



HAL
open science

Étude et modélisation d'électrodes à membrane polymère indicatrices d'ion. Application à la détection des tensioactifs ioniques

Marie-Isabelle Rhami

► **To cite this version:**

Marie-Isabelle Rhami. Étude et modélisation d'électrodes à membrane polymère indicatrices d'ion. Application à la détection des tensioactifs ioniques. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 2000. Français. NNT : 2000PA066397 . tel-04132798

HAL Id: tel-04132798

<https://theses.hal.science/tel-04132798v1>

Submitted on 19 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

**THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

CHIMIE ET PHYSICO-CHIMIE DES POLYMÈRES

présentée par

Marie-Isabelle RAHMI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

sujet de la thèse :

**ÉTUDE ET MODÉLISATION D'ÉLECTRODES A
MEMBRANE POLYMÈRE INDICATRICES D'IONS.**

**APPLICATION A LA DÉTECTION DES
TENSIOACTIFS IONIQUES**

Soutenue le 22 novembre 2000, devant le jury composé de :

M. Jacques SIMON
M. Yves CHEVALIER
M. Pierre FABRY
M. Claude GABRIELLI
M. Patrick HÉMERY
M. Pierre LETELLIER

Président
Rapporteur
Rapporteur

A mon Père, à ma Mère,

*Acceptez ce faible témoignage de reconnaissance et d'admiration
pour tout ce que vous avez fait pour moi et pour le magnifique
exemple que vous me donnez. Merci du fond du cœur.*

A Gabriel, Nicolas et Milène,

*Pour votre affection fraternelle et votre soutien
tout au long de ce travail.*

A François,

*Pour tes encouragements et ta compréhension
particulièrement durant les moments de rédaction.*

A tous mes parents et amis.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Energétique et Réactivité aux Interfaces sous la direction du Professeur Pierre Letellier. Il s'insère dans le cadre du groupement de recherche Reconnaissance et Détection des Espèces Chimiques (R.E.D.E.C.) en collaboration avec le laboratoire de Chimie Macromoléculaire dans l'équipe du Professeur P. Hémerly et le laboratoire de Physiques des Liquides et Electrochimie dans l'équipe de C. Gabrielli, Directeur de Recherche au CNRS. Je les remercie de m'avoir accueillie dans leur équipe. Leurs grandes compétences complémentaires ont permis de mener à bien ce travail.

A Monsieur le Professeur Pierre Letellier, j'exprime mon respectueux attachement et ma profonde gratitude pour sa bienveillance et ses conseils divers et variés tant sur le plan scientifique qu'humain. Ses encouragements et la confiance qu'il m'a témoignée m'ont permis de mener à bien ces trois années de thèse.

A Monsieur C. Gabrielli, directeur de recherche au CNRS, je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma respectueuse admiration pour avoir codirigé cette thèse avec une exceptionnelle disponibilité et un intérêt manifeste pour le sujet.

A Monsieur le Professeur P. Hémerly, j'exprime toute ma profonde reconnaissance et ma sincère gratitude pour avoir codirigé ce travail par ses conseils judicieux et pour m'avoir permis de réaliser à l'issue du DEA une thèse pluridisciplinaire contribuant ainsi à la diversité de cette étude.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs Yves Chevalier, Directeur de Recherche au CNRS et au Professeur P. Fabry, qui m'ont fait l'honneur d'analyser ce travail et d'en être les rapporteurs. Je remercie vivement le professeur Jaques Simon d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie des membres du jury.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Madame Michèle Masure, Maître de Conférence, pour ses conseils avisés et sa disponibilité.

Je remercie chaleureusement Madame Mireille Turmine, Maître de Conférence, pour son enthousiasme et son aide précieuse tout au long de cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Hubbert Perrot, Chargé de Recherche au CNRS, pour sa patience et son aide précieuse pour m'initier aux mesures d'impédance électrochimique.

Je tiens à remercier, d'une manière générale, tous les membres du laboratoire d'Energétique et Réactivité aux Interfaces, du laboratoire de Chimie Macromoléculaire et du laboratoire de Physiques des Liquides et Electrochimie à qui j'exprime toute ma sympathie et ma reconnaissance pour leurs nombreux conseils scientifiques et techniques, leur aide, leurs discussions...

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LES CAPTEURS CHIMIQUES	3
INTRODUCTION	3
I. DÉFINITION D'UN CAPTEUR CHIMIQUE	4
II. GÉNÉRALITÉS	5
II.1. Intérêts et domaines d'application	5
II.2. Classification	6
II.3. Critères d'évaluation et problèmes à résoudre	7
II. LE RÉCEPTEUR	8
III.1. Le support membranaire	8
III.1.1. Les membranes polymères	8
III.1.2. Les autres types de membranes	12
III.2. Sites mobiles incorporés dans la membrane	16
IV. LES DIFFÉRENTS MODES DE TRANSDUCTION	17
IV.1. Transduction optique	18
IV.2. Transduction piézoélectrique	18
IV.2.1. Dispositif à onde de volume : la microbalance à quartz	19
IV.2.2. Dispositif à ondes acoustique de surface (SAW : Surface Acoustic Wave)	21
IV.2.3. Dispositifs à onde de plaque (APM : Acoustic Plate Mode)	22
IV.3. Transduction électrochimique	23
IV.3.1. Transducteurs ampérométriques	23
IV.3.2. Transducteurs conductimétriques	24
IV.3.3. Transduction potentiométrique	24
a) Les transistors sélectifs à effet de champ	24
b) Les électrodes sélectives aux ions (ISE)	26

CONCLUSION	31
Références du chapitre I	32
Liste des figures du chapitre I	
Liste des symboles du chapitre I	
CHAPITRE II : PARTIE THÉORIQUE	35
INTRODUCTION	35
I. APPROCHE THERMODYNAMIQUE	35
I.1. Le potentiel de jonction	36
I.1.1. Cas d'un système contenant un seul électrolyte : MX	36
I.1.2. Cas d'un système contenant plusieurs électrolytes	39
I.2. Potentiel intermembranaire	40
I.2.1. Membrane sélective à M^+	41
I.2.2. Membrane non sélective à M^+ : présence de plusieurs cations dans le milieu de mesure. Notion de sélectivité	42
I.3. Modèle du potentiel d'interphase pour une membrane chargée en ionophore et sites ioniques mobiles	47
I.4. Modèle du potentiel d'interphase pour une membrane avec sites ioniques mobiles mais sans ionophore.	57
II. APPROCHE CINÉTIQUE	60
II.1. Présentation du système étudié	60
II.2. Comportement dynamique : Modélisation de l'impédance	64
II.2.1. Cas où la membrane contient un ionophore : Modélisation de l'impédance pour le système PVC/valinomycine/ K^+	64
a) Cas où ML^+ et Y^- limitent le transfert dans la membrane	66
b) Cas où ML^+ et X^- limitent le transfert dans la membrane	71
II.2.2. Cas où la membrane ne contient pas de ionophore : Modélisation de l'impédance pour le système PVC/tensioactif	72
II.2.3. Diagrammes d'impédance simulés	74
CONCLUSION	81

Références du chapitre II	83
Liste des figures du chapitre II	
Liste des symboles du chapitre II	
CHAPITRE III : ÉLABORATION DE MEMBRANES POLYMÈRE SENSIBLES AUX IONS	84
INTRODUCTION	84
I. LES ÉLECTROLYTES	84
I.1. Les ions potassium	85
I.2. Les tensioactifs	85
II. LES SITES IONIQUES	85
II.1. Cas des ions potassium	86
II.2. Cas des tensioactifs	86
III. LE SUPPORT MEMBRANAIRE	87
III.1. Membranes à base de PVC	87
III.1.1. Membranes sensibles aux tensioactifs	88
III.1.2. Membranes sensibles aux ions potassium	89
III.2. Membranes à base de PS124	90
III.2.1. Caractérisation du PS124 initial	90
III.2.2. Préparation d'une membrane polysiloxane pour électrode à compartiment	94
a) Réaction d'hydrosilylation	94
b) Membranes à base de PS124 modifié par hydrosilylation avec l'alcool allylique	97
c) Membranes à base de PS124 modifié par le vinyltriéthoxysilane (VTEOS)	102
III.2.3. Préparation membranaire pour électrode de verre enrobée	104
CONCLUSION	107
Références du chapitre III	108
Liste des figures du chapitre III	
Liste des symboles du chapitre III	

CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	109
INTRODUCTION	109
I. MESURES POTENTIOMÉTRIQUES	109
I.1. Électrode de référence	111
I.1.1. Définition d'un système de référence	111
I.1.2. Problèmes liés à l'électrode de référence	111
I.1.3. Contamination de l'électrode de référence par les tensioactifs	112
I.1.4. Mise au point d'une nouvelle électrode de référence	114
I.2. Électrode de mesure	116
I.2.1. Électrode sélective à compartiment	116
I.2.2. Électrode de verre indicatrice de protons enrobée	117
I.3. Dispositif expérimental	118
II. MESURES D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	119
II.1. Généralités et définitions	120
II.1.1. Les techniques stationnaires	120
II.1.2. Les techniques non-stationnaires	120
II.2. Principe de l'impédance électrochimique	120
II.2.1. Régulation de la polarisation	121
II.2.2. Représentations graphiques	122
II.3. Conception et mise en place des expériences	125
II.3.1. La cellule électrochimique	125
II.3.2. Dispositif expérimental	126
CONCLUSION	131
Références du chapitre IV	133
Liste des figures du chapitre IV	
Liste des symboles du chapitre IV	

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION	134
INTRODUCTION	134
I. MEMBRANES SENSIBLES AUX IONS POTASSIUM	134
I.1. Membranes à base de PVC	134
I.1.1. Influence du taux de plastifiant	135
I.1.2. Influence de l'épaisseur de la membrane	144
I.1.3. Influence de la concentration interne en $\text{KB}\Phi_4$	147
I.1.4. Influence du rapport valinomycine / $\text{KB}\Phi_4$	150
I.1.5. Notion de sélectivité	158
I.2. Membrane à base de PS124triEOS	161
II. MEMBRANES SENSIBLES AUX TENSIOACTIFS	163
II.1. Électrodes à compartiment liquide	164
II.1.1. Membranes à base de PVC	164
a) Membranes indicatrices des ions DTA^+	164
b) Membranes indicatrices des ions DS^-	168
II.1.2. Membranes à base de polysiloxane	171
a) Membranes indicatrices des ions DTA^+	171
b) Membranes indicatrices des ions DS^-	173
II.2. Électrodes de verre enrobées	177
III. SYNTHÈSE	182
CONCLUSION	184
Références du chapitre V	186
Liste des figures du chapitre V	
Liste des symboles du chapitre V	
CONCLUSION	187

INTRODUCTION

La place prise par les capteurs chimiques, dans les méthodes analytiques modernes est de plus en plus importante. Parmi ces capteurs, les électrodes à membrane polymère sélectives aux ions (ISE) connaissent un essor considérable depuis quelques années et leur développement est lié à l'émergence de besoins, sans cesse renouvelés, dans des secteurs où la détection spécifique et rapide d'ions est indispensable (domaine médical, industriel...).

La conception d'un capteur fait appel à toutes les ressources offertes par des disciplines scientifiques et techniques aussi variées que la micro-électronique, l'optique, la micro-informatique, la chimie, la physico-chimie et plus récemment la biologie, ce qui en fait un domaine d'étude pluridisciplinaire.

Cette polyvalence a été mise à contribution au cours de cette thèse qui a bénéficié des savoirs et du savoir-faire scientifique relatifs à différents domaines tels que la synthèse de matériaux polymère, la thermodynamique et l'électrochimie.

Ainsi, l'ensemble des travaux réalisés au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre du GDR 517 REDEC du CNRS et a nécessité une collaboration très étroite de plusieurs laboratoires de l'université Paris VI :

- le laboratoire de Chimie des Polymères en ce qui concerne la synthèse, la modification et la caractérisation des membranes polymère.
- le laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie pour l'étude et la modélisation des membranes par mesures d'impédance électrochimique
- le laboratoire d'Énergétique et Réactivité aux Interfaces pour l'élaboration et l'étude potentiométrique des électrodes sélectives à membrane polymère.

Les électrodes sélectives aux ions forment une famille très importante dans le monde des capteurs chimiques. Bien qu'elles soient très développées, celles-ci sont, cependant, encore sujettes à des imperfections dont l'origine est mal connue : les réponses des électrodes ne sont pas obligatoirement nernstiennes, la reproductibilité et la stabilité des mesures sont loin d'être parfaites. Nous nous sommes donc posés quelques questions portant sur la compréhension du mécanisme de fonctionnement des ISE. Pourquoi certaines électrodes à membrane polymère répondent en suivant une loi de Nernst et d'autres non ? Y a-t-il passage ou non de l'analyte à détecter et de son contre-ion, de la solution de mesure vers le milieu membranaire ? D'une manière plus générale, qu'elle est l'origine de la déviation par rapport à la loi de Nernst rencontrée pour certaines ISE ?

Pour étudier les membranes polymères qui constituent la partie sensible du capteur nous avons choisi deux approches théoriques complémentaires : thermodynamique et cinétique. Les résultats obtenus seront validés expérimentalement par des mesures potentiométriques et impédancemétriques. Ceci, doit nous permettre de préciser les mécanismes d'établissement du potentiel intermembranaire et d'étudier sa variation avec la

composition des solutions électrolytiques au contact en fonction de la composition de la membrane.

Afin de ne pas limiter notre étude à un système unique, nous nous sommes intéressés aux électrodes à membrane polymère indicatrices des ions potassium et de tensioactifs ioniques, le dodécylsulfate et le dodécyltriméthylammonium.

Pour mieux comprendre le mécanisme de fonctionnement de ces électrodes, nous avons choisi de réaliser, dans un premier temps, des électrodes dont la membrane est constituée de poly(chlorure de vinyle) (PVC) en présence d'une quantité importante de plastifiant. Ce système à base de PVC déjà largement étudié dans la littérature nous a permis d'optimiser et de mettre au point un dispositif expérimental pour la réalisation des mesures d'impédance électrochimique.

Cependant, cette membrane possède des limites, notamment des problèmes de vieillissement (stabilité dans le temps, relargage des molécules de plastifiant) et de solubilité en présence de solvants non aqueux. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse de matériaux à base de polysiloxanes porteurs de groupements cyanopropyle, réticulés. En effet, ces matériaux, polaires, élastomères présentant des températures de transition vitreuse basses ($T_v \sim -65^\circ\text{C}$) et de constante diélectrique élevée ($\epsilon \sim 20$) semblent appropriés à la réalisation de systèmes de détection ionique performants.

Ce travail s'articule autour de cinq chapitres.

Après avoir fait, dans un premier chapitre, l'état de l'art sur les capteurs chimiques en présentant les différents éléments constitutifs d'un capteur, nous abordons dans un deuxième chapitre, l'étude théorique des électrodes sélectives, d'une part, par une approche thermodynamique et, d'autre part, par une approche cinétique.

Nous décrivons dans le troisième chapitre, l'élaboration de la membrane polymère qui est une étape primordiale dans le développement des électrodes sélectives puisque la qualité de cette membrane va conditionner la réponse du capteur en terme de spécificité, de sensibilité et surtout, de reproductibilité.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les deux techniques d'étude mises en jeu au cours de ce travail. D'une part, la potentiométrie, qui repose sur la mesure de la différence de potentiel intermembranaire entre une électrode de référence et l'ISE. D'autre part, l'impédancemétrie, qui repose sur la mesure de la réponse en courant de l'interface membrane/solution à une perturbation en potentiel de faible amplitude autour du potentiel de repos. Nous décrivons le principe des mesures d'impédance électrochimique et le dispositif expérimental que nous avons mis au point pour réaliser ces mesures à courant nul.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus par ces deux techniques pour l'étude des électrodes indicatrices des ions potassium et des tensioactifs anionique et cationique.

CHAPITRE I
LES CAPTEURS CHIMIQUES

CHAPITRE I : LES CAPTEURS CHIMIQUES	3
INTRODUCTION	3
I. DÉFINITION D'UN CAPTEUR CHIMIQUE	4
II. GÉNÉRALITÉS	5
II.1. Intérêts et domaines d'application	5
II.2. Classification	6
II.3. Critères d'évaluation et problèmes à résoudre	7
III. LE RÉCEPTEUR	8
III.1. Le support membranaire	8
III.1.1. Les membranes polymères	8
III.1.2. Les autres types de membranes	12
III.2. Sites mobiles incorporés dans la membrane	16
IV. LES DIFFÉRENTS MODES DE TRANSDUCTION	17
IV.1. Transduction optique	18
IV.2. Transduction piézoélectrique	18
IV.2.1. Dispositif à onde de volume : la microbalance à quartz	19
IV.2.2. Dispositif à ondes acoustique de surface (SAW : Surface Acoustic Wave)	21
IV.2.3. Dispositifs à onde de plaque (APM : Acoustic Plate Mode)	22
IV.3. Transduction électrochimique	23
IV.3.1. Transducteurs ampérométriques	23
IV.3.2. Transducteurs conductimétriques	24
IV.3.3. Transduction potentiométrique	24
a) Les transistors sélectifs à effet de champ	24
b) Les électrodes sélectives aux ions (ISE)	26
CONCLUSION	31
Références du chapitre I	32
Liste des figures du chapitre I	
Liste des symboles du chapitre I	

CHAPITRE I : LES CAPTEURS CHIMIQUES

INTRODUCTION

« Ce monde est pénétré des applications de la mesure ; toute connaissance, non mesurable, est frappée d'un jugement de dépréciation. Le nom de « science » se refuse de plus en plus à tout savoir intraduisible en chiffres. »

Paul Valéry

Cette affirmation de Paul Valéry¹ laisse penser que les phénomènes non mesurables sont impossibles à analyser et par là même inutilisables. En effet, la mesure est un moyen d'accroître la connaissance de ce qui nous entoure. Son champ d'application s'est considérablement étendu des grands systèmes industriels avec le contrôle de qualité, la lutte contre la pollution, etc., aux périphériques des micro-ordinateurs. Cependant, si la mesure devient un facteur essentiel de l'économie, rien ne se fera sans l'outil de base de la mesure à savoir le capteur qui permet d'assurer la transposition immédiate en temps «réel» au point même où se fait la mesure, d'une grandeur physique ou chimique à mesurer, en un signal mesurable (grandeur électrique).

La conception et l'utilisation de capteurs fait appel à de nombreux domaines scientifiques aussi variés que la mécanique, la micro-électronique, l'optique, l'informatique, la chimie, la physico-chimie ou la biologie. Ceci permet d'accéder à une grande diversité de capteurs : du capteur de température (thermomètre) au capteur d'ADN² en passant par les capteurs de molécules ou d'ions.

Qu'est ce qu'un capteur ? En anglais, le capteur est appelé *sensor*. *Sense* est un terme d'origine latine qui signifie sentir, percevoir. En effet, l'homme peut ressentir les stimulations de son environnement comme la lumière, les sons, la chaleur, les odeurs ou les goûts grâce à ses yeux, ses oreilles, sa peau, son nez et sa langue. Aujourd'hui, il bénéficie désormais d'un plus grand nombre de fonctions sensorielles grâce au développement de toutes sortes de capteurs propres à la mesure et à l'analyse.

La multitude de capteurs qui existent peut être divisée en deux grandes catégories : les capteurs qui sont destinés à détecter des grandeurs physiques caractéristiques de la lumière, du son, de la température ou de la pression et les capteurs de grandeurs chimiques tels que les capteurs d'espèces ioniques, moléculaires ou biologiques.

Il existe donc, du fait de leur grande diversité, une abondante littérature sur les capteurs. Le sujet de cette thèse portant sur les électrodes sélectives indicatrices d'ions, nous nous limiterons dans ce premier chapitre, à la présentation des capteurs chimiques.

Après avoir donné quelques définitions et généralités nous aborderons, d'une part, les caractéristiques de la couche sensible du capteur et d'autre part, les différents systèmes mis en oeuvre permettant le traitement du signal.

I. DÉFINITION D'UN CAPTEUR CHIMIQUE

Un capteur chimique peut être défini comme un dispositif capable d'indiquer en continu et de façon réversible la grandeur chimique à mesurer. Il est constitué de deux parties étroitement liées : le récepteur et le transducteur.

- Le **récepteur** sert à identifier l'espèce à détecter. Cette couche réceptrice représente l'élément sensible du capteur, elle peut être spécifique ou non de l'espèce à analyser. Le choix, la modification ou la synthèse de ce récepteur constituent l'un des points importants de la réalisation d'un capteur. L'élément sensible doit être ensuite associé à un système de transduction convenable tout en conservant l'intégrité de la couche réceptrice et du mécanisme de reconnaissance lui-même.
- Le **transducteur** assure, par l'intermédiaire de moyens de détection optique, électrochimique, calorimétrique, piézoélectrique etc., la conversion d'une grandeur à analyser (par exemple la concentration) en un signal électrique (charge, tension, courant) quantifiable.

Les performances d'un capteur sont liées à la réussite de l'association récepteur/transducteur. En effet, la fonctionnalisation du transducteur par le récepteur va conditionner les critères (sélectivité, temps de réponse, durée de vie), nécessaires pour obtenir un capteur performant.

Ces définitions sont valables quel que soit le type de capteur. En ce qui concerne les capteurs chimiques, le système récepteur/transducteur est différent selon la nature des espèces à détecter : ions ou molécules (gazeuses, biologiques). En effet, un grand nombre de récepteurs (matériaux organiques, électrolytes solides, polymères, semi-conducteurs, composants biologiques...) peut être associé à différents systèmes de transduction comme le représente la figure 1.

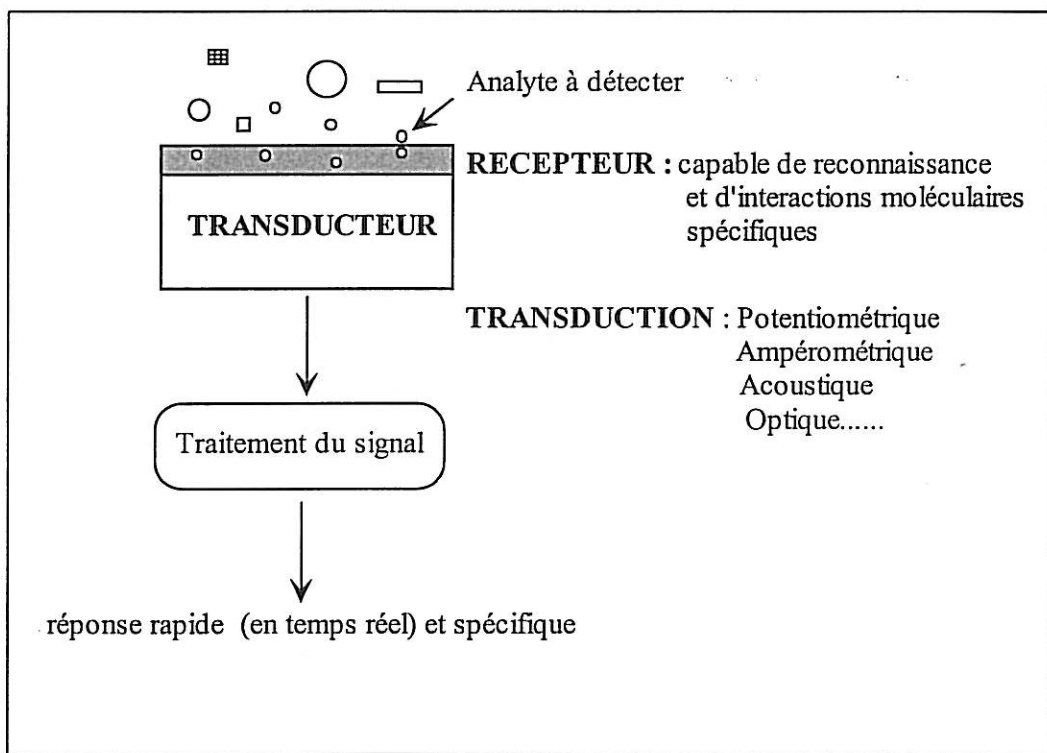


Figure 1 : Schéma simplifié d'un capteur

Les capteurs sont de plus en plus performants et doivent répondre à de nombreux critères³. En effet, le capteur «idéal» doit :

- être hautement spécifique vis-à-vis de l'analyte concerné et répondre dans une échelle de concentration appropriée.
- fournir un temps de réponse rapide (quelques secondes).
- pouvoir être miniaturisé et compenser intrinsèquement les mouvements causés par les variations d'autres facteurs telle que la température.
- avoir un fonctionnement fiable et convenir à des applications pratiques.

Cependant, si tous ces critères ne sont pas forcément nécessaires pour définir un capteur, la notion de reproductibilité est indispensable pour caractériser n'importe quel outil de mesure. En effet, le capteur est l'outil qui permet de faire le lien entre une mesure précise d'une grandeur et une situation bien particulière, sa fiabilité est donc indissociable de sa reproductibilité.

II. GÉNÉRALITÉS

II.1. Intérêts et domaines d'application

Les capteurs chimiques (ou biochimiques) permettent une détection simple, rapide et directe de l'analyte à détecter. Le développement de ces capteurs est principalement dû au

domaine de l'analyse. De plus, ces capteurs peuvent être miniaturisés. Les premiers micro-capteurs chimiques sont apparus avec les travaux de P. Bergveld⁴ en 1970 qui suggérait d'utiliser un transistor à effet de champ (ISFET pour Ion-Selective Field Effect Transistor) pour la détection d'espèces ioniques et plus particulièrement pour la mesure du pH. Ces microcapteurs (ISFET, microélectrodes de platine^{5,6}) présentent un intérêt grandissant pour les mesures *in vivo* et en temps réel dans l'analyse médicale : mesure du taux de potassium, de sodium, de gaz du sang (oxygène, dioxyde de carbone), d'urée, de glucose etc...

Par ailleurs, l'analyse peut être réalisée sur le lieu même où l'échantillon est prélevé empêchant ainsi une éventuelle détérioration pendant le transport jusqu'au laboratoire d'analyse.

En ce qui concerne les biocapteurs, leur utilisation ne requiert, ni la manipulation de molécules marquées par des isotopes radioactifs, ni de produits très coûteux utilisés dans les techniques immunoenzymatiques comme les tests ELISA (pour Enzyme Linked Immunosorbent Assay).

Les secteurs concernés par l'utilisation des capteurs chimiques et plus particulièrement des électrodes sélectives aux ions sont variés.

Quelques exemples d'applications des capteurs sont donnés dans la liste qui suit :

- Le secteur de la santé. Par exemple, les électrodes sélectives aux ions potassium tiennent une place importante dans le domaine des essais cliniques⁷. Le contrôle en continu du taux de potassium est important pendant une opération chirurgicale ou après un coma diabétique qui provoquent des changements rapides et importants de la concentration en potassium dans l'organisme.

- Le secteur industriel pour le contrôle de qualité. C'est le cas des électrodes sélectives aux tensioactifs (voir annexe 2) qui se développent de plus en plus car de nombreux secteurs industriels en sont consommateurs^(8,9,10,11). Leurs diverses utilisations sont directement liées à leur pouvoir moussant, émulsionnant (hygiène, shampoing), dispersant (en plasturgie), solubilisant (en pharmacie, dans les engrais) et surtout détergent.

C'est également le cas des capteurs à oxygène qui connaissent un développement industriel au niveau, par exemple, du contrôle des atmosphères de traitement thermique en métallurgie.

II.2. Classification

Les capteurs chimiques peuvent être élaborés à partir de récepteurs et transducteurs variés. Plusieurs associations récepteur-transducteur sont regroupées de façon non exhaustive dans le tableau 1 :

Type de capteurs	Récepteurs	Transducteurs
<i>Capteurs à gaz</i>	Electrolyte solide Membrane de Téflon (pour O ₂ dissous) Gaine de zircone stabilisée	Electrochimique : - Potentiométrique - Ampérométrique (O ₂ dissous ou dans un gaz)
	Phtalocyanines Couches de Langmuir – Blodgett	Piézoélectrique
	Revêtement absorbant ex : palladium pour H ₂ , H ₂ S, NH ₃	Optique
<i>Capteurs d'ions</i>	Membrane polymère (K ⁺ , Ca ²⁺ , DTA ⁺ , DS ⁻ ...) Membrane liquide (K ⁺ , Na ⁺ , NO ₃ ⁻) Electrolytes solides (F ⁻ , Cl ⁻ , Ag ⁺ ...) Membrane de verre (H ⁺)	Electrochimique : - Potentiométrique - Conductimétrique Transistor à effet de champ (ISFET)

Tableau 1: Quelques exemples d'associations récepteur/transducteur pour capteurs chimiques

Le choix du récepteur et du transducteur nécessaires à l'élaboration d'un capteur est fonction du domaine d'application et des paramètres physico-chimiques à mesurer.

II.3. Critères d'évaluation et problèmes à résoudre

Les performances d'un capteur doivent être évaluées par des critères analytiques classiques comme : la sensibilité, la spécificité, la reproductibilité, la répétabilité, la justesse, le temps de réponse, la linéarité de la réponse, la limite de détection...

Tous ces critères ont fait l'objet de nombreux travaux¹², en particulier dans le domaine des électrodes sélectives de diverses espèces ioniques ou moléculaires. Pour pouvoir être commercialisées, ces électrodes, ont dû répondre au plan de développement industriel d'un capteur qui s'apparente à un véritable «parcours du combattant»¹³.

Dans le cas des électrodes sélectives, la plupart des caractéristiques métrologiques des capteurs dépendent de la couche réceptrice. En effet, certains récepteurs résistent mal à l'agression des solvants organiques, aux hautes températures, à l'immersion durable dans des solutions salines, basiques ou acides et donc nécessitent un renouvellement régulier du matériel ce qui affecte la reproductibilité, la stabilité, la fiabilité et la durée de vie du capteur.

III. LE RÉCEPTEUR

Le récepteur représente la couche sensible du capteur. Ce récepteur, pour qu'il soit sélectif de l'espèce à détecter, doit empêcher le transfert de toutes les espèces présentes dans le milieu membranaire à l'exception de l'analyte à détecter. Sa réalisation résulte de l'association d'un support membranaire qui assure la cohésion de l'ensemble et d'espèces chimiques qui lui confèrent sa conductivité et sa spécificité.

III.1. Le support membranaire

Il peut être de nature organique, minérale ou hybride organique-inorganique
Nous développerons plus particulièrement le cas des membranes polymère.

III.1.1. Les membranes polymères

- *Caractéristiques générales*

Ces membranes sont constituées par un ou plusieurs polymères qui forment un réseau plus ou moins stable.

Le matériau membranaire choisi, doit favoriser la **conduction ionique** au sein de la membrane. Ce qui nécessite :

- une constante diélectrique élevée de façon à favoriser la dissociation des espèces au sein de la membrane et donc d'améliorer la conduction ionique.

- une température de transition vitreuse, T_v , basse par rapport à la température ambiante pour que les chaînes de polymère soient suffisamment mobiles à cette température, favorisant ainsi la conduction ionique dans la membrane. La température de transition vitreuse est un paramètre physique caractéristique d'un polymère donné. Pour une température supérieure à la T_v , le polymère est souple, en dessous de la T_v le polymère est dur, rigide et cassant. Cependant, la T_v ne doit pas être trop basse afin que la membrane puisse conserver sa **tenue mécanique** au cours des mesures et dans le temps. En effet, plus la température de transition vitreuse est inférieure à la température ambiante, plus le polymère, à cette température, est mou et déformable. La membrane doit être stable afin de se déformer et se gonfler le moins possible au contact des divers milieux de mesure aqueux voire organiques.

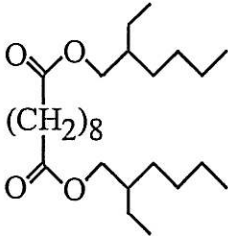
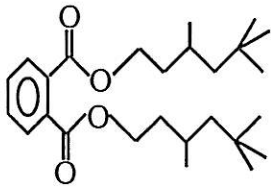
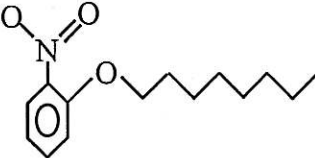
- *Les membranes « liquides » à base de poly(chlorure de vinyle)*

Les premières membranes liquides utilisées pour la mise au point de capteurs potentiométriques étaient des solvants tels que le nitrobenzène, le nitrométhane, l'hexane, le dichloroéthane ou des alcools à longues chaînes (octanol, décanol...). Cependant, la mise en

œuvre de capteurs avec ces membranes est délicate (mélange de la phase organique et de la solution de mesure).

Pour une utilisation plus pratique, une autre classe de produits organiques a remplacé ces solvants : ce sont les plastifiants qui sont des liquides organiques visqueux utilisés avec des polymères, l'ensemble formant une sorte de gel ou plastisol, suffisamment résistant pour constituer un support membranaire. La grande viscosité de ce type de support permet de stabiliser l'interface membrane/solution, ce qui facilite la mise en œuvre des capteurs et limite les pertes dans la solution aqueuse. La plupart de ces systèmes utilisent le poly(chlorure de vinyle) (PVC), de formule $-(CH_2-CHCl)_n-$, incorporé à raison de 20 à 35% en poids dans le plastifiant, au-dessus de ces valeurs, les membranes se rigidifient et la conductivité des espèces contenues dans la membrane diminue.

Le PVC est le polymère le plus largement décrit dans la littérature ^(14,15,16,17,18,) pour la détection sélective d'ions alcalins et alcalino-terreux tels que le lithium Li^+ ¹⁹, le sodium Na^+ ^(20,21,22,23,24,25), le potassium K^+ ^(26,27,28,29,30,31,32), le calcium Ca^{2+} ^(33,34,35). Sa température de transition vitreuse étant supérieure à la température ambiante ($T_v = +81^\circ C$), le polymère, à température ambiante, se trouve à l'état vitreux : il est rigide, dur et cassant. La présence du plastifiant permet donc de rendre les membranes souples. En fait, le plastifiant solubilise le polymère et joue le rôle de solvant en s'insinuant entre les chaînes de polymère ce qui les rend plus flexibles. Les plastifiants les plus rencontrés sont le dioctylsébacate (DOS), le dioctylphthalate (DOP), le dinonylphthalate (DNP), le nitrophényloctyléther (NPOE). Les formules de ces composés sont données à titre indicatif dans le tableau 2.

DOS	
DNP	
NPOE	

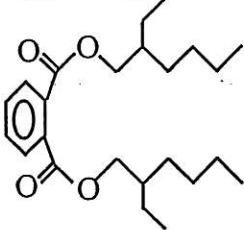
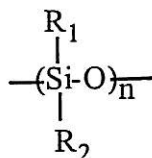
DOP	
-----	--

Tableau 2 : Exemples de plastifiants utilisés dans la préparation d'électrodes à membrane à base de PVC

La réalisation de ces plastisols est facile et rapide, d'où leur utilisation courante pour réaliser des électrodes de laboratoire.

Cependant, pour certaines applications à des fins industrielles et même en laboratoire, ces membranes présentent l'inconvénient d'être fragiles, d'avoir une mauvaise stabilité dans le temps (vieillessement, relargage de molécules organiques telles que les molécules de plastifiant) et surtout elles se détériorent dans les solvants organiques, elles ne peuvent donc pas être utilisées pour réaliser des électrodes sélectives dans de tels milieux.

Pour pallier ces divers inconvénients une autre classe de polymères a été développée pour la préparation de membranes sélectives aux ions^(36,37,38). Ce sont les polysiloxanes dont le motif de base est le suivant :



Avec R_1 et R_2 , qui peuvent être des groupements alkyls divers.

- *Les membranes à base de polysiloxane*

Les études les concernant sont moins nombreuses que les précédentes^{39,40}. Ces molécules sont très stables, souvent biocompatibles ce qui élargit le champ d'application des capteurs aux milieux biologiques (ophtalmologie, orthopédie...). Leur température de transition vitreuse est très inférieure à la température ambiante ($T_v \leq -50^\circ\text{C}$) ce qui favorise la conduction ionique. La présence de plastifiant n'est donc pas nécessaire.

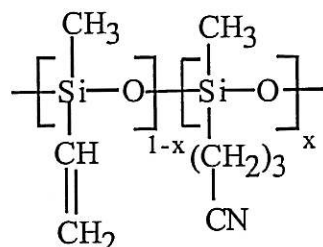
La nature des groupes R_1 et R_2 peut jouer sur la sensibilité du capteur par l'intermédiaire de la constante diélectrique du polymère. Les constantes diélectriques de polysiloxanes, avec et sans groupements polaires, données dans la littérature⁴¹, sont regroupées dans le tableau 3.

Polymère constituant la membrane	Constante diélectrique moyenne
Polydiméthylsiloxane (PDMS) $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	~3
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	15
PS124 $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_{1-x} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_x$ $x = 0,5$	20
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array} \right]_n$	7

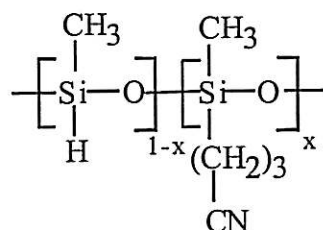
Tableau 3 : Exemples de constantes diélectriques de quelques polysiloxanes

D'après ce tableau, la constante diélectrique du polymère est augmentée dans le cas des polymères fonctionnalisés par des groupements polaires. C'est le cas des polysiloxanes contenant par exemple des groupements cyano (CN) ou trifluorométhyl (CF₃).

P. Hémerly et J. Simon⁴² ont ainsi décrit la synthèse de membranes obtenues par réaction d'hydrosilylation entre deux copolymères, le polyméthylcyanopropyl-co-méthylvinylsiloxane de formule :



et le polyméthylcyanopropyl-co-méthylhydrosiloxane de formule :



Ce support polymère a conduit à l'obtention d'électrodes spécifiques aux ions potassium.

Contrairement aux plastisols, la mise en œuvre de matériaux membranaires à base de poly ou copolysiloxane peut être délicate. En effet, de nombreuses membranes sont obtenues par réaction de réticulation du polymère avec formation d'un réseau tridimensionnel. Cependant, si le fait de réticuler le polymère accroît sa solidité, le matériau devient plus difficile à maîtriser mécaniquement et électriquement (haute résistance).

III.1.2. Les autres types de membranes

- Les membranes à électrolytes solides

Les membranes qui constituent ces électrodes sont des électrolytes solides à la surface desquels s'adsorbent préférentiellement certains ions. Ces électrolytes solides constituent une phase conductrice. Les plus nombreux sont les membranes à base de cristaux de sel insoluble dans l'eau. Ces membranes solides peuvent également être des verres ou des céramiques.

En général, la conduction est assurée par un seul type d'ions : l'ion de plus faible charge et de plus petite taille qui peut se mouvoir dans les défauts du réseau. Un cristal de sel insoluble dans l'eau et de faible résistivité peut constituer la membrane d'une électrode spécifique de l'un des deux ions qui composent ce sel à savoir celui qui n'intervient pas dans la conduction, c'est-à-dire qui reste fixe dans le réseau.

Il existe plusieurs grandes familles de membranes conductrices ioniques⁴³ telles que :

- Les membranes à base de sels d'argent insolubles^(44,45,46,47)

Des membranes préparées à partir des pastilles moulées d'halogénure d'argent (AgCl, AgBr, AgI) ont été utilisées avec succès pour le dosage sélectif des ions chlorure, bromure et iodure. Ce sont les ions argent qui sont suffisamment mobiles qui assurent la conduction à travers le milieu solide.

Pour donner des membranes indicatrices des ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} les sulfures des métaux lourds (PbS, CdS et CuS) n'étant pas assez conducteurs ils sont souvent utilisés en mélange avec Ag_2S . Ces membranes sont sensibles aux ions des sels qui les constituent et à toutes les espèces qui donnent avec eux des composés insolubles. Par exemple, la membrane d' Ag_2S répond aux ions Ag^+ , S^{2-} et Hg^{2+} .

De telles membranes ont généralement une conductivité ionique moyenne (de l'ordre de 10^{-5} S.cm⁻¹).

- Les membranes cristallines

L'exemple le plus connu est celui de la membrane utilisée pour la réalisation d'électrodes spécifiques des ions fluorure qui est constituée d'une lamelle d'un monocristal de fluorure de lanthane (LaF_3) dopé au fluorure d'euprotium II (EuF_2). Ce dopage crée des trous dans le réseau fluorure qui permettront une conduction ionique par le transport d'ions F^- . Cette membrane, fixée entre une solution de référence et la solution à doser, répond à des concentrations en ions fluorure comprises entre 1 mol L^{-1} et $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. La sensibilité aux ions fluorure par rapport aux anions usuels est supérieure de plusieurs puissances de dix ; seul l'ion hydroxyde constitue une interférence importante. L'origine de cette interférence est liée entre autre à un échange d'ions entre les OH^- de la solution et les ions fluorure du cristal de fluorure de lanthane car les produits de solubilité des hydroxyde et fluorure de lanthane sont du même ordre de grandeur.

- Les membranes de verre

La plus connue est la membrane de verre sélective au proton (figure 2). Elle constitue le plus répandu des systèmes d'électrodes spécifiques. Ses caractéristiques de sélectivité, sensibilité, reproductibilité et durée de vie sont remarquables.

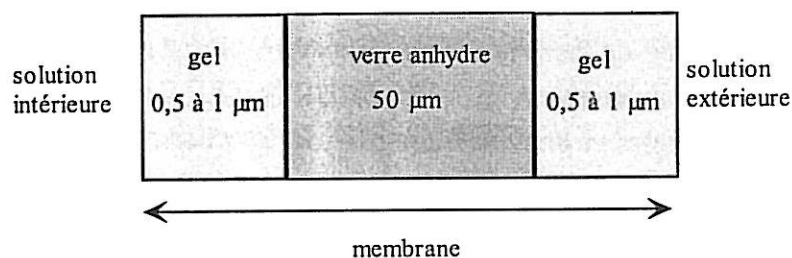


Figure 2 : Représentation schématique d'une membrane de verre

Le cœur de la membrane est constitué de verre et le transport de charge y est assuré par le déplacement des cations constitutifs du verre (Na^+ ou Li^+). Les interactions entre le verre et la solution adjacente se font par l'intermédiaire d'une couche de silicate hydratée de faible épaisseur. Cette couche présente une certaine affinité pour les cations qu'elle peut adsorber dans sa structure (probablement sur des sites anioniques fixes). Ceci entraîne une séparation des charges qui modifie la différence de potentiel (ddp) interfaciale et un potentiel de membrane apparaît. Bien qu'il y ait échange d'ions aux interfaces du verre et des solutions, aucun proton ni autre ion de l'extérieur ne traverse la membrane. Celle-ci représente alors une barrière étanche aux solvants et aux ions, évitant ainsi toute pollution du compartiment de référence.

Il existe également des membranes de verre à base d'oxyde utilisées pour l'élaboration des électrodes sélectives aux ions alcalins, essentiellement au sodium. Cependant, la structure désordonnée de ces verres conduit à une mauvaise sélectivité des électrodes (diffusion des ions interférents à travers le réseau d'oxyde). De plus, la conductivité de ces membranes est très faible ($\sim 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ pour les électrodes à sodium).

- Les membranes céramiques ioniques :

Ce sont des matériaux à base d'oxydes. Les ions peuvent se déplacer à travers des cavités du réseau dont les dimensions peuvent être ajustées à la taille de l'ion analysé. Ainsi, des membranes à structure de type NASICON ont par exemple été mises au point pour l'analyse sélective du sodium⁴⁸. Leurs avantages sont essentiellement l'amélioration de la sélectivité par rapport aux verres et leur faible impédance ce qui permet d'utiliser des pastilles d'épaisseur relativement importante et d'améliorer ainsi leur tenue mécanique. De plus, comme les membranes solides inorganiques sont généralement très résistantes aux agressions physiques, chimiques, thermiques, ces matériaux permettent d'élargir considérablement le champ d'application de telles électrodes.

- *Les membranes organiques-inorganiques*

Une méthode efficace et facile à mettre en œuvre pour la préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques est la méthode SOL-GEL. Cette méthode implique des conditions opératoires simples et pratiques. En effet, les réactions se font à des températures basses (50°C) et les précurseurs moléculaires utilisés pour ce procédé sont purs. Ces précurseurs sont généralement des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$. M est un métal (silicium, titane, aluminium, zirconium et bien d'autres), R est une chaîne alkyle et n correspond à la coordinence du métal. Les précurseurs les plus largement étudiés sont les alcoxydes de silicium⁴⁹.

Par réactions d'hydrolyse (obtention du SOL) et de condensation (formation du GEL), les alcoxydes conduisent à la formation de réseaux tridimensionnels d'oxydes appelé Xérogel. Le matériau inorganique le plus utilisé est le tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$ (TEOS) qui donne naissance à un réseau de formule moyenne SiO_2 . L'incorporation d'éléments organiques lors de la réaction d'hydrolyse permet d'atteindre les structures hybrides organiques-inorganiques, qui peuvent être classées en deux groupes :

- la classe 1 comprend les structures où les composants organiques et inorganiques ne sont pas liés chimiquement ; c'est le réseau inorganique qui encapsule les molécules organiques assurant la cohésion de l'ensemble. Les entités organiques le plus souvent utilisées sont les polymères comme par exemple le polydiméthylsiloxane (PDMS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyvinylacétate (PVAc) ...

- la classe 2 concerne les composés dont les parties organiques et inorganiques sont liées chimiquement. Deux types de précurseurs permettent d'obtenir ces matériaux : les alcoxydes fonctionnalisés de formule générale $R'_xSi(OR)_{4-x}$ (où R' représente le chaînon organique lié au métal) comme le vinyltriméthylsiloxane $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ (VTMOS) et les polymères fonctionnalisés par des groupements trialkoxysilane $-Si(OR)_3$ tel que le polytétraméthylèneoxyde (PTMO).

Des travaux ont été réalisés par Hémerly et coll. sur la synthèse et l'étude de matériaux hybrides sensibles aux ions potassium⁵⁰ à base de polysiloxane et de tétraéthoxysilane.

Pour obtenir des membranes sélectives, une fois le support élaboré, il faut lui incorporer un sel de l'ion à détecter soluble dans la membrane et insoluble dans le milieu de mesure. Ce sel assure la conduction ionique dans la membrane et il est utilisé en présence ou non d'un ionophore qui confère la sélectivité.

III.2. Sites présents dans la membrane

Dans les membranes solides, les sites responsables de la conduction ionique sont fixes dans le réseau membranaire. Certains sites peuvent également être greffés sur un support. Nous développerons le cas des membranes «liquides» ou souples dans lesquelles des sites mobiles sont incorporés. Les espèces incorporées dans le support membranaire peuvent être :

- **un sel de l'ion considéré**, insoluble dans la solution de mesure et soluble dans le milieu membranaire. Dans le cas des membranes sélectives aux tensioactifs tel que l'ion DTA^+ (dodécyltriméthylammonium), du tétraphénylborure de dodécyltriméthylammonium ($\text{DTAB}\Phi_4$) est introduit dans la membrane.

Dans certains cas, en particulier pour la détection d'ions minéraux comme le potassium ou le calcium, un complexant de l'ion considéré est incorporé dans la membrane.

- **un complexant de l'ion considéré** appelé ionophore. Ces molécules sont neutres ou chargés et lipophiles donc solubles dans la membrane et lui confèrent sa sélectivité en se complexant de façon spécifique avec l'analyte en solution. Ce peut être un composé monocyclique comme les éthers couronne ou un composé multicyclique tel qu'un cryptand. La dimension des cycles détermine pour quels ions ces molécules sont sélectives. L'incorporation de la valinomycine (figure 3), antibiotique naturel, dans une électrode à membrane liquide en présence de tétraphénylborure de potassium a conduit à d'excellentes électrodes indicatrices de potassium ayant une sélectivité remarquable envers les autres cations comme le proton ou le sodium.

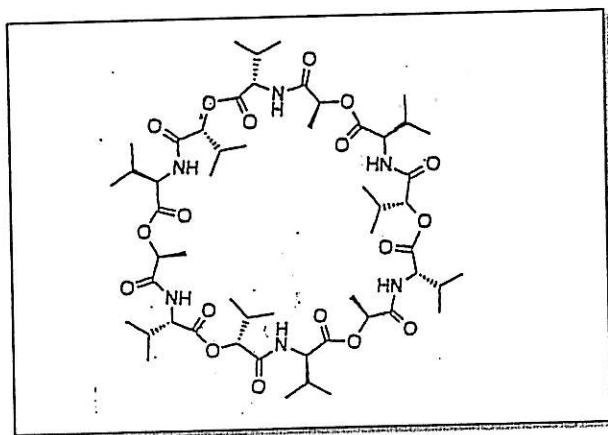


Figure 3 : Représentation schématique de la valinomycine

Une fois le récepteur mis au point, il est nécessaire de lui associer un système de transduction efficace. Ces systèmes sont nombreux et variés, nous décrivons les principaux modes de transduction des capteurs chimiques sachant que le choix du transducteur est fonction des paramètres à mesurer.

IV. LES DIFFÉRENTS MODES DE TRANSDUCTION

Le transducteur est l'élément physique du capteur qui rend compte des modifications physico-chimiques liées à l'analyte à détecter. Il convertit ces grandeurs physico-chimiques en un signal exploitable.

Sur la figure 4, la grandeur physico-chimique objet de la mesure est représentée par m . Le capteur soumis à l'action de cette grandeur présente une caractéristique de nature électrique désignée par s et qui est fonction de m :

$$s = F(m)$$

Pour tout capteur, cette relation est explicitée par un étalonnage : pour un ensemble de valeurs de m connues avec précision, on mesure les valeurs correspondantes de s sont mesurées et la courbe d'étalonnage est tracée (Figure 4a) ; cette dernière, à toutes valeurs mesurées de s , permet d'associer la valeur de m qui la détermine (Figure 4b).

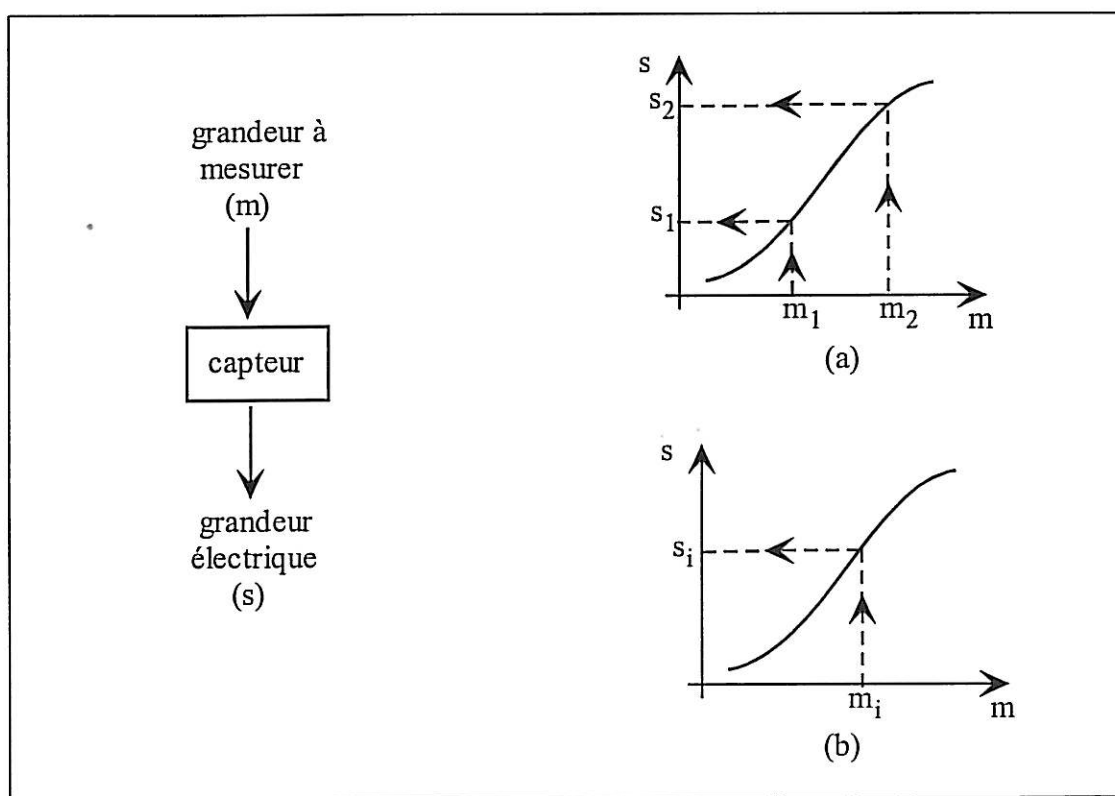


Figure 4 : Courbes d'étalonnage d'un capteur :

- (a) son établissement à partir de valeur connue de m
- (b) son exploitation à partir des valeurs mesurées de la réponse s du capteur.

IV.1. Transduction optique

Les transducteurs optiques mesurent les variations des propriétés optiques d'une couche comme son indice de réfraction et son épaisseur. La grandeur électrique de sortie des capteurs optiques est généralement un courant électrique : c'est donc sa valeur et ses variations qui serviront à spécifier les performances du capteur.

Il existe plusieurs types de capteurs optiques, dont les capteurs extrinsèques et intrinsèques à fibre optique. Dans le premier cas, la fibre sert de véhicule pour la lumière et le transducteur, nommé optode, est généralement placé en bout de la fibre. Dans le second cas, le transducteur est la fibre elle-même. L'espèce à analyser, modifie indirectement la propagation de la lumière dans la fibre. La majeure partie de la lumière se propageant dans une fibre optique reste dans celle-ci. Cependant, une faible fraction du rayonnement (« onde évanescente ») s'échappe et peut réagir avec une très fine couche déposée sur la fibre et absorbant l'espèce analysée. Cette interaction diminue l'intensité lumineuse d'autant plus fortement que la concentration de l'espèce analysée est plus élevée (figure 5).

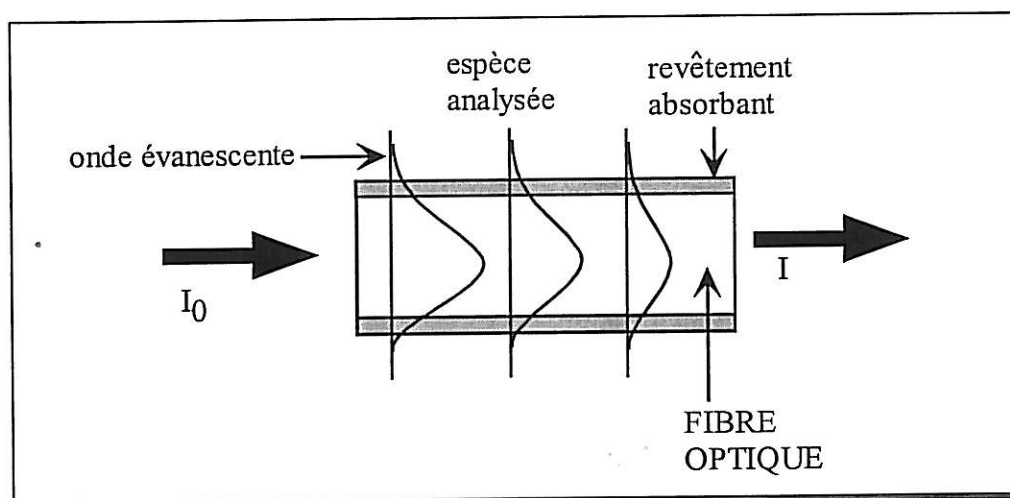


Figure 5 : Schéma de principe d'un capteur à fibre optique

Des capteurs pour le méthane, l'hydrogène ou l'ammoniac ont été proposés avec une sensibilité raisonnable. Par ailleurs, des optodes sensibles aux ions potassium⁵¹ basés sur des échanges K^+/H^+ en présence de valinomycine et d'un chromoionophore neutre à H^+ (l'ETH 5294) ont donné des résultats comparables à ceux obtenus avec des électrodes sélectives à membrane contenant de la valinomycine.

IV.2. Transduction piézoélectrique

Ce système de transduction est basé sur la modification de la propagation d'une onde ultrasonore au sein d'un matériau piézo-électrique. Ce mode de transduction présente de nombreux avantages surtout au niveau du type de grandeurs mesurées car c'est le seul mode

de transduction qui permet de mesurer la masse directement proportionnelle à la quantité de molécules fixées. En ce qui concerne sa sensibilité, elle peut atteindre des valeurs de l'ordre de la dizaine de picogrammes (10^{-11} g).

Le principe physique sur lequel s'appuie ce type de transducteur repose sur les propriétés piézoélectriques de certains matériaux et en particulier le cristal de quartz. Le quartz est principalement utilisé dans les applications capteurs du fait de son inertie vis-à-vis des produits chimiques et de son faible coût.

Le fonctionnement des transducteurs piézo-électriques est basé sur l'effet piézo-électrique inverse. Dans ce cas, une différence de potentiel est appliquée entre les faces du matériau piézo-électrique ce qui fait apparaître des contraintes au sein du matériau qui vont le déformer. En effet, la déformation d'un cristal de quartz dû à l'application d'un champ électrique alternatif au sein de ce cristal se traduit par des vibrations du cristal, on parle d'oscillations, et une onde acoustique est générée au sein du matériau. Ces vibrations peuvent être entretenues en insérant le quartz dans un circuit électronique approprié (oscillateur).

IV.2.1. Dispositif à onde de volume : la microbalance à quartz^{52,53,54,55}

La microbalance à quartz, également appelée QCM (pour Quartz Crystal Microbalance), est un dispositif basé sur la propagation des ondes acoustiques en mode de cisaillement d'épaisseur (TSM pour Thickness Shear Mode) au sein d'une lame de cristal de quartz de coupe AT. Cette coupe est la plus utilisée dans les applications de type capteurs car elle est facile à réaliser et elle est stable vis-à-vis des variations de température dans un domaine de 0 à 55°C.

L'élément sensible d'une microbalance (figure 6) est constitué d'une fine lame de quartz prise en sandwich entre deux électrodes métalliques très fines ($0,1\mu\text{m}$ d'épaisseur) têtes bèches sur chacune des faces.

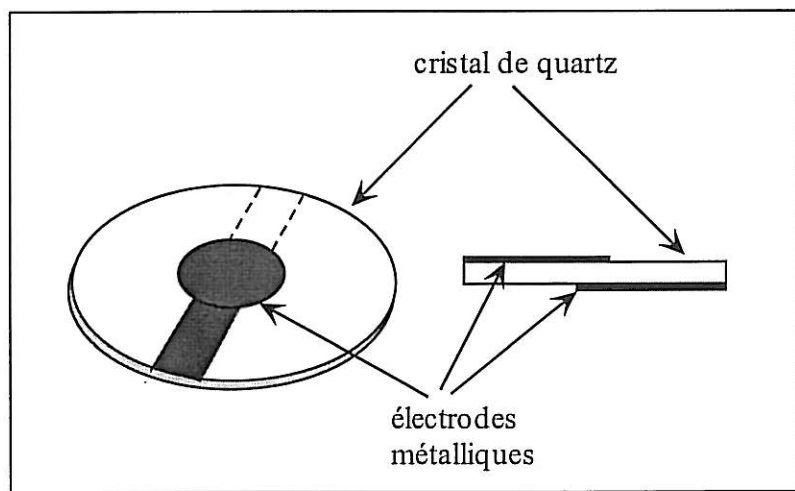


Figure 6 : Représentation schématique d'une microbalance à quartz

Cette lame de quartz est insérée dans un oscillateur, par l'intermédiaire duquel, les électrodes métalliques vont permettre d'établir un champ électrique alternatif au sein du cristal. Le quartz oscille alors à une fréquence proche de la fréquence de résonance du cristal (cette fréquence est fonction de l'épaisseur du cristal).

A l'aide d'un fréquencemètre, les variations de la fréquence d'oscillation du quartz induites par une variation de masse (dépôt ou retrait) à la surface des électrodes sont mesurées, les variations de fréquence étant proportionnelles aux variations de masse.

Sauerbrey⁵⁶ fut le premier à établir en 1959 une équation simple reliant les variations de masse et de fréquence dans l'air.

$$\Delta f_n = -\frac{1}{N\rho} \times \frac{f_n^2}{n} \times \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

avec :

- $N = \frac{v}{2}$ où v est la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore dans le quartz

$$v = 3340 \text{ m.s}^{-1}$$
- f_n est la fréquence de résonance du quartz en Hz (fréquence fondamentale pour $n = 1$ ou fréquence correspondant à l'harmonique pour n différent de 1).
- n est le rang de l'harmonique
- ρ est la masse volumique du quartz : $2,648 \text{ g.cm}^{-3}$
- A est l'aire active du quartz (à savoir la surface des électrodes) en cm^2

L'équation (1) devient :

$$\Delta f_n = -2,26 \cdot 10^{-6} \times \frac{f_n^2}{n} \times \frac{\Delta m}{A} \quad \text{d'où} \quad \Delta f_n = -k \times \frac{\Delta m}{A}$$

avec $k = 2,26 \cdot 10^{-6} \times \frac{f_n^2}{n}$ en $\text{Hz.g}^{-1}.\text{cm}^2$ qui représente le coefficient de sensibilité massique de la microbalance à quartz.

L'équation de Sauerbrey (1) nous permet de constater d'une part, que la fréquence diminue lorsque la masse augmente au niveau de l'électrode et d'autre part, que la sensibilité massique d'une microbalance à quartz augmente avec le carré de la fréquence de résonance du quartz utilisé.

La microbalance est étudiée depuis peu comparativement aux électrodes et aux ISFET. Son association avec les polymères est en plein développement en vue de corrélérer de façon qualitative et quantitative les réponses en fréquence vibrationnelle du quartz au comportement

des membranes polymères lorsqu'elles sont mises au contact de certains composants (ions, molécules organiques). De nombreux résultats ont été obtenus dans le domaine des polymères conducteurs tels que le polypyrrole^{57,58,59,60} ou la polyvinylpyridine dopée à l'osmium⁶¹, de la détection d'antigènes⁶², ou de l'étude du comportement de films polymères lorsque les conditions du milieu changent^{63,64}. Cependant, la détection d'ions en solution reste encore à explorer.

Il existe d'autres dispositifs piézoélectriques tels que les dispositifs à ondes de surface et les dispositifs à ondes de plaque qui diffèrent par la nature de l'onde acoustique générée au sein du cristal. Dans tous les cas, la variation de masse perturbe la propagation de cette onde au sein du cristal et il existe toujours une relation entre la variation de fréquence et la variation de masse.

IV.2.2. Dispositif à ondes acoustique de surface (SAW : Surface Acoustic Wave)

C'est un dispositif qui repose sur la technique des électrodes interdigitées (IDTs : Interdigital Transducers) qui sont représentées sur la figure 7.

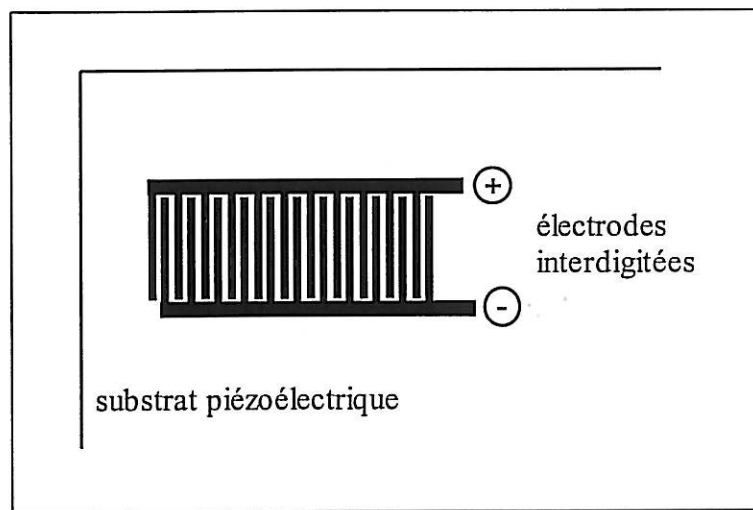


Figure 7 : Exemple de configuration d'électrodes interdigitées

Ce dispositif est basé sur l'étude de la perturbation de la vitesse de propagation d'une onde acoustique (onde de Rayleigh) se propageant entre deux paires d'électrodes interdigitées à la surface d'une plaque de quartz.

La figure 8 représente un dispositif SAW en configuration ligne à retard : deux paires d'électrodes sont disposées en vis-à-vis sur la face active du quartz. Lorsque la couche sensible déposée entre les deux paires d'électrodes s'alourdit (par adsorption d'un gaz par

exemple) la vitesse de propagation de l'onde va décroître proportionnellement à la masse ajoutée.

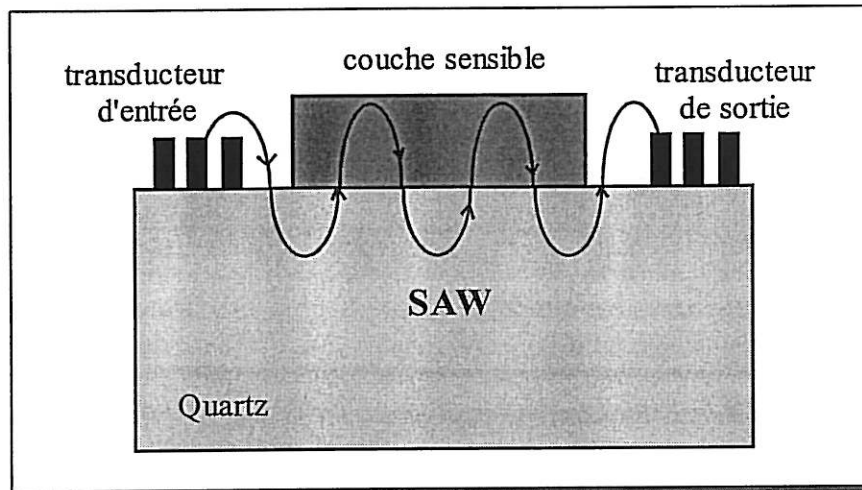


Figure 8 : Représentation schématique d'un dispositif à ondes de surface (SAW)

Ces dispositifs à ondes de Rayleigh ne fonctionnent qu'en milieu gazeux et ne permettent pas de mettre au point des capteurs utilisables en milieu liquide. Pour une utilisation en milieu liquide, un autre type d'onde acoustique de surface peut être utilisé avec un autre matériau piézoélectrique que le cristal de quartz. Il s'agit du dispositif à SH-SAW (pour Shear Horizontally polarized Surface Acoustic Wave) fonctionnant avec des matériaux piézoélectriques à base de tantale de lithium⁶⁵.

IV.2.3. Dispositifs à onde de plaque (APM : Acoustic Plate Mode)

Ce dispositif, représenté de façon schématique sur la figure 9, est constitué d'un quartz servant de guide d'onde et de deux paires d'électrodes interdigitées, l'une servant de générateur et l'autre de collecteur de l'onde acoustique. Les transducteurs interdigités sont déposés sur la face arrière du quartz alors que la zone sensible est localisée sur la face avant du cristal.

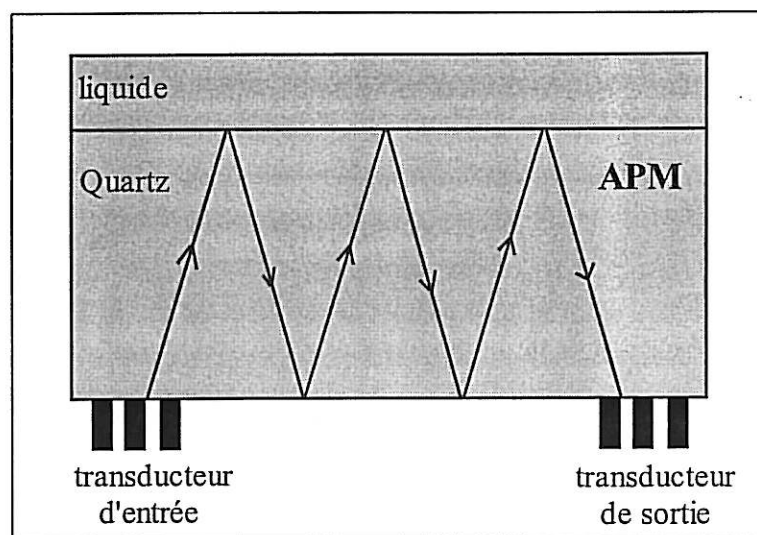


Figure 9 : Représentation schématique d'un dispositif à onde de plaque

Les ondes de plaque se propagent par réflexion sur les parois du substrat piézoélectrique. La superposition de ces ondes donne naissance à une série d'ondes de plaque ayant chacune une fréquence différente.

Ces dispositifs à onde de surface (SAW) et à onde de plaque (APM) sont des transducteurs théoriquement très sensibles cependant peu d'applications de type capteur sont trouvées dans la littérature. De plus, la mise en œuvre de ces dispositifs (électronique associée, électrodes interdigitées) est compliquée et coûteuse et fait appel à des techniques de microtechnologie assez sophistiquées.

IV.3. Transduction électrochimique

Les capteurs électrochimiques sont très développés dans le domaine de l'analyse. L'interaction entre l'analyte à détecter et le récepteur est transmise à la chaîne de mesure sous la forme d'un signal électrique : courant ou tension.

Quelques exemples de modes de transduction électrochimique sont donnés par la suite en se basant sur leur principe de fonctionnement.

IV.3.1. Transducteurs ampérométriques

Le fonctionnement de ces capteurs fait appel au passage d'un courant dans le circuit de mesure. Une différence de potentiel est appliquée entre une électrode de travail et une électrode de référence ; la concentration de l'espèce étudiée est proportionnelle à l'intensité du courant qui circule dans l'électrode de travail.

Parmi les capteurs ampérométriques, les plus connus sont :

- les capteurs rédox qui permettent de mesurer des espèces oxydables ou réductibles en solution.

- les électrodes à gaz : l'électrode la plus utilisée pour la mesure de la quantité d'un gaz dissous dans un liquide est l'électrode à oxygène.

- les électrodes enzymatiques : c'est le cas de la glucose oxydase⁶⁶, enzyme, qui est fixée sur la membrane de l'électrode et permet la mesure de la teneur en glucose. Ces molécules biologiques génèrent ou consomment des espèces électroactives proportionnellement à la concentration de l'analyte à détecter. Ces espèces peuvent réagir (oxydation ou réduction) à la surface de l'électrode ce qui génère un courant.

IV.3.2. Transducteurs conductimétriques

Les capteurs de ce groupe reposent sur les changements de la conductivité électrique d'un film ou d'un matériau, dûs à la présence de l'analyte à détecter. Ce changement de conductivité peut avoir lieu, par exemple, à la suite d'une adsorption de molécules à la surface de la couche sensible.

