

Capteurs et biocapteurs électrochimiques

**Daniel Thévenot, Régis Moillon
& Gilles Varrault, Cereve**

Université Paris 12, ENPC, ENGREF (UMR-MA 102)

<http://www.enpc.fr/cereve/HomePages/thevenot/thevenot.html>

Cereve



Centre d'Enseignement
et de Recherche
Eau Ville Environnement

**IUPAC commission I.7
de Chimie biophysique**

Préambule

- **Méthode pédagogique**
 - **8 séances de cours communes MST GSE & MC**
 - **Rappels d'électrochimie**
 - **Pour chacun des 4 types de capteurs électrochimiques**
 - ◆ **Présentation du principe**
 - ◆ **Performances analytiques**
 - ◆ **Applications industrielles, cliniques et environnementales**
 - ◆ **Conclusion: Que retenir ?**

0. Introduction : IUPAC

Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 12, pp. 2333–2348, 1999.

Printed in Great Britain.

© 1999 IUPAC

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION, COMMISSION ON BIOPHYSICAL CHEMISTRY

ANALYTICAL CHEMISTRY DIVISION, COMMISSION ON ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY

ELECTROCHEMICAL BIOSENSORS: RECOMMENDED DEFINITIONS AND CLASSIFICATION

(Technical Report)

Prepared for publication by

DANIEL R. THÉVENOT¹, KLARA TOTH², RICHARD A. DURST³ AND GEORGE S. WILSON⁴

¹Université Paris XII-Val de Marne, Faculté de Sciences et de Technologie, Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (Cereve), 61 Avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

²Technical University of Budapest, Institute of General and Analytical Chemistry, Gellert ter 4, H1111 Budapest, Hungary

³Cornell University, Department of Food Science and Technology, Geneva, NY 14456-0462, USA

⁴Kansas University, Chemistry Department, Lawrence, KS 66045, USA



0. Introduction : 0.1. Définitions

- **0.1. Capteurs et biocapteurs: définitions**
 - Mesure quantitative d'espèce chimique,
 - Mesure continue :
 - ◆ Suivi de variations (croissantes ou décroissantes) de concentrations
 - Intégration des éléments de reconnaissance moléculaire : détecteur et transducteur
 - ◆ Pas besoin de réactif, ni d'étape de séparation

0. Introduction : 0.2. Classement

■ 0.2. Capteurs et biocapteurs: classement

● 0.2.1. Nature du transducteur

◆ **électrochimique**, optique, massique, enthalpique...

● 0.2.2. Nature de la membrane associée au transducteur électrochimique ⇒ **Plan du cours**

◆ **électrode métallique** “ nue ”: **capteur métallique EM**

◆ membrane à conductivité ionique: **capteur spécifique ionique ESI**

◆ membrane hydrophobe à diffusion gazeuse : **capteur spécifique à gaz ESG**

◆ membrane catalytique : **biocapteur**

0. Introduction : 0.2. Classement

■ 0.2. Capteurs et biocapteurs : classement

● 0.2.3. Nature de la mesure

◆ 2 modes

- Indicatrice (permet la répétition de la mesure dans le même échantillon)
- Destructrice (pas un vrai capteur !)

◆ 3 types

- Equilibre, stationnaire ou transitoire
- Rappel des caractéristiques des ces 3 types

0. Introduction : 0.2. Classement

- Réponses à l'équilibre, stationnaires ou transitoires à une espèce A à concentr. C_A

| Réponse | dC_A/dz espace | Flux de A | dC_A/dt temps | $dFlux/dt$ temps | Conditions ex- périmentales |
|--------------|----------------------------|--------------|---------------------------|----------------------------|--|
| Équilibre | 0 | 0 | 0 | 0 | Pas de consom- mation de A |
| Stationnaire | $\neq 0$ | $\neq 0$ | 0 | 0 | Consommation & renouvelle- ment (agitation) |
| Transitoire | $\neq 0$ | $\neq 0$ | $\neq 0$ | $\neq 0$ | Consommation et non renou- vellement |

0. Introduction : 0.2. Classement

- Réponses à l'équilibre, stationnaires ou transitoires à une espèce A à concentr. C_A

| Effet sur l'échantillon | Échantillon | Réponse | Exemples |
|----------------------------|---|--------------|---|
| Pas de consommation | | Équilibre | Potentiométrie, pH, CO₂ |
| Consommation | Agitation ⇔ renouvellement | Stationnaire | Polarographie, oxygène, glucose |
| Consommation | Pas d'agitation ⇔ non renouvellement | Transitoire | Oxygène, glucose |

0. Introduction : 0.2. Classement

■ 0.2. Capteurs et biocapteurs : classement

● 0.2.4. Méthode/transducteur électrochimique associé(e)

- ◆ **Ampérométrie** à E imposé \Rightarrow stationnaire ou transitoire
- ◆ **Potentiométrie** à I nul ou imposé \Rightarrow équilibre (le plus fréquent), stationnaire ou transitoire (rare)

0. Introduction : 0.2. Classement

■ 0.2. Capteurs et biocapteurs : classement

● 0.2.5. Géométrie des capteurs

◆ Immergé dans le milieu ou l'échantillon

- diamètre ≈ 1 cm & volume ≈ 10 mL
- usage: terrain, laboratoire

◆ A circulation (« wall-jet ») pour instrument

- diamètre ≈ 1 mm & volume ≈ 10 μ L
- usage: analyse automatique avec passeur d'échantillon

◆ Micro-capteur (implanté *in vivo* ou dans milieu)

- diamètre ≈ 10 μ m & volume ≈ 10 μ L
- usage: recherche biologique & médicale

◆ Micro-capteur jetable: « puce » ou bandelette

- diamètre ≈ 10 μ m & volume ≈ 10 mL \Rightarrow terrain, clinique \rightarrow usage unique !

0. Introduction : 0.3. Applications

- **0.3. Capteurs et biocapteurs : applications**
 - **Analyse et contrôle de l' **environnement****
 - ◆ Milieux naturels: air, eau, sédiment, boues
 - ◆ Procédés industriels (traitement des eaux)
 - **Analyse **industrielle****
 - ◆ Contrôle - commande de procédés: mesure en temps réel → optimisation
 - **Analyse **biologique et médicale****
 - ◆ Analyse clinique
 - ◆ Capteurs implantés *in vivo*
 - ◆ Suivi thérapeutique: exemple du diabète

0. Introduction : Que retenir ?

■ Capteur

- ◆ **Mesure continue, intégrée, quantitative d'espèce chimique**

■ Réponses: 3 types

- ◆ **Equilibre, stationnaire ou transitoire**
- ◆ **Consommation de l'espèce? Renouvellement ?**

■ Transducteur électrochimique

- ◆ **Ampérométrie ou potentiométrie**

■ Géométrie

- ◆ **Immergé, à circulation, micro-capteur**

Sommaire

- 1. Capteurs / électrodes métalliques (EM)
- 2. Capteurs / électrodes spécifiques ioniques (ESI)
- 3. Capteurs / électrodes spécifiques à gaz (ESG)
- 4. Biocapteurs / électrodes à enzymes ou anticorps immobilisé(e)s
- 5. Conclusions et perspectives

1. Capteurs métalliques : 1.1. Intro

- 1.1.1. Espèces détectées
 - **oxydants** ou **réducteurs** électro-actifs
- 1.1.2. Matériau d'électrode : **métaux**
 - **Pt, Au, C, Hg, Ag...**
 - **Domaine d'électro-activité**: dépend des **cinétiques** de
 - ◆ Réduction de H^+ ou H_2O (Hg: 10^{-14} cm/s Pt: 10^{-5} cm/s)
 - ◆ Oxydation du métal (Hg, Ag...) ou de H_2O (Pt, C)
 - ◆ Potentiel minimum & maximum mesurable (potentiométrie) ou impossible (ampérométrie):
Hg pour E faibles (< 0 V/ENH) & Pt ou C pour E > 0)

1. Capteurs métalliques : 1.2. Rappels

- 1.2.1. Principe et équations de base
 - Réaction
 - ◆ $\text{Oxydant} + n e^- \rightleftharpoons \text{Réducteur}$
 - Loi de Nernst à l'interface : **équilibre**
 - ◆ $E_{\text{équil.}} = E^0 + \{RT / nF\} \ln_e \{ (\text{Oxydant}) / (\text{Réducteur}) \}$
 - Potentiel imposé à l'interface : **réaction**
 - ◆ si $E_{\text{appliqué}} > E_{\text{équil.}} \Rightarrow \text{oxydation}$
 - ◆ si $E_{\text{appliqué}} < E_{\text{équil.}} \Rightarrow \text{réduction}$
 - Loi de Faraday si potentiel imposé : **courant**
 - ◆ $i(t) = n F S [\text{Flux oxydation} - \text{Flux de réduction}]$

1. Capteurs métalliques : 1.2. Rappels

■ 1.2. Principe (rappels)

● 1.2.2. Montage à 3 électrodes

◆ **Indicatrice** ($E_{i=0}$) ou **travail** (E appliqué)

◆ **Référence**: potentiel fixe et connu par rapport à la solution, courant nul ou négligeable

■ Electrode normale à hydrogène (**ENH**): 0 mV / ENH

– 1 M H^+ & $P_{\text{H}_2} = 1\text{ atm}$ sur Pt platiné \Rightarrow dangers d'explosion !

■ Électrode au calomel saturé (**ECS**): + 250 mV / ENH

– Hg_2Cl_2 solide & Hg liquide dans KCl saturé \Rightarrow commun !

■ Électrode à chlorure d'argent (**Ag/AgCl**): + 210 mV/ENH

– AgCl solide & Ag solide dans KCl saturé \Rightarrow le plus commun !

■ Électrode à gel organique redox

◆ **Auxiliaire**: Pt (plaque, grille...)

1. Capteurs métal.: 1.3. Potentiométrie

■ 1.3. Potentiométrie à courant nul $E_{i=0}$

● 1.3.1. Mesure **non destructive, continue**

● 1.3.2. Hypothèse: **équilibre métal-solution** et validité de la loi de Nernst:

- $E_{\text{équil.}} = E^0 + \{RT / nF\} \text{Ln}_e \{ (\text{Oxydant}) / (\text{Réducteur}) \}$

- Réactions d'échanges d'électrons suffisamment rapides

- Activités (Oxydant) & (Réducteur) assez élevées

- Réponse: **$\Delta E \propto \log C$**

● 1.3.3. Méthode \pm spécifique

- Mesure de l'équilibre redox résultant de toutes les espèces \Rightarrow non spécifique d'un couple redox !

