

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>

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



*Centre d'Enseignement
et de Recherche
Eau Ville Environnement*

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**

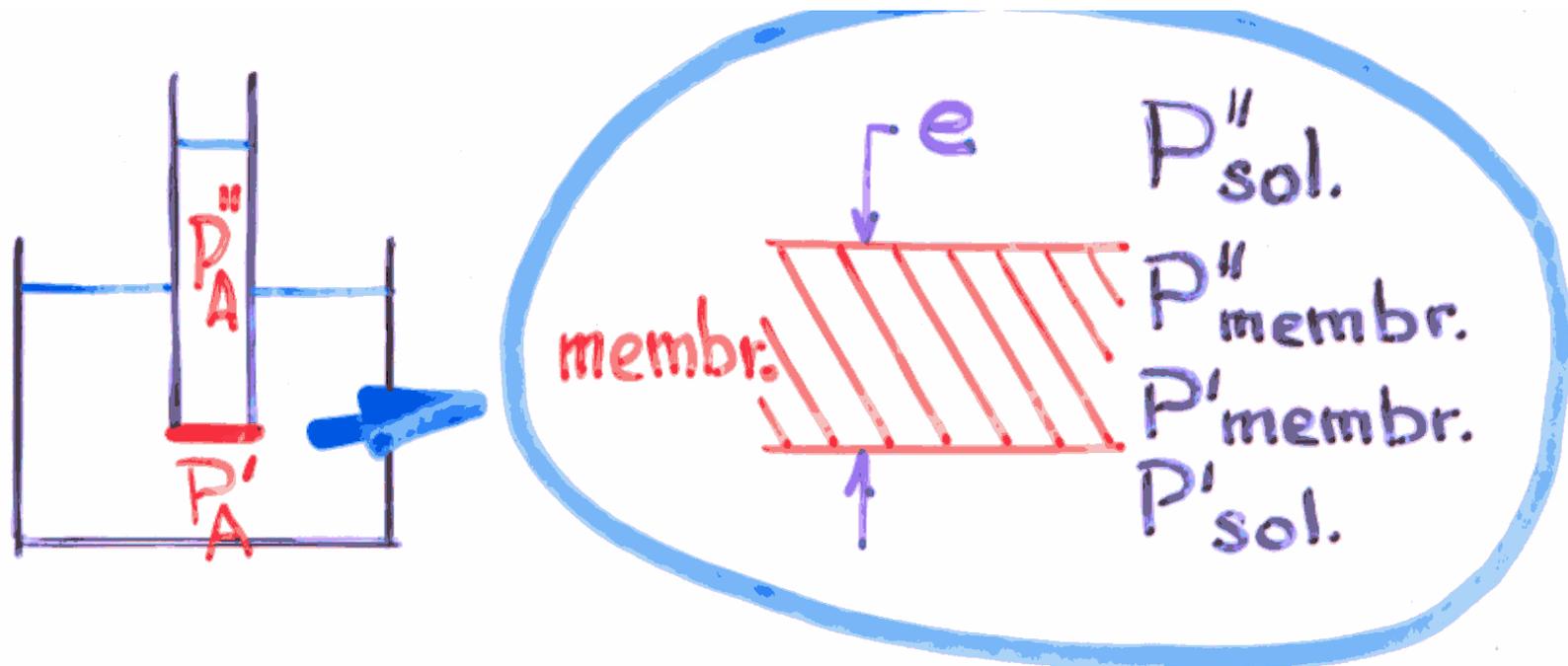
3. Capteurs spécif. à gaz: 3.1. Intro

- 3.1. Espèces détectées
 - Gaz **oxydants** ou **acido-basiques**
- 3.2. Principe: membrane **hydrophobe** perméable aux gaz
 - 3.2.1. Gaz **oxydant**: détection ampérométrique sur cathode métallique
 - ◆ Consommation du gaz par la mesure ⇒ agitation nécessaire pour **mesure stationnaire**
 - 3.2.2. Gaz **acide** ou **basique**: détection du pH obtenu, au sein du capteur, en présence de son espèce conjuguée
 - ◆ Pas de consommation du gaz par la mesure ⇒ agitation inutile & **mesure à l'équilibre**



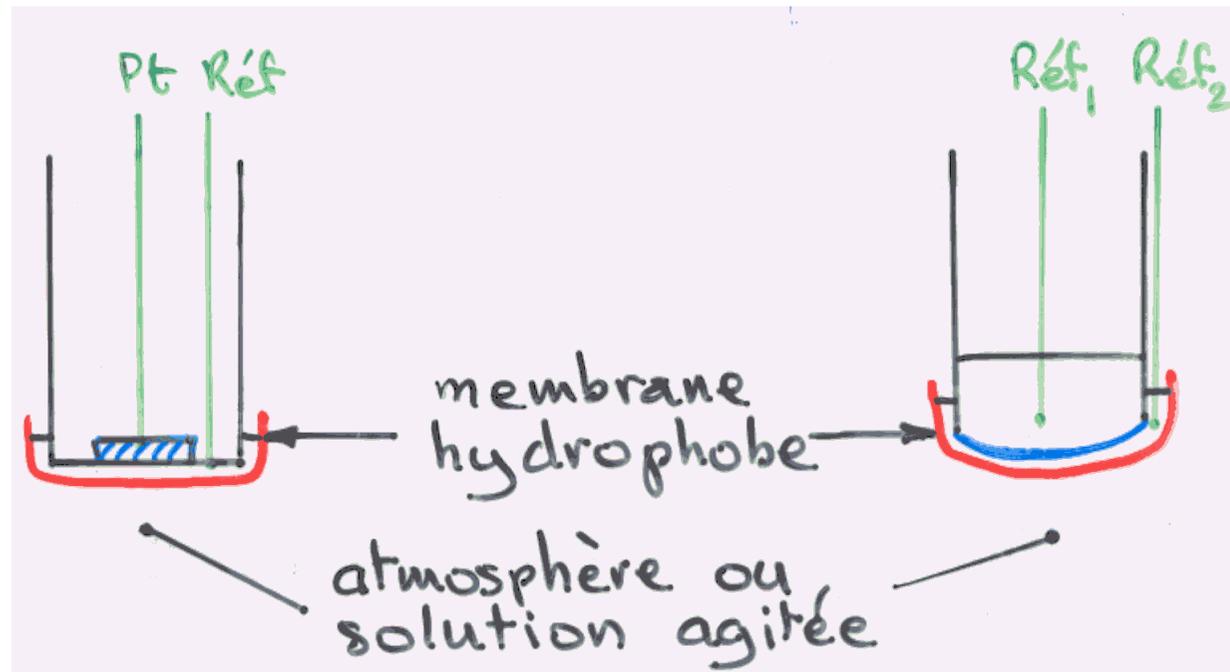
3. Capteurs spécif. à gaz : 3.2. Principe

