

# Concepts de base sur les capteurs électrochimiques

## II - Les systèmes non faradiques

Pierre Fabry

<b>Résumé</b>	Les aspects fondamentaux permettant une meilleure compréhension des capteurs électrochimiques sont développés dans un ensemble de deux articles. Les concepts de base ainsi que quelques définitions générales appartenant au domaine des capteurs sont donnés dans le premier article. Les capteurs travaillant sous courant continu, avec transfert de matière d'espèces électroactives sont décrits dans la première partie. Cette seconde partie est consacrée aux dispositifs travaillant sans transfert de matière, plus précisément en modes conductimétrique et potentiométrique. Des exemples de dispositifs et les principales applications sont mentionnés.
<b>Mots-clés</b>	<b>Électrochimie, capteurs, ampérométrie, coulométrie, conductimétrie, potentiométrie, caractéristiques, applications.</b>
<b>Abstract</b>	<b>Basic concepts on electrochemical sensors. II- Non faradaic devices</b> The fundamental aspects allowing a better comprehension of electrochemical sensors are developed in two papers. In the first one, basic concepts and general definitions in the field of sensors are given and devices working under direct current, with a transfer of electroactive species, are described. The second part is devoted to devices working without transfer of species, more specially with conductimetric and potentiometric transducing phenomena. Typical devices are described and the main applications are mentioned.
<b>Keywords</b>	<b>Electrochemistry, sensors, amperometry, coulometry, conductimetry, potentiometry, characteristics, applications.</b>

La première partie de cet article traite des systèmes faradiques et a été publiée en octobre dernier [1].

Il a été montré précédemment qu'un asservissement nécessite des capteurs, ne serait-ce que pour mesurer l'impact des actions menées [1]. L'intérêt des capteurs électrochimiques pour les mesures d'activité (concentration, pression partielle) est qu'ils sont peu onéreux, comparés aux appareils d'analyse, et leur utilisation reste assez simple. Les capteurs faradiques, précédemment décrits, impliquent un transfert ou une consommation de matière par passage de courant, ce qui ne sera pas le cas des capteurs présentés dans cette partie.

Au niveau des concepts fondamentaux, ces capteurs font appel à des lois relativement simples. Rappelons brièvement que le potentiel électrochimique, noté  $\tilde{\mu}_k$ , pour une espèce  $k$ , de charge  $z_k$  et d'activité  $a_k$ , peut s'exprimer en fonction du potentiel chimique,  $\mu_k$ , et du potentiel électrostatique,  $\phi$ , de la phase où est située  $k$  par :

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k^\circ + RT \ln a_k + z_k F \phi \quad (1)$$

Le flux de déplacement des espèces est géré par les forces qui s'exercent, celles-ci pouvant s'exprimer en fonction du gradient du potentiel électrochimique. En l'absence de convection, la densité de courant qui correspond au déplacement de  $k$  s'écrit alors [1] :

$$i_k = z_k F J_k = -z_k F C_k \tilde{u}_k \text{grad } \tilde{\mu}_k \quad (2)$$

où  $C_k$  est la concentration de l'espèce,  $\tilde{u}_k$  sa mobilité électrochimique (en relation avec le coefficient de diffusion  $D_k$ ) et  $F$  le Faraday.

### Mise à profit des propriétés de conduction

On peut distinguer deux cas limites de l'équation (2). Lorsque l'espèce est neutre, ou ionique mais en milieu très conducteur, le gradient de potentiel électrique est nul et on obtient la 1<sup>ère</sup> loi de Fick qui a été exploitée pour les systèmes ampérométriques [1]. Le deuxième cas limite se rencontrera lorsque le milieu est homogène en concentration ( $\text{grad } C_k = 0$ ), ce qui entraîne :

$$i_k = -z_k^2 F^2 \tilde{u}_k C_k \text{grad } \phi \quad (3)$$

Par analogie avec  $i = -\sigma \text{grad } \phi$ , on définit la conductivité particulière de l'espèce  $k$  :

$$\sigma_k = z_k^2 F^2 \tilde{u}_k C_k \quad (4)$$

Cette expression n'est rigoureuse que lorsque le milieu est très dilué. La notion de conductivité molaire à dilution infinie implique cette hypothèse (voir *tableau I*).

La conductivité est donc proportionnelle à la mobilité électrochimique de l'espèce, au carré de sa charge, mais aussi et surtout, en première approximation, à sa concentration. Cette dernière propriété peut être exploitée à des fins analytiques dans des capteurs **conductimétriques directs**, destinés à analyser un milieu comportant des espèces ioniques. Pour cela, on mesure la résistance, en exploitant la relation  $R_{ei} = L/(\sigma S)$ ,  $L$  étant la distance entre les électrodes et  $S$  la section des lignes de courant (cas d'une géométrie

Tableau I - Exemples de valeurs de mobilités électrochimiques calculées à partir de [7].

Dans la littérature, la conductivité est exprimée selon différentes grandeurs, par exemple la mobilité électrique avec  $\sigma_k = |z_k|F u_k C_k$ . On rappelle les correspondances :  $D_k = \tilde{u}_k \times RT$ , mobilité électrique  $u_k = \tilde{u}_k \times |z_k|F$ . Cette dernière écriture présente l'inconvénient d'inclure le nombre de charge dans la mobilité, ce qui occulte légèrement le concept physique du frottement (modélisable par la relation de Stokes). L'utilisation de la valeur absolue peut par ailleurs conduire à des fautes dans les équations de flux et de courant. Dans bon nombre d'ouvrages, on fait aussi apparaître la conductivité molaire, voire même la conductivité équivalente (« à dilution infinie ») avec respectivement les correspondances  $\lambda_k^{\text{mol}} = \tilde{u}_k \times z_k^2 F^2$  et  $\lambda_k^{\text{eq}} = \tilde{u}_k \times |z_k| F^2$ . Ces dernières notions sont commodes pour exprimer la conductivité en fonction des concentrations de solutés. Elles sont cependant chargées d'ambiguïté lorsqu'on écrit par exemple  $\lambda(1/2 \text{SO}_4^{2-})$ , qui introduit une confusion entre la conductivité molaire et l'équivalente, les néophytes ne sachant plus trop par quel facteur il faut multiplier la valeur pour accéder à la conductivité réelle. Les concepts de mobilité électrochimique et de coefficient de diffusion semblent bien préférables car ils ne portent pas d'ambiguïté, à condition de bien garder à l'esprit que les équations ont été établies à faibles concentrations (sans interactions entre les espèces) et surtout que celles-ci se rapportent aux concentrations ioniques et non à celles des solutés.

Cations	$\tilde{u}_k/10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$	Anions	$\tilde{u}_k/10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	38,85	OH <sup>-</sup>	20
Li <sup>+</sup>	4,15	F <sup>-</sup>	5,95
Na <sup>+</sup>	5,38	Cl <sup>-</sup>	8,20
K <sup>+</sup>	7,89	Br <sup>-</sup>	8,39
Cu <sup>2+</sup>	2,88	I <sup>-</sup>	8,25
Zn <sup>2+</sup>	2,84	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,3
Fe <sup>3+</sup>	2,43	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,37
Fe <sup>2+</sup>	2,9	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	3,72
Ag <sup>+</sup>	6,65	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	4,78

plane). La loi de sensibilité est quasi-linéaire. Il faut remarquer à ce niveau que le milieu comporte généralement plusieurs espèces mobiles ; les densités de courant s'ajoutant, la conductivité totale est alors la somme des conductivités particulières.

Lorsqu'un courant traverse un matériau conducteur ionique, les interfaces avec les conducteurs électroniques (amenées de courant) sont le siège de réactions redox (ou d'effets capacitifs) et la loi générale d'électrochimie qui décrit le comportement du système est :

$$U = \Delta E_{i=0} + R_{el} I + \sum \pi \quad (5)$$

$\Delta E_{i=0}$  est la différence de potentiel entre les deux électrodes hors courant et, si celles-ci sont identiques, elle est nulle.  $R_{el}$  est la résistance électrique entre les électrodes. Les **polarisations** ( $\pi$ ) sont les écarts de tension par rapport aux valeurs sous courant nul ( $\sum \pi$  intègre les effets des deux électrodes), elles sont dues aux lenteurs des réactions [2-3]. L'expression (5) montre que la mesure du rapport  $U/I$ , qui pourrait être interprétée comme la résistance  $R_{el}$ , est donc *a priori* entachée d'une erreur (le terme  $\sum \pi/I$ ).