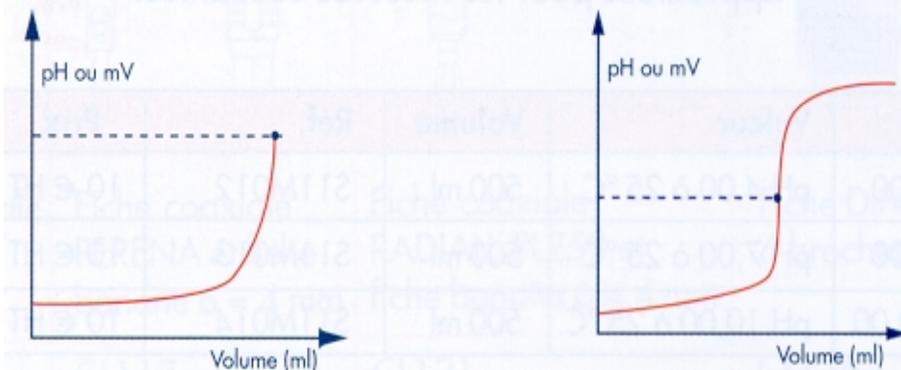
- Cas particulier: Ag/AgCl réponse spécifique aux Cl^-

1. Capteurs métal.: 1.3. Potentiométrie

■ 1.3. Potentiométrie à courant nul $E_{i=0}$

● 1.3.4. Application à la détection de **point équivalent de volumétrie redox**

- Dosage d'excès de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ par Fe^{2+} dans la Demande Chimique en Oxygène (DCO): suivi du potentiel de Platine
- Radiometer
10 kEuro HT
(2003)
- Point final ou point d'inflexion



1. Capteurs métal.: 1.3. Potentiométrie

- **1.3. Potentiométrie à courant nul $E_{i=0}$**
 - **1.3.5. Application à la **gestion des aérateurs** en station d'épuration des eaux usées (STEP)**
 - ◆ **Aération séquentielle nécessaire avec phases d'anoxie**
 - ◆ **Pas de système électrochimique « rapide » dans les eaux usées, donc pas de potentiel d'équilibre:**
 - oxydants: O_2 , NO_3^- ...
 - réducteurs: NH_4^+ , matière organique...
 - ◆ **Potentiel de pseudo-équilibre (± 20 mV) suffit pour contrôler les phases de biodégradation aérobies et de dénitrification (anoxie) !**

1. Capteurs métal.: 1.3. Potentiométrie

■ Que retenir ?

- **Mesure**
 - ◆ directe ou
 - ◆ indirecte (indicateur de volumétrie ou coulométrie)
- **Mesure à l'équilibre, non destructrice, continue**
- **Mesure peu sélective, spécifique**
- **Mesure significative si vitesse d'échange d'électrons avec électrode assez élevée**

1. Capteurs métal.: 1.4. Coulométrie

■ 1.4. Coulométrie (à E ou i imposé)

● 1.4.1. Principe: électrolyse totale

◆ mesure **destructrice** : volumétrie redox “burette”

● 1.4.2. Mesure **absolue** (pas d'étalonnage) du nombre de moles (pas de la concentration !)

- nb moles = $Q / z F$ si z électrons par mole et $Q = \int i dt$
- détection automatique de la fin de la mesure par potentiométrie, ampérométrie ou conductimétrie ionique (utilisation d 'électrodes indicatrices séparées)
- électrode de travail de grande surface: grille Pt, feutre de C
- électrode auxiliaire séparée par diaphragme; él. référence

● 1.4.3. Spécificité dépend du E ou i imposé

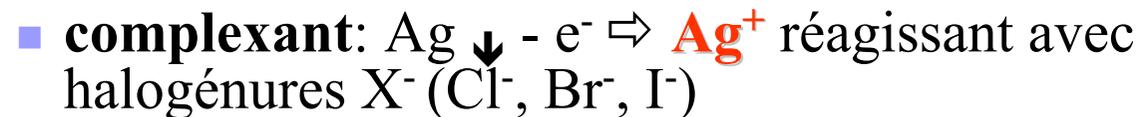
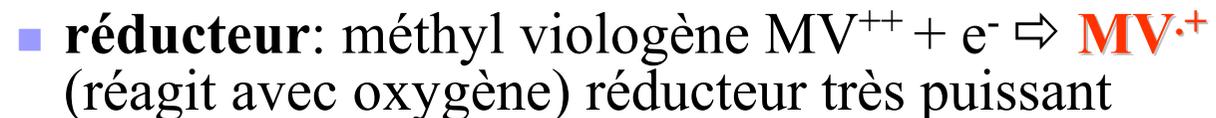
1. Capteurs métal.: 1.4. Coulométrie

■ 1.4. Coulométrie (à E ou i imposé) (*suite*)

- 1.4.4. Coulométrie directe:
espèce dosée = **électroactive**



- 1.4.5. Coulométrie indirecte: **production**
électrochimique de réactif (*in situ*, dans la
cellule de mesure)



- 1.4.6. Automate : affichage nb moles

1. Capteurs métal.: 1.4. Coulométrie

■ Que retenir ?

- **Électrolyse totale \Rightarrow pas un capteur !**
- **Méthode absolue (si nb électrons connu) du nombre de moles**
- **Espèces électroactives ou réagissant avec des réactifs électrogénérés**
- **Méthode automatisable: détection de la fin de réaction**

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5. Voltampérométrie et polarographie

● 1.5.1. Mesure stationnaire ou transitoire de I vs E: microélectrolyse sur électrode de travail

◆ Méthodes stationnaire

- électrode à **disque tournant** (Pt, Au, C, film de Hg.), **goutte de Hg** (polarographie) en cours de croissance

◆ Méthodes transitoire

- électrode **immobile**, de surface constante, dans une solution immobile
 - *forte amplitude de perturbation: variation linéaire du E appliqué \Rightarrow polarographie ou voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel*
 - *faible amplitude de perturbation: polarographie ou voltampérométrie à tension alternative ou impulsionnelle surimposée*

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5. Voltampérométrie et polarographie

● 1.5.2. **Appareillage: potentiostat**

- ◆ Radiometer : 7-13 k Euro HT (2003)
- ◆ Associé à ordinateur: programmation, affichage et traitement de I vs E_{appl} .



1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5. Voltampérométrie et polarographie

● 1.5.3. **Cellule** de mesure : Radiometer

◆ Électrode à disque tournant
6 k Euro HT
(2003)

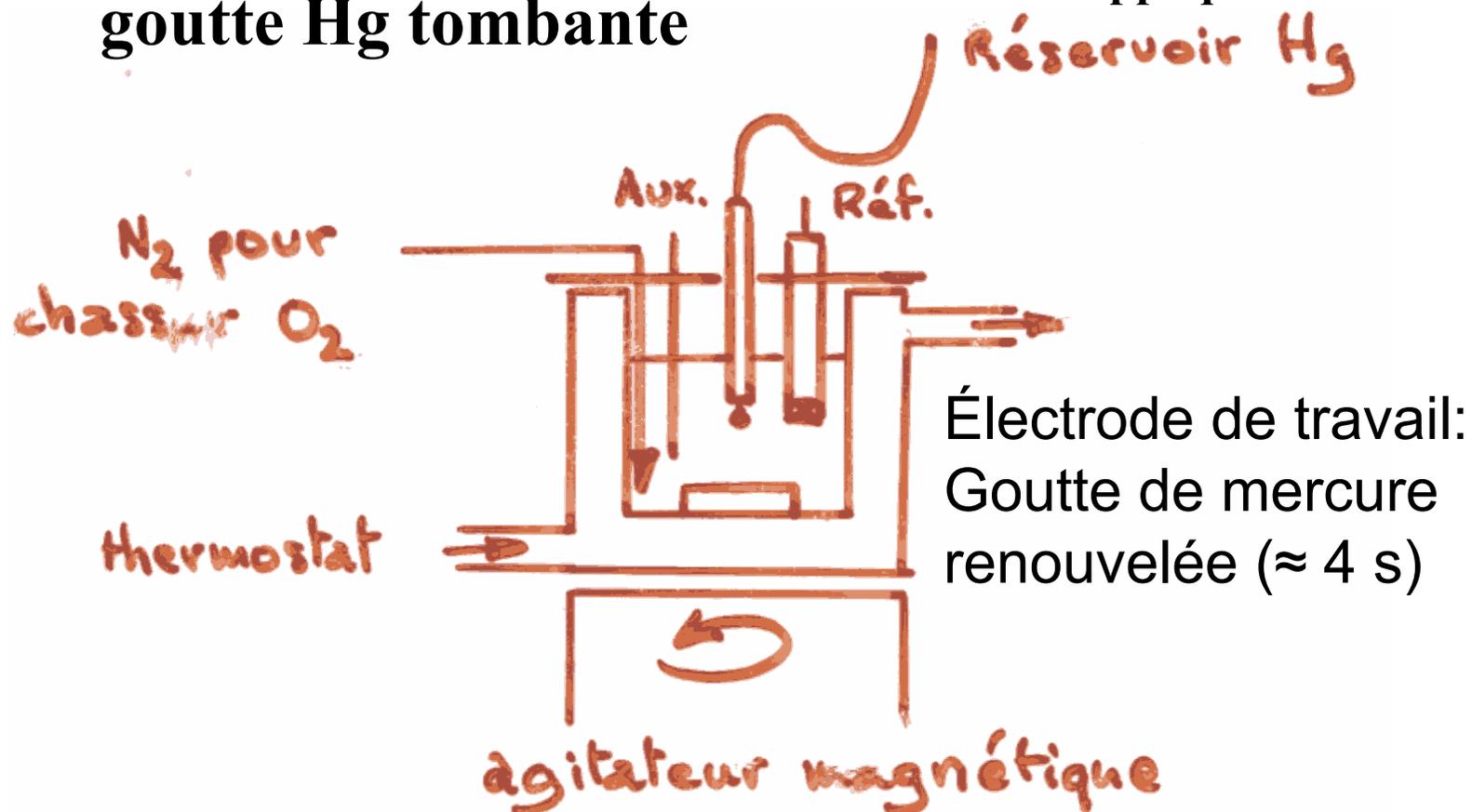
◆ Goutte de mercure pendante
8 k Euro HT
(2003)



1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5. Polarographie: goutte de mercure

- 1.5.3. **Cellule** de mesure de I vs E appliqué sur goutte Hg tombante



1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5. Polarographie

● 1.5.4. **Appareillage** pour polarographie

◆ Radiometer : 13 k Euro HT (2003)

POL150 Analyseur Polarographique

Le POL150 dispose d'une grande variété de techniques électrochimiques et peut aller jusqu'à une fréquence d'acquisition de 200 Hz. Il permet ainsi de gérer un vaste champ d'applications dans le domaine de l'analyse de traces et la mesure des microcourants.

MDE150 Stand Polarographique

Le MDE150 élimine tout risque de contamination des échantillons offrant ainsi efficacité et sécurité.

L'utilisation du système de l'électrode à goutte de mercure permet de travailler suivant 3 modes :

- Electrode à goutte de mercure pendante (HMDE)
- Electrode à goutte de mercure statique tombante (SMDE)
- Electrode à goutte de mercure tombante (DME)

TraceLab 50 réf. A31A007 **Prix spécial** **12 590 € HT**

Ensemble comprenant l'Analyseur Polarographique POL150, le Stand Polarographique MDE150 et Logiciel TraceMaster 5

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5. Polarographie

● 1.5.5. Diverses méthodes polarographiques

◆ Principe commun: Hg \Leftrightarrow - 2 à + 0,3 V/ENH

- Programmation: $E_{\text{imposé}} = f(\text{temps})$
- Voltampérométrie: $I_{\text{mesuré}} \text{ VS } E_{\text{imposé}}$
- $E_{1/2}$ ou E_{pic} \Leftrightarrow identification des espèces redox
- I_{lim} ou I_{pic} \Leftrightarrow quantification des espèces redox

◆ Différentes méthodes

- Forme de la fonction: $E_{\text{imposé}} = f(\text{temps})$
- Type d'ampérométrie: I_{total} , $I_{\text{alternatif}}$, ΔI

◆ Caractéristiques analytiques

- Sélectivité & limite de quantification

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5. Voltampérométrie et polarographie