- 3.2.3. Rôle de la membrane hydrophobe
 - Séparation du compartiment intérieur du capteur et de l'échantillon
 - Transfert de gaz A à travers la membrane
⇒ diffusion ou équilibre



3. Capteurs spécif. à gaz : 3.3. Schéma

- 3.3. Schéma de principe des capteurs à gaz
 - Mesure de gaz oxydants (ampérométrique)
 - Mesure de gaz acide ou basique (potentiométrique)



3. Capteurs spécif. à gaz : 3.4 Applic.

■ 3.4. Détection des gaz oxydants

● 3.4.1. Réduction **ampérométrique** sur une électrode métallique: cas général

◆ Capteur à gaz = électrode métallique EM + membrane

◆ Gaz mesurables:

■ O₂ applications environnementales, industrielles, médicales

■ Cl₂ applications industrielles (traitement des eaux)

◆ Réponse **stationnaire** ou transitoire: $I_{\text{station.}} \propto$ (gaz dissous) ou P_{gaz} entre 20 nM et 1 mM (O₂)

◆ Spécificité du capteur

■ perméabilité \pm spécifique de la membrane

■ potentiel appliqué à la cathode

◆ Stabilité: élevée (mois, an) si nettoyage membrane

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

■ 3.4.2. Capteur à **oxygène** (L.C. Clark, 1959)

● 3.4.2.1. Principe

- ◆ **Cathode: $O_2 + 4 e^- + 4 H^+ \rightleftharpoons 2 H_2O$** (dans gel de KCl, parfois complété par OH⁻)
 - Cathode d'or (Au) ou Pt
 - Diamètre: quelques mm (normale) ou quelques 10 μm (micro cathode)
- ◆ **Anode (référence): $Ag \downarrow + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow$** (dans gel de KCl)
 - Anneau d'argent chloruré (quelques mm²)
- ◆ **Alimentation stabilisée: $\Delta E \approx - 0,40 V$**
- ◆ **Mesure $I_{station.}$ ou $I_{transitoire} \nabla (O_2)$ (activité) ou P_{O_2}**

3.4.2. O₂

Brevet L.C. Clark

2.913.386

du 17 nov. 1959

(déposé 21 mars 1956)

**Capteur à
oxygène**

« *Electrochemical
device for chemical
analysis* »

Nov. 17, 1959

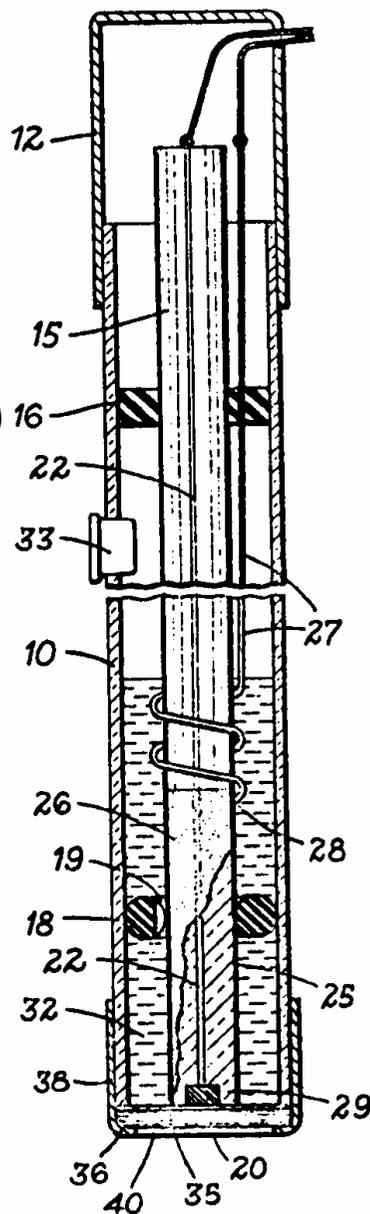
L. C. CLARK, JR

2,913,386

ELECTROCHEMICAL DEVICE FOR CHEMICAL ANALYSIS

Filed March 21, 1956

FIG-1



Referring to the drawing, which illustrates a preferred embodiment of the present invention, and particularly to Fig. 1, a typical cell in accordance with the present invention is illustrated as including a tubular body 10 defining a chamber closed at its upper end by a cap 12 and having an insulating rod 15 supported coaxially therewithin by means of an upper washer-like spacer 16, and a lower ring type of spacer 18 slotted at 19 to provide passage for liquid to the lower end of the cell. Within the lower end of rod 15 there is a button-type cathode 20 of a suitable conductive material connected to a cathode lead-in wire 22 which extends within rod 15 to the upper end thereof. The lower outer surface 25 of rod 15 is coated with a suitable conductive material 26 to provide an anode, and an anode lead wire 27 extends through the upper spacer 16 and is wrapped around the lower or coated surface 25 of rod 15 and suitably fixed thereto at a connection 23.

The spacing between the anode and cathode, provided by the thickness of the annular portion 29 of the lower end of rod 15, is thus maintained in predetermined fixed relation, and the space directly below this annular end portion 29 acts as a "bridge" through which ions are transferred and electrical current travels while the reactions occur in the space directly below cathode 20. An electrolyte material 32, preferably including a suitable buffer, is supplied to the well surrounding the lower end of rod 15 and thus to the aforementioned "bridge" and reaction spaces. This well maintains an adequate supply of electrolyte and assures an adequate supply of ions at the appropriate electrode, as necessary for operation of the polarographic cell. If additional solution is required after an extended period of operation, such solution may be added as desired through an opening in the side wall of tube 10, normally closed by a stopper 33.

The electrolyte, the electrodes, and the "bridge" and reaction spaces are all isolated and electrically insulated from the outside of the tube by a selectively permeable barrier means provided by a membrane 35 extending across the end of tube 10 and held in place by an O-ring seal 36 received within the lower cap 38, which in turn is provided with a relatively large central opening 40 to admit the composition to be analyzed to the outer surface of membrane 35. The required spacing between membrane 35 and cathode 20 and the surrounding rod lower end 29 can be provided by roughening the annular lower face of the rod end 29 to provide for access of the electrolyte to the cathode.

The material of which membrane 35 is formed varies in accordance with the properties of the gas, solution, or other composition which it is desired to analyze. For example, when the cell is to be used for determining the oxygen content of a gas or a solution, membrane 35 may be of polyethylene which will pass the oxygen to the interior of the cell, while forming a barrier to other substances which would affect the electrical characteristics of the cell.

Cap

Fig 4.2 The Clark cell (2). (Reproduced with permission.)