Sous courant alternatif, les effets d'électrode s'observent plutôt aux basses fréquences et la résistance du milieu est identifiable aux plus hautes fréquences. Le choix de la **fréquence** de mesure est donc relativement important. Il conviendrait en toute rigueur de tracer des diagrammes d'impédance ou des diagrammes de Bode pour déterminer la fréquence optimale [4]. De telles méthodes seraient trop lourdes et les appareils commerciaux n'utilisent généralement que quelques fréquences adaptées à la gamme de conductivité considérée.

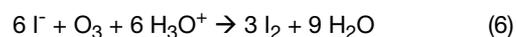
La **nature du matériau** d'électrode joue également un rôle très important. Ainsi, pour une conductivité de 50 mS.cm<sup>-1</sup> (solution saline de l'ordre de 0,4 mol.L<sup>-1</sup>), une

erreur de 40 % peut être observée pour des mesures faites à 50 Hz avec des électrodes en acier inoxydable ; elle devient 10 % si elles sont en carbone ou en acier recouvert d'une couche de carbure de titane et elle est très faible si elles sont en platine [5]. Pour des eaux très pures, pour des conductivités inférieures à 100 μS.cm<sup>-1</sup>, l'erreur devient négligeable et ceci quelles que soient la fréquence de mesure et la nature des matériaux d'électrode [5], à condition qu'ils restent inertes. On utilise par exemple de l'acier inoxydable pour le contrôle de l'eau des circuits de refroidissement.

Comme les polarisations sont des fonctions de la densité de courant à la surface de l'électrode, l'augmentation de **l'aire de la surface** des électrodes (par rugosité), pour une intensité donnée, contribue à améliorer la précision de la mesure en minimisant l'effet de polarisation. C'est le cas du platine platiné (dépôt très pulvérulent de platine).

Au niveau des utilisations, ces capteurs ne sont **pas sélectifs** car ils intègrent l'ensemble des ions, sauf si une ségrégation est réalisée dans le temps, par exemple dans une colonne de chromatographie : le repérage temporel de la variation de résistance permet alors d'identifier l'espèce (à condition de disposer d'étalonnages) et l'amplitude donne accès à la concentration. Sans sélectivité, ils sont cependant très utiles pour de nombreuses applications. On peut par exemple suivre semi-quantitativement la teneur globale en soluté lors d'un procédé chimique, ou celle d'une espèce si elle est identifiée. Ils trouvent aussi leur place dans le contrôle de l'eau, plus particulièrement pour détecter la corrosion des installations.

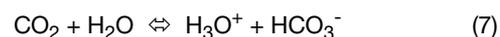
On les utilise en **chimie analytique**, lorsque la réaction de dosage met en jeu des ions à mobilités différentes. On peut citer le dosage de l'ozone par barbotage du gaz analysé dans une solution d'iodure de potassium acide. La réaction suivante montre que la conductivité diminue avec l'avancement piloté par l'apport de O<sub>3</sub> :



Ce sera aussi le cas pour des dosages acide-base [6] et ceux qui conduisent à une précipitation, comme le dosage des halogénures par réaction avec du nitrate d'argent. On pourra se référer aux valeurs de mobilités du *tableau I* ou déduites des tables [7] pour élaborer des projets dans ce sens.

Les **cellules** de conductivité utilisées ont des formes diverses selon les constructeurs et les domaines d'application [5]. En laboratoire, elles sont constituées de deux électrodes planes parallèles ou cylindriques coaxiales. Le facteur géométrique ( $k = L/S$ ) est déterminé par des solutions étalons. Afin que la résistance mesurée soit compatible avec les caractéristiques des appareils de mesure, le facteur géométrique peut être adapté : pour des solutions peu conductrices, on choisit une courte distance entre les électrodes et une large section ; inversement, pour des mesures dans des solutions très concentrées, on utilise des électrodes éloignées dans des canaux de faible section [5].

Les **gaz** sont électriquement neutres, on peut néanmoins réaliser des capteurs conductimétriques mais à sensibilité indirecte (ou de **2<sup>e</sup> espèce**). Pour cela, un matériau est mis en équilibre avec un gaz chimiquement actif. Par exemple, des capteurs à CO<sub>2</sub> sont basés sur l'équilibre :



et la réponse conductimétrique est :

$$\sigma = F^2(\tilde{u}_{\text{H}^+} + \tilde{u}_{\text{HCO}_3^-}) K_{\text{eq}} \sqrt{P_{\text{CO}_2}} \quad (8)$$

Au niveau pratique, la cellule, de type coplanaire, est mise en contact avec de l'eau distillée et le gaz, soit par projection d'un brouillard, soit par l'intermédiaire d'une membrane de Téflon poreuse aux gaz mais imperméable à l'eau. Sur ce principe, on peut aussi analyser  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{HCl}$  [5].

Dans le même esprit, pour un capteur à oxygène, on utilise un **oxyde** dont la stœchiométrie varie selon la pression partielle en oxygène, par exemple l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_{2-x}$  avec  $0 \leq x \leq 1$ ). Sa conduction est mixte : ionique par lacunes d'oxygène et électronique (par électrons ou par trous selon la pression d'oxygène). Les variations de stœchiométrie en fonction de  $P(\text{O}_2)$  modifient surtout la conduction électronique de type n aux faibles pressions et de type p aux fortes pressions [8]. La loi générale de variation de la conductivité électronique est :

$$\sigma = \alpha (P_{\text{O}_2})^n \quad (9)$$

où  $\alpha$  est un coefficient de proportionnalité lié aux constantes d'équilibre,  $n$  vaut  $+1/4$ ,  $-1/4$  ou  $1/6$  selon les domaines de température et de pression d'oxygène. La mise en équilibre se fait au sein du matériau par conduction mixte, c'est-à-dire par des flux ionique et électronique électriquement compensés. Le temps de mise en équilibre sera d'autant plus court que le rapport surface d'échange/volume sera faible. De ce point de vue, les configurations en couches minces (*figure 1*) sont plus avantageuses. Comme signalé par ailleurs [8], la réponse n'est pas biunivoque mais l'ambiguïté peut être levée en utilisant deux capteurs à des températures différentes.

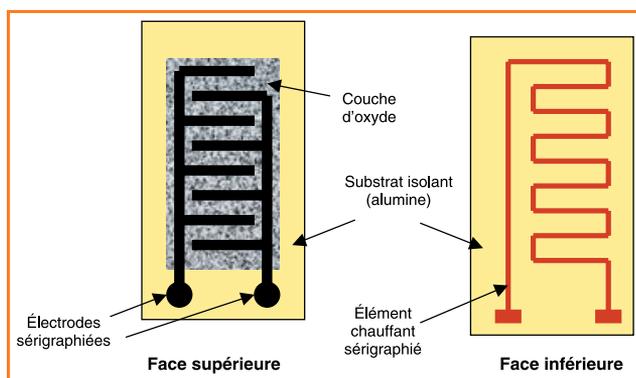


Figure 1 - Capteur conductimétrique coplanaire à électrode en structure « peigne » avec résistor de chauffage intégré.

On peut aussi signaler l'utilisation de polymères conducteurs pour des détections ioniques ou moléculaires [9]. Certains capteurs d'humidité utilisent par exemple des polymères à conduction protonique, grâce à des groupements  $-\text{SO}_3\text{H}$  greffés sur des chaînes organiques. D'autres sont à base d'une couche de  $\text{LiCl}$  dont la conduction peut varier jusqu'à 3 ou 4 ordres de grandeur selon le degré d'hydratation. Dans ce dernier cas, le phénomène de déshydratation étant lent, un traitement thermique est nécessaire pour le restaurer. Ce fonctionnement est donc assez mal adapté aux asservissements en temps réel.