Pour la mise en œuvre de ces capteurs, une tension ou un courant alternatif est imposé à deux électrodes inattaquables plongeant dans la cellule de mesure ; l'emploi de courant alternatif permet d'éviter une polarisation résultant des réactions aux électrodes. La mesure, soit de l'intensité du courant, la tension étant imposée, soit de la tension, l'intensité étant imposée, permet de déterminer la conductance ou la résistance du milieu étudié.

IV.3.3. Transduction potentiométrique

Parmi les capteurs qui présentent ce mode de transduction les électrodes sélectives aux ions (ISE) constituent la part la plus importante. Ces électrodes sont spécifiques d'un ion donné présent dans la solution en contact avec l'électrode. Un autre système mis au point pour la détection d'ions ou de molécules sont les transistors à effet de champ (ISFET) qui connaissent un essor important et constituent des microcapteurs.

a) Les transistors sélectifs à effet de champ

Ils sont utilisés pour la détection d'ions ou de molécules en milieu aqueux. Le transistor à effet de champ de type MOSFET (pour metal oxyde semiconductor field effect transistor) est un dispositif à semi-conducteur solide qui est fréquemment utilisé dans les ordinateurs et autres circuits électroniques comme commutateur de courant électrique. Un des problèmes qui se pose lors de l'utilisation de ce type de dispositif dans les circuits électroniques résulte de son extrême sensibilité aux impuretés ioniques superficielles.

Au début des années 1970, des scientifiques ont tenté de tirer parti de la sensibilité des MOSFET à ces impuretés (notamment aux ions H^+) en l'appliquant au dosage potentiométrique sélectif de divers ions et molécules. Ces études ont conduit au développement de plusieurs ISFET ^{67,68,69,70,71,72,73,74,75}.

- *Principe de l'ISFET* ⁷⁶

Commençons dans un premier temps par décrire le principe de fonctionnement d'un transistor MOS.

Comme on le voit sur la figure 10, dans un substrat de silicium de dopage P (cas d'un MOS canal N) sont implantées deux zones de dopage N formant la source (S) et le drain (D) et auxquelles sont appliquées des électrodes métalliques. La zone centrale située entre la source et le drain est le canal, une fine couche isolante (SiO_2) surmonte le canal et la métallisation qu'elle porte constitue l'électrode grille qui est l'électrode de contrôle de la conductivité du canal. Lorsqu'une différence de potentiel électrique est appliquée entre la grille et la source, la conductivité électrique du canal est augmentée d'un facteur qui dépend de la valeur de cette différence de potentiel.

Les ISFET (figure 11) ne diffèrent que par le fait que la variation de concentration des ions étudiés est à l'origine de la variation du potentiel de la grille qui contrôle la conductivité du canal. Par ailleurs, dans les ISFET la grille du MOS est recouverte d'une couche isolante par exemple du nitrure de silicium sur laquelle est déposée une membrane chimiquement sensible en contact avec la solution à étudier. L'ISFET est entièrement encapsulé dans un polymère qui isole toutes les connexions électriques de la solution contenant l'analyte à détecter.

Les membranes sont souvent constituées de polymères contenant un ionophore spécifique de l'élément à détecter (K^+ , Ca^{2+} , NO_3^-). La partie réceptrice peut également être une membrane à base de verres spéciaux (K^+ , Na^+) ou encore à base de composés polycristallins (Ag^+ , Br^- , F^-). Ces membranes sont déposées sous forme de couche mince sur le substrat silice du transistor et sont reliées à un circuit électrique par des contacts. En appliquant un potentiel il est possible de suivre le comportement de la couche sensible lorsqu'elle se trouve au contact de la solution contenant l'analyte à détecter.

Le principe de mesure des transistors à effet de champ est équivalent à celui des ISE. Cependant, ils présentent plusieurs avantages par rapport aux électrodes à membrane, notamment leur robustesse, leur petite taille (1 à 2 mm²), leur inertie vis-à-vis d'un environnement agressif, la rapidité de leur réponse et leur faible impédance électrique ($10^4 \Omega$ contre plus de $10^{12} \Omega$ pour les ISE). Tout ceci fait penser que, pour de nombreuses applications, les ISFET sont amenées à tenir une place importante dans le domaine des capteurs. Cependant, des efforts de recherche et de développement sont encore nécessaires mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

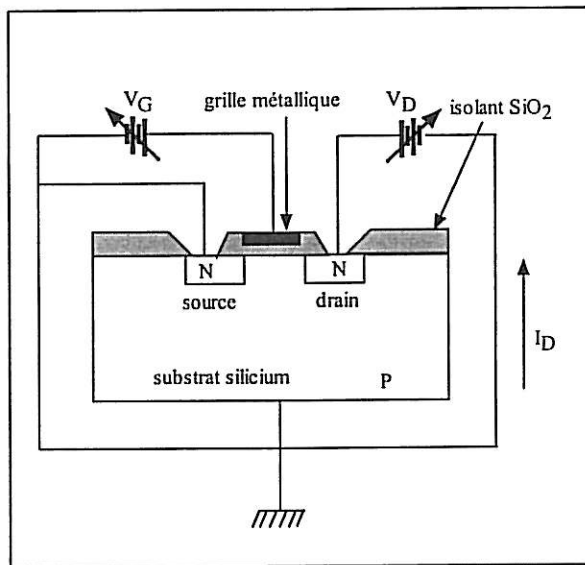


Figure 10 : Schéma du MOSFET

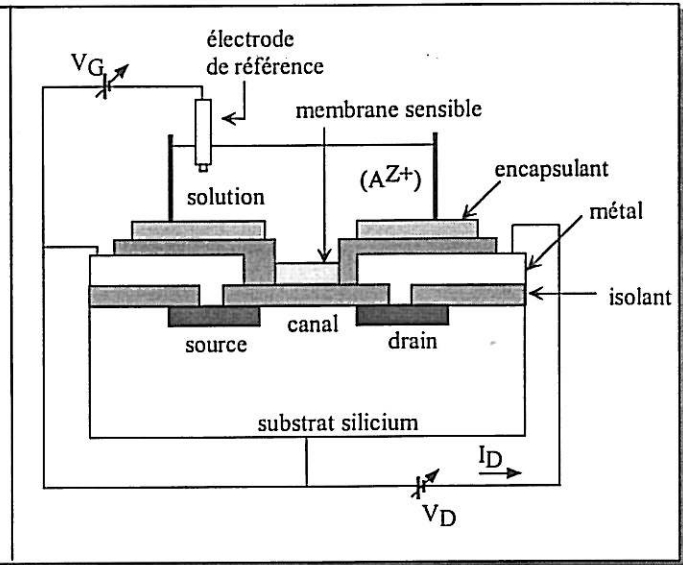


Figure 11 : Schéma de l'ISFET

b) Les électrodes sélectives aux ions (ISE)

- Principe de mesure

L'utilisation de capteurs à transduction potentiométrique repose sur la détermination de la différence de potentiel qui s'établit entre deux solutions électrolytiques de l'ion à détecter (séparées ou non par un élément sensible). L'établissement d'une différence de potentiel à l'interface des deux solutions, se fait par l'intermédiaire d'un décalage de charges ou d'un échange d'ions à ce niveau, entraînant un équilibre thermodynamique dans lequel les potentiels électrochimiques des ions situés de part et d'autre de l'interface sont égaux.

Les potentiels électrochimiques sont définis notamment par l'activité des ions considérés, cette activité restant constante dans l'élément sensible et variable dans la solution de mesure. En développant l'expression donnant les valeurs des potentiels électrochimiques et en reliant la différence de potentiel qui s'établit de part et d'autre de la membrane à l'activité de l'ion considéré dans la solution de mesure, on arrive à l'expression de la différence de potentiel globale mesurée entre les deux extrémités de la chaîne électrochimique :

$$\Delta\Phi = cte + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i \quad \text{Loi de Nernst}$$

où $\Delta\Phi$ représente la différence de potentiel de part et d'autre de la couche sensible.

z_i est la charge de l'ion i considéré,

a_i représente l'activité des ions i dans la solution de mesure par rapport à un système de référence infiniment dilué.

Remarques :

- Dans un milieu donné l'activité est reliée à la concentration par la relation $a = \gamma c$, dans laquelle γ est le coefficient d'activité. Celui-ci dépend de la force ionique I du milieu, c'est-à-dire de la quantité et de la charge des ions présents :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

Il est donc nécessaire de faire en sorte que la force ionique des solutions d'étalonnage et de mesure soit la même afin que le terme γ soit constant. Pour cela, la technique généralement utilisée consiste à ajouter un excès important d'ions indifférents (ou électrolyte support ou sel de fond) dans les solutions de mesure, afin que les variations de concentration mesurées soient toujours négligeables devant la quantité totale d'ions présents.

Toutes les équations thermodynamiques décrivant les phénomènes mis en jeu au cours de la transduction potentiométrique (potentiel de jonction, potentiel de membrane, notion de sélectivité) seront développées dans le chapitre suivant.

La différence de potentiel, $\Delta\Phi$, est une grandeur qui ne se mesure pas directement, en pratique, pour réaliser la mesure de la différence de potentiel de part et d'autre de l'interface, il faut constituer une chaîne électrochimique du type de celle représentée sur la figure 12.

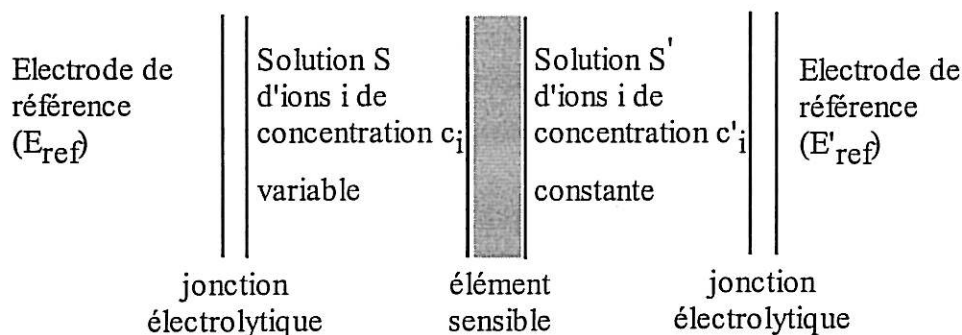


Figure 12 : Chaîne électrochimique pour réaliser une mesure potentiométrique

Des conducteurs électroniques sont introduits dans les solutions en contact avec l'élément sensible. Ces conducteurs sont : l'électrode spécifique (ou électrode de mesure) et l'électrode de référence (électrode dont le potentiel est constant et reproductible quel que soit le milieu dans lequel elle est plongée). La différence de potentiel électrique, ΔE , est alors mesurée aux bornes de ces conducteurs par l'intermédiaire d'un millivoltmètre.

Le dispositif de mesure représentant la chaîne électrochimique décrite plus haut est représenté sur la figure 13.

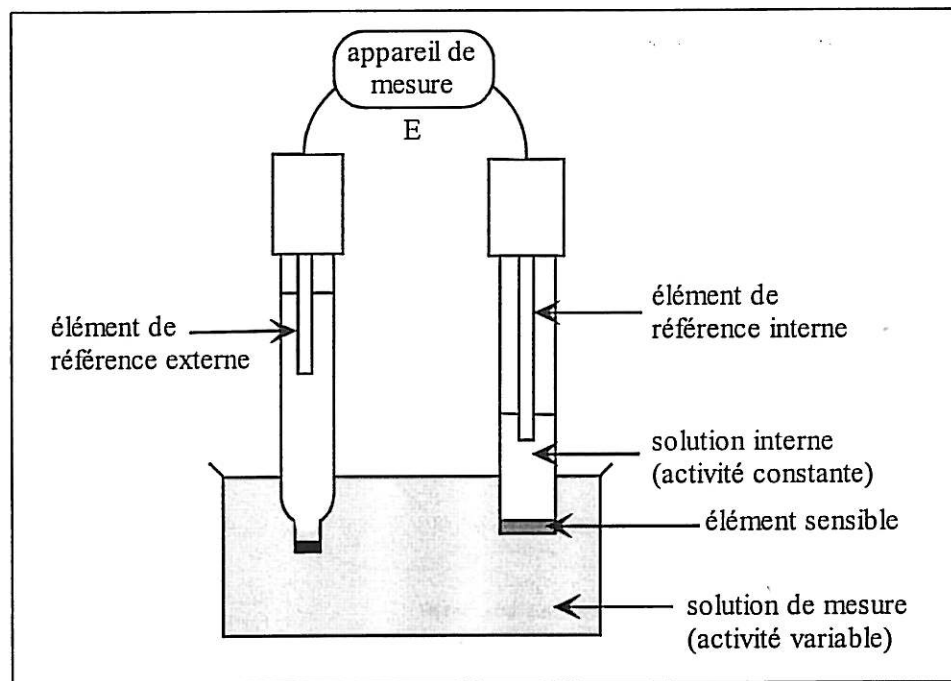


Figure 13 : Dispositif expérimental pour réaliser des mesures potentiométriques

- *Les électrodes indicatrices*

Une électrode indicatrice idéale suit de manière reproductible l'activité de l'analyte à détecter. Bien qu'aucune électrode indicatrice ne soit absolument spécifique, plusieurs électrodes sont produites avec une très bonne sélectivité c'est-à-dire que leur potentiel n'est pas affecté par la présence d'autres ions dans la solution.

De nouveaux types d'électrodes spécifiques à membrane ont été développés dont certaines sont sélectives d'ions tels que les ions fluorure, calcium, nitrate, perchlorate pour lesquels il n'existait pas jusqu'alors d'électrodes spécifiques métalliques. Ces électrodes peuvent grossièrement être divisées en deux groupes : les ISE à membrane solide et celles à membrane liquide qui diffèrent par la nature du récepteur dont nous avons donné les principales caractéristiques dans le paragraphe intitulé support membranaire.

Les électrodes à membrane solide

Les électrodes à membrane solide sont composées soit d'un verre, soit d'un cristal ionique, soit d'un réseau de polymères sur les lesquels sont greffés des sites ioniques.

Quelques types d'électrodes cristallines sont représentés sur la figure 14.

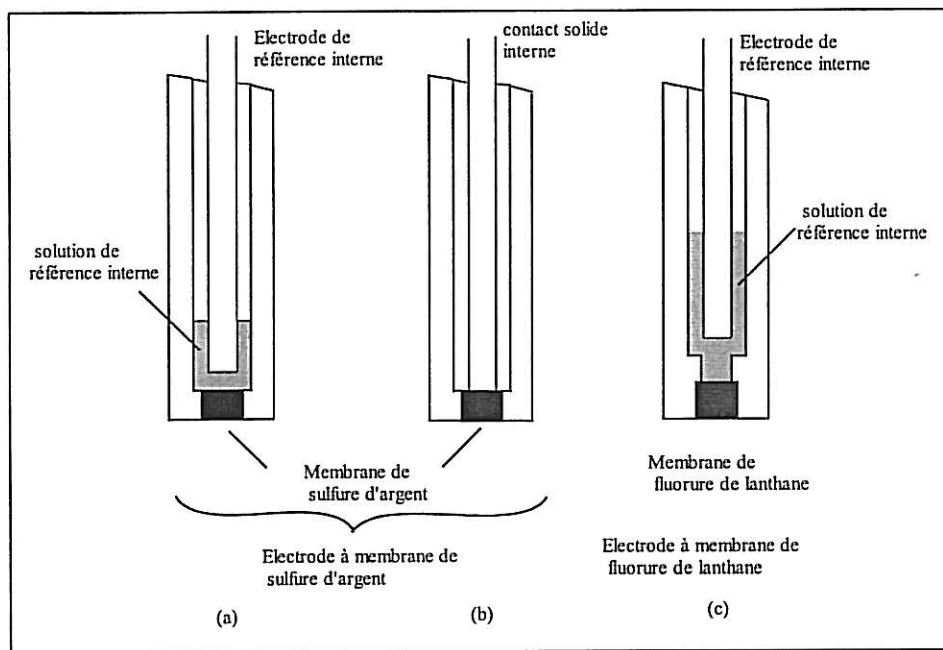


Figure 14 : Types d'électrodes cristallines à membrane sélective.

(a) Electrode à membrane solide indicatrice des ions Ag^+

(b) Electrode à membrane solide à corps solide indicatrice des ions Ag^+ et S^{2-}

(c) Electrode à membrane indicatrice de l'ion fluorure

- Les électrodes à membrane liquide

Ces électrodes utilisent une membrane de type purement liquide (solvant insoluble dans le milieu de mesure, figure 15) ou de type «gel» (polymère gonflé de solvant formant un gel ou un plastisol, figure 16). Le fonctionnement de ces deux types d'électrodes est similaire.

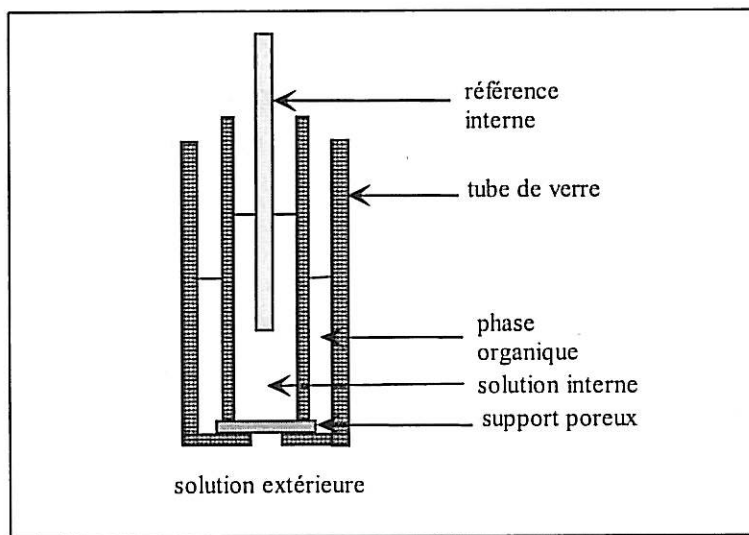


Figure 15 : Électrode à membrane de type purement liquide

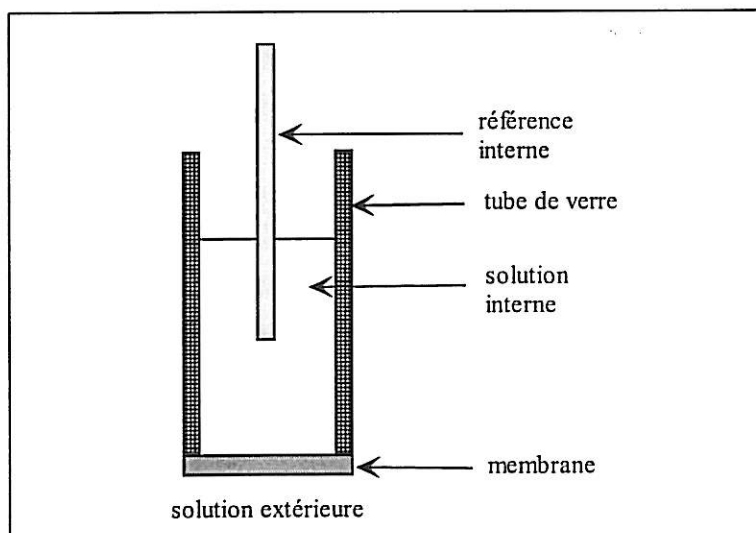


Figure 16 : Électrode à membrane de type «gel»

Il existe de nombreuses applications de ces électrodes pour le dosage d'ions minéraux (K^+ , Ca^{2+} , Na^+) et organiques tels que les tensioactifs cationiques et anioniques.

Les ISE ont fait l'objet de travaux portant notamment sur l'influence de la composition de la membrane sélective et sur les potentiels d'équilibre. Cependant, les équations thermodynamiques utilisées ne peuvent fournir des renseignements sur la nature des processus élémentaires conduisant à l'établissement du potentiel d'équilibre intermembranaire.

Des informations importantes peuvent être obtenues sur le mécanisme des électrodes en étudiant les processus de relaxation du système membrane/solution après l'application d'une perturbation en courant ou en potentiel. L'impédance électrochimique en courant alternatif s'avère être une méthode prometteuse pour l'étude en régime dynamique des ISE est déjà fait l'objet de quelques travaux parus dans la littérature^{77,78,79,80,81,82}.

Plusieurs études ont été réalisées par mesures d'impédance électrochimique pour déterminer les propriétés des électrodes sélectives aux ions calcium à base de membrane PVC avec différents plastifiants et contenant un ionophore spécifique du calcium tel que l'ETH 1001⁸³, l'ETH 129^{84,85}.

De même, les électrodes PVC/ Valynomicine/ K^+ ont fait l'objet de plusieurs travaux pour étudier les propriétés des membranes sélectives^{80,86,87,88}, tels que l'étude des paramètres cinétiques : densités de courant et vitesses des échanges ioniques lorsque la membrane est en contact avec différents cations (K^+ , Na^+ et Li^+) en solution.

Cette méthode a également été utilisée pour étudier l'adsorption d'une protéine la BSA (pour Bovine Serum Albumine) sur une électrode sélective aux ions Ca^{2+} dont l'élément

sensible est une membrane en PVC⁷⁹. Le diagramme d'impédance montre un arc de cercle aux hautes fréquences. Lorsque la protéine s'adsorbe, l'échange ionique à travers la membrane est diminué, le processus d'échange interfacial est lent et l'électrode est partiellement bloquée. Ceci se traduit par l'apparition sur le diagramme d'impédance d'un second arc de cercle.

En effet, les mesures d'impédance peuvent caractériser les propriétés de la surface d'une électrode (ou d'un autre substrat). Dans le cas de biocapteurs, les protéines immobilisées à la surface d'une électrode peuvent faire varier cette propriété. La fixation spécifique, par exemple d'antigènes sur des anticorps immobilisés à la surface d'une électrode va augmenter le caractère bloquant de la couche de protéine et peut être visualisée par la mesure de la capacité interfaciale⁸⁹.

CONCLUSION

Ce premier chapitre avait pour but de présenter la diversité des capteurs chimiques. Ces capteurs, destinés à l'analyse et à la recherche connaissent un essor considérable car ils répondent à un besoin émergeant dans de nombreux domaines d'application : détecter et identifier spécifiquement, en temps réel et de façon simple une molécule ou un ion donné.

Une approche récente consiste à utiliser des réseaux de capteurs, réalisés à partir de techniques propres à la microélectronique. Ce type de dispositif permet, en utilisant plusieurs détecteurs, d'avoir des informations simultanées sur les différents constituants d'un mélange complexe. Ainsi, il existe, dans la littérature, des articles portant sur l'élaboration d'un multicapteur regroupant six ISE pour la détermination de la concentration d'halogènes⁹⁰ (Cl⁻, Br⁻, F⁻) en comparant différentes méthodes de calibration ou encore sur la construction d'un réseau de neuf quartz piézoélectriques chacun étant recouvert d'un élément sensible différent pour l'analyse de vapeurs organiques⁹¹.

Parmi les différents systèmes de transduction et les différents récepteurs présentés nous avons choisi d'utiliser la potentiométrie en association avec une membrane polymère (PVC, polysiloxane), dans laquelle sont incorporés des sites ioniques mobiles en présence ou non d'un ionophore. Puis nous étudierons la membrane par mesures d'impédance électrochimique.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE I

1. G. Asch et collaborateurs, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, 5^{ième} édition, Dunod (1998)
2. G. Marrazza, I. Chianella, M. Mascini, *Analytica Chimica Acta*, **387** (3), 297 (1999)
3. R.H. Sthi, *Biosensors & Bioelectronics*, **9**, 243 (1994)
4. P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed.*, BME-17 (1970)
5. G.C. Fiaccabroni et al., *Sensors and actuators B*, **26-27**, 401 (1995)
6. R. Kakerow et al., *Sensors and actuators A*, **43**, 296 (1994)
- 7 S. Dütsch, H.B. Jenny, K.J. Schlatter, P.M.J. Périsset, G. Wolff, J.T. Clerc, E. Pretsch, W. Simon, *Anal. Chem.*, **57**, 578 (1985)
8. J. Briant, *Phénomènes d'interface-agent de surfaces*, Ed. Technip, IFP (1989)
9. *Actualité chimique*, Ed. Donod, **2-3** (1996)
10. *Parfums, Cosmétiques Actualités*, **128** (1996)
11. *Parfums, Cosmétiques Actualités*, **129** (1996)
12. E. Bakker, P. Bühlmann, and E. Prestsh, *Chem. Rev.*, **97**, 3083 (1997)
13. N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbé and C. Pijolat, *Les capteurs chimiques*, Ed. CMC2, 123 (1998)
14. R.D. Armstrong and G. Horvai, *Electrochim. Acta*, **35**, 1, (1990)
15. Z. Li, X. Li, S. Petrovic and D.J. Harrison, *Anal. Chem.*, **68**, 1717 (1996)
16. R.D. Armstrong and H. Wang, *Electrochim. Acta*, **38**, 2373 (1993)
17. R.D. Armstrong, A.K. Covington and G.P. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 33 (1983)
18. Y. Tsjimura, M. Yokoyama and K. Kimura, *Anal. Chem.*, **67**, 2401 (1995)
19. K. Suzuki, H. Yamada, K. Sato, K. Watanabe, H. Hisamoto, Y. Tobe and K. Kobiro, *Anal. Chem.*, **65**, 3404 (1993)
20. K. Suzuki, K. Sato, H. Hisamoto, D. Siswanta, K. Hayashi, N. Kasahara, K. Watanabe, N. Yamamoto and H. Sasakura, *Anal. Chem.*, **68**, 208 (1996)
21. Y. Tsujimura, M. Yokoyama and K. Kimura, *Anal. Chem.*, **67**, 2401 (1995)
22. A. Ohki, S. Maeda, J.P. Lu and R.A. Bartsch, *Anal. Chem.*, **66**, 1743 (1994)
23. A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska and D. Diamond, *Anal. Chem.*, **64**, 2496 (1992)
24. R.D. Armstrong and H. Ashassi-Sorkhabi, *Electrochim. Acta*, **32**, 135 (1987)
25. H. Tamura, K. Kimura, and T. Shono, *Anal. Chem.*, **54**, 1224 (1982)
26. M. B. Saleh, F. taha, and G. S. Aof, *Electroanalysis*, **7**, 770 (1995)
27. J.R. Allen, T. Cynkowski, J. Desai, and L.G. Bachas, *Electroanalysis*, **4**, 533 (1992)
28. S.M. Tuladhar, G. Williams and C.D. Silva, *Anal. Chem.*, **63**, 2282 (1991)
29. S. Daunert and L. G. Bachas, *Anal. Chem.*, **62**, 1428 (1990)
30. R.D. Armstrong, A.K. Covington and G.P. Evans, *J. Electroanal. Chem.*, **159**, 33 (1983)

31. H. Tamura, K. Kimura and T. Shono, *Anal. Chem.*, **54**, 1224 (1982)
32. V.V. Casofret, M. Erdosy, T.A. Johnson, R.P. Buck, R.B. Ash and M.R. Neuman, *Anal. Chem.*, **67**, 1647 (1995)
33. U. Schaller, E. Bakker and E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **67**, 3123 (1995)
34. R. D. Armstrong and H. Wang, *Electrochim. Acta*, **38**, 2373 (1993)
35. T. Rozatzin, P. Holy, K. Seiler, B. Rusterholz and W. Simon, *Anal. Chem.*, **64**, 2029 (1992)
36. Y. Tsujimura, M. Yokoyama, and K. Kimura, *Anal. Chem.*, **67**, 2401 (1995)
37. J. Pick, K. Toth, E. Pungor, M. Vasak and W. Simon, *Anal. Chem. Acta*, **64**, 477 (1973)
38. P. Aranda, A. Jiménez-Morales, J.C. Galvan, B. Casal and E. Ruiz-Hitzky, *J. Mater. Chem.*, **5**, 817 (1995)
39. P.D. Van Der Wal, M. Sflowronska-Ptasinska, A. Van DenBerg, P. Bergveld, E. J.R. Sudhölter and D. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta*, **231**, 41 (1990)
40. J.R. Haak, P.D. Van Der Wal and D. Reinhoudt, *Sensors and Actuators B*, **8**, 211 (1992)
41. Polymer handbook, ed. J. Brandrup and E.H. Immergut, Wiley, New York, 2nd edition (1975)
42. C. Soulié, J.C. Favier, P. Hémerly and J. Simon, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1271 (1992)
43. J. Korita and K. Stulik, *Ion-selective Electrodes* eds., Cambridge University Press (Cambridge) (1983)
44. R.A. Durst, *Ion Selective Electrode*, (1969)
45. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochimie : principes, méthodes et applications*, Masson (1983)
46. C. Gavach, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **9**, 3395 (1971)
47. N. Jaffrezic, E. Souteyrand, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbé and C. Pijolat, *Les capteurs chimiques*, (1998)
48. A. Caneiro, P. Fabry, H. Khireddine, E. Siebert, *Anal. Chem.*, **63**, 2550 (1991)
49. C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem.*, **18**, 1007 (1994)
50. C. Lière, Thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1996)
51. P. Bühlmann, E. Pretsch and E. Bakker, *Chem. Rev.*, **98**, 1593 (1998)
52. K. Bizet, C. Gabrielli and H. Perrot, *Analisis EurJAC*, **27**, 609 (1999)
53. D. Bouché-Pillon, C. Gabrielli and H. Perrot, *Sensors and Actuators B : Chemical*, **24**, 257 (1995)
54. D.A. Buttry and M.D. Ward, *Chem. Rev.*, **92**, 1355 (1992)
55. M.R. Deakin and D.A. Buttry, *Anal. Chem.*, **61**, 1148A (1989)
56. G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1969)
57. M.M. Ayad, *J. Appl. Polym. Science*, **53**, 1331 (1994)
58. S. Basak, C.S.C. Bose and K. Rajeshwar, *Anal. Chem.*, **64**, 1813 (1992)
59. K. Naoi, M. Lien and W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 440 (1991)
60. K. Naoi, M. Lien and W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **272**, 273 (1989)
61. A.R. Hillman, D.C. Loveday, A. Glidle, J.G. Vos, A.P. Clarke, D. Kelly and S.

- Bruckenstein, *Macromol. Symp.*, **80**, 323, (1994)
62. K. Nakanishi, H. Muguruma and I. Karube, *Anal. Chem.*, **68**, 1695 (1996)
63. K. Wakamatsu, K. Hosoda, H. Mimoto, M. Ohya, Y. Okahata and K. Yasunaga, *Anal. Chem.*, **67**, 3336 (1995)
64. J. Wang, M.D. Ward, R.C. Ebersole and R.P. Foss, *Anal. Chem.*, **65**, 2553 (1993)
65. W. Welsh, C. Klein, M. Von Schickfus, S. Hunklinger, *Anal. Chem.*, **68**, 2000 (1996)
66. R.S. Sethi, *Biosens. Bioelectron.*, **9**, 243 (1994)
67. V. Rocher, N.Jaffrezic-Renault, H. Perrot, Y.Chevalier and P. Le Perchec, *Analytical Chimica Acta*, **256**, 251 (1992)
68. N.Jaffrezic-Renault, J.M. Chovelon, H. Perrot, P. Le Perchec and Y.Chevalier, *Sensors and Actuators*, **5**, 67 (1992)
69. A. Izquierdo and M.D. Luque de Castro, *Electroanalysis*, **7**, 505 (1995)
70. K.Kimura, T. Sunagawa and M. Yokoyama, *Chem.Lett.*, **10**, 967 (1995)
71. D.N. Reinhoudt, J.F.J. Engbersen, Z. Brzozka, H.H. van den Vlekkert, G.W.N. Honig, H.A.J. Holterman and U.H. Verkerk, *Anal.Chem.*, **66**,3618 (1994)
72. H. Gankema, R.J.W. Lugtenberg, J.F.J. Engbersen, D.N. Reinhoudt and Möller, *Adv. Mater.*, **6**, 944 (1994)
73. M. Nishizawa, T. Matsue and I. Uchida, *Anal.Chem.*, **64**, 2642 (1992)
74. K. Kimura, T. Matsuba, Y. Tsujimura and M. Yokoyama, *Anal.Chem.*, **64**, 2508 (1992)
75. A.A. Shul'ga, M. Koudelka-Hep, N.F. de Rooij and L.I. Netchiporouk, *Anal.chem.*, **66**, 205 (1994)
76. H. Perrot, N Jaffrezic-Renault, N.F. De Rooij, H.H. Van Den Vlekkert, *Sensors and Actuators*, **20** 293 (1989)
77. P.D. Van der Wal, E. J.R. Sudhölter, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester and D.N. Reinhoudt, *J. Electroanal. Chem.*, **317**, 153 (1991)
78. S-L. Xie and K. Cammann, *J. Electroanal. Chem.*, **245**, 117 (1988)
79. S-L. Xie and K. Cammann, *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 249 (1987)
80. K. Tóth, E. Gráf, G. Horvai, E. Pungor and R.P. Buck, *Anal. Chem.*, **58**, 2741 (1986)
81. G. Horvai, E. Gráf, K. Tóth, E. Pungor and R.P. Buck, *Anal. Chem.*, **58**, 2735 (1986)
82. A. K. Covington and D-M. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, **341**, 77 (1992)
83. A.K. Covington and D-M. Zhou, *Electrochimica Acta*, **37(15)**, 2691 (1992)
84. R.D. Armstrong and M. Todd, *J. Electroanal. Chem.*, **266**, 175 (1989)
85. R.D. Armstrong and M. Todd, *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 121 (1988)
86. M.L. Iglehart and P. Buck, *Anal. Chem.*, **60**, 290 (1988)
87. T.M. Nahir and R.P. Buck, *Electrochimica Acta*, **38 (18)**, 2691 (1993)
88. G. Horvai, E. Gráf, K. Tóth, E. Pungor and R.P. Buck, *Anal. Chem.*, **58**, 2741 (1986)
89. H. Maupas, A. Soldatkin, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, B. Mandrand, *J. Electroanal. Chem.*, **421**, 165 (1997)
90. M.Baret, P. Fabry, D.L. Massart, C. Menardo and M. Fraysse, *Analisis*, **26**, 267 (1998)
91. W. P. Carey, K. R. Beebe, and B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, **59**, 1529 (1987)

LISTE DES SYMBOLES DU CHAPITRE I

T_v : température de transition vitreuse

ϵ : constante diélectrique

m : grandeur à mesurer

s : signal électrique

I_0 : intensité lumineuse initiale

I : intensité résultante

f_n : fréquence de résonance du quartz correspond à l'harmonique n

n : rang de l'harmonique

ρ : masse volumique du quartz

A : aire active du quartz

k : coefficient de sensibilité massique

$\Delta\Phi$: différence de potentiel intermembranaire

T : température

Z_i : charge de l'ion i

F : nombre de Faraday

a_i : activité de l'ion i

I : force ionique

c_i : concentration de l'ion i

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE I

Figure 1 : Schéma simplifié d'un capteur	5
Figure 2 : Représentation schématique d'une membrane de verre	14
Figure 3 : Représentation schématique de la valinomycine	16
Figure 4 : Courbes d'étalonnage d'un capteur	17
a) son établissement à partir de valeurs connues de m	
b) son exploitation à partir des valeurs mesurées de la réponse s du capteur.	
Figure 5 : Schéma de principe d'un capteur à fibre optique	18
Figure 6 : Représentation schématique d'une microbalance à quartz	19
Figure 7 : Exemple de configuration d'électrodes interdigitées	21
Figure 8 : Représentation schématique d'un dispositif à ondes de surface (SAW)	22
Figure 9 : Représentation schématique d'un dispositif à onde de plaque	23
Figure 10 : Schéma du MOSFET	26
Figure 11 : Schéma de l'ISFET	26
Figure 12 : Chaîne électrochimique pour réaliser une mesure potentiométrique	27
Figure 13 : Dispositif expérimental pour réaliser des mesures potentiométriques	28
Figure 14 : Types d'électrodes cristallines à membrane sélective	29
(a) Electrode à membrane solide indicatrice des ions Ag^+	
(b) Electrode à membrane solide à corps solide indicatrice des ions Ag^+ et S^{2-}	
(c) Electrode à membrane indicatrice de l'ion fluorure	
Figure 15 : Électrode à membrane de type purement liquide	29
Figure 16 : Électrode à membrane de type «gel»	30

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE I

Tableau 1: Quelques exemples d'associations récepteur/transducteur pour capteurs chimiques	7
Tableau 2 : Exemples de plastifiants utilisés dans la préparation d'électrodes à Membrane à base de PVC	10
Tableau 3 : Exemples de constantes diélectriques de quelques membranes constituées de polymères à groupements polaires, comparées à celles observées pour le polydiméthylsiloxane	11

CHAPITRE II
PARTIE THÉORIQUE

CHAPITRE II : PARTIE THÉORIQUE	35
INTRODUCTION	35
I. APPROCHE THERMODYNAMIQUE	35
I.1. Le potentiel de jonction	36
I.1.1. Cas d'un système contenant un seul électrolyte : MX	36
I.1.2. Cas d'un système contenant plusieurs électrolytes	39
I.2. Potentiel intermembranaire	40
I.2.1. Membrane sélective à M^+	41
I.2.2. Membrane non sélective à M^+ : présence de plusieurs cations dans le milieu de mesure. Notion de sélectivité	42
I.3. Modèle du potentiel d'interphase pour une membrane chargée en ionophore et sites ioniques mobiles	47
I.4. Modèle du potentiel d'interphase pour une membrane avec sites ioniques mobiles mais sans ionophore.	57
II. APPROCHE CINÉTIQUE	60
II.1. Présentation du système étudié	60
II.2. Comportement dynamique : Modélisation de l'impédance	64
II.2.1. Cas où la membrane contient un ionophore : Modélisation de l'impédance pour le système PVC/valinomycine/ K^+	64
a) Cas où ML^+ et Y^- limitent le transfert dans la membrane	66
b) Cas où ML^+ et X^- limitent le transfert dans la membrane	71
II.2.2. Cas où la membrane ne contient pas de ionophore : Modélisation de l'impédance pour le système PVC/tensioactif	72
II.2.3. Diagrammes d'impédance simulés	74
CONCLUSION	81
Références du chapitre II	83
Liste des figures du chapitre II	
Liste des symboles du chapitre II	

CHAPITRE II : PARTIE THÉORIQUE

INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, les capteurs chimiques sont nombreux et très diversifiés, d'une part par la nature du récepteur qui constitue l'élément sensible du capteur et, d'autre part, par les différents modes de transduction qui permettent de traduire un signal chimique en un signal électrique exploitable.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude des électrodes à membrane polymère sélectives aux ions (ISE). Ce type d'électrode permet de suivre l'activité de l'analyte ionique à détecter.

Les mécanismes de l'établissement du potentiel intermembranaire sont mal connus particulièrement dans le cas des membranes polymère. Il en résulte que les dysfonctionnements sont généralement mal compris. Dans ce chapitre, nous exposerons, dans un premier temps, les principales relations thermodynamiques à l'origine de l'établissement du potentiel intermembranaire. Puis, dans un deuxième temps, nous proposerons une modélisation basée sur une approche cinétique du même phénomène où les transferts ioniques seront considérés comme limitant la vitesse globale du processus. En effet, si l'approche thermodynamique suffit souvent pour expliquer le fonctionnement des électrodes dont la réponse est nernstienne, l'approche cinétique traduite en terme d'impédance, nous permettra de préciser les causes de dysfonctionnement des électrodes sélectives et nous conduira à proposer des solutions pouvant améliorer leur fonctionnement.

I. APPROCHE THERMODYNAMIQUE

Cette approche repose sur la mesure de la différence de potentiel s'établissant de part et d'autre d'une membrane séparant deux milieux électrolytiques de concentrations ioniques différentes. Afin d'explicitier cette différence de potentiel, nous rappellerons le comportement de deux types d'interfaces :

- **la jonction libre** où les deux milieux conducteurs ioniques sont directement au contact l'un de l'autre. Ce premier cas nous permettra d'introduire la notion de potentiel de jonction.
- **la membrane polymère** où les deux milieux conducteurs ioniques sont séparés par une phase dont les propriétés physico-chimiques sont différentes des deux solutions attenantes, particulièrement en ce qui concerne le transfert des espèces aux interfaces membrane/solution.

I.1. Le potentiel de jonction

Les définitions nécessaires à la compréhension de ce paragraphe sont reportées dans l'annexe 1 intitulée rappels thermodynamiques.

Les expressions permettant d'établir le potentiel de jonction seront d'abord introduites en prenant le cas simple d'un système contenant un seul électrolyte MX. Nous généraliserons ensuite ces équations au cas d'un système contenant plusieurs électrolytes.

I.1.1. Cas d'un système contenant un seul électrolyte : MX

Pour discuter de l'établissement de ce potentiel de jonction, considérons le cas schématisé sur la figure 1. Deux solutions d'électrolyte MX de concentration C_1 et C_2 sont mises en contact avec C_1 supérieure à C_2 . Le phénomène de diffusion concerne le sel MX dans sa globalité. Le sens du transfert se fait du compartiment le plus concentré (1) vers le plus dilué (2). Supposons que chaque ion possède une mobilité différente ce qui est figuré par des flèches de longueurs inégales.

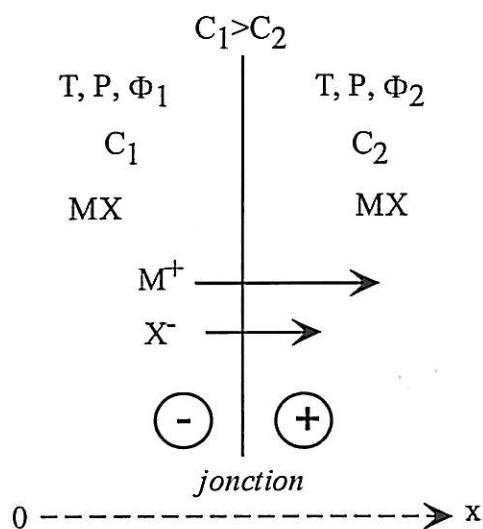


Figure 1 : Modèle de jonction liquide

Dans cette situation de déséquilibre, les espèces ioniques ont tendance à se déplacer à des vitesses différentes. Il en résulte l'apparition d'une différence de potentiel entre les deux phases (potentiel de jonction). Une fois celui-ci établi les deux ions diffusent à la même vitesse (condition d'électroneutralité). Il s'agit d'un phénomène non réversible.

Les espèces ioniques considérées se déplacent sous l'action d'une force thermodynamique X_i . Cette force est liée au gradient de potentiel électrochimique de l'espèce i , $\tilde{\mu}_i$, selon la relation suivante :

$$X_i = -\frac{1}{T} \text{grad } \tilde{\mu}_i \quad T \text{ étant la température} \quad (1)$$

Si on considère un transfert unidirectionnel suivant l'axe Ox, la force, pour chaque ion i, s'exprime de la façon suivante :

$$X_i = -\frac{1}{T} \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} \quad \text{où : } \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \Phi \quad (2)$$

avec :

a_i : activité de l'ion i par rapport à un système de référence infiniment dilué (sans unité).

$$a_i = \gamma_i \frac{C_i}{C_0} \quad \text{où } C_0 = 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ (concentration de référence) et } \gamma_i \text{ coefficient d'activité.}$$

μ_i , potentiel chimique de l'espèce i

μ_i^0 , potentiel chimique standard de l'espèce i (par rapport à un système de référence infiniment dilué)

z_i charge portée par l'ion i

$F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ nombre de Faraday

Φ est le potentiel du milieu considéré

$$\text{d'où} \quad X_i = -\frac{1}{T} \left[\frac{RT}{dx} \frac{d \ln a_i}{dx} + z_i F \frac{d\Phi}{dx} \right]$$

La force X_i engendre un flux de soluté, J_i , du compartiment le plus concentré vers le compartiment le plus dilué.

Le flux est relié à la force X_i par la relation (voir annexe 1):

$$J_i = C_i \omega_i X_i \quad (3)$$

Dans cette relation ω_i représente la mobilité de l'espèce i, et le produit $\omega_i X_i$ sa vitesse.

Ainsi en combinant (1) et (2) à (3), nous avons :

$$J_i = -\frac{1}{T} C_i \omega_i \text{grad } \tilde{\mu}_i = -\frac{1}{T} C_i \omega_i \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} \quad (4)$$

L'électroneutralité est globalement respectée dans chaque phase, il est donc possible d'écrire que la somme totale des flux des ions à travers la jonction est nulle :

$$\sum_i z_i J_i = 0$$

Après avoir défini l'origine de l'établissement du potentiel de jonction, nous allons établir l'expression de cette ddp, en considérant que les solutions sont suffisamment diluées pour pouvoir confondre les nombres qui mesurent activité et concentration nous avons donc :

$$C_M^+ = C_X^- = C \text{ (en mol L}^{-1}\text{) avec } z_M^+ = -z_X^- = 1$$

Le flux de chaque ion peut être écrit :

$$J_{M^+} = -\frac{1}{T} \omega_{M^+} C_{M^+} RT \frac{d \ln C_{M^+}}{dx} - \frac{1}{T} \omega_{M^+} C_{M^+} z_{M^+} F \frac{d\Phi}{dx}$$

$$J_{X^-} = -\frac{1}{T} \omega_{X^-} C_{X^-} RT \frac{d \ln C_{X^-}}{dx} - \frac{1}{T} \omega_{X^-} C_{X^-} z_{X^-} F \frac{d\Phi}{dx}$$

L'électroneutralité implique : $J_{M^+} = J_{X^-}$

et donc
$$\frac{d\Phi}{dx} = \frac{\omega_{X^-} - \omega_{M^+}}{\omega_{X^-} + \omega_{M^+}} \frac{RT}{F} \frac{d \ln C}{dx}$$

L'intégration entre les deux milieux 1 et 2, ($C_1, \Phi_1 ; C_2, \Phi_2$), conduit à :

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \frac{\omega_{X^-} - \omega_{M^+}}{\omega_{X^-} + \omega_{M^+}} \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1}$$

Nous avons également exprimé ce résultat en fonction du nombre de transport, t , des différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Le nombre de transport est la fraction de courant portée par un ion qui peut être relié à la mobilité de cet ion. Ainsi, pour M^+ et X^- les nombres de transport sont :

$$t^- = t_{X^-} = \frac{\omega_{X^-}}{\omega_{X^-} + \omega_{M^+}} \quad t^+ = t_{M^+} = \frac{\omega_{M^+}}{\omega_{X^-} + \omega_{M^+}}$$

Par définition, la somme des nombres de transport est toujours égale à 1.

La différence de potentiel associée au transport de l'électrolyte MX est donc :

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = (t^- - t^+) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} = (1 - 2t^+) \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad (5)$$

Cette relation montre l'influence de la nature des électrolytes sur la valeur du potentiel de jonction. Par exemple, le proton dans une solution aqueuse de HCl possède un nombre de transport de 0,825 ce qui conduit à une très forte variation de $\Delta\Phi$ lors des variations de concentration de l'acide dans l'un des compartiments.

En revanche, si les deux ions ont des mobilités identiques, et donc le même nombre de transport, l'expression de $\Delta\Phi$ montre que cette différence de potentiel devient nulle même s'il existe une différence de concentration entre les deux solutions. Dans ce cas, les ions qui constituent le sel MX sont dits équitransférants.

Remarque : nous verrons plus loin que cette propriété est utilisée pour réaliser des électrodes de référence.

I.1.2. Cas d'un système contenant plusieurs électrolytes

Dans le cas général d'un système comportant plusieurs ions différents, la ddp à l'état stationnaire peut également être calculée.

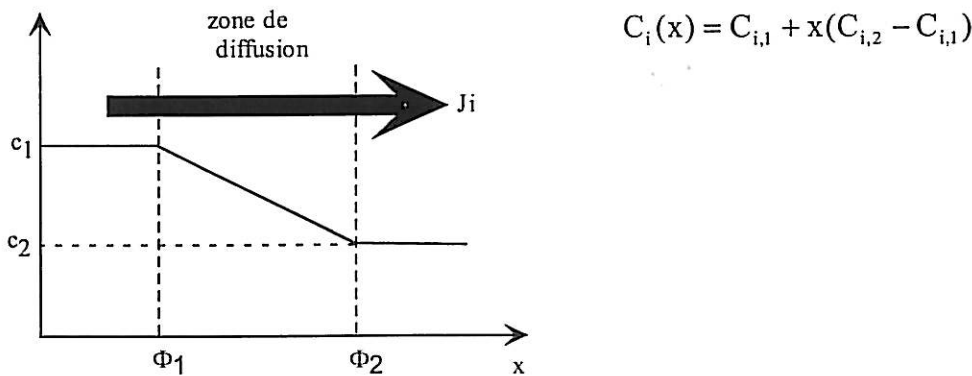
L'électroneutralité $\sum_i z_i J_i = 0$ appliquée à l'expression générale des flux :

$$J_i = -\omega_i R \frac{dC_i}{dx} - \omega_i C_i z_i \frac{F}{T} \frac{d\Phi}{dx}$$

conduit à :
$$-\frac{RT}{F} \sum_i z_i \omega_i \frac{dC_i}{dx} = \frac{d\Phi}{dx} \sum_i C_i \omega_i z_i^2$$

Ainsi,
$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = -\frac{RT}{F} \int_1^2 \frac{\sum_i z_i \omega_i (\frac{dC_i}{dx}) dx}{\sum_i C_i \omega_i z_i^2}$$

Pour intégrer cette dernière équation, pour chaque ion i susceptible de diffuser à travers la jonction, il faut utiliser l'hypothèse de Henderson qui suppose que le profil de concentration dans l'état stationnaire est linéaire:



d'où la relation de HENDERSON :

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i \omega_i z_i (C_{i,2} - C_{i,1})}{\sum_i \omega_i z_i^2 (C_{i,2} - C_{i,1})} \ln \frac{\sum_i \omega_i z_i^2 C_{i,2}}{\sum_i \omega_i z_i^2 C_{i,1}} \tag{6}$$

La jonction libre peut être utilisée pour déterminer les nombres de transport d'ions ou d'amphiphiles pour différents sels. Cette technique a été utilisée pour déterminer la concentration micellaire critique ou cmc (voir annexe 2) de tensioactifs avec des contre-ions différents.

En fixant la concentration en électrolyte dans un des compartiments et en faisant varier la concentration de l'électrolyte considéré dans l'autre, il est possible de réaliser un capteur de n'importe quelle espèce ionique à partir du moment où les nombres de transport des ions qui constituent le sel de l'espèce à détecter sont relativement différents.

La jonction libre permet de créer un capteur ionique.

Bien qu'opérationnelle, cette technique n'est cependant pas parfaitement adaptée pour la réalisation d'électrodes sélectives. Pour cela, il est préférable de matérialiser l'interface pour éviter le mélange des solutions. Ceci est possible en intercalant entre celles-ci une membrane à laquelle seront attribuées des propriétés pour contrôler les mobilités des espèces en présence. Ainsi, il sera possible de rendre la membrane sélective à un ion donné et concevoir une électrode à membrane indicatrice d'ion.

Le fait de modifier la nature de l'interface en intercalant une membrane ne change pas les forces en présence ($\text{grad} \tilde{\mu}_i$) qui sont imposées par le système mais cette modification intervient sur les conditions du transfert interphase. Nous allons, dans le paragraphe suivant, établir la différence de potentiel intermembranaire d'une électrode à membrane sélective indicatrice d'ions.

I.2. Potentiel intermembranaire

Le potentiel intermembranaire est égal à la différence de potentiel qui s'établit entre deux solutions aqueuses électrolytiques séparées par une membrane d'épaisseur d (figure 2). A chacune des solutions est associée un potentiel Φ constant en tout point de la phase (potentiel interne ou de Galvani).

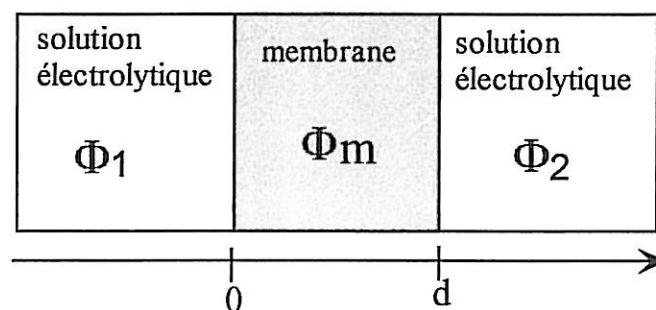


Figure 2 : Schéma d'une membrane d'épaisseur d séparant deux solutions de l'ion à détecter

Les potentiels des différentes phases mises en jeu sont :

- Φ_1 et Φ_2 qui sont respectivement les potentiels des solutions 1 et 2.
- Φ_m qui est le potentiel de membrane : la membrane conductrice n'est pas forcément à l'équilibre, elle n'est donc pas équipotentielle. Les potentiels membranaires suivants peuvent être définis :
 - sur les faces internes de la membrane en $x = 0$, le potentiel est $\Phi_{m,x=0}$, il sera noté Φ_0
 - en $x = d$, le potentiel est $\Phi_{m,x=d}$, il sera noté Φ_d
 - sur les faces externes de la membrane le potentiel est égal au potentiel de la solution au voisinage de la membrane.

Le potentiel intermembranaire s'écrit :

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \underbrace{(\Phi_2 - \Phi_d)}_{\text{potentiel de Donnan 2}} + \underbrace{(\Phi_d - \Phi_0)}_{\text{potentiel de diffusion}} + \underbrace{(\Phi_0 - \Phi_1)}_{\text{potentiel de Donnan 1}} \quad (7)$$

Cette expression met en évidence deux types de potentiel que nous allons traiter séparément : les potentiels de Donnan à chacune des deux interfaces et le potentiel de diffusion dans la membrane. Nous considérerons le cas particulier d'un cation monovalent M^+ ($z_i = +1$). Pour un anion monovalent les équations seront les mêmes au signe près.

I.2.1. Membrane sélective à M^+

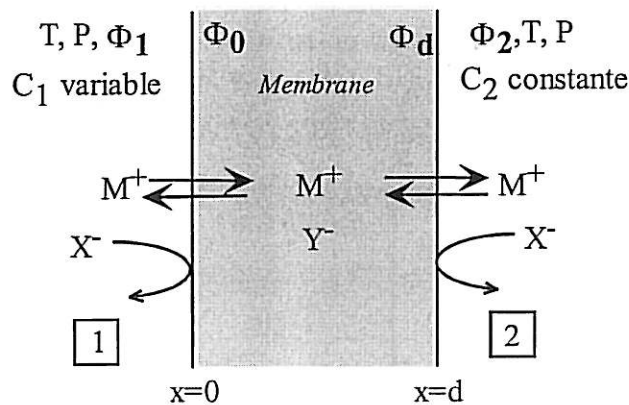


Figure 3 : Représentation schématique des équilibres électrochimiques pour une membrane sélective à M^+

Considérons le cas d'une membrane qui ne permet pas le passage du contre-ion X^- (figure 3). Cela se traduit par une mobilité membranaire nulle ($\omega_{X^-} = 0$). Il en résulte un flux nul de X^- à travers la membrane, $J_{X^-} = 0$.

La condition d'électroneutralité en tout point du système impose que le flux de M^+ soit égal au flux de X^- ce qui entraîne que le flux de M^+ soit également nul. Pour que le flux de M^+ soit nul dans la membrane, alors que sa mobilité ω_{M^+} , est différente de zéro, il faut que le gradient du potentiel électrochimique de M^+ à travers la membrane soit nul. Ceci implique l'égalité des potentiels électrochimiques sur les deux faces de la membrane :

$\tilde{\mu}_{M^+,x=0} = \tilde{\mu}_{M^+,x=d}$ et comme les deux faces de la membrane sont en équilibre avec les deux phases aqueuses adjacentes, alors :

$$\tilde{\mu}_{M^+,x=0} = \tilde{\mu}_{M^+,x=d} = \tilde{\mu}_{M^+,1} = \tilde{\mu}_{M^+,2}$$

L'égalité des potentiels électrochimiques de part et d'autre de la membrane conduit à la relation suivante :

$$\mu_{M^+,2}^\theta + RT \ln a_{M^+,2} + F\Phi_2 = \mu_{M^+,1}^\theta + RT \ln a_{M^+,1} + F\Phi_1$$

$$\text{d'où } \Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \left(\frac{\mu_{M^+,1}^\theta - \mu_{M^+,2}^\theta}{F} \right) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+,1}}{a_{M^+,2}} \quad (8)$$

Si l'activité de l'ion M^+ est constante dans l'une des phases, par exemple dans le compartiment 2, **le potentiel intermembranaire varie linéairement avec le logarithme de l'activité de l'ion** dans l'autre compartiment selon une loi de type nernstien :

$$\Delta\Phi = \Phi_2 - \Phi_1 = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln a_{M^+,1} = \text{cste} + \frac{2,3RT}{F} \log a_{M^+,1} \quad (9)$$

Il est à noter qu'à 298 K, $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$ V ceci correspond à la pente de réponse de l'électrode que nous appellerons pente de Nernst à 298 K.

Remarques :

- Dans le cas d'une électrode parfaitement sélective l'établissement du potentiel de membrane est indépendant des phénomènes qui se déroulent dans la membrane.

I.2.2. Membrane non sélective à M^+ : présence de plusieurs cations dans le milieu de mesure. Notion de sélectivité

Dans le raisonnement précédent, nous avons établi l'expression des potentiels de Donnan pour un des cations présents dans la solution, soit M^+ , cette expression étant la même pour les cations interférents. Le potentiel de diffusion sera exprimé en tenant compte des divers cations présents dans la solution.

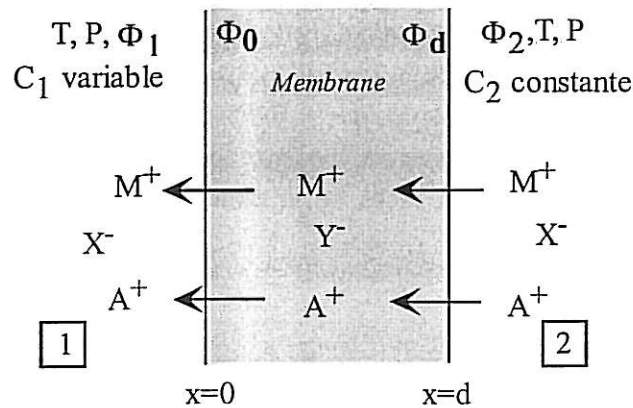


Figure 4 : Diffusion des ions à travers la membrane

Si la membrane est sélective à l'ion M^+ , la présence d'un autre cation A^+ par exemple, dans la solution 1 ne change pas la valeur de la pente dans l'expression du potentiel intermembranaire. Cependant, dans la pratique, les membranes quoique sélectives à un ion i , présentent généralement une affinité plus ou moins grande pour les autres ions.

Nous allons dans un premier temps établir l'expression du potentiel de diffusion ($\Phi_d - \Phi_0$) dans le cas où deux cations seraient présents dans le milieu d'étude.

Considérons une membrane en contact avec deux solutions contenant deux électrolytes MX et AX (figure 4). Dans le cas où cette membrane ne serait pas parfaitement sélective vis-à-vis de M^+ , le calcul du potentiel de diffusion ($\Phi_d - \Phi_0$) tient compte de toutes les espèces en présence et repose sur les hypothèses suivantes :

- l'équilibre électrochimique est établi pour M^+ et A^+ sur les deux faces
- seuls les cations sont susceptibles de transférer à travers la membrane. Les anions assurent l'électroneutralité des phases et ils ne diffusent pas, ce qui entraîne :

$$J_{X^-} = J_{Y^-} = 0$$

Comme pour le cas d'un seul cation présent dans le milieu, la condition d'électroneutralité implique que la somme des flux des ions de même charge soit nulle ce qui donne pour deux cations présents dans le milieu : $J_{M^+} + J_{A^+} = 0$

De même, le flux dépend du gradient de concentration de l'ion i et du gradient de potentiel de phase dans la membrane. Nous supposons que le flux évolue linéairement et que les solutions sont suffisamment diluées pour confondre les nombres qui mesurent l'activité des ions et leur concentration.

L'expression générale du flux pour un ion i est :

$$J_i = -\frac{\omega_{i,m} C_{i,m}}{T} \left[\frac{RTd \ln C_{i,m}}{dx} + \frac{z_i F d \Phi_m}{dx} \right] \tag{10}$$

Le terme $\omega_{i,m}$ correspond à la mobilité de l'ion i au sein de la membrane. En développant l'expression du flux établie pour chacun des ions dans l'expression de la condition d'électroneutralité, nous obtenons :

$$F(\omega_{M^+,m} C_{M^+,m} + \omega_{A^+,m} C_{A^+,m}) \frac{d\Phi_m}{dx} = -RT(\omega_{M^+,m} C_{M^+,m} \frac{d \ln C_{M^+,m}}{dx} + \omega_{A^+,m} C_{A^+,m} \frac{d \ln C_{A^+,m}}{dx})$$

Après simplification, il faut intégrer l'expression suivante sur toute l'épaisseur de la

membrane :

$$\int_{x=0}^{x=d} d\Phi = -\frac{RT}{F} \int_{x=0}^{x=d} \frac{(\omega_{M^+,m} dC_{M^+,m} + \omega_{A^+,m} dC_{A^+,m})}{(\omega_{M^+,m} C_{M^+,m} + \omega_{A^+,m} C_{A^+,m})}$$

Pour calculer cette intégrale, à chaque espèce est attribué un profil de concentration. Nous pouvons supposer, comme l'a fait Henderson, qu'un état stationnaire s'établit pour lequel le gradient de concentration des deux cations est constant à l'intérieur de la membrane.

Soit $C_{i,m} = C_{i,mx=0} + \frac{x}{d}(C_{i,mx=d} - C_{i,mx=0})$ avec x variant de 0 à d

L'expression du potentiel de diffusion est alors égale à :

$$\Phi_d - \Phi_0 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{(\omega_{M^+,m} C_{M^+,mx=d} + \omega_{A^+,m} C_{A^+,mx=d})}{(\omega_{M^+,m} C_{M^+,mx=0} + \omega_{A^+,m} C_{A^+,mx=0})} \quad (11)$$

En généralisant à plusieurs cations capables de diffuser dans la membrane nous avons :

$$\Phi_d - \Phi_0 = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_i \omega_{i,m} C_{i,mx=d}}{\sum_i \omega_{i,m} C_{i,mx=0}} \quad (12)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, le potentiel intermembranaire peut s'exprimer selon la somme des deux potentiels de Donnan 1 et 2 aux interfaces membrane/solution et du potentiel de diffusion à travers la membrane (équation 7).

En regroupant les équations (8) et (12) nous obtenons :

$$\Delta\Phi = \frac{\mu_{M^+,1}^\theta - \mu_{M^+,2}^\theta}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+,1} C_{M^+,mx=d}}{a_{M^+,2} C_{M^+,mx=0}} \frac{\sum_i \omega_{i,m} C_{i,mx=0}}{\sum_i \omega_{i,m} C_{i,mx=d}} \quad (13)$$

- Remarques :

• Dans le cas où un seul sel serait présent dans la membrane, la concentration de A^+ est nulle dans la membrane : l'expression de la ddp intermembranaire est alors égale à celle d'une électrode parfaitement sélective.

$$\Delta\Phi = \frac{\mu_{M^+,1}^\theta - \mu_{M^+,2}^\theta}{F} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{M^+,1}}{a_{M^+,2}}$$

soit $\Delta\Phi = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln a_{M^+,1}$ (14)

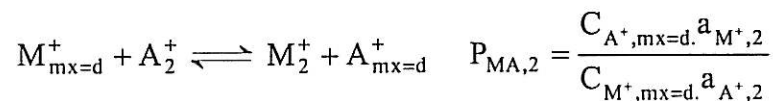
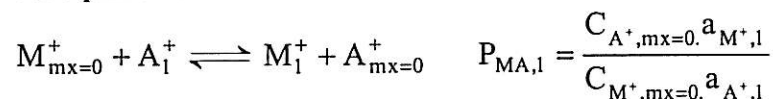
De même, si $\omega_A = 0$, ce qui implique que le flux de l'ion A^+ soit nul, nous retrouvons l'expression (14). La membrane est alors sélective à l'ion M^+ .

Lorsque les flux des ions interférents de même charge ne peuvent être annulés, le potentiel intermembranaire prend en compte les concentrations de tous les cations dans la solution. La sélectivité de la membrane doit alors être caractérisée par rapport à chaque ion.

Notion de sélectivité

Nous allons supposer que les ions M^+ et A^+ sont en interactions avec les mêmes sites anioniques membranaires mais avec des affinités différentes. Ceci peut se traduire sous la forme d'un équilibre de partage.

Soit les deux équilibres suivants et les constantes de partage, $P_{MA,1}$ et $P_{MA,2}$, correspondantes à ces équilibres :



L'expression de la différence de potentiel intermembranaire établie précédemment peut être écrite de façon à faire apparaître les termes qui interviennent dans les constantes de partage :

$$\Delta\Phi = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{a_{M^+,1}}{C_{M^+,mx=0}} \left(C_{M^+,mx=0} + \frac{\omega_{A^+}}{\omega_{M^+}} C_{A^+,mx=0} \right)}{\frac{a_{M^+,2}}{C_{M^+,mx=d}} \left(C_{M^+,mx=d} + \frac{\omega_{A^+}}{\omega_{M^+}} C_{A^+,mx=d} \right)}$$

En introduisant dans cette expression les constantes de partage P_{MA} , nous avons :

$$\Delta\Phi = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\left[a_{M^+,1} + \frac{\omega_{A^+}}{\omega_{M^+}} P_{MA,1} \cdot a_{A,1} \right]}{\left[a_{M^+,2} + \frac{\omega_{A^+}}{\omega_{M^+}} P_{MA,2} \cdot a_{A,2} \right]}$$

Dans le cas particulier où l'ion A^+ est absent du compartiment de référence (2), ($a_{A,2} = 0$), l'expression trouvée est du même type que celle proposée par Eisenman-Nicolisky pour décrire la notion de sélectivité dans les électrodes sélectives :

$$\Delta\Phi = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln \left[a_{M^+,1} + \frac{\omega_{A^+}}{\omega_{M^+}} P_{MA,1} \cdot a_{A^+,1} \right] \quad (15)$$

La constante de sélectivité est égale au produit du rapport des mobilités des ions dans la membrane et de la constante de partage des ions spécifiques entre la solution étudiée et la membrane :

$$S_{MA} = \frac{\omega_{A^+}}{\omega_{M^+}} P_{MA} \quad \text{soit} \quad \Delta\Phi = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln [a_{M^+,1} + S_{MA} a_{A^+,1}]$$

Si la membrane est sélective à M^+ alors $\omega_{A^+} = 0$ et $\Delta\Phi$ suit la loi de Nernst.

Cette approche thermodynamique classique, nous a permis d'établir l'expression du potentiel intermembranaire des électrodes à membrane sélectives ou non de l'analyte à détecter. Nous allons, dans ce qui suit, appliquer ces équations au cas particulier des électrodes à membrane plastisol et donner les limites de leur domaine d'application.

I.3. Modèle du potentiel d'interphase pour une membrane chargée en ionophore et sites ioniques mobiles

Pour aborder le comportement des membranes que nous utilisons dans cette étude, contenant un ionophore et des sites ioniques mobiles, nous allons utiliser et contribuer à développer un modèle de potentiel de phase «Phase Boundary Potential Model» présenté depuis peu dans la littérature^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11}.

Dans le cas des membranes sensibles aux cations M^+ , au moment de leur fabrication, nous ajoutons au polymère qui les constitue un plastifiant, un sel MY de concentration C_Y (sites anioniques), insoluble dans les solutions extérieures avec M identique à l'analyte à détecter et un ionophore neutre L , de concentration C_L . Cet ionophore, associé à M^+ , facilite son transfert dans la membrane et la sélectivité par l'intermédiaire du complexe spécifique ML^+ , de concentration C_{ML} . En effet, quand un cation pénètre dans la membrane, il est complexé par l'ionophore L et conduit à l'équilibre :



dont la constante de complexation β est égale à :

$$\beta = \frac{\{C_{ML}\}}{\{C_M\}\{C_L\}} \quad \text{où } \{C_{ML}\} \text{ représente le nombre qui mesure la concentration}$$

Pour plus de commodité, dans la suite, nous enlèverons les parenthèses tout en gardant à l'esprit que les concentrations représentent des activités.

La concentration totale du ionophore, C_{L_t} , se répartit entre les espèces L et ML^+ , la conservation de la matière entraîne donc :

$$C_{L_t} = C_L + C_{ML} \quad (17)$$

L'électroneutralité locale dans la solution et dans la membrane impose :

$$C_{M_s} - C_{X_s} - C_{Y_s} = 0 \quad \text{où l'indice } s \text{ indique les concentrations en solution} \quad (18)$$

$$\text{et } C_M + C_{ML} - C_Y - C_X = 0 \quad (19)$$

A l'équilibre thermodynamique, il y a égalité des potentiels électrochimiques des espèces M et X dans les deux phases.

En supposant que les sels sont dissociés, les constantes d'équilibre K_{MX} et K_{MY} , qui traduisent le partage des sels MX et MY entre la solution et la membrane se définissent comme suit :

$$K_{MX}^2 = K_M K_X = \frac{C_M C_X}{C_{M_s} C_{X_s}} \quad (20)$$

$$K_{MY}^2 = K_M K_Y = \frac{C_M C_Y}{C_{M_s} C_{Y_s}} \quad (21)$$

En principe $C_{Y_s} = 0$ car le site anionique Y^- est insoluble dans les solutions extérieures, cependant nous le conservons pour le moment dans les calculs car il peut être responsable d'une «défaillance» de la membrane.

A partir des équations (16) et (17) les concentrations en L et ML peuvent être calculées dans la membrane :

$$C_L = \frac{C_{L_i}}{1 + \beta C_M} \quad (22)$$

$$\text{et } C_{ML} = \frac{\beta C_M C_{L_i}}{1 + \beta C_M} \quad (23)$$

A partir des équations (20) et (21) les concentrations en X et Y peuvent également être calculées dans la membrane :

$$C_X = \frac{K_{MX}^2 C_{M_s} C_{X_s}}{C_M} \quad (24)$$

$$C_Y = \frac{K_{MY}^2 C_{M_s} C_{Y_s}}{C_M} \quad (25)$$

En portant ces quantités dans la relation d'électroneutralité dans la membrane, nous obtenons une équation du quatrième degré en C_M . Pour simplifier la résolution de ce problème, nous considérons deux cas limites :

- le premier pour les fortes concentrations de MX : nous supposons que MY reste dans la membrane et que l'anion X^- peut entrer dans la membrane.
- le deuxième pour les faibles concentrations de MX : nous supposons que MY fuit de la membrane vers la solution et que l'anion X^- n'entre pas dans la membrane.