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

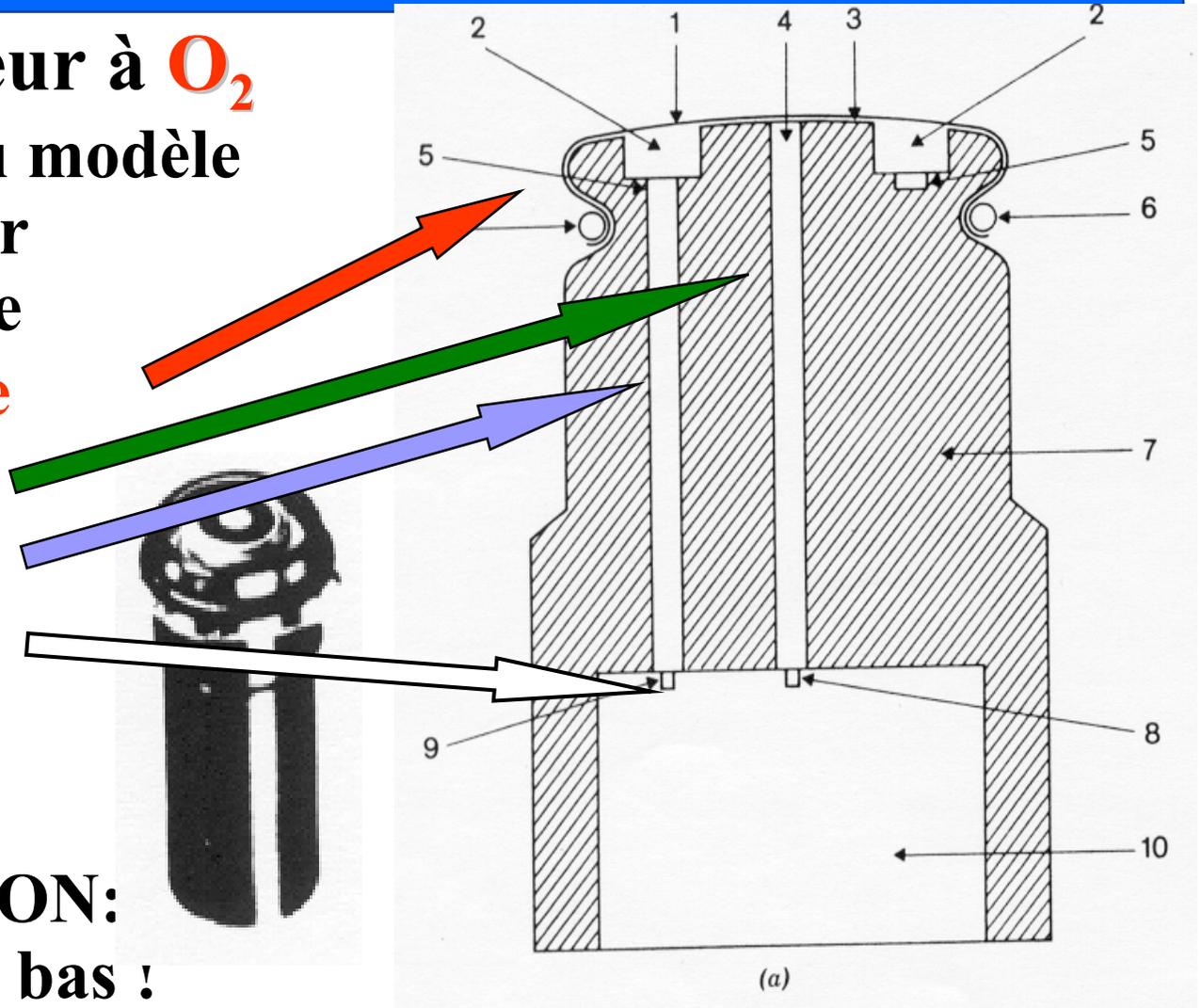
- 3.4.2. Capteur à **oxygène** (L.C. Clark)
 - 3.4.2.2. Constitution et montage du capteur
 - ◆ Schéma de principe du capteur
 - Cathode et anode métalliques
 - Membrane de téflon, polyéthylène (10-100 μm)
 - Gel de KCl entre membrane et électrodes
 - ◆ Potentiostat & ampèremètre associé: échelle de lecture
 - Activités ou concentrations (mg O₂/L)
 - et/ou % de saturation : $[O_2] / [O_2]_{\text{saturation}}$
 - ◆ Cellule de mesure: **solution agitée** (reproductible) ou agitateur fixé sur le capteur
 - ◆ Capteurs à micro-cathode et membrane peu perméable: peu d'influence de l'agitation/vitesse circulation

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

3.4.2. Capteur à O₂

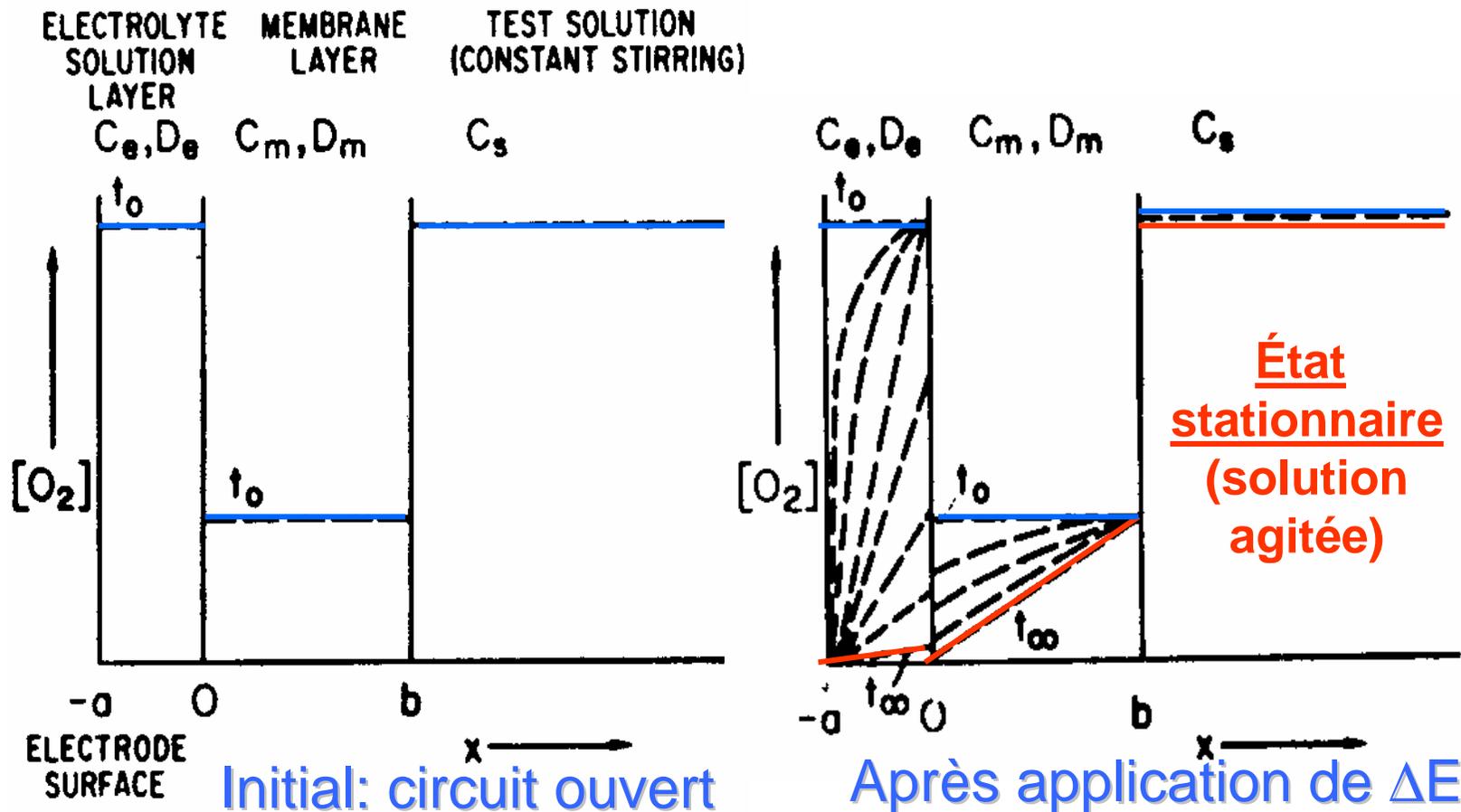
- Schéma du modèle produit par Orbisphère
- Membrane
- Cathode
- Anode
- Contacts