## La transduction potentiométrique

Dans ce cas, le principe est basé sur un équilibre thermodynamique au niveau d'une électrode ou d'une interface ionique et on distingue deux grandes familles : les

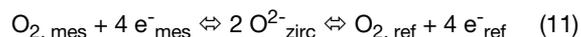
capteurs de gaz et les électrodes spécifiques. A ce niveau, le **potentiel électrochimique** est un outil extrêmement commode pour établir les expressions des tensions thermodynamiques qui apparaissent aux interfaces. Pour tout équilibre, on écrit la relation générale :

$$\sum_k \nu_k \tilde{\mu}_k = 0 \quad (10)$$

où  $\nu_k$  sont les coefficients de stœchiométrie des espèces  $k$ , dans l'équation d'équilibre, avec la convention de signe habituelle.

## Les capteurs à gaz à électrolyte solide

La sonde lambda, utilisée pour optimiser la combustion dans les moteurs, est une pile de pression d'oxygène, d'où son nom « jauge à oxygène ». Dans ce dispositif, une paroi de zircon conductrice ionique par  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{ZrO}_2$  dopée par  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) sépare, de façon étanche, deux atmosphères à teneurs en oxygène différentes. Le schéma est donné sur la *figure 2a*. Les électrodes sont généralement réalisées par un dépôt de platine poreux. A l'état d'équilibre (à haute température), le potentiel électrochimique des ions  $\text{O}^{2-}$  est identique dans toute la zircon ; on peut alors écrire l'équilibre global :



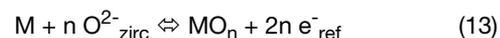
Si les deux électrodes sont constituées du même matériau, le potentiel chimique des électrons disparaît dans le calcul et on obtient une différence de potentiel « nernstienne » entre les deux électrodes :

$$\phi_{\text{mes}} - \phi_{\text{ref}} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P(\text{O}_2)_{\text{mes}}}{P(\text{O}_2)_{\text{ref}}} \quad (12)$$

Si la pression partielle  $P(\text{O}_2)_{\text{ref}}$  est connue, par exemple en utilisant l'air ambiant (*figure 2b*), ce qui est le cas dans la sonde Lambda de Bosch<sup>®</sup>, la mesure de la tension aux bornes du capteur permet de déterminer la valeur inconnue  $P(\text{O}_2)_{\text{mes}}$ .

Pour un capteur similaire de  $\text{Cl}_2$  utilisant un matériau conducteur par ion  $\text{Cl}^-$  ( $\text{SrCl}_2$  dopé par  $\text{KCl}$ ) [10], on obtient une pente nernstienne,  $RT/2F$ , et pour un capteur sensible à  $\text{H}_2$  utilisant un matériau conducteur protonique, le calcul donne une pente de signe opposé.

Certains capteurs d'oxygène utilisent un système de **référence solide**, mélange d'un métal et de son oxyde (*figure 2c*). Dans ce cas, l'équilibre à l'interface de référence devient :



L'utilisation des potentiels électrochimiques au niveau de cette réaction et de celle établie pour l'électrode de mesure donne :

$$\phi_{\text{mes}} - \phi_{\text{ref}} = -\frac{\Delta_f G^\circ_{\text{MO}_n}}{2nF} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P(\text{O}_2)_{\text{mes}}}{p^\circ} \quad (14)$$

où  $\Delta_f G^\circ_{\text{MO}_n}$  est l'enthalpie libre standard de formation de  $\text{MO}_n$  et  $p^\circ$  est la pression à l'état standard. Les capteurs de ce type (SETNAG<sup>®</sup>) utilisent un mélange Pd/PdO.

Comme évoqué précédemment [8], des dysfonctionnements peuvent être induits par l'apparition d'une part de conduction électronique, par exemple sous atmosphère trop réductrice et à trop haute température. Le phénomène dit de « **semi-perméabilité** » résulte de courants ionique et électronique de même amplitude (très faible) électriquement compensés. Le transport de matière à travers l'électrolyte qui en résulte induit des erreurs sur la mesure (par excès),

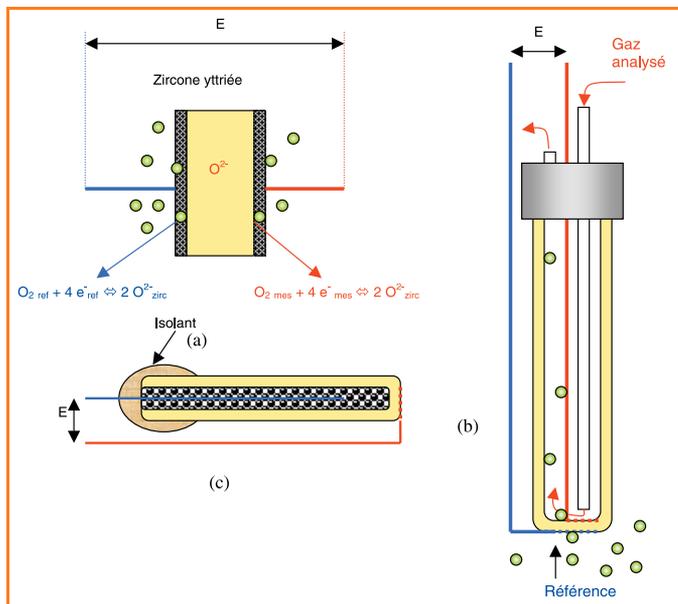


Figure 2 - Sonde zircone à haute température.  
 (a) Schéma de principe général (2 atmosphères d'oxygène différentes).  
 (b) Schéma de réalisation d'une sonde à circulation du gaz analysé (à l'intérieur du tube de zircone).  
 (c) Sonde à référence interne solide (Pd-PdO). Le gaz analysé est à l'extérieur du tube.

notamment sous faible pression d'oxygène, par accumulation d'oxygène adsorbée à la surface de l'électrode de mesure (polarisation d'électrode). Dans le cas d'un système de référence M/MO<sub>n</sub>, la durée de vie du capteur en est réduite par consommation de M ou de MO<sub>n</sub>.

Mais en dehors de ce phénomène parasite, qui n'apparaît que pour des situations extrêmes ou sur de grandes échelles de temps, ce type de capteur est extrêmement fiable : la tension délivrée est parfaitement reproductible et ne nécessite aucun étalonnage. C'est un avantage considérable. Ce capteur fonctionnant autour de 600-1 000 °C, il nécessite un élément chauffant et un thermocouple pour déterminer la température. Avant de trouver son développement dans le contrôle des combustions, il a été utilisé essentiellement en métallurgie pour l'analyse de la teneur en oxygène dans les fonderies d'acier. Il a trouvé aussi un grand nombre d'applications en laboratoire dans le contrôle d'atmosphère en oxygène (jusqu'à 10<sup>-6</sup>-10<sup>-7</sup> bar) et a ponctuellement été utilisé pour des applications environnementales ou agroalimentaires [11].

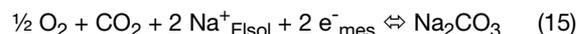
Les capteurs similaires (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) n'ont pas trouvé de développement industriel, essentiellement à cause d'un marché trop faible. Celui de H<sub>2</sub> pourrait trouver un réel essor avec la filière énergétique « hydrogène ».