Remarque :

- En présence d'un ionophore nous parlons de transfert ionique facilité ou assisté¹².
- En l'absence de ionophore, le rapport de partage de M est égal à : $K_M = \frac{C_M}{C_{M_s}}$

En présence d'un ionophore L, les ions M^+ se retrouvent présents sous deux formes ; M^+ libres et M^+ complexés avec l'ionophore. Dans ce cas, c'est le rapport de partage total de M (d_M) qui est considéré et qui s'écrit :

$$d_M = \frac{C_M + C_{ML}}{C_{Ms}} = \frac{C_{ML}}{C_{Ms}} + K_M$$

$$\text{soit } d_M = \frac{C_{ML}}{C_M} \frac{C_M}{C_{Ms}} + K_M$$

$$\Leftrightarrow d_M = (1 + \beta C_{Lt}) K_M$$

donc le transfert ionique est assisté quand $\beta C_{Lt} > 1$.

$$\text{D'après l'équation (15), } \Delta\Phi = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln[a_{M,1} + \frac{\omega_A}{\omega_M} \frac{K_A}{K_M} a_{A,1}] \text{ car } P_{MA,1} = \frac{K_A}{K_M}$$

$$\text{Ainsi, quand } K_M \text{ est remplacé par } d_M, \Delta\Phi = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln[a_{M,1} + \frac{\omega_A}{\omega_M} \frac{K_A}{d_M} a_{A,1}]. \text{ Or, si le}$$

transfert de M est assisté par le ionophore $\frac{K_A}{d_M} \ll 1$, nous retrouvons la loi de Nernst pour

M^+ .

- 1^{er} cas limite : fortes concentrations de MX

MY ne se partage pas entre la membrane et la solution, alors $C_{Ys} = 0$ et la concentration de Y dans la membrane est alors égale à la concentration initiale notée C_{Ym} . L'électroneutralité dans la membrane conduit à :

$$C_M + \frac{\beta C_M C_{Lt}}{1 + \beta C_M} - C_{Ym} - \frac{K_{MX}^2 C_{Ms} C_{Xs}}{C_M} = 0 \quad (26)$$

dans ce cas $C_{Ms} = C_{Xs} = C_{MXs}$ (électroneutralité dans la solution), la concentration de M^+ dans la membrane est donnée par la solution de l'équation du troisième degré suivante :

$$\beta C_M^3 + (1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Ym}) C_M^2 - (C_{Ym} + \beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2) C_M - K_{MX}^2 C_{MXs}^2 = 0 \quad (27)$$

Pour calculer la variation de potentiel avec la concentration de l'analyte nous considérons l'expression suivante :

$$\Delta\Phi = \text{cste} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{M,sol}}{C_{M,mb}} \text{ où } C_{M,mb} \text{ est la concentration totale de M } (C_{M,mb} = C_M + C_{ML}).$$

Si $C_{M,mb} = \text{cste}$ nous aurons une pente nernstienne pour la réponse potentiométrique.

Si $C_{M,mb} = C_{M_i}^n$ nous aurons une pente $(1 - n) \frac{RT}{F}$

1) Lorsque C_{MXs} est dans les plus basses valeurs des fortes concentrations :

$C_{Y_m} \gg \beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2$, l'équation (27) devient équivalente à :

$$\beta C_M^2 + (1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m}) C_M - C_{Y_m} = 0 \quad (28)$$

alors C_M prend une valeur constante et égale à :

$$C_M = \frac{1}{2\beta} \left[- (1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m}) + \sqrt{(1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m})^2 + 4\beta C_{Y_m}} \right] = \text{cste} \quad (29)$$

Si $(1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m})^2 \gg 4\beta C_{Y_m}$, alors

$$C_M = \frac{1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m}}{2\beta} \left[-1 + \left(1 + \frac{2\beta C_{Y_m}}{(1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m})^2} \right) \right] \quad (30)$$

$$C_M = \frac{C_{Y_m}}{1 + \beta(C_{Lt} - C_{Y_m})} \quad (31)$$

Si $\beta C_{Lt} \gg 1$ (transfert assisté),

$$C_M = \frac{1}{\beta \left(\frac{C_{Lt}}{C_{Y_m}} - 1 \right)} \quad (32)$$

alors d'après l'équation (20) $C_X = K_{MX}^2 \frac{C_{MXs}^2}{C_M}$, et d'après l'équation (23), $C_{ML} = C_{Y_m}$

2) Lorsque C_{MXs} est dans les plus fortes valeurs de la concentration :

le deuxième et le troisième terme de l'équation (26) sont négligeables et alors :

$$C_M = K_{MX} C_{MXs}, \text{ dans ces conditions, } C_X = K_{MX} C_{MXs} \text{ et } C_{ML} = C_{Lt}$$

3) Entre les deux limites :

lorsque C_{Ms} est relativement important alors que C_M est plus faible, l'équation (27) devient équivalente à :

$$(1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m}) C_M^2 - (C_{Y_m} + \beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2) C_M - K_{MX}^2 C_{MXs}^2 = 0 \quad (33)$$

$$C_M = \frac{C_{Y_m} + \beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2 \pm \sqrt{(C_{Y_m} + \beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2)^2 + 4K_{MX}^2 C_{MXs}^2 (1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m})}}{2(1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Y_m})} \quad (34)$$

si $\beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2 > C_{Y_m}$

$$C_M = \frac{\beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2 \pm \sqrt{(\beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2)^2 + 4K_{MX}^2 C_{MXs}^2 (1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Ym})}}{2(1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Ym})} \quad (35)$$

$$C_M = \frac{\beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2}{2(1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Ym})} \left[1 \pm \left(1 + \frac{2(1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Ym})}{\beta^2 K_{MX}^2 C_{MXs}^2} \right) \right] \quad (36)$$

$$\text{si } C_{Lt} > C_{Ym} - \frac{1}{\beta} \quad \text{alors } C_M = \frac{\beta K_{MX}^2 C_{MXs}^2}{1 + \beta C_{Lt} - \beta C_{Ym}} \quad (37)$$

Ainsi, dans le domaine des faibles concentrations en C_{M_i} , $C_{M,mb} + C_{ML} \approx C_{ML}$ est constante et la membrane conduit à une réponse nernstienne de l'électrode.

Dans le domaine des fortes concentrations en C_{M_i} , l'électrode répond avec une courbe d'étalonnage de pente -59mV/u.log car d'après l'équation (37) $C_M = kC_{M_i}^2$ d'où une pente de $(1-2)\frac{RT}{F} = -59\text{mV/u.log}$.

Entre ces deux domaines, le potentiel est indépendant de la concentration de l'analyte. La concentration à partir de laquelle cette indépendance apparaît donne la limite supérieure de l'utilisation de la membrane. Le tracé des concentrations de X^- dans la membrane en fonction de C_{MX} , montre que cette limite apparaît quand X^- est à une concentration pratiquement égale à M^+ dans la membrane alors que cette concentration en X^- dans la membrane est beaucoup plus faible dans le domaine nernstien. Cette cassure est appelée «co-ion interference» ou «Donnan failure» car la membrane n'est plus sélective à M^+ puisque X^- peut entrer en quantité trop importante dans la membrane (voir figure7).

- 2^{ème} cas limite : faibles concentrations en MX

Dans ce cas, d'une part, malgré son hydrophobicité MY peut fuir dans la solution ($C_{Ys} \neq 0$) en quantité détectable aux faibles concentrations de C_{MX} , et, d'autre part, l'anion n'entre pas dans la membrane ($C_X = 0$).

L'électroneutralité dans la solution conduit à :

$$C_{Ms} - C_{Xs} - C_{Ys} = 0 \quad (38)$$

$$\text{avec } C_{Xs} = C_{MXs} \quad (39)$$

$$\text{d'où } C_{Ys} = C_{Ms} - C_{MXs} \quad (40)$$

$$\text{Comme, } C_Y = K_Y C_{Ys} = K_Y (C_{M_i} - C_{MX_i}) \quad (41)$$

L'électroneutralité dans la membrane conduit à :

$$C_M + C_{ML} - C_Y = 0 \quad (42)$$

$$\Rightarrow C_M + \frac{\beta C_M C_{Ll}}{1 + \beta C_M} - K_Y \left(\frac{C_M}{K_M} - C_{MXs} \right) = 0 \quad (43)$$

Par conséquent, la concentration de M^+ dans la membrane est donnée par la solution de l'équation du deuxième degré suivante :

$$\beta C_M^2 \left(1 - \frac{K_Y}{K_M} \right) + C_M \left(1 + \beta C_{Ll} - \frac{K_Y}{K_M} + \beta K_Y C_{MXs} \right) + K_Y C_{MXs} = 0 \quad (44)$$

dont la solution s'écrit :

$$C_M = \frac{- \left(1 + \beta C_{Ll} - \frac{K_Y}{K_M} + \beta K_Y C_{MXs} \right) \pm \sqrt{\left(1 + \beta C_{Ll} - \frac{K_Y}{K_M} + \beta K_Y C_{MXs} \right)^2 - 4\beta \left(1 - \frac{K_Y}{K_M} \right) K_Y C_{MXs}}}{2\beta \left(1 - \frac{K_Y}{K_M} \right)}$$

Si K_Y est très grande (fuites faibles) alors :

$$C_M = \frac{- \frac{K_Y}{K_M} + \beta K_Y C_{MXs} \pm \left(\frac{K_Y}{K_M} + \beta K_Y C_{MXs} \right)}{2\beta \frac{K_Y}{K_M}} \quad (45)$$

$$d'où C_M = K_M C_{MXs} \quad (46)$$

la concentration du complexe ML dans la membrane est alors égale à :

$$C_{ML} = \frac{\beta C_M C_{Ll}}{1 + \beta C_M} = \frac{\beta K_M C_{MXs} C_{Ll}}{1 + \beta K_M C_{MXs}} \quad (47)$$

or, aux faibles concentrations en MX, $1 \gg \beta K_M C_{MXs}$ d'où :

$$C_{ML} = \beta K_M C_{Ll} C_{MXs}, \text{ la concentration en ML est proportionnelle à } C_{MXs}.$$

Le potentiel mesuré prend alors la forme d'un palier indépendant de la concentration en MX. Ceci impose la limite inférieure à la gamme de détection de l'électrode sélective aux ions M^+ .

Par conséquent, la «fenêtre de concentration» utile est donnée par les rapports de partage des ions et l'électroneutralité dans la membrane et la solution. Le transfert ionique de chaque espèce dépend de l'hydrophilicité des ions de la phase aqueuse qui les empêche de rentrer dans la membrane et de l'hydrophobicité des ions de la phase organique qui les empêche de sortir de la membrane.

Dans ce cas, exprimons les limites inférieure et supérieure.

- la limite supérieure du comportement nernstien est imposée par la pénétration massive des anions dans la membrane qui intervient pour $C_X = C_{ML} = C_{Y_m}$ (voir figure 7).

$$\text{avec } C_X = K_{MX}^2 \frac{C_{MX_s}^2}{C_M}, \quad (48)$$

$$\text{et } C_M = \frac{1}{\beta \left(\frac{C_{Lt}}{C_{Y_m}} - 1 \right)} \quad (49)$$

$$\text{D'où } K_{MX}^2 C_{MX_s}^2 \beta \left(\frac{C_{Lt}}{C_{Y_m}} - 1 \right) = C_{Y_m} \quad (50)$$

$$\text{soit } (C_{MX_s})_{sup.} = \frac{C_{Y_m}}{K_{MX} \sqrt{\beta(C_{Lt} - C_{Y_m})}} \quad (51)$$

- la limite inférieure est imposée par la fuite de MY vers la solution. Ce qui entraîne que $C_{ML} = C_{Y_m}$ avec $C_{ML} = \beta K_M C_{Lt} C_{MX_s}$,

$$\text{D'où } \beta K_M C_{Lt} C_{MX_s} = C_{Y_m} \quad (52)$$

$$\text{soit } (C_{MX_s})_{inf.} = \frac{C_{Y_m}}{\beta K_M C_{Lt}} \quad (53)$$

Remarque : Le nombre de décades de concentration détectable à l'aide de cette électrode est donc égal à :

$$\log \frac{(C_{MX_s})_{sup.}}{(C_{MX_s})_{inf.}} = \log \frac{C_{Y_m}}{K_{MX} \sqrt{\beta(C_{Lt} - C_{Y_m})}} \frac{\beta K_M C_{Lt}}{C_{Y_m}} = \log K_M \sqrt{\frac{\beta C_{Lt}}{K_{MX}^2 \left(1 - \frac{C_{Y_m}}{C_{Lt}}\right)}} \quad (54)$$

La figure 5 résume les comportements asymptotiques des 1^{er} et 2^{ème} cas limite ainsi que la définition de la «fenêtre de concentrations» $((C_{MX_s})_{inf.}, (C_{MX_s})_{sup.})$ détectable

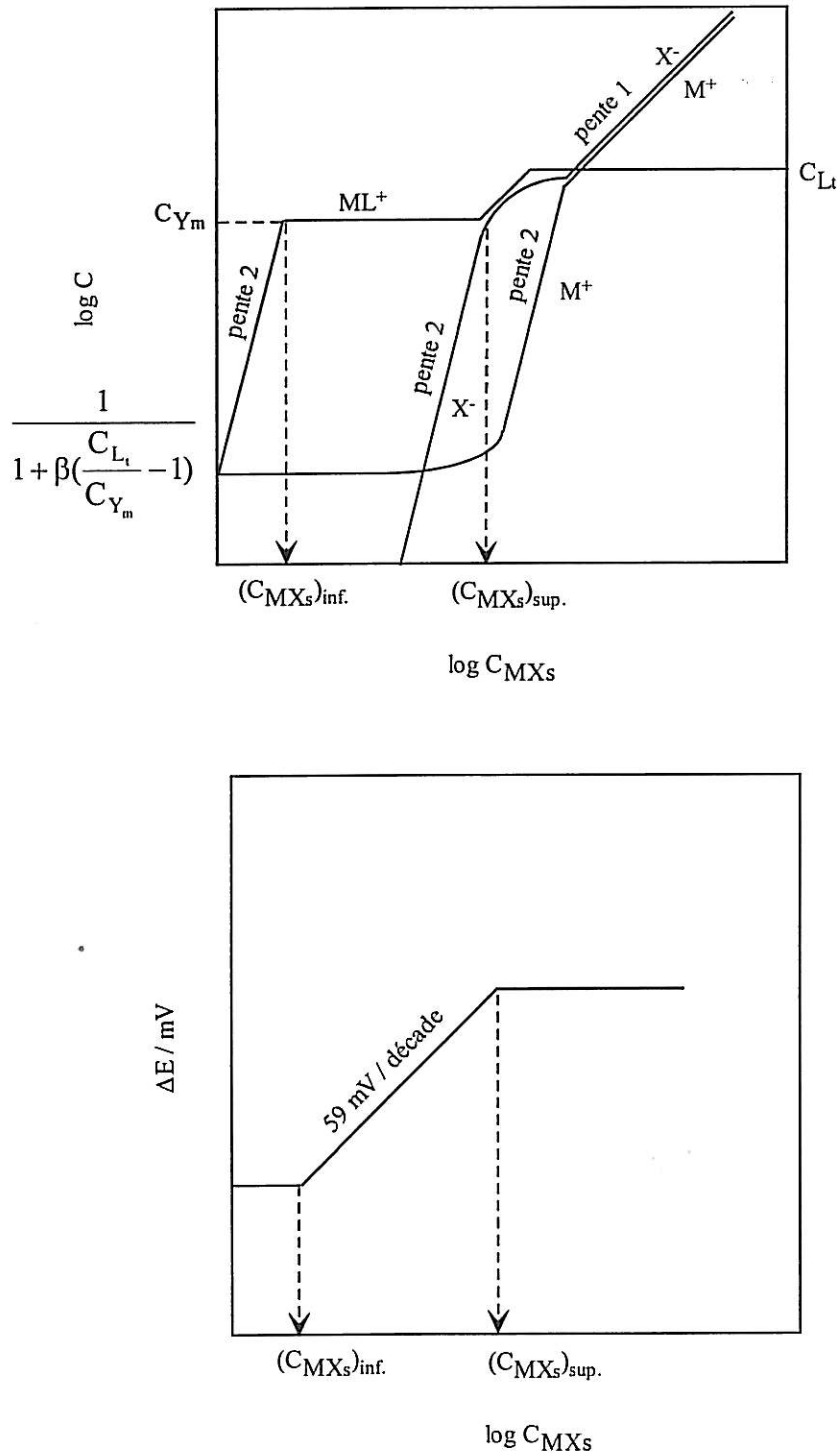


Figure 5 : Représentation schématique de l'évolution de la concentration des différentes espèces contenues dans la membrane et du potentiel en fonction de la concentration externe en sel

Les deux cas limites, faibles et fortes concentrations en KCl, sont représentés sur la figure 6 qui donne l'évolution du logarithme des concentrations des espèces présentes dans la membrane (KL^+ , K^+ , Cl^-) en fonction du logarithme de la concentration en KCl.

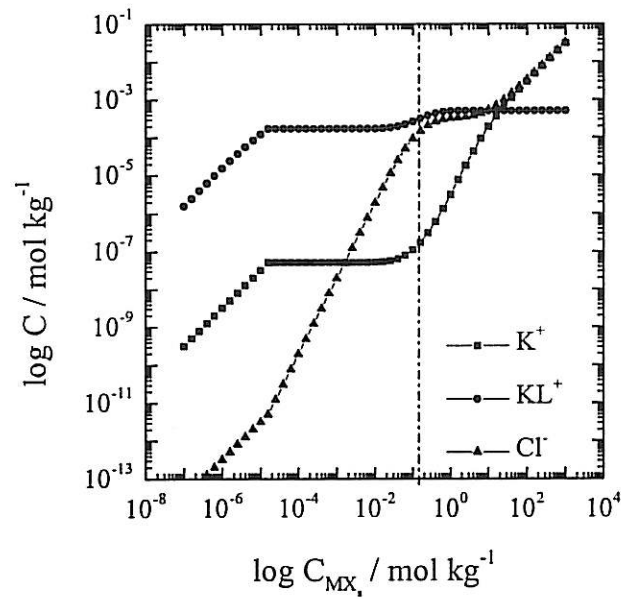


Figure 6 : Concentrations C_M , C_{ML} , C_X^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$, $K_M = 10^{-2,5}$

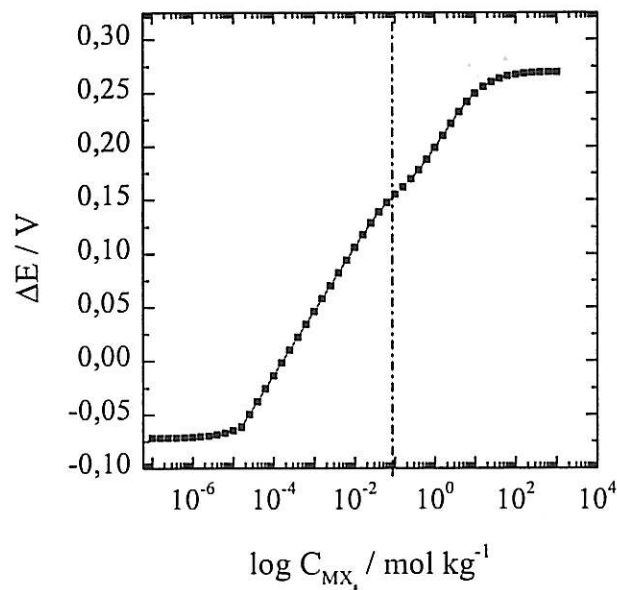


Figure 7: Courbe potentiométrique simulée pour $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$, $K_M = 10^{-2,5}$

Remarque :

Sur les figures précédentes, nous avons tracé l'intégralité du graphe pour visualiser l'ensemble des variations des espèces. Il est bien évident que dans la réalité le domaine d'application de ces relations est limité à $C_{MX} \leq 10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$, concentration à partir de laquelle l'intervention des coefficients d'activité doit impérativement être pris en compte. Il est certain que des concentrations supérieures à 10 mol kg^{-1} n'auraient aucune signification expérimentale.

La figure 6 donne les courbes obtenues par calcul numérique à partir des équations précédentes (rapports de partage et électroneutralité dans la membrane et dans la solution) pour toute la gamme de concentration en KCl.

En dessous de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ toutes les concentrations décroissent avec C_{KCl} ce qui se traduit sur la courbe potentiométrique par l'apparition d'un palier aux faibles concentrations, indépendant de la concentration en KCl dans la solution (voir figure 7).

Sur cette courbe, la partie qui donne une réponse nernstienne se situe entre $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Dans ce domaine, $C_{ML} + C_M \approx C_{ML}$ est constant. Nous remarquons que même dans le domaine où la membrane a un comportement nernstien, un infléchissement traduit une première arrivée des anions dans la membrane. Les anions continuent ensuite de pénétrer dans la membrane jusqu'à ce qu'ils atteignent une concentration proche de celle du complexe ML^+ où le comportement nernstien cesse. La pénétration massive des ions Cl^- conduit alors à un vrai palier de potentiel à partir de 10^2 mol L^{-1} . Cette entrée massive d'anions dans la membrane définit la rupture de Donnan (« Donnan failure ») ou interférence des contre-ions.

Pour comparaison la courbe 8 a été tracée en supposant qu'il n'y a pas de sites anioniques. Dans ce cas, les anions et les cations entrent conjointement dans la membrane et le potentiel de celle-ci devient insensible aux ions M^+ . C'est la présence des sites anioniques qui stabilise la concentration des cations dans la membrane, ce qui rend son potentiel sensible aux cations de l'analyte à détecter.

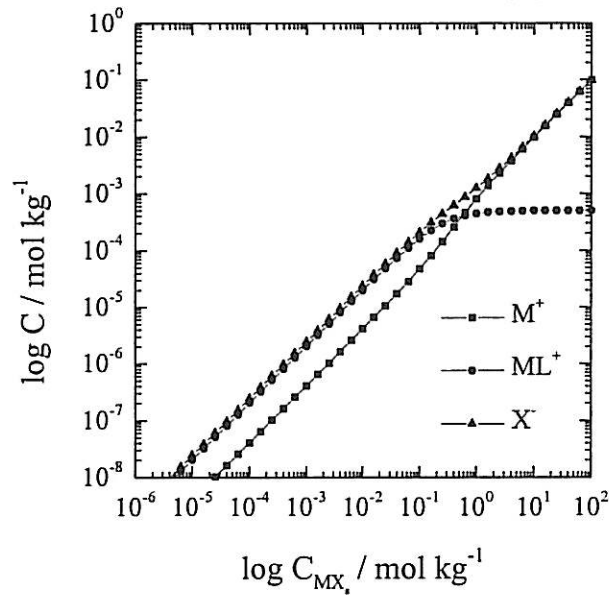


Figure 8 : Évolution des concentrations C_M et C_X en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10^{-2}$, $C_{Ym} = 0$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$

Considérons maintenant le cas d'une membrane sans ionophore (cas des membranes indicatrices de tensioactifs).

I.4. Modèle du potentiel d'interphase pour une membrane avec sites ioniques mobiles mais sans ionophore.

Dans ce cas, l'électroneutralité impose :

$$C_{Ms} - C_{Xs} - C_{Ys} = 0 \text{ dans la solution} \tag{55}$$

$$\text{et } C_M - C_X - C_Y = 0 \text{ dans la membrane} \tag{56}$$

Les constantes de partage sont égales à :

$$K_{MX}^2 = \frac{C_M C_X}{C_{Ms} C_{Xs}}, \quad K_{MY}^2 = \frac{C_Y C_M}{C_{Ys} C_{Ms}} \tag{57}$$

- 1^{er} cas limite : fortes concentrations de MX

Comme dans le cas traité précédemment, MY est supposé ne pas fuir :

$$C_{Ys} = 0, \quad C_{Ms} = C_{Xs} = C_{MXs} \tag{58}$$

La concentration de M dans la membrane est alors solution de l'équation :

$$C_M - C_{Y_m} - K_{MX}^2 \frac{C_M C_{X_s}}{C_M} = 0 \quad (59)$$

$$\text{soit } C_M^2 - C_M C_{Y_m} - K_{MX}^2 C_{MX_s}^2 = 0 \quad (60)$$

$$C_M = \frac{C_{Y_m} \pm \sqrt{C_{Y_m}^2 + 4K_{MX}^2 C_{MX_s}^2}}{2} \quad (61)$$

$$\text{si } C_{MX_s} \ll \frac{C_{Y_m}}{\sqrt{4K_{MX}^2}} \text{ alors } C_M = C_{Y_m} + K_{MX}^2 \frac{C_{MX_s}^2}{C_{Y_m}} \text{ d'où } C_X = K_{MX}^2 \frac{C_{MX_s}^2}{C_{Y_m}} \quad (62)$$

$$\text{si } C_{MX_s} \gg \frac{C_{Y_m}}{\sqrt{4K_{MX}^2}} \text{ alors } C_M = K_{MX} C_{MX_s} \quad (63)$$

- 2^{ème} cas limite : faibles concentrations de MX

Dans ce cas, MY peut fuir dans la solution et X ne pénètre pas dans la membrane :

$$C_{Y_s} \neq 0, \quad C_X = 0, \quad C_{X_s} = C_{MX_s}$$

La concentration de M dans la membrane est alors solution de l'équation :

$$C_M - K_Y C_{Y_s} = 0 \quad (64)$$

$$C_M - K_Y \left(\frac{C_M}{K_M} - C_{MX_s} \right) = 0 \quad (65)$$

$$C_M \left(1 - \frac{K_Y}{K_M} \right) + K_Y C_{MX_s} = 0 \quad (66)$$

$$C_M = C_{MX_s} \frac{K_Y K_M}{K_Y - K_M} \quad (67)$$

ceci donne la limite basse de la gamme de mesure.

La fenêtre de concentration est définie par :

- la limite supérieure, imposée par la pénétration des anions dans la membrane. Ce entraîne que $C_M \rightarrow C_{Y_m}$

$$\text{d'où } K_{MX} C_{MX_s} = C_{Y_m} \quad (68)$$

$$\text{soit } (C_{MX_s})_{\text{sup.}} = \frac{C_{Y_m}}{K_{MX}} \quad (69)$$

- la limite inférieure, imposée par la fuite de MY vers la solution de mesure ce qui entraîne que $C_M \rightarrow C_{Y_m}$

$$\text{d'où } C_{MX_s}, \frac{K_Y K_M}{K_Y - K_M} = C_{Y_m} \quad (70)$$

$$\text{soit } (C_{MX_s})_{\text{inf.}} = \frac{K_Y - K_M}{K_Y K_M} C_{Y_m} \quad (71)$$

Remarque :

le nombre de décades de concentrations détectable pour cette électrode est égal à :

$$\log \frac{(C_{MX_s})_{\text{sup.}}}{(C_{MX_s})_{\text{inf.}}} = \log \frac{\frac{C_{Y_m}}{K_{MX}}}{\frac{K_Y - K_M}{K_Y K_M} C_{Y_m}} = \log \frac{K_Y K_M}{(K_Y - K_M) K_{MX}} \quad (72)$$

La figure 9 montre la répartition des concentrations quand il n'y a pas d'ionophore dans la membrane. Dans ce cas, ce sont les sites anioniques qui imposent une concentration de M^+ dans la membrane indépendante de celle de l'analyte. Le potentiel de membrane est alors sensible aux cations de l'analyte à détecter. Dans ce cas, la membrane fonctionne dans de bonnes conditions mais elle perd la sélectivité apportée par le transfert assisté par l'ionophore.

Pour les faibles valeurs de C_{MX_s} , les fuites de Y de la membrane dans la solution entraîne, comme dans le cas précédent, une décroissance de C_M quand C_{MX_s} décroît.

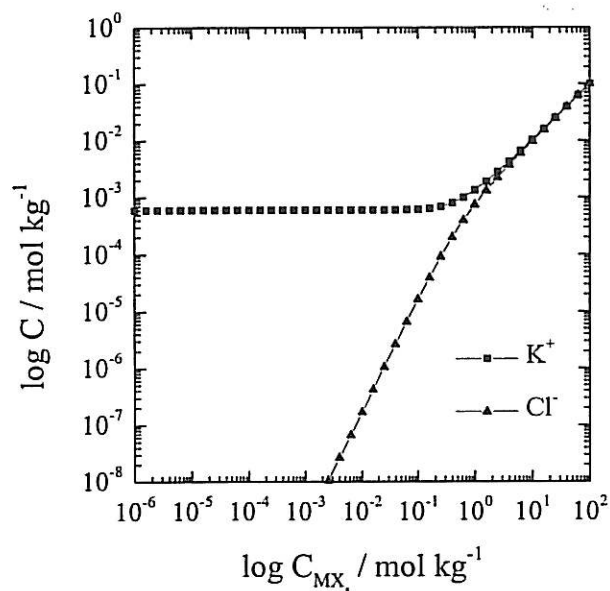


Figure 9 : Évolution des concentrations C_M et C_X en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 10^{-11} \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10^{-2}$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$

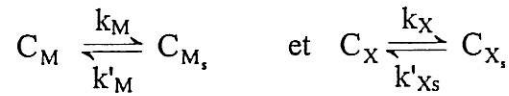
Une fois la répartition des ions dans la membrane connue, il est envisageable d'aborder l'étude du mécanisme de fonctionnement des électrodes indicatrices d'ions et plus particulièrement du support membranaire par une approche cinétique en réalisant des mesures d'impédance électrochimique.

II. APPROCHE CINÉTIQUE

Contrairement à l'approche thermodynamique qui ne tient pas compte des phénomènes de transfert ioniques entre la solution et la membrane, l'approche cinétique par mesure d'impédance électrochimique va nous permettre d'avoir accès aux phénomènes physico-chimiques qui ont lieu dans la membrane et à l'interface membrane/solution.

II.1. Présentation du système étudié

Dans l'approche thermodynamique, les ions sont supposés être à l'équilibre électrochimique de part et d'autre de l'interface membrane/solution. Dans cette partie, nous supposons qu'il existe des flux d'ions susceptibles de traverser l'interface à l'état stationnaire et que les réactions d'insertion ne sont pas infiniment rapides. Les transferts ioniques sont alors régis par les deux équilibres suivants :



où les constantes de vitesse de transfert ionique k_M, k'_M, k_X et k'_X ont des valeurs finies. Nous allons examiner comment ces constantes de vitesse finies influencent la réponse potentiométrique de la membrane et quelle est leur influence sur l'impédance de la membrane.

Le schéma d'une électrode spécifique est représenté sur la figure 10. La membrane d'épaisseur d est immergée entre deux solutions électrolytiques du sel MX , de concentrations $C_{M_{s_1}}$ et $C_{M_{s_2}}$, du cation M^+ à détecter. Le potentiel en $x = 0$ est égal à Φ_1 dans la solution et $\Phi(0)$ dans la membrane. Le potentiel en $x = d$ est égal à Φ_2 dans la solution et $\Phi(d)$ dans la membrane. Les électrodes de référence ER_1 et ER_2 sont disposées à une certaine distance de la membrane, ce qui introduit les résistances d'électrolyte R_{e_1} et R_{e_2} . Une première approximation consistera à supposer que les nombres qui mesurent l'activité et la concentration sont identiques.

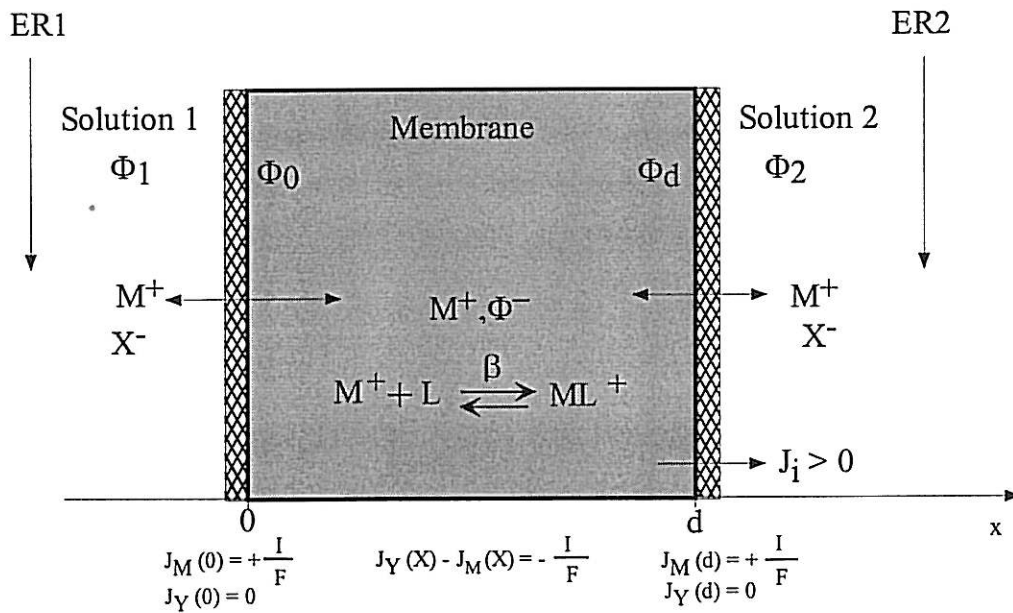


Figure 10 : Représentation schématique d'une membrane sélective à M^+

Le sel MX présent dans la solution se partage entre la phase membranaire et la solution suivant les deux flux¹³ de transfert ionique :

$$J_M(i) = k_M C_M - k'_M C_{M_s} \tag{73}$$

$$J_X(i) = k_X C_X - k'_X C_{X_s} \tag{74}$$

où l'indice, i , indique le numéro de la solution (1 ou 2), l'indice, s , indique une concentration en solution et C_M et C_X sont les concentrations de M^+ et X^- dans la membrane. Nous supposons que les constantes de vitesse sont les mêmes de chaque côté de la membrane et sont égales à :

$$k_M = k_M^0 \exp\left[-\alpha(\Phi_1 - \Phi(0))\frac{F}{RT}\right] \quad (75)$$

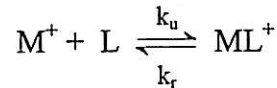
$$k'_M = k_M'^0 \exp\left[(1-\alpha)(\Phi_1 - \Phi(0))\frac{F}{RT}\right] \quad (76)$$

$$k_X = k_X^0 \exp\left[-\beta(\Phi_1 - \Phi(0))\frac{F}{RT}\right] \quad (77)$$

$$k'_X = k_X'^0 \exp\left[-(1-\beta)(\Phi_1 - \Phi(0))\frac{F}{RT}\right] \quad (78)$$

où α et β sont des coefficients de transfert et $E = -[\Phi_1 - \Phi(0)]$.

Comme nous l'avons déjà vu, au moment de la fabrication de la membrane, nous avons ajouté au polymère qui la constitue un plastifiant, un sel MY de concentration C_{Ym} et un ionophore L , de concentration C_{L_i} . Cet ionophore, associé à M^+ , assure son transport dans la membrane et la sélectivité par l'intermédiaire du complexe ML^+ , de concentration C_{ML} . En effet, quand un cation entre dans la membrane il est associé au ionophore L par :



dont la constante d'équilibre est égale à :

$$\beta = \frac{k_u}{k_r} = \frac{\{C_{ML}\}}{\{C_M\}\{C_L\}} \quad (79)$$

La concentration totale du ionophore, C_{L_t} , se répartit entre les espèces L et ML^+ dans la membrane.

$$\text{La conservation de la matière entraîne : } C_{L_t} = C_L + C_{ML} \quad (80)$$

Par ailleurs, l'électroneutralité dans la solution et dans la membrane imposent :

$$C_{M_s} - C_{X_s} = 0 \quad (81)$$

$$\text{et } C_M + C_{ML} - C_Y - C_X = 0 \quad (82)$$

si Y et L ne peuvent pas sortir de la membrane

En l'absence de limitation par le transport de matière dans les solutions extérieures, les espèces chargées et neutres, de concentration C_i , qui sont susceptibles de se déplacer dans la membrane suivent les équations de Fokker-Planck.

Pour les espèces chargées nous avons : $J_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} - z_i D_i C_i \frac{F}{RT} \frac{d\Phi}{dx}$ (83)

Pour l'ionophore neutre L : $J_L = -D_L \frac{dC_L}{dx}$ (84)

De plus, une des équations de Fick donne :

$$\frac{dC_i}{dt} = - \frac{dJ_i}{dx} \quad (85)$$

où D_i représente le coefficient de diffusion de l'espèce i .

Le courant qui passe à travers la membrane est égal à :

$$I = F \sum_i z_i J_i(x) \quad (86)$$

En combinant les équations (83) et (86), en supposant un modèle unidimensionnel, le courant peut s'écrire :

$$I = -F \sum_i z_i D_i \frac{dC_i(x)}{dx} - \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i C_i(x) \frac{d\Phi(x)}{dx} \quad (87)$$

par conséquent,

$$-\frac{d\phi(x)}{dx} = +I \frac{RT}{F^2 \sum_i z_i^2 D_i C_i(x)} + \frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i D_i \frac{dC_i(x)}{dx}}{\sum_i z_i^2 D_i C_i(x)} \quad (88)$$

Les diverses contributions du potentiel à l'intérieur de la membrane peuvent être identifiées. Le premier terme dans la demi-équation de droite est la contribution ohmique que nous pouvons intégrer sur l'épaisseur totale de la membrane pour obtenir la chute ohmique de potentiel dans la membrane :

$$\Delta\phi_{ohm} = I \frac{RT}{F^2} \int_b^d \frac{dx}{\sum_i z_i^2 D_i C_i(x)} \quad (89)$$

La seconde contribution au potentiel de membrane est le potentiel de diffusion :

$$\Delta\phi_m = + \frac{RT}{F} \int_b^d \frac{\sum_i z_i D_i \frac{dC_i(x)}{dx}}{\sum_i z_i^2 D_i C_i(x)} dx \quad (90)$$

II.2. Comportement dynamique : Modélisation de l'impédance

La plupart des modèles développés dans la littérature^{14,15,16,17,18} notamment sur les applications aux membranes indicatrices de potassium^{19,20,21,22,23,24}, repose sur des circuits équivalents.

Deux cas vont être envisagés suivant que la membrane contient un ionophore (cas des membranes sélectives aux ions K^+) ou n'en contient pas (cas des membranes sélectives des tensioactifs).

II.2.1. Cas où la membrane contient un ionophore : Modélisation de l'impédance pour le système PVC/valinomycine/ K^+

Pour étudier le comportement dynamique de la membrane, les deux concentrations extérieures seront considérées comme égales et les ions qui sont susceptibles de transporter le courant seront les espèces ML^+ et les anions Y^- ou X^- dans la membrane et M^+ et X^- dans la solution. En effet, nous avons vu précédemment que même dans le domaine de la réponse potentiométrique qui conduit à une loi de Nernst, c'est-à-dire avant l'entrée massive des contre-ions, ceux-ci sont tout de même présents dans la membrane.

Deux hypothèses sur l'étape limitant le transfert peuvent être envisagées :

Première hypothèse : transfert rapide et complexation lente (limitation par la réaction de complexation).

$$J_{ML} = k_u C_M C_L - k_r C_{ML} \quad (91)$$

$$J_{ML} = k_u K_M C_{M_s} C_L - k_r C_{ML} \quad (92)$$

Comme K_M est dépendant du potentiel :

$$\Delta J_{ML} = b_M k_u K_M C_{M_s} C_L \Delta E + k_u K_M C_{M_s} \Delta C_L - k_r \Delta C_{ML} \quad (93)$$

Deuxième hypothèse : transfert lent et complexation rapide (limitation par la réaction de transfert).

$$J_M = k_M C_M - k'_M C_{M_s} \quad (94)$$

$$J_M = k_M \frac{C_{ML}}{\beta C_L} - k'_M C_{M_s} \quad (95)$$

Avec cette dernière expression, en considérant que $C_{M_s} = \text{cte}$,

$$\Delta J_M = \frac{F}{RT} \left(+\alpha k_M \frac{C_{ML}}{\beta C_L} + (1-\alpha) k'_M C_{M_s} \right) \Delta E + k_M \frac{\Delta C_{ML}}{\beta C_L} - \frac{k_M C_{ML}}{\beta C_L^2} \Delta C_L \quad (96)$$

Si on suppose que les ions M^+ sont transformés totalement en ML^+

$$J_M(0) = J_{ML}(0) \text{ et } J_M(d) = J_{ML}(d) \quad (97)$$

Par conséquent, dans les deux cas, les conditions aux limites sont de la forme :

$$\Delta J_{ML} = -\frac{R_{LM}^{-1}}{F} \Delta E + K_1 \Delta C_{ML} + K_2 \Delta C_L \quad (98)$$

Il suffit donc de considérer deux espèces qui limitent le flux de ML^+ car les concentrations ΔC_M , ΔC_{ML} , ΔC_L sont liées par $\Delta C_{ML} = \beta (C_M \Delta C_L + C_L \Delta C_M)$

Calcul de l'impédance

L'impédance totale du système est égale à : $Z = \frac{\Delta\Phi_1 - \Delta\Phi_2}{\Delta I}$. Elle se calcule en utilisant la même méthode que Deslouis et coll.²⁵. Elle est la somme de trois impédances :

- L'impédance de l'interface électrolyte 2/membrane ($x = 0$)

$$Z_{i2} = \frac{\Delta\Phi(d) - \Delta\Phi_2}{\Delta I} = \frac{\Delta E_2}{\Delta I} \quad (99)$$

- L'impédance de la membrane elle-même :

$$Z_m = \frac{\Delta\Phi(0) - \Delta\Phi(d)}{\Delta I} \quad (100)$$

- L'impédance de l'interface membrane/électrolyte 1 ($x = d$)

$$Z_{i1} = \frac{\Delta\Phi_1 - \Delta\Phi(0)}{\Delta I} = \frac{\Delta E_1}{\Delta I} \quad (101)$$

Si une perturbation sinusoïdale de potentiel de faible amplitude, $\Delta\phi$, est appliquée au système autour de la valeur stationnaire $\Phi_2 - \Phi_1$, toutes les grandeurs du système qui dépendent du potentiel répondent par de petites perturbations sinusoïdales autour de leur valeur moyenne imposée par l'état stationnaire, soit ΔI , ΔC_i pour l'intensité et les concentrations de telle façon que toutes ces grandeurs peuvent être écrites sous la forme :

$$C_i(x, t) = C_i^0 + \Delta C_i^0(x) \exp(j\omega t) \quad (102)$$

avec $i = Y^-, X^-, ML^+$ ou L

La résolution de ce problème ne peut s'effectuer analytiquement que pour deux espèces chargées. Aussi, nous examinerons successivement les cas où soit Y^- , soit X^- impose l'électroneutralité en régime dynamique.

a) Cas où ML^+ et Y^- limitent le transfert dans la membrane

Comme l'électroneutralité impose dans ce cas $\Delta C_{ML} = \Delta C_Y = \Delta C$, car M^+ peut supposé être

totalemment sous forme de ML^+ , l'équation de Fick donne :
$$\frac{d\Delta C}{dt} = -\frac{d\Delta J_{ML}}{dx} = \frac{d\Delta J_Y}{dx} \quad (103)$$

A l'état stationnaire, comme $\frac{dJ}{dt} \equiv 0$, les flux sont constants

L'équation (103) est équivalente à :
$$j\omega\Delta C_i = -\frac{d\Delta J_{ML}}{dx} = \frac{d\Delta J_Y}{dx} \quad (104)$$

Le calcul des trois impédances élémentaires Z_{i2} , Z_m et Z_{i1} s'effectue à partir de l'équation des flux qui permettent de déterminer les concentrations des espèces qui peuvent limiter la diffusion :

- d'une part des espèces chargées (ML^+ et Y^-) qui tiennent compte à la fois des mécanismes de transport par migration et par diffusion, déterminés par les équations de Nernst-Plank-Einstein.

$$\Delta J_{ML} = -D_{ML} \frac{\partial \Delta C_{ML}}{\partial x} - D_{ML} C_0 \frac{F}{RT} \frac{\partial \Delta \phi}{\partial x} \quad (105)$$

$$\Delta J_Y = -D_Y \frac{\partial \Delta C_Y}{\partial x} + D_Y C_0 \frac{F}{RT} \frac{\partial \Delta \phi}{\partial x} \quad (106)$$

où D_{ML} et D_Y représentent les coefficients de diffusion des espèces ML^+ et Y^- et $C_{ML} = C_Y = C_0$ à l'équilibre

- d'autre part, des espèces neutres (L) qui ne se déplacent que par diffusion

$$\Delta J_L = -D_L \frac{\partial C_L}{\partial x} \quad (107)$$

Le flux de L ne dépend pas du potentiel et n'intervient donc pas dans le calcul de l'impédance de la membrane Z_m .

Les conditions aux limites pour les espèces chargées sont les suivantes :

$$\Delta J_{ML}(0) = \Delta J_{ML}(d) = \Delta J_M(0) = \Delta J_M(d) = \frac{\Delta I}{F} \quad (108)$$

$\Delta J_Y(0) = \Delta J_Y(d) = 0$ car les sites Y ne peuvent sortir de la membrane.

De plus, l'électroneutralité en tout point de la membrane implique :

$$\Delta C_{ML}(x, t) = \Delta C_Y(x, t) = \Delta C(x, t) \quad (109)$$

A partir des équations (105) et (106) et en supposant que la membrane est infiniment mince, les grandeurs ne dépendent que de x :

$$\frac{2d\Delta C(x)}{dx} = -D_{ML}^{-1}\Delta J_{ML}(x) - D_Y^{-1}\Delta J_Y(x) \quad (110)$$

$$\text{et } \frac{d\Delta\Phi}{dx} = -\frac{RT}{2FC_0} [D_{ML}^{-1}\Delta J_{ML}(x) - D_Y^{-1}\Delta J_Y(x)] \quad (111)$$

Par conservation des charges, le courant qui traverse la membrane est égal au courant recueilli sur les contre-électrodes CE_1 et CE_2 permettant le passage du courant :

$$\Delta J_{ML}(x) - \Delta J_Y(x) = \frac{\Delta I}{F} \quad (112)$$

Les variations des flux et du potentiel peuvent s'exprimer en fonction du gradient de concentration : en résolvant le système de deux équations à deux inconnues à partir de (110) et (111) nous en déduisons les équations donnant les flux de ML et Φ :

$$\Delta J_Y(x) = -(D_Y^{-1} + D_{ML}^{-1})^{-1} \left[\frac{2d\Delta C(x)}{dx} + D_{ML}^{-1} \frac{\Delta I}{F} \right] \quad (113)$$

$$\Delta J_{ML}(x) = -(D_Y^{-1} + D_{ML}^{-1})^{-1} \left[\frac{2d\Delta C(x)}{dx} - D_Y^{-1} \frac{\Delta I}{F} \right] \quad (114)$$

Par ailleurs à partir des équations (111), (113) et (114) on trouve :

$$\frac{d\Delta\Phi}{dx} = -\frac{RT}{FC_0} \left[\frac{d\Delta C(x)}{dx} \frac{D_{ML} - D_Y}{D_{ML} + D_Y} + \frac{\Delta I}{F(D_Y + D_{ML})} \right] \quad (115)$$

- Impédance de la membrane Z_m

L'intégration de l'équation (115) entre 0 et d conduit à :

$$\Delta\Phi(0) - \Delta\Phi(d) = \frac{RTd}{F^2C_0(D_Y + D_{ML})} \Delta I + \frac{RT}{FC_0} \frac{D_{ML} - D_Y}{D_Y + D_{ML}} [\Delta C(d) - \Delta C(0)] \quad (116)$$

Or l'impédance de la membrane est égale à :

$$Z_m = \frac{\Delta\Phi(0) - \Delta\Phi(d)}{\Delta I} \quad (117)$$

ce qui entraîne :

$$Z_m = R_m + \frac{RT}{FC_0} \frac{D_{ML} - D_Y}{D_Y + D_{ML}} \frac{\Delta C(d) - \Delta C(0)}{\Delta I} \quad (118)$$

avec $R_m = \frac{RTd}{F^2 C_0 (D_Y + D_{ML})}$ qui est la résistance interne de la membrane.

$$\text{Et } R_m = \frac{d}{\gamma} \text{ où } \gamma \text{ représente la conductivité : } \gamma = \frac{F^2 C_0 (D_Y + D_{ML})}{RT}$$

- Il faut maintenant exprimer $\Delta C(d) - \Delta C(0)$:

L'équation (104) avec (110) ou (111) donne :

$$j\omega \Delta C(x) = 2(D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1})^{-1} \frac{d^2 \Delta C(x)}{dx^2} \quad (119)$$

En introduisant la quantité suivante $v^2 = \frac{j\omega d^2}{8} (D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1})^{-1}$ nous avons :

$$\frac{d^2 \Delta C(x)}{dx^2} = \frac{4v^2 \Delta C(x)}{d^2} \quad (120)$$

dont la solution générale est :

$$\Delta C(x) = A \operatorname{ch} \frac{2v}{d} x + B \operatorname{sh} \frac{2v}{d} x \quad (121)$$

En tenant compte des conditions aux limites $\frac{\Delta I}{2F} = D_{ML} \frac{d\Delta C(0)}{dx} = D_{ML} \frac{d\Delta C(d)}{dx}$, cette équation peut être résolue pour donner :

$$\Delta C(x) = \frac{\Delta I d}{4FD_{ML}} \frac{\sinh v \left(\frac{2x}{d} - 1 \right)}{v \cosh v} \quad (122)$$

et plus particulièrement en $x = 0$ et en $x = d$:

$$\Delta C(d) = -\Delta C(0) = \frac{\Delta I d}{4FD_{ML}} \frac{\tanh v}{v} \quad (123)$$

En remplaçant $\Delta C(d)$ et $\Delta C(0)$ par leur expression dans l'équation (118) l'expression de Z_m suivante est obtenue :

$$Z_m = R_m + R_m \frac{D_{ML} - D_Y}{2D_{ML}} \frac{\tanh v}{v} \quad (124)$$

- Impédances interfaciales Z_{int1} et Z_{int2}

Le calcul de Z_{int} s'effectue à partir des conditions aux limites. D'après les équations (98) et (108) le courant s'exprime par :

$$\Delta I = R_i^{-1} \Delta E + FK_1 \Delta C_{ML} + FK_2 \Delta C_L \quad (125)$$

L'impédance interfaciale Z_i en x est égale à : $Z_i = \frac{\Delta E}{\Delta I}$ (126)

A partir des (125) et (126) on trouve :

En $x = 0$ $Z_{i,2}(0) = R_i(0) \left[1 - FK_1 \frac{\Delta C_{ML}(0)}{\Delta I} - FK_2 C_M(i) \frac{\Delta C_L(0)}{\Delta I} \right]$ (127)

En $x = d$ $Z_{i,1}(d) = R_i(d) \left[1 - FK_1 \frac{\Delta C_{ML}(d)}{\Delta I} - FK_2 C_M(i) \frac{\Delta C_L(d)}{\Delta I} \right]$ (128)

- Il faut maintenant exprimer $\Delta C_L(x)$

L'expression du flux associé à cette espèce est la suivante :

$$\Delta J_L = -D_L \frac{dC_L}{dx} \quad (129)$$

De plus, $\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = \frac{\partial \Delta J_L}{\partial x}$ et $\Delta C_i(x, t) = \Delta C_0 + \Delta C(x) \exp(j\omega t)$ (130)

$$\Rightarrow j\omega \Delta C_L = D_L \frac{\partial^2 \Delta C_L}{\partial x^2} \quad (131)$$

Les conditions aux limites impliquent :

$x = i$ $\Delta J_L(i) = -\Delta J_{ML}(i) = \frac{\Delta I}{F}$ (132)

La solution générale de l'équation (131) est telle que :

$$\Delta C_L(x) = A \exp\left(x \sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right) + B \exp\left(-x \sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right) \quad (133)$$

Comme $\Delta J_L(x) = D_L \frac{dC_L}{dx}$ (133)

$$\Delta J_L(x) = \sqrt{j\omega D_L} \left[A \exp\left(x \sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right) - B \exp\left(-x \sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right) \right] \quad (134)$$

Les conditions aux limites à partir de l'équation (134) conduisent à :

$$x = 0 \quad A - B = \frac{\Delta I}{F\sqrt{j\omega D_L}} \quad (135)$$

$$x = d \quad A \exp\left(d\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right) - B \exp\left(-d\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right) = \frac{\Delta I}{F\sqrt{j\omega D_L}} \quad (136)$$

$$\text{alors} \quad A = \frac{\Delta I}{F\sqrt{j\omega D_L}} \frac{\exp\left(-\frac{d}{2}\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right)}{2 \cosh\left(\frac{d}{2}\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right)} \quad \text{et} \quad B = -\frac{\Delta I}{F\sqrt{j\omega D_L}} \frac{\exp\left(\frac{d}{2}\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right)}{2 \cosh\left(\frac{d}{2}\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right)}$$

$$\text{Par conséquent,} \quad \Delta C_L(x) = \frac{\Delta I}{F\sqrt{j\omega D_L}} \frac{\sinh\left[\left(x - \frac{d}{2}\right)\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right]}{\cosh\left(\frac{d}{2}\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right)} \quad (137)$$

- $\Delta C_{ML}(x)$:

$$\Delta C_{ML} = \frac{\Delta I d \tanh v}{4FD_{ML} v} \quad (138)$$

- Expression de Z_i :

En rentrant les équations (137) et (138) dans l'expression de Z_i , on trouve :

$$\text{En } x = 0 : Z_i(0) = R_t(0) \left[1 + \frac{K_1(0)}{4D_Y} \frac{\tanh\left(\frac{d}{2}\sqrt{j\omega \frac{D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1}}{2}}\right)}{\sqrt{j\omega \frac{D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1}}{2}}} - K_2(0) \frac{\tanh\left(\frac{d}{2}\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right)}{\sqrt{j\omega D_L}} \right] \quad (139)$$

$$\text{et en } x = d \quad Z_i(d) = R_t(d) \left[1 + \frac{K_1(d)}{4D_Y} \frac{\tanh\left(\frac{d}{2}\sqrt{j\omega \frac{D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1}}{2}}\right)}{\sqrt{j\omega \frac{D_{ML}^{-1} + D_Y^{-1}}{2}}} + K_2(d) \frac{\tanh\left(\frac{d}{2}\sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}\right)}{\sqrt{j\omega D_L}} \right] \quad (140)$$

Pour obtenir l'impédance totale qui peut être mesurée, il faut tenir compte des résistances d'électrolyte R_{e_1} et R_{e_2} , de part et d'autre de la membrane et des capacités de

double couche C_{d_1} et C_{d_2} des deux interfaces membrane/solution et de la capacité diélectrique de la membrane C_m . L'impédance mesurée, Z_t , est donc de la forme :

$$Z_t = R_{e_1} + R_{e_2} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{i,1}} + j\omega C_{d_1}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{i,2}} + j\omega C_{d_2}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_m} + j\omega C_m} \quad (141)$$

b) Cas où ML^+ et X^- limitent le transfert dans la membrane

Dans les équations précédentes, il faut remplacer l'indice Y par X.

L'électroneutralité impose maintenant :

- en stationnaire $C_{ML} - C_Y - C_X = 0$ (142)

- en dynamique $\Delta C_{ML} = \Delta C_X = \Delta C$ (143)

$$\Delta J_{ML} = -D_{ML} \frac{d\Delta C_{ML}}{dx} - D_{ML} C_{ML} \frac{F}{RT} \frac{d\Delta\Phi}{dx} \quad (144)$$

$$\Delta J_X = -D_X \frac{d\Delta C_X}{dx} + D_X C_X \frac{F}{RT} \frac{d\Delta\Phi}{dx} \quad (145)$$

d'où en particulier,

$$\Delta\Phi(0) - \Delta\Phi(d) = \frac{RT}{F(D_{ML}C_{ML} + D_X C_X)} \left[\frac{\Delta I}{F} + (D_{ML} - D_X)(\Delta C(d) - \Delta C(0)) \right] \quad (146)$$

Les conditions aux limites s'écrivent alors :

$$\Delta J_M = \Delta J_{ML} = \frac{R_{t_M}^{-1}}{F} C_{M_s} \Delta E - k'_M \Delta C_M \quad (147)$$

$$\Delta J_X = \frac{R_{t_X}^{-1}}{F} C_{X_s} \Delta E - k'_X \Delta C_X \quad (148)$$

soit $\Delta J_{ML} = \frac{R_{t_M}^{-1}}{F} C_{M_s} \Delta E - k'_M \frac{\Delta C}{\beta C_L}$ (149)

$$\Delta J_X = \frac{R_{t_X}^{-1}}{F} C_{X_s} \Delta E - k'_X \Delta C \quad (150)$$

comme $\Delta J_{ML}(x) - \Delta J_X = \frac{\Delta I}{F}$ (151)

$$\frac{R_{t_M}^{-1}}{F} \Delta E - \left(\frac{k'_M}{\beta C_L} - k'_M \right) \Delta C(0 \text{ ou } d) = \frac{\Delta I}{F} \quad (152)$$

$$\text{avec } R_t^{-1} = R_{t_m}^{-1} - R_{t_x}^{-1} \quad (153)$$

$$\text{ainsi } \Delta C(o) = \Delta C(d) = \frac{R_t^{-1} \Delta E + \Delta I}{\frac{k'_M}{\beta C_L} - k'_X} \quad (154)$$

$$\Delta \Phi(0) - \Delta \Phi(d) = R_m \Delta I \quad (155)$$

$$\text{où } R_m = \frac{RT}{F^2 (D_{ML} C_{ML} + D_X C_X)} \quad (156)$$

$$Z_i(j) = R_t(j) \left[1 - K_1 \frac{1 + FR_t^{-1} \frac{\Delta E}{\Delta I}}{\frac{k'_M}{\beta C_L} - k'_X} - FK_2 C_M(j) \frac{\tanh \frac{d}{2} \sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}}{\sqrt{j\omega D_L}} \right] \text{ avec } j = 0 \text{ ou } d \quad (157)$$

$$Z_i(j) \left[1 + \frac{FK_1}{\frac{k'_M}{\beta C_L} - k'_X} \right] = R_t(j) \left[1 - \frac{K_1}{\frac{k'_M}{\beta C_L} - k'_X} - FK_2 C_M(j) \frac{\tanh \frac{d}{2} \sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}}{\sqrt{j\omega D_L}} \right] \quad (158)$$

$$Z_i(j) = \frac{R_t(j)}{1 + \frac{FK_1}{\frac{k'_M}{\beta C_L} - k'_X}} \left[1 - \frac{K_1}{\frac{k'_M}{\beta C_L} - k'_X} - FK_2 C_M(j) \frac{\tanh \frac{d}{2} \sqrt{\frac{j\omega}{D_L}}}{\sqrt{j\omega D_L}} \right] \quad (159)$$

II.2.2. Cas où la membrane ne contient pas de ionophore : Modélisation de l'impédance pour le système PVC/tensioactif

Dans ce cas les espèces qui diffusent dans la membrane sont M^+ et Y^-

$$J_M = K_M C_M - K'_M C_{M_i} \quad (160)$$

$$\Delta J_M = \frac{R_t^{-1}}{F} \Delta E + K_M \Delta C_M \quad (161)$$

- Impédance de la membrane Z_m

La forme de l'impédance est la même que celle obtenue avec un ligand :

$$Z_m = R_m + R_m \frac{D_M - D_Y \tanh v}{2D_Y v} \quad (162)$$

$$\text{avec } R_m = \frac{RTd}{F^2 C_0 (D_Y + D_M)} = \frac{d}{\gamma} \quad (163)$$

- Impédances interfaciales Z_{i1} et Z_{i2}

L'impédance interfaciale en $x = 0$ et en $x = d$ est, d'après l'équation (18) de la forme :

$$Z_{int}(0, d) = R_t(0, d) \left[1 - FK_M \frac{\Delta C(0, d)}{\Delta I} \right] \quad (164)$$

En remplaçant ΔC par son expression en fonction des coefficients de diffusion des espèces en présence nous obtenons :

$$Z_{int}(0, d) = R_t(0, d) \left[1 + \frac{K_M}{2D_M} \frac{\text{th} \frac{d}{2} \sqrt{j\omega \frac{D_M^{-1} + D_Y^{-1}}{2}}}{\sqrt{j\omega \frac{D_M^{-1} + D_Y^{-1}}{2}}} \right] \quad (165)$$

L'impédance globale du système peut toujours s'écrire sous la forme suivante :

$$Z_t = R_{e_1} + R_{e_2} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{i,1}} + j\omega C_{d_1}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{i,2}} + j\omega C_{d_2}} + \frac{1}{\frac{1}{Z_m} + j\omega C_m} \quad (166)$$

Dans le cas où les espèces qui diffusent dans la membrane sont M^+ et X^-

Comme précédemment $Z_m = R_m$

$$Z_{int}(0, d) = R_t(0, d)$$

A partir de ce modèle permettant de calculer l'impédance électrochimique relative à notre système nous avons, pour quelques paramètres caractéristiques du système, calculé l'impédance électrochimique dont les diagrammes sont présentés dans le paragraphe suivant.

La comparaison de ces diagrammes avec ceux obtenus par l'expérience (voir chapitre V) va nous permettre de valider notre modèle théorique.

II.2.3. Diagrammes d'impédance simulés

Les diagrammes d'impédance obtenus à partir du modèle établi précédemment sont présentés pour différents paramètres du système étudié.

- L'influence du taux de plastifiant contenu dans une membrane PVC sur le diagramme d'impédance est représentée sur la figure 11.

Les paramètres du modèle utilisés pour réaliser les simulations sont les suivants :

Concentrations en mol.m^{-3} : $C_0 = 0,16$ et $C_M = 10^{-14}$

Résistance d'électrolyte en $\Omega \text{ cm}^2$: $2,2 \cdot 10^4$

Coefficients de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$: $D_L = 10^{-9}$ et $D_{ML} = 4 \cdot 10^{-10}$

Constantes de vitesse en s^{-1} : $k_u = 10^3$ et $k_r = 10^{-10}$

Capacité double couche en F cm^{-2} : $C_d = 5 \cdot 10^{-7}$

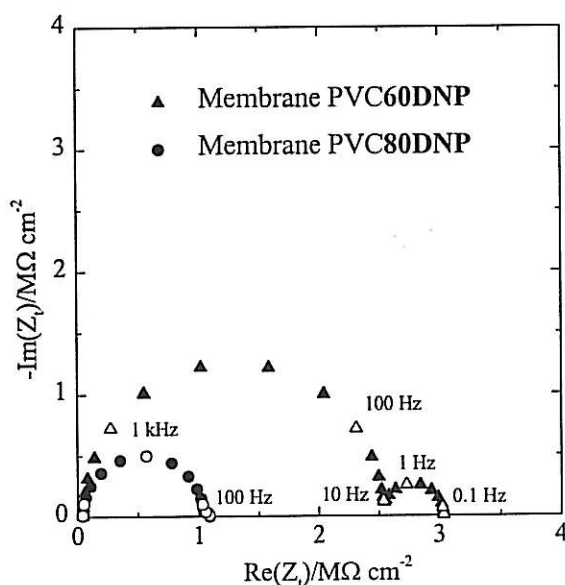


Figure 11 : Influence du taux de plastifiant sur le diagramme d'impédance théorique pour une membrane PVC60DNP avec $C_m = 2 \cdot 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$, $R_t = 0,5 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$, $R_m = 0,5 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ et pour une membrane PVC80DNP avec $C_m = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$, $R_t = 2,5 \cdot 10^4$, $R_m = 110^6 \Omega \text{ cm}^2$

- L'influence de la concentration externe en KCl sur les diagrammes d'impédance expérimental et théorique est représentée figure 14 pour une membrane contenant 60% de plastifiant.

Les paramètres du modèle utilisés pour réaliser les simulations sont les suivants :

Concentration en mol.m^{-3} : $C_M = 10^{-14}$

Résistance d'électrolyte en $\Omega \text{ cm}^2$: $2,2 \cdot 10^4$

Coefficients de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$: $D_L = 10^{-9}$, $D_{ML} = 4.10^{-10}$ et $D_Y = 2.10^{-17}$

Constantes de vitesse en s^{-1} : $k_u = 10^3$ et $k_r = 10^{-10}$

Capacité double couche en F cm^{-2} : $C_d = 7.10^{-7}$

Capacité de la membrane : $C_m = 2.10^{-10}$

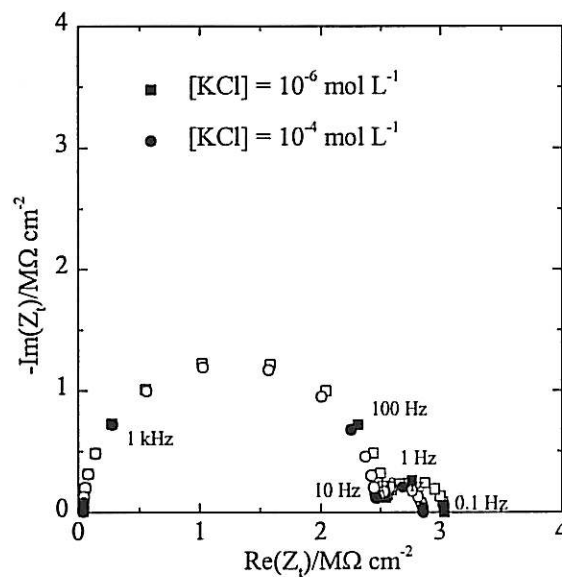


Figure 12 : Influence de la concentration externe en KCl sur le diagramme d'impédance théorique d'une membrane contenant 60% de plastifiant pour $C_{KCL} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ avec $C_0 = 0,16 \text{ mol kg}^{-1}$ et $R_t = 2,5.10^5 \Omega \text{ cm}^2$ et pour $C_{KCL} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ avec $C_0 = 0,16 \text{ mol kg}^{-1}$, $R_t = 2.10^5 \Omega \text{ cm}^2$

- L'influence de l'épaisseur de la membrane sur les diagrammes d'impédance expérimental et théorique est représentée figure 13 pour une membrane contenant 60% de plastifiant.

Les paramètres du modèle utilisés pour réaliser les simulations sont les suivants :

Concentration en mol.m^{-3} : $C_M = 10^{-14}$

Résistance d'électrolyte en $\Omega \text{ cm}^2$: $2,2 \cdot 10^4$

Coefficients de diffusion en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$: $D_L = 10^{-9}$, $D_{ML} = 4.10^{-10}$ et $D_Y = 2,5.10^{-17}$

Constantes de vitesse en s^{-1} : $k_u = 10^3$ et $k_r = 10^{-10}$

Capacité double couche en F cm^{-2} : $C_d = 1,5.10^{-6}$

Capacité de la membrane en F : $C_m = 1,6.10^{-10}$

Résistance de transfert en $\Omega \text{ cm}^2$: $R_t = 2,5.10^5$

Concentration en mol kg^{-1} : $C_0 = 0,16$

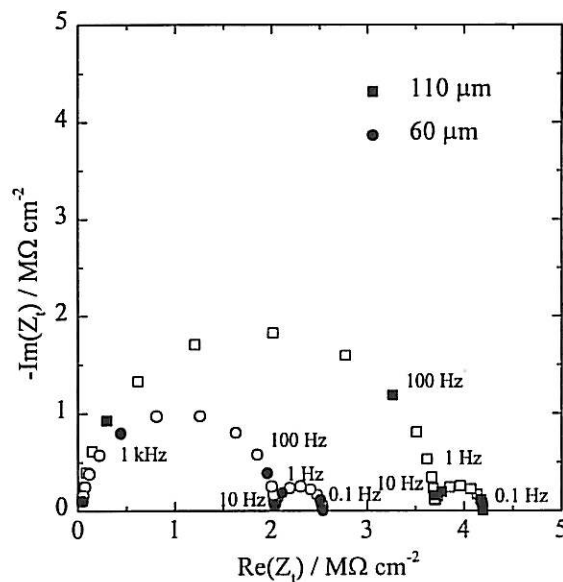


Figure 13 : Influence de l'épaisseur d'une membrane avec 60% de plastifiant sur le diagramme d'impédance théorique pour $d = 110 \mu\text{m}$ et $d = 60 \mu\text{m}$

Le diagramme d'impédance de la membrane est formé de plusieurs boucles capacitives. La boucle haute fréquence, liée à la géométrie de la membrane, est l'impédance d'un circuit $R_m C_m$ parallèle avec :

$$R_m = \frac{d}{\gamma S} \text{ et } C_m = \frac{\epsilon S}{d}$$

où γ et ϵ sont respectivement les conductivité et constante diélectrique de la membrane, S étant sa surface. La boucle basse fréquence est due à la cinétique de transfert ionique aux interfaces membrane / solution. Son diamètre global est égal à R_t qui est la résistance de transfert.

Dans certains cas, nous pouvons observer de la diffusion qui se traduit sur le diagramme par une droite à 45° (diffusion de Warburg) aux basses fréquences.

- L'influence des coefficients de diffusion des différentes espèces présentes dans la membrane est représentée sur les figures 14, 15, 16.

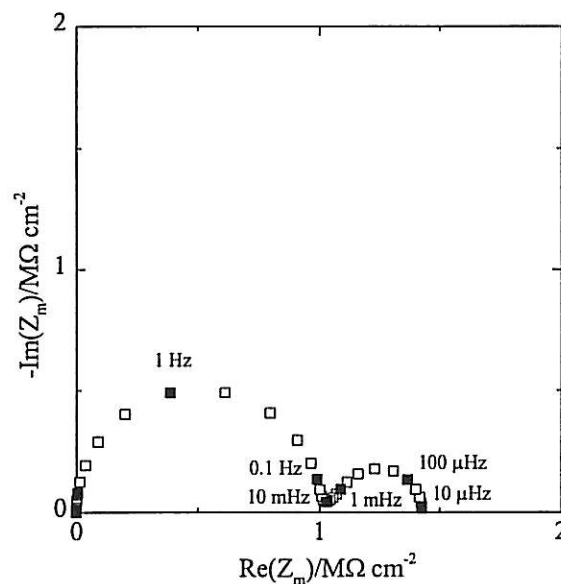


Figure 14 : Impédance de Z_m pour $D_{KL}^+ = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_\phi = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,
 $D_L = D_K^+ = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $R_m = 1 \text{ M}\Omega$, et $d = 60 \text{ }\mu\text{m}$

La figure 14 montre l'impédance Z_m dans le cas où ML^+ et Y^- sont les espèces qui limitent le transport de matière et que le transfert ionique est très rapide. A cause du faible coefficient de diffusion de Y^- , l'impédance de diffusion présente une fréquence caractéristique très faible (de l'ordre de 10^{-4} Hz).

