

# TABLE DES MATIERES

<b>CHAP. I : ASPECTS GENERAUX</b>	1
<b>1. Discussion sur la terminologie</b>	1
1.1. Définition d'un capteur	1
1.2. Définition d'un détecteur	2
1.3. Capteur ou senseur	3
1.4. Dispositifs actifs et passifs	3
<b>2. Différents types de capteurs</b>	4
2.1. Capteurs physiques	4
2.2. Capteurs chimiques	4
2.3. Biocapteurs	5
<b>3. Quelques évènements historiques</b>	5
<b>4. Domaines d'application</b>	6
<b>5. Caractéristiques</b>	8
5.1. Critères de qualité spécifiques	8
5.2. Caractéristiques métrologiques	9
5.2.1. <i>Dérive et stabilité</i>	9
5.2.2. <i>Erreur systématique, répétabilité, fidélité</i>	9
5.2.3. <i>Reproductibilité</i>	9
5.2.4. <i>Résolution</i>	9
5.2.5. <i>Précision, justesse</i>	10
5.2.6. <i>Sensibilité</i>	11
5.2.7. <i>Gamme de sensibilité, limite de détection</i>	11
5.2.8. <i>Temps de réponse</i>	13
5.2.9. <i>Sélectivité</i>	14
<b>6. Modes d'utilisation</b>	15
<b>7. Etalonnage</b>	16
7.1. Etalonnage direct	16
7.2. Etalonnage indirect	17
<b>8. Unités des mesurandes</b>	17
8.1. En phase gazeuse	17
8.1.1. <i>Pression partielle</i>	17
8.1.2. <i>Teneur</i>	18
8.1.3. <i>Concentration massique</i>	18
8.2. En phases liquides	18
8.2.1. <i>Molarité ou concentration molaire</i>	18
8.2.2. <i>Molalité</i>	19
8.2.3. <i>Concentration massique</i>	19

8.2.4. <i>Fraction molaire</i>	19
8.2.5. <i>Fraction massique</i>	19
8.2.6. <i>Activité</i>	19
<b>9. Concepts de base d'électrochimie</b>	<b>24</b>
9.1. Interfaces	24
9.2. Potentiels et flux	24
9.2.1. <i>Définition des potentiels</i>	25
9.2.2. <i>Relation flux-force</i>	25
9.2.3. <i>Cas limites</i>	26
9.3. Conductivités des matériaux ioniques	27
9.3.1. <i>Conductivités et nombres de transport</i>	27
9.3.2. <i>Dimensions et sources de données</i>	28
9.4. Equilibres aux interfaces	30
9.4.1. <i>Interfaces ioniques</i>	31
9.4.2. <i>Electrode</i>	32
9.5. Double couche électrochimique	34
9.6. Bilan de réaction d'électrode, loi de Faraday	35
9.7. Différence de potentiel aux bornes d'un dispositif électrochimique	37
9.7.1. <i>Chaîne galvanique (à l'abandon)</i>	37
9.7.2. <i>Systèmes de référence pratiques</i>	38
9.7.3. <i>Systèmes hors d'équilibre global</i>	39
9.8. Notion de tension mixte	42
<b>Exercices</b>	<b>43</b>
<b>CHAP. II : CAPTEURS IMPEDANCEMETRIQUES</b>	<b>45</b>
<b>1. Impédance d'un matériau</b>	<b>45</b>
1.1. Circuit électrique équivalent	45
1.2. Phénomènes aux interfaces	48
1.2.1. <i>Electrodes bloquantes</i>	48
1.2.2. <i>Impédance de Warburg</i>	49
1.2.3. <i>Adsorption et désorption lentes</i>	50
1.2.4. <i>Transfert et double couche</i>	50
1.2.5. <i>Schéma électrique général</i>	51
<b>2. Diagrammes d'impédance</b>	<b>52</b>
2.1. Représentation de Bode	52
2.2. Représentation de Nyquist	54
2.2.1. <i>Cas idéaux</i>	54
2.2.2. <i>Cas réels</i>	57
<b>3. Capteurs à transduction directe</b>	<b>59</b>
3.1. Choix des paramètres de mesure	60
3.1.1. <i>Choix de la fréquence de mesure</i>	60
3.1.2. <i>Choix du facteur géométrique des cellules</i>	62
3.1.3. <i>Choix du matériau d'électrode</i>	63
3.1.4. <i>Choix du montage électrique</i>	65
3.2. Utilisations	65