Depuis quelques années, des **capteurs de 2<sup>e</sup> espèce** sont en cours d'étude. L'électrolyte solide utilisé est un conducteur cationique (par Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ou Li<sup>+</sup>) qui devient sensible à une espèce gazeuse, grâce à un matériau intermédiaire faisant un lien entre le gaz et l'électrolyte par des échanges réversibles d'espèces [8]. On peut envisager un carbonate pour l'analyse de CO<sub>2</sub>, un sulfate pour l'analyse des oxydes de soufre et un nitrate pour celle des oxydes d'azote. Il existe de gros marchés pour l'analyse de CO<sub>2</sub> en environnement, en domotique (contrôle de l'habitable), pour l'agroalimentaire (fermentations, serres agricoles, etc.). L'exemple suivant constitue une bonne illustration de l'utilité du concept de potentiel électrochimique. La chaîne

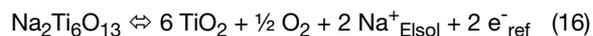
utilisant un électrolyte par ion Na<sup>+</sup>, noté ici « Elsol », est décrite par :



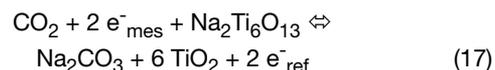
A l'électrode de mesure (à droite de la chaîne), on a l'équilibre :



et à l'électrode de référence (à gauche de la chaîne) :



Ces deux réactions illustrent bien les phénomènes de réponse ; mais si la pression partielle d'oxygène est identique aux deux électrodes (configuration dite « ouverte ») et comme le potentiel électrochimique de Na<sup>+</sup> est constant au sein de l'électrolyte solide, on obtient :



soit :

$$\phi_{mes} - \phi_{ref} = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(CO_2)}{p^\circ} \quad (18)$$

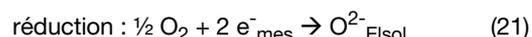
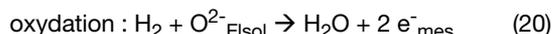
où le terme E<sup>°</sup> englobe tous les potentiels chimiques standard des espèces que l'on peut aussi lier à l'enthalpie libre standard de la réaction suivante :



La valeur de E<sup>°</sup> n'est constante que si les phases Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, TiO<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont pures et stables (activités égales à 1). Ce type de calcul peut paraître fastidieux, mais il est très utile dans la conception de nouveaux systèmes pour bien choisir les matériaux et mieux appréhender les hypothèses. A travers cet exemple, on voit que la panoplie des capteurs peut s'élargir considérablement par un choix de matériaux intermédiaires adaptés.

### Exploitation des phénomènes de tension mixte

Depuis peu, de nouveaux concepts de capteurs sont proposés, à réponse logarithmique mais « non nernstienne » [12-13]. Leur fonctionnement repose sur le concept de tension mixte de façon similaire à la corrosion : présence simultanée de deux réactions redox évoluant en sens inverses (une oxydation et une réduction), la tension obtenue se positionnant entre celles d'équilibre des deux couples mis en jeu. L'exemple d'un capteur sensible à H<sub>2</sub> utilisant un oxyde électrolyte solide (Elsol) conducteur par O<sup>2-</sup> illustre bien le propos. Les couples redox intervenant sont :



L'allure des courbes de polarisation est donnée sur la figure 3. Si l'apport de H<sub>2</sub> est limité par un phénomène de diffusion ralenti par une barrière [1], le courant local dû à cette seule réaction obéit à la relation :

$$I_{H_2} = a \times P(H_2) \quad (22)$$

Si la cinétique d'oxydoréduction de l'oxygène obéit à la loi de Tafel :

$$E - E_{th,O_2} = a' + b \ln |I_{O_2}| \quad (23)$$

Comme le courant total est nul (I<sub>H<sub>2</sub></sub> = |I<sub>O<sub>2</sub></sub>|), on obtient :

$$E = a'' + b \times \ln \frac{P(H_2)}{p^\circ} \quad (24)$$

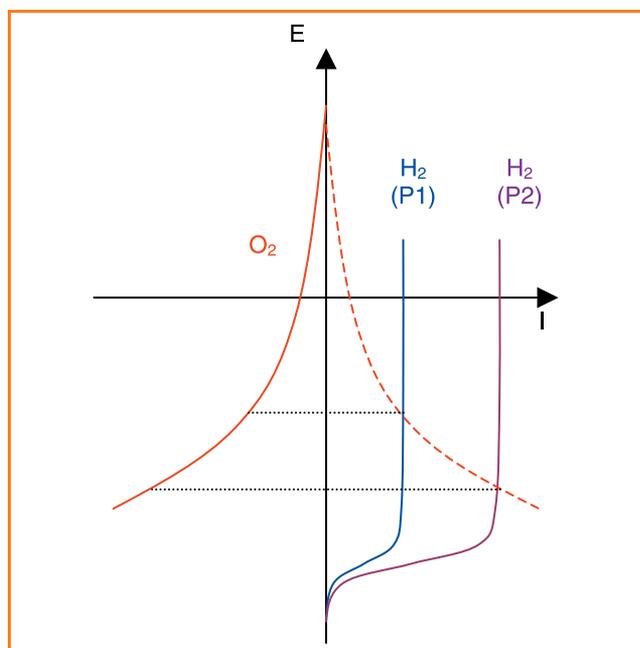


Figure 3 - Schéma de principe de fonctionnement d'un capteur à tension mixte.

Les courbes  $E(I)$  des deux couples sont supposées obtenues séparément. La courbe en pointillés rouges, symétrique de celle de l'oxygène, a été tracée afin de montrer la détermination de la tension mixte. On remarquera que le point d'intersection doit se situer sur le palier de courant limite de  $H_2$ . En dehors de cette zone, le courant n'obéit plus à la relation de proportionnalité et la réponse n'est plus logarithmique.

On remarquera que  $b$  ne correspond pas à la pente de Nernst *a priori* pressentie ( $RT/2F$ ), mais est lié aux paramètres de la cinétique de transfert électronique de la réduction de l'oxygène.

Ce type de capteur présente le même défaut que les capteurs ampérométriques [1], car il repose sur des phénomènes de cinétique d'apport ralenti et peut être sujet à des dérives dues au vieillissement de l'électrode.

### Les capteurs potentiométriques en solution

Lorsqu'une électrode métallique est immergée en solution, il s'établit une différence de potentiel en relation avec les couples redox présents à l'interface. Si les espèces Ox et Red d'un couple sont dissoutes dans la solution et qu'on utilise une **électrode inattaquable** (platine), le calcul conduit à la relation :

$$\phi_{\text{métal}} - \phi_{\text{sol}} = \frac{\Delta\mu^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox,sol}}}{a_{\text{Red,sol}}} + \frac{\mu e}{F} \quad (25)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés dans le couple redox (pour simplifier, les coefficients stœchiométriques ont été pris égaux à 1). Cette relation fait apparaître le potentiel chimique des électrons dans le métal, mais comme pour avoir accès au potentiel électrique de la solution on doit disposer d'une autre électrode (électrode de référence), ce terme disparaît dans l'expression de la différence de potentiel mesurée (les métaux en bout de chaîne de mesure étant identiques). On voit que l'électrode n'est alors sensible qu'au rapport des activités de Ox et Red et elle ne détermine **que le pouvoir oxydant** (ou réducteur) du couple dans la solution.

On montrera facilement par ce type de calcul qu'un métal oxydé peut être utilisé comme **électrode sensible au pH**. C'est le cas de l'antimoine qui, par l'équilibre d'interface, répond au pH, même en milieu très acide [5] :



De façon plus générale, si au moins deux couples redox sont présents, la tension de l'électrode est mixte et se positionne à une valeur intermédiaire entre les tensions thermodynamiques, mais elle sera plus proche de celle du couple le moins sujet à l'effet de polarisation (réaction dite globalement « rapide »). Celui-ci tend donc à imposer le potentiel. La valeur ne permet pas d'identifier les espèces mais, bien que non sélectif, ce type de capteur trouve des applications (qualité d'une eau ou d'un effluent, dosages redox).