La figure 15, montre l'impédance totale de la membrane $R_m + Z_{\text{interfaciale}}$ dans le cas où ML^+ et Y^- limitent le transport de matière.

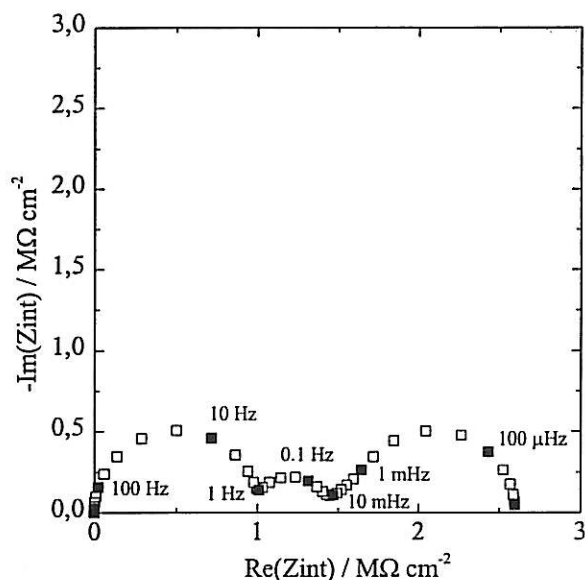


Figure 15 : Impédance totale de la membrane $R_m + Z_{interfaciale}$ dans le cas où ML^+ et Y limitent le transport de matière pour $D_{KL}^+ = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_\phi = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $R_t = 4 \cdot 10^5 \Omega$, et $d = 60 \mu\text{m}$

La figure 16, montre l'impédance totale de la membrane $R_m + Z_{interfaciale}$ dans le cas où L limite le transport de matière.

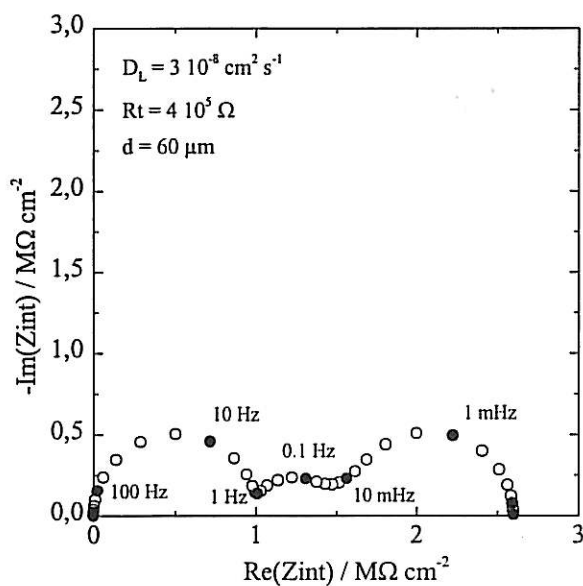


Figure 16 : Impédance totale de la membrane $R_m + Z_{interfaciale}$ dans le cas où L limite le transport de matière pour $D_L = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $R_t = 4 \cdot 10^5 \Omega$, et $d = 60 \mu\text{m}$

Dans le cas où ML^+ et X^- limitent le transport de matière, seule une boucle de résistance R_m et de capacité C_m apparaît sur le diagramme d'impédance ce qui correspond à $R_t = 0$ et il apparaît deux boucles si le transfert n'est pas infiniment rapide.

Il est également possible de calculer les variations des résistances R_m et R_t en fonction de la concentration de l'analyte à détecter.

Ainsi, la figure 17 montre la variation de R_m prévue par le modèle, calculée à partir de

$$R_m = \frac{RTd}{F^2(D_{ML}C_{ML} + D_Y C_Y + D_M C_M + D_X C_X)} \text{ et considérant les coefficients de diffusion}$$

issus de la littérature.

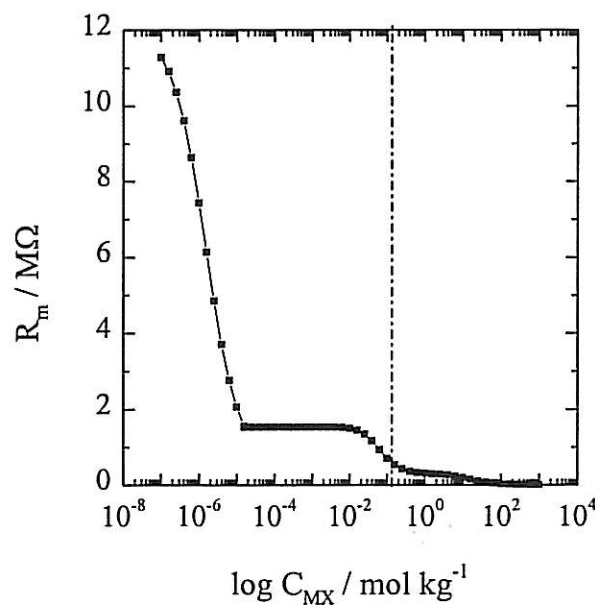


Figure 17 : Évolution de la résistance R_m calculée en fonction du logarithme de la concentration en KCl avec : $d = 100 \mu m$, $D_Y = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{KL}^+ = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{K^+} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = D_{Cl^-}$, $C_{Li} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$

Au-delà de $C_{MX} = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ R_m décroît à cause de l'entrée des anions. En dessous de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, R_m augmente à cause de la décroissance des concentrations de ML^+ et Y^- dans la membrane due aux fuites de MY dans la solution de mesure.

De même, l'évolution de la résistance R_t en fonction de la concentration en sel de la solution de mesure, est représentée sur la figure 18.

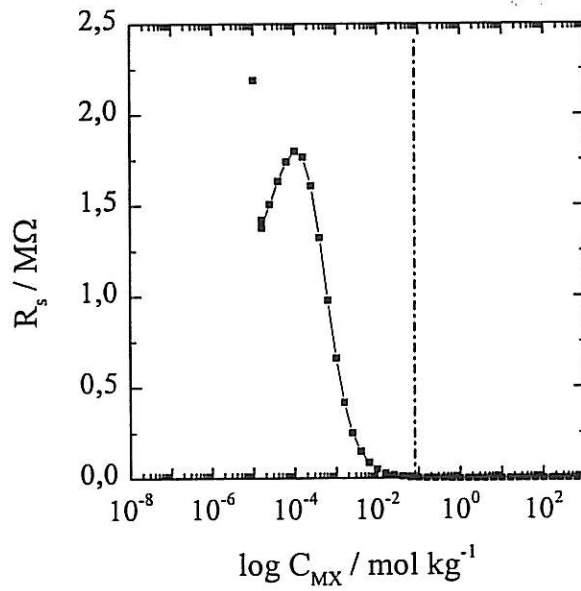


Figure 18 : Évolution de la résistance R_s calculée en fonction du logarithme de la concentration en KCl avec : $d = 100 \mu\text{m}$, $D_\phi = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{KL}^+ = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_K^+ = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = D_{Cl^-}$, $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$, $k_M^0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_M^{\prime 0} = 10^{-10} \text{ s}^{-1}$

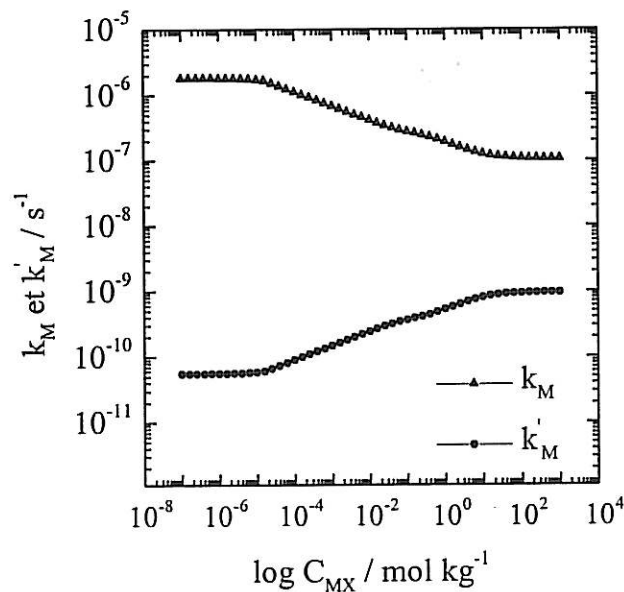


Figure 19 : Évolution des constantes k_M et k'_M

La figure 18 reproduit la variation de R_s avec la concentration de l'analyte en solution dans le cas d'une membrane imparfaite, c'est-à-dire pour des constantes de réaction k_M et k'_M non infinie.

$$k_M = k_M^0 \exp \frac{-\alpha F \Delta E}{RT}$$

$$k'_M = k_M^0 \exp \frac{(1-\alpha) F \Delta E}{RT}$$

où ΔE est la variation du potentiel de l'interface membrane/solution calculée précédemment (figure 7) avec $\alpha = 0,5$, $k_M^0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ et $k'_M^0 = 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ (figure 19).

R_s est calculée d'après l'expression suivante :

$$R_s = \frac{RT}{F(\alpha k_M C_M + (1-\alpha) k'_M C_{M_s})}$$

En dessous de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, le terme $\alpha k_M C_M$ est prépondérant d'où

$$R_s(C_{MX} < 10^{-4}) = \frac{RT}{F \alpha k_M C_M}$$

Dans ce domaine, tant que $C_M = \text{constante}$, R_s décroît de 10^{-4} à $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Cependant, en dessous de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à cause des fuites R_s augmente de nouveau.

Au-dessus de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, le terme $k'_M C_{M_s}$ est prépondérant d'où

$$R_s(C_{MX} > 10^{-4}) = \frac{RT}{F(1-\alpha) k'_M C_{M_s}}$$

Ainsi, quand C_{MX_s} augmente, R_s décroît.

CONCLUSION

Deux approches théoriques, thermodynamique et cinétique ont été développées dans ce chapitre.

L'approche thermodynamique du mécanisme de fonctionnement des ISE, dans laquelle nous avons rappelé les lois conduisant à l'établissement du potentiel intermembranaire. Cette approche ne tient pas compte des phénomènes de transfert à l'interface membrane/solution, elle donne une réponse globale du potentiel, linéaire en fonction du logarithme de la concentration de l'analyte à détecter. Cette approche suppose une sélectivité idéale de la membrane où seul le cation M^+ à détecter peut pénétrer dans la membrane.

Cependant, il est possible de montrer par cette même approche thermodynamique, que le domaine nernstien dans lequel sont utilisées les ISE, possède des limites aux faibles et aux fortes concentrations en sel dans la solution de mesure.

Pour cela, nous avons développé un modèle de potentiel de phase dans le cas où la membrane contient ou ne contient pas d'ionophore spécifique de l'analyte à détecter. Nous avons, ainsi, pu mettre en évidence l'évolution de la concentration des différentes espèces présentes dans la membrane en fonction de la concentration de l'analyte à détecter. Des simulations effectuées à partir de ce modèle ont permis de montrer un phénomène important à savoir l'entrée des contre-ions de l'analyte à détecter dans la membrane en très faible quantité, jusqu'à ce qu'ils atteignent une concentration proche de celle des sites ioniques présents dans la membrane. A ce moment, la réponse de l'électrode n'est plus nernstienne. Cette entrée massive des contre-ions définit la limite de détection ionique aux fortes concentrations en sel dans la solution de mesure. Par ailleurs, nous avons mis en évidence une fuite des ions constitutifs du sel incorporé dans la membrane aux faibles concentrations en sel dans la solution de mesure. Cette fuite donne la limite aux faibles concentrations et définit le seuil de sensibilité de l'électrode.

Dans cette approche, le transfert ionique n'est pas considéré comme limitant ce qui n'est pas le cas dans une approche cinétique où nous pouvons distinguer les divers processus qui interviennent au cours de la détection ionique.

L'approche cinétique a permis d'établir un modèle pour déterminer l'impédance électrochimique globale du système correspondant à une membrane immergée entre deux solutions électrolytiques de l'ion à détecter. Cette approche va permettre de caractériser les phénomènes physico-chimiques à l'origine du transport ionique. Des simulations ont été effectuées pour différents paramètres caractéristiques du système étudié (épaisseur de la membrane, concentrations en sel...). Elles ont mis en évidence deux phénomènes : le transfert à l'interface membrane/solution et la diffusion des espèces dans la membrane.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE II

1. E. Bakker et E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **70**, 295 (1998)
2. Y. Mi et E. Bakker, *Anal. Chem.*, **71**, 5279 (1999)
3. E. Bakker, M. Nägele, U. Schaller et E. Pretsch, *Electroanalysis*, **7**, 817 (1995)
4. T. Sokalsky, T. Zwickl, E. Bakker et E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **71**, 1204 (1999)
5. E. Bakker, A. Xu, E. Pretsch, *Analytica Chimica Acta*, **295**, 253 (1994)
6. E. Bakker, *Anal. Chem.*, **69**, 1061 (1997)
7. S. Amemiya, P. Bühlmann, E. Pretsch, B. Rusterholz et Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **72**, 1618 (2000)
8. K.N. Mikhelson, A. Lewenstam et S. E. Didina, *Electroanalysis*, **11**, 793 (1999)
9. M. Nägele, E. Bakker et E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **71**, 1041 (1999)
10. P. Bühlmann, S. Amemiya, S. Yajima et Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **70**, 4291 (1998)
11. S. Amemiya, P. Bühlmann et Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **70**, 445 (1998)
12. F. Reymond, G. Lagger, P.A. Carrupt, H.H. Girault, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **451**, 59 (1998)
13. R. P. Buck, *J Memb. Science*, **17**, 1 (1984)
14. R.P. Buck et M.B. Madaras, R. Mäckel, *J. Electroanal. Chem.*, **366**, 55 (1994)
15. T.M. Nahir et R.P. Buck, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12363 (1993)
16. M.A. Vorotyntsev, C. Deslouis, M.M. Musiani, B. Tribollet K Aoki, *Electrochimica Acta*, **44**, 2105 (1999)
17. H. Wang, *Electrochimica Acta*, **40**, 1707 (1995)
18. R.P. Buck et M.B. Madaras, R. Mäckel, *J. Electroanal. Chem.*, **362**, 33 (1993)
19. T.M. Nahir et R.P. Buck, *Electrochimica Acta*, **38**, 2691 (1993)
20. H. Wang, L. Sun et R.D. Armstrong, *Electrochimica Acta*, **41**, 1791 (1996)
21. A.K. Covington et D.M. Zhou, *Electrochimica Acta*, **37**, 2691 (1992)
22. R.D. Armstrong et M. Todd, *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 161 (1988)
23. R.D. Armstrong, *J. Electroanal. Chem.*, **245**, 113 (1988)
24. T.M. Nahir et R.P. Buck, *Electrochimica Acta*, **38**, 2691 (1993)
25. C. Deslouis, M.M. Musiani, B. Tribollet, M.A. Vorotyntsev, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1902 (1995)

LISTE DES SYMBOLES DU CHAPITRE II

C_i : concentration de l'ion i
 T : température
 P : pression
 F : nombre de faraday
 Φ : potentiel de phase
 X_i : force thermodynamique
 $\tilde{\mu}_i$: potentiel électrochimique de l'ion i
 μ_i : potentiel chimique de l'ion i
 μ_i^0 : potentiel chimique standard de l'ion i
 a_i : activité de l'ion i
 γ_i : coefficient d'activité de l'ion i
 z_i : charge de l'ion i
 J_i : flux de l'ion i
 ω_i : mobilité de l'ion i
 Φ_1 : potentiel de la solution 1
 Φ_2 : potentiel de la solution 2
 Φ_m : potentiel de membrane
 d : épaisseur de la membrane
 P_{MA} : constante de partage du sel MA
 S_{MA} : constante de sélectivité
 β : constante de complexation
 C_{Lt} : concentration totale en ligand
 C_{M_s} : concentration en M dans la solution
 C_{X_s} : concentration en X dans la solution
 C_{Y_s} : concentration en Y dans la solution
 C_M : concentration en M dans la membrane
 C_{ML} : concentration en ML dans la solution
 C_Y : concentration en Y dans la solution
 C_X : concentration en X dans la solution
 K_M : rapport de partage de M
 d_M : rapport de partage total de M
 C_{MX_s} : concentration de MX dans la solution
 C_{Y_m} : concentration maximale de Y
 k_i : constante de vitesse (membrane vers solution) pour l'ion i
 k'_i : constante de vitesse (solution vers membrane) pour l'ion i
 D_i : coefficient de diffusion de l'ion i
 I : courant qui traverse la membrane
 ΔE : différence de potentiel
 R_m : résistance de la boucle haute fréquence
 R_t : résistance de transfert
 Z_m : impédance de la membrane
 $Z_{i,1}$: impédance de l'interface membrane/solution 1
 $Z_{i,2}$: impédance de l'interface membrane/solution 2
 Cd_1 : capacité double couche à l'interface 1
 Cd_2 : capacité double couche à l'interface 2
 C_m : capacité diélectrique de la membrane

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE II

Figure 1 : Modèle de jonction liquide	36
Figure 2 : Schéma d'une membrane d'épaisseur d séparant deux solutions de l'ion à détecter	40
Figure 3 : Représentation schématique des équilibres électrochimiques pour une membrane sélective à M^+	41
Figure 4 : Diffusion des ions à travers la membrane	43
Figure 5 : Représentation schématique de l'évolution de la concentration des différentes espèces contenues dans la membrane et du potentiel en fonction de la concentration externe en sel	54
Figure 6 : Concentrations C_M , C_{ML} , C_X^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$, $K_M = 10^{-2,5}$	55
Figure 7 : Courbe potentiométrique simulée pour $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$, $K_M = 10^{-2,5}$	55
Figure 8 : Évolution des concentrations C_M et C_X en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10^2$, $C_{Ym} = 0$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$	57
Figure 9 : Évolution des concentrations C_M et C_X en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 10^{-11} \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10^2$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$	60
Figure 10 : Représentation schématique d'une membrane sélective à M^+	61
Figure 11 : Influence du taux de plastifiant sur le diagramme d'impédance théorique pour une membrane PVC60DNP avec $C_m = 2 \cdot 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$, $R_t = 0,5 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$, $R_m = 0,5 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ et pour une membrane PVC80DNP avec $C_m = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ F cm}^{-2}$, $R_t = 2,5 \cdot 10^4$, $R_m = 110^6 \Omega \text{ cm}^2$	74
Figure 12 : Influence de la concentration externe en KCl sur le diagramme d'impédance théorique d'une membrane contenant 60% de plastifiant pour $C_{KCL} = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ avec $C_0 = 0,16 \text{ mol kg}^{-1}$ et $R_t = 2,5 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ et pour $C_{KCL} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ avec $C_0 = 0,16 \text{ mol kg}^{-1}$, $R_t = 2 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}^2$	75
Figure 13 : Influence de l'épaisseur d'une membrane avec 60% de plastifiant sur le diagramme d'impédance théorique pour $d = 110 \mu\text{m}$ et $d = 60 \mu\text{m}$	76
Figure 14 : Impédance de Z_m pour $D_{KL}^+ = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_\phi = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_L = D_K^+ = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $R_m = 1 \text{ M}\Omega$, et $d = 60 \mu\text{m}$	77
Figure 15 : Impédance totale de la membrane $R_m + Z_{\text{interfaciale}}$ dans le cas où ML^+ et Y^- limitent le transport de matière pour $D_{KL}^+ = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_\phi = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $R_t = 4 \cdot 10^5 \Omega$, et $d = 60 \mu\text{m}$	78
Figure 16 : Impédance totale de la membrane $R_m + Z_{\text{interfaciale}}$ dans le cas où	78

L limite le transport de matière pour $D_L = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,
 $R_t = 4 \cdot 10^5 \Omega$, et $d = 60 \mu\text{m}$

Figure 17 : Évolution de la résistance R_m calculée en fonction du logarithme de la concentration en KCl avec : $d = 100 \mu\text{m}$, $D_Y = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,
 $D_{KL}^+ = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_K^+ = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = D_{Cl}^-$, $C_{Li} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$,
 $\beta = 10$ 79

Figure 18 : Évolution de la résistance R_s calculée en fonction du logarithme de la concentration en KCl avec : $d = 100 \mu\text{m}$, $D_\Phi = 0,29 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$,
 $D_{KL}^+ = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_K^+ = 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} = D_{Cl}^-$, $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$,
 $\beta = 10$, $C_{Ym} = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$, $k_M^0 = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$,
 $k_M^0 = 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ 80

Figure 19 : Évolution des constantes k_M et k_M' 80

CHAPITRE III

ÉLABORATION DE MEMBRANES POLYMERES SENSIBLES AUX IONS

CHAPITRE III : ÉLABORATION DE MEMBRANES POLYMÈRE SENSIBLES AUX IONS	84
INTRODUCTION	84
I. LES ÉLECTROLYTES	84
I.1. Les ions potassium	85
I.2. Les tensioactifs	85
II. LES SITES IONIQUES	85
II.1. Cas des ions potassium	86
II.2. Cas des tensioactifs	86
III. LE SUPPORT MEMBRANAIRE	87
III.1. Membranes à base de PVC	87
III.1.1. Membranes sensibles aux tensioactifs	88
III.1.2. Membranes sensibles aux ions potassium	89
III.2. Membranes à base de PS124	90
III.2.1. Caractérisation du PS124 initial	90
III.2.2. Préparation d'une membrane polysiloxane pour électrode à compartiment	94
a) Réaction d'hydrosylation	94
b) Membranes à base de PS124 modifié par hydrosilylation avec l'alcool allylique	97
c) Membranes à base de PS124 modifié par le vinyltriéthoxysilane (VTEOS)	102
III.2.3. Préparation membranaire pour électrode de verre enrobée	104
CONCLUSION	107
Références du chapitre III	108
Liste des figures du chapitre III	
Liste des symboles du chapitre III	

CHAPITRE III : ÉLABORATION DE MEMBRANES POLYMÈRE SENSIBLES AUX IONS

INTRODUCTION

Un capteur est constitué d'une partie sensible, spécifique de l'espèce à détecter et d'un système qui permet le traitement du signal par l'intermédiaire de différents modes de transduction (potentiométrique, optique, piézoélectrique...). Cette étude s'intéresse aux capteurs potentiométriques et plus particulièrement aux électrodes à membrane polymère sélectives aux ions (ISE). Notre attention s'est essentiellement portée sur deux types d'ions : les ions potassium et les tensioactifs ioniques dodécyltriméthylammonium (DTA^+) et dodécylsulfate (DS^-). La partie sensible de ces capteurs est une membrane polymère sélective de l'espèce à détecter. Ainsi, nous allons, dans ce chapitre, décrire l'élaboration de différentes membranes sensibles aux ions.

Notre choix s'est porté, dans un premier temps, sur les membranes à base de poly(chlorure de vinyle) (PVC) utilisé en présence d'une quantité importante de plastifiant (80% en masse). Ces membranes sont très performantes pour la détection des ions en solution aqueuse et vont nous permettre de mettre au point les conditions expérimentales (dispositif de mesure, mode opératoire) nécessaires à la réalisation des mesures d'impédances électrochimiques.

Cependant, ce système à base de PVC présentant des inconvénients (stabilité dans le temps, solubilité dans des milieux non aqueux) nous avons, dans un deuxième temps, élaboré des supports polymère à base de polysiloxanes, molécules stables et non solubles en milieu hydroorganique voire organique.

Ainsi, nous présenterons tout d'abord les électrolytes pour lesquels les membranes ont été préparées puis nous décrirons la synthèse des différentes membranes mises au point en précisant d'une part, la nature des sites ioniques mis en jeu et d'autre part, celle du support polymère.

I. LES ÉLECTROLYTES

Au cours de ce travail nous avons réalisé des membranes sensibles à deux types d'électrolytes :

- un ion minéral, le potassium (K^+)
- des ions organiques : un tensioactif cationique, le dodécyltriméthylammonium (DTA^+) de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ et un tensioactif anionique le dodécylsulfate (DS^-) de formule $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{SO}_4^-$.

I.1. Les ions potassium

L'objectif de ce travail est de comprendre le fonctionnement des électrodes sélectives aux ions en corrélant les résultats obtenus par deux approches complémentaires : une approche thermodynamique (potentiométrie) et une approche cinétique (impédance électrochimique). Si l'approche thermodynamique des électrodes indicatrices d'ions et en particulier des ions K^+ , est largement développée depuis de nombreuses années, l'approche cinétique par mesure d'impédance électrochimique est, elle, beaucoup plus récente.

Afin de mettre au point le dispositif expérimental nécessaire à la réalisation des mesures d'impédances électrochimiques à courant nul et d'optimiser les conditions expérimentales pour l'étude des phénomènes physico-chimiques intervenant dans la membrane et à l'interface membrane/solution, nous avons choisi de travailler, dans un premier temps, avec le système classique polychlorure de vinyle/plastifiant /valinomycine/ $KB\Phi_4$. Ces membranes constituent un système performant pour la détection d'ions potassium en solution aqueuse^{1,2,3}. Dans un deuxième temps, nous avons élargi notre étude à d'autres électrolytes : les tensioactifs.

I.2. Les tensioactifs

Les agents tensioactifs (voir annexe 2) sont mis en jeu dans de nombreux domaines industriels (émulsions pour peintures, pharmacie, détergents) où ils sont utilisés dans des milieux aqueux mais également organiques ou hydroorganiques. La maîtrise de ces agents tensioactifs, que ce soit pour leur production, leur formulation, leur utilisation etc... nécessite que l'on puisse les doser en continu dans les milieux réactionnels par des méthodes simples et fiables. Pour cela, des électrodes indicatrices de tensioactifs ont été développées depuis quelques années. Nous nous sommes donc intéressés au fonctionnement des électrodes à membrane sélectives aux tensioactifs tels que le DTA^+ et le DS^- .

La nature de l'électrolyte (K^+ , DTA^+ ou DS^-) pour lequel la membrane est sélective permet de déterminer le choix des sites ioniques appropriés pour chacune des espèces à détecter. Ces sites sont inclus dans la matrice polymère pour constituer la membrane sélective.

II. LES SITES IONIQUES

Pour réaliser une membrane sélective à un ion donné M^+ , une des solutions est d'inclure un sel de l'ion considéré dans le support membranaire. Ce sel est insoluble dans la solution de mesure et soluble dans le milieu membranaire dans lequel il se dissocie au moins partiellement pour favoriser la conductivité ionique. Lorsque le sel est soluble dans la phase organique les membranes obtenues sont homogènes. Ce n'est cependant pas toujours le cas, il existe également des électrodes réalisées à partir de membranes contenant des espèces qui ne

sont pas solubles dans le milieu membranaire. Ainsi, des membranes à base de sites minéraux⁴ (laponite, zéolithe) ou bioorganiques⁴ (membranes bactériennes) ont été préparées.

Certaines membranes contiennent également une molécule qui se lie de façon spécifique à l'ion à détecter. Cette molécule contribue à améliorer la sélectivité de la membrane lorsque celle-ci est en contact avec une solution électrolytique de l'ion à détecter en présence d'ions interférents.

II.1. Cas des ions potassium

Dans le cas des ions potassium, nous avons utilisé comme sel le tétraphénylborure de potassium : $\text{KB}\Phi_4$ en présence d'un ionophore, la valinomycine. Cet ionophore est un antibiotique macrocyclique qui se complexe de façon spécifique avec les ions potassium et confère la sélectivité à la membrane.

II.2. Cas des tensioactifs

Dans le cas des tensioactifs, nous introduisons dans la membrane uniquement un sel de l'ion à détecter soluble dans la membrane et insoluble dans les solutions extérieures. Il n'existe pas de ligand capable de complexer sélectivement un tensioactif donné. Dans le cas des membranes sensibles aux ions potassium, la sélectivité de la membrane est assurée par la très forte affinité entre la valinomycine et l'ion potassium. Dans le cas des membranes indicatrices de tensioactifs, en l'absence de molécule capable de complexer sélectivement le tensioactif, la sélectivité peut être caractérisée par le produit de solubilité K_s du sel MX dans la solution de mesure. Cependant, si la membrane est en contact avec une solution contenant un mélange de tensioactifs et que les sels correspondants possèdent des valeurs de produit de solubilité du même ordre de grandeur ou même plus important que celle du tensioactif à doser, la membrane n'est plus sélective. Elle répondra également aux autres ions de la solution.

Le sel utilisé pour préparer les membranes sensibles aux DTA^+ est le tétraphénylborure de dodécyltriméthylammonium, le $\text{DTAB}\Phi_4$ et celui employé pour préparer les membranes indicatrices de DS^- est le dodécylsulfate de cétyltriméthylammonium, le CTADS .

Le $\text{DTAB}\Phi_4$ est préparé en mélangeant deux solutions aqueuses équimolaires de deux sels : DTABr et $\text{NaB}\Phi_4$. Le précipité obtenu est extrait 3 fois dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2). Après évaporation du solvant (CH_2Cl_2) le précipité est recristallisé 2 fois dans un mélange éther-méthanol. Le $\text{DTAB}\Phi_4$ ainsi obtenu est solubilisé dans le tétrahydrofurane (THF) pour constituer une solution à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ qui sera ajoutée à la matrice polymère pour réaliser la membrane sélective.

Le CTADS associe deux ions amphiphiles : le cétyltriméthylammonium (CTA^+) et le dodécylsulfate (DS^-). Ce sel est préparé suivant le même mode opératoire que pour le DTAB Φ_4 . Le CTADS ainsi obtenu est également solubilisé dans le tétrahydrofurane (THF) pour constituer une solution à 10^{-2} mol L^{-1} qui sera ajoutée au support membranaire pour réaliser la membrane sélective.

III. LE SUPPORT MEMBRANAIRE

Nous avons utilisé au cours de ce travail deux types de supports membranaires :

- Le premier type de support est constitué d'un mélange de PVC et de plastifiant pour former un plastisol.

- Le second type de membrane mis au point est constitué par un support polymère à base de polysiloxane polaire tel que le poly(méthylcyanopropyl-co-méthylhydro)siloxane ou PS124 qui est soit utilisé en présence d'un autre polysiloxane qui possède des fonctions acétoxy, le CAF3, soit modifié chimiquement par réaction d'hydrosilylation. Contrairement aux précédentes, ces membranes résistent parfaitement aux milieux hydroorganiques (jusqu'à 60% en volume de solvant organique : DMSO, isopropanol).

III.1. Membranes à base de PVC

Dans les années 1970, de nombreux auteurs ont présenté des électrodes à membranes liquides^{5,6,7} indicatrices d'ions dont le comportement était parfaitement nernstien. La membrane liquide employée est un solvant organique : il s'agit du nitrobenzène ou encore du dichlorobenzène^{8,9}. Cependant, le montage, peu pratique, de ces électrodes est envisageable au laboratoire, mais n'est pas adapté en milieu industriel. De plus, les solvants utilisés s'avéraient parfois trop volatils ou miscibles à l'eau. Ils ont donc été remplacés par une autre classe de solvants, les plastifiants, qui sont des liquides organiques visqueux utilisés avec des polymères pour former une sorte de gel appelé plastisol. L'ensemble est suffisamment résistant pour constituer la membrane de l'électrode et permet de stabiliser l'interface membrane/solution du fait de sa plus grande viscosité. Contrairement au montage précédent (membrane liquide), ces électrodes sont utilisables au niveau industriel. La plupart de ces systèmes est constituée de PVC incorporé à raison de 20 à 35 % en poids dans le plastifiant.

Le polymère essentiellement utilisé au cours de cette étude est du PVC de très haute masse molaire ($\sim 1\,500\,000$ g.mol⁻¹), pur à 99 % (Janssen). Il se présente commercialement sous la forme d'une fine poudre. Le PVC, dont la température de transition vitreuse est de 81°C, est à température ambiante, dur, rigide et cassant ce qui limite la conduction ionique dans la membrane. C'est pourquoi, quel que soit le type d'espèces à détecter, les membranes à base de PVC sont réalisées en incorporant dans le polymère un taux de plastifiant relativement important (60 à 80%).

Le taux de plastifiant intervient directement dans la résistance mécanique et la valeur de la constante diélectrique de la phase organique. Pour un pourcentage supérieur à 90% en masse, le mélange devient un gel sans cohésion inutilisable en tant que membrane, pour des taux de plastifiant inférieurs à 50%, le mélange se rigidifie empêchant une bonne conduction ionique. Nous avons choisi de travailler avec une membrane de référence contenant 80% de dinonylphtalate (DNP) comme plastifiant. Le PVC est solubilisé dans le tétrahydrofurane (THF) à raison de 0,04 g par mL pour former une solution visqueuse mélangée au plastifiant et au sel à incorporer dans le milieu membranaire.

Les différents types de membranes réalisées avec le PVC sont rassemblés dans le tableau suivant :

<i>Membranes sensibles aux ions potassium</i>	<i>Membranes sensibles aux tensioactifs</i>	
K⁺	Anionique : DS⁻	Cationique : DTA⁺
Support polymère : PVC/plastifiant : DNP		
Sites ioniques + ionophore • KBΦ₄/Valinomycine	Sites ioniques : DTABΦ₄	Sites ioniques : CTADS

III.1.1. Membranes sensibles aux tensioactifs

Un grand nombre d'électrodes indicatrices de tensioactifs cationiques proposées dans la littérature^{10,11,12,13,14,15,16} sont constituées d'une membrane à base d'un mélange PVC/plastifiant. De même, différentes préparations ont été décrites dans la littérature pour la réalisation d'électrodes indicatrices de l'anion DS⁻^{17,18,19,20} à base de PVC/plastifiant.

Depuis plusieurs années, Letellier et coll²¹ se sont intéressés au développement des électrodes indicatrices de tensioactifs ioniques dont le DTA⁺, et le DS⁻ avec comme objectif de doser ces composés par potentiométrie. En s'inspirant des conditions opératoires trouvées dans la littérature, de nombreux essais ont été réalisés en modifiant :

- les proportions de PVC/plastifiant dans le mélange (10 à 80% en masse de PVC)
- la nature du plastifiant (dioctylphtalate, tricrésylphosphate, mélange de nitrobenzène et de dioctylphtalate)
- le support de la membrane (un tube en verre ou en graphite)

Ce qui a conduit à la mise au point d'un mode opératoire pour réaliser des membranes PVC sensibles aux tensioactifs.

Le mode opératoire utilisé pour réaliser des membranes PVC sensibles aux ions DTA^+ et DS^- est le suivant :

Le mélange réalisé dans le THF, contient 20% en masse de PVC et 80% en masse de DNP (à raison de 0,4 g de PVC pour 10 mL de THF) jusqu'à la solubilisation complète du PVC (solution(a)). Ensuite, à 3 mL de cette solution (a), on ajoute 0,2 mL d'une solution du sel ($\text{DTAB}\Phi_4$ ou CTADS) à une concentration de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ dans le THF. Avant évaporation du THF, la concentration du sel dans la solution est donc égale à $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Le tout est mélangé dans un cristallisateur d'environ 25 cm^2 de surface, recouvert d'un papier filtre afin d'éviter une évaporation trop rapide du solvant. Le solvant s'évapore pendant 12 heures à température ambiante. Les membranes obtenues dans ces conditions, ont une épaisseur d'environ $60 \mu\text{m}$, elles sont souples et translucides.

III.1.2. Membranes sensibles aux ions potassium

De nombreux articles dans la littérature décrivent la préparation de membranes à base de PVC sensibles aux ions potassium^{22,23}. Nous avons voulu mettre au point une membrane indicatrice de potassium par analogie avec les membranes sensibles aux tensioactifs en se basant sur le même protocole expérimental. Ceci afin de pouvoir faire des corrélations en ce qui concerne le fonctionnement de ces différentes électrodes en potentiométrie, d'une part, et en impédance électrochimique, d'autre part.

La préparation des membranes sensibles aux ions potassium est donc la même que celle décrite ci-dessus en ce qui concerne le mélange PVC/plastifiant. Ensuite, à 3 mL de cette solution on ajoute 1 mL de la solution contenant le sel ($\text{KB}\Phi_4$) et l'ionophore (valinomycine). Avant évaporation du THF, la concentration du $\text{KB}\Phi_4$ dans la solution est donc égale à $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Le PVC, bien que facile d'utilisation et pratique pour réaliser rapidement des électrodes de laboratoire, est un polymère qui vieillit mal au cours du temps (relargage des molécules de plastifiant) et qui présente des inconvénients pour des applications en milieu organique. Or, l'emploi d'électrodes dans de tels solvants est indispensable tant sur le plan industriel où certains ions comme les tensioactifs sont généralement utilisés dans des milieux non aqueux, que sur le plan théorique où les propriétés de ces ions sont mal connues dans des milieux autres que l'eau.

Ainsi en ce qui concerne l'élaboration de membranes sensibles aux ions K^+ , Hémery et coll. ont développé, depuis plusieurs années, une thématique de recherche sur la mise au point de matériaux constitutifs des membranes sensibles aux ions potassium, autres que le PVC. Les diverses recherches ont conduit à l'élaboration de membranes souples²⁴ à base de polysiloxane porteur de groupes cyanopropyle tel que le PS124 et à l'élaboration de matériaux organique-inorganique par la méthode sol-gel²⁵. De même, en ce qui concerne le suivi de la

concentration en tensioactifs dans des milieux autres que l'eau, l'utilisation du PVC est exclue et pour cela, Letellier et coll.²⁶ ont développé des électrodes indicatrices de tensioactifs (DTA⁺ et DS⁻) à partir de membranes constituées d'un mélange de polysiloxanes.

III.2. Membranes à base de PS124

Le PS124 est un polysiloxane porteur de groupes cyanopropyle et de fonctions Si-H permettant de modifier et de réticuler ce polymère. De façon générale, les polysiloxanes sont des matériaux, polaires, élastomères, de transition vitreuse basse ($T_v = -65^\circ\text{C}$ pour le PS124) ce qui favorise la mobilité des chaînes.

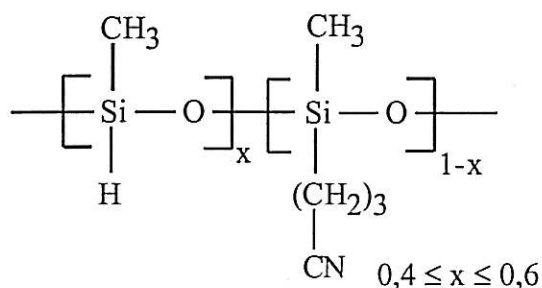
Par ailleurs, une autre caractéristique de ce copolymère est sa constante diélectrique, $\epsilon \sim 20$, relativement élevée par rapport à celle des polysiloxanes ne possédant aucune entité polaire au sein de leur structure tel que le polydiméthylsiloxane dont la constante diélectrique faible ($\sim 2,75$). Plus la constante diélectrique est importante, plus la dissociation des espèces ioniques présentes dans la membrane est favorisée et meilleure est la conduction ionique.

L'utilisation du polysiloxane PS124 semble donc tout à fait appropriée pour conférer aux membranes des propriétés de capteurs d'ions envisagées et ainsi obtenir des systèmes de détection ionique très performants.

Avant de décrire plus en détail le mode de préparation des membranes sensibles aux ions à base de PS124, nous avons caractérisé le polymère de départ par diverses techniques d'analyses spectroscopiques (CES, IR, RMN) (voir annexe 3). En caractérisant le produit de départ et le produit d'arrivée, il est possible de suivre en IR la disparition de la bande Si-H lors de la réaction de greffage par hydrosilylation et la bande CN servira de référence lors du suivi de la réticulation de la membrane par un diisocyanate.

III.2.1. Caractérisation du PS124 initial

Le PS124, poly(méthylcyanopropyl-co-méthylhydro)siloxane est un copolymère statistique commercial (Hüls-Petrarch / ABCR) dont la composition proposée par le fabricant serait de 40 à 60% méthylcyanopropylsiloxane. C'est un produit translucide et très visqueux, sa formule est la suivante :



- Étude par C.E.S. (Chromatographie d'Exclusion Stérique)

Le chromatogramme obtenu par chromatographie d'exclusion stérique du PS124 dans le toluène est représenté sur la figure 1.

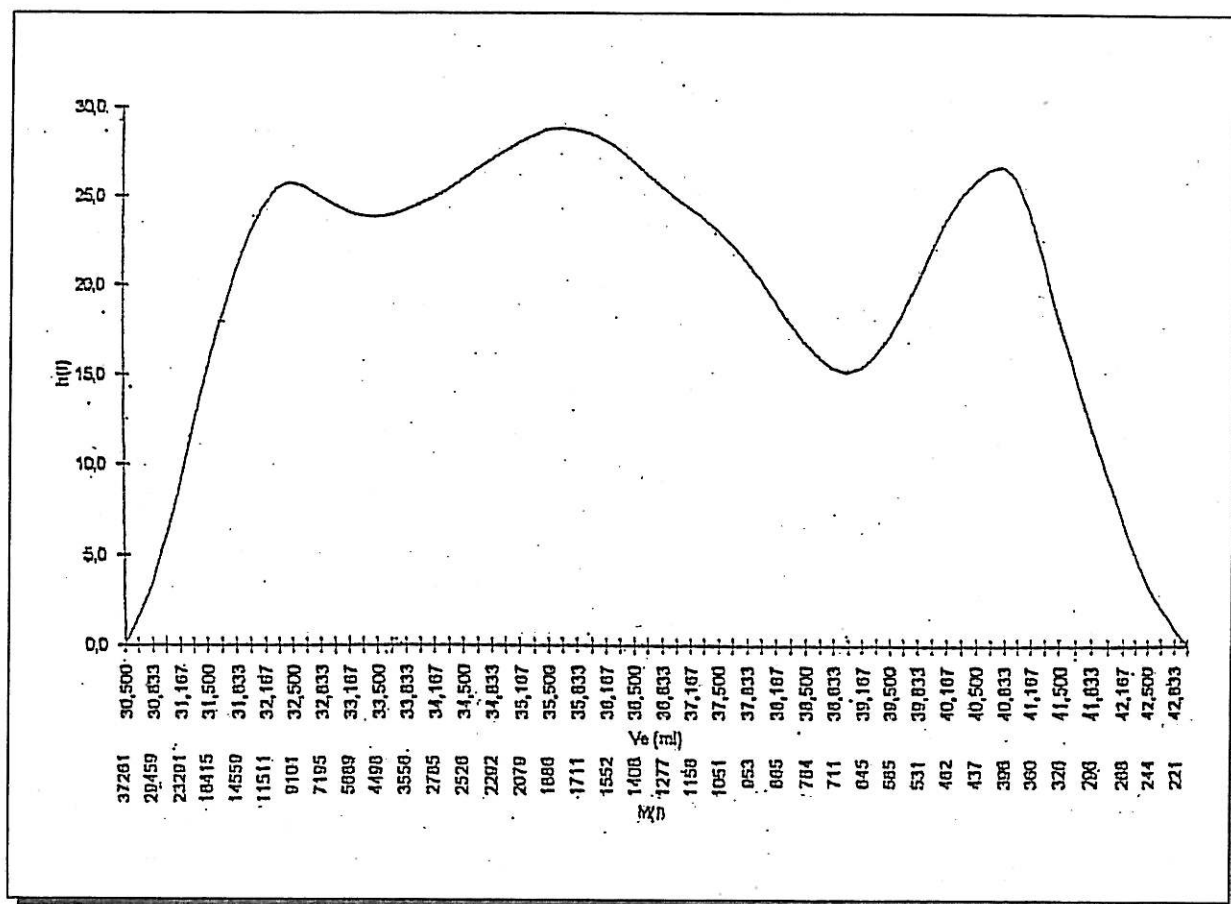


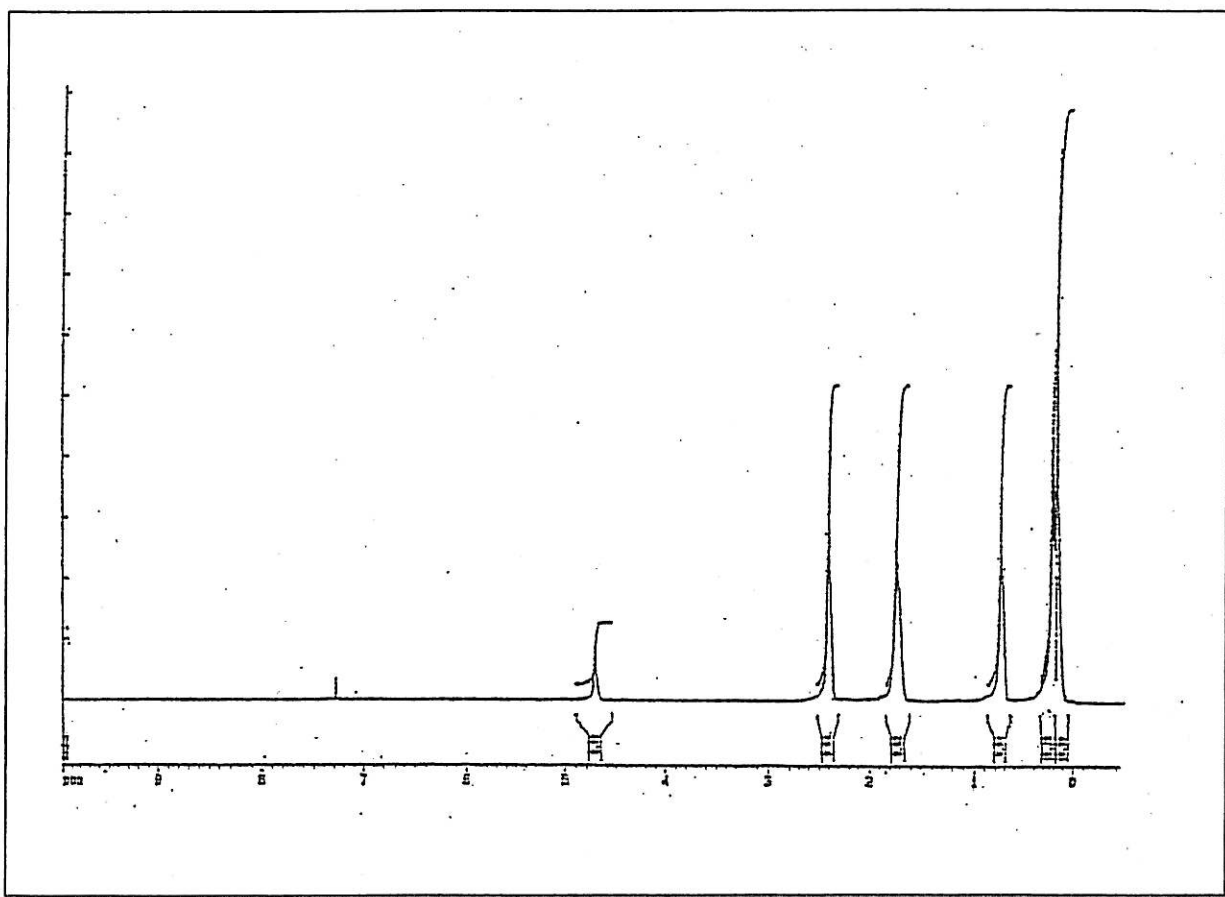
Figure 1 : chromatogramme obtenu par CES du PS124

Le chromatogramme montre une distribution multimodale très large. Nous observons plusieurs sommets dont les masses sont de l'ordre de 400, 1800 et 10000. On peut calculer de façon très approximative :

- la masse molaire moyenne en nombre : $\overline{M}_n = 1000 \text{ g mol L}^{-1}$
- la masse molaire moyenne en poids : $\overline{M}_p = 3400 \text{ g mol L}^{-1}$
- l'indice de polymolécularité : $I_p = 3,4$

- Etude par RMN¹H

Le spectre RMN¹H du PS124 est représenté sur la figure 2.

Figure 2 : Spectre RMN ¹H du PS124

Attribution des différents signaux :

Attribution	δ (ppm)	Multiplicité
$\text{CH}_3\text{-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-CN}$	0,12	Singulet
$\text{CH}_3\text{-Si-H}$	0,16	Singulet
$\text{CH}_3\text{-Si-H}$	4,68	Massif
$\text{CH}_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	0,7	Massif
$\text{CH}_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	1,68	Massif
$\text{CH}_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	2,37	Massif

La résonance magnétique du proton permet d'effectuer une analyse de la composition des molécules et en particulier des copolymères à la fois d'un point de vue :

- qualitatif sur l'environnement de chaque proton et
- quantitatif par intégration des différents pics.

La proportion relative de groupements hydrosiloxane Si-H par rapport au groupement cyanopropyle $\text{Si(CH}_2\text{)}_3\text{CN}$ a été déterminée par rapport à l'intégration des différents pics.

Soit x : le pourcentage relatif de groupements Si-H par rapport aux groupes $\text{Si(CH}_2\text{)}_3\text{-CN}$

et y : le pourcentage relatif de groupements $\text{Si(CH}_2\text{)}_3\text{CN}$

$$\text{On a : } x = \frac{A_{\text{SiH}}}{A_{\text{SiH}} + \frac{A_{\text{SiCN}}}{2}} \times 100 = 61\% \quad \text{et} \quad y = 1 - x = 39\%$$

- *Etude par spectroscopie IR*

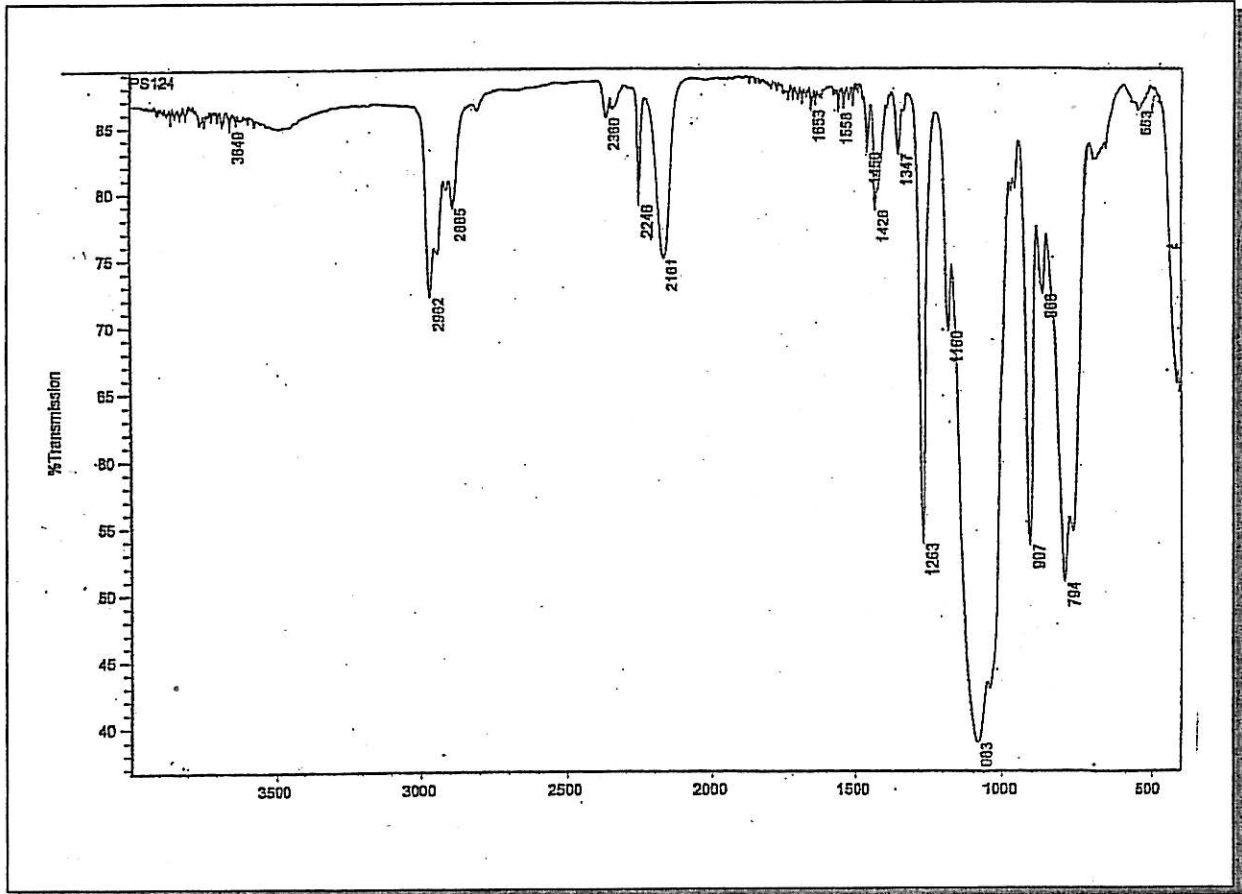


Figure 3 : Spectre IR du PS124

Le spectre infra-rouge (FTIR) du PS124 est donné en figure 3. Les bandes de vibration caractéristiques du PS124 sont essentiellement celles correspondant à la liaison hydrosilane Si-H à 2161 cm^{-1} et celle correspondant à la liaison cyano CN à 2246 cm^{-1} .

Le PS124 va servir de support membranaire pour la réalisation de deux types d'électrodes à membrane indicatrices d'ions qui seront développées dans le chapitre suivant : les électrodes à compartiment liquide et les électrodes enrobées. Dans le premier cas, le polymère est modifié chimiquement pour pouvoir être réticulé et former un réseau stable, solide sous forme de film.

Dans le deuxième cas, le PS124 est utilisé en présence d'un autre polysiloxane à fonction acétoxy, le CAF3, pour former également un réseau par interpénétration des chaînes de polymère.

III.2.2. Préparation d'une membrane polysiloxane pour électrode à compartiment

a) Réaction d'hydrosilylation

Le terme «d'hydrosilylation» est utilisé pour désigner la réaction d'addition d'hydrosilanes (ou hydrosiloxanes) sur des liaisons insaturées. Cette réaction est la méthode principale de fonctionnalisation d'une molécule portant des fonctions Si-H. En effet, elle permet d'introduire une grande variété de groupes fonctionnels dans les dérivés organosiliciés, avec des rendements excellents (90-95%) et des conditions de mise en œuvre assez simples. Cette réaction est généralement catalysée par des dérivés des métaux de transition, tel que le platine. L'hydrosilylation peut également s'opérer à haute température²⁶ (>300°C) sans catalyseur ou encore par irradiation (γ ou UV).²⁷

Les deux types d'addition observés entre une fonction silane et une double liaison C=C sont présentés sur le schéma de la figure 4 :

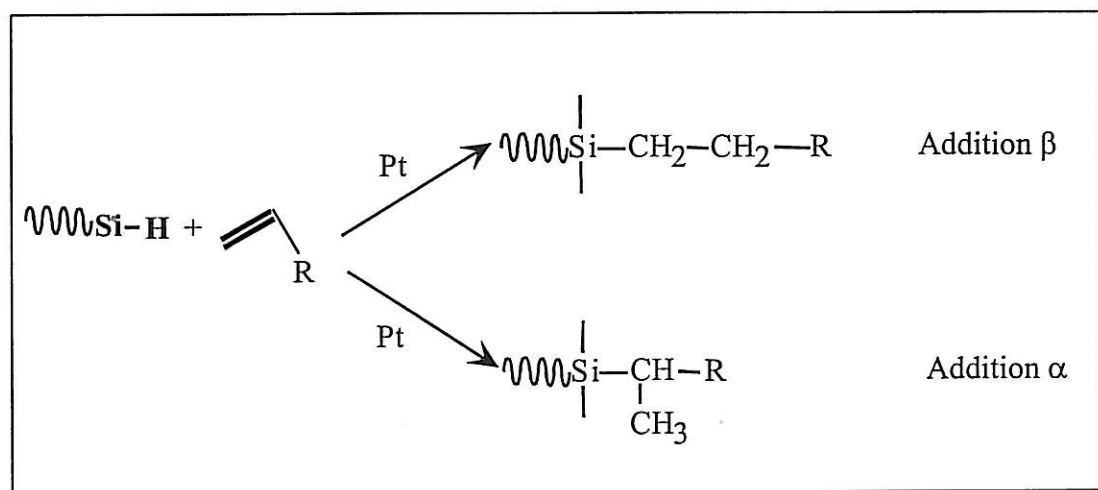


Figure 4 : Additions α et β lors de l'hydrosilylation d'une double liaison C=C par une fonction Si-H

Le sens de l'addition du Si-H dépend essentiellement de trois paramètres : la structure du composé insaturé, la nature du silane et celle du catalyseur.

- *Les catalyseurs*

Il existe de nombreux types de catalyseurs le plus souvent formés par des complexes de métaux tels que le platine, le nickel, le rhodium, le cobalt... Au cours de notre étude, nous avons utilisé deux types de catalyseur à base de platine : le catalyseur de Speier et le catalyseur de Karstedt.

- Le catalyseur de Speier

L'acide hexachloroplatinique, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, aussi appelé « catalyseur de Speier » est le plus employé pour l'hydrosilylation des composés éthyléniques. Il est utilisé en solution dans l'isopropanol et de très faibles quantités sont nécessaires : en moyenne 10^{-5} mole de catalyseur par mole de Si-H. Cependant, ce catalyseur est efficace si les solutions sont utilisées rapidement car il a été démontré²⁹ que dans l'isopropanol 99% du Pt(IV) est réduit en Pt(II) au bout d'une semaine, cette réaction peut se poursuivre si le stockage se prolonge et donner du Pt(0).

Il est très difficile de savoir quelle est l'espèce active qui est à l'origine de la catalyse Pt(IV), Pt(II) ou Pt(0) ? Le peu d'études réalisées n'a pas encore permis de déterminer précisément le mécanisme de la réaction.

- Le catalyseur de Karstedt

Ce catalyseur qui est le divinyltétraméthylsiloxane de platine est représenté sur la figure 5. C'est un catalyseur à base de Pt(0).

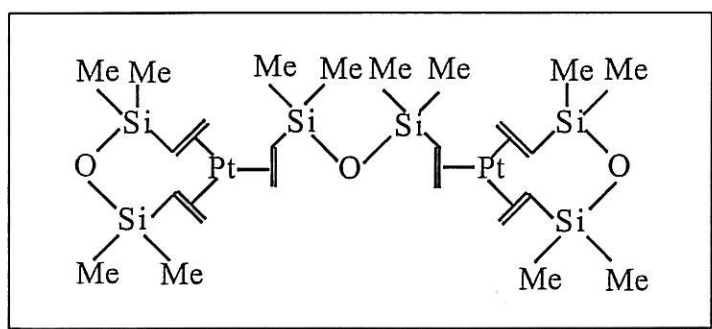


Figure 5 : catalyseur de Karstedt

La très grande labilité du ligand divinyltétraméthylsiloxane dans le complexe de Karstedt peut expliquer la très grande réactivité de ce catalyseur pour la réaction d'hydrosilylation puisque les substrats insaturés peuvent facilement entrer dans la sphère de coordination du Pt.

- Mécanisme de la réaction d'hydrosilylation

Pendant longtemps, le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation et les intermédiaires réactionnels formés au cours de cette réaction ont été l'objet de nombreuses suppositions. Ce n'est qu'en 1965 que Chalk et Harrod³⁰ ont proposé un mécanisme schématisé de l'hydrosilylation (figure 6) :

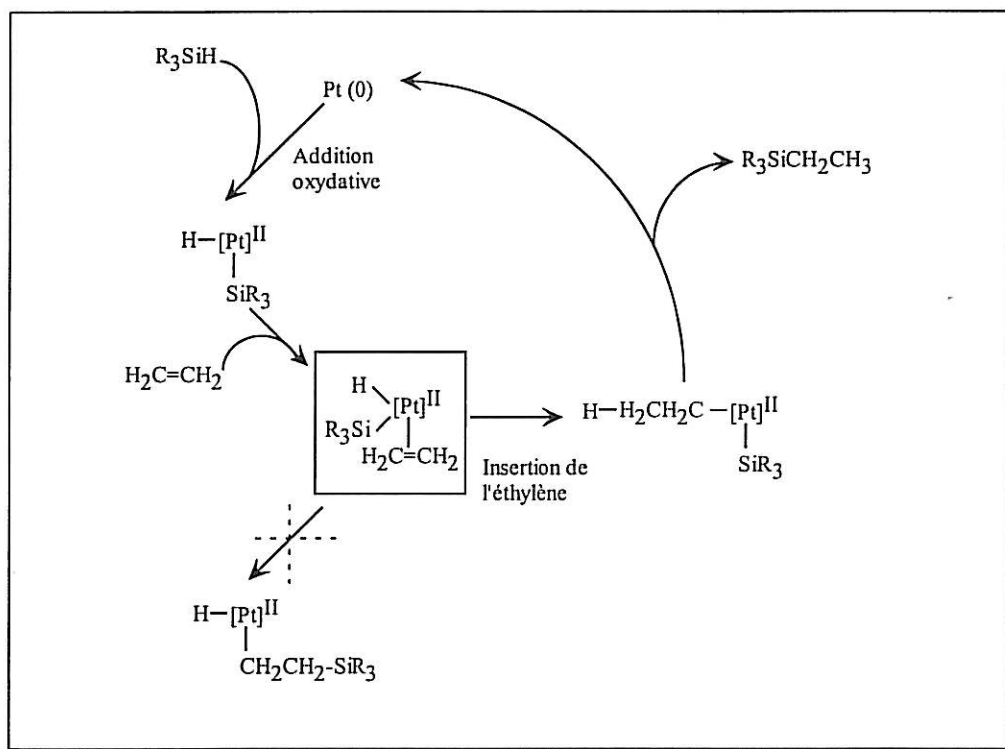


Figure 6 : Mécanisme de Chalk et Harrod appliqué à l'hydrosilylation de l'éthylène par le catalyseur de Karstedt

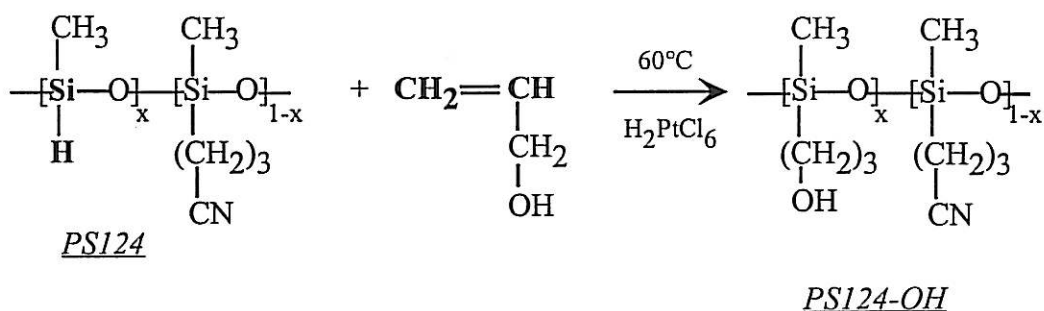
Le platine 0 du catalyseur de Karstedt est dans un premier temps oxydé à l'état +II par l'addition du silane. L'éthylène entre ensuite dans la sphère de coordination du Pt. Il existe alors deux possibilités, l'éthylène peut s'insérer soit dans la liaison Pt-Si soit dans la liaison Pt-H.

Nous avons utilisé les deux types de catalyseurs pour réaliser les réactions d'hydrosilylation du PS124 avec des composés insaturés. Cependant, le catalyseur de Karstedt est plus efficace que H₂PtCl₆.6H₂O et conduit à des réactions plus rapides. En effet, au cours de travaux précédents²¹, la réaction d'hydrosilylation du vinyltriéthoxysilane (VTEOS) par le PS124 a été étudiée avec les deux catalyseurs. Les cinétiques ont été suivies par analyse infrarouge en observant la disparition de la bande de vibration de la liaison hydrosilane Si-H à 2164 cm⁻¹ au cours du temps. La disparition complète de la liaison Si-H est observée au bout de 24 heures lorsque le catalyseur est l'acide hexachloroplatinique tandis qu'elle est obtenue au bout d'une heure avec le catalyseur de Karstedt.

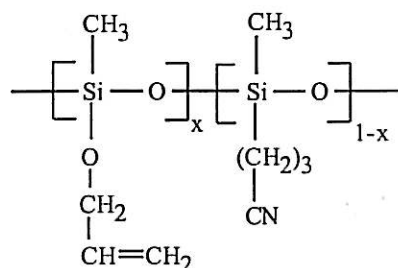
b) Membranes à base de PS124 modifié par hydrosilylation avec l'alcool allylique

La préparation de ce support membranaire s'effectue en deux étapes : dans un premier temps a lieu la modification chimique du PS124 pour introduire des groupes OH qui serviront dans un deuxième temps à la réticulation du polymère ainsi modifié pour former un réseau homogène sous forme de membrane.

1^{ère} étape : La réaction de modification chimique du PS124 par hydrosilylation avec l'alcool allylique peut être schématisée ainsi :



Cette réaction d'hydrosilylation est en compétition avec une réaction secondaire de déshydrocondensation conduisant à la formation de groupement allyloxy de formule suivante :



Des travaux antérieurs³⁰ ont montré qu'il était possible de moduler l'importance de cette réaction en jouant sur certains paramètres de la réaction tels que la nature du solvant, le type de catalyseur, la température et le pH du milieu réactionnel.

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse du PS124-OH est le suivant :

- PS124 : 1g
- Catalyseur : 300 μL d'une solution en poids de $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'isopropanol anhydre
- solvant : 15 mL alcool allylique
- CH_3COONa 0,1M : 0,5 cm^3
- 60°C, N_2 , 24 h

Remarque : Les quantités de catalyseur généralement utilisées varient suivant un rapport molaire catalyseur/Si-H allant de 10^{-3} à 10^{-6} selon la réactivité des espèces en présence. Dans le cas du PS124, il est préférable d'utiliser une quantité importante de catalyseur en raison d'un empoisonnement partiel de ce dernier par les groupes cyano.

L'alcool allylique est utilisé lui-même en tant que solvant afin de réduire les risques de formation d'agrégats ou de réticulation du polymère qui peuvent entraîner un ralentissement de la réaction et qui sont observés avec certains solvants comme le toluène.

La réaction est réalisée à pH constant : 5,7 par l'intermédiaire d'une solution d'acétate de sodium à $0,1\text{mol L}^{-1}$ dans l'éthanol.

Le polymère ainsi obtenu, appelé PS124-OH, est ensuite caractérisé par les diverses techniques d'analyse.

Caractéristiques physiques du PS124-OH

Les produits de la réaction ont été caractérisés par spectroscopie IR et par RMN ^1H , ce qui a permis de mettre en évidence un rendement quasi total en hydrosilylation.

• *Etude par spectroscopie IR*

L'étude par spectroscopie infra-rouge a permis de suivre la disparition de la bande à 2161 cm^{-1} correspondant aux groupements Si-H du polymère de départ et de vérifier l'absence de la bande à 1649 cm^{-1} correspondant à la double liaison :

- de l'alcool allylique qui n'aurait pas été évaporé au cours du séchage
- de l'alcool allylique greffé par déhydrocondensation.

Le spectre IR du produit obtenu, appelé PS124-OH est représenté sur la figure 7 :

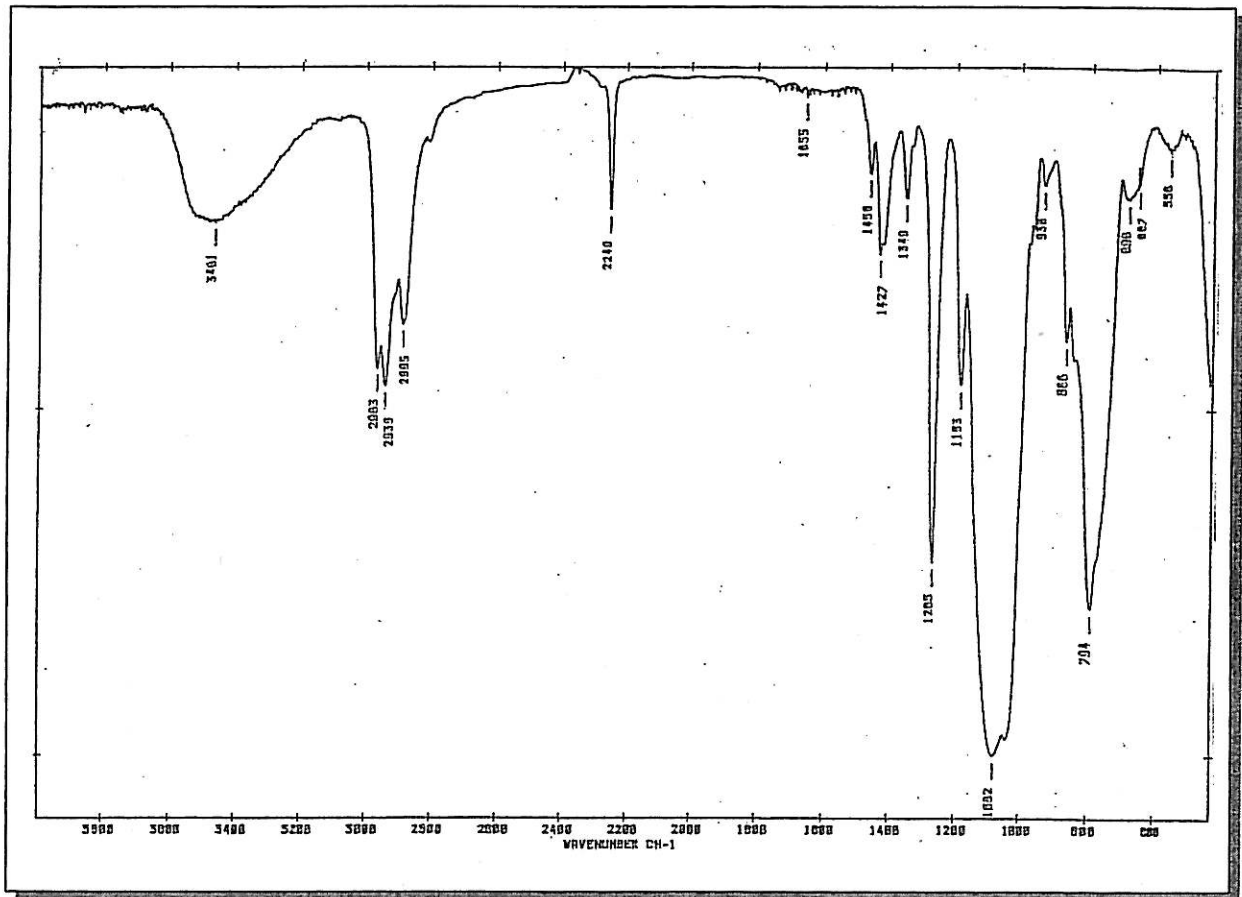


Figure 7 : Spectre IR du PS124-OH

- Etude par RMN ^1H

La RMN ^1H (figure 8) confirme la disparition des fonctions Si-H et donne le pourcentage d'hydrosilylation.