3.2.1. <i>Contrôles non sélectifs</i>	65
3.2.2. <i>Les titrages conductimétriques</i>	66
3.2.3. <i>Utilisation en chromatographie</i>	68
<b>4. Capteurs à transduction indirecte</b>	<b>68</b>
4.1. Capteurs à oxygène	68
4.1.1. <i>Matériaux à semiconduction mixte</i>	69
4.1.2. <i>Modélisation</i>	69
4.1.3. <i>Réalisation de capteurs à oxygène</i>	72
4.2. Autres capteurs à gaz conductimétriques	75
4.2.1. <i>Semiconducteurs moléculaires</i>	76
4.2.2. <i>Céramiques semiconductrices</i>	77
4.2.3. <i>Films métalliques</i>	77
4.2.4. <i>Les capteurs d'humidité</i>	78
4.3. Par dissolution d'un gaz	78
4.3.1. <i>Réactions acide-base</i>	78
4.3.2. <i>Déplacement ionique</i>	80
4.4. Biocapteurs enzymatiques	81
4.4.1. <i>Principe de fonctionnement</i>	81
4.4.2. <i>Considérations pratiques</i>	81
4.5. Immunocapteurs, capteurs ADN	85
4.5.1. <i>Utilisation d'électrodes bloquantes (non faradiques)</i>	86
4.5.2. <i>Utilisation d'une sonde-redox (électrodes faradiques)</i>	87
4.5.3. <i>Dispositif expérimental</i>	89
<b>Exercices</b>	<b>90</b>
<b>CHAP. III : CAPTEURS FARADIQUES</b>	<b>94</b>
<b>1. Principes généraux</b>	<b>94</b>
1.1. Limitation d'apport à l'interface	94
1.2. Différents types de cellules	96
1.2.1. <i>Convection contrôlée</i>	96
1.2.2. <i>Cas des microélectrodes</i>	98
1.2.3. <i>Dispositifs à barrière d'apport</i>	99
1.3. Caractéristiques en régime stationnaire	100
1.4. Problème des interférences	103
1.4.1. <i>Choix de la tension imposée</i>	103
1.4.2. <i>Effet d'une membrane sur la sélectivité</i>	104
1.5. Méthodes d'électrochimie analytique	106
<b>2. Exemples de capteurs de 1<sup>ère</sup> espèce</b>	<b>107</b>
2.1. Dispositifs à convection contrôlée	107
2.2. Electrode de Clark	108
2.3. Capteurs de type pile à combustible	111
2.3.1. <i>Cas des combustibles</i>	111
2.3.2. <i>Cas des espèces oxydantes</i>	114
2.4. Capteurs à électrolyte solide	115
2.4.1. <i>Capteurs simples</i>	115

2.4.2. <i>Systèmes à étages</i>	117
<b>3. Biocapteurs ampérométriques</b>	119
3.1. Capteurs enzymatiques de première génération	119
3.1.1. <i>Principe de fonctionnement</i>	119
3.1.2. <i>Problème des interférents</i>	124
3.1.3. <i>Les inhibiteurs</i>	125
3.2. Capteurs enzymatiques fonctionnant par inhibition réversible	126
3.3. Biocapteurs à médiateur redox	127
<b>4. Capteurs coulométriques</b>	128
4.1. Système étanche	128
4.2. Système à cavité ouverte	129
<b>Exercices</b>	131
<b>CHAP. IV : SONDES POTENTIOMETRIQUES A GAZ</b>	136
<b>1. Quelques points spécifiques</b>	136
1.1. Définitions	136
1.2. Avantages et inconvénients des capteurs thermodynamiques	137
1.3. Les électrodes à gaz	137
1.4. Problème de l'impédance	138
<b>2. Sondes de 1<sup>ère</sup> génération</b>	139
2.1. Mesures en mode différentiel	140
2.2. Systèmes de référence solide	142
2.3. Performances d'utilisation	144
2.3.1. <i>Limite d'utilisation</i>	146
2.3.2. <i>Durée de vie</i>	149
2.3.3. <i>Modèle d'interférence</i>	150
2.3.4. <i>Modèles de temps de réponse</i>	152
<b>3. Sondes à transduction potentiométrique indirecte</b>	158
3.1. Fonctionnement par interférence	158
3.2. Ajout d'une phase solide à l'interface	160
3.2.1. <i>Système à référence solide</i>	160
3.2.2. <i>Configuration ouverte</i>	161
3.2.3. <i>Application à des sondes pour espèces métalliques</i>	162
3.3. Ajout d'une phase gazeuse	164
<b>4. Capteurs à tension mixte</b>	165
<b>Exercices</b>	167
<b>CHAP. V : CAPTEURS POTENTIOMETRIQUES EN SOLUTION</b>	170
<b>1. Définition de la chaîne de mesure</b>	170
1.1. Principe de sensibilité	170
1.2. Terminologie	171