- **ATTENTION:**
tête vers le bas !



3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

■ 3.4.2.3. Capteur à **oxygène**: évolution des profils de O₂



3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

■ 3.4.2.4. Capteur à **oxygène**: évolution du **courant**

- **Evolution** de la réponse du capteur après application de $\Delta E \approx -0,40 \text{ V}$
- Quelque soit t , le courant est proportionnel à (O₂) ou P_{O₂}
⇒ **mesure**

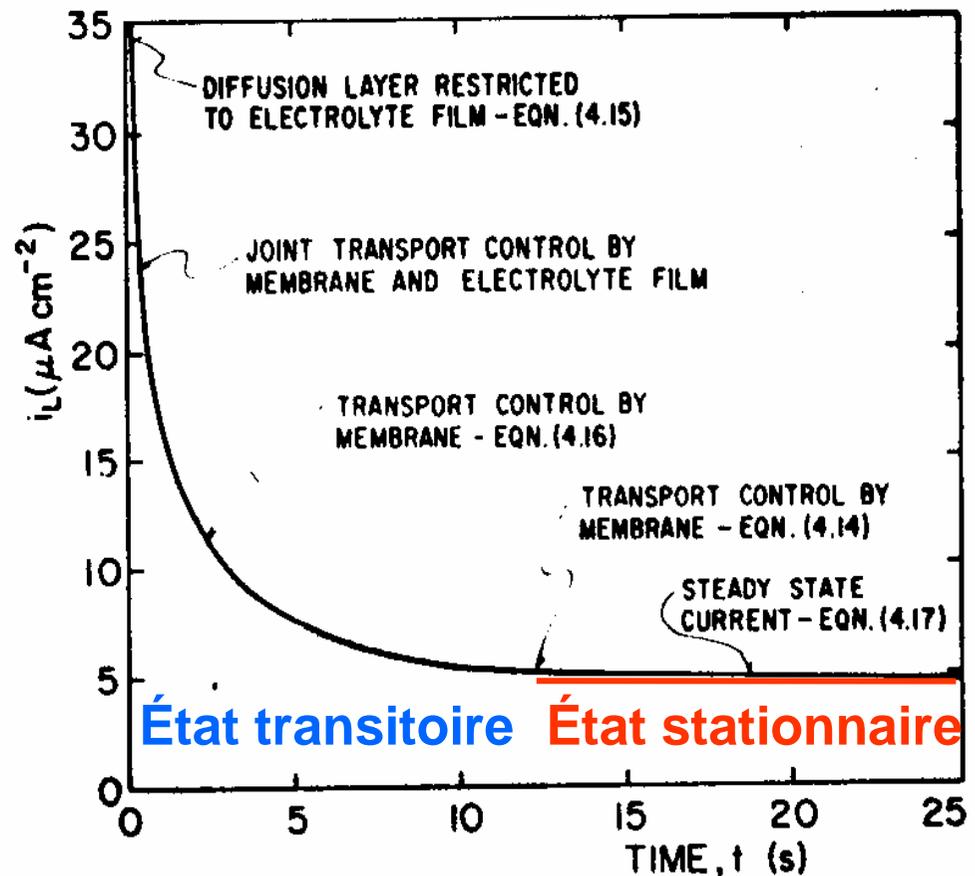


Fig. 4.5 Variation of current with time for a MPOD.

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

- 3.4.2.5. Capteur à **oxygène: propriétés analytiques**
 - **Sensibilité**
 - ◆ $\approx 30 \text{ nA/mm}^2$ de cathode/mg O₂/L
⇒ courants très faibles, utilisation de l'électrode de référence comme anode
 - **Courant de fond**
 - ◆ réglage du « zéro » du capteur, en absence O₂ (addition de SO₃⁻ dans une cellule fermée)
 - **Linéarité de la réponse**
 - ◆ de 0,01 à 100% de saturation: 4 décades
 - **Précision**
 - ◆ incertitude < 0,2 mg/L
si « zéro » & 1 étalonnage à même température
 - ◆ comparaison à dosage chimique: méthode de Winkler (réduction O₂ par Mn(II))

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

■ 3.4.2.5. Capteur à **oxygène: propriétés analytiques**

- **Stabilité** plusieurs mois
 - ◆ Dans eau sans particule et à température constante
- **Temps de réponse** stationnaire (à 99%)
 - ◆ 50 à 100 s
- **Sélectivité**: potentiels normaux des gaz oxydants
 - ◆ O₂ ⇌ H₂O : E° = 1,23 V/ENH ⇌ détecté à -0,2V/ENH
 - ◆ Br₂ ⇌ Br⁻ : E° = 1,09 V/ENH ⇌ détecté avec O₂
 - ◆ Cl₂ ⇌ Cl⁻ : E° = 1,36 V/ENH ⇌ détecté avec O₂
 - ◆ NO ⇌ N₂O : E° = 1,59 V/ENH ⇌ détecté avec O₂
 - ◆ mais gaz interférents peu fréquents, sauf dans industrie

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

3.4.2.5. Capteur à **oxygène: propriétés analytiques**

- Effet de la **température** (1/2)
 - ◆ Sur la **réponse du capteur**: **+ 1-6% / °C** par augmentation des coefficients de diffusion de O₂
 - ⇒ Importance d 'étalonner le capteur à la même température que la mesure
 - ⇒ Il existe des oxymètres à compensation automatique de température (mesurée par sonde Pt 100)
 - ◆ Sur la **solubilité de l 'oxygène gazeux** [O₂]_{saturation} :
- 50% de 0 à 40°C
 - ⇒ pas d 'effet sur [O₂] si le réceptacle est fermé et plein!