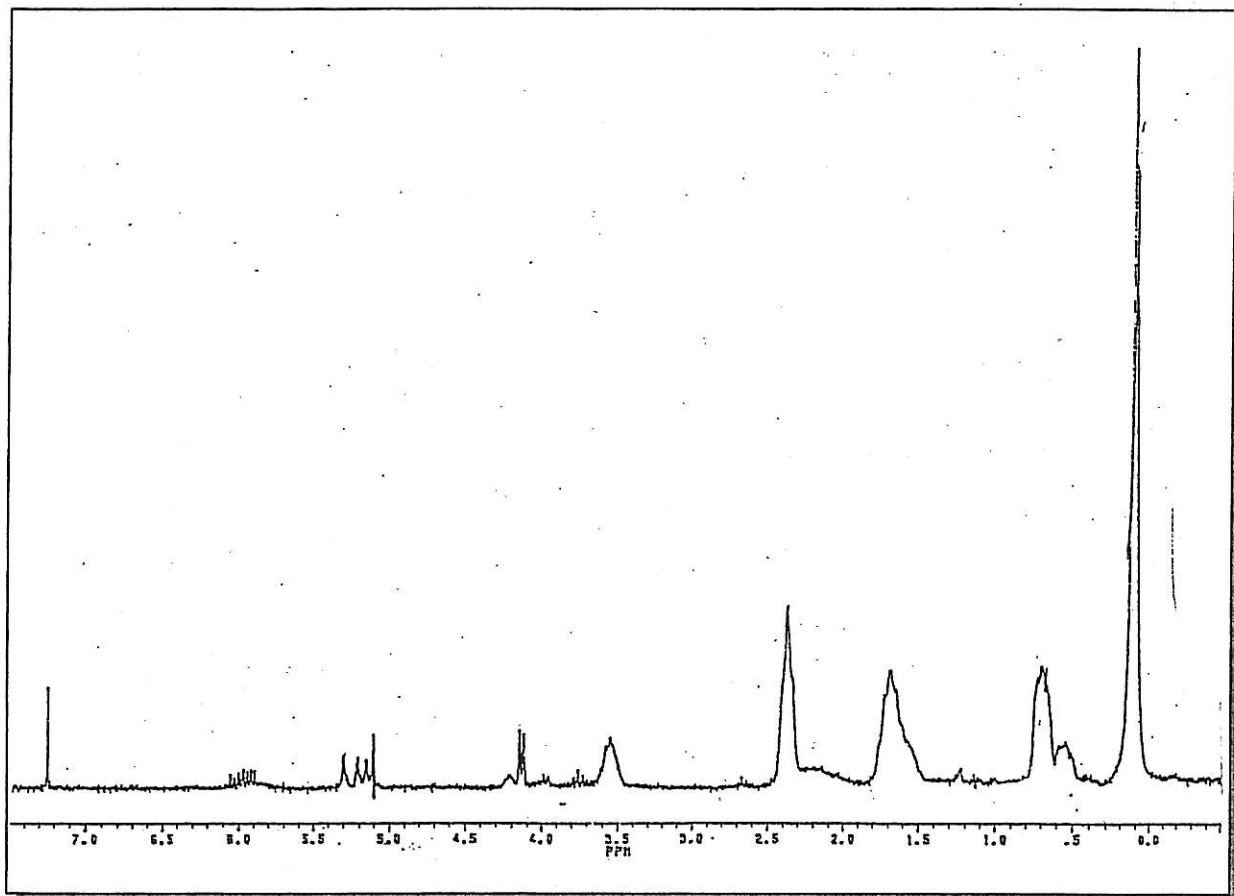


Figure 8 : Spectre RMN¹H du PS124-OH

Les différents pics observés ont été attribués :

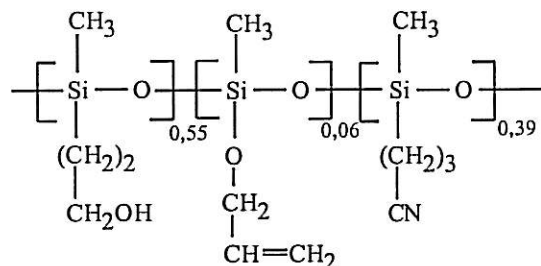
Attribution	δ (ppm)	multiplicité
$\text{CH}_3\text{-Si}$	0,119	Singulet
$\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	0,2542	Multiplet
$\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	3,54	Massif
$\text{CH}_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	0,67	Multiplet
$\text{CH}_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	1,68	Massif
$\text{CH}_3\text{-Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$	2,36	Massif
$\text{HO-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	4,12	Multiplet
$\text{Si-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2$	4,14	multiplet

A partir de l'intégration des différents pics, il est possible de déterminer :

% d'hydrosilylation = 90%

% de déshydrocondensation = 10%

La formule du PS124-OH est donc la suivante :

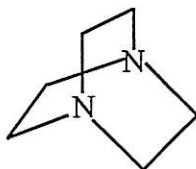


2^{ème} étape : réticulation du PS124-OH par un diisocyanate :

Une fois le PS124 fonctionnalisé et modifié en poly(méthylcyanopropyl-co-méthylhydroxypropyl), le greffon hydroxypropyle permet d'utiliser des groupements isocyanate pour la réticulation. L'agent réticulant utilisé est le 1,6-diisocyanatohexane : OCN-(CH₂)₆-NCO (Acros). Ce dernier est capable de réagir avec les fonctions alcool du PS124-OH pour former des polyuréthanes.

C'est au cours de cette réaction que le sel et l'ionophore sont introduits, dans la membrane.

La réaction est catalysée par le DABCO (1,4 diazabicyclo[2,2,2]octane) :



Le solvant utilisé est le THF. La réaction est effectuée sous atmosphère d'azote sec et sous agitation. Le mélange réactionnel mis au point est le suivant :

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ 200 mg PS124-OH ▪ 4 mg DABCO ▪ 2 mL THF ▪ 29 µL Diisocyanatohexane ▪ 1 mL de la solution du sel dans le THF |
|---|

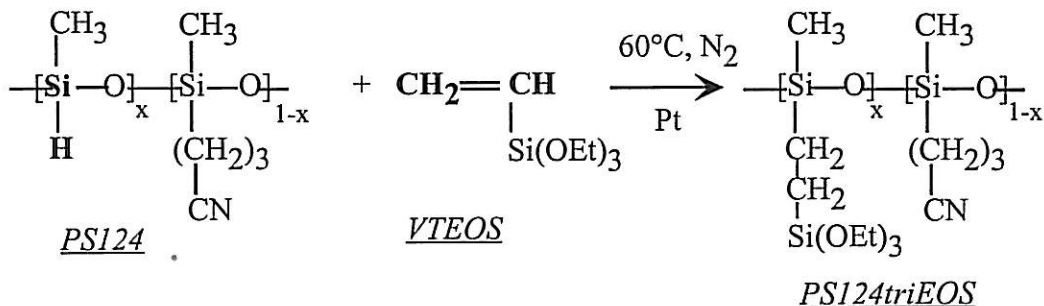
La réaction dure 16 h à température ambiante (25°C) au bout desquelles une partie du THF est évaporée sous la hotte. Ensuite le mélange est passé une minute aux ultrasons pour éviter la formation de bulles dans la membrane puis il est déposé dans un moule en Téflon de 1,5 cm de diamètre. Le moule est recouvert d'un parafilm percé d'un trou le lendemain et de plusieurs trous deux jours plus tard afin de contrôler l'évaporation du THF restant. La membrane est prête au bout d'une semaine à 10 jours. Elle est souple, opaque et jaune pâle.

c) Membranes à base de PS124 modifié par vinyltriéthoxysilane (VTEOS)

1^{ère} étape : Réaction de modification chimique du PS124 par le VTEOS .

Le vinyltriéthoxysilane VTEOS est un alcoxyde de silicium de formule $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, (Fluka, pureté > 98%), dont les caractéristiques sont les suivantes : La double liaison $\text{CH}_2=\text{CH-Si}$ caractéristique du VTEOS sort sous forme de multiplet à 5,8-6,1 ppm en RMN^1H et en IR, il présente une bande caractéristique de la double liaison à 1599 cm^{-1} .

La réaction de modification chimique du PS124 par hydrosilylation avec le VTEOS est catalysée par de très faibles quantités d'acide hexachloroplatinique en solution dans l'isopropanol anhydre ou par le catalyseur de Karstedt. Elle peut être schématisée ainsi :



Contrairement au système PS124/alcool allylique, le VTEOS n'est pas additionné en excès mais en quantité stoechiométrique par rapport à Si-H. Aucun solvant n'est d'ailleurs nécessaire.

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse du PS124triEOS est le suivant :

PS124 1 g	$n_{\text{SiH}} = 5.10^{-3}$ mole		
VTEOS 1,05 mL	$n_{\text{CH}_2=\text{CH}} = 5.10^{-3}$ mole		
→ agitation, courant d'azote ; 1 heure			
Catalyseur A	$\text{H}_2\text{PtCl}_6.6\text{H}_2\text{O}$	0,03g	$\frac{n_{\text{Pt}}}{n_{\text{SiH}}} = 1,16.10^{-3}$
	isopropanol	150 μL	
Catalyseur B	Karstedt	14 μL	$\frac{n_{\text{Pt}}}{n_{\text{SiH}}} = 6,2.10^{-4}$
→ agitation, courant d'azote, 60°C			
	Catalyseur A	→	24 heures
	Catalyseur B	→	1 heure

Le PS124 est pesé dans un bicol muni d'un barreau aimanté. Sur l'un des cols est placé un réfrigérant surmonté d'un bulleur. L'autre col est fermé par un septum. Le montage est mis sous courant d'azote. Le VTEOS est additionné à l'aide d'une seringue à travers le septum. Après avoir laissé le mélange une heure sous azote, le catalyseur est introduit au travers du septum.

Le polymère obtenu, appelé PS124triEOS, est ensuite caractérisé par les diverses techniques d'analyses spectroscopiques.

Caractéristiques physiques du PS124triEOS

- Analyse IR

Comme pour la modification du PS124 par l'alcool allylique, l'étude par spectroscopie infra-rouge du PS124triEOS a permis de suivre la disparition de la bande à 2161 cm^{-1} correspondant aux groupements Si-H du polymère de départ et aussi de vérifier l'absence de la bande à 1599 cm^{-1} correspondant à la double liaison du VTEOS.

Le spectre IR du produit obtenu, le PS124triEOS est représenté sur la figure 9 :

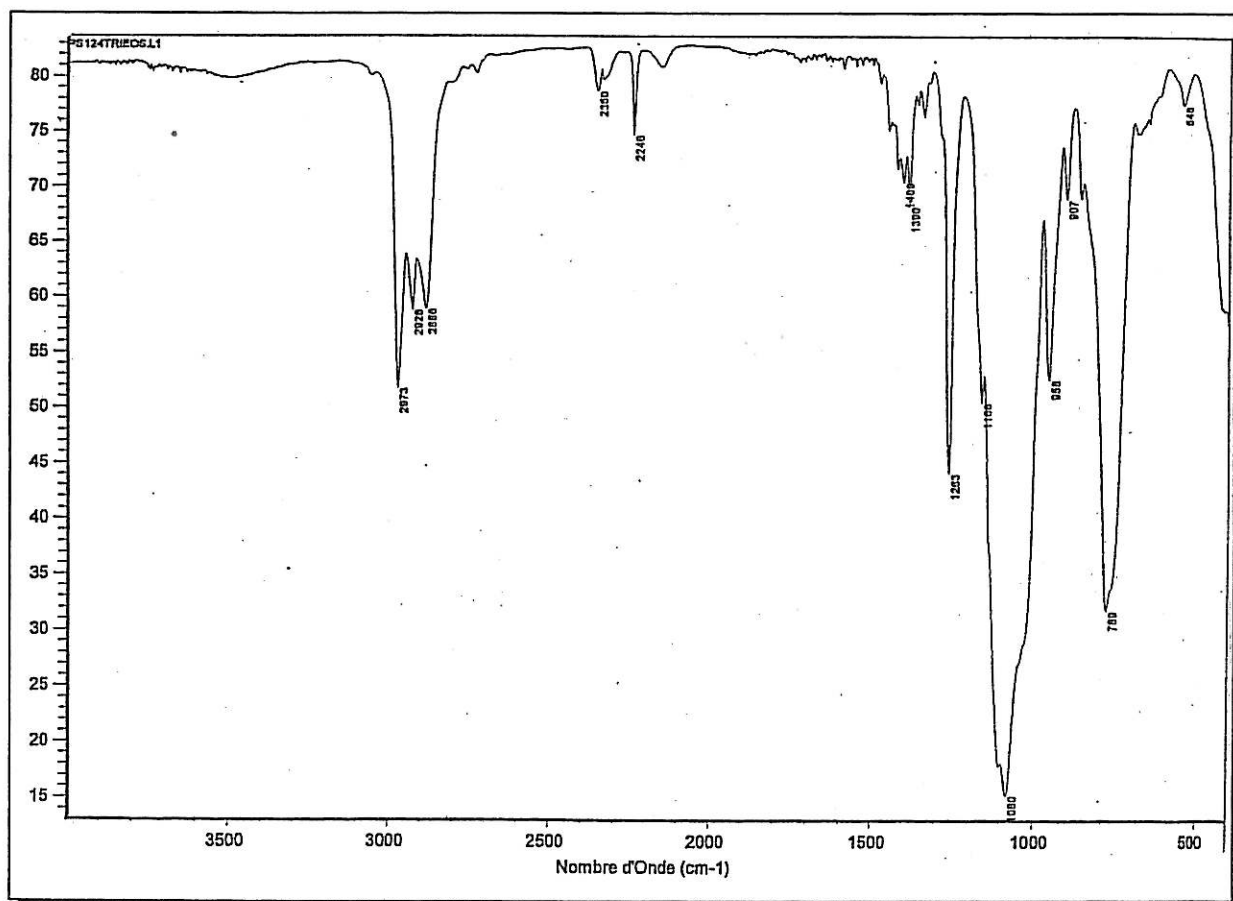


Figure 9 : Spectre IR du PS124triEOS

2^{ème} étape : Réticulation à l'air du PS124triEOS

A la fin de la première étape, le sel et l'ionophore sont introduits dans la préparation membranaire contenant le PS124triEOS en solution dans le THF. Comme pour le PS124-OH, le mélange ainsi réalisé est déposé dans un moule en Téflon de 1,5 cm de diamètre en suivant la même procédure pour l'évaporation du solvant.

La réticulation du PS124triEOS à l'air se fait par l'intermédiaire de fonctions éthoxysilane Si-OC₂H₅ sensibles à l'humidité et pouvant s'hydrolyser en fonction silanol Si-OH. La formation d'un réseau a lieu grâce à la condensation entre les fonctions silanol conduisant à la formation de liaisons siloxane Si-O-Si pour donner, au bout d'environ 1 mois, une pâte molle et déformable qui durcit lorsqu'on la met à l'étuve à 90°C pendant une semaine pour former une membrane.

Toutes ces membranes préparées à partir de modifications chimiques du PS124 sont par la suite utilisées pour réaliser des électrodes sélectives à compartiment liquide en collant la membrane à l'extrémité d'un tube en verre (voir chapitre IV).

III.2.3. Préparation membranaire pour électrode de verre enrobée

Au cours de ce travail, un autre type d'électrodes sélectives a également été étudié pour le dosage des tensioactifs. Ce sont les électrodes de verre indicatrices de protons enrobées (voir chapitre IV). Le bulbe de l'électrode de verre est recouvert d'une préparation membranaire à base d'un mélange de PS124 et d'un autre polysiloxane.

Ce type d'électrode est intéressant car l'utilisation des électrodes à compartiment peut s'avérer délicate pour une pratique de routine dans le milieu industriel. En effet, elles sont relativement fragiles, la membrane pouvant se décoller ou se déchirer au moindre choc et de plus, leur réalisation (découpe, collage) nécessite un savoir-faire certain. C'est pourquoi, il a été envisagé de remplacer le compartiment liquide de référence par une phase solide conductrice.

- *Préparation du support membranaire utilisé dans le cas des électrodes de verre enrobées.*

Cette préparation est un mélange d'un copolymère, le PS124, étudié précédemment et d'un polymère, le CAF3 (Rhône-Poulenc) qui est également un polysiloxane avec des extrémités fonctionnalisées par des groupes acétoxy. C'est un composé non conducteur translucide, malléable et homogène, qui durcit rapidement à l'air libre. Sa formule est représentée figure 10 :

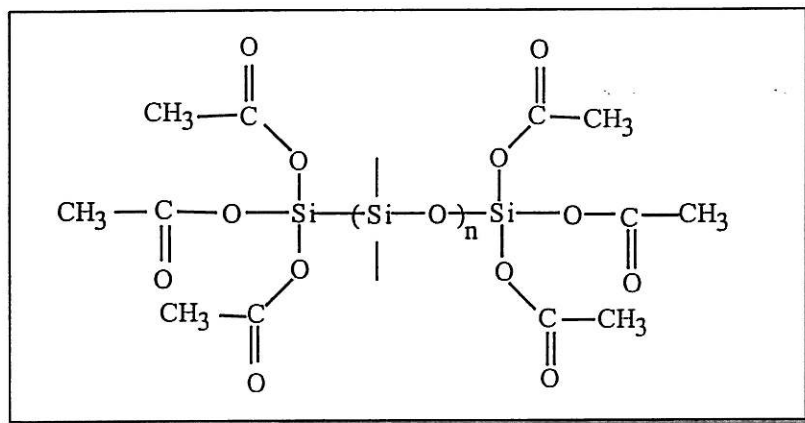


Figure 10 : polymère CAF3

Ce polymère réticule en présence de molécules d'eau et notamment avec l'humidité de l'air. Cette réticulation est rapide, elle s'effectue en deux temps :

Au cours de la première étape, la molécule d'eau par attaque nucléophile sur l'atome de silicium terminal rompt la liaison Si-O ce qui conduit à la libération du groupement acétique et à la formation d'une liaison silanol Si-OH.

Au cours de la deuxième étape, le -OH de la fonction silanol peut réagir sur un atome de silicium terminal d'une autre chaîne de polymère conduisant ainsi à nouveau à la libération d'acide acétique et à la réticulation entre les deux chaînes de polymère. La polycondensation se propage ainsi jusqu'à l'obtention d'un réseau de polymère stable et rigide.

Récemment il a été montré³¹ que le mélange PS124/CAF3 utilisé n'était pas suffisamment conducteur. Aussi, était-il nécessaire d'ajouter un additif améliorant cette propriété en introduisant dans la membrane une petite quantité d'aérosil 300 (Degussa) pour améliorer les propriétés diélectriques du copolymère (PS124). De plus, cet additif présente l'avantage de donner une certaine cohésion au mélange PS124/CAF3 du fait de la formation de liaisons hydrogène entre les groupes silanol disposés à la surface de la particule d'aérosil hydrophile et les fonctions silanol du CAF3 non réticulées. On peut également supposer qu'il se forme des liaisons hydrogène entre les fonctions silanol de l'aérosil et les groupes cyano du PS124 ce qui entraînerait une certaine polarité de la liaison CN d'où une augmentation de la conductivité du milieu.

Le mélange ainsi préparé contenant le PS124, le CAF3 et l'aérosil 300 conduit à l'obtention d'un support membranaire solide, résistant et insoluble en milieu hydroorganique (jusqu'à 50% de solvant organique).

Le mode opératoire suivi pour la préparation de la membrane est le suivant :

- 0,6 g de CAF3
- 0,03 g d'aérosil 300
- 1 mL de CTADS ou DTAB Φ_4
à 10^{-2} mol L $^{-1}$ dans le THF
- 0,4 g de PS124

Les trois premiers composants sont mélangés dans un pilulier pendant 10 minutes sous ultra-sons avant d'ajouter le PS124. Puis le tout est homogénéisé pendant 5 minutes. Les électrodes à membrane sont préparées en immergeant le bulbe de l'électrode de verre dans le mélange constitué des polymères et du sel de l'ion à détecter. Après séchage à l'air, il se forme une membrane fine, solide autour du bulbe de l'électrode. Trois enrobages successifs à intervalle de temps régulier, sont effectués.

- *Obtention d'un film à partir de cette préparation à base de PS124/CAF3 pour les mesures d'impédances électrochimiques*

Cette préparation membranaire pour électrodes de verre enrobées est pâteuse et ne peut donc pas être coulée dans un cristalliseur pour en faire un film. Or les mesures d'impédances sont effectuées en intercalant la membrane à tester entre deux solutions électrolytiques de l'ion à doser. Il nous a donc fallu, pour pouvoir étudier ce support membranaire, en faire un film manipulable et possédant toujours les propriétés de capteurs d'ions. Pour cela, nous avons dû réaliser plusieurs essais de formulations pour obtenir un film d'épaisseur constante.

La préparation obtenue est la suivante :

- 0,7 g de CAF3
- 0,03 g d'aérosil 300
- 1 ml de CTADS ou DTAB Φ_4
à 10^{-2} mol.L $^{-1}$ dans le THF
- 4 mL THF
- Homogénéisation
- + 0,3 g de PS124
- Homogénéisation

Cette préparation est répartie dans deux capsules en Téflon de diamètre 3,8 cm contenant chacune 3 mL de solution. Au bout de 2-3 jours on obtient, par évaporation du solvant, une membrane blanche, opaque.

Une fois ces différentes membranes préparées, elles ont ensuite été étudiées par deux approches différentes :

- soit elles ont été associées à une électrode de référence interne pour constituer une électrode sélective qui est testée en potentiométrie.

- soit elles ont été testées directement en impédance électrochimique. L'étude impédancemétrique concernant les membranes à base de polysiloxane n'a pu être développée faute de temps car les délais d'obtention de ces membranes sont relativement longs.

CONCLUSION

La préparation et l'obtention de membranes polymère sélectives d'une espèce donnée nécessitent de l'expérience, un savoir-faire certain et surtout de l'obstination. Les membranes PVC, facile à réaliser, sont fragiles et ne sont pas utilisables dans des milieux autres que l'eau, tandis que les membranes à base de polysiloxanes qui sont plus résistantes et manipulables en milieu hydroorganique, sont plus difficiles à maîtriser mécaniquement et électriquement (résistance importante). Ces membranes restent le fruit de «recettes», car en associant, à priori, un support membranaire et des sites ioniques mobiles adéquats nous devrions obtenir une membrane indicatrice de l'analyte à détecter. Or, ce n'est pas toujours le cas : certaines membranes vont conduire à l'élaboration d'électrodes spécifiques performantes et d'autres présenteront une réponse très faible.

C'est dans le but de comprendre le fonctionnement et surtout le non fonctionnement de certaines électrodes que nous nous sommes intéressés par la suite à l'étude de ces membranes en réalisant d'une part, des mesures potentiométriques et, d'autre part, des mesures d'impédance électrochimique. Ces deux types de mesure vont nous permettre de corréler à la fois les aspects thermodynamique et cinétique du système membrane/solution et de mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu lors du processus de détection ionique.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE III

1. R.D. Armstrong and G. Horvai, *Electrochim. Acta*, **35**, 1 (1990)
2. V.V. Casofret, M. Erdosy, T.A. Johnson, R.P. Buck, R.B. Ash and M.R. Neuman, *Anal. Chem.*, **67**, 1647 (1995)
3. L.A.R. Pioda, V. Stankova et W. Simon, *Anal. Lett.*, **2**, 665 (1969)
4. M.P. Gloton, Thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1994)
5. C.Gavach, *Bull. Soc. Chim.*, 3395 (1971)
6. Gavach, C. Bertrand, *Anal. Chim. Acta*, **55**,385 (1971)
7. B.J. Birch, D.E. Clarke, *Anal. Chim. Acta*, **61**, 159 (1972)
10. K.M. Kale, E.L. Cussler, D.F. Evans, *J. Phys. Chem.*, **84**, 593 (1980)
9. B.J. Birch, D.E. Clarke, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 387 (1973)
10. C.R. Martin, H. Freiser, *J. Chem.Edu.*, **57**(7), 513 (1980)
11. R.W. Cattrall, D.M. Drew, I.C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, **76**, 269 (1975)
12. H. Hirta, K. Date, *Anal. Chem.*, **43**, 279 (1971)
13. T. Fujinaga, S. Okazki, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **46**, 1842 (1974)
14. H. James, G. Carmack, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **44**, 856 (1972)
15. T.J. Rohm, G.G. Guilbault, *Anal. Chem.*, **46**, 590 (1974)
16. E.W. Baumann, *Anal. Chim. Acta.*, **99**, 247 (1978)
17. S.G. Cutler, P. Meares, D.G. Hall, *J. Electroanal. Chem.*, **85**,145 (1977)
18. S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Baro-Roma, J. Sanchez, M. Valle, *Analyst*, **119**, 2319 (1994)
19. T. Fujinaga, S. Okasaki, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **46**, 1842 (1974)
20. G.C. Dilley, *Analyst*, **105**, 713 (1980)
21. M. Mokus, Thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1996)
22. S.M. Tuladhar, G. Williams, and C.D. Silva, *Anal. Chem.* **63**, 2282 (1991)
23. R.D. Armstrong, A.K. Covington et G.P. Evans, *J. Electroanal. Chem.*,**15**, 33 (1983)
24. C. Soulié, J.C. Favier, P. Hémerly et J. Simon, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1271 (1992)
25. C. Lière, Thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1996)
26. M.P. Gloton, M. Turmine, A. Mayaffre and P. Letellier, *Can. J. Chem.*, **71**, 371 (1993)
27. A. Barry, L. De Pree, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2916 (1949)
28. L Sommer, E. Pietrusza et F. Whitmore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 188 (1949)
29. J. Lahaye et R. Lagarde, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2999 (1974)
30. A. Chalk et J. Harrod, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 16 (1965)
31. V. Simic, rapport de DEA Chimie et Physico-chimie des polymères de l'université Paris 6 (1995)
32. M.P. Gloton, Thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1994)

LISTE DES SYMBOLES DU CHAPITRE III

K_s : produit de solubilité

\overline{M}_n : masse molaire moyenne en nombre

\overline{M}_p : masse molaire moyenne en poids

I_p : indice de polymolécularité

δ : déplacement chimique

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE III

Figure 1 : Chromatogramme obtenu par CES du PS124	91
Figure 2 : Spectre RMN ^1H du PS124	92
Figure 3 : Spectre IR du PS124	93
Figure 4 : Additions α et β lors de l'hydrosilylation d'une double liaison C=C par une fonction Si-H	94
Figure 5 : Catalyseur de Karstedt	95
Figure 6 : Mécanisme de Chalk et Harrod appliqué à l'hydrosilylation de l'éthylène par le catalyseur de Karstedt	96
Figure 7 : Spectre IR du PS124-OH	99
Figure 8 : Spectre RMN ^1H du PS124-OH	100
Figure 9 : Spectre IR du PS124triEOS	103
Figure 10 : polymère CAF3	105

CHAPITRE IV
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	109
INTRODUCTION	109
I. MESURES POTENTIOMÉTRIQUES	109
I.1. Électrode de référence	111
I.1.1. Définition d'un système de référence	111
I.1.2. Problèmes liés à l'électrode de référence	111
I.1.3. Contamination de l'électrode de référence par les tensioactifs	112
I.1.4. Mise au point d'une nouvelle électrode de référence	114
I.2. Électrode de mesure	116
I.2.1. Électrode sélective à compartiment	116
I.2.2. Électrode de verre indicatrice de protons enrobée	117
I.3. Dispositif expérimental	118
II. MESURES D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE	119
II.1. Généralités et définitions	120
II.1.1. Les techniques stationnaires	120
II.1.2. Les techniques non-stationnaires	120
II.2. Principe de l'impédance électrochimique	120
II.2.1. Régulation de la polarisation	121
II.2.2. Représentations graphiques	122
II.3. Conception et mise en place des expériences	125
II.3.1. La cellule électrochimique	125
II.3.2. Dispositif expérimental	126
CONCLUSION	131
Références du chapitre IV	133
Liste des figures du chapitre IV	
Liste des symboles du chapitre IV	

CHAPITRE IV : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

INTRODUCTION

Dans le chapitre II, l'approche thermodynamique du système étudié nous a permis d'établir l'expression de la différence de potentiel interphase, d'une part, dans le cas de la jonction libre (potentiel de jonction) et, d'autre part, dans le cas où l'on intercale une membrane entre deux phases aqueuses contenant l'analyte à détecter (potentiel intermembranaire) pour une membrane sélective ou non. Cependant, cette différence de potentiel d'interphase, n'est pas directement mesurable. La grandeur accessible en potentiométrie est la différence de potentiel électrique, ΔE , mesurée à l'aide d'un millivoltmètre, entre deux conducteurs électroniques plongés dans des solutions d'électrolytes en contact.

De même, en ce qui concerne l'approche cinétique par mesures d'impédance électrochimique, nous avons établi, dans le chapitre II, la forme de l'impédance relative à l'électrode à membrane sélective aux ions. Nous développerons le principe de mesure de l'impédance électrochimique et la mise au point d'un dispositif expérimental approprié à l'étude des membranes sélectives.

I. MESURES POTENTIOMÉTRIQUES

Une fois la membrane synthétisée, il faut, pour réaliser une électrode sélective et étudier son comportement dans le milieu d'étude choisi, lui associer un système de transduction potentiométrique efficace, à savoir, une électrode de référence interne. L'ensemble constitue l'électrode de mesure. Pour mesurer la différence de potentiel intermembranaire, il faut opposer à l'électrode de mesure une électrode de référence externe. L'ensemble ainsi constitué est appelé chaîne électrochimique ou pile de mesure qui peut s'écrire de la façon suivante :

1- électrode de référence / milieu de mesure / électrode de mesure (ISE)-2

La chaîne électrochimique ainsi constituée est schématisée sur la figure 1.

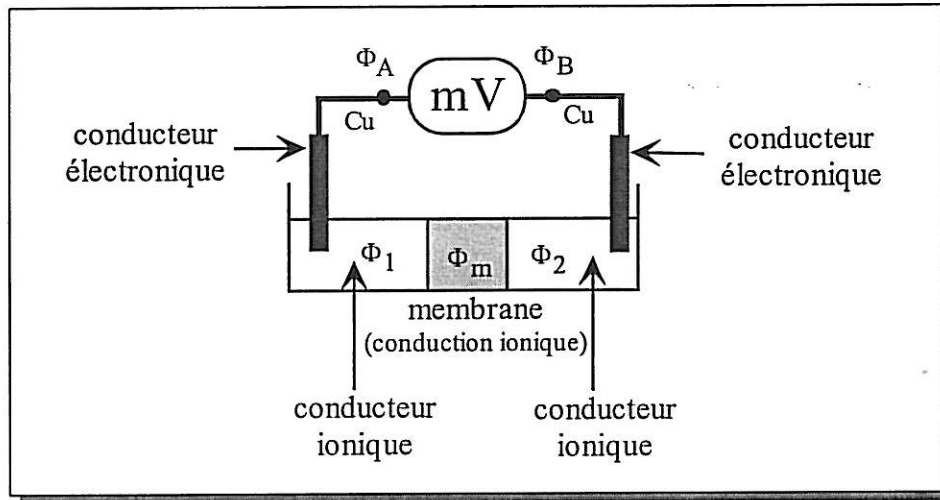


Figure 1 : Chaîne électrochimique pour la mesure potentiométrique

La différence de potentiel électrique mesurée est égale à :

$$\Delta E = \Phi_B - \Phi_A$$

Les deux solutions électrolytiques et la membrane étant des conducteurs ioniques, ils possèdent un potentiel de phase ; Φ_1 et Φ_2 pour les solutions, Φ_m pour la membrane.

$\Delta E = \Phi_B - \Phi_A$ est mesurée à travers une suite de conducteurs, ce qui permet d'écrire :

$$\Delta E = (\Phi_B - \Phi_2) + (\Phi_2 - \Phi_1) + (\Phi_1 - \Phi_A)$$

avec :

- $(\Phi_B - \Phi_2)$ et $(\Phi_1 - \Phi_A)$ constants (voir plus loin la définition d'une électrode de référence)
- $(\Phi_2 - \Phi_1)$ qui représente le potentiel interphase. Si la membrane qui sépare les deux solutions électrolytiques est sélective, alors la force électromotrice de cette pile doit vérifier pour un ion, i , la relation suivante :

$$\Delta E = \text{cste} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Les différences de potentiel entre les divers milieux conducteurs qui contribuent à l'expression de ΔE ne peuvent pas être mesurées individuellement. Seule la différence de potentiel électrique aux bornes du circuit est mesurable.

Ce montage potentiométrique nécessite deux types d'électrodes : l'électrode de référence et l'électrode de mesure. Dans un premier temps, nous allons présenter en détail ces deux électrodes en insistant sur le rôle essentiel de l'électrode de référence qui intervient en tant que référence interne pour mettre au point l'électrode de mesure et en tant que référence externe pour réaliser la mesure potentiométrique.

I.1. Électrode de référence

I.1.1. Définition d'un système de référence

L'électrode de référence représente un élément essentiel lors des mesures potentiométriques^{1,2}. Le potentiel de cette électrode doit être indépendant de la composition du milieu réactionnel. Cela nécessite que deux conditions soient remplies : le potentiel de la référence interne doit être constant et le potentiel de jonction à l'interface entre l'électrode et la solution électrolytique doit être fixe.

I.1.2. Problèmes liés à l'électrode de référence

L'un des problèmes cruciaux de toutes mesures potentiométriques est la fiabilité de l'électrode de référence. Il n'existe pas d'électrode qui puisse constituer un système de référence universel quel que soit le milieu d'étude et quel que soit l'analyte à détecter. Pour cela, il existe de nombreuses électrodes de référence dont les plus couramment employées, sont l'électrode argent/chlorure d'argent qui est constituée par une électrode d'argent recouverte d'un dépôt d'AgCl, immergée dans une solution de concentration fixe en Cl^- , et l'électrode de référence au calomel, $\text{Hg}_{(l)} / \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)} / \text{KCl}$ saturée.

Le choix de l'électrode de référence la mieux appropriée pour étudier un système donné se fait surtout sur des bases expérimentales. Cependant, comment savoir si le système de référence choisi est efficace ? Deux cas sont possibles :

- Si la loi de Nernst est vérifiée (pente $\sim 59\text{mV/u.log}$ pour un cation monovalent), et uniquement dans ce cas, l'ensemble des références choisi pourra être considéré comme étant un système efficace (potentiel interphase stable)

- Si la loi de Nernst n'est pas vérifiée, l'origine du problème est plus difficile à situer car la force électromotrice aux bornes du millivoltmètre correspond à une réponse globale de l'ensemble de la chaîne électrochimique formée par la membrane sélective, la référence interne et la référence externe. Nous avons choisi de travailler avec des électrodes de référence au calomel dont le comportement avait été testé au cours de travaux antérieurs³.

Cette électrode est constituée d'un corps en verre rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium. Ce corps en verre est fermé à son extrémité inférieure par un diaphragme de céramique poreuse qui permet un contact direct avec la solution à étudier.

Dans ce corps en verre est placé l'élément de référence proprement dit, constitué de mercure au contact de chlorure mercurique qui plonge dans la solution de KCl saturée. Celle-ci assure par diffusion à travers le diaphragme, la jonction ionique. L'utilisation de KCl qui est un sel de deux ions équitransférants ($t^+ = t^-$) permet d'avoir un potentiel de jonction nul :

L'équilibre de l'électrode au calomel repose sur la réaction :



Son potentiel par rapport au couple de référence H_2/H^+ s'exprime par la relation :

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^0 - 0,059 \log (\text{Cl}^-)$$

Il ne dépend que de l'activité des ions chlorure. Lorsque l'électrode est remplie avec une solution saturée de chlorure de potassium, la valeur de son potentiel est égale à 244,4 mV à 25 °C, par rapport à une électrode standard à hydrogène.

Cependant, si cette électrode de référence est couramment utilisée pour le dosage des ions en solution aqueuse, elle présente certains inconvénients. En effet, elle ne peut plus être utilisée si les espèces contenues dans le milieu de mesure réagissent avec les ions K^+ ou Cl^- présents dans la solution de remplissage interne de l'électrode. Il en est de même si les espèces présentes dans la solution de mesure s'échangent avec celles contenues dans la solution interne de l'électrode. Nous avons donc été amenés à prendre certaines précautions quant à l'utilisation de ces systèmes.

I.1.3. Contamination de l'électrode de référence par les tensioactifs

Lors de l'étude des électrodes sélectives aux tensioactifs, les électrodes de référence utilisées doivent être protégées de la diffusion des ions amphiphiles par une solution d'un sel à une concentration de 2 mol L^{-1} gélifié par de l'agar-agar. L'agar-agar est un hétéropolysaccharide, extrait d'une algue, qui se trouve à l'état liquide à chaud ($T \geq 50^\circ\text{C}$) et se gélifie en refroidissant. Ce gel est contenu dans un capillaire en Téflon situé à l'extrémité d'un embout en plastique contenant une solution saturée de KCl dans laquelle plonge l'électrode de mesure. Dans le cas des ions DTA^+ , le sel utilisé est du KCl, dans le cas du tensioactif anionique DS^- , le pont salin contient du NaCl 2 mol L^{-1} pour éviter la précipitation du dodécylsulfate de potassium (KDS).

Ce montage est schématisé sur la figure 2.

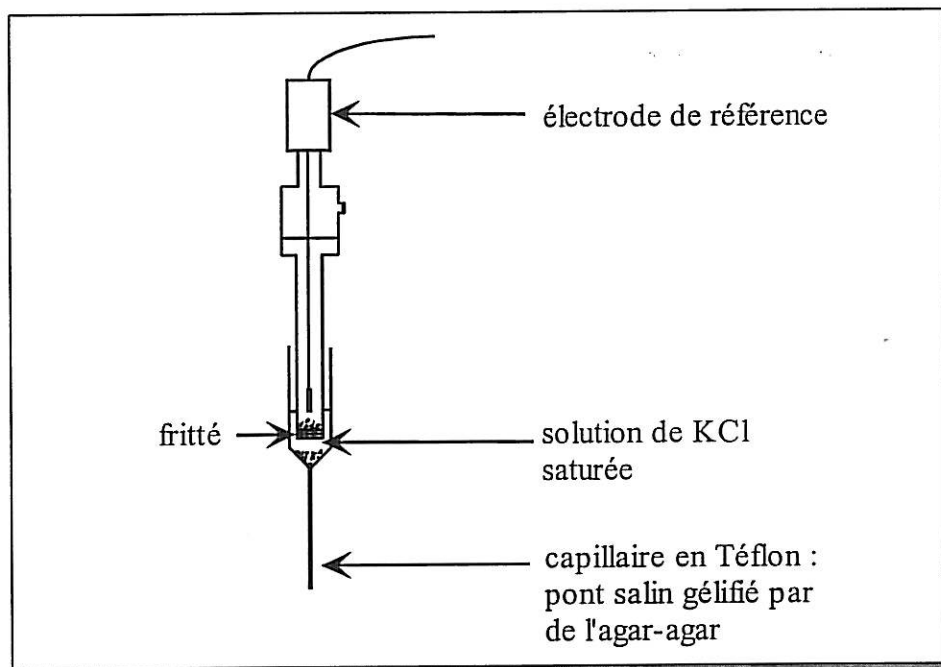


Figure 2 : Électrode de référence au calomel protégée par un pont salin gélifié par de l'agar-agar

Ce système de référence a été mis au point par Letellier et coll.⁴ qui avaient remarqué, lors de mesures effectuées sans cette protection, que l'électrode au calomel présentait rapidement des anomalies de fonctionnement. Cela se traduisait, d'une part, par la disparition des cristaux de KCl à l'intérieur de l'électrode et, d'autre part, par l'apparition de mousse dans le compartiment interne de l'électrode après agitation, signe de la présence de tensioactifs.

Ces observations mettent en évidence le fait qu'un échange rapide a lieu entre les ions K^+ provenant de la solution interne de l'électrode et les ions amphiphiles de la solution de mesure. Le potentiel de l'électrode de référence n'est plus constant. C'est la raison pour laquelle un pont salin d'agar-agar a été fixé à l'extrémité des électrodes au calomel. Ce gel, de par sa viscosité élevée, ralentit les échanges entre les ions K^+ et les tensioactifs au travers du fritté de l'électrode.

Toutefois, il est important de signaler qu'il est indispensable pour éviter toute dérive du potentiel des électrodes au calomel et obtenir des mesures reproductibles, de renouveler l'interface du gel en contact avec la solution à chaque fois qu'une nouvelle membrane est testée.

En ce qui concerne les électrodes indicatrices des ions K^+ , nous avons également protégé les électrodes de référence au calomel par un pont salin de $NaCl$ 2 mol L^{-1} pour limiter la diffusion des ions K^+ , présents en forte concentration dans le compartiment interne de l'électrode de référence vers la solution de mesure.

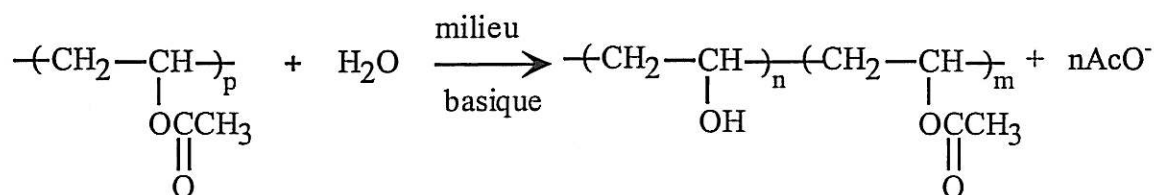
En ce qui concerne les électrodes de référence la composition du gel d'agar-agar utilisé pour les protéger n'est pas maîtrisée. Nous avons donc essayé de mettre au point un autre gel à base de polymère dont la synthèse est bien définie. De plus, en contrôlant le taux de réticulation du gel il est possible de contrôler la vitesse de diffusion des ions.

I.1.4. Mise au point d'une nouvelle électrode de référence

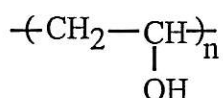
Pour mettre au point cette électrode, nous avons utilisé un gel d'alcool polyvinylique (APV).

- Préparation d'un gel d'alcool polyvinylique (APV)

L'APV est un polymère soluble en milieu aqueux, préparé à partir de l'hydrolyse de l'acétate de polyvinyle :



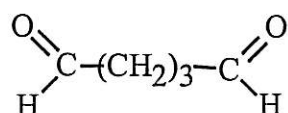
L'APV utilisé est un produit commercial (Acros) dont la formule est la suivante :



avec les caractéristiques suivantes :

- taux d'hydrolyse : 99% (n = 99% et m = 1%)
- Masse molaire moyenne en poids : $\bar{M}_p = 93400 \text{ g mol}^{-1}$

L'obtention d'un gel se fait par réticulation de l'APV par le glutaraldéhyde en milieu acide. Le glutaraldéhyde est un dialdéhyde de formule :



L'APV réagit avec de nombreux aldéhydes en présence d'un catalyseur acide pour former principalement des acétals cycliques intramoléculaires à six centres entre des groupes hydroxy adjacents dans la même chaîne de polymère (réticulation intramoléculaire) ou entre deux chaînes de polymère (réticulation intermoléculaire).

Conditions expérimentales :

Une solution mère est préalablement préparée en dissolvant 2g d'APV dans 50 mL d'eau distillée, à 95°C, sous forte agitation dans un ballon surmonté d'un réfrigérant.

Puis à 10 mL de cette solution, sont ajoutés sous agitation :

- 4mL de KCl 4 mol L⁻¹ (c = 1,14 mol L⁻¹) pour le dosage du DTA⁺ ou 2g de NaCl pour le dosage de K⁺ et de DS⁻.
- 114 µL de glutaraldéhyde (30% en poids/APV)
- 305 µL d'HCl 1 mol L⁻¹

Le tout est neutralisé, après 10 min d'agitation, par 305 µL d'une solution aqueuse de NaOH 1 mol L⁻¹. Le gel d'APV est formé, en moins de 5 minutes, en chauffant à 60°C la solution mise à l'intérieur d'un tube en verre.

- Conception d'une nouvelle électrode de référence

L'électrode de référence réalisée à partir du gel d'APV est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent placé dans le gel. L'électrode ainsi réalisée est conservée dans une solution aqueuse du même sel (2 mol L⁻¹) que celui contenu dans le gel. Cette électrode est schématisée sur la figure 3.

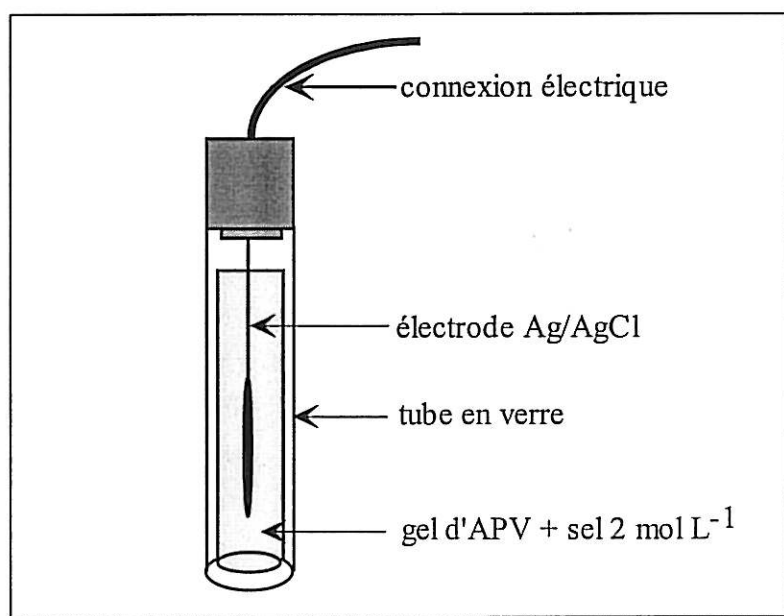


Figure 3 : Électrode de référence à base d'un gel d'APV

Le fonctionnement de cette électrode a été étudié en l'opposant à une électrode de référence au calomel dans une solution à concentration variable d'électrolyte. Nous avons montré qu'au cours d'un même étalonnage la ddp reste constante, ce qui montre que cette électrode possède de bonnes qualités d'électrode de référence. Cependant, il est apparu que la

valeur du potentiel n'est pas stable et varie d'un étalonnage à l'autre (± 15 mV) sur une durée de 3 mois. Cette électrode nécessite donc encore des améliorations pour conduire à la réalisation d'une électrode de référence fiable et en particulier il faudrait envisager d'autres systèmes rédox de référence que Ag/AgCl. En effet, la dérive observée peut être due à une mauvaise adhérence du gel sur l'électrode.

I.2. Électrode de mesure

Deux types d'électrodes de mesure ont été utilisés au cours de ce travail pour la détection en solution aqueuse des ions K^+ , DTA^+ et DS^- ; les électrodes sélectives à compartiment liquide et les électrodes de verre indicatrices de protons enrobées.

I.2.1. Électrode sélective à compartiment

Les électrodes sélectives à compartiment liquide se réalisent par collage de la membrane à l'extrémité dépolie d'un tube en verre. Une solution aqueuse de l'ion à détecter de concentration fixe 10^{-3} mol L^{-1} est introduite à l'intérieur du tube. Dans le cas des tensioactifs, cette concentration est inférieure à la concentration micellaire critique (cmc) (voir annexe 2). La cmc est de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} pour DTABr dans l'eau et de $8 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} pour le SDS dans l'eau. Une électrode de référence au calomel protégée plonge dans la solution. Ce système constitue l'électrode de mesure qui est schématisé sur la figure 4 :

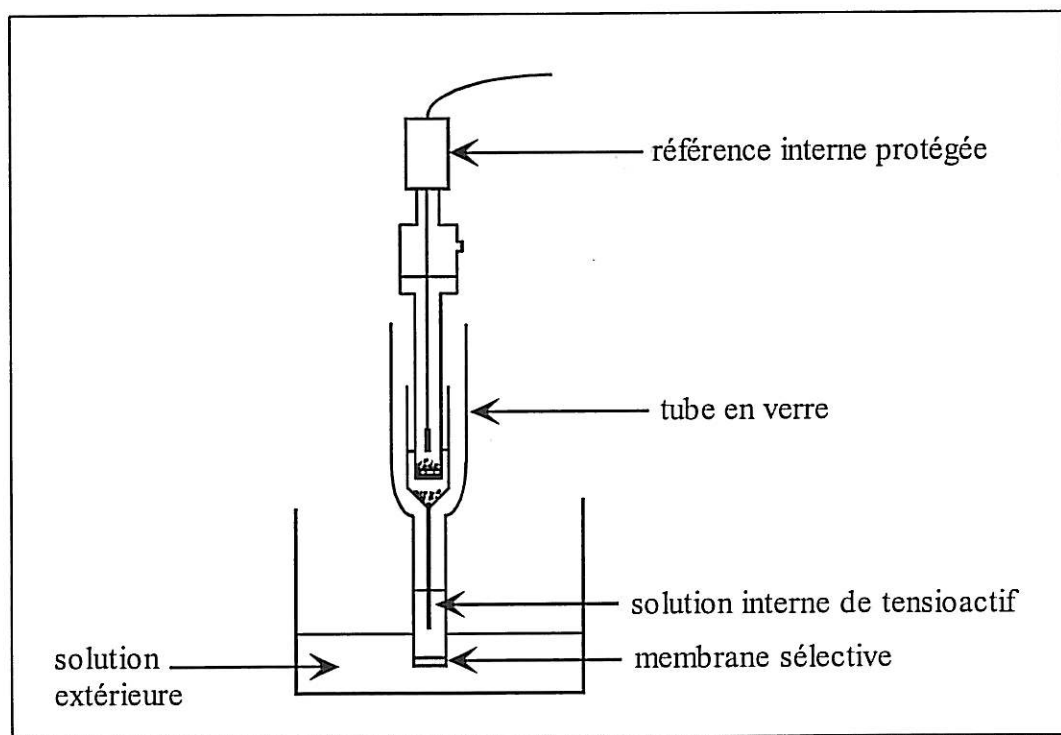


Figure 4 : Représentation de l'électrode de mesure dans le cas des électrodes à compartiment liquide

Toutes les mesures potentiométriques impliquant des électrodes à compartiment ont été effectuées en utilisant la chaîne électrochimique suivante :

Référence externe : calomel / solution de mesure / membrane / solution interne / référence interne : calomel.

I.2.2. Électrode de verre indicatrice de protons enrobée

Ce type d'électrode est réalisé en enrobant le bulbe d'une l'électrode de verre commerciale (Radiometer-Analytical), indicatrice de protons, par une membrane sélective. L'électrode de verre est préalablement déshydratée pendant une heure dans l'éthanol afin d'éliminer sa couche de gel. Elle est ensuite plongée successivement trois fois dans le mélange polymère/sites ioniques à intervalles réguliers de 20 minutes pour permettre l'évaporation du solvant et la solidification de la membrane. L'électrode de verre enrobée peut alors être schématisée comme sur la figure 5 :

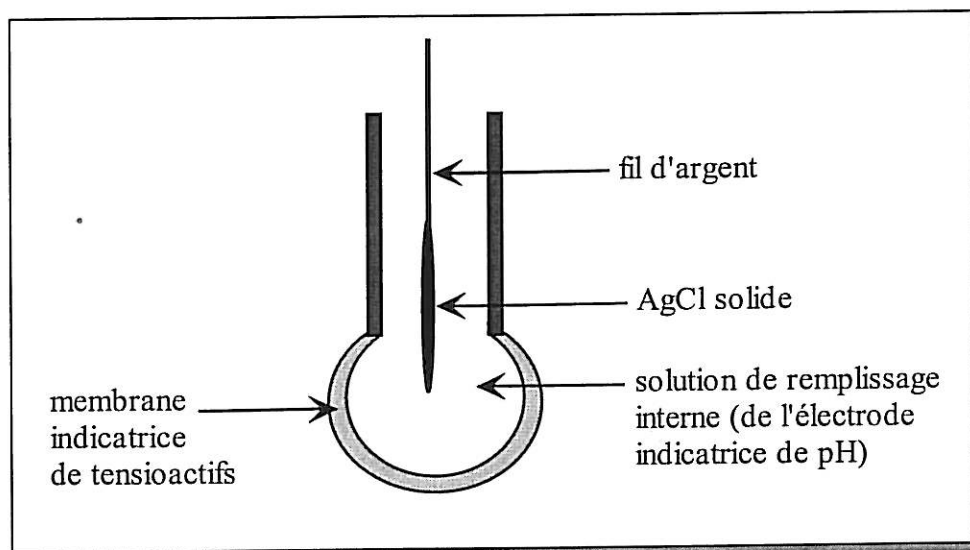


Figure 5 : Électrode de verre enrobée

En déposant une membrane sur une électrode de verre indicatrice de protons, il fallait s'assurer que la conduction ionique soit respectée d'un bout à l'autre de la chaîne de mesure. En effet, après recouvrement du bulbe de l'électrode par la membrane, la chaîne électrochimique peut être représentée de la façon suivante (figure 6) :

électrode de référence / solution extérieure / membrane polymère / membrane de verre / gel superficiel hydraté / solution intérieure de l'électrode : $(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) + \text{KCl} / \text{AgCl}/\text{Ag}$.

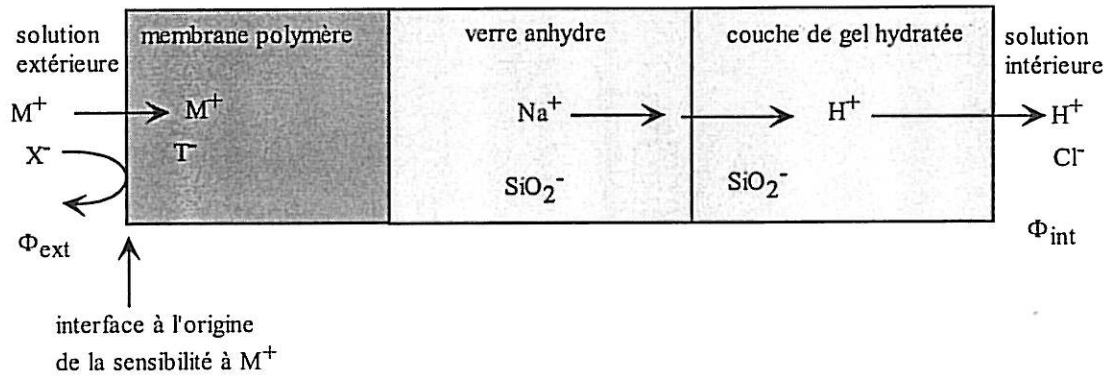


Figure 6 : Chaîne électrochimique pour une électrode de verre enrobée

Dans ce montage, la différence de potentiel intermembranaire s'écrit de la façon suivante :

$$\Delta\Phi = \Phi_{ext} - \Phi_{int} = (\Phi_{ext} - \Phi_{polymère}) + (\Phi_{polymère} - \Phi_{verre}) + (\Phi_{verre} - \Phi_{gel}) + (\Phi_{gel} - \Phi_{int})$$

Elle peut être décomposée en trois termes :

- $(\Phi_{ext} - \Phi_{polymère})$: (1)
- $(\Phi_{polymère} - \Phi_{verre})$: (2)
- $(\Phi_{verre} - \Phi_{gel}) + (\Phi_{gel} - \Phi_{int})$: (3)

Les termes (2) et (3) restent constants au cours des manipulations, car ni la nature du polymère ni celle du verre, ni celle de la solution interne ne varie d'une façon significative pendant l'utilisation de l'électrode.

Le terme (1) dépend de la concentration de M^+ dans la solution externe.

La différence de potentiel doit donc varier selon $\Delta\Phi = cste + \frac{RT}{z_i F} \ln(M^+)_{ext}$

I.3. Dispositif expérimental

Les mesures potentiométriques à courant nul sont réalisées à partir du dispositif expérimental représenté sur la figure 7. La température du milieu réactionnel est maintenue constante et égale à $(25,0 \pm 0,1)^\circ C$ par l'intermédiaire d'un bain thermostaté à circulation d'eau dans une cellule à double paroi. La différence de potentiel, ΔE , est mesurée entre l'électrode de référence et l'électrode sélective grâce à un millivoltmètre Radiometer-Analytical LPH430T.

Ce dispositif est identique pour les deux types d'électrodes de mesure : à compartiment et enrobées.

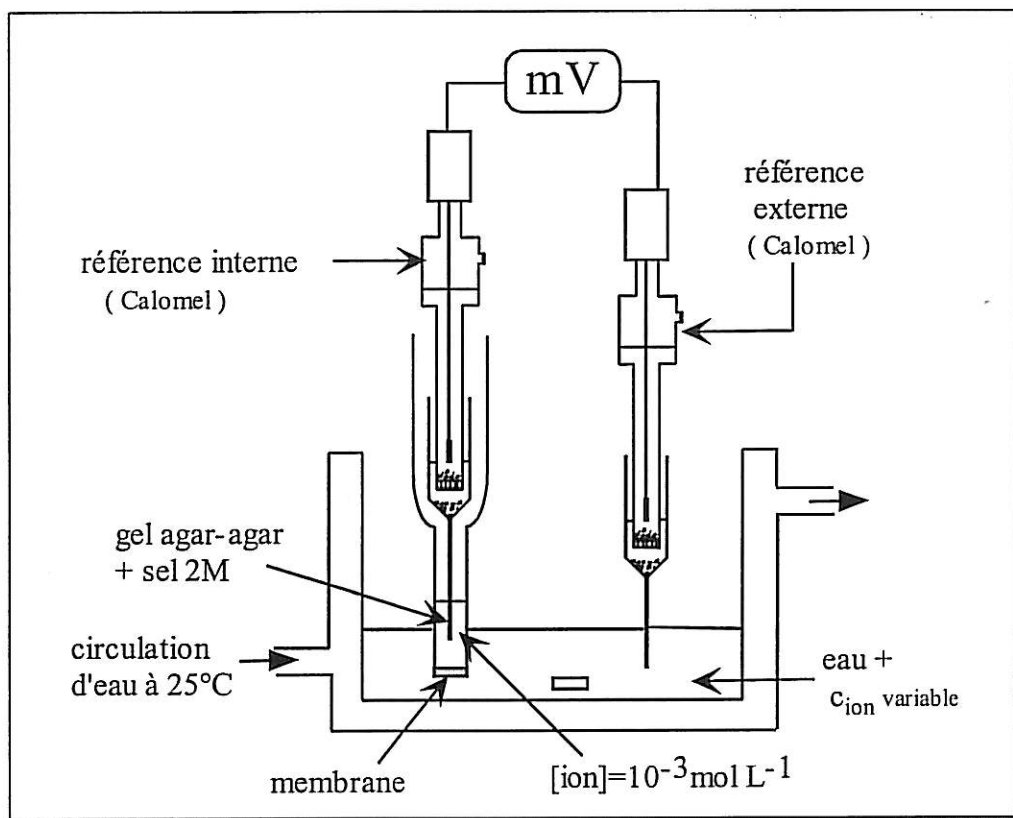


Figure 7 : Dispositif expérimental utilisé pour réaliser des mesures potentiométriques à courant nul

L'étalonnage des électrodes est réalisé en faisant varier la concentration des ions dans la solution de mesure. Chaque étalonnage est ensuite effectué sur plusieurs échantillons d'une même préparation de membrane afin d'en vérifier l'homogénéité et plusieurs fois sur une même membrane pour vérifier la répétabilité.

La pente de la courbe d'étalonnage permet de conclure quant à la qualité du capteur potentiométrique.

II. MESURES D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

La cinétique et le mécanisme de fonctionnement des électrodes spécifiques peuvent être étudiés au moyen de techniques électrochimiques non stationnaires telle que l'impédancemétrie.

Aussi, après quelques considérations générales liées aux diverses techniques électrochimiques, le principe des mesures d'impédance électrochimique et la mise au point d'un dispositif expérimental utilisé pour réaliser ces mesures seront examinés.

II.1. Généralités et définitions

Un phénomène qui peut se décomposer en plusieurs étapes chimiques et/ou électrochimiques appelées processus peut être analysé par différentes techniques d'analyse pour donner des informations sur la cinétique du mécanisme réactionnel mis en jeu. Ces techniques électrochimiques peuvent être soit stationnaires soit non-stationnaires.

II.1.1. Les techniques stationnaires

Elles permettent d'étudier des processus simples et de déterminer le processus le plus lent à savoir celui qui limite la vitesse de réaction globale du phénomène. C'est le cas, par exemple, de la chronopotentiométrie qui est la mesure du potentiel d'équilibre en fonction du temps ou de la voltammétrie (courbe courant-tension). Cependant, si dans le cas des processus simples (qui comporte une étape réactionnelle) l'étude du régime stationnaire est parfois suffisante, elle se révèle nettement insuffisante lorsque les processus et les couplages entre ces divers processus mis en jeu deviennent plus complexes. Dans ce cas, les techniques non-stationnaires, dites de relaxation, sont alors utilisées.

II.1.2. Les techniques non-stationnaires

Lors de l'emploi de techniques non-stationnaires, le système électrochimique est soumis à une perturbation qui déplace les réactions de leur état stationnaire. Comme les divers processus élémentaires évoluent à des vitesses différentes, la réponse du système peut être analysée afin de disséquer le processus électrochimique global en plusieurs étapes élémentaires.

Parmi ces techniques non-stationnaires, se trouve l'impédance électrochimique. C'est une fonction de transfert qui correspond au rapport entre une perturbation en potentiel et la réponse en courant : $\Delta E/\Delta I$ en régime sinusoïdal. Nous allons mettre en œuvre cette technique pour l'étude des membranes sélectives.

II.2. Principe de l'impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique, repose sur la mesure de la réponse de l'interface membrane/solution électrolytique suite à une perturbation de faible amplitude. La perturbation est généralement un signal alternatif sinusoïdal qui peut-être, soit un courant $\Delta I(t)$, soit un potentiel $\Delta E(t)$.

L'impédance électrochimique, $Z = \Delta E / \Delta I$, est mesurée pour des fréquences de perturbation variables. La mesure de Z tout au long de la courbe courant-tension dans une large gamme de fréquences (souvent 10^{-3} Hz à quelques dizaines de kHz) conduit à une caractérisation complète du système électrochimique non linéaire et permet ainsi une comparaison avec un modèle.

II.2.1. Régulation de la polarisation

La régulation de la polarisation doit imposer et maintenir le système électrochimique dans l'état que l'on désire étudier. Elle peut être galvanostatique (un courant constant est imposé) ou potentiostatique (une tension constante est imposée).

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique considéré.

Nous avons ainsi choisi de travailler avec un mode de régulation potentiostatique.

Cas d'une régulation en potentiel :

La membrane est polarisée en un point (I_0, E_0) de la courbe stationnaire $I = f(E)$. Le potentiel est ensuite modulé autour de sa valeur stationnaire. Si l'amplitude de la perturbation est suffisamment petite, le système électrochimique qui est intrinsèquement non linéaire peut être considéré comme linéaire autour du point de polarisation. Une tension sinusoïdale de faible amplitude est superposée à la tension de polarisation continue E_0 . En réponse à cette perturbation un courant sinusoïdal de faible amplitude se trouve superposé au courant continu I_0 . Si les deux signaux sinusoïdaux sont enregistrés sur un enregistreur X-Y, une ellipse de Lissajous peut être observée comme sur la figure 8.

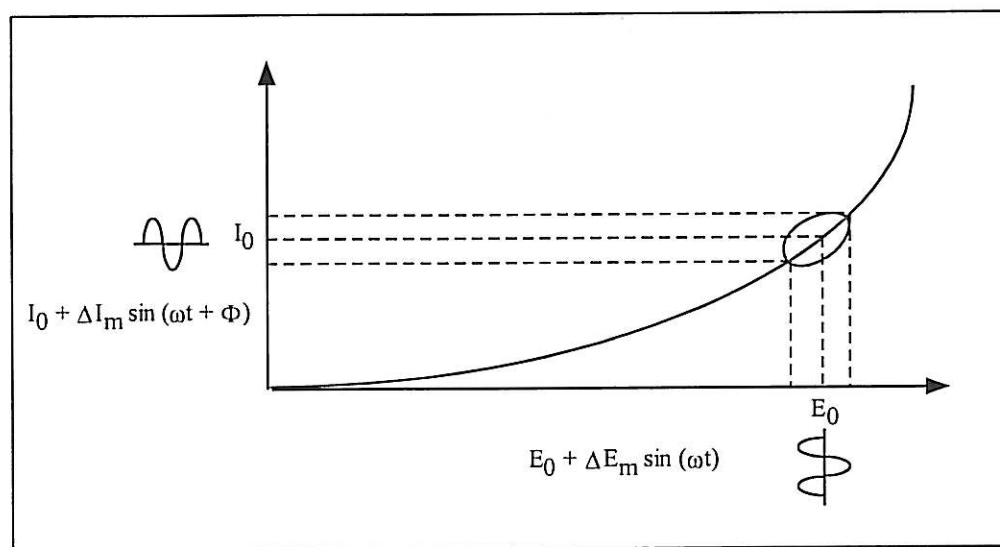


Figure 8 : Perturbation en potentiel d'un système électrochimique non-linéaire

La perturbation en potentiel imposée au système est de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \text{ avec } \Delta E(t) = \Delta E_m \sin(\omega t)$$

- E_0 , valeur continue de la tension,
- ΔE_m , amplitude crête-crête de la tension alternative,
- ω , pulsation en rad/s, ($\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence en Hz),

La réponse en courant est alors de la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \text{ avec } \Delta I(t) = \Delta I_m \sin(\omega t + \Phi)$$

- I_0 , valeur continue du courant,
- ΔI_m , amplitude crête-crête du courant,
- Φ , déphasage entre la réponse en courant et la perturbation en potentiel.

L'impédance peut être représentée par un nombre complexe :

$$\boxed{Z(\omega) = |Z|e^{-j\Phi}} \quad \text{où} \quad |Z| = \frac{\Delta E_m}{\Delta I_m} \text{ est le module de l'impédance et } \Phi \text{ sa phase.}$$

$|Z|$ et Φ dépendent de ω

II.2.2. Représentations graphiques

En faisant varier les valeurs de la pulsation ω , chaque valeur de $Z(\omega)$ correspond à un point dans le plan complexe et décrit une figure appelée diagramme d'impédance. Les variations de Z avec ω peuvent être représentées soit en coordonnées cartésiennes soit en coordonnées polaires.

Coordonnées cartésiennes

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j \text{Im}(Z)$$

avec :

- $\text{Re}(Z)$ partie réelle de Z
- $\text{Im}(Z)$ partie imaginaire de Z
- j tel que $j^2 = -1$

L'impédance peut être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées x et y sont respectivement $\text{Re}(Z)$ et $-\text{Im}(Z)$. Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist (figure 9).

Remarque : en électrochimie l'axe des imaginaires est inversé par rapport à la convention classiquement utilisée.

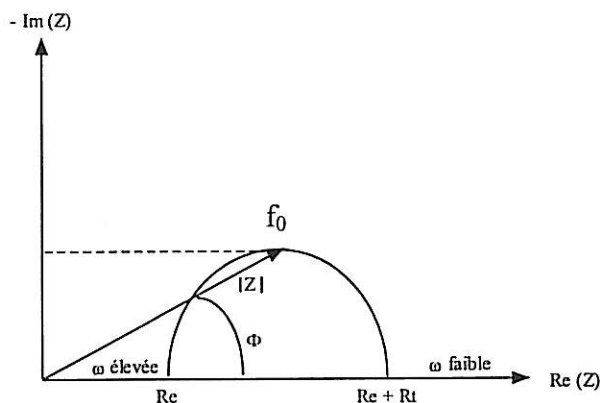


Figure 9 : Diagramme de Nyquist d'un circuit représentant l'impédance d'une électrode en haute fréquence

Coordonnées polaires

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\Phi}$$

avec :

- Φ déphasage,
- $|Z|$ module de Z avec $|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z)^2 + \text{Im}(Z)^2)} = \frac{\Delta E_m}{\Delta I_m}$

Le diagramme de Bode (figure 10) consiste à représenter le module de Z en fonction du logarithme décimal de la fréquence, d'une part, et le déphasage en fonction du logarithme décimal de la fréquence, d'autre part.

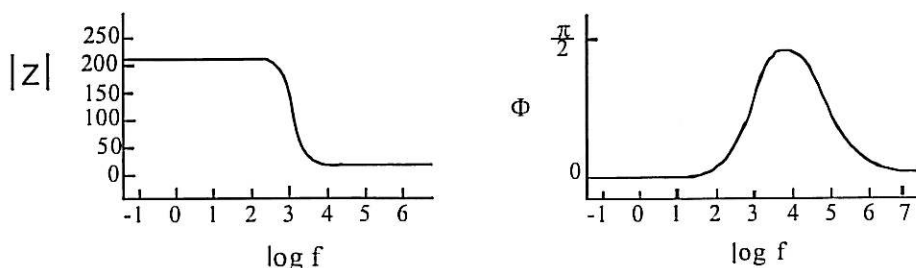


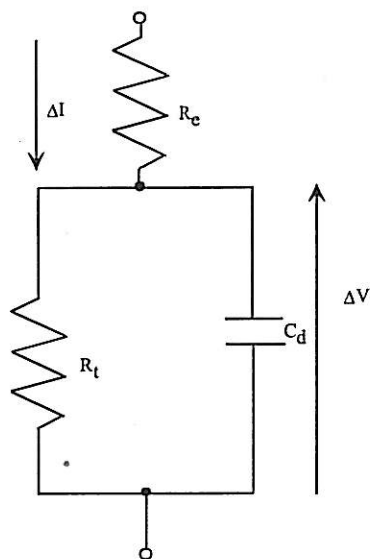
Figure 10 : Diagramme de Bode

Les résultats expérimentaux seront donnés par la suite selon la représentation de Nyquist.

Calcul de l'impédance

Afin de calculer l'impédance électrochimique théorique de la membrane, nous allons modéliser le système étudié à l'aide d'un circuit équivalent composé de résistances et de capacités en série et/ou en parallèle.

A titre d'exemple, considérons le cas d'un circuit équivalent d'une cellule électrochimique et calculons son impédance :



$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j\omega C_d}$$

Rappels :

- Pour des éléments en série les impédances s'ajoutent.
- Pour des éléments en parallèles les admittances (inverse de l'impédance) s'ajoutent.