1.3. Les systèmes de référence	171
<b>2. Electrodes métalliques</b>	172
2.1. Electrodes attaquables	172
2.2. Electrode à hydrogène	173
2.3. Electrodes redox	175
2.3.1. <i>Electrodes simples</i>	175
2.3.2. <i>Electrodes modifiées</i>	175
<b>3. ISE de 1<sup>ère</sup> espèce à membrane minérale</b>	176
3.1. Principe de base	176
3.2. Conception d'une demi-pile pour une ISE	177
3.3. Etablissement de la tension thermodynamique	179
3.4. Interférence par échange et diffusion dans la membrane	180
3.5. Phénomènes de surface	182
3.5.1. <i>Cas particulier de l'électrode à pH</i>	182
3.5.2. Electrode à fluorure	183
3.6. Réalisations	183
<b>4. ISE de 2<sup>ème</sup> espèce à membrane minérale</b>	185
4.1. Définition	185
4.2. Electrodes à oxyde métallique sensible au pH	186
4.3. Les ISE à membranes de chalcogénures	187
4.3.1. <i>Description macroscopique de la sensibilité</i>	187
4.3.2. <i>Description microscopique</i>	188
4.3.3. <i>Rôle de la conduction électronique</i>	188
4.4. Modélisation de l'interférence	189
4.5. Application à l'analyse d'espèces neutres	190
4.5.1. <i>Electrodes à gaz</i>	190
4.5.2. <i>Biocapteurs potentiométriques</i>	191
<b>5. ISE à membrane organique</b>	192
5.1. Principe de fonctionnement	193
5.2. Interférences	194
<b>6. Electrodes de référence externes</b>	196
6.1. Principe	196
6.2. Pseudo-références	196
6.3. Electrodes de référence à jonction liquide	197
6.3.1. <i>Principe</i>	197
6.3.2. <i>Exemples d'électrodes de référence usuelles</i>	199
<b>7. Point isoélectrique</b>	202
<b>8. Systèmes de référence interne</b>	203
<b>9. Caractéristiques</b>	204
9.1. Limite de détection	204
9.1.1. <i>Définition IUPAC</i>	204
9.1.2. <i>Phénomènes mis en jeu</i>	205
9.2. Détermination des coefficients de sélectivité	207
9.2.1. <i>Méthode des solutions séparées</i>	208

9.2.2. Méthodes des solutions mixtes	208
9.2.3. Méthode d'harmonisation de tension	210
9.3. Temps de réponse	210
9.3.1. Prise en compte du phénomène de solvatation	210
9.3.2. Autres cas	212
9.3.3. Interférence en transitoire, application en FIA	214
9.3.4. Méthodes de caractérisation	215
<b>10. Capteurs à effet de champ</b>	<b>217</b>
10.1. Principe général	217
10.2. Sensibilité	218
10.3. Description des configurations	220
<b>11. Applications particulières</b>	<b>221</b>
11.1. Mesures en mode différentiel	222
11.2. Dosages	223
11.2.1. Dosages d'oxydoréduction	223
11.2.2. Utilisation d'une ISE	226
11.3. Mesures des biosignaux	228
<b>Exercices</b>	<b>231</b>
<b>ANNEXES</b>	<b>236</b>
<b>A Défauts ponctuels dans les solides cristallisés</b>	<b>236</b>
<b>B. Concepts de base sur la biosensibilité</b>	<b>242</b>
<b>C. Force électromotrice en électrochimie des solides</b>	<b>250</b>
<b>D. Tension de jonction ionique</b>	<b>255</b>
<b>E. Modèle thermodynamique d'interférence pour une ISE de 1<sup>ère</sup> espèce</b>	<b>258</b>
<b>F. Tables numériques</b>	<b>261</b>
<b>REPONSES AUX EXERCICES</b>	<b>265</b>
<b>SUPPORTS BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>298</b>
<b>SYMBOLES ET ABREVIATIONS</b>	<b>300</b>
<b>INDEX</b>	<b>303</b>