} [65]. La sélectivité de la sonde est améliorée par la substitution de certains atomes d'oxygène du cycle par des atomes de soufre et d'azote.

Lors du passage du mercure dans la membrane, une différence de potentiel entre les deux phases est observée et cette différence de potentiel est reliée à la concentration en mercure dans le milieu à analyser [66].

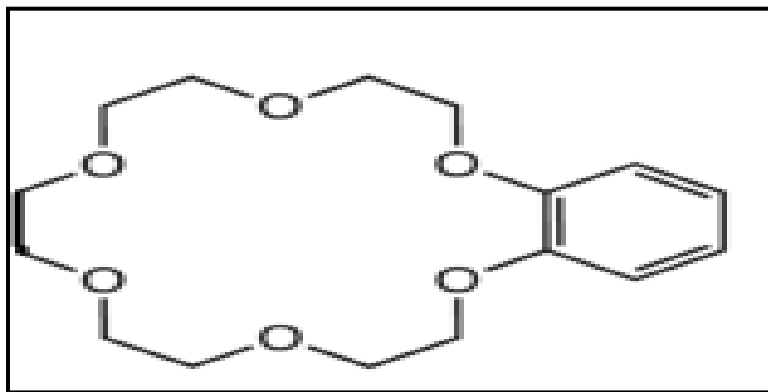


Figure 3.4. Composition chimique de benzo 18-crown-6.

Le premier nombre dans la nomination de crown indique le nombre d'atomes dans le cycle, et le second nombre indique le nombre d'atomes d'oxygène.

d. THF :

Le tétrahydrofurane, appelé souvent plus simplement THF, est un composé organique hétérocyclique. C'est un des éthers les plus polaires et il est utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne. On peut l'obtenir par déshydratation du butan-1,4-diol. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau.

Pour élaborer la membrane polymère plastifiée, la composition est définie pour l'ionophore, le PVC et le DBP comme suit : 1%, 33% et 67%, respectivement. Ce mélange sera dilué dans 1.5 ml de solvant de THF.

Une microgoutte de 5 μ l n'est déposée manuellement à l'aide d'une micropipette sur l'électrode de travail. Enfin, la dernière étape consiste à laisser sécher l'électrode à l'air libre pendant 24h avant de l'utiliser pour les mesures.

3.3. Evaluation des conditions de détection : Effet du pH

3.3.1. Préparation de la solution tampon

Les mesures électrochimiques sont toujours effectuées en présence d'un électrolyte suffisamment concentré, non électro-actif donc « indifférent » vis-à-vis des réactions aux électrodes. Son emploi permet de rendre la solution plus conductrice.

Nous avons préparé une solution électrolyte (0.1M) constitué de deux sels de fonds : 8 ml de di-sodiumhydrogénophosphate Na_2HPO_4 et 196 ml de l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O afin d'obtenir un pH égal à 2.2. Le tableau 2.3 montre la procédure suivie pour atteindre un pH 7.

Tableau 3.2.Préparation de la solution tampon à différents pH.

Na_2HPO_4 (volume en ml)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_2O (volume en ml)	Le pH obtenu
82.2	158.9	3
154.22	122.9	4
206	97	5
252.6	73.7	6
329.4	35.3	7

Ensuite une masse de 0.67 de l' HgCl_2 a été ajoutée à chaque volume de solution tampon de 25ml à différents pH.l'étude et la caractérisation du capteur élaboré a été réalisée par voltammétrie cyclique, en introduisant la solution préparée dans la cellule de mesure. Cette technique nous a permis d'étudier la variation du pH en fonction de l'intensité. Le balayage aller-retour appliquée est de -1 à +1 V.

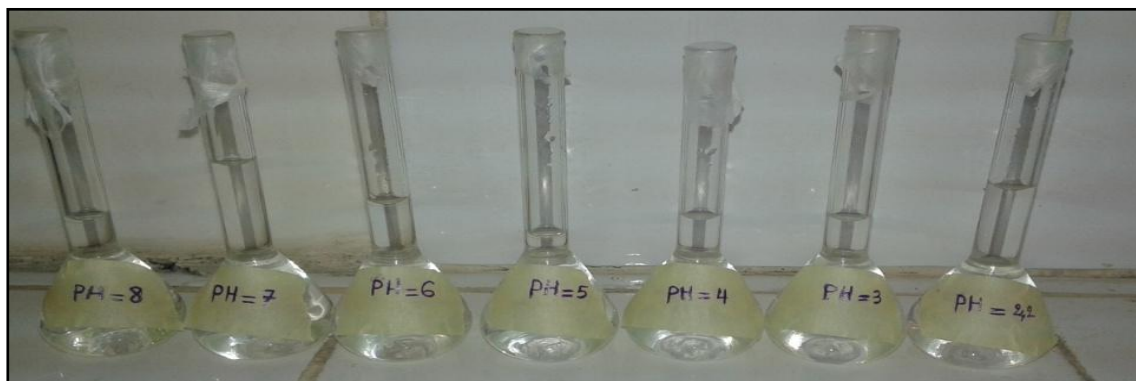


Figure 3.5. Préparation de l'analyte de 10^{-1} mol/l dans une solution tampon à différentes pH.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 3.6 ci-dessus:

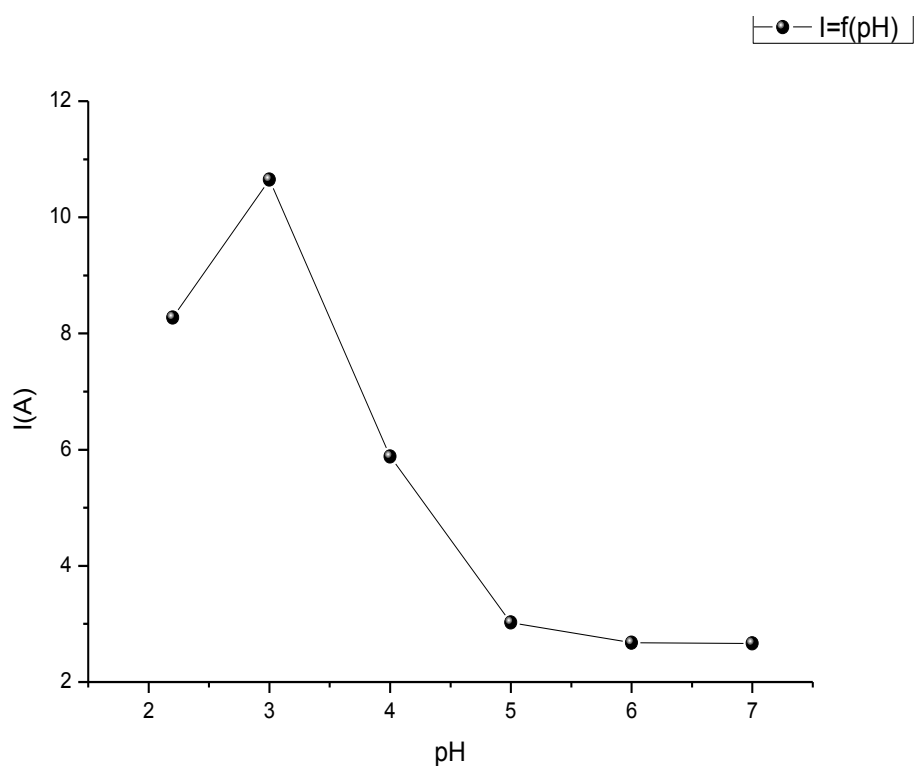


Figure 3.6. Variation de l'intensité en fonction de pH.