Avec :

- $Z(\text{---}\text{---}) = R$
- $Z(\text{---}|) = \frac{1}{jC\omega}$
- $Z(\text{---}\text{---}) = jL\omega$

Dans le plan de Nyquist ,

- à très haute fréquence, lorsque $\omega = 2\pi f$ tend vers l'infini, la valeur de Z devient égale à la résistance d'électrolyte R_e
- la limite basse fréquence donne $R_e + R_t$ où R_t est la résistance de transfert
- la constante de temps du circuit $\tau = R_t C_d$ est liée à la fréquence caractéristique $f_0 = 1/(2\pi\tau)$ pour laquelle la partie imaginaire est maximum.

II.3. Conception et mise en place des expériences

II.3.1. La cellule électrochimique

La cellule de travail utilisée pour étudier les membranes des électrodes sélectives par mesure d'impédance électrochimique est composée de trois éléments en Plexiglas comme l'indique la figure 11 :

- deux compartiments vont contenir la solution électrolytique de l'espèce à détecter, comprenant chacun une contre électrode en carbone et une électrode de référence (calomel ou fil de platine)
- un bloc intermédiaire constitué par la membrane maintenue entre deux plaques de Plexiglas vissées.

Pour étudier le transport ionique à travers la membrane, nous avons donc utilisé un système de cellule à quatre électrodes. D'une part, deux électrodes auxiliaires ou contre électrodes permettent au courant de traverser la cellule, elles sont constituées d'une feuille de carbone de grande surface, de façon à avoir une impédance très faible. D'autre part, les deux autres électrodes sont des électrodes de référence placées de part et d'autre de la membrane et qui servent à mesurer la différence de potentiel aux bornes de cette membrane.

Nous avons, dans un premier temps, utilisé le système de référence avec les électrodes de référence au calomel protégées par un pont salin gélifié dans l'agar-agar par analogie avec les mesures potentiométriques. Cependant le contact entre la solution de mesure et l'embout dans lequel plonge l'électrode de référence représente une très petite surface ce qui implique une impédance élevée. Pour cela, nous avons ensuite utilisé comme «électrodes de référence», deux fils de platine sous forme de tortillon, ce qui permet d'augmenter la surface de contact avec la solution de mesure et donc de diminuer l'impédance. Ces électrodes ont été utilisées pour les mesures effectuées en présence des ions K^+ et des tensioactifs. Dans le cas des mesures en dynamique, il n'est pas nécessaire d'avoir une conduction ionique continue entre les conducteurs électroniques (électrodes de référence) et ionique (solution de mesure) car nous travaillons en courant alternatif.

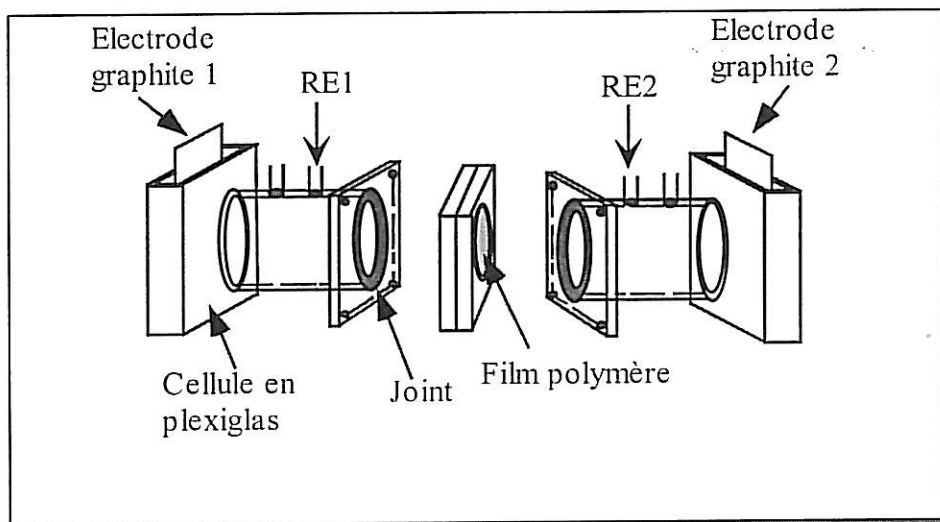


Figure 11 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de l'impédance d'une membrane

II.3.2. Dispositif expérimental

Les premières mesures d'impédance électrochimique réalisées en mode de régulation potentiostatique, ont été effectuées avec le dispositif schématisé sur la figure 12. Ce dispositif se compose de quatre parties :

- la cellule électrochimique à quatre électrodes,
- un potentiostat-galvanostat (Solartron 1270),
- un analyseur de fonction de transfert (AFT), (Solartron1250),
- un microordinateur.

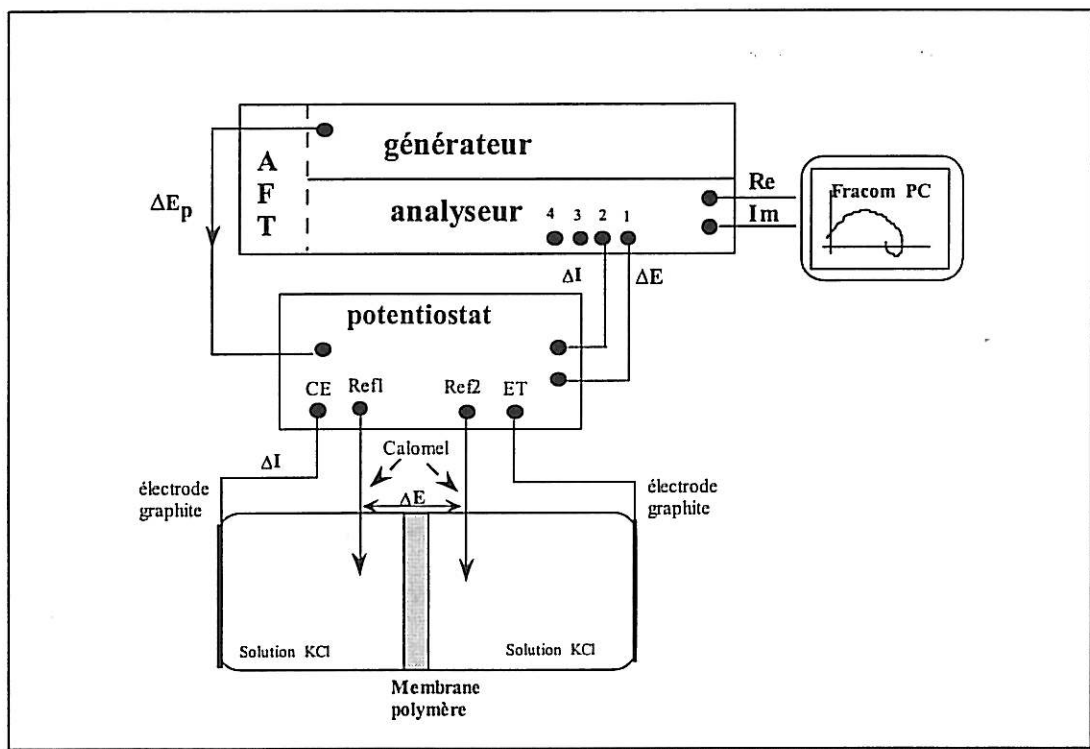


Figure 12 : Dispositif expérimental pour réaliser des mesures d'impédance

Le potentiostat permet, d'une part, d'imposer la polarisation stationnaire E_0 de part et d'autre de la membrane entre les deux électrodes de référence, et d'autre part, de superposer à E_0 la perturbation sinusoïdale de faible amplitude $\Delta E_p(t)$.

L'analyseur de fonction de transfert (AFT) comprend un générateur qui envoie la perturbation sinusoïdale en tension $\Delta E_p(t)$ vers le potentiostat à une fréquence de perturbation variant généralement de 60 kHz à 10 mHz.

L'acquisition et le traitement des données sont réalisés par un logiciel développé à l'UPR15 (Fracom) installé sur un microordinateur qui pilote l'AFT.

Les valeurs des paramètres expérimentaux R , C sont ajustés à l'aide d'un autre logiciel (Ariane). Cet ajustement se fait par rapport au circuit équivalent représenté sur la figure 13 qui correspond à notre système d'étude à savoir la membrane sélective immergée entre deux solutions électrolytiques de l'ion à détecter.

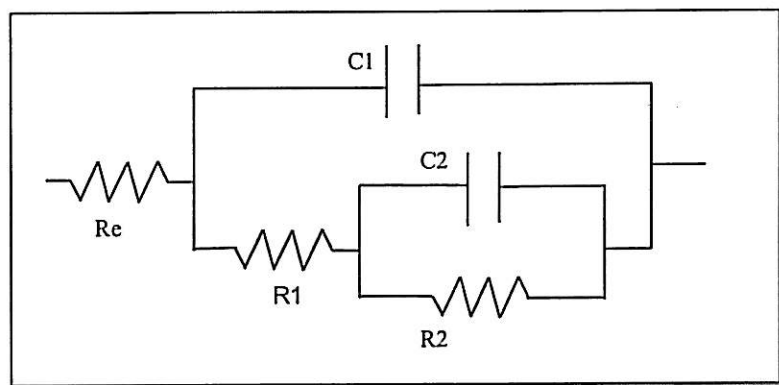


Figure 13 : Circuit équivalent 2RC du système solution/membrane/solution

En effet, les impédances mesurées ou calculées sont souvent représentées sous forme d'un circuit électrique équivalent. Cependant, ces composants n'ont pas de signification physique en relation directe avec les processus électrochimiques élémentaires, ils ne sont qu'une matérialisation formelle des variations de Z avec la fréquence. Pour tenter de donner une explication physique aux divers phénomènes mis en jeu dans la détection d'ions en solution, nous avons comparé les résultats expérimentaux au modèle physico-chimique établi dans le chapitre II pour calculer l'impédance théorique d'une membrane sélective.

Toutefois, ce premier dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures d'impédance n'a pas permis d'atteindre l'état stationnaire rapidement. Les diagrammes d'impédance obtenus montrent une évolution dans le temps des paramètres R et C qui caractérisent la membrane (évolution du diamètre de la boucle haute fréquence sur le diagramme d'impédance) ce qui traduit une certaine dérive du système. Le but étant de pouvoir corréliser les résultats obtenus par potentiométrie avec ceux issus de l'étude dynamique par mesures d'impédance, nous avons voulu nous placer dans des conditions de mesures à courant rigoureusement nul comme en potentiométrie. Or, lors de la régulation en potentiel avec le potentiostat utilisé, il existe un courant résiduel très faible ($i \sim \mu\text{A}$) mais probablement suffisant pour être à l'origine de perturbations dans le système, et notamment de mouvements d'espèces dans la solution et au sein de la membrane.

Nous avons tenté de réaliser les mesures en mode galvanostatique afin de pouvoir imposer un courant rigoureusement nul, mais elles n'ont pu être effectuées avec le potentiostat-galvanostat utilisé. En effet, dans ce cas, la résistance étalon maximale pour la mesure du courant est de $100 \text{ k}\Omega$ or les membranes PVC ont des résistances importantes de l'ordre du méga ohm voire plus qui ne permettent pas un contrôle galvanostatique à courant nul.

Afin de réaliser des mesures d'impédances électrochimiques à courant nul de façon certaine nous avons mis au point un dispositif électronique expérimental. Le montage réalisé comprend comme le montre la figure 14 :

- une capacité C . La présence de cette capacité à la sortie du générateur permet d'imposer un courant rigoureusement nul,
- une résistance variable R qui sert de résistance étalon pour mesurer le courant,
- la cellule électrochimique à quatre électrodes,
- deux amplificateurs différentiels (A_1 et A_2) qui permettent de recueillir le courant et la tension,
- un analyseur de fonction de transfert (AFT)(Solartron 1250),
- Un générateur (générateur de l'AFT) qui impose une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'ensemble constitué par la capacité, la résistance et la cellule.

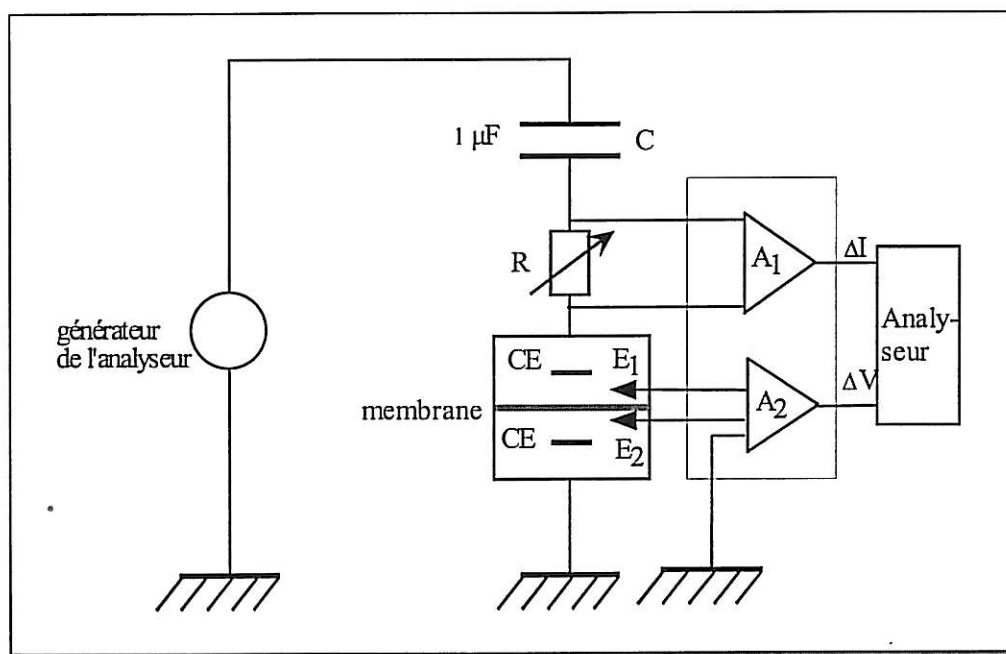
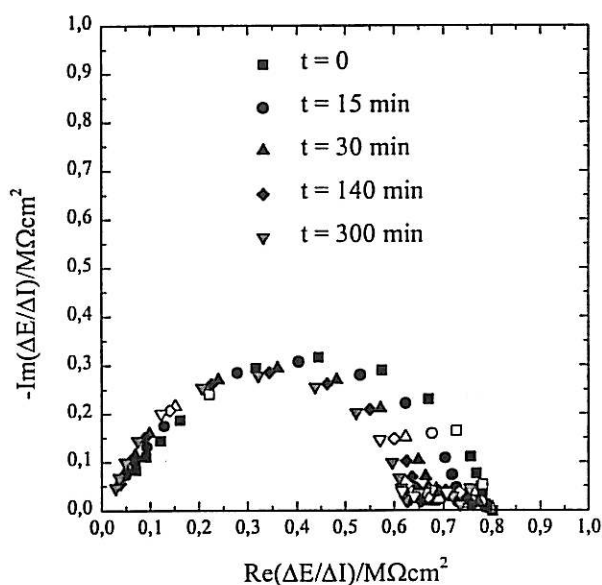


Figure 14 : Dispositif expérimental pour réaliser des mesures d'impédance à courant nul

Les diagrammes présentés par la suite ont été obtenus à partir de mesures d'impédance électrochimique réalisées avec le montage ci-dessus. Le dispositif de mesure est piloté par un ordinateur qui permet, comme pour le montage précédent, l'acquisition et le traitement des données. Ces mesures d'impédance ont été effectuées pour différents paramètres qui caractérisent le système solution/membrane/solution tel que l'épaisseur de la membrane, la concentration en sel etc..

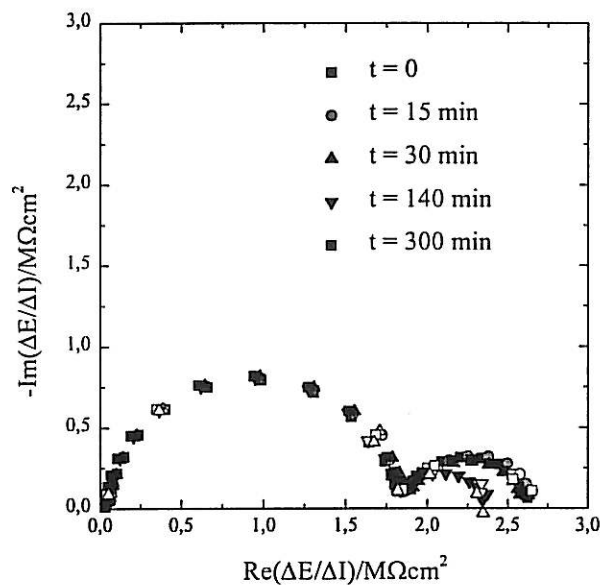
Pour valider notre dispositif expérimental nous avons étudié l'évolution en fonction du temps du diagramme d'impédance représenté sur la figure 15 pour une membrane PVC contenant 60 % de plastifiant (DNP).

Montage avec le potentiostat ou
le galvanostat ($i \sim \mu\text{A}$)



(a)

Montage avec les amplis et la capacité ($i = 0$)



(b)

Figure 15 : évolution du diagramme d'impédance électrochimique en fonction du temps pour une membrane PVC avec 60 % de plastifiant testée avec le montage qui utilise un potentiostat (a) et avec le montage qui utilise des amplis (b)

Nous pouvons voir sur la figure 15 que l'état stationnaire est plus rapidement atteint avec le dispositif électronique mis au point qu'en utilisant le montage avec un potentiostat. Ceci permet d'optimiser les temps de mesure et surtout d'avoir une mesure reproductible.

Cependant, l'inconvénient de ce dispositif réside dans le fait que l'impédance correspondant à la capacité C dépend de la fréquence ($Z = 1/(jC\omega)$) ce qui implique que la tension alternative appliquée à la cellule dépend également de la fréquence. Par ailleurs, aux basses fréquences l'impédance de C est très grande et l'amplitude du signal appliqué à la cellule peut être trop faible. Ainsi, aux hautes fréquences l'impédance de C peut être très faible et l'amplitude du signal appliqué à la cellule devient alors trop importante. Il faut donc veiller à maintenir l'amplitude imposée à la cellule dans une gamme compatible avec la linéarité de la mesure (amplitude $\Delta E < 50$ mV) d'une part, et avec la précision de la mesure ($\Delta E > 1$ mV) d'autre part, en changeant la valeur de la capacité, C , au cours d'un cycle de mesure.

Ainsi, un programme de calcul a été mis au point pour optimiser la valeur de la résistance étalon ($10\text{k}\Omega$, $100\text{k}\Omega$ ou $1\text{M}\Omega$) et celle de la capacité ($1\mu\text{F}$ ou $10\mu\text{F}$) qu'il faut utiliser pour obtenir une amplitude de perturbation en potentiel de la cellule comprise entre 10 et 20 mV tout au long du balayage en fréquence. En effet, pour une valeur donnée de la résistance et de la capacité, le signal aux basses fréquences devient très faible et les mesures ne sont plus correctes. Il faut donc modifier ces paramètres lors des mesures réalisées à basse fréquence pour obtenir un signal exploitable.

Les conditions expérimentales

Les mesures d'impédances électrochimiques sont réalisées à température ambiante. La membrane est immergée 10 minutes dans la solution avant de faire la mesure. Les diagrammes sont obtenus pour des fréquences allant de 60 kHz à 10 mHz voire 1mHz.

CONCLUSION

La potentiométrie et l'impédancemétrie sont deux techniques d'étude complémentaires mises à profit dans ce travail pour l'étude des ISE. Ces deux techniques ne donnent pas accès aux mêmes informations quant au fonctionnement des électrodes indicatrices d'ions.

Les mesures potentiométriques donnent une réponse globale de la chaîne électrochimique. Elles permettent de valider l'association récepteur/transducteur, choisi pour élaborer l'ISE, dans la mesure où la réponse de l'électrode suit une loi de type nernstien (réponse linéaire de pente 59 mV/u.log pour un cation monovalent). Si la réponse n'est pas linéaire et/ou de pente inférieure à 59 mV/u.log , la déviation observée par rapport à la loi de Nernst peut provenir soit des électrodes de référence utilisées, soit de la membrane.

Nous avons essayé de mettre au point une électrode de référence à base d'un gel d'APV enrobant une électrode Ag/AgCl, ceci afin de remplacer le gel d'agar-agar utilisé pour protéger les électrodes de référence au calomel de la diffusion des amphiphiles. Les résultats obtenus avec l'APV montrent une dérive de l'étalonnage au cours du temps, probablement due à la mauvaise adhérence du gel d'APV sur l'électrode d'Ag/AgCl.

Contrairement aux précédentes, les mesures d'impédance permettent de caractériser le comportement spécifique de la membrane.

Afin de réaliser des mesures d'impédance électrochimique fiables, il a fallu mettre au point un dispositif expérimental adapté pour réaliser des mesures à courant nul et construire une cellule de mesure à quatre électrodes propre à ce type d'étude.

La conception et la réalisation du dispositif expérimental ont nécessité de nombreux essais et l'établissement de procédures précises afin d'effectuer les mesures d'impédance dans des conditions optimales de reproductibilité.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE IV

-
1. R.A. Durst "*Ion-Selective Electrode*", Editor, NBS (1969)
 2. R. Gaboriaud, P. Letellier, F. Millot, J. Lelièvre, D. Lemordant, "*Thermodynamique Appliquée à la Chimie des Solutions*", Ed. Ellipses (1988)
 3. M.P. Gloton, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1994)
 4. D. Jézéquel, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6 (1991)

LISTE DES SYMBOLES DU CHAPITRE IV

ΔE : différence de potentiel électrique

Φ_1 : potentiel de phase dans la solution 1

Φ_2 : potentiel de phase dans la solution 2

Φ_μ : potentiel de phase dans la membrane

ΔI : variation de l'intensité

ΔE : variation de potentiel

Z : impédance électrochimique

E_0 : valeur continue de la tension

ΔE_m : amplitude crête-crête de la tension alternative

ω : pulsation

f : fréquence

I_0 : valeur continue du courant

ΔE_m : amplitude crête-crête du courant

Φ : déphasage entre la réponse en courant et la perturbation en potentiel

$|Z|$: module de l'impédance

$\text{Re}(Z)$: partie réelle de Z

$\text{Im}(Z)$: partie imaginaire de Z

j : nombre complexe

C_d : capacité diélectrique

R_e : résistance d'électrolyte

R_t : résistance de transfert

τ : constante de temps

$\Delta E_p(t)$: perturbation en potentiel

i : courant

R : résistance

t : temps

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE IV

Figure 1 : Chaîne électrochimique pour la mesure potentiométrique	110
Figure 2 : Électrode de référence au calomel protégée par un pont salin gélifié par de l'agar-agar	113
Figure 3 : Électrode de référence à base d'un gel d'APV	115
Figure 4 : Représentation de l'électrode de mesure dans le cas des électrodes à compartiment liquide	116
Figure 5 : Électrode de verre enrobée	117
Figure 6 : Chaîne électrochimique pour une électrode de verre enrobée	118
Figure 7 : Dispositif expérimental utilisé pour réaliser des mesures potentiométriques à courant nul	119
Figure 8 : Perturbation en potentiel d'un système électrochimique non-linéaire	121
Figure 9 : Diagramme de Nyquist d'un circuit représentant l'impédance d'une Electrode en haute fréquence	123
Figure 10 : Diagramme de Bode	123
Figure 11 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de l'impédance d'une membrane	126
Figure 12 : Dispositif expérimental pour réaliser des mesures d'impédance	127
Figure 13 : Circuit équivalent 2RC du système solution/membrane/solution	128
Figure 14 : Dispositif expérimental pour réaliser des mesures d'impédance à courant nul	129
Figure 15 : évolution du diagramme d'impédance électrochimique en fonction du temps pour une membrane PVC avec 60 % de plastifiant testée avec le montage qui utilise un potentiostat (a) et avec le montage qui utilise des amplis (b)	130

CHAPITRE V
RÉSULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION	134
INTRODUCTION	134
I. MEMBRANES SENSIBLES AUX IONS POTASSIUM	134
I.1. Membranes à base de PVC	134
I.1.1. Influence du taux de plastifiant	135
I.1.2. Influence de l'épaisseur de la membrane	144
I.1.3. Influence de la concentration interne en $\text{KB}\Phi_4$	147
I.1.4. Influence du rapport valinomycine / $\text{KB}\Phi_4$	150
I.1.5. Notion de sélectivité	158
I.2. Membrane à base de PS124triEOS	161
II. MEMBRANES SENSIBLES AUX TENSIOACTIFS	163
II.1. Électrodes à compartiment liquide	164
II.1.1. Membranes à base de PVC	164
a) Membranes indicatrices des ions DTA^+	164
b) Membranes indicatrices des ions DS^-	168
II.1.2. Membranes à base de polysiloxane	171
a) Membranes indicatrices des ions DTA^+	171
b) Membranes indicatrices des ions DS^-	173
II.2. Électrodes de verre enrobées	177
III. SYNTHÈSE	182
CONCLUSION	184
Références du chapitre V	186
Liste des figures du chapitre V	
Liste des symboles du chapitre V	
CONCLUSION	187

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

Dans le chapitre II, nous avons présenté, d'un point de vue théorique, deux approches permettant d'étudier le fonctionnement de capteurs potentiométriques tels que les électrodes sélectives à membrane polymère indicatrices d'ions. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'étude de deux types d'ions, le potassium et les amphiphiles DTA^+ et DS^- . Nous avons vu que les électrodes sélectives à ces ions sont constituées en associant une électrode de référence interne et une membrane polymère (PVC ou polysiloxane) dans laquelle est incorporé un sel, en présence ou non, d'un ionophore spécifique de l'ion à détecter.

Ce chapitre regroupe les résultats obtenus d'une part en potentiométrie (réponse globale de l'électrode de mesure) et d'autre part en impédancemétrie (étude des phénomènes mis en jeu au niveau du récepteur).

Nous présenterons dans un premier temps, le système PVC/valinomycine/ $\text{KB}\Phi_4$ sensibles aux ions potassium, puis, dans un deuxième temps, celui relatif aux électrodes à membrane PVC ou polysiloxane indicatrices de tensioactifs.

I. MEMBRANES SENSIBLES AUX IONS POTASSIUM

I.1. Membranes à base de PVC

Nous avons réalisé des membranes PVC/plastifiant/ $\text{KB}\Phi_4$ /Valinomycine avec un protocole analogue à celui utilisé pour préparer les membranes indicatrices de tensioactifs, l'étude de ces membranes a permis dans un premier temps de mettre au point le dispositif expérimental et les conditions opératoires nécessaires pour réaliser des mesures d'impédance électrochimique.

Nous avons analysé l'influence de divers paramètres caractéristiques du système étudié (épaisseur de la membrane, concentration de l'analyte en solution ...) d'une part, sur la réponse potentiométrique des électrodes indicatrices d'ions et d'autre part, sur les mesures d'impédance électrochimique.

Remarques :

- Pour des raisons pratiques, les concentrations des espèces contenues «dans la membrane» sont celles de la préparation membranaire déposée dans le cristalliseur avant évaporation du solvant.

- L'épaisseur des membranes est d'environ 60 μm .
- La surface des membranes est égale à 4,9 cm^2

- En ce qui concerne les mesures d'impédance électrochimique, lorsque la concentration du sel de l'analyte à détecter est constante et égale à $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dans le compartiment de référence et variable dans le compartiment de mesure, nous sommes dans la situation appelée «concentrations dissymétriques». Lorsque la concentration du sel de l'analyte à détecter est identique dans les deux compartiments nous parlerons de «concentrations symétriques».

- Ainsi, la résistance de transfert est notée R_s . Dans le cas où les mesures d'impédance sont effectuées en concentrations dissymétriques, cette résistance correspond à une interface et elle est égale à R_t . Dans le cas où les mesures sont effectuées en concentrations symétriques, la résistance R_s correspond à deux interfaces identiques et vaut $2R_t$.

Nous allons, dans un premier temps étudier l'influence de la nature du support membranaire sur les mesures potentiométriques et impédancemétriques (taux de plastifiant, épaisseur), puis, nous examinerons l'influence des espèces contenues dans la membrane ($\text{KB}\Phi_4$ et valinomycine) sur la réponse de l'électrode. Ces différentes mesures sont réalisées en fonction de la concentration externe en sel de l'espèce à détecter.

I.1.1. Influence du taux de plastifiant

L'influence du taux de plastifiant contenu dans la membrane sur les courbes d'étalonnage potentiométriques pour une membrane à base de PVC et de DNP comme plastifiant est présentée sur la figure 1 pour différentes concentrations en KCl dans le milieu de mesure. Les courbes sont tracées pour 60% et 80% de plastifiant dans la membrane.

Les concentrations des espèces dans la membrane sont :

$$[\text{KB}\Phi_4] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Valinomycine}] = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Valinomycine}]/[\text{KB}\Phi_4] = 3$$

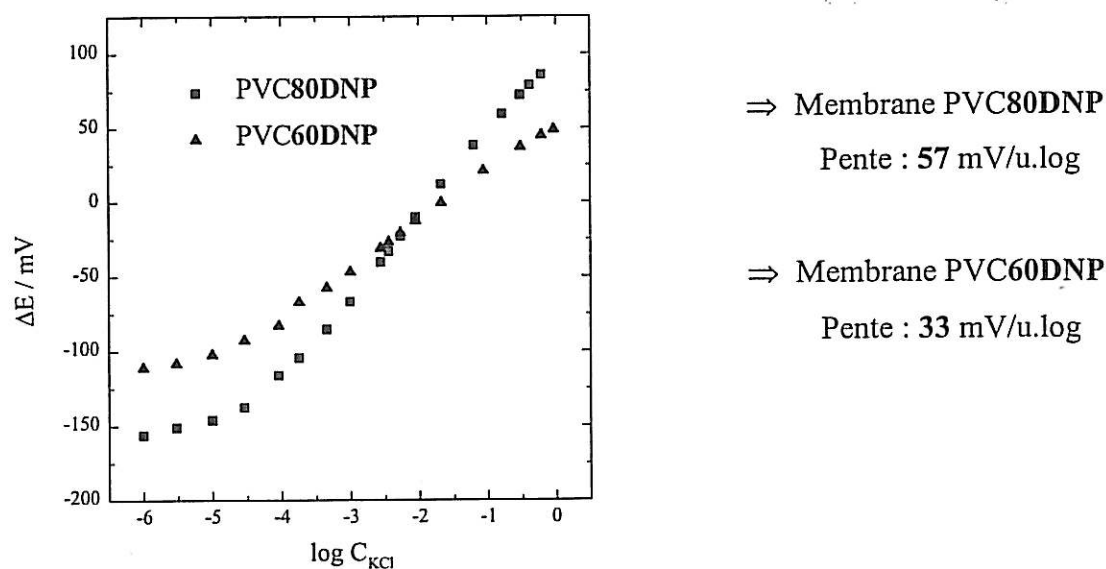


Figure 1 : Influence du taux de plastifiant sur la courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PVC/DNP

Nous constatons, sur la figure 1, que l'électrode réalisée à partir de la membrane contenant 80 % de DNP donne une réponse linéaire, quasi nernstienne (pente de 57 mV/u.log) alors que celle contenant 60% de plastifiant répond avec une pente de 33 mV/u.log, ceci dans un domaine de concentration de 10^{-5} mol L⁻¹ à 10^{-1} mol L⁻¹.

Les résultats obtenus par mesures d'impédance électrochimique sont représentés sur la figure 2. Ces mesures ont été effectuées en concentrations dissymétriques.

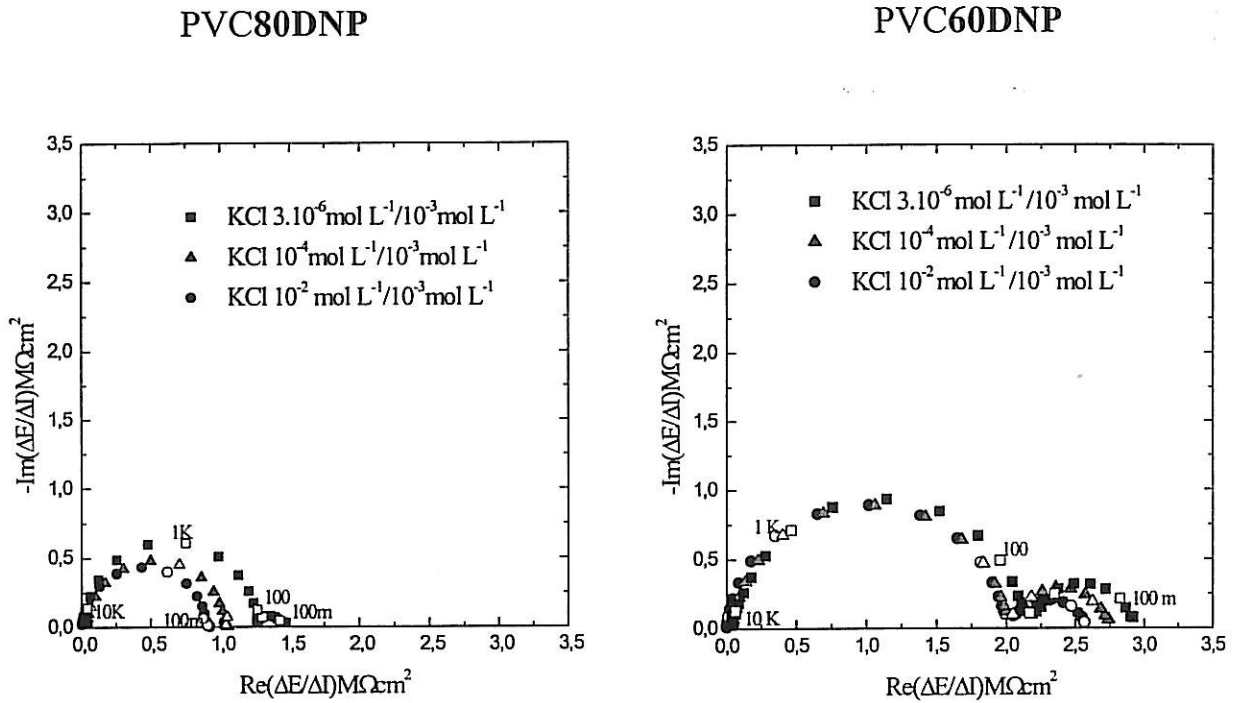


Figure 2 : Influence de la concentration externe en KCl sur le diagramme d'impédance pour une membrane PVC80DNP et pour une membrane PVC60DNP en concentrations dissymétriques

Ces résultats correspondent aux simulations réalisées dans le chapitre II sur les impédances électrochimiques (figure12, p75).

Nous avons ensuite tracé sur la figure 3, l'évolution de la boucle haute fréquence de diamètre R_m qui est caractéristique de la membrane (épaisseur, constante diélectrique...) et celle de la boucle moyenne fréquence de diamètre R_s qui est caractéristique de l'interface membrane/solution, en fonction du logarithme de la concentration en KCl. Cette représentation est plus facile à manipuler que les diagrammes complets d'impédance électrochimique.

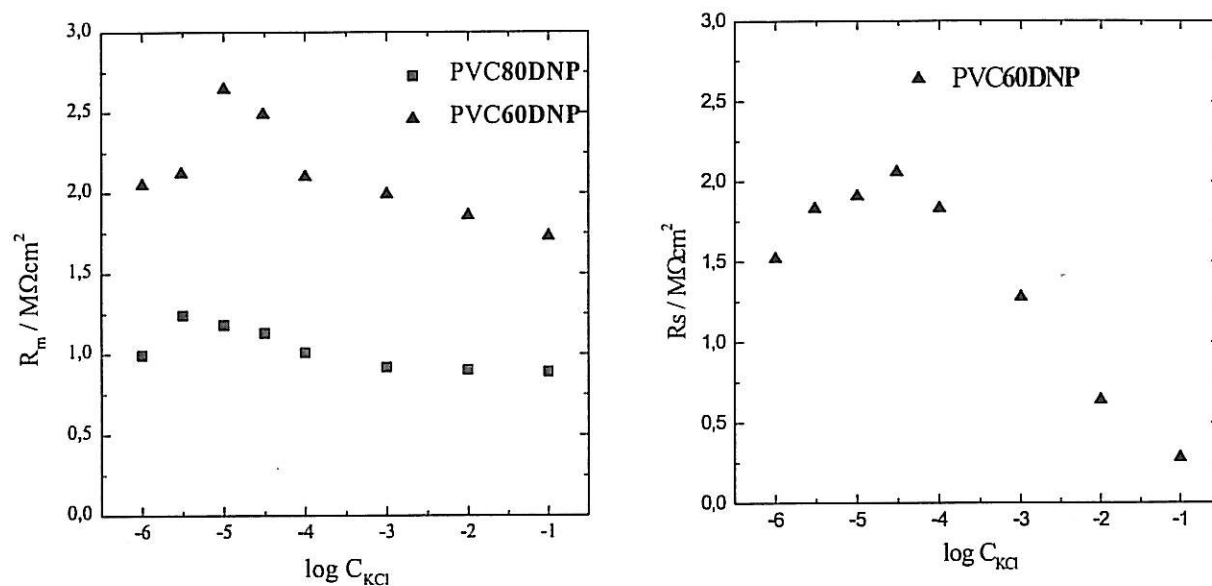


Figure 3 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la concentration en KCl pour les membranes PVC80DNP et PVC60DNP en concentrations dissymétriques

Les mesures d'impédance présentées ci-dessus ont été réalisées en concentrations dissymétriques. Nous avons également réalisé ces mesures en concentrations symétriques et l'évolution des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la concentration en KCl, pour les membranes PVC80DNP et PVC60DNP, est représentée sur la figure 4.

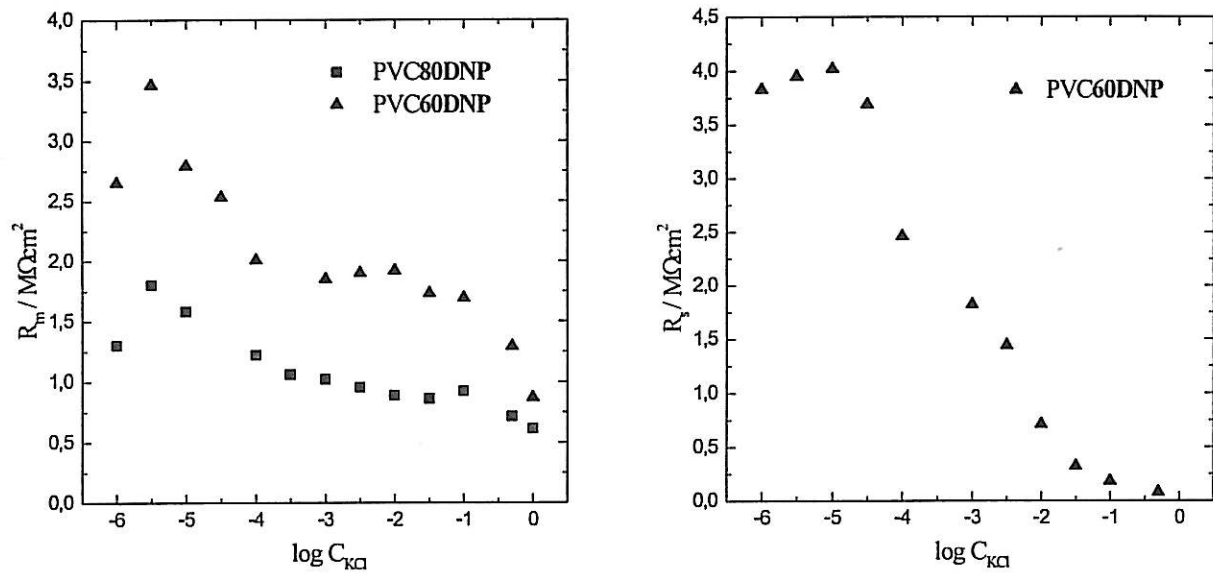


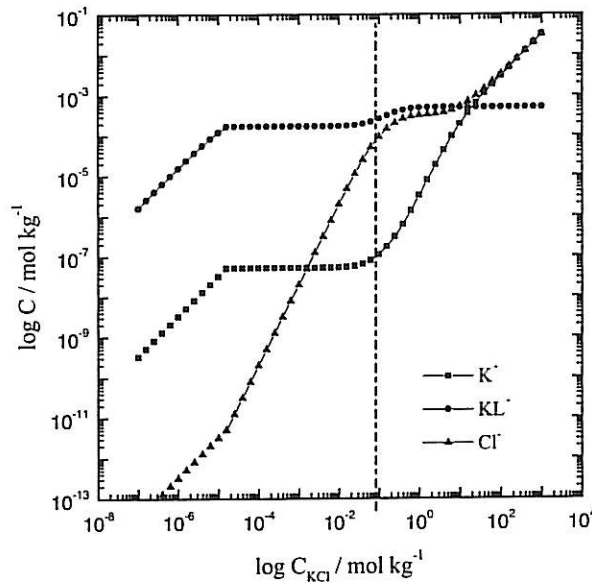
Figure 4 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la concentration en KCl pour les membranes PVC80DNP et PVC60DNP en concentrations symétriques

Sur les diagrammes d'impédance représentés sur la figure 2, l'augmentation de la résistance R_m de la boucle haute fréquence pour la membrane PVC60DNP par rapport à la membrane PVC80DNP pour une même concentration en KCl dans la solution, traduit une moins bonne conductivité de la membrane contenant 60% de plastifiant. Lorsque le taux de plastifiant dans la membrane diminue, d'une part, les chaînes de polymère sont moins mobiles les unes par rapport aux autres avec la possibilité de former des agrégats. D'autre part, la constante diélectrique de la membrane diminue ce qui favorise la formation de paires d'ions dans la membrane. La conduction ionique au sein de cette dernière est donc défavorisée.

Dans le cas de mélanges PVC avec comme plastifiant du DOS, utilisés pour réaliser des membranes sensibles aux ions Na^+ , Armstrong, Covington et Proud ont montré que pour 15, 33, et 40% de PVC dans le DOS la conductivité passe de $6 \cdot 10^{-8}$ à $1,9 \cdot 10^{-8}$ puis à $1 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ (le coefficient de diffusion de Na^+ passe de 10^{-7} à $2 \cdot 10^{-8}$ puis à $2 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$).

Sur la figure 4, nous constatons que dans le cas d'un mélange PVC/DNP, la résistance R_m double pratiquement lorsque le taux de plastifiant passe de 80% à 60% en poids par rapport au PVC. L'allure de la variation expérimentale de R_m avec la concentration externe en KCl, est la même pour les deux types de membranes et s'identifie à celle obtenue lors de la modélisation à l'état stationnaire développée dans le chapitre II (figure 17, p 79).

Rappelons la figure obtenue dans le modèle à l'état stationnaire permettant d'expliquer les limites d'utilisation d'une ISE aux faibles et fortes concentrations en sel dans la solution de mesure. Cette figure montre l'évolution de la concentration des espèces contenues dans la membrane en fonction de la concentration en KCl dans la solution (figure 6, p 55) :



Concentrations C_M , C_{ML} , C_X^- en fonction de la concentration en KCl pour
 $C_{Li} = 5 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 1,7 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$,
 $K_M = 10^{-2,5}$

Par comparaison avec cette figure, nous pouvons expliquer l'évolution de la résistance R_m . Plusieurs domaines peuvent être définis :

- entre 10^{-1} et 10^{-4} mol L^{-1} : dans ce domaine la résistance R_m est constante. Ceci correspond à une concentration constante du complexe (K-Valinomycine) $^+$, notée KL^+ , majoritaire dans la membrane.

- Au-delà de 10^{-1} mol L^{-1} , la concentration en KCl devient importante et la résistance R_m diminue fortement. Cette conductivité accrue s'explique par l'entrée massive des anions Cl^- dans la membrane.

- En dessous de 10^{-4} mol L^{-1} , une augmentation de R_m est observée. Ceci se justifie par la fuite des espèces présentes dans la membrane vers la solution de mesure.

La décroissance de R_m pour des concentrations inférieures à $5 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} n'est pas expliquée par notre modèle qui ne prévoit pas d'accroissement de la concentration ionique dans la membrane.

Par ailleurs, lorsque le taux de plastifiant diminue, la perte de sensibilité de la membrane se traduit également par l'apparition d'un second arc de cercle capacitif aux moyennes fréquences qui représente la résistance de transfert.

Dans le modèle théorique, nous avons vu que cette résistance de transfert apparaissait pour des constantes de transfert ionique non infinies. La variation de cette résistance observée est conforme à celle qui est prévue par la modélisation (figure 18, chapitre II) et calculée à partir de :

$$R_t = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha k_M C_M + (1-\alpha) k'_M C_{M_s}} \right)$$

- En dessous de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, nous observons un palier sur la figure 4. Dans ces conditions C_{M_s} est très petit et la relation précédente peut être simplifiée en :

$$R_t = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha k_M C_M} \right)$$

C_M est la concentration en potassium dans la membrane, elle est constante, R_t l'est donc également.

- Au dessus de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pour les fortes valeurs de la concentration en sel dans la solution, C_{M_s} , la relation précédente prend la forme limite suivante :

$$R_t \approx \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{(1-\alpha) k'_M C_{M_s}} \right)$$

Dans ce domaine R_t varie de manière inversement proportionnelle avec C_{M_s} . La connaissance du coefficient α permet d'estimer k'_M (voir figure 19, p 80).

Il en résulte que la résistance de la boucle moyenne fréquence diminue lorsque la concentration en KCl augmente.

Letellier et coll¹ ont suggéré que la perte de sensibilité de la membrane, lorsque le taux de plastifiant diminue, pouvait être due à l'apparition au sein du réseau membranaire de défauts de structure.

Pour rendre compte de ce comportement ils ont modélisé la membrane plastisol en considérant qu'elle résulte de la juxtaposition de domaines possédant des propriétés de membranes sélectives et de canaux dans lesquels l'électrolyte peut diffuser. Le potentiel de la membrane résulte alors d'une relation linéaire liée au taux de plastifiant impliquant un potentiel intermembranaire et un potentiel de diffusion.

Ce modèle peut être schématisé comme sur la figure 5.

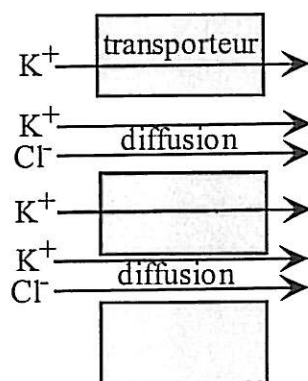


Figure 5 : Modélisation d'une membrane plastisol

Ceci peut, en effet, expliquer les résultats potentiométriques obtenus en supposant que la quantité de défauts dans la membrane s'accroît quand la concentration en plastifiant diminue. Ces mêmes auteurs ont, par ailleurs, réalisé des mesures potentiométriques sur des électrodes enrobées en superposant plusieurs épaisseurs de plastisol. Ils ont montré qu'il était possible d'obtenir des membranes homogènes ayant un comportement nernstien même pour des taux de plastifiants faibles (20%). Dans ce cas, les défauts apparus sont certainement comblés lors de l'ajout de couches supplémentaires.

Cette proposition est tout à fait compatible avec les résultats obtenus en impédancemétrie. L'apparition de zones pour lesquelles le transfert s'effectue par diffusion au travers d'une jonction libre, a pour conséquence un ralentissement des échanges à l'interface membrane/solution. Ceci se traduit en impédance par l'apparition d'une deuxième boucle caractéristique d'un transfert ionique lent.

Nous avons ensuite comparé l'évolution des résistances R_m et R_s en fonction de la concentration externe en KCl pour les membranes PVC80DNP (figure 6) et PVC60DNP (figure 7) immergées entre deux solutions aqueuses de KCl en concentrations symétriques et en concentrations dissymétriques à partir des figures 3 et 4.

- Pour une membrane PVC80DNP

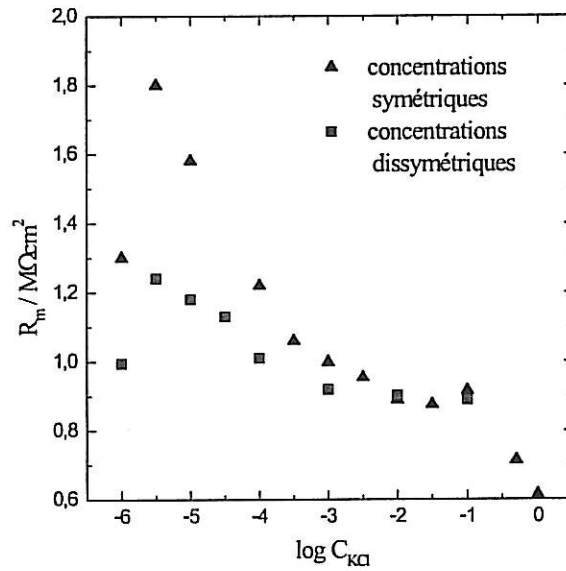


Figure 6 : Variations de la résistance R_m en fonction du logarithme de la concentration en KCl pour une membrane PVC80DNP en concentrations symétriques et en concentrations dissymétriques

- Pour une membrane PVC60DNP

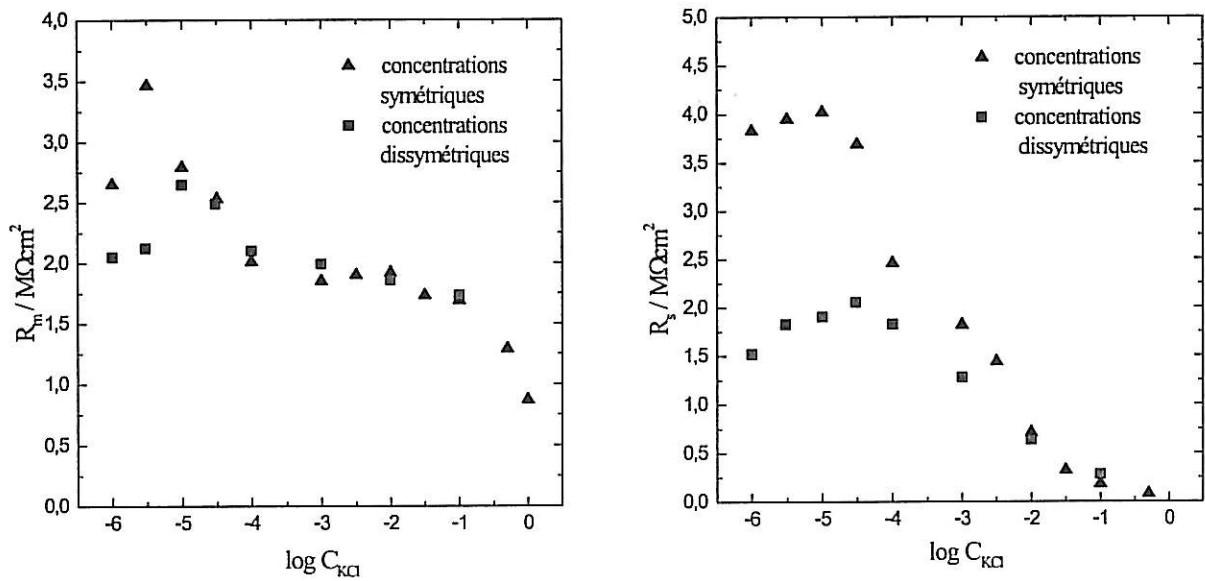


Figure 7 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la concentration en KCl pour une membrane PVC60DNP en concentrations symétriques et en concentrations dissymétriques

Les figures 6 et 7 montrent qu'au-dessus de 10^{-3} mol L⁻¹ la valeur de R_m est à peu près constante, correspondant à celle de 10^{-3} mol L⁻¹. En-dessous de 10^{-3} mol L⁻¹, la valeur de la résistance R_m est fixée par l'interface en contact avec la solution la plus pauvre en électrolyte. De façon générale, la résistance R_m évolue de la même façon pour les membranes contenant 80% ou 60% de DNP lorsqu'elles sont testées en concentrations symétriques ou dissymétriques. Ainsi, la concentration dissymétrique arrive à imposer un domaine, où la résistance R_m est constante, plus large que celui obtenu pour des mesures en concentrations symétriques.

Pour la membrane PVC60DNP, la résistance de transfert varie dans le même sens, que les mesures soient effectuées en concentrations symétriques ou en concentrations dissymétriques ; elle diminue quand la concentration en KCl augmente.

En dessous de 10^{-3} mol L⁻¹ en KCl, la valeur de R_s est également fixée par l'interface en contact avec la solution la plus pauvre en électrolyte.

Au-dessus de 10^{-3} mol L⁻¹ en KCl, les valeurs de la résistance de transfert sont pratiquement identiques pour des mesures effectuées en concentrations symétriques ou dissymétriques.

I.1.2. Influence de l'épaisseur de la membrane

L'influence de l'épaisseur de la membrane sur le diagramme d'impédance et sur la courbe d'étalonnage des électrodes est représentée pour une membrane PVC60DNP sur la figure 8. Nous avons choisi la membrane PVC60DNP afin de préciser l'influence de l'épaisseur non seulement sur la résistance R_m mais aussi sur la résistance R_s .

L'épaisseur des membranes a été déterminée au microscope électronique à balayage (voir annexe 3).

Les concentrations des espèces dans la membrane sont :

$$[\text{KB}\Phi_4] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Valinomycine}] = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Valinomycine}] / [\text{KB}\Phi_4] = 3$$

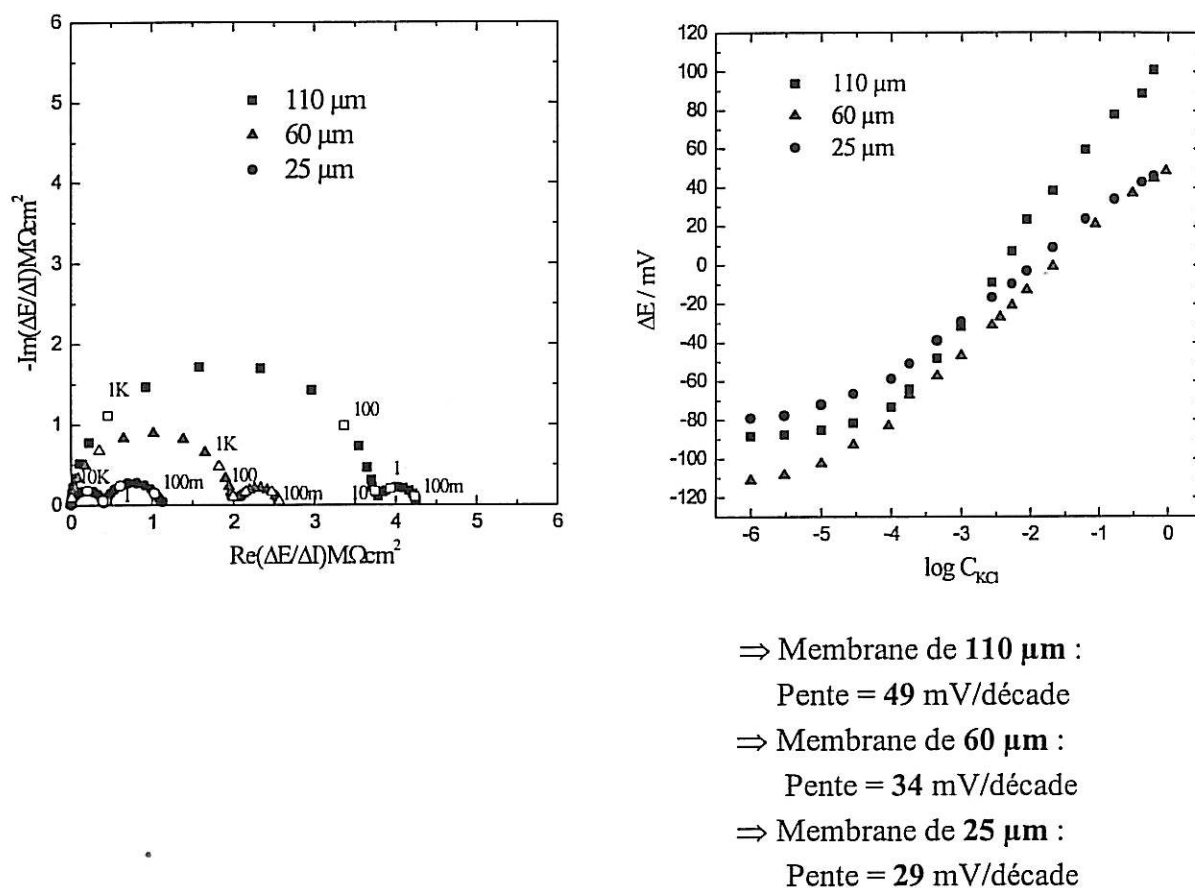


Figure 8 : Influence de l'épaisseur d'une membrane PVC60DNP sur le diagramme d'impédance en concentrations dissymétriques (à gauche) et sur la courbe potentiométrique (à droite)

Les résultats des mesures d'impédance pour différentes épaisseurs correspondent aux simulations réalisées dans le chapitre II (figure 13, p 76).

L'épaisseur de la membrane est un paramètre important dans l'élaboration d'une électrode sélective aux ions. En effet, la membrane ne doit pas être trop épaisse sinon sa résistance électrique devient trop importante et conduit à des mesures potentiométriques qui ne sont pas stables, ce qui est le cas de la membrane d'épaisseur 110 μm. La membrane ne doit pas être non plus trop fine pour des raisons de résistance mécanique (fragilité, manipulation difficile, déformation). En fait, le choix de l'épaisseur du support membranaire relève essentiellement de l'expérience.

Des mesures d'impédance ont été effectuées sur une gamme de concentration de 10^{-6} à 10^{-1} mol L⁻¹ pour trois épaisseurs de membrane et les variations de R_m et de R_s sont représentées sur la figure 9.

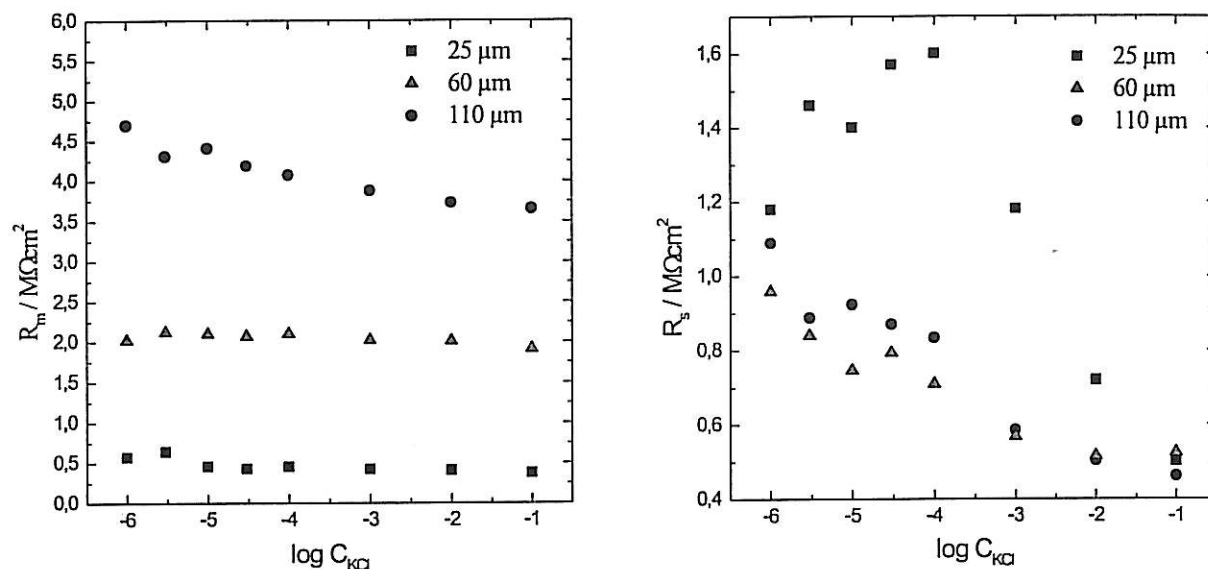


Figure 9 : Variation des résistances R_m et R_s pour des membranes PVC60DNP d'épaisseurs différentes en concentrations dissymétriques

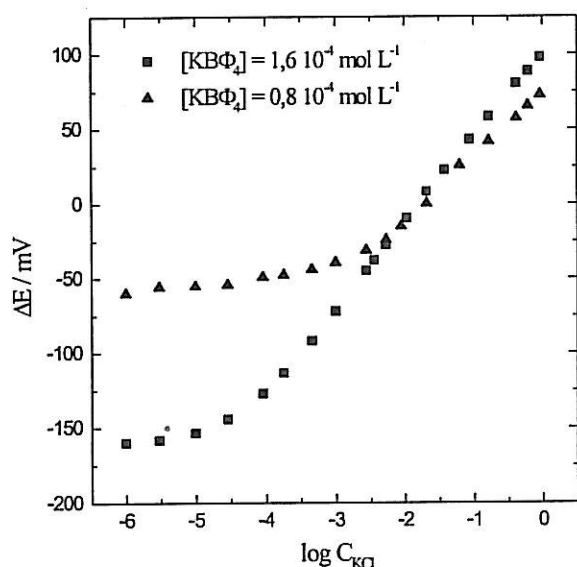
Ces résultats montrent que la résistance de la première boucle R_m diminue quand l'épaisseur de la membrane diminue.

Pour les membranes de 60 et 110 μm d'épaisseur, la résistance de la 2^{ème} boucle, R_s , ne varie pas. Ce sont donc uniquement des phénomènes de surface qui sont mis en jeu lors de la détection ionique. Dans ce cas, la réponse de l'électrode associée à ces membranes devrait être la même. Cependant, nous observons un écart entre les deux pentes données par les courbes d'étalonnage des deux électrodes. Cette différence peut être attribuée aux incertitudes expérimentales avec la membrane d'épaisseur 110 μm pour laquelle les mesures de potentiel sont très instables.

Pour la membrane de 25 μm d'épaisseur, nous observons une telle dispersion de points pour l'évolution de la résistance de transfert (figure 9) que nous devons supposer que la membrane a perdu son intégrité. De plus, la quantité de défauts au sein de cette membrane est certainement très importante (transfert ionique ralenti). Nous ne prendrons donc pas en compte ce résultat.

I.1.3. Influence de la concentration interne en $\text{KB}\Phi_4$

Pour étudier l'influence de ce paramètre sur la réponse de l'électrode sélective aux ions potassium, nous avons fait le choix de prendre la membrane PVC80DNP qui présente des performances satisfaisantes et de modifier la quantité de $\text{KB}\Phi_4$ dans cette membrane. Ainsi, l'influence de la concentration interne en $\text{KB}\Phi_4$ pour une membrane PVC80DNP sur la courbe d'étalonnage des électrodes réalisées à partir de ces membranes est représentée sur la figure 10. Le rapport valinomycine/ $\text{KB}\Phi_4$ = 3 dans les deux cas.



⇒ Membrane $[\text{KB}\Phi_4] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Pente = 57 mV/u.log

⇒ Membrane $[\text{KB}\Phi_4] = 0,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Pente = 40 mV/u.log

Figure 10 : Influence de la concentration interne en $\text{KB}\Phi_4$ pour une membrane PVC80DNP sur la courbe d'étalonnage potentiométrique

L'étude potentiométrique de ces deux électrodes, réalisées à partir de membranes PVC80DNP contenant des quantités différentes de sel, montre d'une part que lorsque le taux de $\text{KB}\Phi_4$ diminue de moitié dans la membrane, la pente de la droite d'étalonnage passe d'une pente quasi nernstienne de 57mV/u.log à une pente de 40mV/u.log. D'autre part, le seuil de sensibilité diminue ; il passe de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Dans le cas de la membrane ayant un comportement nernstien, à l'interface membrane/solution, l'équilibre de partage du sel contenu dans la membrane est rapide. Comme il est montré dans la partie théorique, le plateau observé pour les faibles concentrations en potassium provient des fuites de $\text{KB}\Phi_4$ dans la solution, par partage. Nous devons donc nous attendre lorsque nous diminuons le taux de $\text{KB}\Phi_4$ dans la membrane, à un

comportement nernstien et à une diminution du seuil de sensibilité (moins de K^+ qui fuient vers la solution de mesure). Ceci ne correspond pas au résultat observé.

Nous allons donc étudier les membranes d'un point de vue cinétique (figure 11) pour essayer de comprendre l'origine de cet écart à la loi nernstienne.

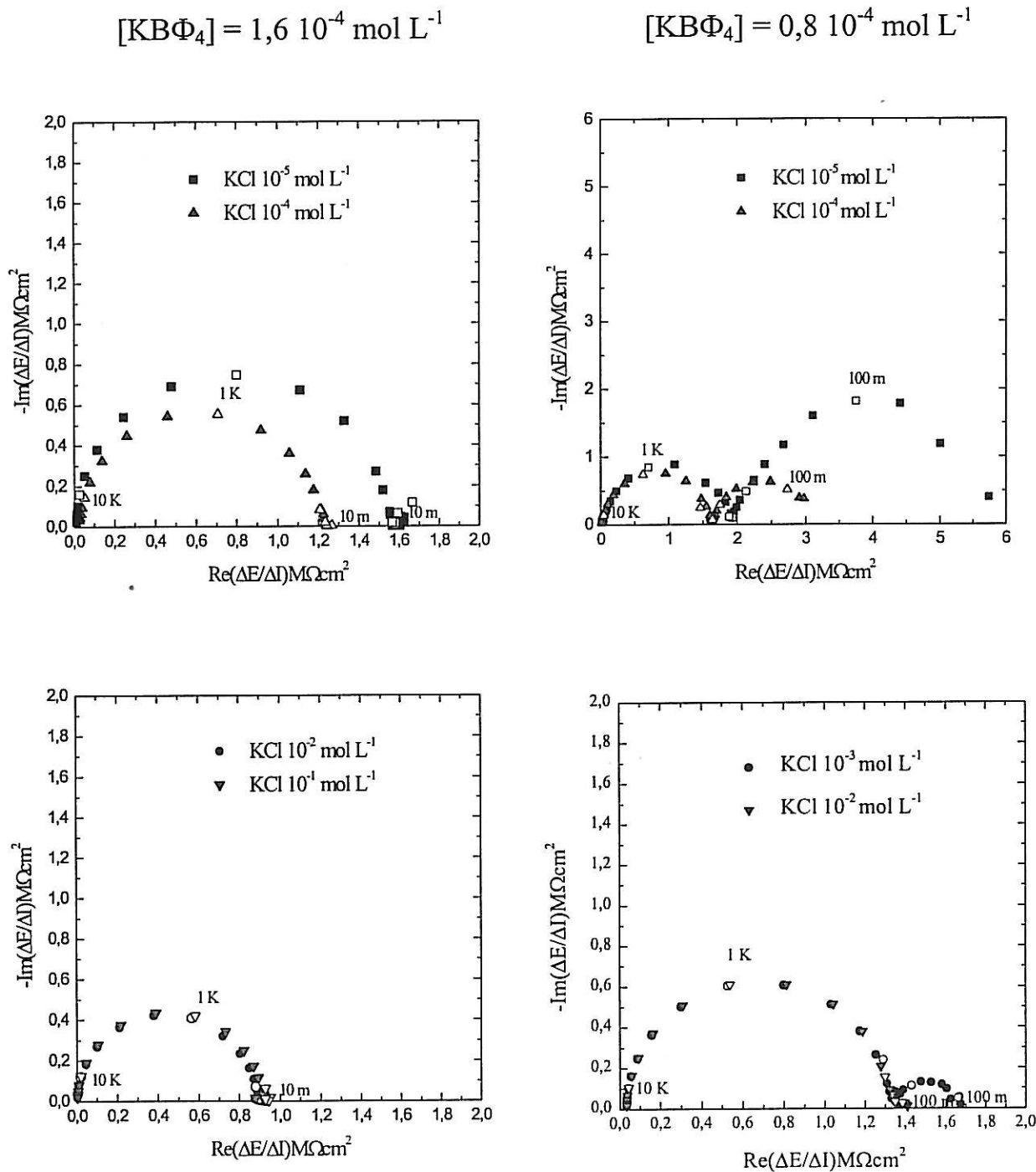


Figure 11 : Influence de la concentration interne en $KB\Phi_4$ pour une membrane PVC80DNP sur le diagramme d'impédance en concentrations symétriques

Les variations de R_m et de R_s pour les membranes contenant une concentration différente en $\text{KB}\Phi_4$ sont représentées sur la figure 12

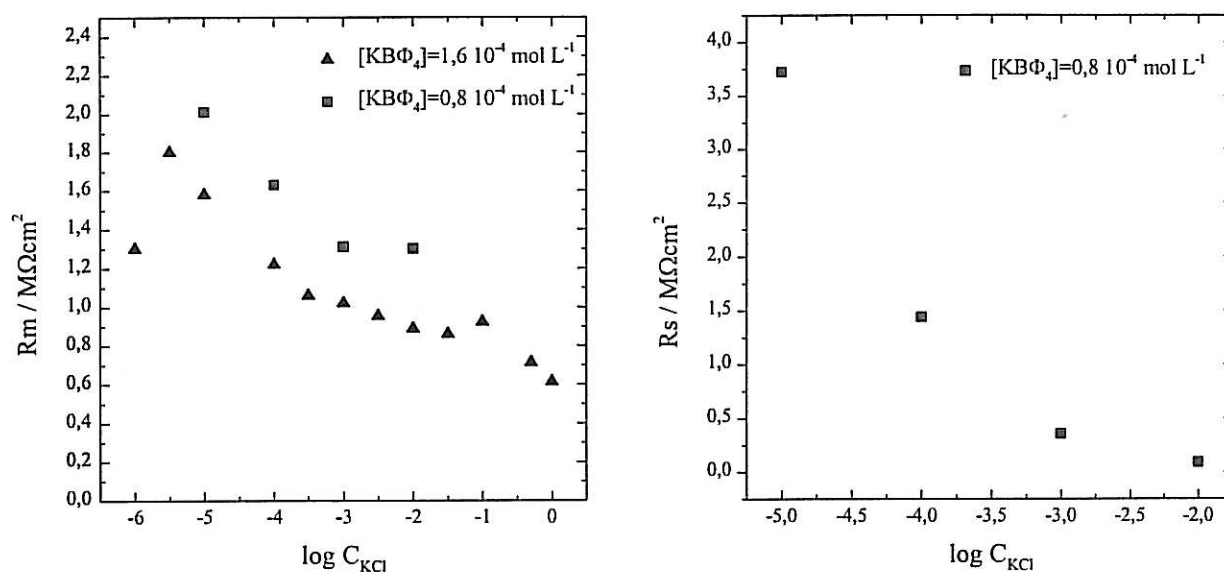


Figure 12 : Variation des résistances R_m et R_s pour des membranes PVC80DNP contenant deux concentrations différentes en $\text{KB}\Phi_4$. Mesures en concentrations symétriques

Sur le diagramme correspondant aux membranes PVC80DNP contenant des taux différents de $\text{KB}\Phi_4$, nous observons pour chacune des membranes, comme dans les diagrammes précédents, une diminution de la résistance R_m en fonction du logarithme de la concentration en KCl. Cette résistance est plus importante pour la membrane qui contient la concentration la plus faible en $\text{KB}\Phi_4$, ce qui traduit une moins bonne conduction ionique dans cette membrane.