● 1.5.5. Diverses méthodes polarographiques

- ◆ E imposé et réponse I vs E_{appl}
- ◆ Sélectivité
- ◆ Limite de détection

| ex: espèce réductible | signal d'entrée: $E = f(t)$ | réponse: $i = g(E)$ | limite de détection: |
|--|-----------------------------|---------------------|-------------------------------|
| MÉTHODE: • polarographie | | | 10^{-4} M |
| • voltampérométrie sur él. immobile | | | $10^{-5} - 10^{-6} \text{ M}$ |
| • voltampérom. cyclique sur él. immobile | | | $10^{-5} - 10^{-6} \text{ M}$ |
| • polarographie à tension alternative | | | 10^{-6} M |
| • polarographie impulsionnelle directe | | | $10^{-6} - 10^{-7} \text{ M}$ |
| • polarographie impulsionnelle différentielle | | | $10^{-7} - 10^{-8} \text{ M}$ |
| • redissolution anod. (préconcentration sur l'électrode) | | | 10^{-10} M |

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.1. Polarographie **classique** ou directe

- ◆ **Principe:** goutte de mercure tombante, renouvelée
⇒ variation de surface de la goutte de Hg
- ◆ **Principe:** variation linéaire de $E_{\text{appliqué}}$
⇒ 1 à 10 mV/s
- ◆ **Principe:** I proportionnel à surface de la goutte de Hg
⇒ tracé de l'enveloppe de la courbe i vs E
- ◆ **Détection de $E_{1/2}$** ⇒ identification espèce(s)
- ◆ **Mesure de I_{lim}** ⇒ quantification espèce(s)

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.1. Polarographie **classique** ou directe

- ◆ Enveloppe de la courbe i vs E (équation Ilkovic):
$$E = E_{1/2} + (0,058/n) \log_{10} \{(I - I_{\text{lim}}) / I\}$$
- ◆ $E_{1/2} \approx E^0$ si système redox rapide
- ◆ $I_{\text{lim}} \propto n$. (Oxydant)
⇒ quantification espèce (avec étalon.)
- ◆ Domaine de quantification: 0,1-10 mM
- ◆ Sépar. si $\Delta E_{1/2} > 150-200$ mV et $(Ox_1) < 10 \cdot (Ox_2)$

ex: espèce réductible
MÉTHODE:
• polarographie

signal
d'entrée:
 $E = f(t)$



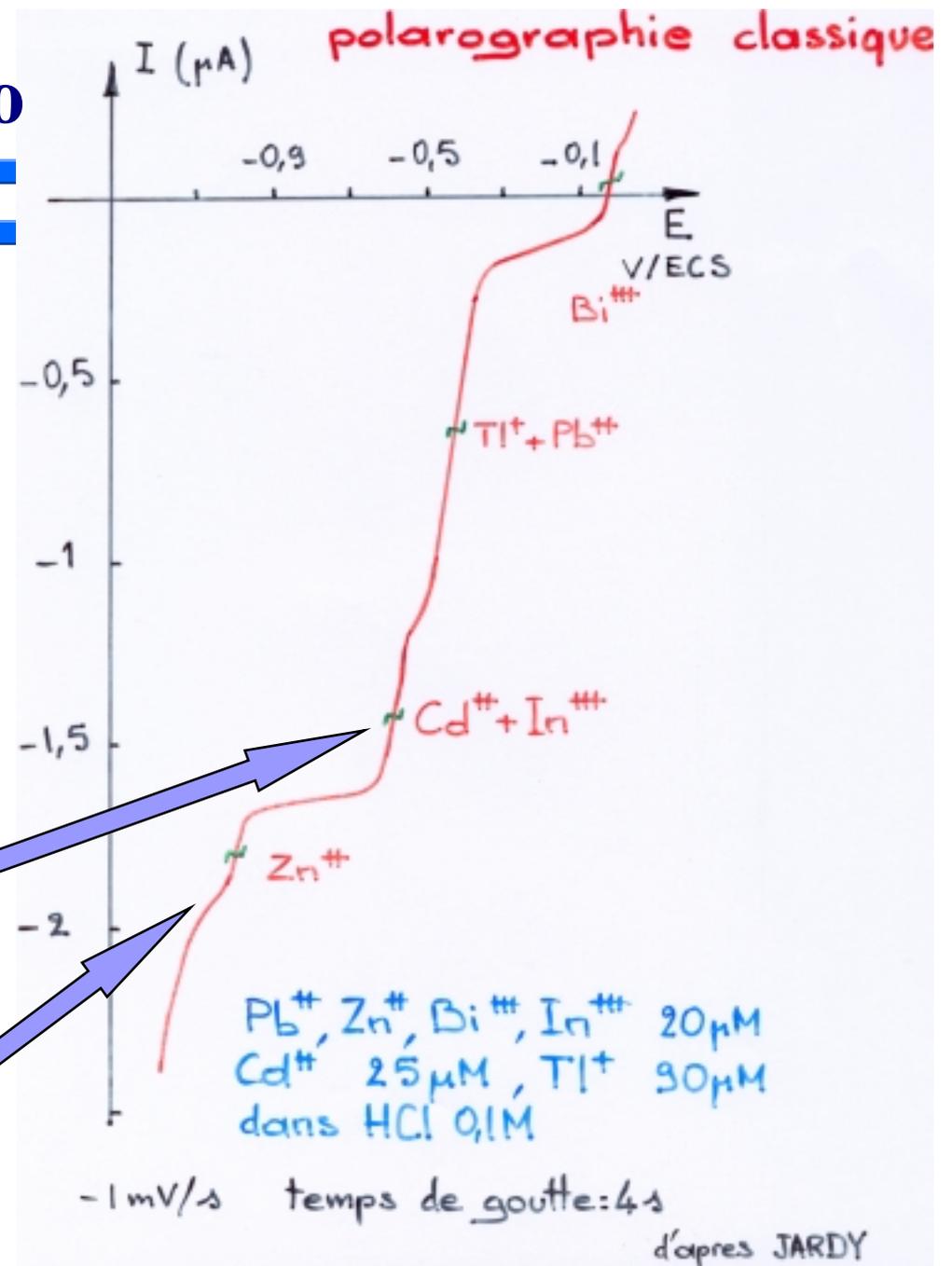
réponse
 $i = g(E)$



1. EM: 1.5. Polaro

■ 1.5.5. Méthodes polarograph.

- 1.5.5.1. Polarographie **classique** ou directe
 - ◆ Enveloppe de la courbe i vs E
 - ◆ Pas de distinction Cd^{++} & In^{+++}
 Tl^{+} & Pb^{++}
 - ◆ Zn^{++} mal mesuré



1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

- **1.5.5. Méthodes polarographiques**
 - **1.5.5.1. Polarographie **classique** ou directe**
 - **Que retenir ?**
 - ◆ Première méthode polarographique
 - ◆ Appareillage simple et peu coûteux
 - ◆ Sélectivité faible entre espèces redox
 - $\Delta E_{1/2} > 150-200 \text{ mV}$
 - ◆ **Domaine de quantification réduit**
 - 0,1-10 mM
 - ◆ **Améliorations**
 - Goutte de mercure programmable
 - Echantillonnage du courant en fin de vie de goutte

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.2. Polarographie à **tension alternative surimposée**

- ◆ **Principe:** goutte de mercure pendante
⇒ surface constante de la goutte de Hg
- ◆ **Principe:** variation linéaire de $E_{\text{appliqué}}$ (1 à 10 mV/s)
et ajout de $\Delta E_{\approx} = 5-50$ mV à 3-100 Hz
- ◆ **Principe:** détection de la composante alternative de I
⇒ tracé de la courbe $I_{\approx} \text{ vs } E$
- ◆ **Détection de E_{pic}** ⇒ identification espèce(s)
- ◆ **Mesure de I_{pic}** ⇒ quantification espèce(s)

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

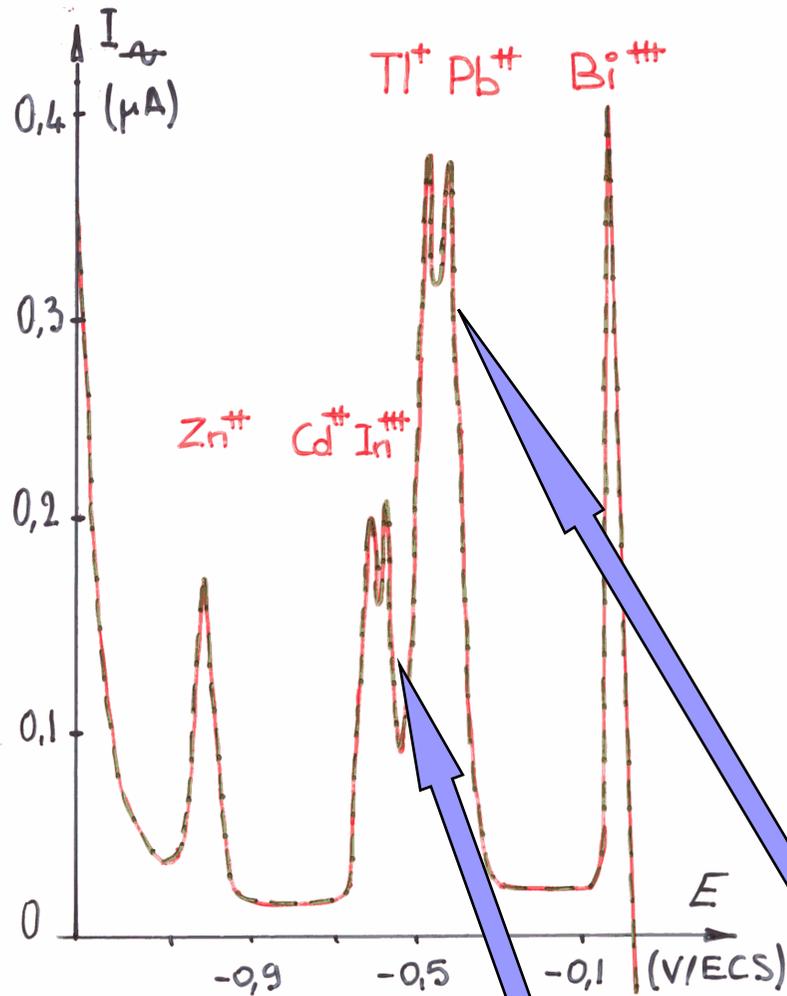
● 1.5.5.2. Polarographie à **tension alternative surimposée**

- ◆ Détection de la composante alternative du courant en phase avec la tension imposée
 - ⇒ suppression du courant capacitif
 - ⇒ obtention de « pics »
- ◆ $E_{\text{pic}} \approx E^0$ si système redox rapide ⇒ identification
- ◆ $I_{\text{pic}} \propto n^2 f^{1/2} \Delta E_{\text{imposé}}$ (Oxydant) ⇒ quantification (avec étalon.)
- ◆ Domaine 0,1-10.000 μM
- ◆ Sépar. si $\Delta E_{1/2} > 40-50 \text{ mV}$ et $(Ox_1) < 1000 \cdot (Ox_2)$