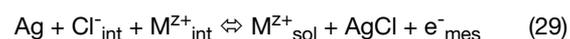
Lorsque le métal constitutif de l'électrode  $M$  est « attaquable », en contact avec une solution du cation correspondant  $M^{z+}_{\text{sol}}$ , la condition d'équilibre entre les potentiels électrochimiques conduit alors à la relation de Nernst. *A priori*, une telle électrode pourrait constituer un capteur sensible à  $M^{z+}$ , à condition qu'un autre couple redox n'interfère pas, par exemple le couple  $O_2/H_2O$  à potentiel redox élevé. Pour cette raison, on préfère utiliser une **membrane conductrice ionique** par  $M^{z+}$ . Les capteurs sont alors appelés **ISE** (« ion selective electrodes ») [9, 14]. Auquel cas les couples redox n'interfèrent plus, ou très peu (cinétique lente), et seulement si la membrane est conductrice mixte. L'équilibre d'interface :



se traduit par l'égalité des potentiels électrochimiques et conduit à :

$$\phi_{\text{memb}} - \phi_{\text{sol}} = \frac{\Delta\mu^\circ}{zF} - \frac{RT}{zF} \ln [a_{M^{z+}, \text{sol}}] + \frac{RT}{zF} \ln [a_{M^{z+}, \text{memb}}] \quad (28)$$

On peut donc mesurer l'activité de l'ion dans la solution, une électrode de référence permettant de s'affranchir de  $\phi_{\text{sol}}$ . Il faut cependant avoir aussi accès au potentiel électrique de la membrane et pour cela on établit une **chaîne réversible**. Son rôle est d'assurer les échanges d'espèces communes aux interfaces, jusqu'au siège d'une réaction d'électrode permettant de transmettre le signal à un conducteur électronique (connexion). On peut l'illustrer sur l'exemple d'une électrode sensible aux ions  $M^{z+}$  utilisant une membrane conductrice par  $M^{z+}$  (cf. *figure 4* dans le cas d'une ISE à  $Na^+$ ),  $z$  pouvant être positif ou négatif. Dans un cas simple, si  $M$  est un métal (Cu pour ISE à  $Cu^{2+}$ ), on peut l'utiliser comme connexion interne. Ce n'est pas toujours possible, par exemple si  $M$  est un alcalin très réactif ou un halogène. On peut alors choisir Ag recouvert d'une couche de AgCl et immergé dans une solution de  $MCl_z$ . Dans les conditions d'équilibre aux interfaces et dans les matériaux, on peut établir la réponse à partir des différents équilibres similaires à ceux donnés sur la *figure 4*, mais on peut aussi écrire l'équilibre simplifié global :



Par le même procédé, on obtient directement la relation :

$$\phi_{\text{mes}} - \phi_{\text{sol}} = \text{Cte} - \frac{RT}{F} \ln [a_{Cl^-, \text{int}} \times (a_{M^{z+}, \text{int}})^{1/z}] + \frac{RT}{zF} \ln [a_{M^{z+}, \text{sol}}] \quad (30)$$

Pour alléger l'écriture, on a groupé dans la constante tous les potentiels chimiques standard des espèces mises

en jeu. Comme déjà signalé, le potentiel chimique des électrons disparaît (contribution de la référence). On remarquera que la tension délivrée dépend de la solution interne, des accidents d'utilisation (court-circuit électrique, utilisation d'un appareil à impédance d'entrée trop faible) qui pourraient alors la perturber, il est donc préférable d'utiliser à ce niveau des solutions assez concentrées. Sur ce point, les microcapteurs mettant en jeu des microquantités seront plus vulnérables.

L'exemple ci-dessus correspond à celui des électrodes sélectives dites de « **première espèce** ». Ce sera le cas des électrodes à  $\text{Na}^+$  avec membrane de verre conductrice par  $\text{Na}^+$  ou à  $\text{F}^-$  utilisant des cristaux de  $\text{LaF}_3$  dopés par  $\text{EuF}_2$ . Il faut remarquer ici que  $z$  pouvant être positif ou négatif, la sensibilité est opposée pour des électrodes sélectives à anions ou à cations.

Pour élargir la panoplie des ISE, on utilise des systèmes de « **deuxième espèce** ». Dans ce cas, la membrane conduit par un ion différent de celui qui est analysé, les échanges se faisant par un matériau intermédiaire insoluble. C'est le cas des membranes conductrices par l'argent (sulfures ou sélénures insolubles) pour l'analyse des halogénures ou de cations de métaux de transition. Pour une électrode sélective de 2<sup>e</sup> espèce sensible aux ions  $\text{Cu}^{2+}$ , avec ce type de membrane, on trouve par le calcul :

$$\phi_{\text{mes}} - \phi_{\text{sol}} = \frac{\mu_{\text{Ag}_2\text{S}}^\circ + 2\mu_{\text{e}} - 2\mu_{\text{Ag}}^\circ + \mu_{\text{Cu}^{2+},\text{sol}}^\circ}{2F} - \frac{\mu_{\text{CuS}}}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln [a_{\text{Cu}^{2+},\text{sol}}] \quad (31)$$

Cette expression montre que la réponse aux ions  $\text{Cu}^{2+}$  peut être nernstienne si, et seulement si, le potentiel chimique de  $\text{CuS}$  reste constant. Cela implique que  $\text{CuS}$  forme une phase séparée, ou est suffisamment concentré dans  $\text{Ag}_2\text{S}$  pour garder une activité constante (solution solide stable ou « tamponnée »).

Il existe un assez grand nombre d'électrodes sélectives fonctionnant sur ce principe [9, 14]. Outre les membranes

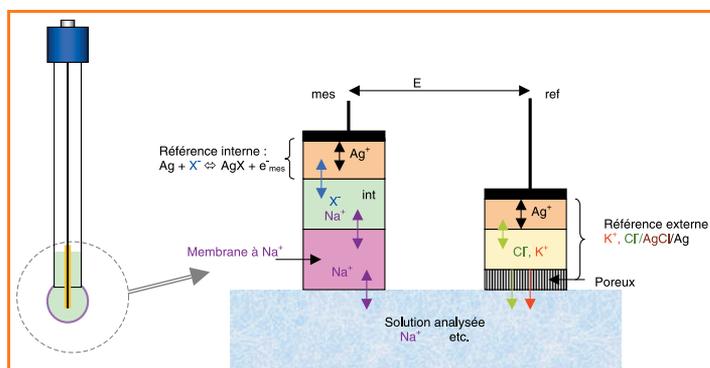


Figure 4 - Schéma de principe de fonctionnement d'une ISE à  $\text{Na}^+$  immergée en solution.

La chaîne peut être schématisée par :

$\text{Ag}/\text{AgX}/\text{X}^-$ ,  $\text{Na}^+/\text{membrane Na}^+/\text{solution analysée Na}^+/\text{référence}$

Les équilibres qui siègent aux interfaces de l'ISE sont :

$\text{Ag}^+_{\text{AgCl}} + \text{e}^-_{\text{mes}} \rightleftharpoons \text{Ag}$  avec  $\mu_{\text{Ag}^+_{\text{AgCl}}} + \mu_{\text{e},\text{mes}} = \mu_{\text{Ag}}^\circ$

$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{\text{AgCl}} + \text{Cl}^-_{\text{int}}$  avec  $\mu_{\text{AgCl}}^\circ = \mu_{\text{Ag}^+_{\text{AgCl}}} + \mu_{\text{Cl}^-_{\text{int}}} - F\phi_{\text{int}}$

$\text{Na}^+_{\text{int}} \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{memb}}$  avec  $\mu_{\text{Na}^+_{\text{int}}} + zF\phi_{\text{int}} = \mu_{\text{Na}^+_{\text{memb}}}$

$\text{Na}^+_{\text{memb}} \rightleftharpoons \text{Na}^+_{\text{sol}}$  avec  $\mu_{\text{Na}^+_{\text{memb}}} = \mu_{\text{Na}^+_{\text{sol}}} + zF\phi_{\text{sol}}$

Dans le calcul de la tension, les divers matériaux sont à l'équilibre et on voit que  $\phi_{\text{int}}$  disparaît. On remarquera que les deux premiers équilibres font apparaître les ions  $\text{Ag}^+$  dans la membrane de  $\text{AgCl}$ , car c'est cette espèce qui est mobile, donc facilement échangeable à l'interface. Ceci permet de mieux appréhender le mécanisme de réponse, mais n'a aucune incidence sur le résultat final.

minérales à base de sels d'argent (cristallisées ou sous forme de verres à chalcogénures), on peut citer les membranes à base de polymères (ou de solvants non aqueux). Dans ces dernières, la sensibilité est due à des **réactions de complexation** à l'interface entre un ligand introduit dans la membrane (par exemple solvant organique) et les ions de la solution. La conduction peut, selon le cas, être assurée par le complexe lui-même s'il est chargé, ou par d'autres ions dopants de cette membrane. Il existe à ce niveau de nombreuses propositions d'électrodes sélectives, dont certaines sont commercialisées avec succès (par exemple l'électrode à  $\text{K}^+$  utilisant la valinomycine comme complexant très sélectif vis-à-vis des autres alcalins) [9, 14-15].