Ces résultats indiquent clairement que le type de tampon utilisé a un effet sur la sensibilité de détection. Un pH=3 a été déterminé comme étant le pH optimal car ce dernier permet le passage d'un courant de migration maximal.

3.4. Analyse du comportement de l'électrode de graphite par la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

Ce test a pour fonction d'étudier la réponse de l'électrode de graphite nue et modifiée avec la membrane polymère plastifiée avant l'étape d'analyse. La gamme de fréquence choisie varie entre 100kHz - 100mHz avec une amplitude de tension alternative fixée à 10mV.

Les résultats de l'essai de l'électrode de graphite nue et modifiée avec 18-benzo-crown-6 sans analyte ont été présentés dans la figure3.7. Ils montrent une modification significative lorsque la membrane est déposée.

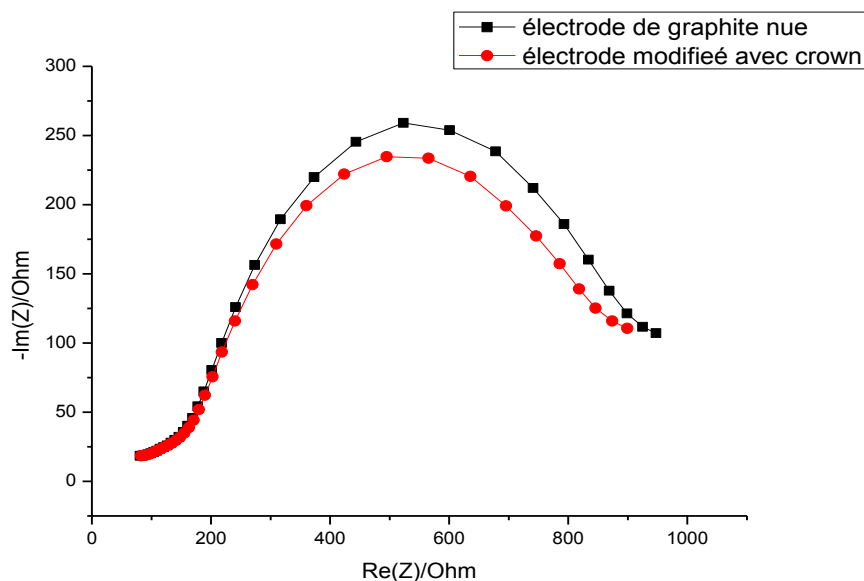


Figure 3.7. Diagramme de Nyquist pour une électrode de graphite nue et électrode modifiée avec benzo-18-crown-6 dans une solution tampon à pH 3.

On remarque que le diamètre du demi-cercle de Nyquist est diminué lorsque la membrane a été déposée sur la surface sensible de l'électrode de graphite.

3.5. Préparation des échantillons

La solution mère du chlorure de mercure($HgCl_2$) a été préparée à une concentration de 10^{-1} mol/l (0,67) g dissoute dans un volume de 25 ml de la solution électrolyte pH=3.

Cette solution mère de l'analyte a été diluée à l'aide d'électrolyte jusqu'à une concentration de 10^{-10} mol/l.



Figure 3.8 .la dilution des échantillons.

Dans le but de la compréhension et de l'identification des mécanismes réactionnels se produisant à l'interface électrode/électrolyte, la figure 3.9 illustre les spectres d'impédance observés suite à l'injection successive de 50 μ l des différentes concentrations de Chlorure de mercure.

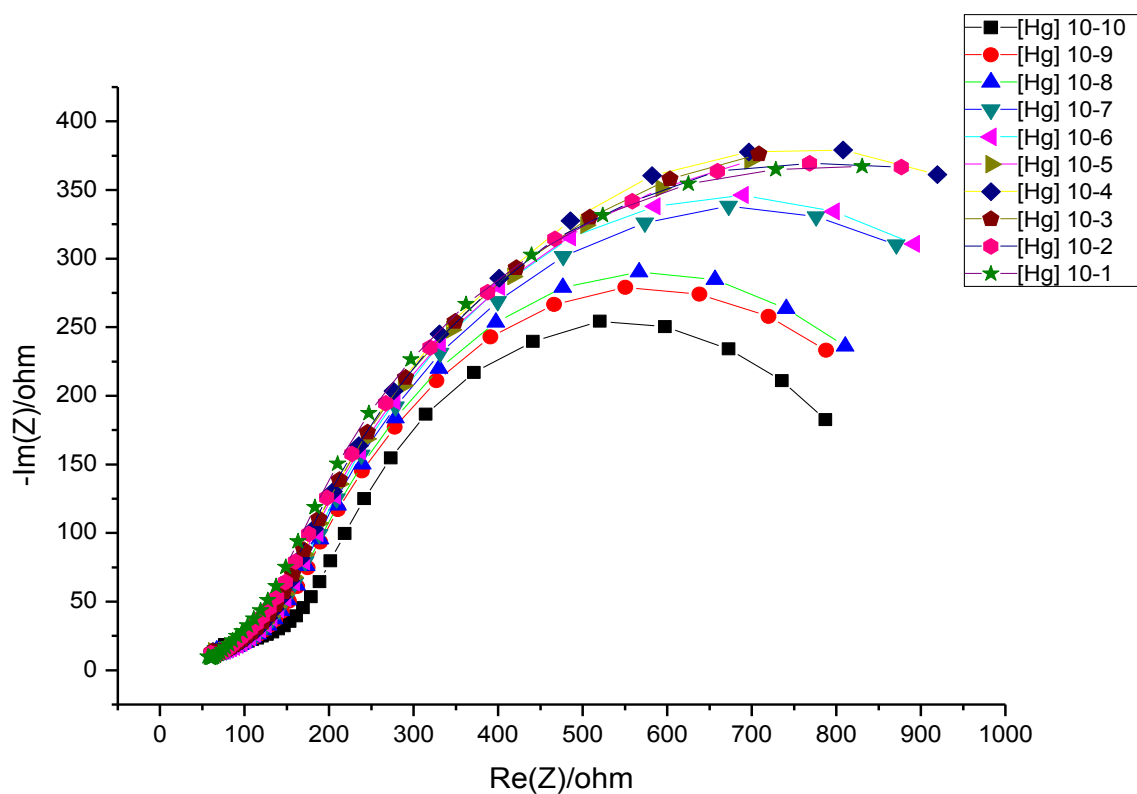


Figure 3.9. Evolution des spectres d'impédance à différentes concentrations des ions Hg^{2+} .
électrolyte support à 0,1Mà pH=3.

Dans la figure 3.9 sont représentés les diagrammes de Nyquist correspondant obtenus à partir d'injection successive de 50 μ l de la solution à différentes Concentrations de l'analyte (de 10⁻¹⁰ mol/l à 10⁻¹) mol/l, dans une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 100 MHz.

Les diagrammes sont constitués des arcs de cercles consécutifs. Le diamètre des cercles devient de plus en plus important au fur et à mesure que la concentration de l'analyte augmente. Ceci peut être expliqué par la contribution d'un effet capacitif.