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

3.4.2.5. Capteur à O₂: influence température (2/2)

- Variation

I_{station}
avec
tempér.

- Variation
solubilité

[O₂]_{sat}
avec
tempér.
(si ouvert !)

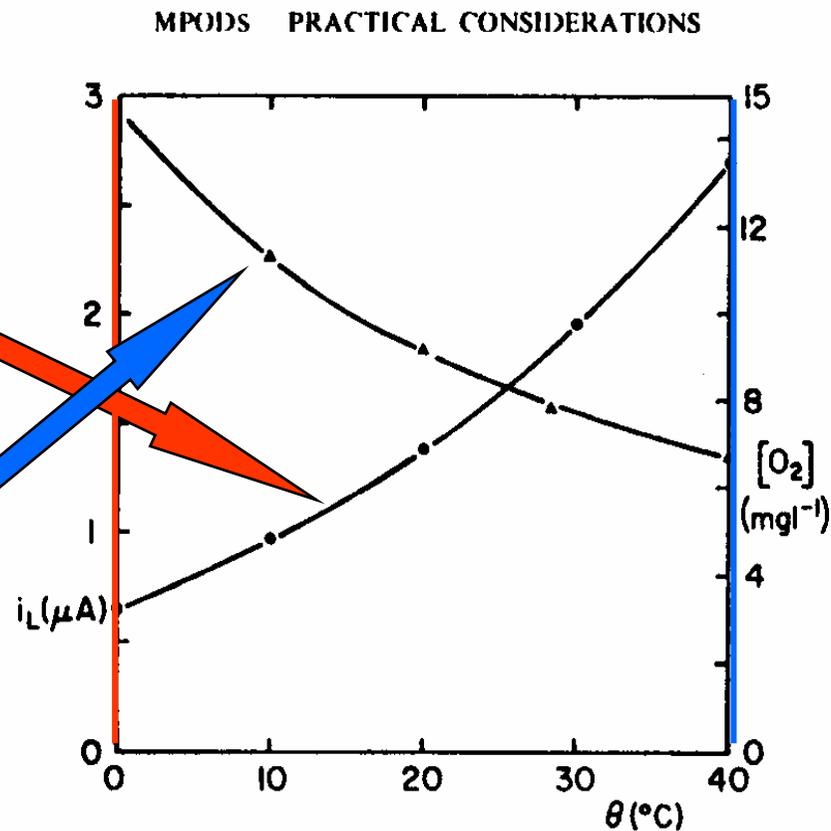


Fig. 5.16 Variation of detector current and oxygen solubility with temperature.

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

■ 3.4.2.5. Capteur à O₂: propriétés analytiques

- Effet de la **salinité** (1/2)

- ◆ Force ionique $I = \frac{1}{2} \sum_k z_k^2 \cdot C_k$ dépend de tous les ions présents

- ◆ Effet I sur solubilité de O₂: concentration [O₂] \searrow si $I \nearrow$

- ◆ Effet I sur réponse capteur à oxygène: $I_{\text{station.}}$ inchangé si *force ionique* $I \nearrow$

- Activité (O₂) = $\gamma_{\text{O}_2} \cdot \text{Concentration [O}_2\text{]}$

- Activité (O₂) indépendante de la force ionique I : partage gaz-eau (Loi de Henry) de constante K_H

- Donc γ_{O_2} augmente si I augmente: $\log \gamma_{\text{O}_2} \forall I$

- Donc capteur à oxygène répond à I **'activité (O₂)'**

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

3.4.2.5. Capteur à O₂: effet de la salinité (2/2)

- Variation

I_{station}

avec
[sel]

- Variation

solubilité

[O₂]_{sat}

avec [sel]

(si ouvert !)

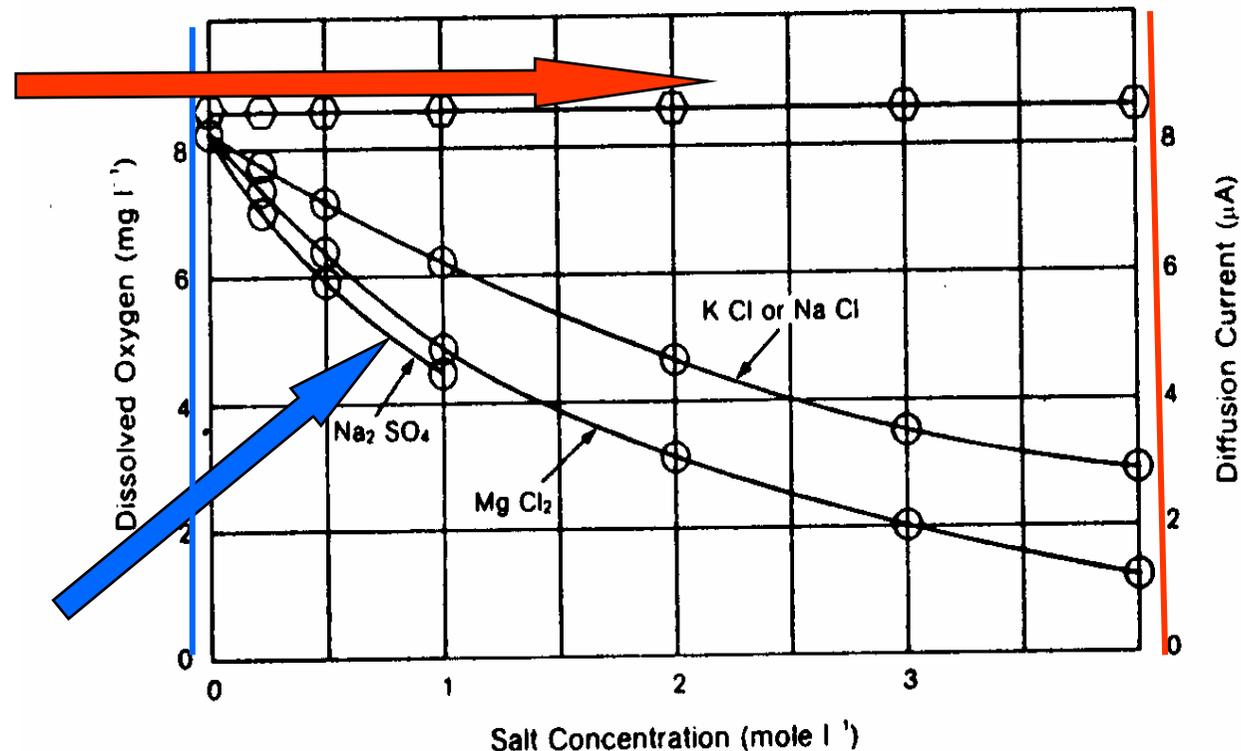


Fig. 5.22 Oxygen concentration and detector current as a function of dissolved salt concentration. Uppermost line is the detector current (7). (Reproduced by permission of Elsevier Sequoia S.A.)