De plus, le diagramme d'impédance montre l'apparition d'une deuxième boucle dont la résistance R_s est très importante aux faibles concentrations externes en KCl et diminue quand la concentration en KCl augmente. Nous nous trouvons dans un cas où l'équilibre de partage de $\text{KB}\Phi_4$ à l'interface est lent, l'étape limitante devient donc le transfert ionique à l'interface membrane/solution. Ceci se traduit par une diminution de la pente et par une augmentation du seuil de sensibilité de l'électrode testée en potentiométrie.

Il semble que pour obtenir un bon fonctionnement de l'électrode, il faille ajouter une concentration minimale de sel dans la membrane. En effet, si nous prenons le cas limite d'une membrane qui ne contient pas de sites ioniques, celle-ci fonctionne tout de même mais ne donne pas de bons résultats (pente faible, domaine de sensibilité petit). Ce serait les sites

parasites présents lors de la fabrication de la membrane, qui confère une certaine conductivité à la membrane.

Ainsi, nous avons testé en impédance une membrane PVC80DNP ne contenant pas d'espèces ioniques volontairement incorporées dans le milieu membranaire (figure 13).

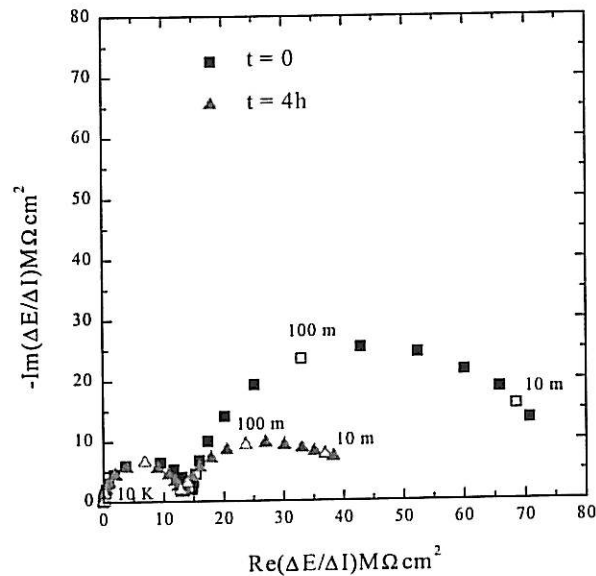


Figure 13 : Évolution du diagramme d'impédance pour une membrane PVC80DNP sans sites ioniques mobiles dans la membrane en fonction du temps pour une concentration en KCl de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de part et d'autre de la membrane

Nous observons sur la figure 13, à $t = 0$, c'est-à-dire juste après immersion de la membrane entre deux solutions de KCl $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, que la résistance de la boucle haute fréquence, R_m , est très importante ($\sim 15 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$) comparé aux résistances R_m rencontrées jusque là. La conductivité dans cette membrane est donc extrêmement faible. Elle serait due aux sites parasites présents dans la membrane.

Il apparaît également sur le diagramme une résistance de transfert très importante ($62,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$). Le transfert ionique aux interfaces est donc très lent. Néanmoins, si la membrane reste immergée entre les deux solutions électrolytiques de KCl $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pendant 4 heures, cette résistance de transfert diminue. Nous pouvons alors supposer que le KCl est capté par la membrane à l'interface, en très faible quantité ce qui explique la très légère diminution de la résistance R_m à $t = 4\text{h}$.

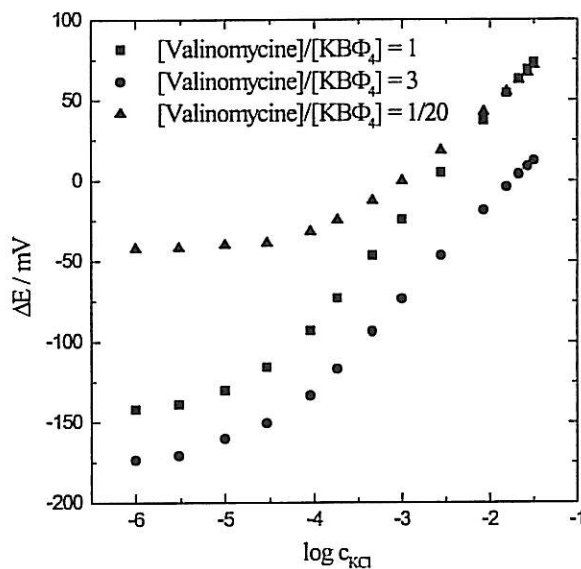
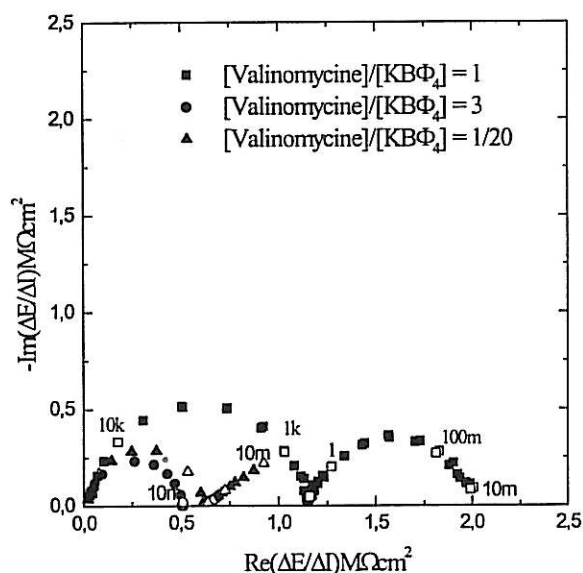
I.1.4. Influence du rapport valinomycine / $\text{KB}\Phi_4$

Une membrane PVC80DNP spécifique des ions potassium a été testée avec trois rapports valinomycine/ $\text{KB}\Phi_4$ différents avec une concentration en sites anioniques constante.

L'évolution des courbes d'étalonnage potentiométriques est représentée sur la figure 14.

Les concentrations des espèces contenues dans la membrane sont :

Val / KBΦ₄ = 1	Val / KBΦ₄ = 3	Val / KBΦ₄ = 1/20
[KBΦ ₄] = 6 · 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	[KBΦ ₄] = 6,08 · 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	[KBΦ ₄] = 6,2 · 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹
[Val] = 6 · 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	[Val] = 1,8 · 10 ⁻³ mol L ⁻¹	[Val] = 3,1 · 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹



⇒ Membrane [Valinomycine]/[KBΦ₄] = 1
 pente = 65 mV/u.log

⇒ Membrane [Valinomycine]/[KBΦ₄] = 3
 pente = 58 mV/u.log

⇒ Membrane [Valinomycine]/[KBΦ₄] = 1/20
 pente = 56 mV/u.log
 (de 10⁻² mol L⁻¹ à 10⁻¹ mol L⁻¹)

Figure 14 : Évolution du diagramme d'impédance, pour C_{KCl} = 10⁻³ mol L⁻¹, et de la courbe d'étalonnage d'une membrane PVC80DNP en fonction du rapport valinomycine/KBΦ₄

Lorsque la membrane contient 20 fois plus de KBΦ₄ que de valinomycine, la diffusion observée (sans limitation par le transfert) est probablement attribuable aux paires d'ions K⁺, BΦ₄⁻. En présence de valinomycine, la densité de charge à la surface du complexe (K-valinomycine)⁺ étant moins importante que pour K⁺ seul nous pouvons supposer que

l'interaction électrostatique entre les deux charges est faible et que la paire d'ions est partiellement dissociée. Dans ces conditions, nous pouvons penser que le coefficient de diffusion de $B\Phi_4^-$ associé à K^+ est inférieur à celui du $B\Phi_4^-$ associé au complexe (valinomycine- K) $^+$.

Par ailleurs, il apparaît que pour une membrane contenant autant de valinomycine que de $KB\Phi_4$, l'étape limitante est le transfert ionique à l'interface, ce qui supposerait que le complexe valinomycine n'est pas entièrement formé dans ces conditions expérimentales. Armstrong avait déjà noté qu'il fallait un rapport très nettement supérieur à 1 pour obtenir un bon fonctionnement de la membrane.

Les variations des concentrations des espèces contenues dans la membrane en fonction de la concentration externe en KCl (concentrations symétriques) sont représentées sur les figures 15, 16, 17.

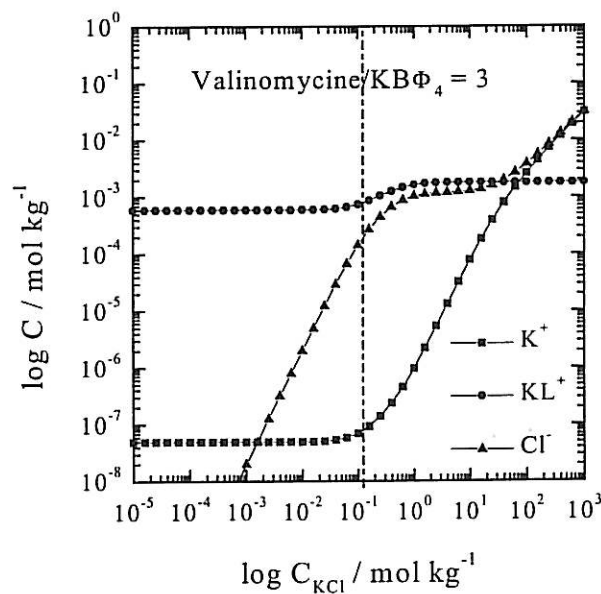


Figure 15 : Concentrations C_M^+ , C_{KL}^+ , C_{Cl}^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{L1} = 18 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$

l'interaction électrostatique entre les deux charges est faible et que la paire d'ions est partiellement dissociée. Dans ces conditions, nous pouvons penser que le coefficient de diffusion de $B\Phi_4^-$ associé à K^+ est inférieur à celui du $B\Phi_4^-$ associé au complexe (valinomycine- K) $^+$.

Par ailleurs, il apparaît que pour une membrane contenant autant de valinomycine que de $KB\Phi_4$, l'étape limitante est le transfert ionique à l'interface, ce qui supposerait que le complexe valinomycine n'est pas entièrement formé dans ces conditions expérimentales. Armstrong avait déjà noté qu'il fallait un rapport très nettement supérieur à 1 pour obtenir un bon fonctionnement de la membrane.

Les variations des concentrations des espèces contenues dans la membrane en fonction de la concentration externe en KCl sont représentées sur les figures 15, 16, 17.

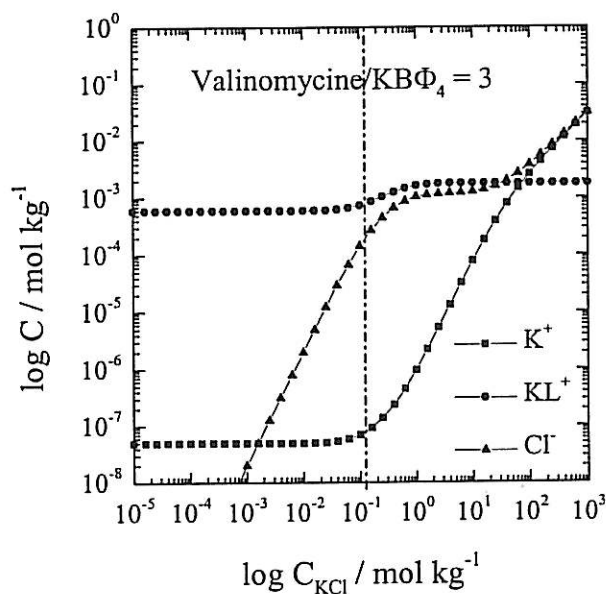


Figure 15 : Concentrations C_M^+ , C_{KL}^+ , C_{Cl}^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 18 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$

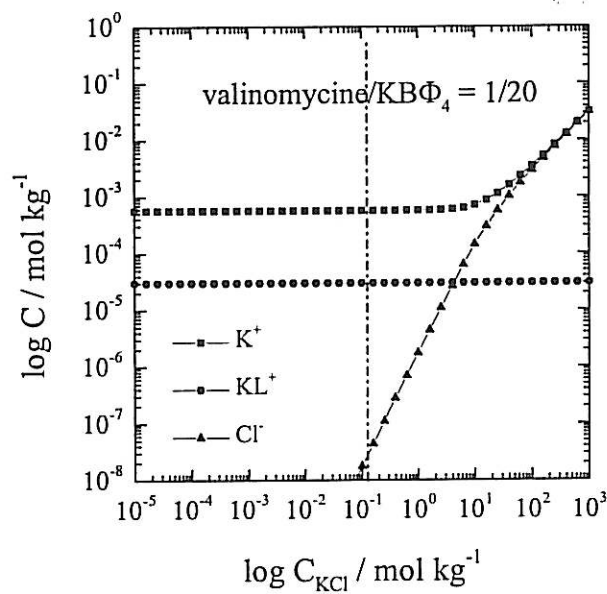


Figure 16 : Concentrations C_M^+ , C_{KL}^+ , C_{Cl}^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Lt} = 36 \cdot 10^1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10^1$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$

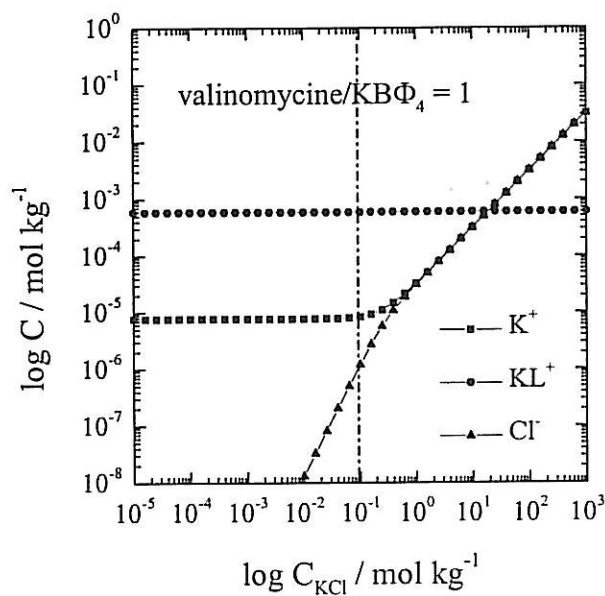


Figure 17 : Concentrations C_M^+ , C_{KL}^+ , C_{Cl}^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Lt} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$

D'après les figures 15 et 16, nous voyons que lorsque le rapport valinomycine / $\text{KB}\Phi_4$ est supérieur à 1, c'est la concentration de ML^+ qui contrôle la conductivité. Si le rapport valinomycine/ $\text{KB}\Phi_4$ est inférieur à 1, c'est la concentration de M^+ qui contrôle la conductivité dans la membrane.

De plus, sur le palier de concentration qui correspond à $C_{\text{MX}} < 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, nous avons, $C_{\text{ML}} = C_{\text{Ym}}$ si le rapport valinomycine / $\text{KB}\Phi_4 > 1$ et $C_{\text{M}} = C_{\text{Ym}}$ si le rapport valinomycine/ $\text{KB}\Phi_4 < 1$.

D'après l'expression de la résistance de la boucle haute fréquence obtenue dans la partie

théorique, $R_m = \frac{RT}{F^2(D_{\text{ML}}C_{\text{ML}} + D_{\text{M}}C_{\text{M}})}$ et le diagramme d'impédance observé sur la figure

14, nous pouvons montrer que le coefficient de diffusion de ML^+ est plus grand que celui de M^+ .

Nous avons, au paragraphe I.1.1., examiné l'influence du taux de plastifiant sur une membrane PVC/DNP, contenant trois fois plus de valinomycine que de $\text{KB}\Phi_4$, et présentant un comportement nernstien. Nous venons de voir qu'en présence d'une très faible quantité de valinomycine, il apparaissait sur le diagramme d'impédance (figure 14) un nouveau phénomène attribué à une limitation par la diffusion. Nous avons voulu examiner l'influence du taux de plastifiant, responsable d'un transfert ionique plus ou moins rapide, sur la membrane PVC/DNP contenant 20 fois plus de $\text{KB}\Phi_4$ que de valinomycine. Le diagramme d'impédance et la courbe d'étalonnage pour cette membrane sont représentés sur la figure 18.

Les concentrations des espèces dans la membrane sont les suivantes :

Pour la membrane PVC80DNP

$$[\text{KB}\Phi_4] = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Val}] = 3,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

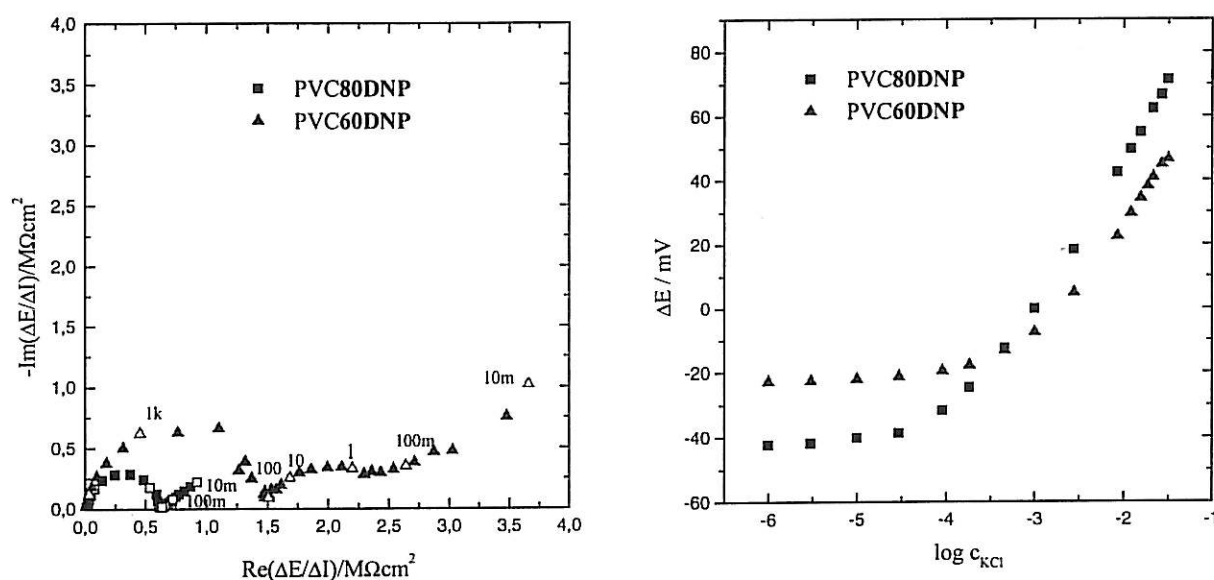
$$\text{KB}\Phi_4/\text{Val} = 20$$

Pour la membrane PVC60DNP

$$[\text{KB}\Phi_4] = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Val}] = 3,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{KB}\Phi_4/\text{Val} = 20$$



⇒ PVC80DNP : pente = 46 mV/u.log

⇒ PVC60DNP : pente = 37 mV/u.log

Figure 18 : Évolution du diagramme d'impédance pour $C_{KCl} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (symétrique) et de la courbe d'étalonnage potentiométrique d'une membrane avec un rapport valinomycine/ $KB\Phi_4 = 1/20$

Comme précédemment, lorsque la quantité de plastifiant diminue dans la membrane nous retrouvons une augmentation de la résistance R_m et l'apparition d'un transfert ionique limitant aux interfaces membrane/solution.

Par ailleurs, pour confirmer le rôle joué par l'ionophore dans la membrane nous avons étudié le cas limite correspondant à une membrane sans valinomycine.

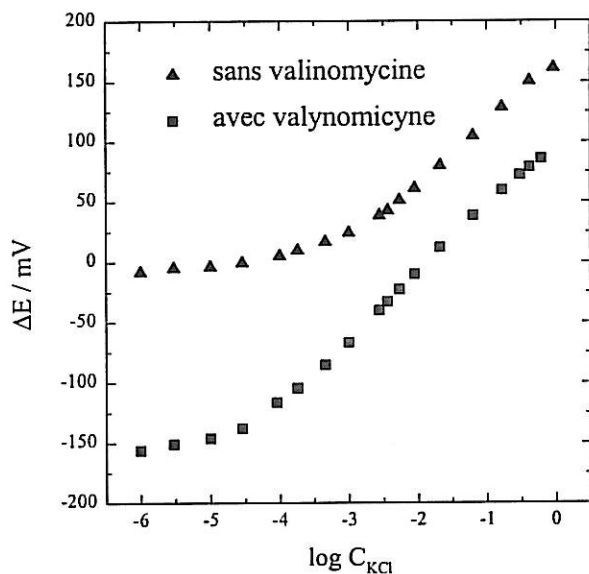
L'évolution des courbes d'étalonnage en fonction de la concentration externe en KCl pour une membrane PVC80DNP avec et sans valinomycine est représentée sur la figure 19.

Dans la membrane avec valinomycine :

$$\begin{aligned}
 [KB\Phi_4] &= 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \\
 [\text{Valinomycine}] &= 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \\
 [\text{Valinomycine}]/[KB\Phi_4] &= 3
 \end{aligned}$$

Dans la membrane sans valinomycine :

$$\begin{aligned}
 [KB\Phi_4] &= 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \\
 [\text{Valinomycine}] &= 0
 \end{aligned}$$



⇒ Membrane avec valinomycine :
Pente = 57 mV/u.log

⇒ Membrane sans valinomycine :
Pente = 56 mV/u.log

Figure 19 : Évolution des courbes d'étalonnage potentiométriques pour une membrane PVC80DNP avec et sans valinomycine

L'étude potentiométrique de ces deux électrodes réalisées à partir de membranes PVC80DNP avec et sans valinomycine montre que dans le cas d'une membrane qui ne contient pas de valinomycine, la valeur de la pente de la droite d'étalonnage est sensiblement la même que celle obtenue pour l'électrode réalisée avec une membrane contenant de la valinomycine. Cependant, le seuil de sensibilité diminue, il passe de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

L'étude de ces membranes par des mesures d'impédance électrochimique est représentée sur la figure 20.

Membrane sans valinomycine

Membrane avec valinomycine

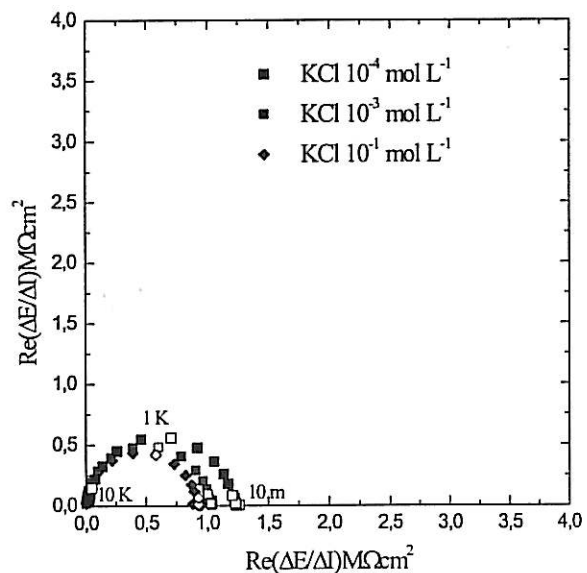
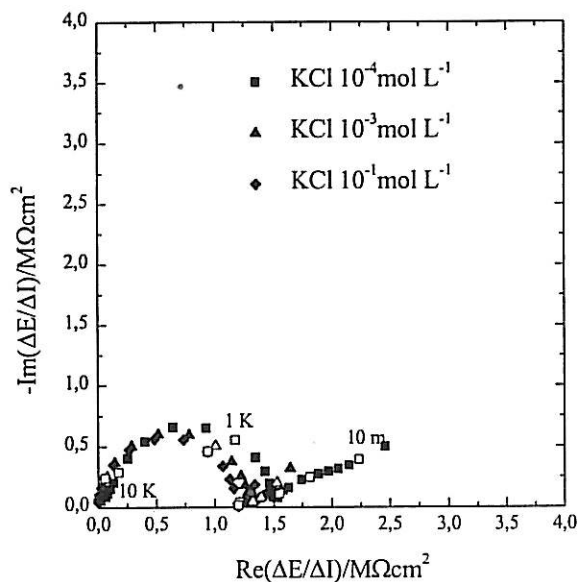
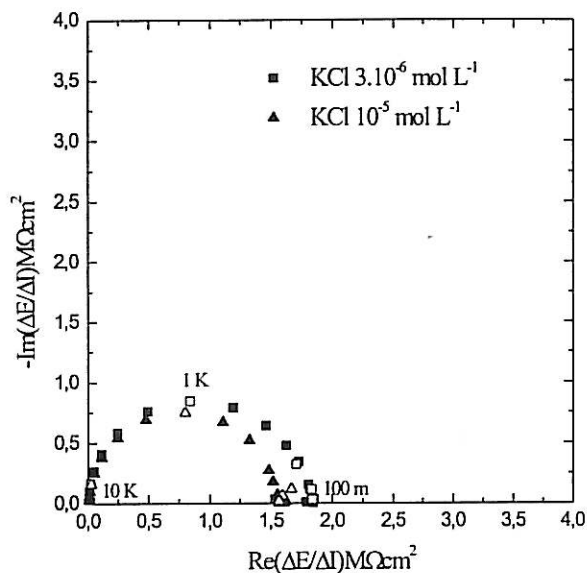
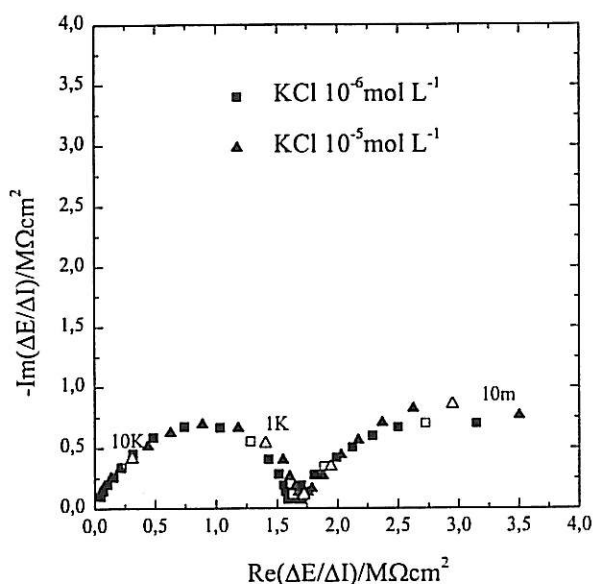


Figure 20 : Diagrammes d'impédance pour une membrane PVC80DNP avec et sans valinomycine en concentrations symétriques

De même, nous pouvons représenter l'évolution de la résistance R_m pour chacune de ces membranes en fonction du logarithme de la concentration externe en KCl sur la figure 21.

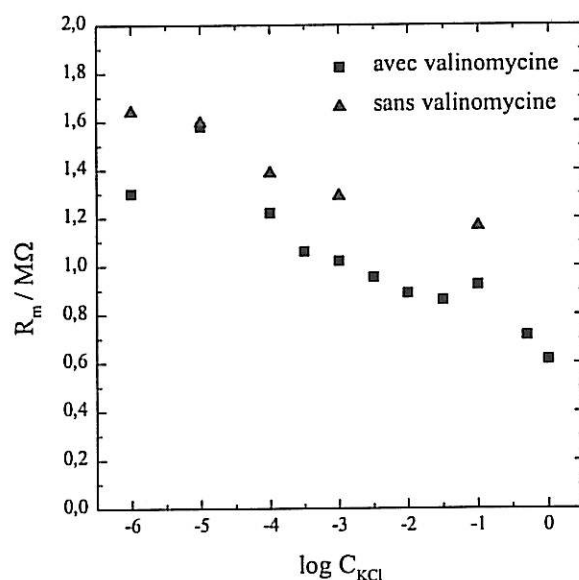


Figure 21 : Évolution de la résistance R_m pour une membrane PVC80DNP avec et sans valinomycine

Sur la figure 20, il apparaît pour la membrane sans valinomycine, aux faibles concentrations en KCl, une limitation par le transfert, puis, à partir de 10^{-3} mol L⁻¹, l'écart à la loi de Nernst est due à une limitation par la diffusion. Nous nous retrouvons quasiment dans le cas où il y a très peu de valinomycine dans la membrane (valinomycine/ $KB\Phi_4 = 1/20$).

Ainsi, la valinomycine joue un double rôle dans le mécanisme de détection ionique. D'une part, elle intervient sur le transfert ionique à l'interface membrane/solution en facilitant, le partage de l'espèce à analyser, entre la solution de mesure et la membrane, en la complexant. D'autre part, elle agit sur la diffusion des espèces dans la membrane en favorisant la dissociation du sel incorporé dans la membrane et donc en favorisant également la conduction ionique au sein de cette dernière.

I.1.5. Notion de sélectivité

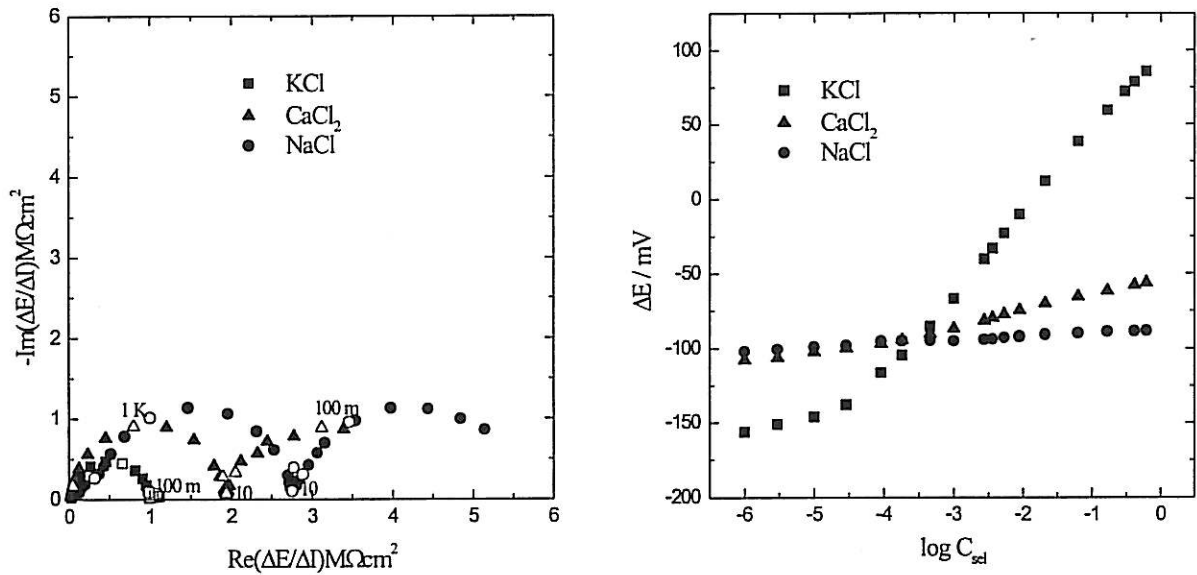
Une membrane PVC80DNP spécifique des ions potassium a été testée en présence de KCl, NaCl et CaCl₂. L'évolution du diagramme d'impédance en fonction de la concentration externe en sel et les courbes d'étalonnage potentiométriques obtenues pour cette membrane en présence des différents sels sont représentées sur la figure 22. Les mesures potentiométriques sont réalisées en faisant des ajouts de sel dans un milieu réactionnel contenant uniquement de l'eau distillée.

Les concentrations des espèces contenues dans la membrane sont :

$$[\text{KB}\Phi_4] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Valinomycine}] = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Valinomycine}]/[\text{KB}\Phi_4] = 3$$



⇒ Membrane en présence de **KCl** :
Pente = 57 mV/u.log

⇒ Membrane en présence de **NaCl** :
Pente = 2 mV/u.log

⇒ Membrane en présence de **CaCl₂** :
Pente = 12 mV/u.log

Figure 22 : Évolution du diagramme d'impédance et des courbes d'étalonnage en fonction du sel présent dans la solution de mesure en concentrations dissymétriques

L'évolution des résistances R_m et R_s en fonction de la nature du sel mis au contact de la membrane est représentée sur la figure 23.

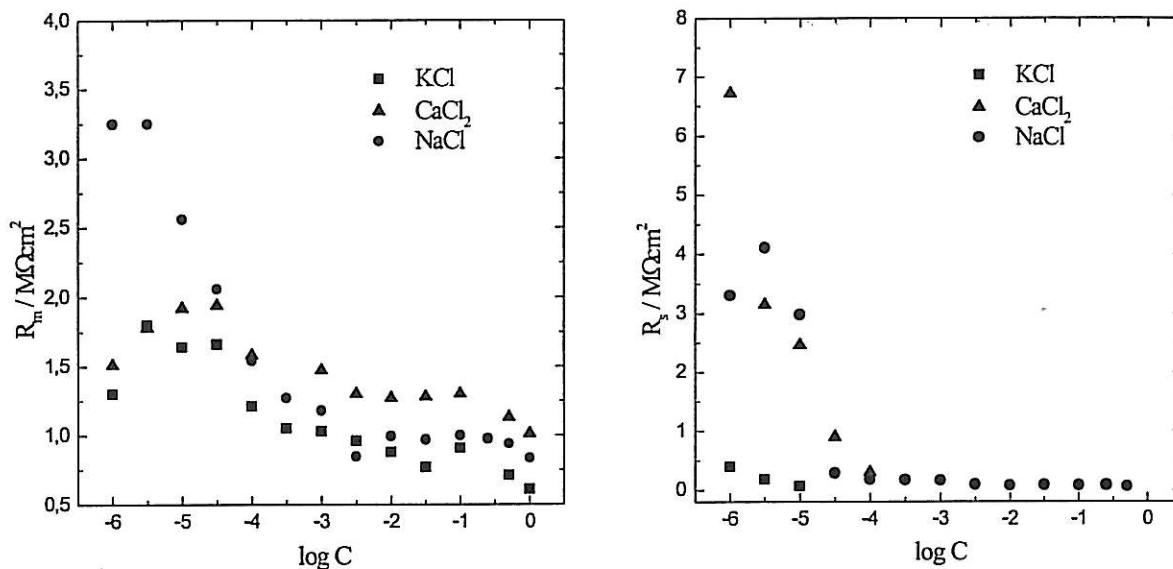


Figure 23 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction de la nature de la solution électrolytique dans le milieu de mesure

Dans le cas des ions Na^+ et Ca^{2+} , la valeur de la constante de complexation β entre la valinomycine et ces ions diminue par rapport à celle du complexe valinomycine-potassium.

Dans le domaine où C_{ML} est constant et majoritaire, l'expression de la résistance R_m peut s'écrire sous la forme :

$$R_m = \frac{RTd}{F^2 D_{ML} C_{Y_m}} \left(1 + \frac{1}{\beta C_{L_i}} \right), \text{ ainsi, lorsque } \beta \text{ diminue } R_m \text{ augmente. Nous retrouvons}$$

ce résultat sur la figure 23.

Quand la concentration en Na^+ et Ca^{2+} est faible (jusqu'à $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), le transfert ionique de ces deux espèces est lent, car il n'est pas assisté par l'ionophore d'où l'apparition d'un second arc de cercle sur le diagramme d'impédance. Le transfert devient plus facile quand la concentration en sel augmente dans la solution.

Il n'apparaît pas dans ce cas, de limitation par la diffusion, car le sel incorporé dans la membrane est le $\text{KB}\Phi_4$ qui est partiellement dissocié en présence de valinomycine.

En conclusion sur les membranes PVC/plastifiant, contenant du $\text{KB}\Phi_4$ et de la valinomycine, nous avons mis en évidence l'importance de la nature du support polymère et le rôle des différentes espèces incorporées dans la membrane. En effet, deux phénomènes sont à l'origine d'une détection ionique performante : le transfert des ions à détecter à l'interface membrane/solution et la diffusion des espèces présentes dans la membrane qui doivent tous les deux être rapides.

En ce qui concerne le transfert ionique à l'interface membrane/solution, nous avons vu que l'étape qui pouvait être limitante dans ce cas est le partage des ions à détecter entre la solution de mesure et le milieu membranaire. Plus ce partage est important, plus le transfert ionique est rapide. C'est le cas des membranes contenant une quantité importante de plastifiant. En effet, la diminution du taux de plastifiant entraîne l'apparition de défauts au sein du réseau qui vont ralentir le transfert ionique à l'interface. De même l'absence d'ionophore peut, aux faibles concentrations externes en sel, limiter le transfert. En effet, en présence d'un ligand spécifique de l'ion à détecter, on parle de transfert assisté ou facilité.

En ce qui concerne la diffusion des espèces ioniques présentes dans la membrane, nous avons vu que l'étape limitante est la dissociation du sel incorporé dans la membrane. Plus le sel est dissocié, plus la mobilité des espèces responsables de la conduction ionique dans la membrane est grande et meilleure est la conductivité. Pour la détection d'ions minéraux tel.que le potassium, la présence d'un ionophore permet de diminuer les interactions électrostatiques entre les deux espèces qui constituent le sel et donc d'améliorer la conductivité.

Les membranes à base de PVC sensibles aux ions potassium, bien que performantes pour la détection des ions en milieu aqueux, présentent, comme nous l'avons déjà vu, des inconvénients, notamment pour une utilisation des électrodes en milieu organique. Pour cela, nous avons essayé d'autres supports polymère à base de polysiloxanes.

I.2. Membrane à base de PS124triEOS

Nous avons donc testé en potentiométrie un autre type d'électrode à base d'une membrane polymère préparée par modification chimique du PS124 (voir chapitre III)

Les courbes d'étalonnage obtenues pour une membrane PS124triEOS, ayant été préalablement équilibrée pendant une heure dans du $\text{KCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, et pour une même membrane n'ayant subi aucun traitement préalable, sont représentées sur la figure 24.

Les concentrations des espèces contenues dans la membrane sont :

$$[\text{KB}\Phi_4] = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Valinomycine}] = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{Valinomycine}]/[\text{KB}\Phi_4] = 3$$

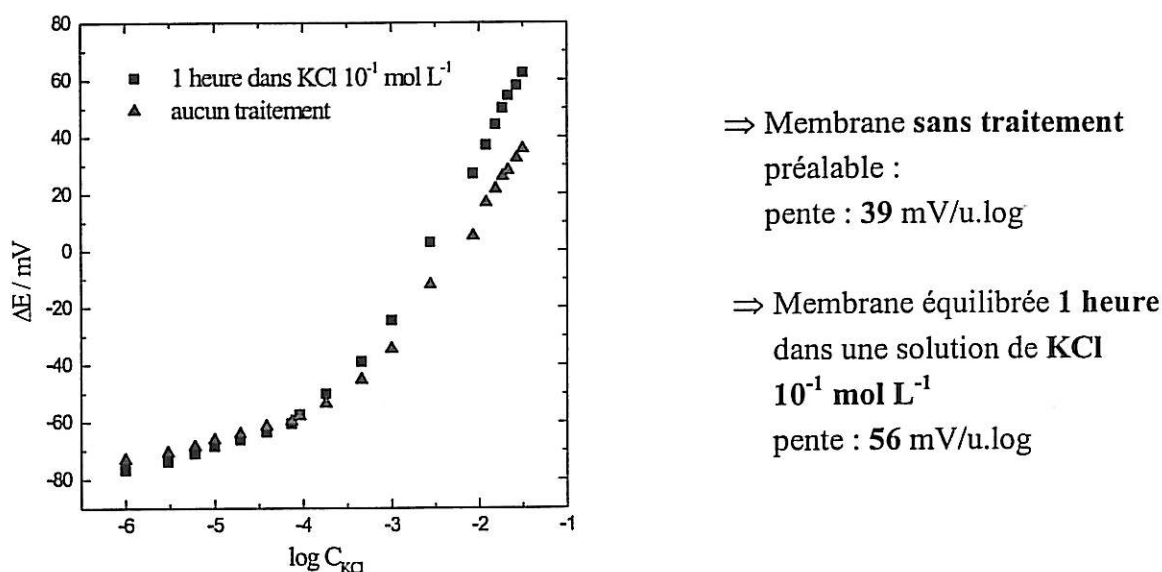


Figure 24 : Étalonage d'une électrode PS124triEOS avec et sans traitement préalable

Les deux courbes d'étalonnage obtenues présentent une variation linéaire du potentiel en fonction du logarithme de la concentration externe en KCl dans un domaine de concentration de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. La pente de la partie linéaire est de 56 mV/u.log pour l'électrode qui a préalablement été équilibrée pendant 1 heure dans du KCl $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ contre 39 mV/u.log pour l'électrode qui a été testée sans traitement préalable.

Entre $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, l'électrode n'est pas très sensible à la présence des ions potassium dans la cellule de mesure dans les deux cas.

Un autre type de support polymère à base de PS124triEOS a été utilisé au cours d'études antérieures² pour élaborer de nouveaux matériaux sensibles aux ions potassium. Ces membranes ont été préparées par la méthode Sol-Gel qui permet d'obtenir des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Ainsi, des membranes composées de 60% PS124triEOS et de 40% en poids de TEOS ont conduit à la réalisation d'électrodes dont la réponse potentiométrique présente une courbe de pente 38 mV/u.log dans une gamme de concentration de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, après que l'électrode ait été équilibrée une heure dans du KCl $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

Ces résultats potentiométriques obtenus avec divers supports membranaires (PVC, PS124triEOS, membrane sol-gel) montrent que la nature de la matrice polymère joue sur la sensibilité des membranes. En effet, les membranes obtenues par la méthode Sol-Gel sont

plus rigides que les membranes PS124triEOS réticulées à l'air qui sont souples et donc permettent une meilleure conduction ionique dans la membrane.

De même, comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les membranes à base de PVC sont moins sensibles aux ions quand le taux de plastifiant dans la membrane diminue.

Il faut arriver à trouver un compromis entre la conduction ionique qui est favorisée dans les matériaux souples et la tenue mécanique de la membrane (si elle est trop souple elle n'est plus manipulable).

La perte de sensibilité des membranes PS124triEOS est certainement due à un transfert ionique ralenti qui apparaît lorsque le support membranaire devient de plus en plus rigide. En effet, les échanges à l'interface avec les membranes «liquides» PVC80DNP sont plus faciles qu'avec une membrane «solide» à l'intérieur de laquelle la quantité d'ionophores accessibles à l'interface est très faible.

Dans ce dernier cas, la conduction ionique par l'intermédiaire de sites mobiles n'est plus un moyen efficace pour réaliser des membranes sélectives aux ions. Une solution est la réalisation de membrane à électrolytes solides mettant en jeu un autre mode de conduction par l'intermédiaire de sites fixes dans le réseau membranaire.

II. MEMBRANES SENSIBLES AUX TENSIOACTIFS

L'étude des membranes indicatrices des ions potassium nous a permis de mettre en évidence le rôle des divers constituants de la partie réceptrice de l'électrode (la nature du support polymère et les espèces présentes dans la membrane). Nous allons comparer les résultats obtenus avec ceux des électrodes indicatrices d'un tensioactif cationique DTA^+ et d'un tensioactif anionique DS^- qui diffèrent des ions minéraux par la nature amphiphile de ces espèces liée à leur structure.

Dans le cas des électrodes indicatrices de tensioactifs, la membrane est constituée d'un support polymère (PVC ou polysiloxane) et d'un sel de l'ion à détecter, $\text{DTAB}\Phi_4$ pour les membranes sensibles aux ions DTA^+ et CTADS pour les membranes sensibles aux ions DS^- . Contrairement aux membranes indicatrices des ions potassium, aucun complexant de l'amphiphile étudié n'est incorporé dans la membrane.

Deux types d'électrodes sélectives ont été étudiées : les électrodes à compartiment liquide (identiques à celles utilisées pour détecter les ions K^+) et les électrodes de verre enrobées dont nous avons vu les principales caractéristiques dans le chapitre IV.

II.1. Électrodes à compartiment liquide

II.1.1. Membranes à base de PVC

a) Membranes indicatrices des ions DTA^+

La courbe d'étalonnage obtenue en potentiométrie pour une membrane PVC contenant 80% de DNP comme plastifiant, sensible aux ions DTA^+ est représentée sur la figure 25. Le sel incorporé dans la membrane, $\text{DTAB}\Phi_4$, à une concentration de $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans la préparation membranaire avant évaporation du THF.

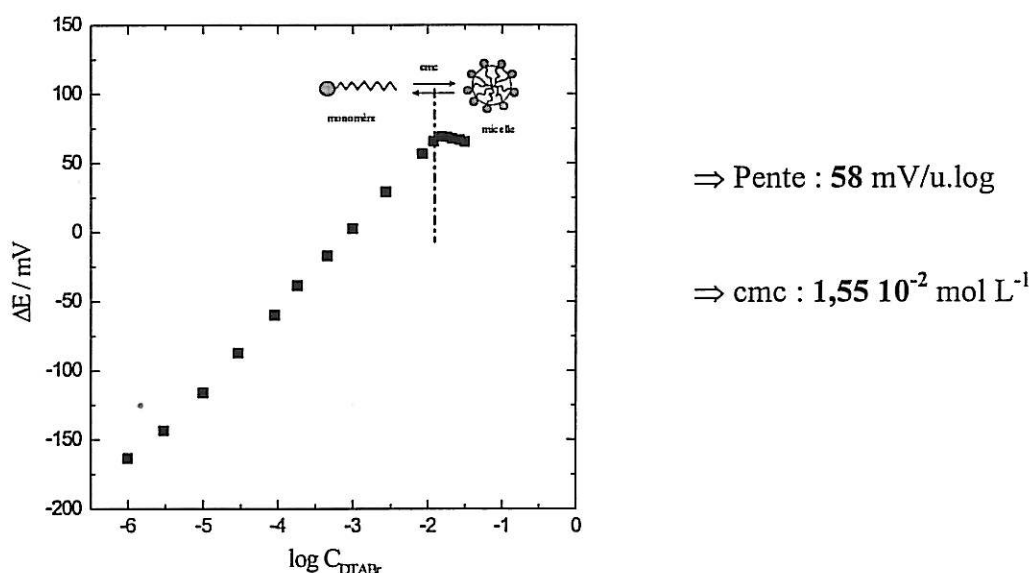


Figure 25 : Courbe d'étalonnage d'une électrode PVC80DNP sensible aux ions DTA^+

Les mesures potentiométriques réalisées à partir des électrodes indicatrices des ions DTA^+ ont une stabilité de $\pm 0,5 \text{ mV}$ et le temps de réponse de l'électrode est de l'ordre de quelques secondes. De plus, les mesures sont reproductibles.

La courbe de réponse observée sur la figure 25 présente deux parties distinctes :

- Tout d'abord la réponse de l'électrode est linéaire entre une valeur minimum de la concentration correspondant à sa limite de détection ($10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) et une cassure très nette mettant en évidence la concentration micellaire critique (cmc) du tensioactif. Ce domaine correspond à celui où le tensioactif est présent dans la solution à tester sous forme de monomère. La réponse est de $58 \pm 1 \text{ mV/u.log}$ et correspond à une pente nernstienne.

- A la cmc, qui est de $1,55 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ pour DTABr dans l'eau, apparaît une cassure au-delà de laquelle la concentration en DTA^+ intermicellaire diminue quand la concentration

de l'amphiphile augmente dans la solution de mesure. Les valeurs de l'activité des ions DTA^+ ne s'identifient plus aux valeurs de la concentration.

Les électrodes obtenues à partir de membranes PVC80DNP sont performantes pour le suivi des ions DTA^+ en solution aqueuse.

Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées sur la membrane PVC80DNP afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent dans la membrane et à l'interface membrane/solution.

Ainsi, l'influence de la concentration en DTABr sur le diagramme d'impédance et l'évolution de la résistance R_m pour une membrane PVC80DNP indicatrice des ions DTA^+ est représentée sur la figure 26.

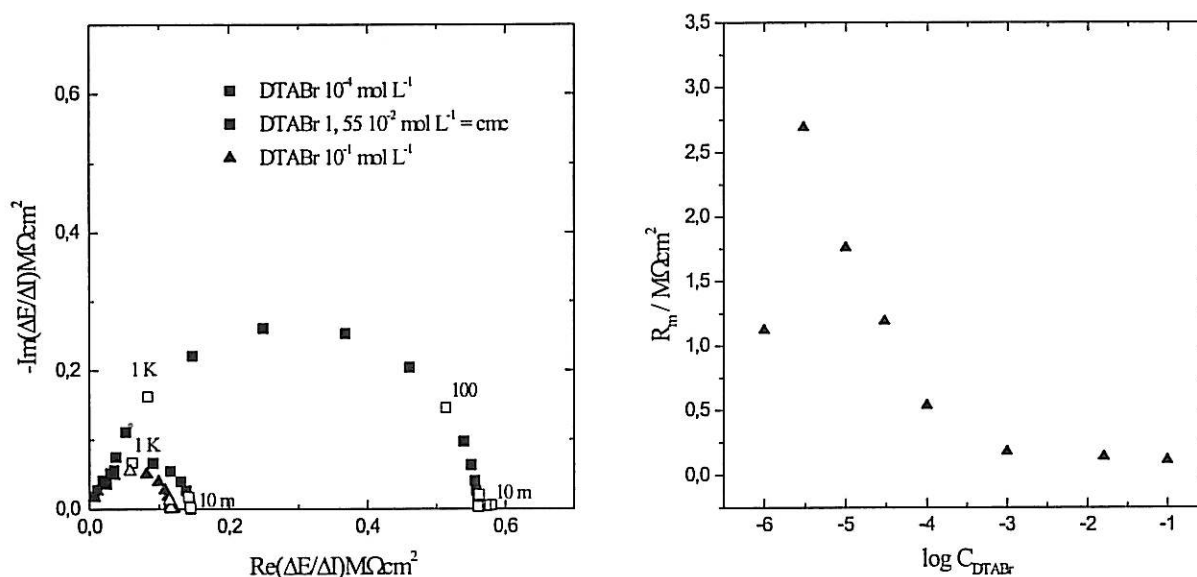


Figure 26 : Évolution du diagramme d'impédance et de la résistance R_m en fonction de la concentration en DTABr pour une membrane PVC80DNP sensible aux ions DTA^+

Le diagramme d'impédance présente une seule boucle capacitive, pour une gamme de fréquence de 10 KHz à 10 mHz, dont la résistance, R_m , diminue lorsque la concentration en DTABr dans la solution augmente, jusqu'à une concentration en tensioactif de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Ceci traduit une augmentation de la conductivité ionique dans la membrane. Puis, les valeurs de R_m tendent à se stabiliser. Ce comportement est en accord avec la modélisation de l'impédance électrochimique développée dans le chapitre II. Nous retrouvons le même comportement que pour les membranes sélectives aux ions potassium avec absence de limitation par le transfert ionique à l'interface membrane/solution ou par la diffusion des espèces dans la membrane.

Nous pouvons remarquer que l'absence d'ionophore au sein de la membrane ne limite, ni le transfert ionique à l'interface membrane/solution, ni la diffusion des espèces ioniques

dans la membrane (une seule boucle sur la figure 26). Ceci peut s'expliquer par le caractère amphiphile du DTA^+ qui possède une longue chaîne hydrocarbonnée à 12 atomes de carbone, qui doit faciliter son transfert dans la membrane. En fait, nous pourrions penser que le $\text{DTAB}\Phi_4$ joue son propre rôle «d'ionophore», grâce à son côté lipophile.

Nous avons ensuite examiné l'influence du taux de plastifiant sur une membrane PVC/DNP indicatrice des ions DTA^+ . Les courbes d'étalonnage potentiométriques sont représentées sur la figure 27.

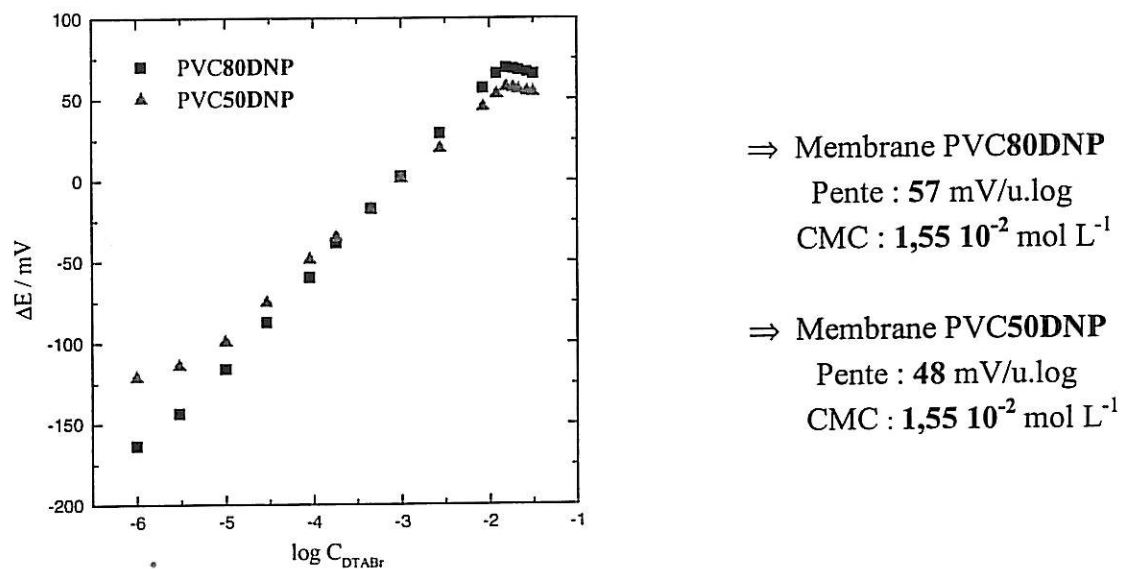


Figure 27 : Courbes d'étalonnage potentiométriques pour les membranes PVC80DNP et PVC50DNP indicatrices de DTA^+

Les mesures potentiométriques montrent que lorsque la quantité de plastifiant dans la membrane diminue l'électrode est moins sensible à la présence des ions DTA^+ dans le milieu de mesure. La valeur de la pente diminue et la limite de détection devient moins basse.

Nous avons donc examiné l'influence du taux de plastifiant sur le diagramme d'impédance d'une membrane PVC/DNP sensible aux ions DTA^+ . Ceci est représenté sur la figure 28.

PVC80DNP

PVC50DNP

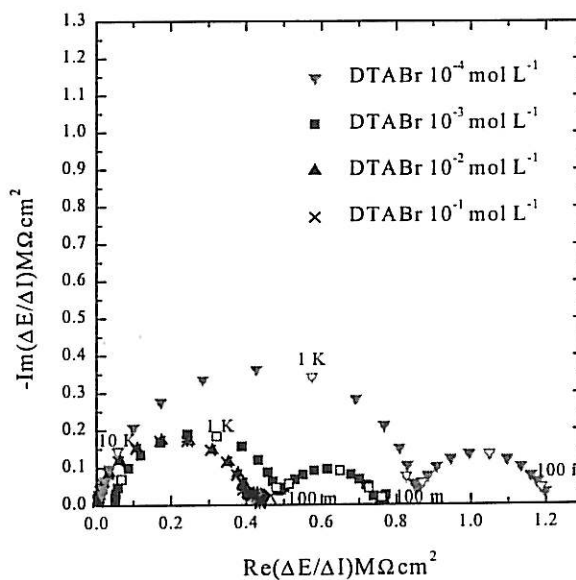
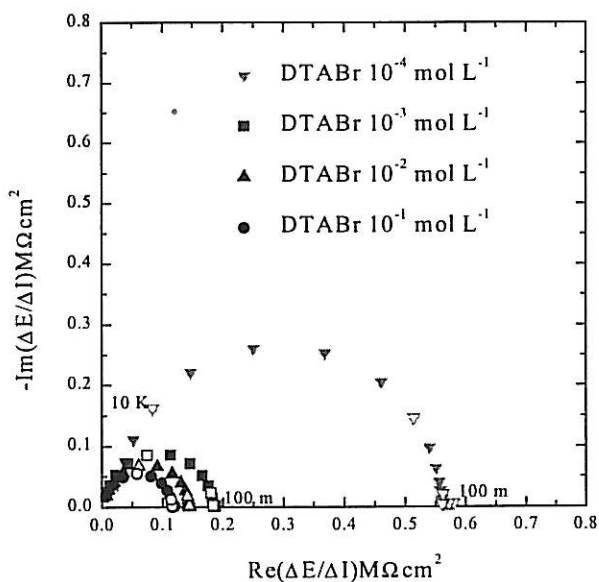
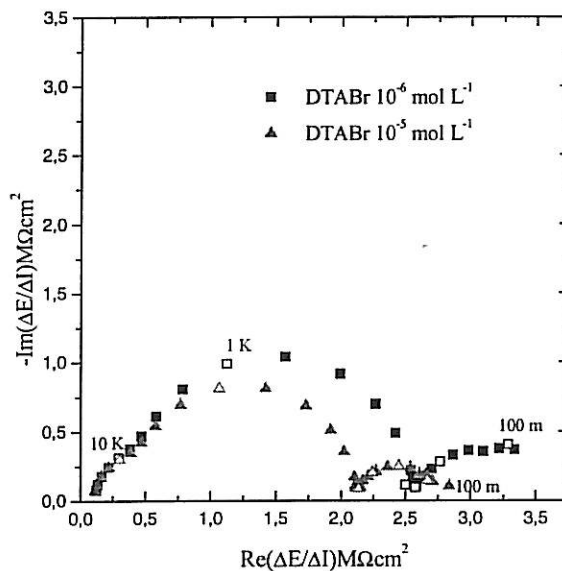
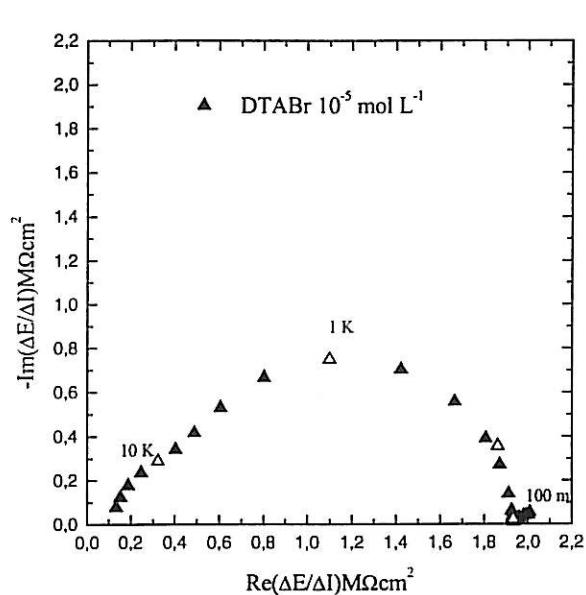


Figure 28 : Évolution de l'impédance pour une membrane PVC80DNP et pour une membrane PVC50DNP en fonction de la concentration en DTABr (symétrique)

L'évolution des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la concentration en DTABr est représentée sur la figure 29.

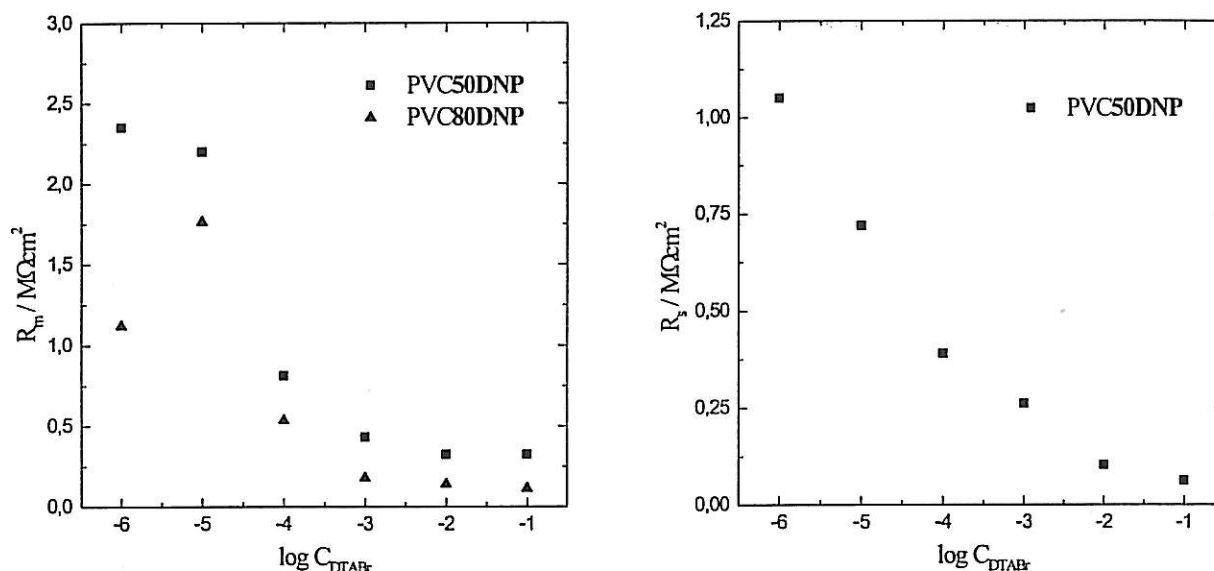


Figure 29 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la concentration en DTABr pour les membranes PVC80DNP et PVC50DNP

Le diagramme d'impédance est constitué d'une seule boucle capacitive pour la membrane PVC80DNP et de deux boucles capacitives pour la membrane PVC50DNP.

Par ailleurs, l'évolution des résistances R_m et R_s est comparable à celle obtenue pour les membranes sensibles aux ions potassium. En effet, comme dans le cas des membranes indicatrices des ions K^+ , l'écart par rapport à la loi de Nernst se traduit par l'apparition d'un second arc de cercle caractéristique de la limitation par le transfert ionique à l'interface membrane/solution. La raison de cette limitation, lorsque le taux de plastifiant diminue, est également due à l'apparition de défauts dans la membrane (voir p 142) qui rendent plus difficile le partage des ions à certains endroits de l'interface membrane/solution.

Nous allons, à partir du même protocole expérimental que celui utilisé pour réaliser les membranes sensibles aux ions DTA^+ , étudier des électrodes à membrane polymère sensibles aux ions DS^- .

b) Membranes indicatrices des ions DS^-

La courbe d'étalonnage obtenue en potentiométrie pour une membrane PVC contenant 80% de DNP sensible aux ions DS^- est représentée sur la figure 30. Le sel incorporé dans cette membrane est le CTADS à une concentration de $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ dans la préparation membranaire avant évaporation du THF.

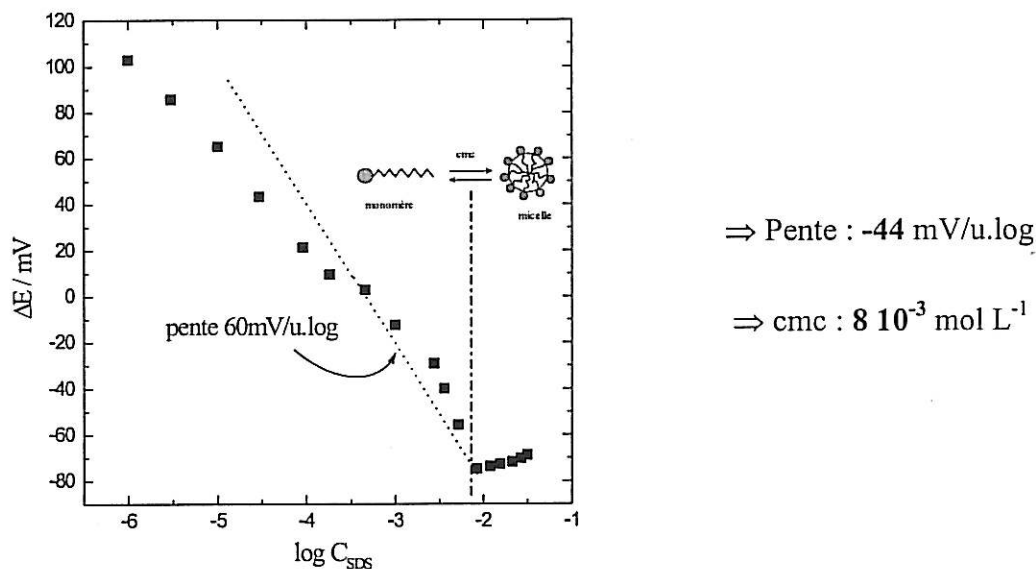


Figure 30 : Courbe d'étalonnage d'une électrode PVC80DNP sensible aux ions DS^-

Nous constatons que cette électrode ne présente pas de comportement nernstien lorsque le tensioactif est sous forme de monomères. Nous n'observons pas de droite avant la cmc, qui se situe pour le SDS dans l'eau à $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, il n'y a pas de variation linéaire du potentiel des ions DS^- présents en solution.

Des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées sur la membrane PVC80DNP afin de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent dans la membrane et à l'interface membrane/solution.

L'influence de la concentration en SDS sur le diagramme d'impédance d'une membrane PVC80DNP indicatrice des ions DS^- ainsi que l'évolution de la résistance R_m en fonction du logarithme de la concentration en CTADS sont représentées sur la figure 31.

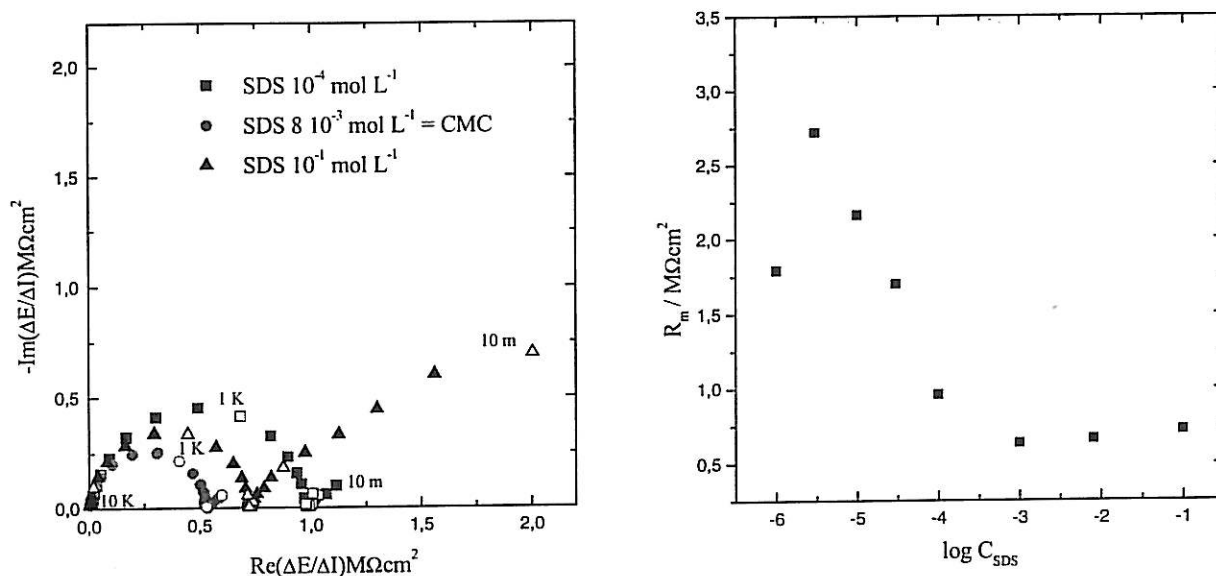


Figure 31 : Évolution du diagramme d'impédance et de la résistance R_m en fonction de la concentration en SDS (symétrique) pour une membrane PVC80DNP sensible aux ions DS^-

Le diagramme d'impédance correspondant à la membrane PVC80DNP indicatrice des ions DS^- présente une boucle capacitive aux hautes fréquences suivie d'une diffusion aux basses fréquences ce qui traduit une limitation par la diffusion des espèces présentes dans la membrane. Le sel incorporé dans la membrane résulte de l'association d'un amphiphile cationique le CTA^+ et de l'amphiphile anionique à détecter, le DS^- .

Nous constatons que ce comportement ressemble à celui des membranes indicatrices des ions potassium sans ou avec peu de valinomycine.

En effet, si dans le cas des ions DTA^+ la diffusion des espèces contenues dans la membrane (DTA^+ , $\text{B}\Phi_4^-$) n'est pas limitante, celle des espèces (CTA^+ , DS^-) semble limiter le processus de détection ionique. Nous pouvons alors supposer que le sel CTADS n'est pas suffisamment dissocié car les interactions électrostatiques entre CTA^+ et DS^- sont plus importantes qu'entre DTA^+ et $\text{B}\Phi_4^-$ ou qu'entre K^+ et $\text{B}\Phi_4^-$. En effet, la densité de charge est plus importante sur l'ion CTA^+ que sur l'anion $\text{B}\Phi_4^-$ qui a une taille plus grande.

En conclusion sur les électrodes à membrane PVC sensibles aux ions DTA^+ et DS^- , nous pouvons dire que le comportement des électrodes indicatrices du tensioactif cationique est identique à celui des électrodes sélectives aux ions potassium. La seule différence étant que l'amphiphile joue lui-même le rôle d'ionophore. En ce qui concerne les membranes sensibles aux ions DS^- , la limitation du transport ionique est due à une diffusion lente des espèces contenues dans la membrane liée à une faible dissociation de la paire d'ion (CTA^+ , DS^-).

Que ce soit pour les membranes cationiques ou anioniques, lorsque ces dernières sont en contact prolongé avec la solution de tensioactifs au-dessus de la cmc, elles deviennent blanches. Puis, après avoir été séchées à l'air ou à l'étuve, ces membranes sont à nouveau translucides. ce qui peut indiquer une pénétration d'eau dans la phase organique et lorsque la membrane est séchée à l'air ou à l'étuve elle redevient translucide. Au-dessus de la cmc, il est possible que les tensioactifs pénètrent dans la phase organique membranaire et constituent des agrégats de type micelles inverses par l'intermédiaire desquelles les molécules d'eau pénètrent dans la membrane. Dans le cas des micelles inverses, la partie hydrophile du tensioactif est dirigée vers l'intérieur de la micelle et la partie hydrophobe est orientée vers l'extérieur.