3.6. Modélisation électrique des résultats

Les propriétés électriques à chaque étape peuvent être modélisées par l'utilisation d'un circuit électrique équivalent qui se présente sous la forme suivante :

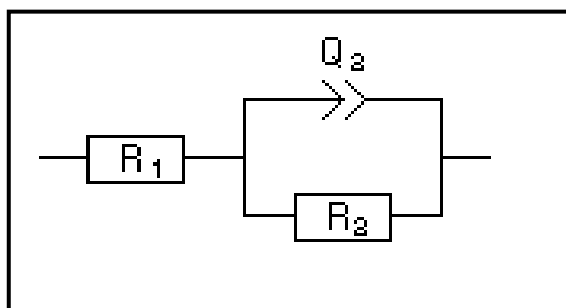


Figure 3.10. Circuit équivalent du système étudié de type Randels.

Le circuit équivalent obtenu est composé de 3 composants :

- Une résistance de la solution R_1 : (correspond à la valeur sur l'axe Z_r du premier point du demi-cercle) due à la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et à la résistance des contacts électrique.
- Une résistance de transfert de charge R_2 : (se lit sur l'axe Z_r et équivaut au diamètre du demi-cercle) qui correspond au transfert de charge.
- Une capacité de la double couche Q_2 : caractérise l'interface métal/solution qui une zone de séparation de charge. Le caractère non parfait de cette capacité traduit le caractère rugueux de la surface de l'électrode. La capacité est dite non parfaite représentée par une CPE (Constant Phase Élément).

Nous avons traité les données en utilisant le logiciel Ec-lab qui donne une simulation théorique des spectres d'impédance en utilisant la fonction *Zfit* (Voir annexe).

Comme on peut le remarquer, la courbe théorique coïncide quasi totalement avec les points expérimentaux soulignant ainsi la pertinence du modèle électrique proposé.

Le tableau.3.3 représente les résultats obtenus ainsi que la capacité calculée à partir de la relation suivante :

$$CPE = Q_2 * f^{(a-1)} \quad (3.1)$$

Tableau 3.3. Paramètres de simulation d'une électrode de graphite modifiée par l'ionophore (benzo18-crown-6).

Concentrations mol/l	R ₁ (ohm)	R ₂ (ohm)	A	f(Hz)	Q ₂ (F.s ^a (a ⁻¹))	Capacité (μF)
10 ⁻¹⁰	147.5	805.5	0.70	3.490	0.163 E ⁻³	1.12 E ⁻⁴
10 ⁻⁹	129.4	884	0.71	2.353	0.181 E ⁻³	1.41 E ⁻⁴
10 ⁻⁸	125.5	920,6	0.71	2.353	0.173 E ⁻³	1.34 E ⁻⁴
10 ⁻⁷	128.9	1098	0.71	1.584	0.175 E ⁻³	1.53 E ⁻⁴
10 ⁻⁶	123.7	1115	0.71	1.584	0.169 E ⁻³	1.47 E ⁻⁴
10 ⁻⁵	121.9	1121	0.71	1.067	0.159 E ⁻³	1.56 E ⁻⁴
10 ⁻⁴	121.5	1212	0.71	1.067	0.169 E ⁻³	1.65 E ⁻⁴
10 ⁻³	119.0	1100	0.71	1.067	0.153 E ⁻³	1.50 E ⁻⁴
10 ⁻²	54.89	1553	0.54	1.067	0.285 E ⁻³	2.67 E ⁻⁴
10 ⁻¹	54.57	2091	0.54	1.067	0.330 E ⁻³	3.20 E ⁻⁴

Les résultats montrent une augmentation observée de la résistance de transfert de charge R₂ avec l'augmentation de la concentration de l'analyte. Par contre la résistance de la solution R_s est diminuée en même temps d'une manière significative. La capacité garde un comportement presque constant.

3.7. Caractéristiques du capteur

La courbe d'étalonnage $R_2 = -\text{Log}(c)$ présenté dans la figure 3.12, nous a permet de distinguer les propriétés du capteur électrochimique que nous avons réalisé au cours de cette partie.

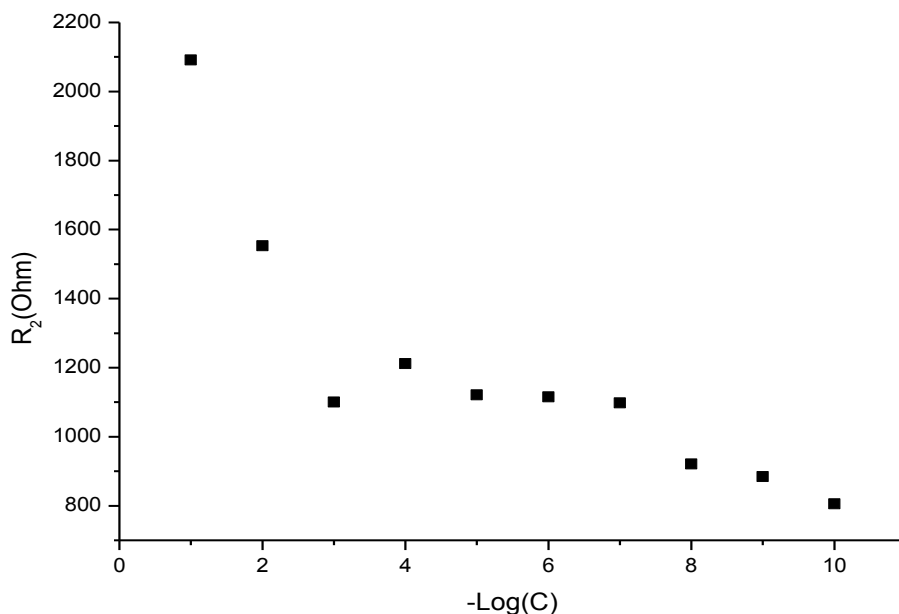


Figure 3.11. Variation de la résistance de transfert de charge en fonction de $-\log [\text{Hg}^{2+}]$.

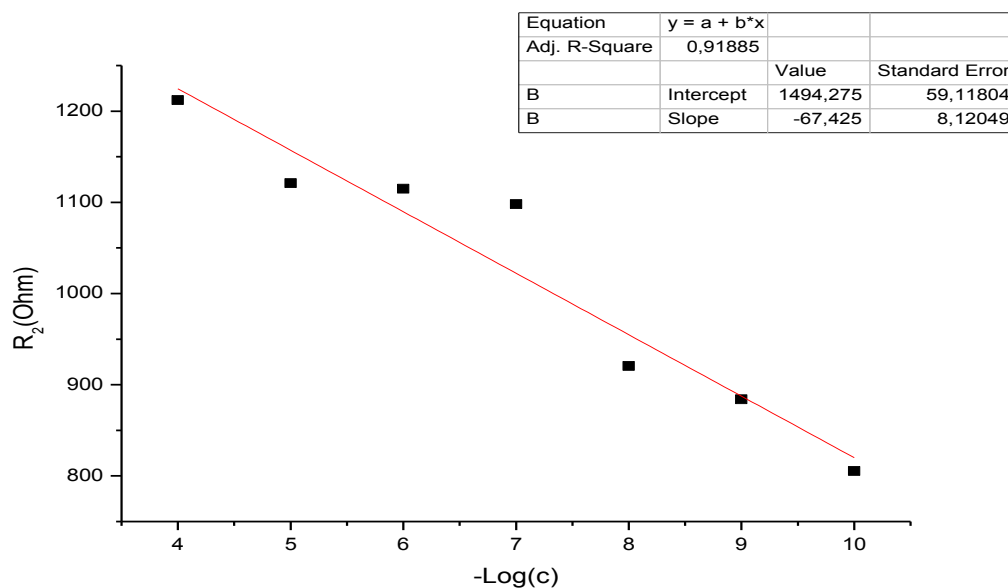


Figure 3.12. Courbe d'étalonnage représentant les caractéristiques du capteur.