Pour prendre en compte les **phénomènes d'interférence**, on utilise la relation de Nikolskii (établie empiriquement) :

$$E = E^\circ_p + \frac{RT}{z_p F} \ln \left[ a_p + \sum_i K_{p,i} (a_i)^{z_p/z_i} \right] \quad (32)$$

où  $K_{p,i}$  sont les coefficients de sélectivité de la membrane sélective à l'ion primaire  $p$  en présence d'ions interférents  $i$ ,  $z_p$  et  $z_i$  étant respectivement les nombres de charge de ces ions. On rappelle que plus ces coefficients sont faibles et plus la membrane est sélective. On remarquera que lorsque  $a_p$  tend vers zéro, la réponse est influencée par l'ion le plus interférent, celui-ci pouvant même donner une réponse de type nernstienne :

$$E = E^\circ_p + \frac{RT}{z_p F} \ln (K_{p,i}) + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i) = E^\circ_i + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i) \quad (33)$$

**L'électrode à pH** fonctionne sur ce principe : la membrane est un verre conducteur par alcalin avec un très fort coefficient  $K_{\text{A,H}}$  (de l'ordre de  $10^{13}$ ). Réciproquement, en considérant que la membrane est sensible à  $\text{H}^+$ , l'interférence aux alcalins  $\text{A}^+$  devient très faible ( $K_{\text{A,H}}$  de l'ordre de  $10^{-13}$ ). Aux valeurs élevées de pH, l'activité en protons étant très faible (de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-14}$ ), l'interférence aux alcalins fixe ainsi la limite d'utilisation.

La valeur des coefficients de sélectivité est en **relation avec les propriétés de la membrane**. Ainsi, dans le cas des membranes à base de sels insolubles (sulfures ou sélénures), le coefficient de sélectivité est égal au rapport des constantes de solubilité (cas des ions de même charge). Plus le sel formé avec l'interférent est insoluble (faible valeur de  $K^s$ ) et plus l'interférence sera forte, le sel le moins soluble ayant tendance à enrober la membrane et à imposer sa réponse. Le cas le plus simple est celui des halogénures d'argent. Comme  $K^s_{\text{AgI}} = 10^{-16}$  et  $K^s_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$ , une membrane d' $\text{AgI}$  sera très sélective et ne subira d'interférence des ions  $\text{Cl}^-$  que s'ils sont  $10^4$  plus concentrés. Inversement, une membrane à base de  $\text{Cl}^-$  sera très sensible aux ions  $\text{I}^-$ . Un tel modèle est assez bien vérifié dans le cas des halogénures d'argent [14], il ne l'est que qualitativement dans le cas des sulfures ou sélénures de métaux de transition.

La sélectivité peut aussi être induite par des **effets stériques**. Dans le cas des membranes à base de complexants, on peut montrer que le coefficient de sélectivité correspond au rapport des constantes de complexation des ions. Pour illustrer ce propos, on peut citer le cas des éthers couronne dont la taille de la cavité complexante est en relation avec le nombre d'atomes d'oxygène constituant la molécule cage [15]. Des effets similaires sont observés par exemple avec des cryptates. Parmi les ISE basées sur ce principe, on peut citer celles sensibles aux alcalins, aux alcalino-terreux, à  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  [9, 14-15].

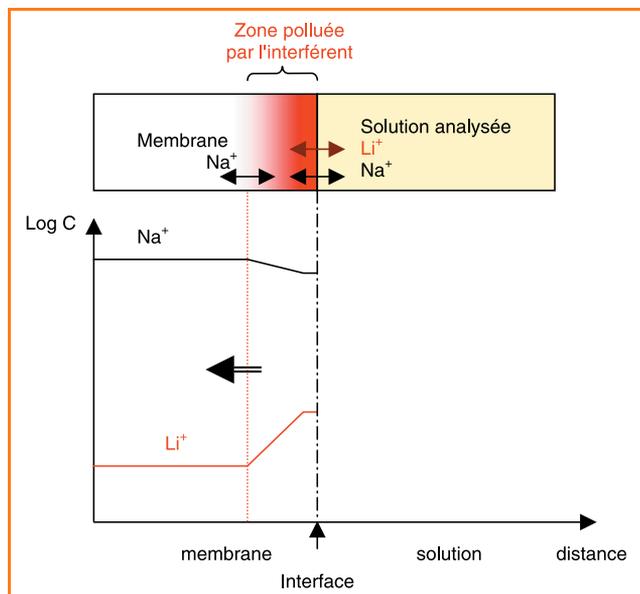
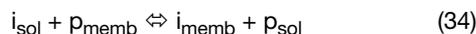


Figure 5 - Schéma d'évolution des concentrations ioniques au sein d'une membrane à  $\text{Na}^+$  en présence de l'interfèrent  $\text{Li}^+$ , à un instant donné (base du modèle de Eisenman).

Les effets stériques ont aussi des incidences sur les **propriétés de conduction** : ainsi une membrane vitreuse, dont les sites de conduction ont des tailles irrégulières, sera peu sélective alors qu'une membrane cristallisée, aux sites de conduction calibrés, aura de meilleures propriétés de ce point de vue. Ceci a été montré sur des membranes céramiques conductrices cationiques avec modification des paramètres cristallins de la membrane [16]. Parallèlement, les ions interférents  $i$  peuvent s'échanger avec les ions primaires  $p$  selon l'équilibre suivant (cas simple où les ions  $i$  et  $p$  sont de même charge) :



Dans ce cas, l'évolution de la chaîne électrochimique peut être représentée comme sur la figure 5. L'échange ionique pénètre lentement dans la masse de la membrane avec des flux électriquement compensés. Il s'établit alors un **potentiel de jonction** (relation de Henderson, voir ci-après). Le modèle initialement conçu par Eisenman (cf. [14]) conduit ainsi à l'expression du coefficient de sélectivité, pour des ions de même charge :

$$K_{p,i} = K_{\text{ech}} \frac{\tilde{u}_i}{\tilde{u}_p} = K_{\text{ech}} \frac{D_i}{D_p} \quad (35)$$

où  $K_{\text{ech}}$  est la constante d'équilibre d'échange (34). Les effets stériques jouent donc sur le rapport des mobilités des ions (aspect dynamique ionique), mais aussi sur la constante d'échange (aspect thermodynamique). Le modèle étendu à des ions de charges différentes conduit à une relation un peu plus complexe.

Il faut savoir que les valeurs de  $K_{p,i}$  dépendent des conditions expérimentales. Il est donc conseillé de les déterminer dans des conditions proches de celles de l'utilisation. Parmi les méthodes utilisées, on peut citer celle des solutions séparées qui permet de calculer aisément la valeur du coefficient à partir de deux mesures : l'une est faite dans une solution où l'ion principal est seul ( $E_{1,p}$ ), l'autre où l'ion interférent est seul ( $E_{2,i}$ ). On obtient à partir de la relation de Nikolskii :

$$K_{p,i} = \frac{a_p}{a_i^{z_p/z_i}} \exp \frac{z_p F (E_{2,i} - E_{1,p})}{RT} \quad (36)$$

Le calcul se simplifie si les concentrations (activités) sont choisies égales. Une variante consiste à chercher la concentration en interférence qui donne le même signal que celui obtenu pour une concentration donnée en ion principal (ou inversement). L'autre méthode usuelle consiste à utiliser des solutions mixtes, avec des ajouts en ion interférent (à concentration de l'ion principal maintenue constante) ou inversement. La courbe obtenue (figure 6) permet de déterminer la valeur du coefficient de sélectivité, par exemple à partir du point d'intersection des asymptotes (réponse nernstienne et asymptote horizontale).