Ainsi, l'utilisation des membranes PVC pour la détection des tensioactifs, n'est pas une solution idéale. D'autres matériaux tel que le PS124 modifié puis réticulé ont été testés.

II.1.2. Membranes à base de Polysiloxane

Deux types de supports polymère à base de PS124 ont été étudiés. Le PS124-OH obtenu par modification chimique du PS124 avec l'alcool allylique et le PS124triEOS obtenu par modification chimique du PS124 avec le vinyltriéthoxysilane. Ces polymères sont ensuite réticulés pour former un réseau dans lequel est incorporé un sel de l'ion à détecter.

L'obtention de ces membranes est délicate et se fait à température ambiante par évaporation du solvant. Cette étape est lente, dix jours pour les PS124-OH et 1 mois pour les membranes PS124triEOS.

Ces membranes ont été testées en potentiométrie pour vérifier leur sensibilité vis-à-vis de l'espèce à détecter. En revanche, les supports obtenus n'ont pas permis d'effectuer des mesures impédancemétriques. Les premiers tests réalisés ont montré une fragilité des membranes lorsque celles-ci étaient en contact prolongé avec la solution de mesure. Faute de temps, nous n'avons pas pu améliorer les conditions de mesure en impédance et la préparation des membranes à base de polysiloxane. Une étude dans ce sens devra cependant, être envisagée.

a) Membranes indicatrices des ions DTA^+

La courbe d'étalonnage obtenue pour l'électrode à membrane PS124triEOS sensible aux ions DTA^+ est représentée sur la figure 32.

La concentration du sel dans la membrane PS124triEOS est :

$$[\text{DTAB}\Phi_4] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

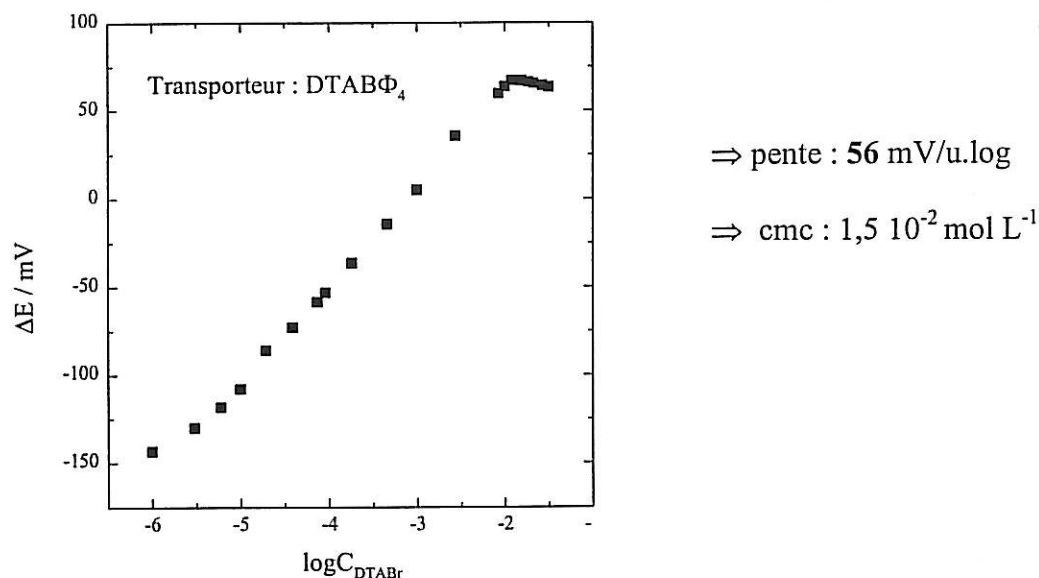


Figure 32 : Courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PS124triEOS indicatrice des ions DTA⁺

La courbe d'étalonnage obtenue avec ce support polymère présente une partie linéaire ayant une pente de 56 mV/u.log. La valeur de la cmc est de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Ce support polymère donne de bons résultats pour la détection des ions DTA⁺ en solution dans un domaine de concentration de $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ en DTABr. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec la membrane à base de PVC contenant 80% de plastifiant.

La courbe d'étalonnage obtenue pour l'électrode à membrane PS124-OH sensible aux ions DTA⁺ est représentée sur la figure 33.

La concentration du sel dans la membrane PS124-OH est :

$$[\text{DTAB}\Phi_4] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

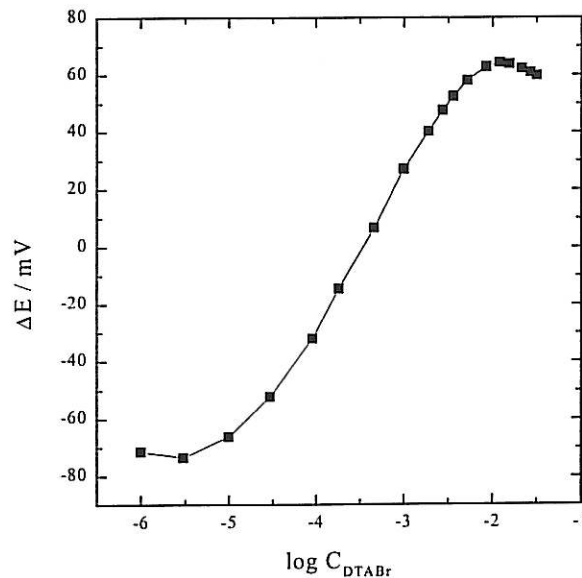


Figure 33 : Courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PS124-OH indicatrice des ions DTA^+

La courbe d'étalonnage obtenue avec ce support polymère ne conduit pas à une variation linéaire du potentiel en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif. La pente de la partie linéaire entre $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ est de 49 mV/u.log . Il n'apparaît pas de cassure nette caractéristique de la cmc et le changement de pente observé sur la courbe de la figure 33 intervient avant la cmc. Nous avons vu dans l'approche théorique que la réponse de l'électrode montre des limites aux faibles et fortes concentrations de l'analyte en solution. A partir des résultats issus de cette approche nous pouvons penser que le phénomène qui masque la cmc serait lié à une entrée massive des anions de la solution de mesure dans la membrane. Ce phénomène étant progressif, la rupture de pente n'est pas nette.

Cependant, les mesures sont répétables avec une stabilité de $\pm 0,5 \text{ mV}$. Cette électrode peut donc être utilisée en tant que capteur ionique.

b) Membranes indicatrices des ions DS^-

La courbe d'étalonnage obtenue pour l'électrode à membrane PS124triEOS sensible aux ions DS^- est représentée sur la figure 34.

La concentration du sel dans la membrane PS124triEOS est :

$$[CTADS] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

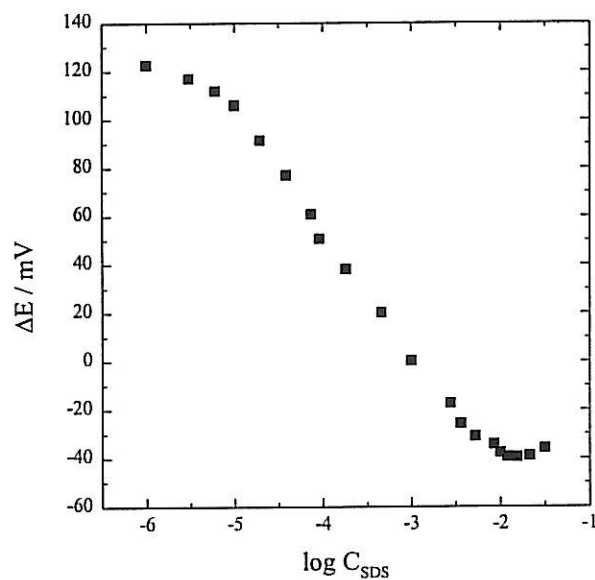


Figure 34 : Courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PS124triEOS indicatrice des ions DS^-

De même, la courbe d'étalonnage obtenue pour l'électrode à membrane PS124-OH sensible aux ions DS^- est représentée sur la figure 35.

La concentration du sel dans la membrane PS124-OH est :

$$[DTAB\Phi_4] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

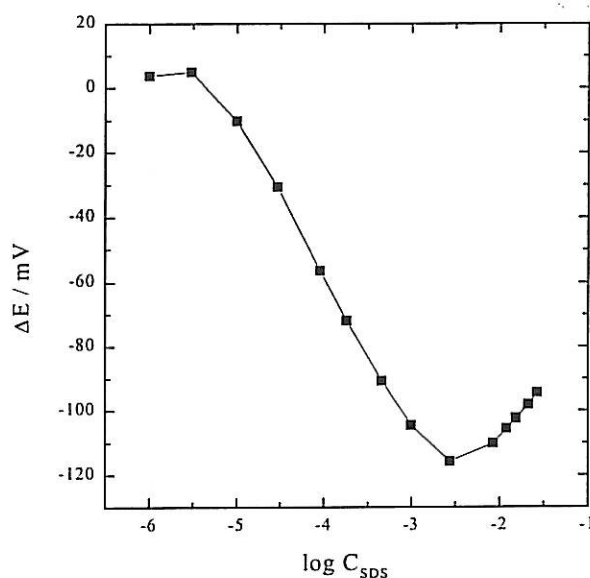


Figure 35 : Courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PS124-OH indicatrice des ions DS^-

Ces courbes d'étalonnage montrent que les électrodes réalisées à partir des membranes PS124triEOS et PS124-OH sont sensibles à la présence des ions DS^- dans le milieu de mesure. Cependant, la réponse de ces électrodes ne montre pas une variation linéaire du potentiel en fonction du logarithme de la concentration.

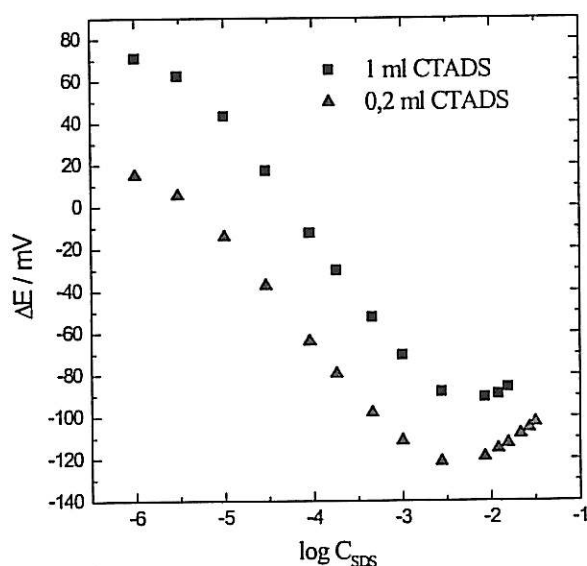
Pour la membrane PS124triEOS, la pente de la partie linéaire, entre 10^{-5} mol L^{-1} et 10^{-2} mol L^{-1} , est de - 48 mV/u.log

Pour la membrane PS124-OH, la pente de la partie linéaire, entre $3 \cdot 10^{-5}$ mol L^{-1} et 10^{-3} mol L^{-1} est de - 49 mV/u.log.

De plus, la rupture de pente apparaît à des concentrations inférieures à la valeur de la cmc dans les deux cas. L'explication est la même que pour les membranes PS124-OH indicatrice de DTA^+ .

Pour cela, nous avons essayé, avec le support membranaire à base de PS124OH, d'une part, de changer la concentration des sites ioniques dans la membrane et d'autre part, d'incorporer des particules d'aérosil dans le but d'améliorer la conductivité des membranes.

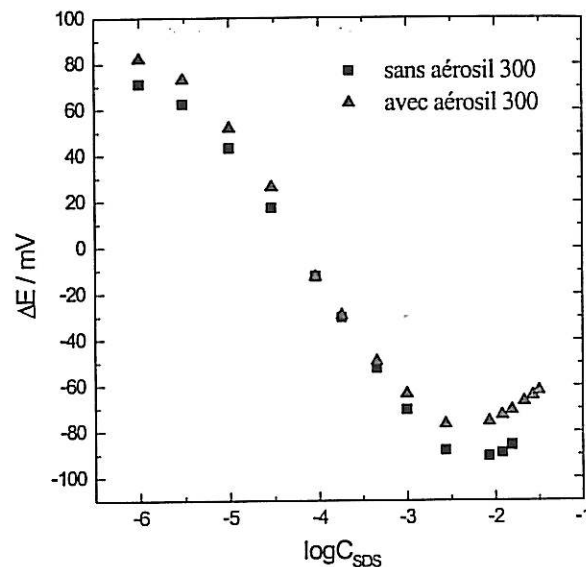
Ainsi, l'influence de la quantité de sites et de la présence d'aérosil dans une membrane sensible aux ions DS^- sur la réponse potentiométrique de l'électrode est représentée sur la figure 36.



(a)

⇒ Pour la membrane avec **0,2 mL CTADS** :
pente : **-48 mV/u.log**

⇒ Pour la membrane avec **1 mL CTADS** :
pente : **-55 mV/u.log**



(b)

⇒ Pour la membrane avec 1 mL de
CTADS, **sans aerosil** :
pente : **-55 mV/u.log**

⇒ Pour la membrane avec 1 mL de
CTADS, **avec aerosil** :
pente : **-59 mV/u.log**

Figure 36 : Évolution de la courbe potentiométrique pour une membrane PS124-OH avec deux taux de transporteur(a) et contenant ou non de l'aérosil (b)

Lorsque de l'aérosil 300, qui est une fine poudre de silice de granulométrie très faible ($300 \text{ m}^2/\text{g}$), est incorporée dans le milieu membranaire, la sensibilité de l'électrode augmente ce qui se traduit par une augmentation de la valeur de la pente de la courbe potentiométrique (figure 36(b)). Il en est de même lorsque la quantité de sites ioniques dans la membrane est augmentée (figure 36(a)). La concentration du sel incorporé dans la membrane doit être relativement élevée pour garantir les meilleures performances possibles de l'électrode, tout en restant inférieure à la limite de solubilité. De plus, une des caractéristiques de ce sel est que le domaine de mesure est d'autant plus étendu que sa solubilité dans l'eau est faible.

Les courbes d'étalonnage montrent que les électrodes réalisées à partir des membranes PS124triEOS et PS124-OH sont sensibles à la présence des ions DS^- dans le milieu de mesure. Les membranes PS124-OH contenant de l'aérosil conduisent à une très bonne sensibilité de l'électrode correspondante (-59 mV/u.log). Cependant, la rupture de pente observée de façon reproductible est différente de la cmc. Comme dans le cas des tensioactifs cationiques, elle peut être attribuée à l'entrée massive des anions dans la membrane.

Quelle que soit la nature du polymère employé, les électrodes à compartiment liquide où la membrane sépare deux milieux électrolytiques sont fragiles. Pour cette raison, plusieurs travaux de recherche portent sur l'étude des électrodes enrobées.

II.2. Électrodes de verre enrobées

Ces électrodes sont réalisées en déposant directement la membrane sur un conducteur électronique comme par exemple sur une électrode de carbone, d'Ag/AgCl ou de verre. L'avantage de ce type de montage est de pouvoir réaliser des électrodes de mesure dont le système de transduction est directement relié au support membranaire. Ceci suppose que le potentiel de phase membranaire puisse être lié thermodynamiquement à celui du conducteur électronique. Cette absence peut être à l'origine d'instabilités des mesures potentiométriques effectuées.

Par ailleurs, le principal problème rencontré dans ce type de montage réside dans l'adhérence de la membrane sur le support solide. Le choix d'un polymère fortement adhérent au conducteur électronique, le traitement de surface d'une électrode de verre ou le greffage permettent d'obtenir de très bonnes électrodes indicatrices d'ions.

Un mélange de polysiloxanes PS124/CAF3 a été utilisé pour enrober des électrodes de verre indicatrice de protons.

- *Préparation membranaire PS124/CAF3 pour électrodes enrobées*

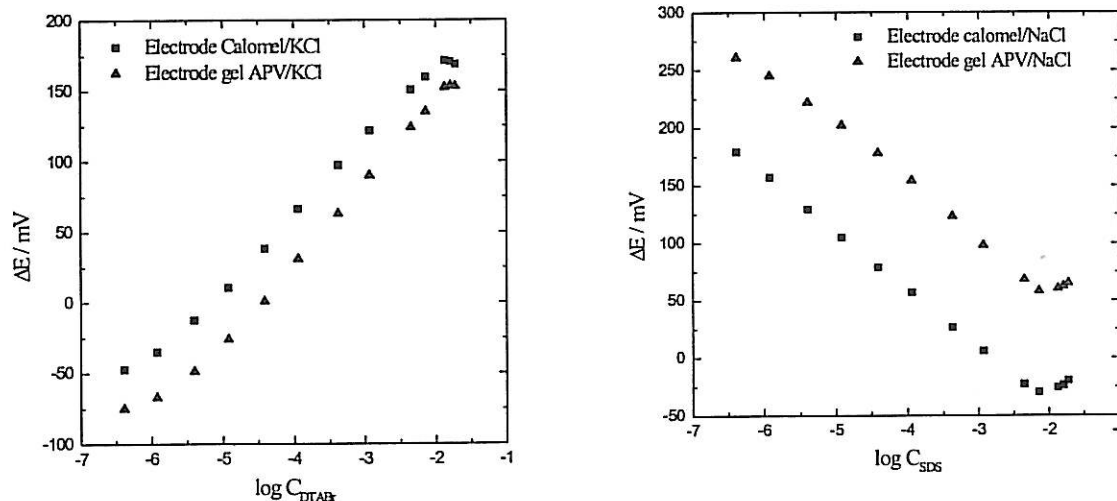
Ces électrodes sont obtenues en immergeant le bulbe de l'électrode de verre dans un mélange de polysiloxanes à l'intérieur duquel est incorporé un sel de l'ion à détecter nécessaire à la conduction membranaire. La membrane sensible se forme alors autour du bulbe de l'électrode.

Les courbes d'étalonnage obtenues pour les électrodes enrobées PS124/CAF3 sensibles aux ions DTA^+ et aux ions DS^- sont représentées sur la figure 37.

La concentration de transporteur $\text{DTAB}\Phi_4$ ou CTADS dans la membrane est la même et égale à : $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Ces électrodes ont été testées avec deux électrodes de référence externe :

- l'électrode au calomel saturée classique
- l'électrode de référence que nous avons mise au point à partir d'un gel d'APV (voir chapitre IV).



⇒ avec l'électrode au **calomel** :

pente = 57 mV/u.log

cmc = $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

⇒ avec le **gel d'APV**

• pente = 57 mV/u.log

cmc = $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

⇒ avec l'électrode au **calomel** :

pente = -50 mV/u.log

cmc = $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

⇒ avec le **gel d'APV**

pente = -54 mV/u.log

cmc = $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Figure 37 : Courbes d'étalonnage pour les électrodes enrobées PS124/CAF3 sensibles aux ions DTA^+ et aux ions DS^- avec l'électrode de référence au calomel et l'électrode de référence à base du gel d'APV

En ce qui concerne les électrodes indicatrices de DTA^+ , ces courbes mettent en évidence le fait que ces électrodes enrobées présentent des performances tout à fait comparables à celles des électrodes à compartiment : pente de Nernst, limite de détection de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, cmc nettement observée, stabilité des potentiels, rapidité de la réponse.

Les résultats obtenus avec l'électrode de référence à base d'un gel d'APV contenant un sel en forte concentration (2 mol L^{-1}) sont comparables à ceux obtenus avec la référence au calomel. (linéarité, limite de détection, bonne sensibilité).

Contrairement aux résultats obtenus avec les électrodes PVC/plastifiant, la réponse de l'électrode enrobée pour la détection des ions DS^- est meilleure (linéarité, sensibilité) dans le domaine d'existence du tensioactif sous forme de monomères.

Remarque : Lors de sa première utilisation, l'électrode indicatrices de DS^- est équilibrée pendant une heure dans une solution de SDS $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Le stockage de

l'électrode peut être réalisé à sec pour de courtes périodes (quelques jours). Pour des durées plus importantes, il faut avant toute utilisation, laisser tremper l'électrode dans une solution de SDS 10^{-3} mol L⁻¹ pour qu'elle retrouve l'intégralité de ses qualités. Sinon, nous observons une diminution de la pente de la droite d'étalonnage.

Afin de pouvoir étudier ce support polymère par mesures d'impédance électrochimique, nous avons essayé de préparer un film à partir du protocole expérimental utilisé pour réaliser les électrodes enrobées.

- *Préparation membranaire PS124/CAF3 sous forme de film pour électrode à compartiment*

Il a fallu dans un premier temps vérifier par des mesures potentiométriques que le film obtenu à partir de la préparation membranaire pour électrodes enrobées présentait les propriétés de capteur d'ions envisagées. Dans cette membrane, le sel lipophile ajouté est le même que pour les autres supports polymère sensibles aux tensioactifs DTA⁺ et DS⁻. L'électrode de mesure réalisée est une électrode à compartiment liquide.

Les courbes d'étalonnage obtenues pour les électrodes à membranes PS124/CAF3 sensibles aux ions DTA⁺ et aux ions DS⁻ sont représentées sur la figure 38.

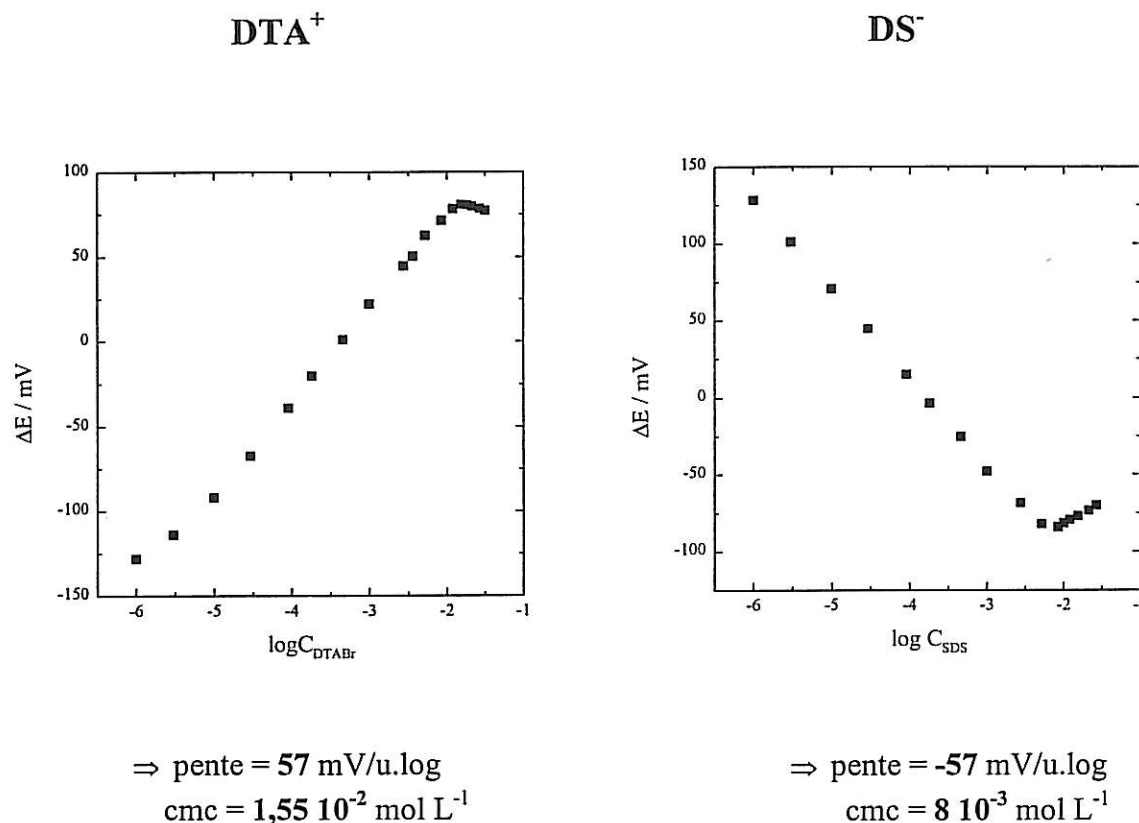


Figure 38 : Courbes d'étalonnage obtenues pour les électrodes à membranes PS124/CAF3 sensibles aux ions DTA⁺ et aux ions DS⁻

Les films synthétisés conduisent à la réalisation d'électrodes ayant un comportement potentiométrique identique à celui des électrodes enrobées (pente, linéarité, limite de détection, cmc) pour la détection des ions DTA⁺. En ce qui concerne les électrodes indicatrices de DS⁻, les résultats obtenus sont meilleurs lorsque le mélange PS124/CAF3 est utilisé sous forme de film. La membrane indicatrice de DS⁻ a été testée en impédance.

L'influence de la concentration externe en SDS sur le diagramme d'impédance d'une membrane PS124/CAF3 est représentée sur la figure 39.

La concentration du sel dans la membrane est :

$$[\text{CTADS}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

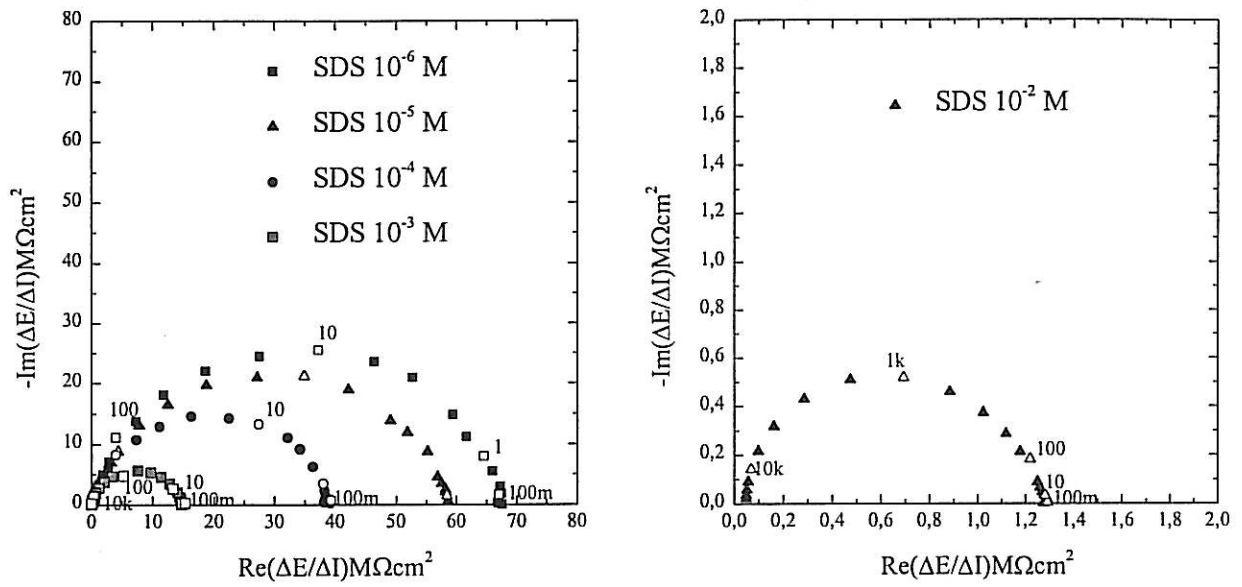


Figure 39 : Évolution du diagramme d'impédance et de la courbe d'étalonnage pour une membrane PS124/CAF3 en fonction de la concentration externe en SDS

L'évolution de R_m en fonction de la concentration en SDS est représentée sur la figure 40.

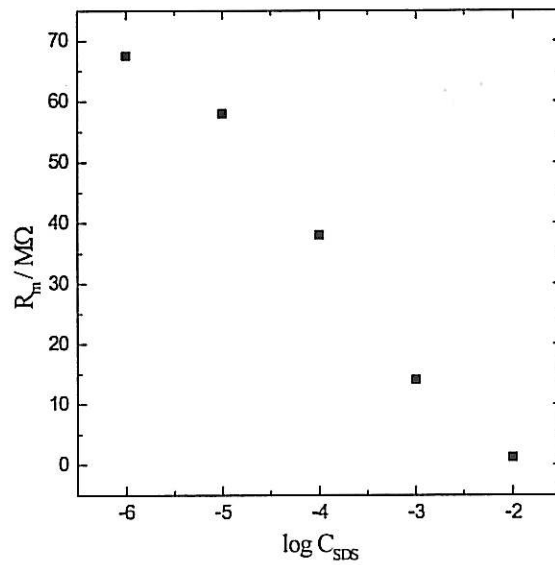


Figure 40 : Évolution de la résistance R_m en fonction de la concentration externe en SDS

Le diagramme d'impédance montre une seule boucle capacitive dont la résistance R_m très élevée, aux faibles concentrations en SDS, diminue quand la concentration externe en SDS augmente. Les fortes valeurs de la résistance sont probablement liées à l'épaisseur relativement importante ($\sim 200 \mu\text{m}$) de la membrane synthétisée. Une diminution de l'épaisseur conduirait à une amélioration du temps de réponse des mesures potentiométriques.

A l'issue de ces résultats, nous pouvons faire une synthèse et mettre en évidence un certain nombre de relation entre le comportement en impédance et en potentiométrie.

III. SYNTHÈSE

Le transport des ions dans les électrodes sélectives à membrane polymère résulte à la fois du transfert ionique à l'interface membrane/solution et de la diffusion des espèces au sein de la membrane.

Le transfert ionique à l'interface est lié à la capacité de l'espèce à détecter à se partager à l'interface membrane/solution. C'est le cas des tensioactifs. Ce transfert peut être facilité par la complexation de l'analyte avec un ionophore. C'est le cas des ions minéraux.

La diffusion des espèces dans la membrane est liée au choix du support polymère. Plus sa constante diélectrique est grande, plus la conduction ionique dans la membrane est favorisée. Ceci est possible pour des polymères possédant des groupes polaires tel que le PS124 ou dans le cas du PVC, en incorporant dans la matrice polymère un plastifiant.

Cependant, l'utilisation du polymère seul pour la détection ionique n'est pas suffisante, il faut incorporer dans la membrane un sel de l'ion à détecter dont la dissociation est non seulement fonction de la constante diélectrique du milieu membranaire, mais également, de la nature des ions associés pour former le sel. En effet, plus les ions sont gros plus la densité de charge de surface diminue et les interactions électrostatiques entre charges sont faibles. Ainsi, dans le cas d'un petit ion minéral comme le K^+ , la présence d'un ionophore complexant l'ion considéré contribue à délocaliser la charge et donc à favoriser la diffusion des espèces ioniques dans la membrane. De plus, l'ionophore stabilise l'ion dans le milieu membranaire.

Dans le cas du sel $\text{DTAB}\Phi_4$ d'une part, la charge positive est suffisamment délocalisée sur la tête polaire du tensioactif pour permettre la dissociation du sel dans la membrane et d'autre part, la partie lipophile du tensioactif le rend plus soluble dans la membrane.

Enfin, la mobilité des chaînes de polymère les unes par rapport aux autres est un facteur important de la conductivité membranaire. Cette mobilité est caractérisée par la

température de transition vitreuse (T_v) du polymère. Pour un usage des membranes à température ambiante, le polymère doit posséder une T_v inférieure à la température ambiante.

Pour une conduction ionique maximale, le support polymère choisi pour l'élaboration d'électrodes sensibles aux ions, doit répondre au mieux à ces divers critères.

D'un point de vue thermodynamique, la condition d'équilibre à respecter pour établir la différence de potentiel intermembranaire, $\Delta\Phi$, est l'égalité du potentiel électrochimique de l'espèce considéré en tout point du système. Quel que soit le cas, potentiel de jonction ou potentiel intermembranaire, les équations de la thermodynamique classique conduisent à une variation linéaire de $\Delta\Phi$ avec le logarithme de la concentration de l'analyte à détecter. Deux cas sont alors envisagés :

- Soit la réponse est nernstienne
- Soit la réponse n'est pas nernstienne

Dans le cas où la réponse de l'électrode est nernstienne nous avons montré que ni le transfert ionique à l'interface, ni la diffusion des espèces dans la membrane étaient des phénomènes limitants. Cela se traduit sur le diagramme d'impédance par l'apparition d'une seule boucle capacitive de résistance R_m qui traduit la plus ou moins bonne conductivité de la membrane pour les membranes indicatrices des ions potassium et des tensioactifs ioniques.

Dans le cas où la réponse de l'électrode n'est pas nernstienne, soit le transfert ionique à l'interface membrane/solution, soit la diffusion des espèces dans la membrane, soit les deux sont limitants. Cela se traduit par l'apparition sur le diagramme d'impédance de la boucle de diamètre R_m suivie aux basses fréquences d'une seconde boucle capacitive de diamètre R_s lorsque le transfert est limitant et d'une droite à 45° lorsque la diffusion est limitante. Nous avons pu ainsi mettre en évidence clairement le rôle du ionophore. Il agit à la fois sur le transfert de l'ion à détecter à l'interface membrane/solution et sur la dissociation des paires d'ions formées par le sel incorporé dans la membrane.

Lorsque la réponse de l'électrode est linéaire (nernstienne ou non), les mesures d'impédance électrochimique s'avèrent être une très bonne technique pour tester les membranes indicatrices d'ions.

Cependant, les résultats issus de l'étude potentiométrique des différentes électrodes sélectives mettent en évidence un autre type de réponse. C'est le cas des électrodes à base de PVC indicatrices des ions DS^- et des électrodes à base de PS124-OH sensibles aux ions DTA^+ et DS^- , pour lesquelles, la courbe d'étalonnage ne présente pas de variations linéaires du potentiel en fonction du logarithme de la concentration de l'analyte à détecter. Pour ces électrodes, l'approche de la thermodynamique choisie n'explique pas les résultats obtenus et l'impédance électrochimique n'apporte pas d'éléments supplémentaires pour préciser les phénomènes à l'origine de ce comportement.

La réalisation d'électrode à compartiment liquide, nécessite une maîtrise parfaite à la fois du transfert ionique interfacial et de la diffusion membranaire. En travaillant avec des électrodes enrobées, la diffusion dans la membrane n'est plus un phénomène limitant car celle-ci a déjà été optimisée. En modifiant la surface d'une électrode de verre par un support polymère de très faible épaisseur, seuls les phénomènes d'interface sont mis en jeu. La préparation membranaire, à base de PS124/CAF3 utilisée pour réaliser des électrodes de verre enrobées sensibles aux ions DS^- a été mise sous forme de film et testée par mesures d'impédance électrochimique. Le diagramme ne comporte qu'une seule boucle caractéristique de la membrane, dans ce cas, le transfert et la diffusion ne sont pas limitant. Ceci est confirmé par la réponse potentiométrique de l'électrode à compartiment réalisée à partir du film PS124/CAF3.

CONCLUSION

A l'issue de cette étude, deux critères essentiels et indissociables semblent nécessaires à la réalisation d'une membrane sélectives aux ions :

- La dissociation des espèces dans la membrane.

Pour cela, il faut jouer d'une part sur la nature du support polymère c'est-à-dire sur sa constante diélectrique (présence de groupements polaires dans la structure du polymère, incorporation d'un plastifiant, utilisation de copolymère) sur la mobilité des chaînes de polymère (T_v inférieure à la température ambiante) et d'autre part, sur la nature du sel incorporé dans la membrane.

Deux cas sont alors possibles : le sel est constitué de deux ions de grande taille afin de diminuer les interactions électrostatiques entre les charges et donc favoriser la dissociation. Le sel comporte un ion de petite taille et il est nécessaire de complexer ce dernier pour aider à la dissociation du sel. Ceci a pour effet de le stabiliser dans le milieu organique et de diminuer la densité de charge à sa surface.

- le transfert à l'interface.

Celui-ci doit-être rapide. La présence d'un ionophore facilite le transfert ionique à l'interface de façon générale et en présence d'ions interférents, il facilitera le transfert de l'ion pour lequel il est spécifique. Il confère alors la sélectivité à la membrane.

En conclusion, nous mettons en évidence que la mesure de l'impédance est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude des membranes utilisées pour la fabrication des électrodes spécifiques. L'analyse des variations des différentes boucles observées dans le diagramme d'impédance en fonction des paramètres qui caractérisent le système

solution/membrane/solution a permis de mieux cerner le rôle du support membranaire et des différentes espèces contenues dans la membrane.

De plus, les résultats expérimentaux ont permis de valider le modèle établi pour déterminer l'impédance globale du système.

RÉFÉRENCES DU CHAPITRE V

-
1. M.P. Gloton, M. Turmine, A. Mayaffre and P.Letellier, *Can. J. Chem.*, **71**, 371 (1993)
 2. C. Lière, Thèse de doctorat de l'université Paris 6 (1996)

LISTE DES SYMBOLES DU CHAPITRE V

R_s : résistance de transfert

R_m : résistance de la membrane

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE V

Figure 1 : Influence du taux de plastifiant sur la courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PVC/DNP	136
Figure 2 : Influence de la concentration externe en KCl sur le diagramme d'impédance pour une membrane PVC80DNP et pour une membrane PVC60DNP en concentrations dissymétriques	137
Figure 3 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la Concentration en KCl pour les membranes PVC80DNP et PVC60DNP en concentrations dissymétriques	138
Figure 4 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la concentration en KCl pour les membranes PVC80DNP et PVC60DNP en concentrations symétriques	139
Figure 5 : Modélisation d'une membrane plastisol	142
Figure 6 : Variations de la résistance R_m en fonction du logarithme de la concentration en KCl pour une membrane PVC80DNP en «concentrations symétriques» et en «concentrations dissymétriques»	143
Figure 7 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la concentration en KCl pour une membrane PVC60DNP en concentrations symétriques et en concentrations dissymétriques	143
Figure 8 : Influence de l'épaisseur d'une membrane PVC60DNP sur le diagramme d'impédance en concentrations dissymétriques (à gauche) et sur la courbe potentiométrique (à droite)	145
Figure 9 : Variation des résistances R_m et R_s pour des membranes PVC60DNP d'épaisseurs différentes en concentrations dissymétriques	146
Figure 10 : Influence de la concentration interne en $KB\Phi_4$ pour une membrane PVC80DNP sur la courbe d'étalonnage potentiométrique	147
Figure 11 : Influence de la concentration interne en $KB\Phi_4$ pour une membrane PVC80DNP sur le diagramme d'impédance en concentrations symétriques	148
Figure 12 : Variation des résistances R_m et R_s pour des membranes PVC80DNP Contenant deux concentrations différentes en $KB\Phi_4$. Mesures en concentrations symétriques	149
Figure 13 : Évolution du diagramme d'impédance pour une membrane PVC80DNP sans sites ioniques mobiles dans la membrane en fonction du temps pour une concentration en KCl de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de part et d'autre de la membrane	150
Figure 14 : Évolution du diagramme d'impédance, pour $C_{KCl} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, et de la courbe d'étalonnage d'une membrane PVC80DNP en fonction du rapport valinomycine/ $KB\Phi_4$	151

Figure 15 : Concentrations C_M^+ , C_{KL}^+ , C_{Cl}^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 18 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$	152
Figure 16 : Concentrations C_M^+ , C_{KL}^+ , C_{Cl}^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 36 \cdot 10^1 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10^1$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$	153
Figure 17 : Concentrations C_M^+ , C_{KL}^+ , C_{Cl}^- en fonction de la concentration en KCl pour $C_{Li} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $\beta = 10$, $C_{Ym} = 6 \cdot 10^2 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $K_{MX}^2 = 10^{-9}$	153
Figure 18 : Évolution du diagramme d'impédance pour $C_{KCl} = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et de la courbe d'étalonnage potentiométrique d'une membrane avec un rapport valinomycine/ $KB\Phi_4 = 1/20$	155
Figure 19 : Évolution des courbes d'étalonnage potentiométriques pour une membrane PVC80DNP avec et sans valinomycine	156
Figure 20 : Diagrammes d'impédance pour une membrane PVC80DNP avec et sans valinomycine en concentrations symétriques	157
Figure 21 : Évolution de la résistance R_m pour une membrane PVC80DNP avec et sans valinomycine	158
Figure 22 : Évolution du diagramme d'impédance et des courbes d'étalonnage en fonction du sel présent dans la solution de mesure en concentrations dissymétriques	159
Figure 23 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction de la nature de la solution électrolytique dans le milieu de mesure	160
Figure 24 : Étalonnage d'une électrode PS124triEOS avec et sans traitement préalable	162
Figure 25 : Courbe d'étalonnage d'une électrode PVC80DNP sensible aux ions DTA^+	164
Figure 26 : Évolution du diagramme d'impédance et de la résistance R_m en fonction de la concentration en DTABr pour une membrane PVC80DNP sensible aux ions DTA^+	165
Figure 27 : Courbes d'étalonnage potentiométriques pour les membranes PVC80DNP et PVC50DNP indicatrices de DTA^+	166
Figure 28 : Évolution de l'impédance pour une membrane PVC80DNP et pour une membrane PVC50DNP en fonction de la concentration en DTABr	167
Figure 29 : Variations des résistances R_m et R_s en fonction du logarithme de la Concentration en DTABr pour les membranes PVC80DNP et PVC50DNP	168
Figure 30 : Courbe d'étalonnage d'une électrode PVC80DNP sensible aux ions DS^-	169
Figure 31 : Évolution du diagramme d'impédance et de la résistance R_m en fonction de la concentration en SDS pour une membrane PVC80DNP sensible aux ions DS^-	170
Figure 32 : Courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PS124triEOS indicatrice des ions DTA^+	172

Figure 33 : Courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PS124-OH indicatrice des ions DTA^+	173
Figure 34 : Courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PS124triEOS indicatrice des ions DS^-	174
Figure 35 : Courbe d'étalonnage potentiométrique pour une membrane PS124-OH indicatrice des ions DS^-	175
Figure 36 : Évolution de la courbe potentiométrique pour une membrane PS124-OH avec deux taux de transporteur(a) et contenant ou non de l'aérosil (b)	176
Figure 37 : Courbes d'étalonnage pour les électrodes enrobées PS124/CAF3 sensibles aux ions DTA^+ et aux ions DS^- avec l'électrode de référence au calomel et l'électrode de référence à base du gel d'APV	178
Figure 38 : Courbes d'étalonnage obtenues pour les électrodes à membranes PS124/CAF3 sensibles aux ions DTA^+ et aux ions DS^-	180
Figure 39 : Évolution du diagramme d'impédance et de la courbe d'étalonnage pour une membrane PS124/CAF3 en fonction de la concentration externe en SDS	181
Figure 40 : Évolution de la résistance R_m en fonction de la concentration externe en SDS	181

CONCLUSION

Pour tenter de répondre aux questions concernant le fonctionnement des ISE, nous avons dû, dans un premier temps, nous intéresser à la théorie des électrodes sélectives vue par les thermodynamiciens et les physico-chimistes, principaux utilisateurs de ces capteurs potentiométriques. La mesure de la différence de potentiel intermembranaire étant une réponse globale de la chaîne électrochimique (référence interne, membrane, référence externe), il est très difficile dans le cas où l'ISE ne fonctionne pas convenablement, de déterminer l'origine du dysfonctionnement.

Nous avons, par une autre approche de la thermodynamique à l'état stationnaire, contribué à développer un modèle de potentiel de phase «Phase Boundary Potential Model» présenté depuis peu dans la littérature. Nous avons mis en évidence les limites de fonctionnement d'une ISE aux faibles et fortes concentrations en sel dans la solution de mesure. Nous avons expliqué l'origine de ces limites en montrant l'évolution de la concentration des espèces dans la membrane en fonction de la concentration de l'analyte à détecter en solution. Ainsi, nous avons montré que la limite de détection aux faibles concentrations est liée à la fuite du sel contenu dans la membrane, vers la solution de mesure. Il en résulte l'apparition d'un palier qui définit le seuil de sensibilité de l'électrode aux faibles concentrations. De plus, nous avons mis en évidence une entrée progressive des contre-ions de l'espèce à détecter dans la membrane. Lorsque cette entrée devient trop importante et égale à la concentration des sites ioniques dans la membrane, aux fortes concentrations en sel, la réponse de l'électrode n'est plus nernstienne.

Cependant, l'approche thermodynamique ne permet pas d'étudier facilement les différents phénomènes physico-chimiques ayant lieu dans la membrane et à l'interface membrane/solution. Afin d'avoir accès à ces divers phénomènes nous avons analysé le comportement des membranes par une technique non-stationnaire, l'impédance électrochimique.

Une approche théorique, d'un point de vue cinétique, nous a permis d'établir un modèle pour calculer l'impédance électrochimique globale d'une membrane sélective aux ions.

Des simulations ont été effectuées à partir des modèles de potentiel de phase et d'impédance électrochimique du système afin de comparer les résultats expérimentaux et théoriques.

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées en faisant varier un certain nombre de paramètres caractéristiques du système étudié afin de mieux définir le rôle des différents éléments qui interviennent dans l'élaboration de la partie réceptrice du capteur (support polymère, sel de l'ion à détecter, ionophore). Pour cela, il a fallu mettre au point un dispositif expérimental approprié à l'étude des membranes dans des conditions similaires à celles utilisées en potentiométrie et en particulier à courant exactement nul, afin de ne pas générer de flux ioniques de façon artificielle. Ainsi, l'élaboration du dispositif de mesure d'impédance a été réalisée en utilisant des membranes, à base de PVC et de DNP comme plastifiant, indicatrices des ions potassium.

Le dispositif conçu et optimisé au cours de ce travail, a permis de réaliser à l'état stationnaire des mesures d'impédance électrochimique répétables.

Par ailleurs, nous avons également préparé des matériaux à base d'un polysiloxane modifié chimiquement par réaction d'hydrosilylation puis réticulé pour former un réseau membranaire homogène. Un sel de l'espèce à détecter en présence ou non d'un ionophore, est introduit au sein du support polymère. Ces membranes à base de polysiloxane ont été testées en potentiométrie et les premiers tests réalisés en impédancemétrie ont montré une fragilité de la membrane lorsque celle-ci est en contact prolongé avec la solution de mesure. Nous n'avons donc pas pu réaliser des mesures d'impédance avec les membranes à base de polysiloxane faute de temps nécessaire à l'amélioration des conditions opératoires. Des mesures d'impédance sur les membranes à base de polysiloxane pourront faire l'objet de travaux ultérieurs.

Cependant, l'étude potentiométrique des électrodes à membrane polysiloxane indicatrices des tensioactifs montre des résultats encourageants plus particulièrement pour les électrodes à base de PS124triEOS indicatrices de DTA^+ .

Dans le cas des électrodes à base de PVC indicatrices des ions potassium ou des tensioactifs DTA^+ et DS^- , les résultats expérimentaux issus des différentes approches montrent que dans le cas d'une électrode sélective la courbe potentiométrique linéaire de pente nernstienne se traduit en impédance par l'apparition d'une seule boucle capacitive. Nous avons montré dans ce cas, que la membrane est sélective lorsque la concentration en sites ioniques dans la membrane est constante et majoritaire. Lorsque la réponse de l'électrode n'est plus nernstienne le transfert et la diffusion sont lents et limitent le processus de détection ionique. Lorsque le transfert est limitant, il apparaît sur le diagramme d'impédance un deuxième arc de cercle, lorsque la diffusion est lente, il apparaît une droite à 45° .

La très bonne corrélation entre les résultats expérimentaux obtenus par mesures d'impédance électrochimique et les simulations effectuées à partir des équations théoriques nous a permis de valider le modèle établi.

Les mesures d'impédance électrochimique constituent une approche positive, particulièrement bien adaptée à l'étude des membranes utilisées pour la fabrication des électrodes spécifiques.

Dans la synthèse des résultats établie à la fin du chapitre précédent nous avons fait un bilan des principales conditions nécessaires à l'obtention d'un transfert ionique à l'interface membrane/solution rapide et d'une conduction ionique favorable dans la membrane. Ces deux phénomènes sont à l'origine de la déviation de la réponse potentiométrique par rapport à la loi de Nernst.

La réalisation d'un capteur potentiométrique qui réponde en suivant la loi de Nernst dans une gamme de concentration la plus étendue possible reste un art difficile.

Cependant, un des aspects qui semble le plus prometteur, est celui lié à la notion de reproductibilité, primordiale pour réaliser une électrode indicatrice d'ions. Dès cet instant, l'électrode peut être utilisée en tant que capteur même si les critères du capteur «idéal» ne sont pas toujours respectés.

Ainsi, l'association de capteurs «non nernstiens» mais dont la réponse est reproductible, peut permettre la mise au point de systèmes multicapteurs efficaces. Cette approche récente est en pleine expansion. Elle consiste à utiliser des réseaux de capteurs de nature différente dont l'ensemble des réponses fournit une manière unique de décrire un état précis de la solution de mesure. Par cette approche, il est possible d'utiliser des capteurs moins précis, mais en grand nombre. Dans ce cas, il est important d'effectuer un étalonnage soigneux des systèmes étudiés. Cette voie est parfaitement adaptée pour des objectifs d'analyse.

L'utilisation des capteurs nécessite, préalablement à leur choix et aux stratégies mises en œuvre, de définir parfaitement les objectifs de l'étude, la précision exigée, mais aussi les conditions de travail (température, solvant, durée de la mesure, coût).

Il n'existe pas de capteur universel mais des solutions techniques de mesure adaptées à chaque situation.

ANNEXES

ANNEXE 1 : RAPPELS THERMODYNAMIQUES

I. Système étudié

Les mesures potentiométriques mettent en jeu un système constitué de deux phases aqueuses (1) et (2) séparées par une membrane tel que :

- La phase (1) est une solution aqueuse du composé i à la concentration $[i]_1$ **variable** et à la température T_1 et à la pression P_1 . La solution (1) sera notée **solution de mesure**.
- La phase (2) est une solution aqueuse du même composé i à la concentration $[i]_2$, à la température $T_2 = T_1 = 298$ K et à la pression $P_1 = P_2 = P_{\text{ext}}$. Par la suite, on admettra que $[i]_2$ est connue et **fixée**. La solution (2) sera nommée **solution de référence**.

Chacune de ces deux solutions prises individuellement est en équilibre car les valeurs des grandeurs de tension : pression P , température T , potentiel chimique μ_i de chaque constituant, sont identiques en tout point du système. Dans cette situation aucun déplacement des espèces en présence n'est observé.

Lorsque l'on met en contact les deux solutions (1) et (2), on constitue un système en déséquilibre (chimique), qui va évoluer. On observera donc à travers l'interface séparant les deux phases, différents flux qui tendront à rétablir l'équilibre.

Pour analyser cette situation, nous allons commencer par étudier le cas d'un système à l'équilibre puis nous verrons quelle est la condition d'évolution d'un système lorsqu'il est mis en situation de déséquilibre et quelles sont les conséquences de ce déséquilibre (notion de flux et de forces).

II. Système à l'équilibre. Grandeurs de tension

Ces grandeurs sont les variables sur lesquelles il faut jouer pour mettre le système en situation de déséquilibre. Ce sont ces variables ou grandeurs de tension qui interviennent dans l'expression du premier principe de la thermodynamique. La variation de l'énergie interne dU s'exprime sous la forme de produits d'une grandeur de tension (température T , pression P , potentiel chimique μ , potentiel électrique Φ ...) par la variation d'une grandeur d'extensivité (respectivement entropie S , volume V , nombres de moles n_i , charges électriques q_i ...) :

$$dU = \sum \tau dX \quad \tau : \text{variable de tension}$$

X : extensivité

Un système est en équilibre lorsque les valeurs des grandeurs de tension τ qui le caractérisent sont identiques en tout point du système, ainsi un équilibre thermique implique une même valeur de la température en tout point du système, de même un équilibre chimique implique l'égalité des potentiels chimique de chaque espèce en tout point du système.

Si on reprend l'expression de l'énergie interne, pour une transformation réversible se déroulant dans un système ouvert :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i + \Phi dq$$

Par définition, l'énergie interne est une fonction homogène de degré 1 des variables d'extensivité et la relation de Gibbs Duhem donne :

$$0 = SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i + qd\Phi$$

d'où
$$U = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i + \Phi q \quad (1)$$

Les expériences étant généralement effectuées à température et pression constante, la fonction enthalpie libre de Gibbs G est introduite telle que :

$$G = U + PV - TS$$

Ce qui implique d'après (1)
$$G = \sum_i \mu_i n_i + \Phi q$$

Lorsqu'un système contient des charges mobiles : ions ou électrons, il est susceptible de fournir un travail électrique. On fait ainsi apparaître les contributions électrique et chimique de chaque élément dans l'enthalpie libre.

L'expression différentielle de cette fonction s'écrit :

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i + \Phi dq$$

Pour une transformation réversible à T et P constantes, on a :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \Phi dq$$

Condition d'équilibre :

Si le système est modifié par une transformation non réversible, à T et P fixées, l'enthalpie libre est liée à l'affinité par la relation de De Donder :

$$dG = -Ad\xi \quad \text{où } \xi \text{ est l'avancement de la réaction et } A \text{ l'affinité.}$$

A l'équilibre l'affinité est nulle. La condition d'équilibre est donc :

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P} = 0$$

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i + \Phi dq = -Ad\xi$$

$$\Rightarrow A = -\sum_i \mu_i \frac{dn_i}{d\xi} + \Phi \frac{dq}{d\xi} \quad \text{avec } \frac{dn_i}{d\xi} = \nu_i \text{ appelé coefficient stoechiométrique}$$

Dans le cas d'une transformation électrochimique, pour un système ouvert, si i est chargé, une variation dn_i modifie la charge du système. Il en résulte que les variables d'extensivité q et n sont liées :

$$dq = \sum_i dq_i \quad \text{et } dq_i = z_i F dn_i \quad \text{où } z_i \text{ est la charge de l'ion } i \text{ en valeur algébrique, et } F \text{ le}$$

nombre de Faraday.

On obtient :

$$\tilde{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \mu_i + z_i F \Phi$$

Cette quantité est le **potentiel électrochimique** de l'espèce i. Il est noté $\tilde{\mu}_i$. $\tilde{\mu}_i$ est la grandeur de tension associée à la variable d'extensivité n_i pour les espèces chargées.

Le potentiel électrochimique est la grandeur de tension qu'il faut prendre en compte pour les transformations à T et P constantes qui font intervenir les espèces chargées.

A l'équilibre thermodynamique, on a égalité des potentiel électrochimique en tout point du système.

Remarque :

Comme nous venons de le voir, à l'équilibre les espèces en présence possèdent le même potentiel électrochimique en tout point du système. En considérant une espèce i à l'interface membrane/solution 1 on a :

$$\mu_{i,1} + F\Phi_1 = \mu_{i,2} + F\Phi_2$$

Le potentiel chimique des espèces en solution s'écrit sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad \text{où } \mu_i^0 \text{ représente le potentiel chimique standard}$$

a_i représente l'activité du constituant i dans le milieu

considéré par rapport à une référence infiniment diluée

$$\text{ce qui conduit à : } \mu_{i,1}^0 + RT \ln a_i + F\phi_1 = \mu_{i,m}^0 + RT \ln C_{i,mbx=0} + F\phi_{mbx=0}$$

$$\text{d'où } \mu_{i,1}^0 - \mu_{i,m}^0 + RT \ln \frac{a_{i,1}}{C_{i,mbx=0}} + F[\phi_1 - \phi_{mbx=0}] = 0$$

Le coefficient de partition de l'ion i entre les deux phases est égal à :

$$K_i = \frac{a_{i,1}}{C_{i,mbx=0}} = \exp\left[\frac{F}{RT}[\phi_1 - \phi_{mbx=0}]\right] \exp\left(\frac{\mu_{i,1}^0 - \mu_{i,m}^0}{RT}\right)$$

où $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_{mbx=0}$ est la différence des potentiels de Galvani entre la phase aqueuse et la membrane et $\mu_{i,1}^0 - \mu_{i,m}^0 = \Delta G_{tr,i}^0$ est l'énergie de Gibbs standard^{1,2,3,4} de transfert du composé i de la membrane vers la phase aqueuse et elle est égale à la différence d'énergie de Gibbs standard de solvation dans chacune des phases.

Par conséquent, le coefficient de partition peut s'écrire :

$$K_i = \exp\left[\frac{F}{RT}(\Delta\phi - \Delta\phi_i^0)\right]$$

$$\text{avec } \Delta\phi_i^0 = \frac{\Delta G_{tr,i}^0}{F}$$

Cette grandeur est la différence de potentiel de Galvani standard entre la phase aqueuse et la membrane correspondant au transfert de l'ion i .

Le coefficient de partition est dépendant du potentiel pour un ion et pas pour une espèce neutre (molécule, sel). De plus, il dépend de la solubilité des espèces dans les deux milieux.

On peut montrer que :

$$K_i = \frac{S_{i1}}{S_{i2}}$$

où S_{i1} et S_{i2} sont les coefficients de solubilité des sels dans les deux phases.

III. Système en déséquilibre

Si l'on impose une différence entre les valeurs d'une même variable de tension en deux points du système, il en résulte un déséquilibre du système.

Condition d'évolution du système :

Cette condition est apportée par le second principe de la thermodynamique. Pour une transformation infinitésimale quelconque entre deux états, il existe une fonction d'état appelée entropie (du grec qui signifie évolution) qui possède les propriétés suivantes :

- l'entropie est grandeur extensive
- La variation d'entropie peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux termes :

$$dS = deS + diS$$

où deS représente la variation due aux échanges avec l'extérieur et diS la création d'entropie due aux modifications intérieures du système.

Avec - $diS = 0$ si le système est à l'équilibre ou s'il évolue selon un chemin réversible. Dans ce cas il n'y a pas création d'entropie.

- $diS > 0$ si le système évolue spontanément vers l'état d'équilibre. C'est le cas des processus irréversibles. Il y a création d'entropie positive.

Pour faire intervenir le paramètre temps, dans le second principe de la thermodynamique, on introduit les notions de production d'entropie $P(S)$ et de source d'entropie $\sigma(S)$ qui ont les mêmes propriétés que la création d'entropie, à savoir d'être nulles dans le cas d'un système à l'équilibre ou réversible et positives lorsque le système évolue spontanément.

$$P(S) = \frac{diS}{dt} \geq 0 \quad (\text{J K}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

$$\sigma(S) = \frac{dP(S)}{dV} \geq 0 \quad (\text{J K}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3})$$

Soit le système suivant :

Phase 1	Phase 2
T_1, P_1	T_2, P_2
$[i]_1$	$[i]_2$

Si on suppose $[i]_1 > [i]_2$, le système considéré est en déséquilibre, il évolue spontanément sous l'action de différentes forces X_i qui constituent une contrainte, en générant divers flux de i de 1 vers 2 à travers l'interface qui vont tendre à conduire le système vers l'équilibre. Les équations de la thermodynamique linéaire des processus irréversibles montrent que la source d'entropie est liée aux flux et aux forces :

$$\sigma[s] = \sum_i J_i X_i \geq 0 \quad \text{en } W \cdot K^{-1} \cdot m^3 \quad (2)$$

où J_i sont les flux de i dans le système à travers l'interface et X_i , les forces thermodynamiques associées aux flux considérés.

A partir de la relation (2) on peut envisager les trois cas suivants :

- système à l'équilibre :

La condition d'équilibre correspond à l'annulation simultanée de toutes les forces thermodynamiques $X_i = 0 \Rightarrow \sigma[s] = 0$ et de tous les flux $J_i = 0$

Ce qui implique que les variables de tension possèdent la même valeur en tout point du système.

- système en évolution spontanée (retour vers l'équilibre) :

$\sigma[s] > 0$ on est en présence de flux.

- système stationnaire :

L'état stationnaire correspond à une évolution où la production d'entropie est minimale lorsque les déséquilibres ne sont pas trop grands.

$\frac{d\sigma[s]}{d(\text{variable})} = 0$ proche de l'équilibre, les valeurs des variables d'état du système sont

indépendantes du temps.

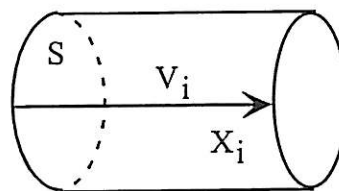
On peut supposer qu'il existe une relation entre les flux et les forces. En effet, plus la contrainte imposée est importante, plus l'intensité du flux attendu est grande.

- *force thermodynamique*

Chaque espèce ionique dispersée dans un fluide est soumise à l'action d'une force thermodynamique qui va entraîner un mouvement de cette entité. Sa vitesse limite de déplacement v_i en un point x est proportionnelle à la force X_i qui est à l'origine du

mouvement. Cette vitesse limite est de même direction que la force considérée et son module est proportionnel à l'intensité de cette force :

Par définition, $v_i = \omega_i \cdot X_i = \frac{dx}{dt}$



où :

- X_i est la force thermodynamique. Pour un transfert de matière, la force thermodynamique s'exprime en fonction du gradient de potentiel électrochimique :

$$X_i = -\frac{1}{T} \text{grad} \tilde{\mu}_i \quad (\text{en } \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$$

- ω_i (en $\text{J}^{-1} \cdot \text{K} \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est appelée mobilité absolue de l'espèce i dans le milieu considéré, elle est liée à la mobilité électrique ou ionique notée u_i

$$u_i = |z_i| \frac{F}{T} \omega_i \quad (\text{en } \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ ou } \text{m}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{C} \cdot \text{s}^{-1})$$

La mobilité ionique reflète la plus ou moins grande facilité d'un ion à se déplacer en solution dans un champ électrique. Elle dépend essentiellement de sa taille (solvatation) et de sa charge, ainsi que des caractéristiques du solvant (viscosité par exemple).

- *Flux*

La quantité de l'espèces i qui traverse une surface unité S pendant l'unité de temps s'appelle le flux de l'espèce i et elle est notée J_i

Les flux sont définis par :

$$J_i = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dt} \quad (\text{en } \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2})$$

- *Relation flux-forces*

On considère un flux linéaire des espèces ioniques. Ce flux est relié aux forces thermodynamiques X de l'ion i par la relation :

$$J_i = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{1}{S} \frac{dn_i}{dx} v_i = \frac{dn_i}{dV} v_i = c_i \cdot v_i$$

et donc : $J_i = c_i \cdot \omega_i \cdot X_i$

RÉFÉRENCES DE L'ANNEXE 1

-
1. J. Koryta, *Electrochimica Acta*, **24**, 293 (1979)
 2. J. Koryta, *Electrochimica Acta*, **29**, 445 (1984)
 3. L.Q. Hung, *J. Electroanal. Chem.*, **115**, 159 (1980)
 4. T. Kakiuchi, *Electrochimica Acta*, **40**, 2999 (1995)

ANNEXE 2 : LES TENSIOACTIFS

I. Définition

Les tensioactifs sont des composés amphiphiles organiques modifiant considérablement les propriétés de surface des liquides dans lesquels ils sont dissous. Ils sont constitués de deux parties :

- une tête polaire, hydrophile
- une partie lipophile constituée d'une ou plusieurs longues chaînes linéaires hydrocarbonées dont le motif est : $-(CH_2)_n-$.

On peut représenter schématiquement (figure 1) une molécule de tensioactif de la façon suivante :

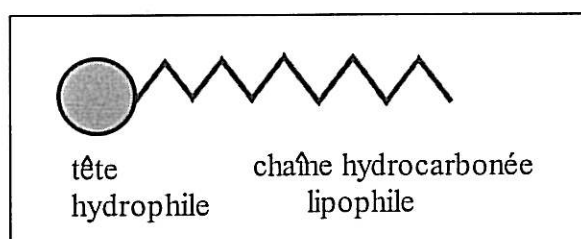


Figure 1 : Représentation schématique d'un tensioactif

On distingue deux grandes catégories de tensioactifs selon la nature du groupement polaire : si ce groupement est chargé, le tensioactif est dit ionique (anionique ou cationique) et il se trouve associé à un contre-ion. Si ce groupement est neutre, le tensioactif sera dit non ionique.

II. La micellisation

La micellisation est une propriété caractéristique des tensioactifs. En solution aqueuse ou organique, une partie des molécules de tensioactifs se concentre en surface et forme un film mince monomoléculaire à l'interface solution-air, ce qui a pour conséquence d'abaisser la tension superficielle de la solution. Lorsque la concentration en tensioactifs augmente au sein de la solution, les monomères se regroupent pour former des agrégats de formes variées appelés «micelles». La concentration à partir de laquelle apparaissent les micelles est appelée concentration micellaire critique (cmc)^{1,2}. Dans une gamme de une à dix fois la cmc, la majorité des micelles présente une forme approximativement sphérique qui peut être schématisée comme sur le figure 2 :

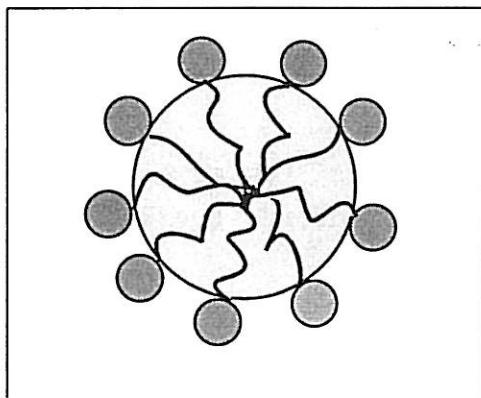


Figure 2 : Schéma d'une micelle en solution aqueuse

La structure de la micelle en solution aqueuse est telle que les têtes polaires se placent à la périphérie de la micelle et les chaînes hydrophobes se regroupent à l'intérieur de celle-ci afin de minimiser leur surface de contact avec les molécules d'eau.

Après la cmc, les monomères et les micelles co-existent en solution, les monomères sont en équilibre permanent avec les micelles, suivant un équilibre de micellisation qui peut être représenté selon la figure 3 :

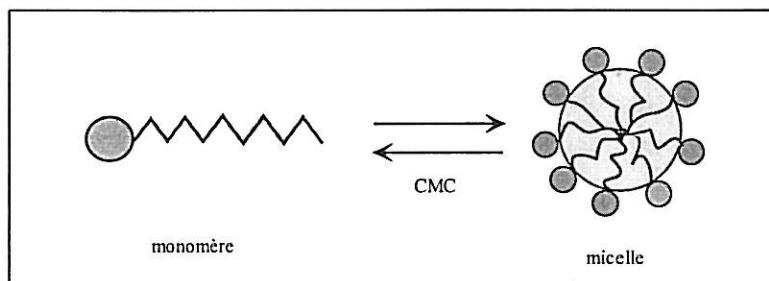


Figure 3 : Équilibre monomère-micelle

-
1. D.F. Evans, B.W. Ninham, *J. Phys. Chem.*, **90**, 226 (1986)
 2. G. Gunnarsson, B. Jönson, H. Wennesröm, *J. Chem. Phys.*, **84**, 3114 (1980)

ANNEXE 3 : MESURES PHYSICO-CHIMIQUES

Diverses techniques expérimentales de caractérisation des polymères ont été utilisées :

I. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Cette technique spectroscopique peut être utilisée pour identifier la nature des groupements fonctionnels mis en jeu dans les réactions de modification chimique des polymères. Les spectres sont réalisés à l'aide d'un spectromètre haute résolution Bruker AC200 à 200MHz pour la RMN ^1H .

II. Analyse Infra-Rouge (IR)

Les spectres IR ont été enregistrés sur un appareil Bruker IRFTIFS 42.

III. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry)

Cette technique a été utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse des polymères. Les échantillons sont soumis à une montée en température de -100 à $+150^\circ\text{C}$ à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{minute}$. Ces analyses sont effectuées à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer DSC7.

IV. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Cette technique permet de déterminer la masse molaire des polymères. Le polymère est élué à travers une colonne dans laquelle il est fractionné en fonction de son volume hydrodynamique et donc de sa masse.

Ces analyses sont réalisées avec un appareil Waters équipé d'un réfractomètre différentiel 410 et de 6 colonnes mycrostiragels Waters de porosité 10^5 \AA , 10^4 \AA , 10^3 \AA , 500 \AA . et deux colonnes de porosité 100 \AA . L'éluant utilisé est le toluène avec un débit de 1 mL min^{-1} . Une faible quantité de diisopropyléthylamine (2% en mole) est ajoutée au toluène afin d'éviter les interactions des groupes polaires avec les colonnes. L'étalonnage des colonnes a été réalisé à l'aide d'échantillons de polystyrène standard.

V. Microscopie électronique à balayage

L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage LEICA STEREOSCAN 440 de résolution 5 nm .

Le travail réalisé au cours de cette thèse porte sur l'étude et la modélisation d'électrodes à membrane polymère indicatrices des ions potassium et de tensioactifs ioniques. Les électrodes sélectives aux ions (ISE) représentent une part importante dans le monde des capteurs chimiques. Cependant, celles-ci encore sujettes à des imperfections dont l'origine est mal connue.

Afin d'étudier le mécanisme de fonctionnement des ISE, et de déterminer l'origine de la déviation par rapport à la loi de Nernst deux approches complémentaires sont envisagées. Une étude thermodynamique par mesures potentiométriques qui donne une réponse globale de l'électrode sélective et une étude cinétique par mesures d'impédance électrochimique qui permet d'étudier plus particulièrement le comportement de la membrane sélective.

D'un point de vue théorique un modèle de potentiel de phase a été développé à l'état stationnaire afin de déterminer les limites de fonctionnement d'une ISE. Un modèle cinétique a permis de calculer l'impédance électrochimique globale d'une membrane sélective aux ions.

Des simulations ont été effectuées à partir de ces modèles afin de comparer les résultats expérimentaux et théoriques. En corrélant les résultats obtenus par mesures potentiométriques et par mesures d'impédance électrochimique, on montre que la déviation de la réponse potentiométrique par rapport à la loi de Nernst est liée aux phénomènes de transfert ionique à l'interface membrane/solution et à la diffusion des espèces dans la membrane.

Mots clés : ISE, impédance électrochimique, potentiométrie, membrane polymère

The work carried out concerns the study and the modelling of polymeric membrane electrodes for measuring concentration of potassium and of ionic surfactants. These ions selective electrodes (ISE) represent a significant part in the world of the chemical sensors. However, those are still prone to imperfections whose origin is badly known.

In order to study the mechanism of operation of the ISE, and to determine the origin of the deviation compared to the Nernst law, two complementary approaches are followed.

A thermodynamic study by potentiometric measurements which gives a total response of the selective electrode and a kinetic study by electrochemical impedance measurements which makes it possible to study, more particularly, the behaviour of the selective membrane.

From a theoretical point of view, a model of "Phase boundary potential" was developed at the stationary state in order to determine the limits of operation of an ISE. A kinetic model allows the total electrochemical impedance of an ions selective membrane to be calculated.

Simulations were performed from these models in order to compare the theoretical with the experimental results. By correlating the results obtained by potentiometric and of electrochemical impedance measurements, it can be shown that the deviation of the potentiometric response compared to the Nernst law is related to the ionic transfer at the membrane/solution interface and to the diffusion of species in the membrane.

Key words : ISE, electrochemical impedance, potentiometry, polymeric membrane