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

$$I = 67.425 * \log(c) + 1494.275$$

- Domaine de linéarité : de 10^{-4} mol/l à 10^{-10} mol/l.
- Sensibilité (Slope) : 67.425 ohm /décade.
- Limite de détection(LOD) est la valeur minimale de la mesurande : 10^{-4} M.

3.8. Conclusion

La spécificité du capteur élaborer est obtenue par l'adjonction ($R^2=0.918$) de la couche chimiquement sensible ; toutefois les caractéristiques du capteur dépendent non seulement des couches sensibles mais aussi des structures des trois électrodes, la solution tampon utilisée, des tensions appliqués et du type de membrane polymérique choisie.

Enfin, dans ce paragraphe nous avons analysé la réponse de l'électrode modifiée par une membrane polymérique contenant un ionophore spécifique à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).

Un schéma électrique équivalent est déduit à partir des résultats de caractérisation, qui permet l'interprétation électrique des différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte ainsi que l'obtention des caractéristiques métrologiques du capteur (une large zone de linéarité de 10^{-4} mol/l à 10^{-10} mol/l, une bonne sensibilité 67.425 ohm /décade et une limite de détection égale 10^{-4} M).

CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

Le mercure fait partie des éléments de trace métalliques les plus nocifs pour l'Homme.

Dans le but de doser les quantités de mercure rejetées dans l'environnement de façon directe et continue, nous avons essayé de développer un nouveau capteur électrochimique dont l'élément principal est une membrane polymérique sélective aux ions Hg^{2+} .

Notre but est d'illustrer les diverses potentialités en présentant le travail de recherche réalisés afin de fonctionnaliser des électrodes à base de graphite/crown par le dépôt de membrane polymérique plastifiée destiné à la détection des ions du Mercure, et sa caractérisation par la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans une gamme de fréquence de 100KHz à 100mHz .

La caractérisation a été réalisée dans une solution support de concentration 0,1M à pH= 3 ce qui assurent une force ionique stable ; notre choix s'est porté sur le di-sodium hédrogénophosphate et l'acide citrique, et on a modifié une électrode de graphite par une couche fine de membrane polymérique. Le phénomène de l'interface électrode/électrolyte peut être modélisé à l'aide d'un circuit électrique.

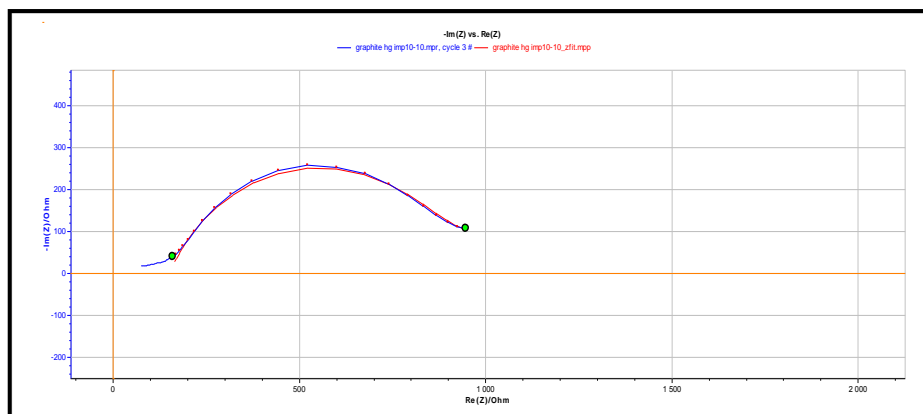
Après avoir optimisé les protocoles de mise en œuvre du capteur électrochimique destiné à la détection des ions Hg^{+2} , les caractéristiques du capteur étudié ont été déterminés. Les résultats obtenus montrent que ces ions présentent une sensibilité de 67.425 ohm /décade et une limite de détection de l'ordre 10^{-4}M , dans une gamme de linéarité de 10^{-4} M à 10^{-10} M .

D'une manière récapitulative, ce travail constitue une étude préliminaire d'une membrane polymérique à ion sensible pour développer un capteur électrochimique dédié spécifiquement aux ions Hg^{2+} .

Annexe A

Modélisation des courbes par Zfit à l'aide du logiciel :EC-Lab

La courbe 1 : Concentration de l'analyte = 10^{-10} mol/l



==== Z fit Analysis (05/07/16 09:52) ====

Equivalent circuit:

$$R_1 + Q_2/R_2$$

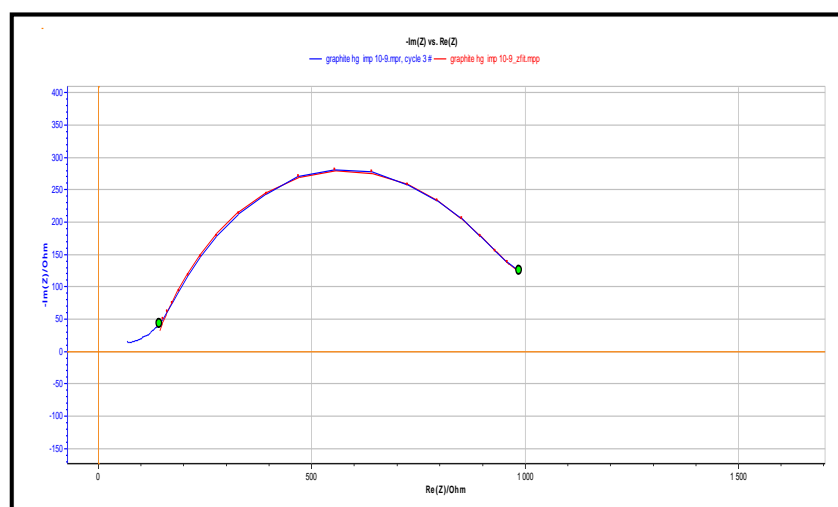
$$R_1 = 147,5 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,163 \text{ 7e-3 F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,7$$

$$R_2 = 805,5 \text{ Ohm}$$

La courbe 2 : Concentration de l'analyte = 10^{-9} mol/l



==== Z fit Analysis (05/07/16 10:21) ====

Equivalent circuit:

$R_1 + Q_2/R_2$

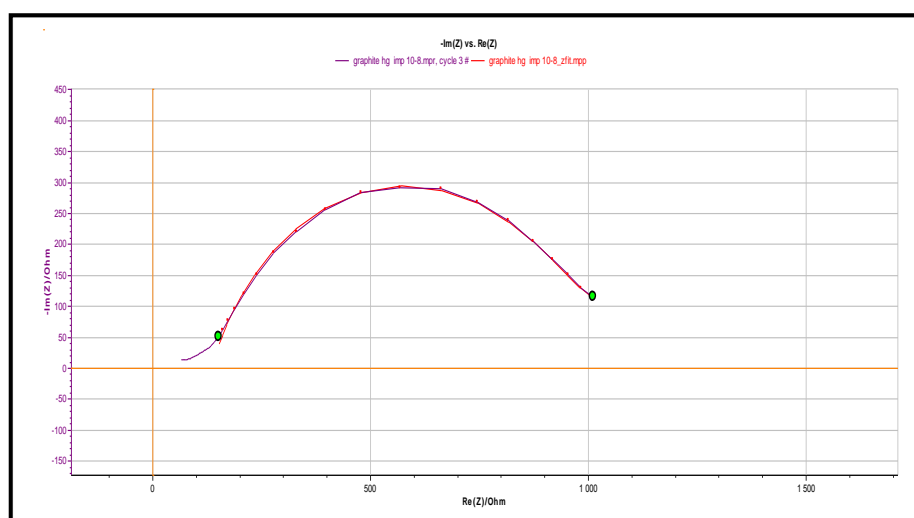
$$R_1 = 129,4 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,181 \text{ } 8\text{e-}3 \text{ F.s}^{\wedge} (\text{a-}1)$$

$$a_2 = 0,71$$

$$R_2 = 884 \text{ Ohm}$$

La courbe 3 : Concentration de l'analyte = 10^{-8} mol/l



==== Z fit Analysis (05/07/16 10:25) ====

Equivalent circuit:

$R_1 + Q_2/R_2$

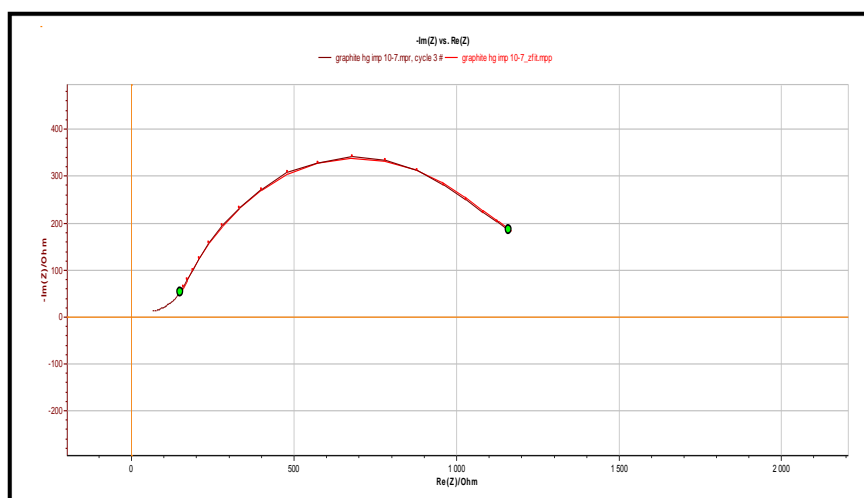
$$R_1 = 125,5 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,173 \text{ } 1\text{e-}3 \text{ F.s}^{\wedge} (\text{a-}1)$$

$$a_2 = 0,71$$

$$R_2 = 920,6 \text{ Ohm}$$

La courbe 4 : Concentration de l'analyte = 10^{-7} mol/l



==== Z fit Analysis (05/07/16 10:37) ====

Equivalent circuit:

$R_1 + Q_2/R_2$

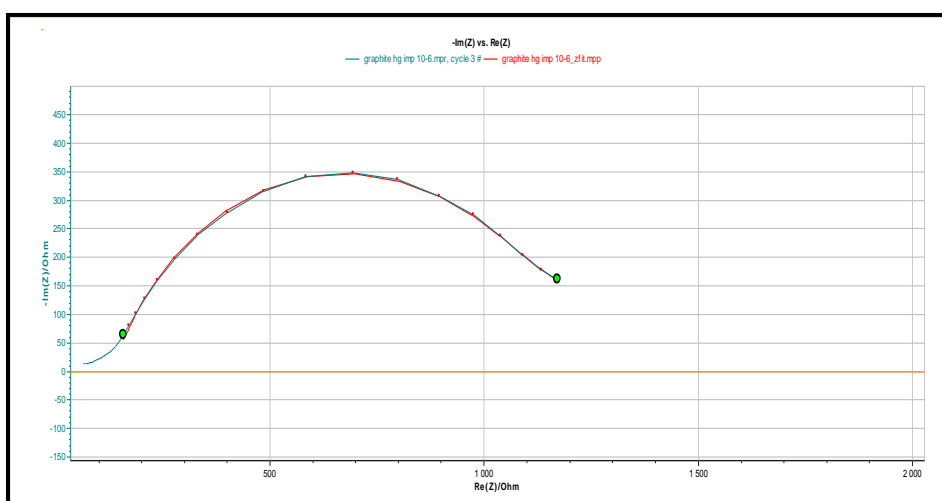
$$R_1 = 128,9 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,175 \text{ } 3\text{e-}3 \text{ F.s}^{\wedge}(\text{a-}1)$$

$$A_2 = 0,71$$

$$R_2 = 1 \text{ } 098 \text{ Ohm}$$

La courbe 5 : Concentration de l'analyte = 10^{-6} (mol/l)



==== Z fit Analysis (05/07/16 13:56) ====

Equivalent circuit:

$$R_1 + Q_2/R_2$$

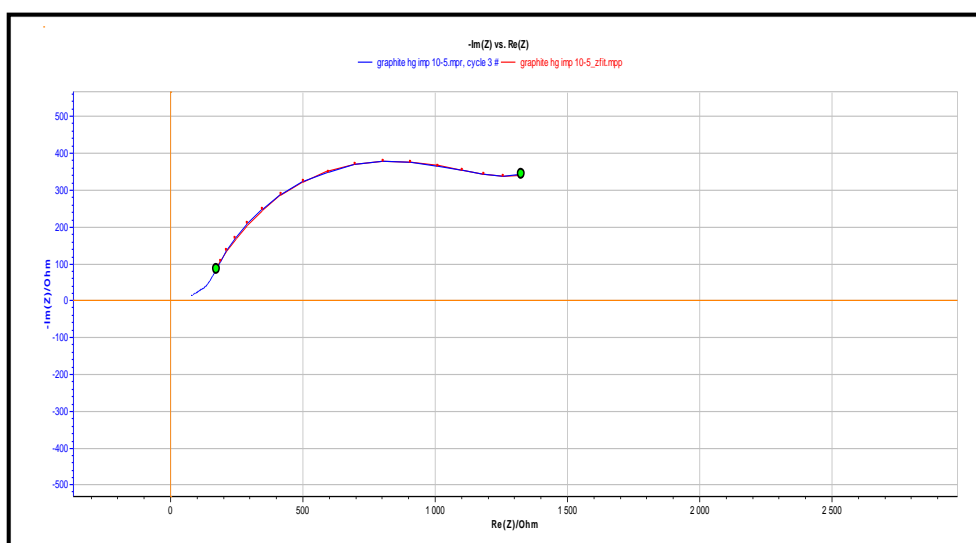
$$R_1 = 123,7 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,169 \text{ } 4\text{e-}3 \text{ F.s}^{\wedge} (\text{a-}1)$$

$$a_2 = 0,71$$

$$R_2 = 1 \text{ } 115 \text{ Ohm}$$

La courbe 6 : Concentration de l'analyte = 10^{-5} (mol/l)