• polarographie à tension alternative



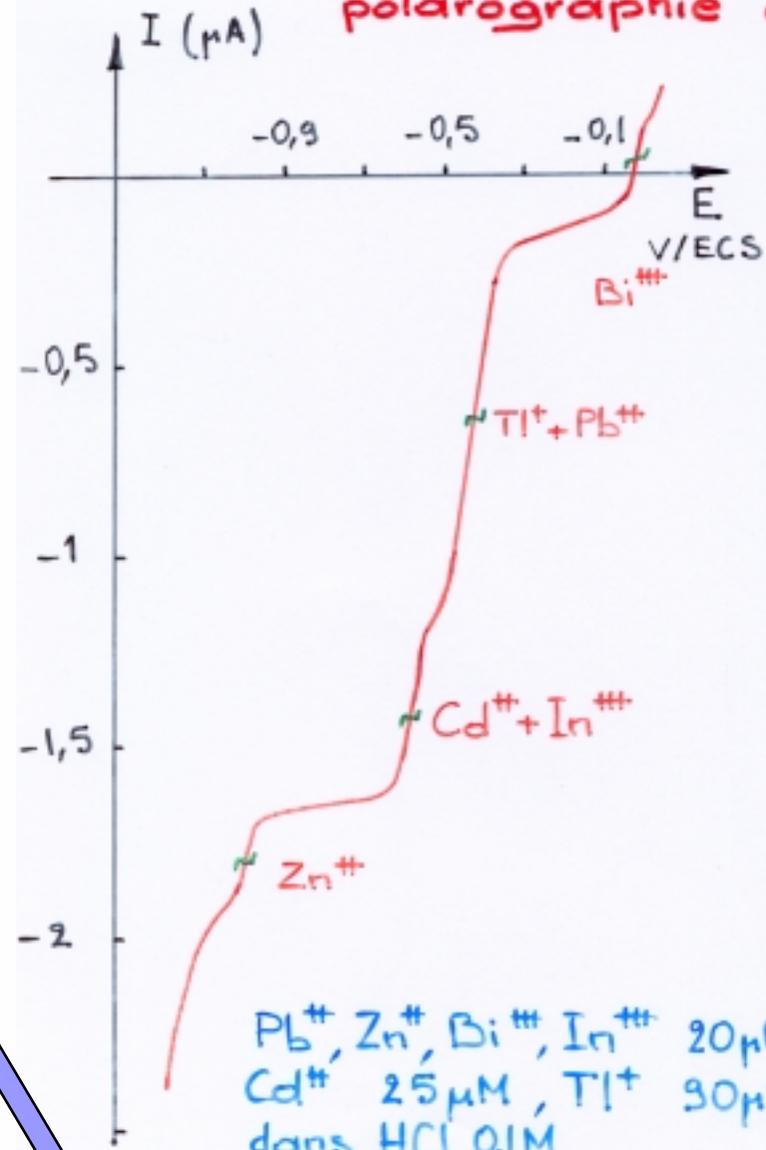
polarographie à tension alternative surimposée



$\Delta E_A = 10 \text{ mV}$
 20 Hz $\phi = 0$

temps de goutte = 1 s
 d'après JARDY

polarographie classique



$\text{Pb}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{In}^{3+}$ 20 μM
 Cd^{2+} 25 μM , Tl^{+} 30 μM
 dans HCl 0,1M

1 mV/s temps de goutte: 4 s

◆ Distinction Cd^{2+} & In^{3+} , Tl^{+} & Pb^{2+} , Zn^{2+} & Bi^{3+} bien mesurés

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.2. Polarographie à **tension alternative surimposée**

● Que retenir ?

◆ Première méthode polarographique moderne

- Filtration du courant capacitif

◆ Appareillage assez simple mais plus coûteux

◆ Sélectivité élevée entre espèces redox

- $\Delta E_{1/2} > 40-50 \text{ mV}$

◆ Domaine de quantification étendu

- 0,1-10.000 μM

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.3. Polarographie à **tension impulsionnelle différentielle**

- ◆ **Principe:** goutte de mercure pendante
⇒ surface constante de la goutte de Hg
- ◆ **Principe:** variation linéaire de $E_{\text{appliqué}}$ (1 à 10 mV/s)
et ajout de $\Delta E = 5-50$ mV pendant 50 ms
- ◆ **Principe:** détection de la variation de I transitoire
⇒ tracé de la courbe ΔI vs E
- ◆ **Détection de E_{pic}** ⇒ identification espèce(s)
- ◆ **Mesure de I_{pic}** ⇒ quantification espèce(s)

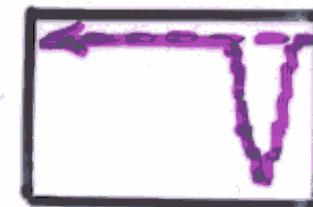
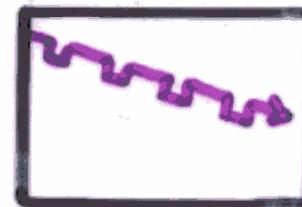
1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.3. Polarographie à **tension impulsionnelle différentielle**

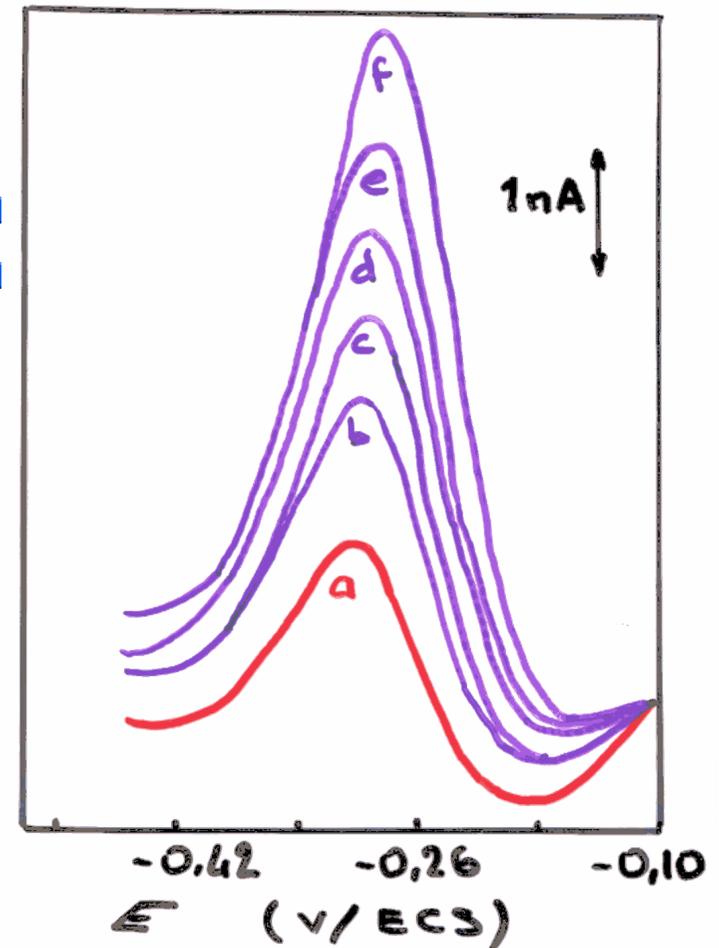
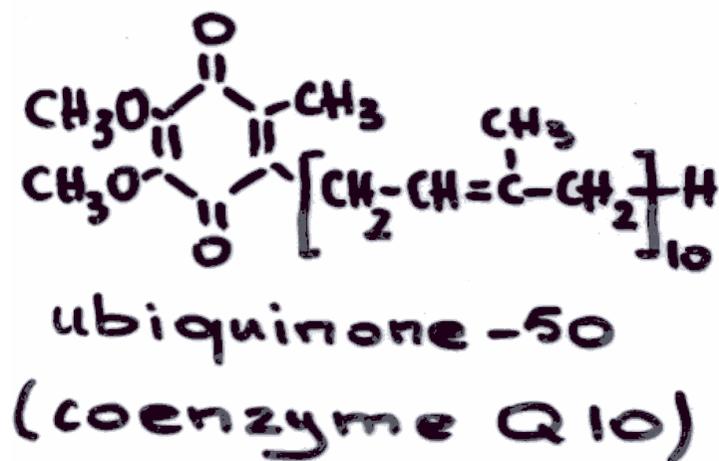
- ◆ Détection de la variation du courant entre avant et à la fin l'impulsion imposée \Rightarrow suppression du courant capacitif & obtention de « pics »
- ◆ $E_{\text{pic}} \approx E^0 + \frac{1}{2} \Delta E_{\text{impuls.}}$ si système redox rapide \Rightarrow identification espèce
- ◆ $I_{\text{pic}} \propto n^2 \Delta E_{\text{imposé}}$ (Oxydant) \Rightarrow quantification espèce (avec étalon.) dans domaine 0,01-10.000 μM
- ◆ Sélectivité si $\Delta E_{1/2} > 40 \text{ mV}$ et $(Ox_1) < 10.000 \cdot (Ox_2)$

• polarographie
impulsionnelle
différentielle



1. EM: 1.5. Polarographie

- 1.5.5. Méthodes polarographiques
 - 1.5.5.3. Polarographie à **tension impulsionnelle différentielle**
 - ◆ Mesure Ubiquinone-50 dans plasma sanguin



a: plasma extrait dans 90% EtOH/0,05M tampon acétate pH 6,0
b à f: a après additions de 50µl ubiquinone 50

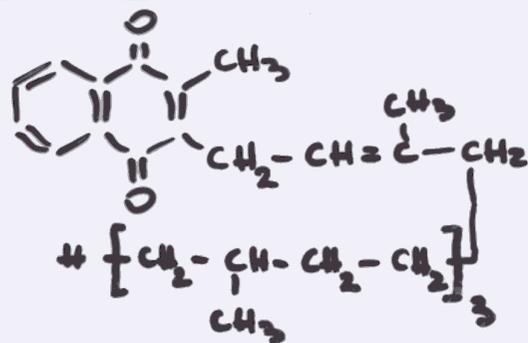
1. EM: 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

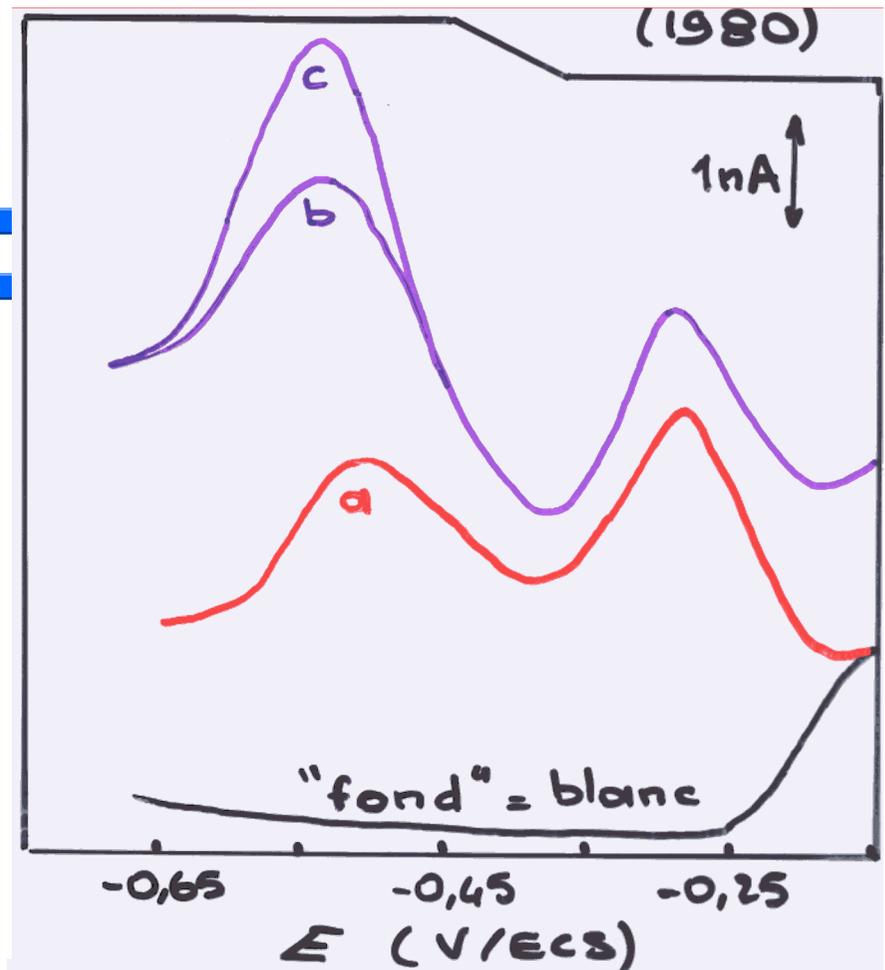
● 1.5.5.3.