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

3.4.2.6. Capteur à O₂: consommation O₂ (1/2)

- n moles O₂ dans un échantillon de volume V
- Loi de Faraday: **électrolyse** de l'oxygène
 - ◆ $dn = - |I_{\text{station;}}| dt / 4 F$ (avec 4 e⁻/mole)
- Réponse stationnaire du capteur
 - ◆ $|I_{\text{station;}}| = S n / V$ (avec une sensibilité S, proportionnelle à la surface de la cathode, fonction de I)
- Cinétique de décroissance de $[O_2] = n / V$
 - ◆ $dn = - S n dt / 4 F V \Rightarrow dn/n = - S dt / 4 F V$
 - ◆ $n / n_0 = [O_2] / [O_2]_0 = \exp \{ -S t / 4 F V \}$
 - ◆ **cinétique d'ordre 1** \Rightarrow temps t_{1/2} de demi-consommation

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

3.4.2.6. Capteur à O₂: consommation O₂ (2/2)

- Temps $t_{1/2}$ de demi-consommation dans la cellule
 - ◆ $t = t_{1/2}$ si $[O_2] / [O_2]_0 = 1/2$
 - ◆ $t_{1/2} = 4 F V \ln 2 / S$
- **Conclusion: consommation O₂ négligeable si :**
 - ◆ Volume V de l'échantillon assez élevé
 - ◆ Surface faible de la cathode du capteur, donc S faible
 - ◆ Durée de la mesure limitée (quelques minutes)
- **Etude d'un capteur: mesure du courant stationnaire pour une concentration connue de O₂ ⇒ calcul de S et donc de $t_{1/2}$**

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

- 3.4.2.7. Capteur à **oxygène: que retenir ?**
 - Grand nombre de **fabricants** de capteurs et instruments associés
 - ◆ **Prix** relativement modestes pour du matériel d'analyse
 - ◆ Capteur (≈ 500 €) et instrument (≈ 2.000 €)
 - Nécessité de réglage du « **zéro** » et d'**étalonnage** avant la mesure
 - ◆ Utilisation d'eau douce saturée à l'air et de tables de solubilité [O₂]_{saturation} vs. température
 - Mesure **d'activité** de l'oxygène dissous (O₂)
 - ◆ Réponse insensible à la salinité ⇒ correction pour [O₂]

3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

■ 3.4.2.7. Capteur à **oxygène: que retenir ?**

- **Réponse dépendant de la température**
 - ◆ Effet sur coefficient de diffusion de O₂
- **Le capteur consomme** (une partie de) l'oxygène mesuré
 - ◆ Nécessité d'agitation ou de membrane épaisse
 - ◆ Mesure de courte durée si volume réduit (mL)
- **Entretien** régulier de la **membrane**: éviter les dépôts de particules, croissance de bactéries...
- Réseau important de capteurs implantés en **rivière**
 - ◆ Mais il existe des concurrents récents: les optrodes !

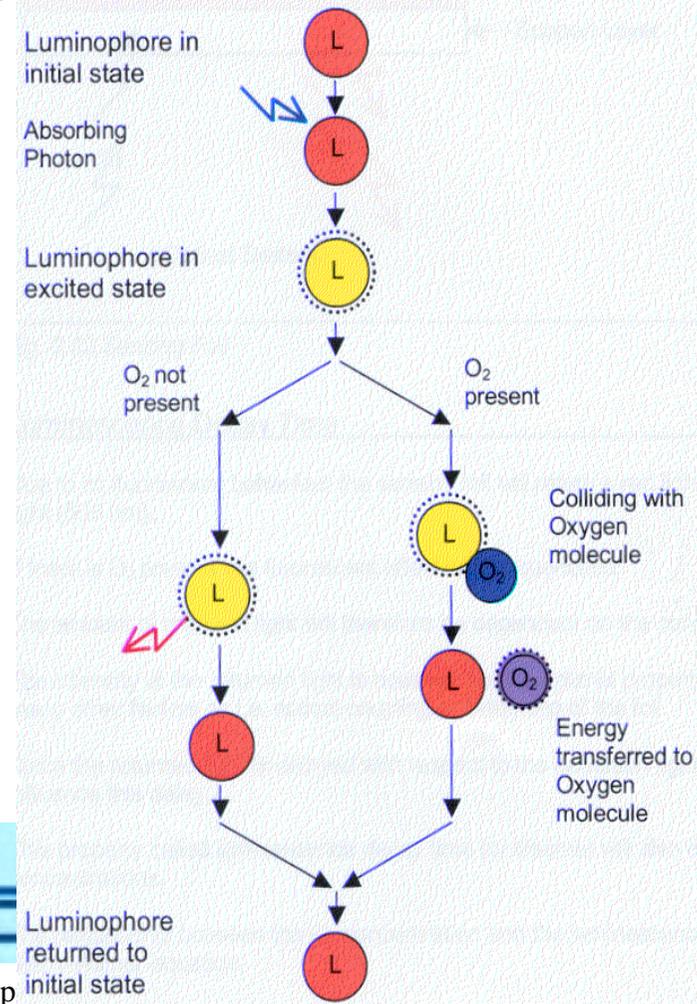
3. Capteurs spécifiques à gaz : 3.4.2. O₂

■ 3.4.2.8. Capteur à **oxygène**: alternative par **capteur optique**



Inhibition de fluorescence par l'oxygène
Mesure sans consommation
⇒ **agitation inutile !**