==== Z fit Analysis (05/07/16 13:59) ====

Equivalent circuit:

$$R_1 + Q_2/R_2$$

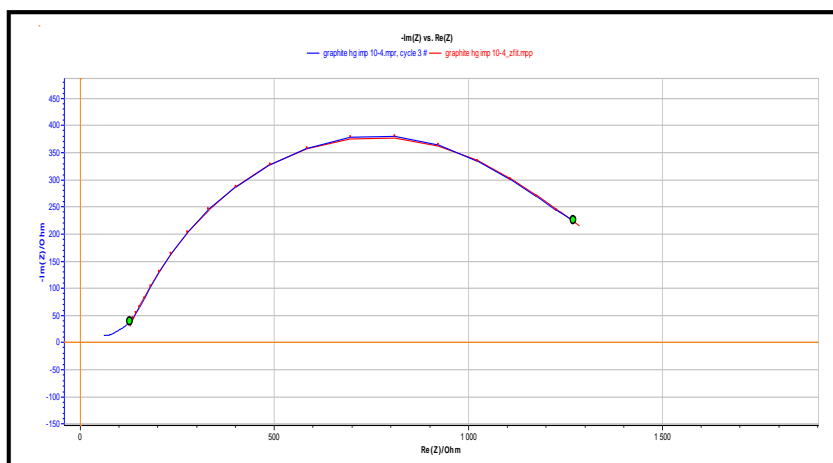
$$R_1 = 121,9 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,159 \text{ } 8\text{e-}3 \text{ F.s}^{\wedge} (\text{a-}1)$$

$$a_2 = 0,71$$

$$R_2 = 1 \text{ } 121 \text{ Ohm}$$

La courbe 7 : Concentration de l'analyte = 10^{-4} (mol/l)



==== Z fit Analysis (05/07/16 14:04) ====

Equivalent circuit:

$$R_1 + Q_2/R_2$$

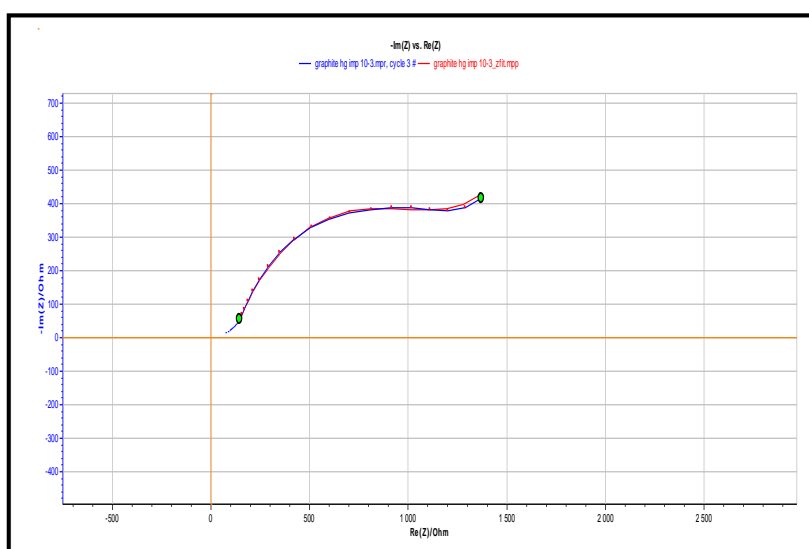
$$R_1 = 121,5 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,169 \text{ 5e-3 F.s}^{\wedge} (\text{a-1})$$

$$a_2 = 0,71$$

$$R_2 = 1 \text{ 212 Ohm}$$

La courbe 8 : Concentration de l'analyte = 10^{-3} (mol/l)



==== Z fit Analysis (05/07/16 14:20) ====

Equivalent circuit:

$$R_1 + Q_2/R_2$$

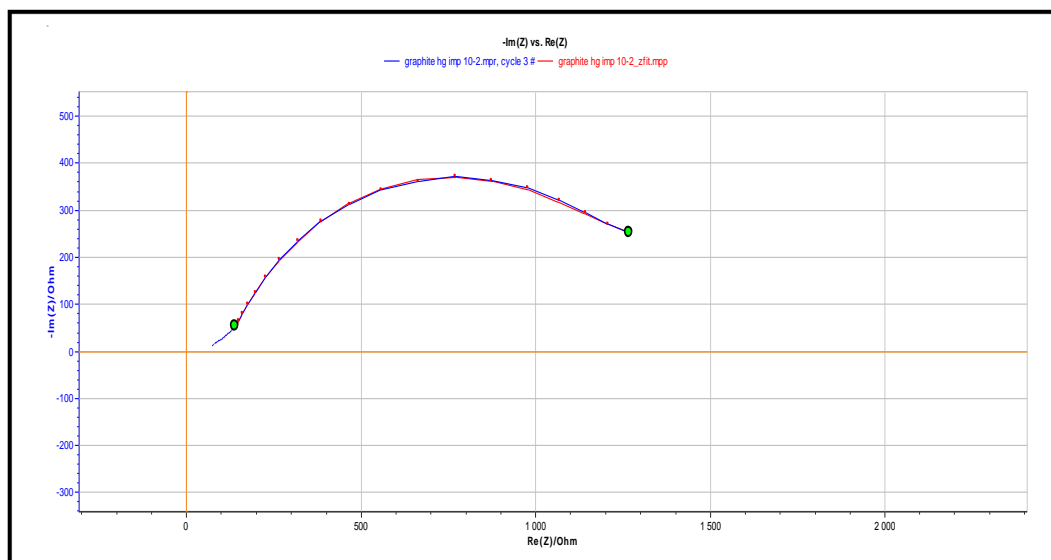
$$R_1 = 119 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,153 \cdot 10^{-3} \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,71$$

$$R_2 = 1100 \text{ Ohm}$$

La courbe 9 : Concentration de l'analyte = 10^{-2} (mol/l)



==== Z fit Analysis (05/07/16 14:35) ====

Equivalent circuit:

$$R_1 + Q_2/R_2$$

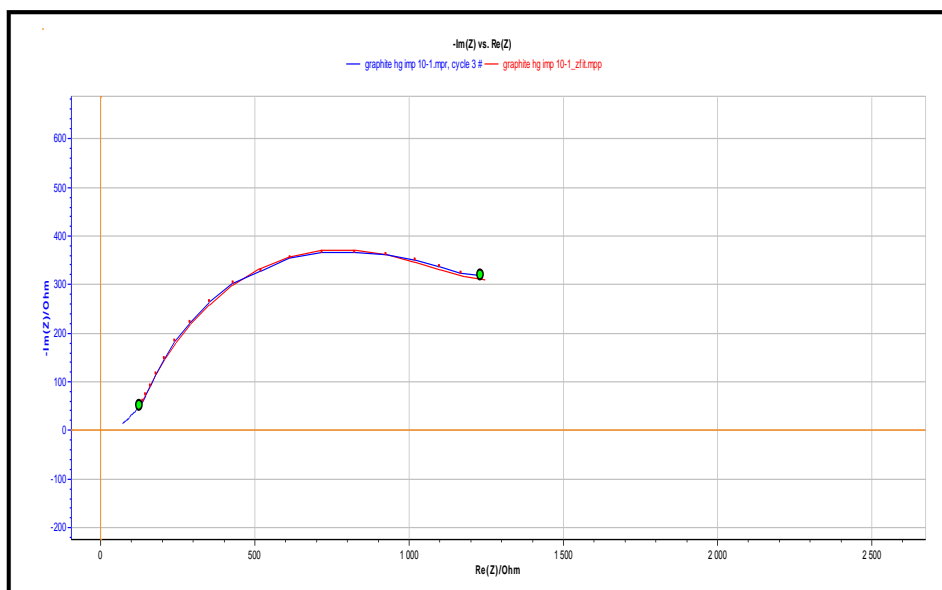
$$R_1 = 54,89 \text{ Ohm}$$

$$Q_2 = 0,285 \cdot 10^{-3} \text{ F.s}^{(a-1)}$$

$$a_2 = 0,546 \cdot 3$$

$$R_2 = 1 \cdot 553 \text{ Ohm}$$

La courbe 10 : Concentration de l'analyte = 10^{-1} (mol/l)