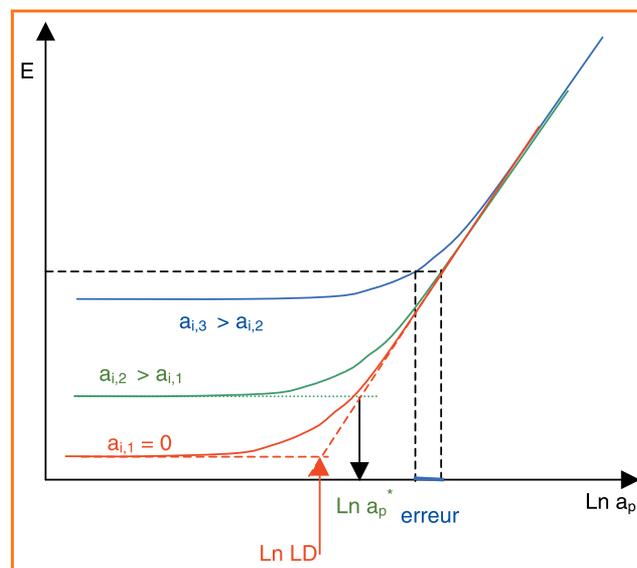


Figure 6 - Exemples de courbes de réponse à l'ion primaire  $p$  (cation), en présence d'ions interférents  $i$  à différentes activités.

En l'absence d'interfèrent (courbe rouge), l'intersection des asymptotes permet de déterminer la limite de détection LD. En présence d'interfèrent, on peut observer une erreur sur la lecture (pour  $E_{\text{mes}}$  donnée) qui est d'autant plus forte que l'activité en interférent est élevée ( $a_{i,3}$ ). Pour une activité en interférent donnée (exemple  $a_{i,2}$ ), la détermination de  $a_p^*$  permet de calculer

$$\text{le coefficient } K_{p,i} = \frac{a_p^*}{a_i^{z_p/z_i}}$$

On peut aisément concevoir que le phénomène d'interférence puisse être une limite d'utilisation du capteur. On pose souvent comme loi générale de réponse [9] :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln (a + LD) \quad (37)$$

où LD est la **limite de détection**. Sa définition, selon l'IUPAC, correspond à l'intersection entre l'asymptote de réponse nernstienne et l'asymptote horizontale d'insensibilité (figure 6). La valeur usuelle est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Par exemple pour une électrode de verre sensible à  $\text{Na}^+$ , le coefficient de sélectivité en présence de  $\text{H}^+$  est relativement élevé (de plusieurs dizaines à la centaine) et sa limite de détection dépend du pH : à  $\text{pH} = 7$ , elle est de l'ordre de  $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ , mais elle passe à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour un pH de l'ordre de 5. La **solubilité** de la membrane est également un paramètre qui fixe la limite de détection. En première approche, on peut assimiler cette limite à la racine carrée de la constante de solubilité (cas d'un sel de type 1-1).

### Capteurs de gaz à base d'ISE

Il existe encore relativement peu de capteurs de ce type, mais on peut signaler les capteurs de type Severighaus

utilisant une électrode à pH pour mesurer la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . On met alors à profit la relation (7) et en fixant l'activité de  $\text{HCO}_3^-$  dans une solution, on peut avoir accès à  $P(\text{CO}_2)$  par une mesure du pH. La solution est emprisonnée dans une enceinte en contact avec l'extérieur par une membrane de Téflon (étanche à l'eau, perméable aux gaz). D'autres possibilités sont envisageables sur ce principe, que ce soit au niveau d'analyse d'espèces minérales ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ) [5] ou dans des biocapteurs potentiométriques [9].

### Les électrodes de référence en solution aqueuse

La prise d'un potentiel de référence est nécessaire pour les capteurs ampérométriques et potentiométriques en solution. Avec les capteurs ampérométriques, il faut positionner le potentiel appliqué sur la vague (ou palier) correspondant à l'espèce électroactive cible, par exemple par utilisation d'un dispositif à trois électrodes en montage de type potentiostatique. Néanmoins, lorsque la contre-électrode est très peu polarisable (réaction d'électrode rapide, surface de la contre-électrode très grande), alors celle-ci peut remplir ce rôle. Les électrodes de Clark sont assemblées sur ce principe [1].

Dans le cas des mesures potentiométriques, le potentiel de l'électrode de référence doit rester constant si l'on veut éviter de fréquents étalonnages. Si le milieu comporte une espèce pour laquelle on dispose d'une ISE (ou un couple redox avec une électrode de platine), ou si on l'introduit volontairement, alors on peut l'utiliser comme référence (exemple : électrode à pH en milieu tamponné). Ces méthodes sont rarement adaptées aux utilisations, plus particulièrement *in situ*. Dans certains cas, par exemple pour déterminer le rapport entre deux espèces ( $\text{K}^+/\text{Na}^+$  ou  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  dans des applications médicales ou biologiques), les **mesures différentielles** entre deux ISE se font sans électrode de référence. Mais ce sont là des cas très particuliers.

A l'heure actuelle, la méthode usuelle consiste à utiliser une **électrode à jonction liquide** (figure 7). A l'intérieur de cette électrode, on utilise une ISE stable, par exemple  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , ou  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , ou  $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ , etc. Celle-ci est immergée dans une solution contenant l'ion auquel elle est sensible (une bonne sélectivité n'est pas nécessaire), c'est-à-dire respectivement  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ , à concentration suffisante pour rester constante pendant la mesure (ou avec circulation de la solution de référence). Le contact avec la solution analysée est réalisé par un matériau poreux non sélectif. Par mécanisme de diffusion (loi de Fick), les espèces ont tendance à aller de la zone riche vers la zone pauvre. Pour un même gradient de concentration de l'anion et du cation à travers le poreux, et par exemple si le cation est plus mobile, alors la solution pauvre (analysée) prendra un excès de charge positive et son potentiel s'élèvera. Cette variation de potentiel tend à s'opposer (force électrique) à la diffusion du cation (force chimique), jusqu'à atteindre un régime stationnaire où apparaît une différence de potentiel stable entre les deux solutions. Elle est appelée « **tension de jonction** ». Le modèle de Henderson [17], établi à partir des équations de flux, conduit à une relation permettant d'évaluer l'amplitude du phénomène entre deux solutions a et b contenant différents ions à des concentrations ioniques respectives  $C_{k,a}$  et  $C_{k,b}$  :

$$\phi_a - \phi_b = \frac{\sum_k z_k \tilde{u}_k (C_{k,b} - C_{k,a})}{\sum_k z_k \tilde{u}_k (C_{k,b} + C_{k,a})} \times \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_k z_k \tilde{u}_k C_{k,b}}{\sum_k z_k \tilde{u}_k C_{k,a}} \quad (38)$$

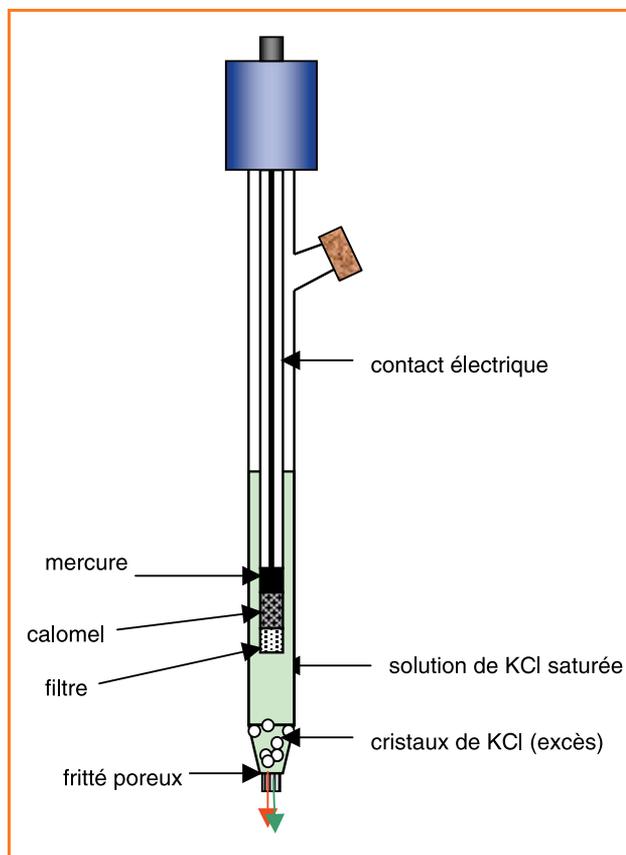


Figure 7 - Schéma de réalisation d'une électrode au calomel à solution de KCl saturée.