Polarographie à tension impuls.

- ◆ Mesure vitamine K_1 dans plasma sanguin



vitamine K_1
(phylloquinone)



a: plasma (2ml) extrait dans 90% éthanol / 0,05M tampon acétate pH 6,0
b: plasma (2ml) + 5 µg vit. K_1 extrait comme a.
c: b + 50 µl vit. K_1

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

- **1.5.5. Méthodes polarographiques**
 - **1.5.5.3. Polarographie à **tension impulsionnelle différentielle****
 - **Que retenir ?**
 - ◆ **Méthode polarographique moderne**
 - Filtration du courant capacitif
 - ◆ **Appareillage assez simple mais plus coûteux**
 - ◆ **Sélectivité élevée entre espèces redox**
 - $\Delta E_{1/2} > 40 \text{ mV}$
 - ◆ **Domaine de quantification étendu**
 - 0,01-10.000 μM

1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.4. Polarographie à **redissolution anodique**

- ◆ **Principe:** goutte de mercure pendante
- ◆ **1^{ère} phase:** pré concentration dans goutte ou film de Hg
$$\text{Me}^{++} + 2 e^- \Rightarrow \text{Me(Hg) amalgame} \quad (\text{Me dans Hg})$$
- ◆ **2^{ème} phase:** redissolution anodique (directe, alternatif ou impulsionnelle différentiel) en augmentant $E_{\text{imposé}}$
- ◆ **Détection de E_{pic} \Rightarrow identification espèce(s)**
- ◆ **Mesure de I_{pic} \Rightarrow quantification espèce(s)**

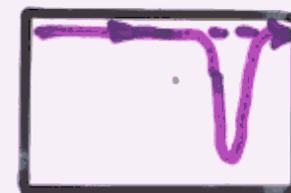
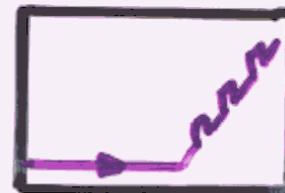
1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.4. Polarographie à **redissolution anodique**

- ◆ **1^{ère} phase:** pré concentration \Rightarrow gain de 100 à 500 en 10-30 min
- ◆ **2^{ème} phase:** redissolution anodique (impulsionnelle différentiel) en augmentant $E_{\text{imposé}}$
- ◆ $E_{\text{pic}} \approx E^0 + \frac{1}{2} \Delta E_{\text{impuls.}}$ si système redox rapide \Rightarrow identification espèce
- ◆ $I_{\text{pic}} \propto \Delta E_{\text{imposé}} \cdot t_{\text{électrolyse}}$ (Oxydant) \Rightarrow quantification espèce (avec étalon.) dans domaine 0,000.1-10.000 μM

redissolution anod.
(préconcentration
sur l'électrode)



1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

■ 1.5.5. Méthodes polarographiques

● 1.5.5.4. Polarographie à **redissolution anodique** sur goutte Hg

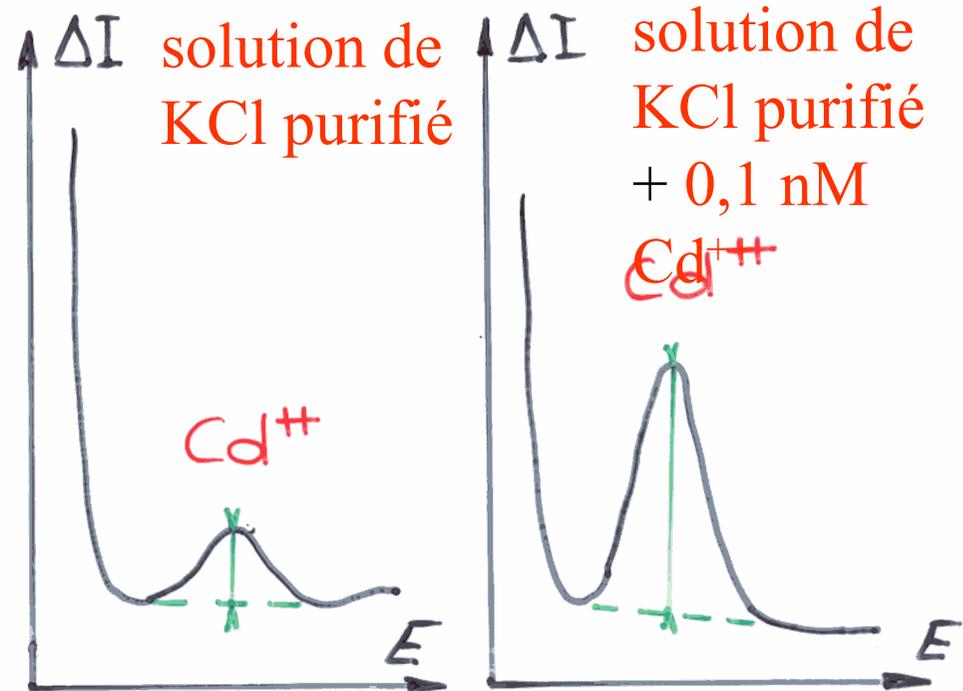
◆ 8 min électrolyse à **-0.65 V/ENH**

◆ **Redissolution anodique impulsionnelle différentielle**

◆ **Solution de KCl purifié**

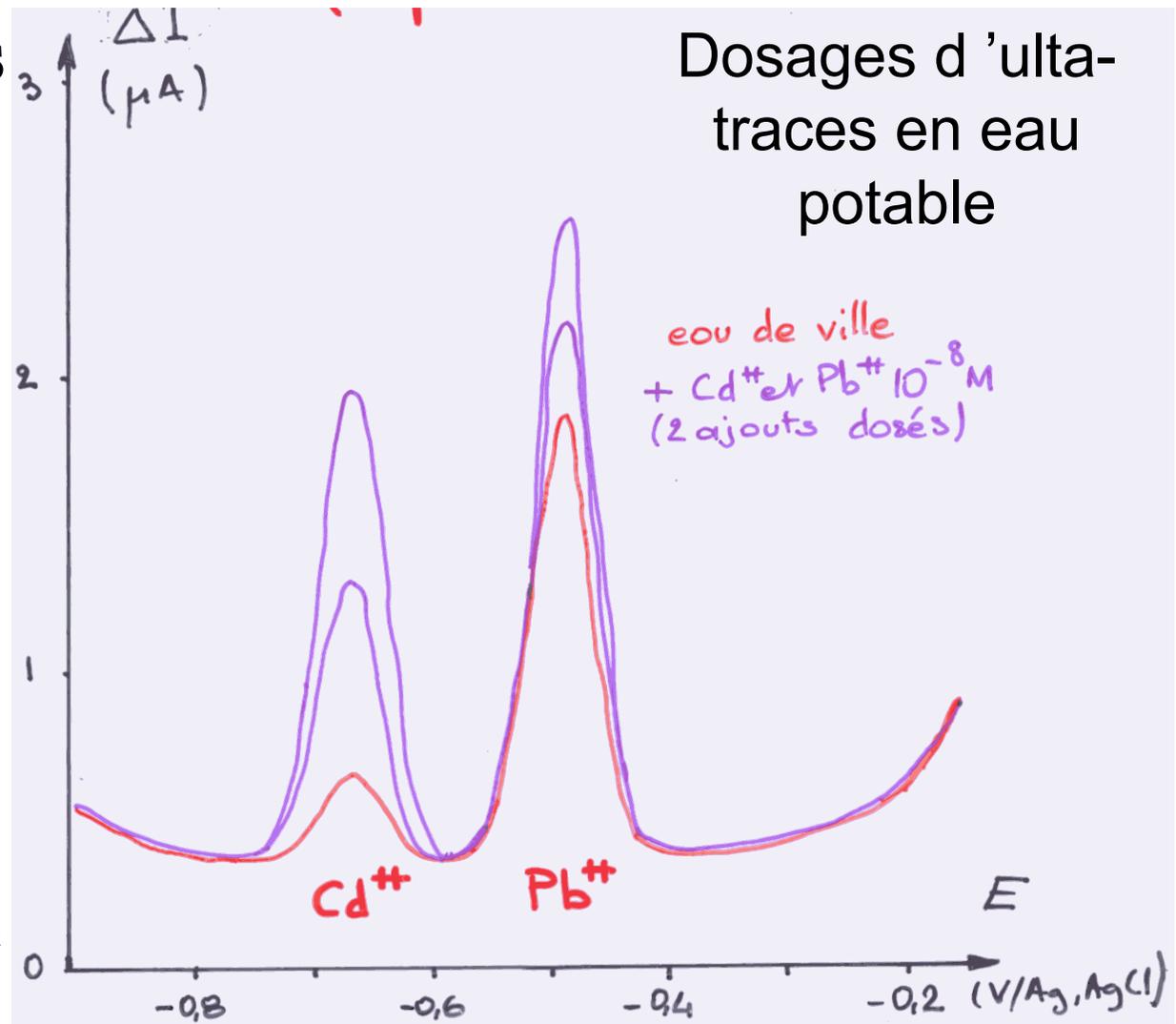
◆ **Solution de KCl purifié + 0,1 nM Cd⁺⁺**

◆ **(Cd⁺⁺) = 0,05nM**



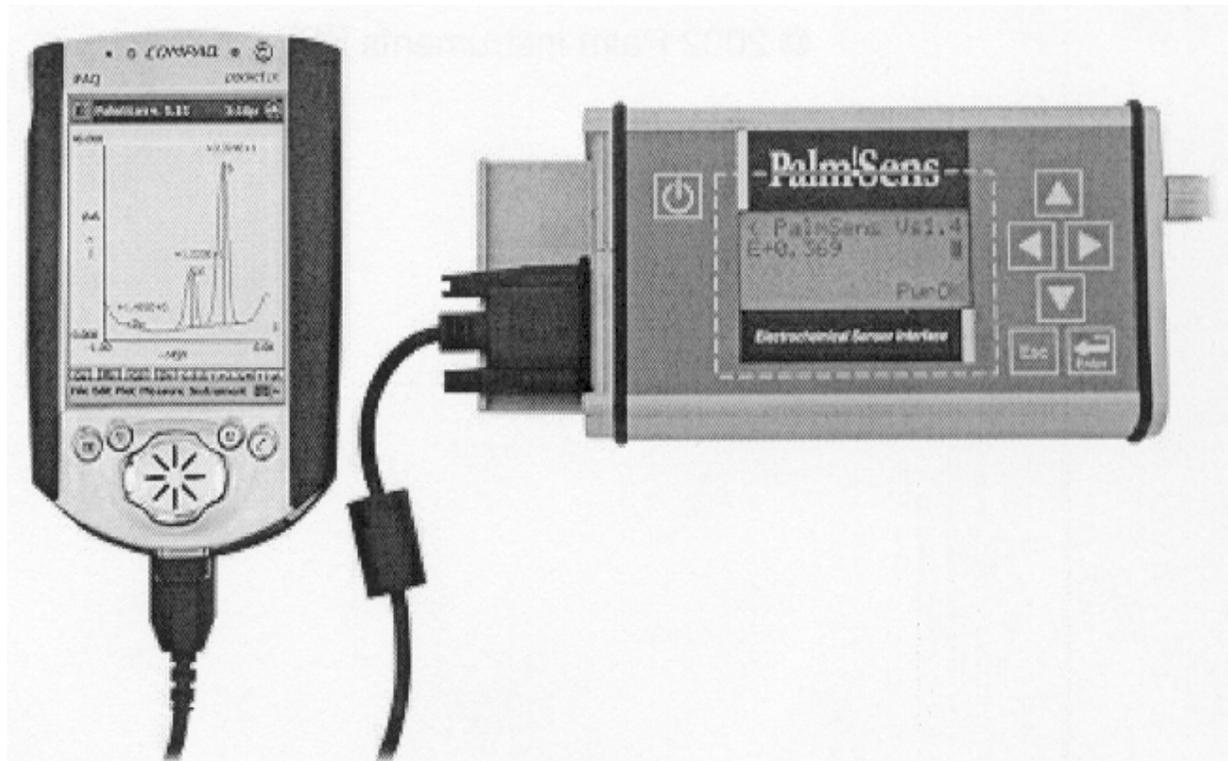
1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