AANDERAA
State-of-the-Art Scientific Products

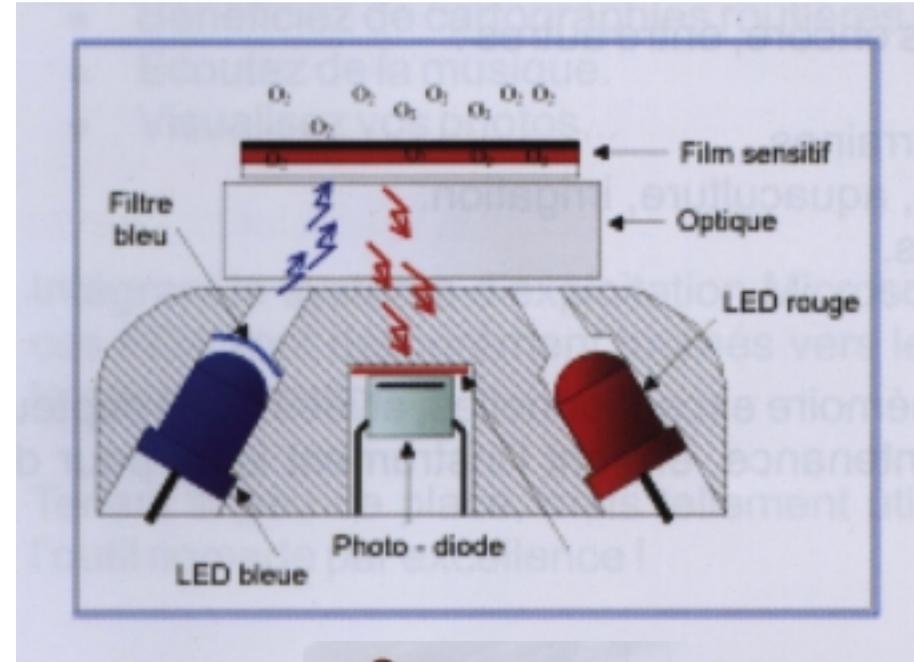


Optrode à oxygène: Aqualyse

- 3.4.2.8. Capteur à **oxygène**: alternative par capteur optique

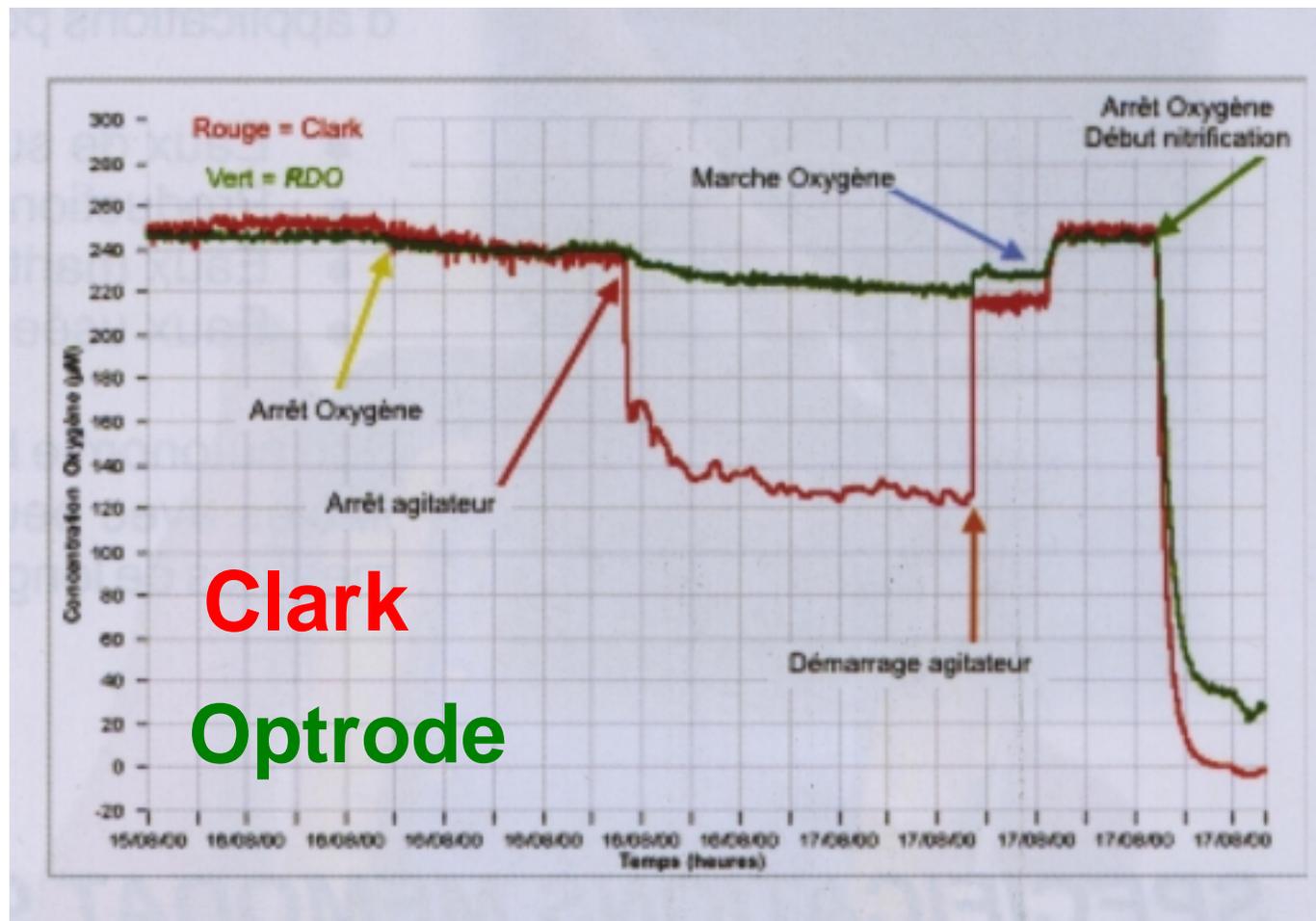


AQUALYSE



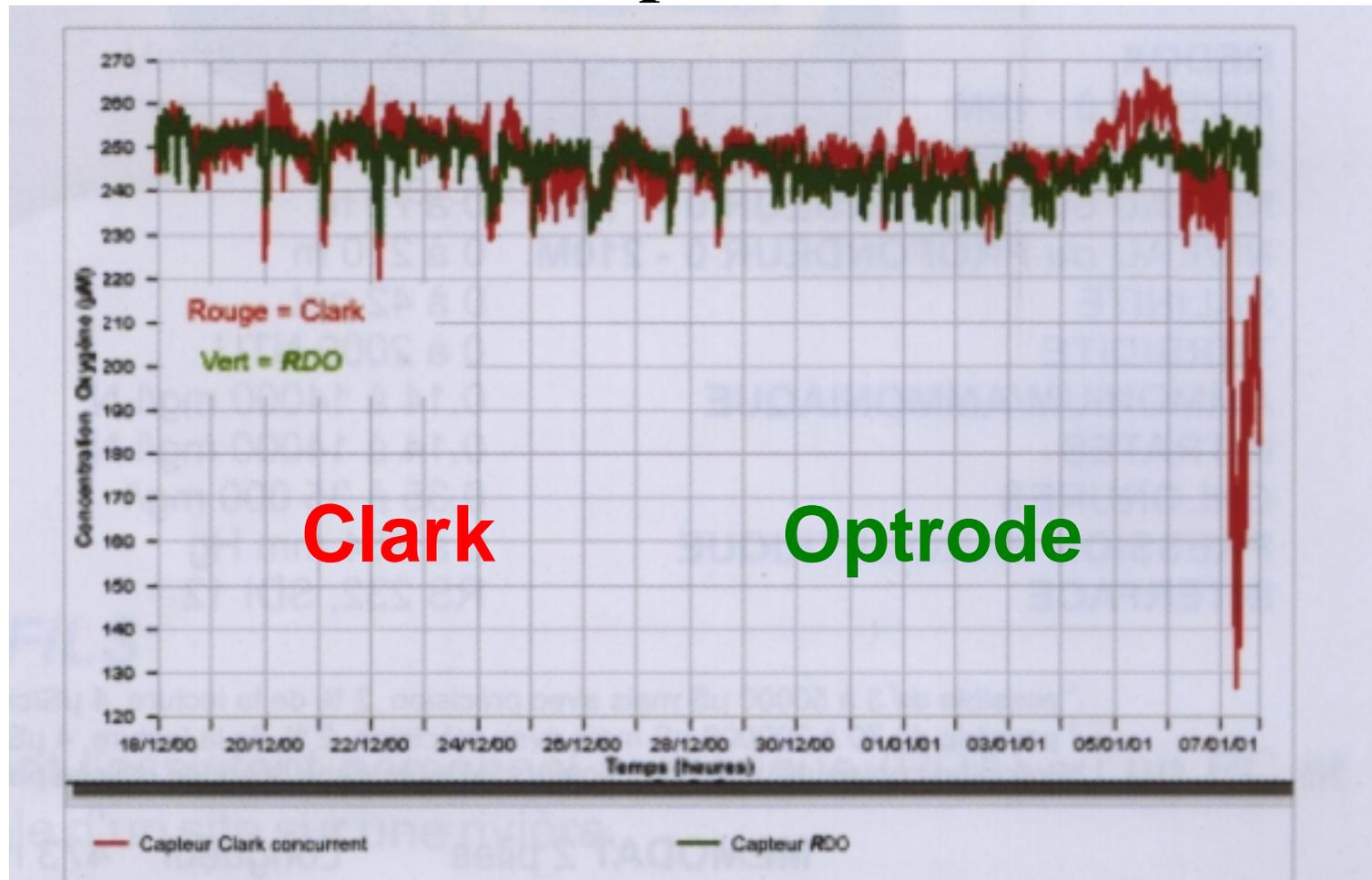
Optrode à oxygène: Aqualyse

- Pas d'effet de l'agitation: \neq Clark !



Optrode à oxygène: Aqualyse

- Pas d'effet du dépôt de MES: \neq Clark !



3. Capteurs spécifiques à gaz:

3.5.1. Principe

■ 3.5 Détection de gaz acides ou basiques

● 3.5.1. Principes

◆ Au sein du capteur

- En présence de l'espèce conjuguée (ajoutée)

- HCO_3^- ajouté pour mesure de CO_2

- NH_4^+ ajouté pour mesure de NH_3

◆ Mesure potentiométrique, à l'équilibre

- Différence de potentiel entre 2 électrodes de référence

- De part et d'autre de la membrane de verre du capteur de pH

- $\Delta E \propto \log [\text{gaz dissous}]$ ou $\log P_{\text{gaz}}$ entre 1 μM et 10mM

◆ *Capteur à gaz = capteur à pH (ESI) + membrane*

3. Capteurs spécifiques à gaz:

3.5.1. Principe

■ 3.5 Détection de gaz acides ou basiques

● 3.5.1. Principes

◆ Espèces mesurables: gaz ou solutions de gaz

- Gaz acides: CO_2 (Severinghaus), SO_2 , H_2S , HCN , HF
- Gaz basiques: NH_3

◆ Applications

- Environnementales: ammonium traceur de rejets domestiques ou animaux
- Industrielles: contrôles des laits en fromagerie
- Médicales: gaz du sang, pH sanguin, détection de souffrance fœtale (pendant accouchement)

3. Capteurs spécifiques à gaz:

3.5.2. Propriétés générales

■ 3.5 Détection de gaz acides ou basiques

● 3.5.2. Propriétés générales de ces capteurs

◆ **Spécificité** du capteur

- Perméabilité \pm spécifique de la membrane
- Couple acido-basique entre la membrane et l'électrode de verre: remplissage spécifique

◆ **Stabilité**: élevée (mois, an) si nettoyage membrane

◆ **Agitation** ou circulation de l'échantillon inutile !