On remarquera que le fritté laisse diffuser les espèces, dont  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , entre la solution saturée et la solution extérieure.

Cette expression montre que si les forces ioniques des deux solutions sont suffisamment élevées (solutions tamponnées), alors le rapport dans le terme logarithmique tend vers 1, ce qui minimise cette tension. On peut agir dans ce sens par ajout d'un électrolyte support. Concernant le terme pré-logarithmique, le numérateur peut devenir nul si les mobilités électrochimiques (ou coefficients de diffusion) des anions et des cations sont très proches (exemples de KCl et  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , voir *tableau I*).

En régime stationnaire, cette tension de jonction est *a priori* constante, mais celui-ci peut être long à atteindre ; par ailleurs, il peut être perturbé par les variations des conditions expérimentales dans la solution analysée. Il est donc préférable de minimiser cet effet autant que possible. Le choix du sel introduit à l'intérieur de l'électrode de référence n'est donc pas anodin. Pour le cas des électrodes au calomel, on utilise une solution de KCl saturée où l'activité en  $\text{Cl}^-$  reste constante tant que résident des cristaux de KCl. Comme l'usage du mercure tend à être proscrit, on utilise aussi  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  mais avec une solution de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de KCl car une trop forte concentration en  $\text{Cl}^-$  conduit à une dissolution de  $\text{AgCl}$  par formation de complexes, et l'électrode prenant une tension mixte devient sujette à des instabilités.

On remarquera que les ions contenus dans l'analyte produisent un phénomène similaire vis-à-vis de la solution de la référence, notamment les protons très mobiles (*tableau I*) qui perturbent les mesures en milieux très acides.

## Conclusion générale

La panoplie des capteurs électrochimiques est assez riche et est appelée à s'élargir. Ils présentent des caractéristiques assez différentes selon le mode de transduction. Ainsi, les capteurs potentiométriques de première espèce sont *a priori* relativement fiables, lorsqu'ils ne sont pas sujets à des phénomènes d'empoisonnement. Leur réponse logarithmique permet d'effectuer des mesures sur des gammes très étendues (5 ou 6 décades). Les suivis autour d'une valeur nominale sont possibles, par exemple avec linéarisation de la réponse pour de faibles fluctuations, mais cela requiert une instrumentation plus délicate [11].

De ce point de vue, les capteurs faradiques ont des caractéristiques inverses. Néanmoins, comme ils sont basés sur des phénomènes de cinétique d'apport ralenti, on peut craindre des phénomènes de dérive dus à des évolutions physiques ou chimiques des matériaux « filtrants ». Il en est de même pour les capteurs potentiométriques à tension mixte. Ce n'est pas le cas des capteurs coulométriques.

De façon générale, s'il y a environ une décennie on exigeait des capteurs possédant toutes les qualités (sélectivité, large gamme de mesure, temps de réponse très rapide, robustesse, etc.), on tend aujourd'hui à concevoir des capteurs dont les performances sont adaptées aux utilisations. Pour améliorer la sélectivité, la recherche de nouveaux matériaux à reconnaissance ionique ou moléculaire [8-9] et la réalisation de systèmes multicapteurs sont des tendances qui s'affirment. La **chimiométrie**, par exemple avec des traitements par des « réseaux neuroniques », et les systèmes de nez ou de langues électroniques [9, 18] sont de bons exemples de la démarche anthropomorphique dans ce domaine. Dans ce cadre, il devient important de disposer d'un maximum de capteurs possédant des caractéristiques, notamment de sélectivité, différentes mais fiables. De tels systèmes s'accompagnent d'une gestion des informations et si, dans la première partie [1], il a été montré qu'on ne pouvait pas concevoir une intelligence dans un système non pourvu de capteurs, on peut aussi se demander s'il ne devient pas incontournable de concevoir des capteurs pourvus d'une intelligence. La boucle est donc bouclée.



## Références

- [1] Fabry P., Concepts de base sur les capteurs électrochimiques. I - Les dispositifs faradiques, *L'Act. Chim.*, **2004**, 279, p. 34.
- [2] Girault H.H., *Électrochimie physique et analytique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, **2001**.
- [3] Devilliers D., Mahé E., Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques, *L'Act. Chim.*, janv. **2003**, p. 31.
- [4] Barral G., Diard J.-P., Le Gorrec B., Lu Dac Tri, Montella C., Impédances de cellules de conductivité. I - Détermination des plages de fréquence de mesure de la conductivité, *J. Appl. Electrochem.*, **1985**, 15, p. 913.
- [5] Oehme F., Liquid electrolyte sensors: Potentiometry, amperometry and conductometry, *Sensors a comprehensive Survey, Part I of Chemical and Biochemical Sensors*, vol. 2, VCH, Weinheim, **1991**, p. 239.
- [6] Le Maréchal J.-F., Étudiants chimistes après la réforme, *L'Act. Chim.*, fév. **2004**, 272, p. 34.
- [7] Bernard M., Busnot F., *Usuel de chimie générale et minérale*, Dunod, Paris, **1996**.
- [8] Jaffrezic-Renaud N., Pijolat C., Pauly A., Brunet J., Varenne C., Bouvet M., Fabry P., Les matériaux pour capteurs chimiques, *L'Act. Chim.*, mars **2002**, p. 157.
- [9] *Microcapteurs chimiques et biologiques*, P. Fabry, J. Fouletier (eds), Hermès, Paris, **2003**.
- [10] Kleitz M., Siebert E., Fabry P., Fouletier J., Solid state electrochemical sensors, *Sensors a comprehensive Survey, Part I of Chemical and Biochemical Sensors*, vol. 2, VCH, Weinheim, **1991**, p. 341.
- [11] Fouletier J., Bonnat M., Le Bot J., Adamowicz S., Calibration of a highly sensitive oxygen analyzer for biological applications using an oxygen pump, *Sensors and Actuators B*, **1997**, 45, p. 155.
- [12] Gopel W., Reinhardt G., Rosch M., Trends in development of solid state amperometric and potentiometric high temperature sensors, *Solid State Ionics*, **2000**, 136-137, p. 519.
- [13] Bouchet R., Siebert E., Vitter G., Polybenzimidazole based hydrogen sensors. I - Mechanism of response with an E-TEK gas diffusion electrode, *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, 147, p. 3125.
- [14] Morf W.E., *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membranes Transport*, Elsevier, **1981**.
- [15] Edmonds T.E., *Chemical Sensors*, Blakie, Glasgow, **1987**.
- [16] Cretin M., Khireddine H., Fabry P., NASICON structure for ion recognition, *Sensors and Actuators B*, **1997**, 43, p. 224.
- [17] Vetter K.J., *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, **1967**.
- [18] Mielle P., Electronic noses: Toward the objective instrumental characterization of food aroma, *Trend in Food Tech.*, **1996**, 7, p. 432.



**Pierre Fabry**

est professeur à l'Université Joseph Fourier (Grenoble 1)\*.

\* Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI), UMR CNRS-INPG-UJF 5631,

ENSEEG, BP 75, 38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex.

Tél. : 04 76 82 65 66. Fax : 04 76 82 67 77.

Courriel : Pierre.Fabry@lepmi.inpg.fr

Le concept de solution molaire (ou celui d'équivalente) à dilution infinie est extrêmement troublant au niveau pédagogique. On le retrouve aussi en thermodynamique. Ce raccourci de langage signifie en réalité que la grandeur définie (par exemple la conductivité) pour l'espèce considérée ne prend pas en compte les diverses interactions, comme si la solution était infiniment diluée. Ce n'est donc qu'une vue de l'esprit lorsqu'il s'agit d'une solution à concentration molaire. Voilà un paradoxe de langage qui ne manque pas de sel.