- 1.5.5. Méthodes
 - ◆ 1.5.5.4. Polarographie à **redissolution anodique** sur film Hg (impulsionnel différentiel)
 - ◆ Électrode de carbone vitreux + film de Hg
 - ◆ Analyse d'eau potable à Paris
 - ◆ Méthode des ajouts dosés: identification et quantification de Cd^{++} & Pb^{++}



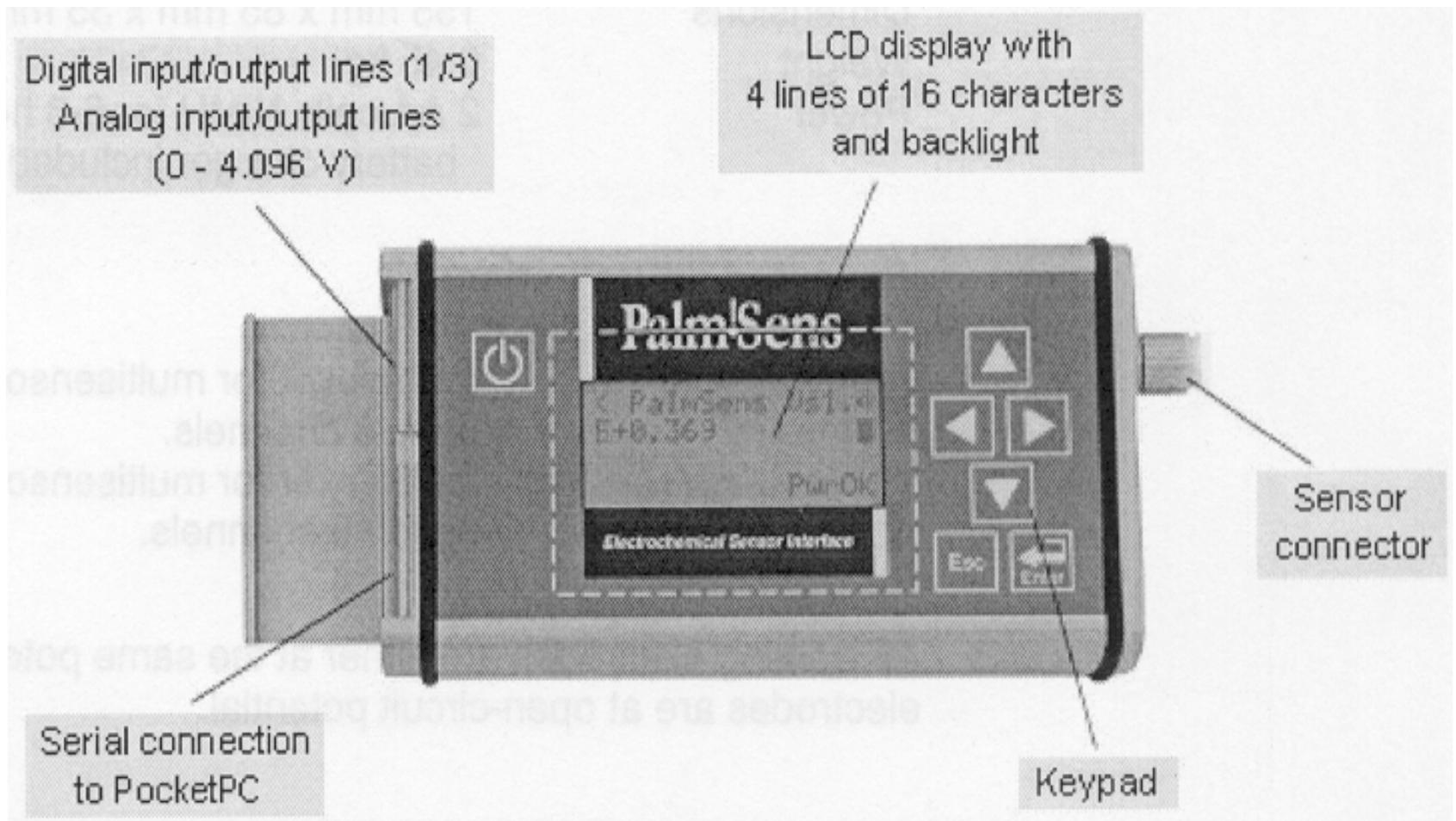
1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

- Appareillage portable
 - PalmSens (www.palmsens.com/)



1. Capteurs métal. : 1.5. Polarographie

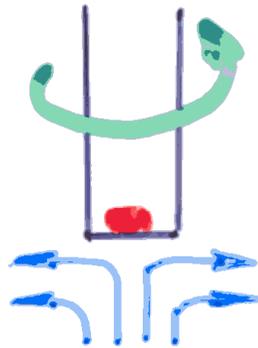
■ PalmSens



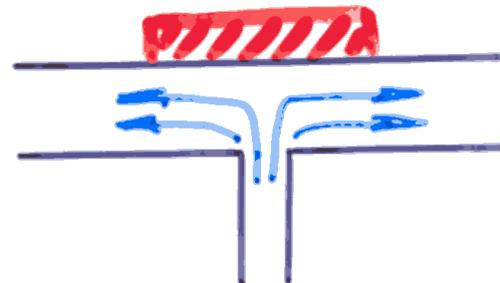
- **1.5.5. Méthodes polarographiques**
 - **1.5.5.4. Polarographie à **redissolution anodique****
 - **Que retenir ?**
 - ◆ **Méthode polarographique moderne**
 - Enrichissement & filtration du courant capacitif
 - ◆ **Appareillage le plus utilisé pour dosage d'ultra traces**
 - ◆ **Sélectivité élevée entre espèces redox**
 - E de pré électrolyse & $\Delta E_{1/2} > 40 \text{ mV}$
 - ◆ **Domaine de quantification très étendu**
 - 0,000.1-10.000 μM

1. Capteurs métal. : 1.6. Ampérométrie

- 1.6. **Ampérométrie** à E appliqué (constant)
 - Mesure stationnaire en solution agitée ou sur électrode tournante
 - Analogie hydraulique entre disque tournant et cellule à circulation pour détection chromatogr.



disque tournant



wall-jet

1. Capteurs métal. : 1.6. Ampérométrie

- 1.6. **Ampérométrie** à E appliqué (constant)
 - Mesure continue possible: capteur
 - Spécificité: dépend du $E_{\text{appliqué}}$ et du métal d'électrode
 - Étalonnage nécessaire avec solution de concentration connue: $i_{\text{stat.}} \propto C$
 - Usages: détecteur électrochimique de chromatographie liquide (LC-EC), détecteur de capteur spécifique gazeux ou biocapteur
 - ◆ Traitements électrochimiques de la surface de l'électrode
 - ◆ Détecteurs électrochimiques de chromatographie liquide (mesures de *sucres*)

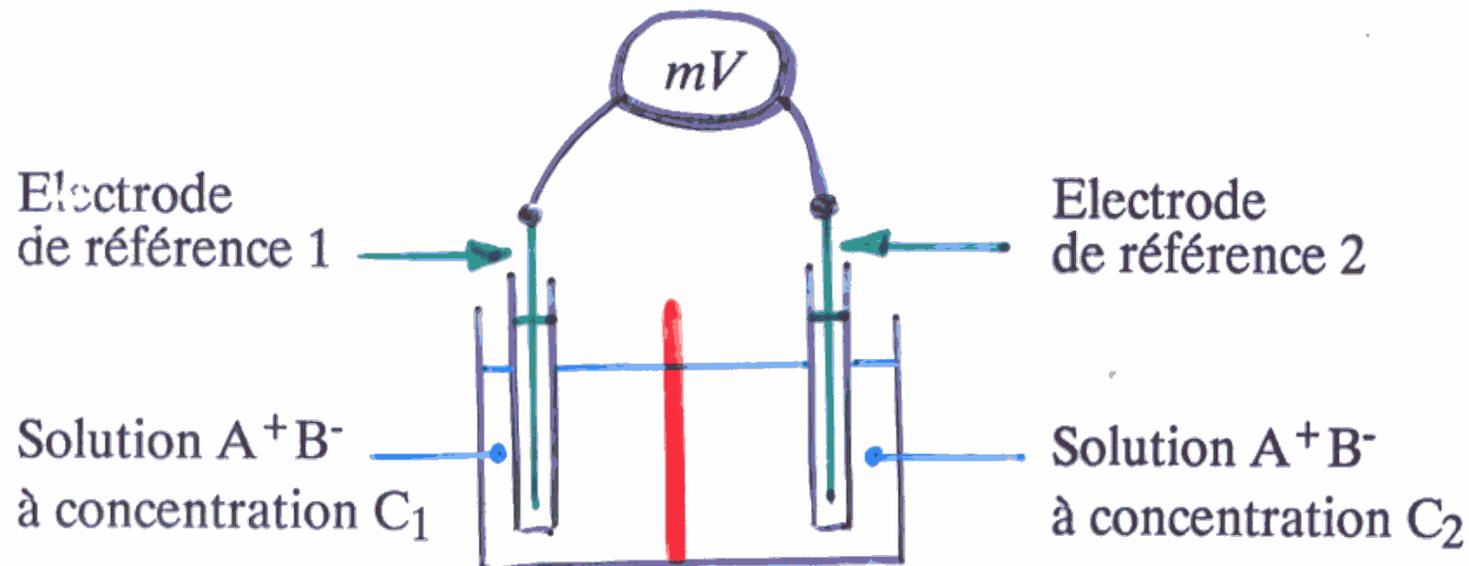
[Retour au sommaire](#)

2. Capteurs spécifiques ioniques: Intro

- 2.1. Espèces détectées :
 - **cations** ou **anions** minéraux
- 2.2. Principe: potentiel de membrane **conductrice ionique**
 - ◆ Théorie utilisé en biologie (membrane cellulaire) et en industrie (membranes artificielles)
 - ◆ **Différence de potentiel** entre faces d'une membrane conductrice ionique
 - ◆ Utilisation de 2 électrodes de référence: **mesure ΔE**
 - Souvent intégrées: capteur à **électrodes combinées**