=== Z fit Analysis (05/07/16 15:05) ===

Equivalent circuit:

$R1+Q2/R2$

$$R1 = 54,57 \text{ Ohm}$$

$$Q2 = 0,330 \text{ 4e-3 F.s}^{\text{(a-1)}}$$

$$a_2 = 0,546 \text{ 9}$$

$$R2 = 2 \text{ 091 Ohm}$$

Références Bibliographiques

- [1] Georges Asch, Les capteurs en instrumentation industrielle, Edition: 4, Publié par Dunod, 1993, 816 pages.
- [2] L.C.Clark and C.Lyons, Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery, *Annals of New York Academy of Sciences*. (1962) 29.
- [3] S.J. Updike and G.P.Hicks,. The Enzyme Electrode. *Nature* 214(1967) 986.
- [4] G.Guilbault and J. Montalvo, A Urea Specific Enzyme Electrode, *Journal of the American Chemical Society*, 91(1969)2164.
- [5] Nicole Jaffrezic-Renault, Claude Martelet, Paul Clechet “Capteurs chimiques et biochimiques”, *Techniques de l’Ingénieur*, Doc. R 420; pp. 1-19.
- [6] Laurent Elisabeth, “matériaux mésomorphes a empreinte moléculaire pour le développement d'un capteur de pesticides”, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, (2008).
- [7] Thomas Mazingue, “Conception et élaboration d'un capteur optique à ondes guidées pour la détection d'espèces chimiques”, thèse de doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, (2005).
- [8] D. Xie, Y. Jiang, W. Pan and Y. Li, “A novel microsensor fabricated with charge-flow transistor and a Langmuir–Blodgett organic semiconductor film”, *Thin Solid Films*, Vol. 424 (2003), pp. 247-252.
- [9] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochimical methods-Fundamentals and applications*, John Wiley & Sons Inc. (2001).
- [10] D. J. Srite, N. F. De Rooij, M. Koudelka, *Hep. Sensors and Actuators*; 13 (1993) 61.
Isabelle Zdanevitch, “Veille technologique capteurs de gaz”, Laboratoire Central de Surveillance de la qualité de l’Air. INERIS DRC - 00-23446- AIRE - rap567-3.doc-IZd
- [11] Benoit Torbiero, “Développement de microcapteurs électrochimiques pour l’analyse en phase liquide ”, thèse de doctorat, Laboratoire d’Analyse et d’Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2006).
- [12] Iryna Humenyuk, “Développement des microcapteurs chimiques Chemfets pour l’analyse de l’eau”, thèse de doctorat, Laboratoire d’Analyse et d’Architecture des Systèmes du CNRS, Toulouse, (2005).
- [13] Bansi D. Malhotra, Rahul Singhal, Asha Chaubey, Sandeep K. Sharma and Ashok Kumar, “Recent trends in biosensors”, *Current Applied Physics*, Vol. 5, (2005), pp. 92-97.
- [14] B. Trémillon, 'Electrochimie analytique et réaction en solution', Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [15] B.LZ CORREC, C.MONTELLA, J.-P. diard, *équilibre chimiques et électrochimiques en solution aqueuse*, 2004.
- [16] Anh Tuan MAI, Développement des biocapteurs électrochimiques a base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse), N° d’ordre : 194-2004-p18.
- [17] J. Lipkowski, P.N. Ross (eds.) *Electrocatalysis*, Wiley-VCH, New York (1998).
- [18] Waldfried Plieth ”Electrochemistry for Materials Science” Elsevier (2008).
- [19] A.E. Davis, R.M. Angles, J.W. Cuthbertson, *Trans. Inst. Met. Finish.* 29 (1953) 227.
- [20] N. Dohi, K. Obata, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.* 24 (1973) 674.
- [21] O.A. Ashiru, J. Shirokoff, *Appl. Surf. Sci.* 103 (1996) 159.
- [22] St. Vitkova, V. Ivanova, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Technol.* 82 (1996) 226.

- [23] H. H. van den Vlekkert and N. F. de Rooij, Van den Berg and A. Grisel, "Multi-ion sensing system based on glass-encapsulated pH-ISFETs and a pseudo-REFET", *Sensors and actuators B*, Vol. 1, (1990), pp. 395-400.
- [24] Komarek, J. and J. Holy, Determination of heavy metals by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite probe. *Spectrochimica acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1999. 54(5): p. 733.
- [25] Szpunar, J., et al., Validation of the determination of copper and zinc in blood plasma and urine by ICP MS with cross-flow and direct injection nebulization. *Talanta*, 1997.44(8): p. 1389.
- [26] JAFFREZIC N., S.E., MARTELET C., COSNIER S., LABBE P., PIJOLAT C., Les Capteurs Chimiques. 1998.
- [27] BenAli, M., et al., *Materials Science and Engineering*, 1998: p. C6: p.53-58.
- [28] Ali, M.B., et al., Sensitive cyclodextrin-polysiloxane gel membrane on EIS structure and ISFET for heavy metal ion detection. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000.62(3): p. 233-237.
- [29] Levitchev, S.S., et al., Photocurable carbonate-selective membranes for chemical sensors containing lipophilic additives. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997.44(1-3): p. 397-401.
- [30] Puig-Lleixa, C., et al., Polyurethane-acrylate photocurable polymeric membrane for ion-sensitive field-effect transistor based urea biosensors. *Analytica Chimica Acta*, 1999. 389(1-3): p. 179.
- [31] Morf, W.E., *The principles of ion-selective electrodes and membranes transport*. New york: Elsevier scientific publishing company, 1981. 2.
- [32] Koryta, J., *Theory and applications of ion-selective electrodes: Part 5*. *Analytica Chimica Acta*, 1984. 159: p. 1.
- [33] Fabry, P., et al., Nasicon, an ionic conductor for solid-state Na⁺-selective electrode. *Sensors and Actuators*, 1988. 15(1): p. 33.
- [34] Mourzina, Y.G., et al., Copper, cadmium and thallium thin film sensors based on chalcogenide glasses. *Analytica Chimica Acta*, 2001. 433(1): p. 103-110.
- [35] Cali, C., *Capteurs chimiques à base de verres chalcogénures destinés à la détection des ions cuivre et sulfures. Etude des mécanismes à l'interface et mesures "in situ" dans les eaux naturelles*. Thèse Université Montpellier 2, 2002.
- [36] Krysztof, R., Selectivity problems of membrane ion-selective electrodes. *Fresenius J. Anal. Chem*, 1999. 365: p. 389-397.
- [37] World Health Organization, *Elemental Mercury and Inorganic Mercury Compounds: Human Health Aspects*. Concise International Chemical Assessment Document 50 2003.
- [38] Selid, P.; Xu, H.; Collins, E. M.; Striped Face-Collins, M.; Zhao, J. X., Sensing Mercury for Biomedical and Environmental Monitoring. *Sensors* 2009, 9 (7), 5446-5459.
- [39] El-Safty, S. A.; Shenashen, M. A., Mercury-ion optical sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2012, 38 (0), 98-115.
- [40] Comm. Europeene, <http://ec.europa.eu/environment/chemicals/mercury/> 2013.
- [41] Directive Européenne 2008/105/CE. *Journal officiel de l'Union européenne* 2008.
- [42] H. M. Abu-Shawish, « A mercury(II) selective sensor based on N, N'-bis(salicylaldehyde)-phenylenediamine as neutral carrier for potentiometric analysis in water samples », *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, n° 1-3, p. 602-608, août 2009.
- [43] V. K. Gupta, S. Chandra, et H. Lang, « A highly selective mercury electrode based on a diamine donor ligand », *Talanta*, vol. 66, n°3, p. 575-580, avr. 2005.