- Pas de consommation par le capteur
- Réponse à l'équilibre

3. Capteurs spécif. à gaz : 3.5.3. CO₂

- 3.5.3. Capteur à **dioxyde de carbone**
 - Principe du capteur: Severinghaus (1958)
 - Schéma du capteur
 - ◆ Capteur de pH et membrane hydrophobe perméable au gaz
 - ◆ Remplissage des compartiments
 - Capteur de pH: tampon de pH + KCl (électrode de référence)
 - Capteur de CO₂: 10 mM HCO₃⁻ + KCl (idem)
 - ◆ 2 électrodes de référence: Ag↓ + Cl⁻ ⇌ AgCl↓ (Cl⁻)
 - ◆ Membrane: caoutchouc siliconé

3. Capteurs spécif. à gaz : 3.5.3. CO₂

■ 3.5.3. Capteur à **dioxyde de carbone**

- Réponse à l'équilibre
- $\Delta E \propto \log (H_2CO_3)$ entre 10 μ M et 10 mM
ou $\log P_{CO_2}$
- Pente de la courbe de calibration: 60 mV par
décade à 25°C
- Réponse assez lente (quelques min):
empilement de membranes et film de liquide

3. Capteurs spécif. à gaz : 3.6. Conclus.

■ Que retenir ?

- Particularités des capteurs spécif. à gaz
- Mesures en phase gazeuse ou en solution
- Importance du **pH de l'échantillon** en solution
 - ◆ Effet sur la distribution des formes acido-basiques
 - ◆ Exemple: $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$
 - ◆ Important de connaître ou imposer le pH
 - Exemple: mesure d'ammonium dans le lait avec un capteur à ammoniac avec ajout de base forte!

3. Capteurs spécif. à gaz : 3.6. Conclus.

- Application **biomédicales**: mesures transcutanées
 - Mesures **d'oxygène capillaire**
 - ◆ Chauffage de la peau à 44°C pour
 - Vasodilatation
 - Accélération de la diffusion gazeuse
 - ◆ Nécessité d'étalonnage sur échantillon sanguin
 - ◆ Limité aux nouveaux-nés (couveuses: prématurés)
 - Mesure **d'oxygène ou gaz carbonique *in vivo***
 - ◆ Capteur miniature (1,3 mm) implanté dans une artère en extrémité de cathéter (prélèvement)
 - ◆ Limité aux soins intensifs post-opératoires

[Retour au sommaire](#)