2. Capteurs spécifiques ion.: 2.2. Princ

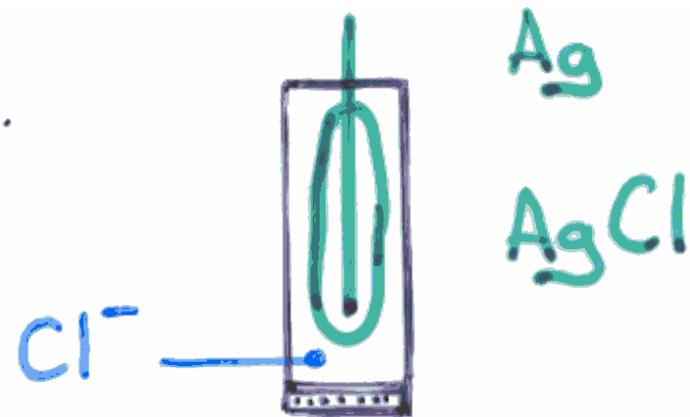
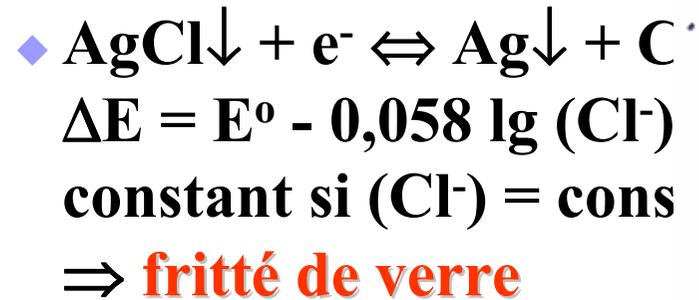
- 2.2. Principe du potentiel de **membrane conductrice ionique** (*rappel*)
 - $\Delta E = 0,058 (t_+ - t_-) \lg \{ C_1 / C_2 \}$ à 25°C
 - t_+ et t_- : nombres de transport du courant ionique par A^+ et B^- ($0 < t < 1$; si $t = 1$)



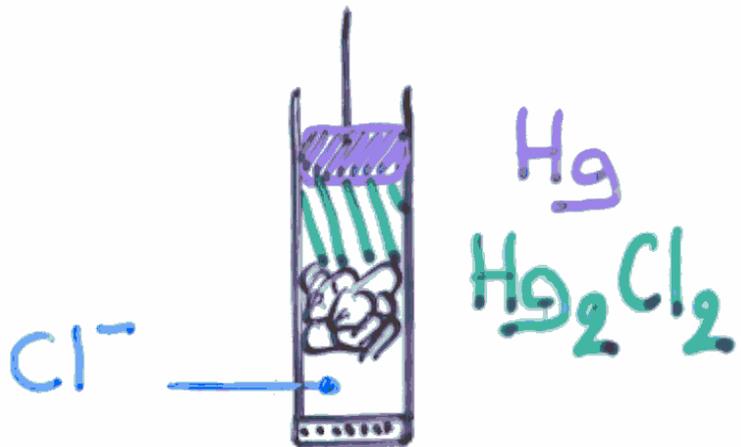
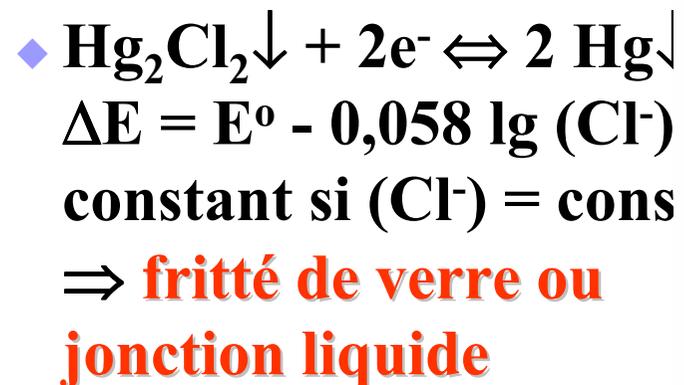
2. Capteurs spécifiques ion.: 2.3. Référé

■ 2.3. Électrodes de référence

- électrode d' Ag chloru



- électrode au calomel

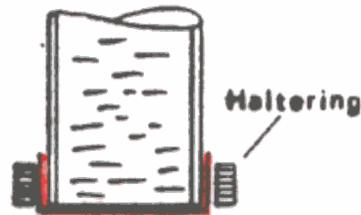


2. Capteurs spécifiques ion.: 2.3. Référ

■ 2.3. Électrodes de référence: jonction

$$t_+ = t_-$$

$$\Delta E = 0$$



Dialysemembran-
folie



Leinen-, Asbestfaden
oder Metall-Einschmelzung



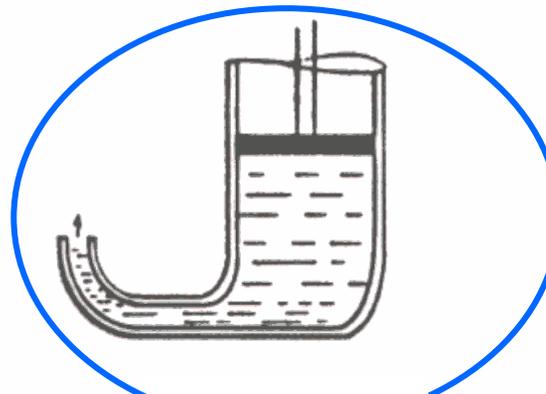
usuel

Sinterkörper
(Quarz, Glas, Keramik, Metall)



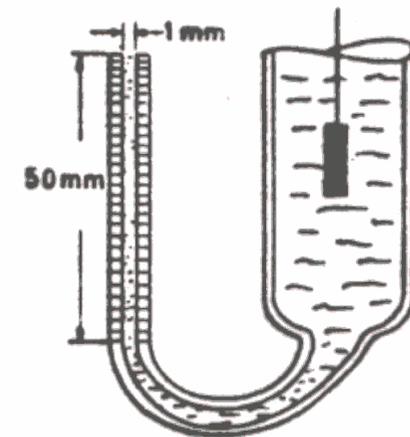
nettoyage facile

Schliff-Verbindung



automate

Polymer-stabilisierte

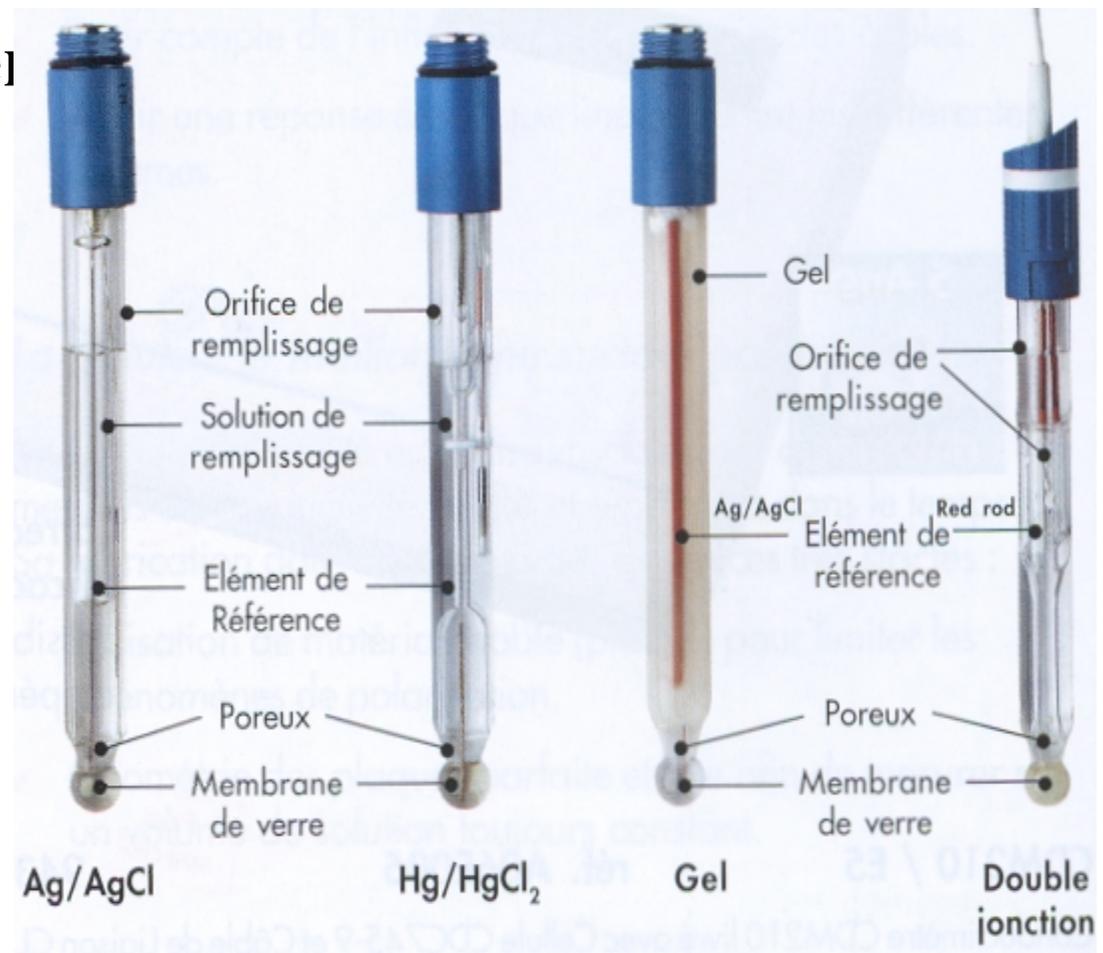


Kapillarrohr - stabilisierte

2. Capteurs spécifiques ion.: 2.3. Référ

■ 2.3. Électrodes de référence

- Radiometre
(2003)



2. Capteurs spécif. ion.: 2.4. Montage

- **2.4. Constitution, remplissage et montage des capteurs**
 - **Constitution**
 - ◆ électrode spécifique ionique et électrodes de références séparées
 - ◆ capteur à électrodes combinées
 - **Remplissage**
 - ◆ électrode indicatrice: solution A^+B^- (sans interférent)
 - ◆ électrode de référence externe: KCl 1 M ou saturé
 - **Montage**
 - ◆ mV mètre + él. indicatrice + él. Référence externe

2. Capteurs spécif. ion.: 2.4. Montage

■ 2.4. Appareillage associé: millivoltmètre, ionomètre

- Radiometer
600-850 Euro H
(2003)



A white rectangular millivoltmeter with a digital display showing 7.00 pH and 25.0°C. It features a 'GARANTIE' label and a 'Prix spécial' sticker. Two glass electrodes are shown next to it. Below the device, the text reads: 'PHM210 / E4 réf. A06E009 615 € HT' and 'pH-mètre / Millivoltmètre PHM210, livré avec Electrode de Verre pHG301-9, Câble de Liaison CL114, Electrode de Référence REF421 et Câble CL111'.