-
- [44] R. Mahajan, I. Kaur, et T. . Lobana, « A mercury (II) ion-selective electrode based on neutral salicylaldehyde thiosemicarbazone », *Talanta*, vol. 59, n° 1, p. 101-105, janv. 2003.
- [45] A. A. Khan, Inamuddin, et T. Akhtar, « Organic-inorganic Composite Cationexchanger: Poly-*o*-toluidine Zr(IV) Phosphate-based Ion-selective Membrane Electrode for the Potentiometric Determination of Mercury », *Anal. Sci.*, vol. 24, no 7, p. 881-887, 2008.
- [46] M. Miloshova, E. Bychkov, V. Tsegelnik, V. Strykanov, H. Klewe-Nebenius, M. Bruns, W. Hoffmann, P. Papet, J. Sarradin, A. Pradel, et M. Ribes, « Tracer and surface spectroscopy studies of sensitivity mechanism of mercury ion chalcogenide glass sensors », *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 57, n° 1 3, p. 171-178, sept. 1999.
- [47] C.F. Dong,a,H.B. Xue,a X.G. Li,a H.B. Qi,b Y.F. Cheng, Electrochemical corrosion behavior of hot-rolled steel under oxide scale in chloride solution, *Electrochimica Acta*, Accepted Manuscript.
- [48] S. Hong et L. Tai-Chin, *Electrochemical Impedance Spectroscopy for Battery Research and Development*. Rapport technique 31, Solartron, 1996.
- [49] Bobby Pejic, Roland De Marco, *Impedance spectroscopy: Over 35 years of electrochemical sensor optimization*, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6217–6229.
- [50] Saloua Helali, conception et réalisation des matériaux bifonctionnels pour des dispositifs capteurs impédimétriques, thèse soutenue le 15 décembre 2005.
- [51] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, JohnWiely and Sons, Chichester, England; (1985) p.251-283.
- [52] Princeton Appelled Research. *Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Note AC-1*, p.1-13.
- [53] J. Newman, Frequency dispersion in capacity measurements at a disk electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 117(1970)198–203.
- [54] S. Amokrane et J. P. Badiali: *Modern aspects of electrochemistry*, chapitre Analisis of the capacitance of the metal–solution interface, pages 1–91. Numéro 22. Plenum press, 1992.
- [55] E. Warburg, *Ann. Pys. Chem.*, 76, 1899, 493-499.
- [56] J. Randles, *Discuss. Faraday Soc.* 1 (1947) 11.
- [57] H. Hillebrandt A. Abdelghani, C. Abdelghani, E. Sackmann, Electrical and optical characterization of thrombin-induced permeability of cultured endothelial cell monolayers on semiconductor electrode arrays, *Appl. Phys. A* 73 (5) (2001) 539.
- [58] O.Senhadji.Kebeche. *Transport des métaux par membranes d'affinité. Etude et application. Thèse de doctorat*(2008), Université A.Mira de Bejaia.
- [59] Izatt, R. M.; Eatough, D. J.; Christensen, J. J., Thermodynamics of cation-macrocyclic compound interaction. In *Alkali Metal Complexes with Organic Ligands*, Springer Berlin Heidelberg: 1973; Vol. 16, pp 161-189.
- [60] Javanbakht, M.; Ganjali, M. R.; Eshghi, H.; Sharghi, H.; Shamsipur, M., Mercury (II) Ion-Selective Electrode Based on Dibenzo-diazathia-18-crown-6-dione. *Electroanalysis* 1999, 11 (2), 81-84.
- [61] Cheraghi, S.; Taher, M.; Fazelirad, H., Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrode modified with crown ether. *Microchim Acta* 2013, 1-7.
- [62] Faridbod, F.; Ganjali, M.; Dinarvand, R.; Norouzi, P.; Riahi, S., Crown Ethers as Supramolecular Sensing Materials in the Construction of Potentiometric Membrane Sensors. 2008, 8 (3), 1645-1703.
- [63] Torbiero.B. « Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide ». Thèse de doctorat université de Toulouse France 2006.
-

- [64] Charles J. Pedersen (1988). "Macrocyclic Polyethers: Dibenzo-18-Crown-6 Polyether and Dicyclohexyl-18-Crown-6 Polyether". *Org. Synth.*; Coll. Vol. 6, p. 395.
- [65] Faridbod, F.; Ganjali, M.; Dinarvand, R.; Norouzi, P.; Riahi, S., Schiff's Bases and Crown Ethers as Supramolecular Sensing Materials in the Construction of Potentiometric Membrane Sensors. *Sensors* **2008**, 8 (3), 1645-1703.
- [66] **Dennison M.J. and Turner A.P.F.** Biosensors for environmental monitoring. *Biotechnology Advances*, 1995, Vol. 13, p1-p12.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو إعداد لاقط كهر وكيميائي و ذلك بتغيير سطح قطب من الغرافيت بواسطة غشاء بوليميري يحتوي على Benzo18-crown-6 لاستشعار ايونات الزئبق .
تم دراسة استجابة اللاقط بالتحليل الطيفي.
من اجل ترجمة الظواهر الحاصلة على سطح قطب/منحل و استنتاج خصائص اللاقط قمنا باقتراح دائرة كهربائية مكافئة,وتحصلنا على حساسية عالية,حد أدنى للاستشعار و مجال خطي واسع.

كلمات مفتاحية: لاقط ، غشاء بوليميري، ايونات الزئبق ، Benzo18-crown-6 ، التحليل الطيفي، دائرة كهربائية

Résumé :

Le but de ce travail est l'élaboration d'un capteur électrochimique par une modification électrochimique d'une électrode de graphite par un dépôt d'une membrane polymérique incorporant un ionophore spécifique benzo18-crown-6 pour la détection des ions de Mercure.

La réponse du capteur élaboré a été analysée par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Afin de faciliter l'interprétation des différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode/électrolyte et de distinguer les caractéristiques du capteur électrochimique étudié, un circuit électrique équivalent(CEE) a été proposé et ces caractéristiques obtenus présentent une haute sensibilité, basse limite de détection et une large zone de linéarité.

Mots Clés : capteur, membrane polymérique,mercury ions, benzo18-crown-6, SIE, CEE.

Abstract :

In this work, we was elaborate an electrochemical sensor by modification of graphite electrode by deposited membrane polymeric incorporating a specific ionophore benzo-18-crown-6 for the detection of the Mercury ions.

The answer of this sensor was analyzed by the electrochemical spectroscopy of impedance (SIE).

In order to facilitate the interpretation of the various phenom proceeding with the interface electrode/electrolyte and to get the characteristic of this sensor an equivalent electrical circuit(CEE) was proposed with (high sensitivity, low limite of detection and wide range of linearity).

KeyWords: sensor,polymeric-membrane,mercury-ions,benzo-18-crown-6,SIE, CEE.