2. Capteurs spécif. ion. : 2.5. Réponse

■ 2.5. Réponse du capteur

- 2.5.1. Réponse à l' **équilibre**: pas de consommation
- 2.5.2. Réponse **potentiométrique**: mesure de ΔE entre les 2 électrodes de référence
- 2.5.3. Réponse aux **activités** des ions $a_i = \gamma_i \cdot C_i$
 - ◆ avec γ_i fonction de la force ionique $I = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 \cdot C_k$
 - ◆ avec souvent une recherche de concentration C_i
 - ◆ sauf pour H^+ ou $pH = \text{colog}(H^+)$ (activité)
- 2.5.4. Réponse : **$\Delta E \propto \log a_i$** (dans zone linéaire)
 - ◆ avec une pente (sensibilité) connue: $s = 0,058/z_i$ si ion de charge z_i
 - ◆ pente étalonnée / vérifiée avec solutions standard

2. Capteurs spécif. ion. : 2.5. Réponse

- Réponse potentiométrique: décomposition de la somme des ΔE entre les 2 électrodes de références
 - termes négligeables
 - ◆ résistance métallique: $\Delta E_k = R_k I = \varepsilon_k$ avec R et I faibles (fil métallique)
 - ◆ résistances ioniques: $\Delta E_k = R_k I = \varepsilon_k$ avec R et I faibles (colonne de solution ionique)
 - terme constant
 - ◆ 2 électrodes de référence (en opposition)
 - terme variable
 - ◆ potentiel de membrane $\Delta E \propto \log a_i/a_i^{\text{Réf}}$
 - total: $\Delta E = E_1 + (0,058/z_i) \lg_{10} a_i$

2. Capteurs spécif. ion. : 2.5. Réponse

■ 2.5. Réponse du capteur

● 2.5.5. Courbe de calibration

- ◆ domaine de réponse linéaire $\Delta E \propto \log a_i$
- ◆ limite de détection: intersection zone linéaire et zone horizontale de la courbe de calibration

● 2.5.6. Étalonnage

- ◆ méthode de la courbe d'étalonnage: nécessité de **2 solutions standard** (étalon) à concentrations encadrant la concentration recherchée, au sein du domaine de réponse linéaire \Rightarrow interpolation semi-logarithmique
- ◆ méthode des **ajouts dosés** \Rightarrow extrapolation semi-logarithmique

2. Capteurs spécif. ion. : 2.5. Réponse

■ 2.5. Réponse du capteur

- 2.5.7. Effet de la **force ionique** et du pH :
 - ◆ utilisation de tampons de force ionique: ajout de sels
 - ◆ (éventuellement) ajout de tampon de pH
 - ex: $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3$ ou $\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{HCN}$
- 2.5.8. Effet des **interférents ioniques** :
 - ◆ additivité des réponses aux différents ions (nombres de transport), mais avec des amplitudes différentes: **sélectivité du capteur fonction de la membrane**
 - ◆ relation de **Nicholski-Eisenman** et coefficient sélectivité $K_{i,j}^{\text{pot}}$ du capteur de l'ion i vis à vis de l'interférent j

$$\Delta E = E_1 + (0,058/z_i) \lg_{10} \{ (a_i) + \sum_j K_{i,j}^{\text{pot}} (a_j)^{z_i/z_j} \}$$

2. Capteurs spécif. ion. : 2.5. Réponse

■ 2.5. Réponse du capteur

- 2.5.9. Détermination des **coefficients de sélectivité** $K_{i,j}^{pot}$

- ◆ **Méthode des interférents fixés (FIM)**

- interférent $a_j = cste$ et ion principal a_i variable: $\Delta E \propto \log a_i$
- permet de quantifier l'effet de l'interférent j (aux concentrations usuelles)

- ◆ **Première méthode des solutions séparées (SSM)**

- mesure avec l'ion principal: ΔE_{ai} (dans zone linéaire)
- mesure avec l'ion interférent à même activité ($a_j = a_i$): ΔE_{aj}
- $\lg K_{i,j}^{pot} = \{\Delta E_{aj} - \Delta E_{ai}\} / \{0,058/z_i\} - \{1 - (z_i/z_j)\} \lg a_i$
- suppose des courbes de calibration parallèles pour les concentrations utilisées

2. Capteurs spécif. ion. : 2.5. Réponse

■ 2.5. Réponse du capteur

● 2.5.9. Détermination des **coefficients de sélectivité** $K_{i,j}^{pot}$

◆ Deuxième méthode des solutions séparées (SSM)

- mesure avec l'ion principal a_i : ΔE_{ai} (dans zone linéaire)
- mesure avec l'ion interférent a_j conduisant à la même réponse: $\Delta E_{aj} = \Delta E_{ai}$
- $K_{i,j}^{pot} = a_i / a_j^{z_i/z_j}$
- suppose des courbes de calibration parallèles pour les concentrations utilisées

◆ Valeurs de $K_{i,j}^{pot}$

- réponse non sélective si $K_{i,j}^{pot} \geq 1$ ou $\lg K_{i,j}^{pot} \geq 0$
- réponse sélective si $K_{i,j}^{pot} \ll 1$ ou $\lg K_{i,j}^{pot} < 0$ (ex: -2 à -5)

2. Capteurs spécif. ion.: 2.6. Membrane

■ 2.6. Membranes **conductrices ioniques**

- 2.6.1. **Verres dopés**: mesure H^+ , Na^+ , K^+ ou NH_4^+
 - ◆ verres Na_2O ou $Li_2O + Al_2O_3 + SiO_2$ (hydratés)
 - ◆ stables mais peu spécifiques ($\lg K_{i,j}^{pot} = -1$ à -2) sauf H^+
- 2.6.2. **Cristallines**: mono- ou multi-cristaux: mesure F^- , X^- , Me^{++}
 - ◆ mono-cristaux LaF_3 (poli optique): stable et spécifique $\lg K_{F^-,X^-}^{pot} = -3$
 - ◆ multi-cristaux (pastille comprimée): Ag_2S (Ag^+ , S^{--}), $Ag_2S + Ag_2X$ (X^-), $Ag_2S + MeS$ (Me^{++}) stable et moyennement spécifique

2. Capteurs spécif. ion.: 2.6. Membrane

■ 2.6. Membranes **conductrices ioniques**

- 2.6.3. Membrane poreuse ou polymère organique (PVC, caoutchouc siliconé) imprégnée d '**échangeur ionique** (spécifique) constitué de:

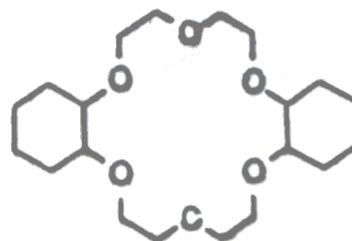
- ◆ cation hydrophobe: mesures d 'anions (NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{--} , SCN^- ...)
- ◆ anion hydrophobe: mesures de cations
- ◆ complexant neutres hydrophobes de cations (K^+) ou anions: exemple de composés macro-cycliques
- ◆ paires d 'ions au sein de polymère (PVC)

Très grande variété de membranes : voir site Web IUPAC (www.iupac.org/publications)

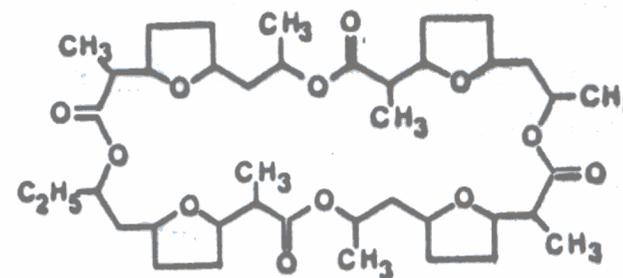
2. Capteurs spécif. ion.: 2.6. Membrane

2.6. Membranes conductrices ioniques

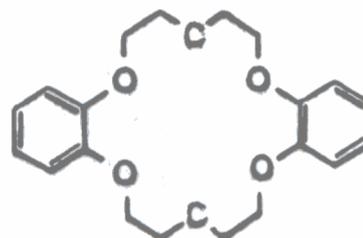
- 2.6.3. Transporteurs ioniques macro cycliques
 - Mesure K^+ avec valinomycine
 - Mesure de NH_4^+ avec monactines



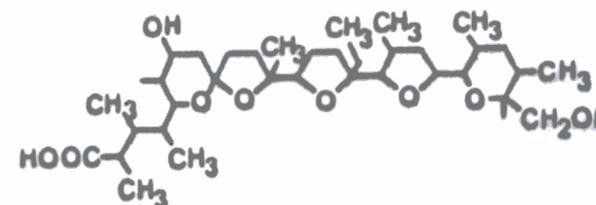
Dicyclohexyl-18-crown-6



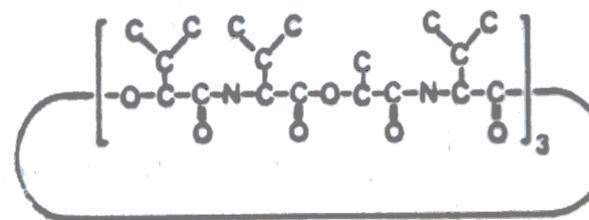
Monactin



Dibenzo-18-crown-6



Monensin



Valinomycin

2. Capteurs spécif. ion.: 2.6. Membrane

■ 2.6. Membranes **conductrices ioniques**

- Radiometer

- ◆ Verre: Na^+

- ◆ Cristaux: F^- & CN^-

- ◆ Organique (PVC): Ca^{++}



Calcium



Cyanure



Fluorure

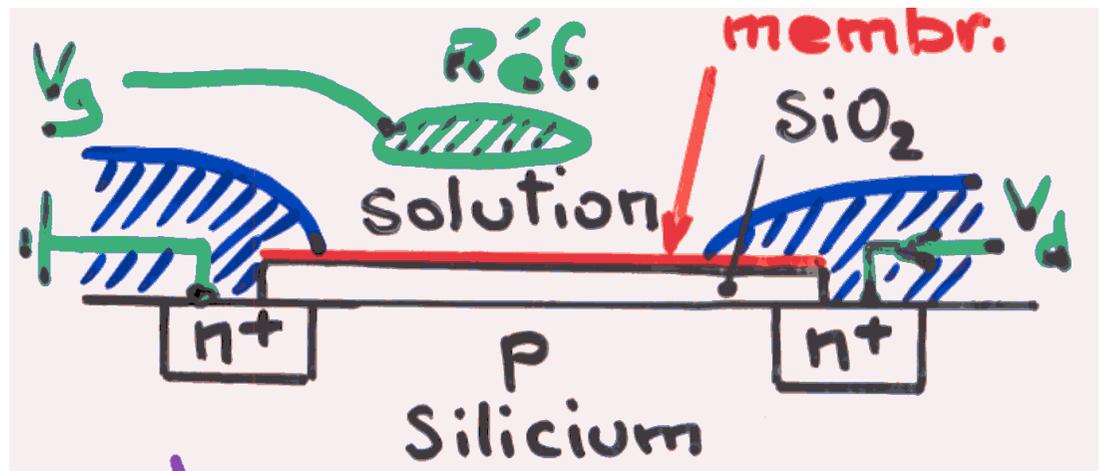


Sodium

2. Capteurs spécif. ion.: 2.7. ISFET

2.7. Cas des transistors à effet de champ sensibles aux ions (ISFET, CHEMFET)

- Transistor à effet de champ (FET) avec « gate » en contact direct avec la solution
- Membrane minérale (Si_3N_4) ou organique (PVC avec transporteur ionique) recouvrant la couche de SiO_2
- Encapsulation
- Réponse:
 $I_{\text{drain}} \propto \text{potentiel de membrane}$
(V_{gate})



2. Capteurs spécif. ion.: 2.8. Conclusion

■ 2.8. Conclusion: que retenir?

- 2.8.1. Mesures d'activités: continues & à l'équilibre ⇒ **pas besoin d'agitation !**
- 2.8.2. Espèces
 - ◆ **Cations** minéraux
 - H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , Tl^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , NH_4^+ , Me^{++} (Ag, Cd, Cu, Pb, Zn, Hg), UO_2^{++}
 - ◆ **Anions** minéraux
 - X^- , SCN^- , CO_3^{--} , NO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{--} , SO_4^{--} , ClO_4^-
 - ◆ Cas de l'**oxygène gazeux**: utilisation de pastille de zircone à 600-1.000°C (carburateurs de moteurs)
- 2.8.3. Calibration nécessaire
 - ◆ Domaine de **linéarité & pente**

2. Capteurs spécif. ion.: 2.8. Conclusion

■ 2.8. Conclusion: que retenir ?

- 2.8.4. Coefficient de sélectivité $K_{i,j}^{pot}$
 - ◆ Fourni par constructeur ou mesuré
 - ◆ Dépend du matériau de membrane: sélectivité de sa conduction ionique
- 2.8.6. Précision
 - ◆ Plus faible pour di- ou tri-cations: 28 ou 20 mV par décade
- 2.8.5. Stabilité – durée de vie
 - ◆ Généralement plusieurs mois (années)
 - ◆ Traitement de surface de la membrane parfois nécessaire: polissage, traitement chimique...
- **Développements scientifiques et industriels importants !**

[Retour au sommaire](#)