

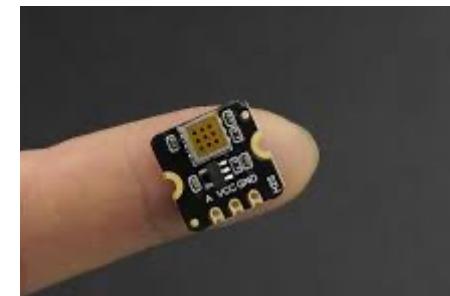
Chapitre 10 - Capteurs chimiques

Partie 1 : Capteurs thermiques

Partie 2 : Capteurs résistifs à semi-conducteurs

Partie 3 : Capteurs potentiométriques

Partie 4 : Capteurs ampérométriques



Pourquoi mesurer molécules dans un gaz ?

- Le secteur automobile, industriel et aérospatial, pour détecter NO_x , O_2 , NH_3 , SO_2 , O_3 , les hydrocarbures, ou le CO_2
- Les industries alimentaires, où les capteurs de gaz sont utilisés pour le contrôle des processus de fermentation, contrôle qualités
- Logement: détecter CO_2 , l'humidité et des gaz combustibles.
- Le secteur médical, O_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 , VOC...
- Le secteur de la sécurité, détecter des traces d'explosifs.

Pourquoi mesurer molécules dans un liquide

- Le secteur biomédical: glucose, lactate, cétones, protéines, électrolytes, histamines, marqueurs de tumeurs...
- Agriculture: pesticides, qualité eau et sol.

Principes généraux

Capteur chimique = mesure de concentration de molécules dans un gaz ou dans un liquide

Principales modalités de mesure:

Physico-chimiques:

- Calorimétrie, réactions catalytiques
- Propriétés physiques (spectrométrie optique, masse,...)
- Adsorption de surface

Oxydo-réduction:

- Potentiométrie
- Voltamétrie (ampérométrie)

Affinité: (bio-capteurs)

- Liaison ligands – molécule
- Capture d'anticorps
- ...

Rappel de notions de base

Nombre d'Avogadro = 6.022×10^{23}

Mole (mol): quantité de substance égale à 6.022×10^{23} (nombre d'Avogadro) molécules

Masse molaire (g/mol): masse en grammes d'une mole de substance

Conversion entre moles et masse:

- Oxygène , masse atomique de 16 amu (atomic mass unit) : 1 mole d'oxygène a une masse de 16 g
- H_2O , masse atomique de $2 \times 1.008 + 16 = 18.016$ amu: 1 mole d'eau a une masse de 18.016 g

Concentrations: ppm = parts par 10^6 ppb = parts par 10^9

Rappel de notions de base

pH (définition simplifiée): log de concentration de H⁺ [mol par litre]

$$pH = -\log[H^+]$$

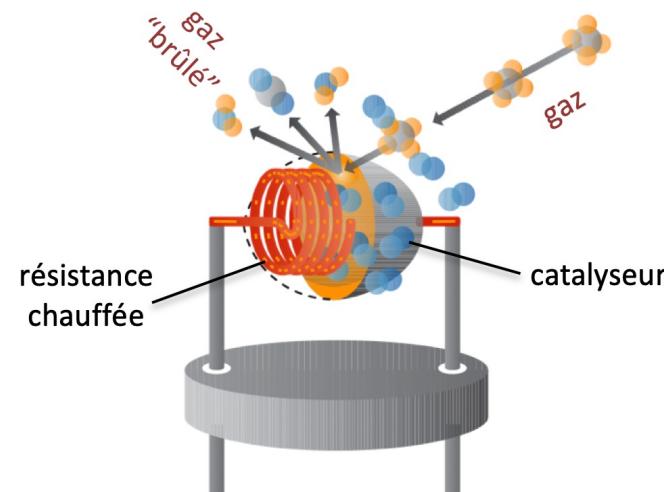
Gram-équivalent (g-eq)

masse d'une substance qui va réagir avec 1 mole de H⁺ (dans une réaction acide/base) ou avec une mole d'électrons (dans une réaction redox)

Plus généralement: g-eq = Masse molaire / Valence

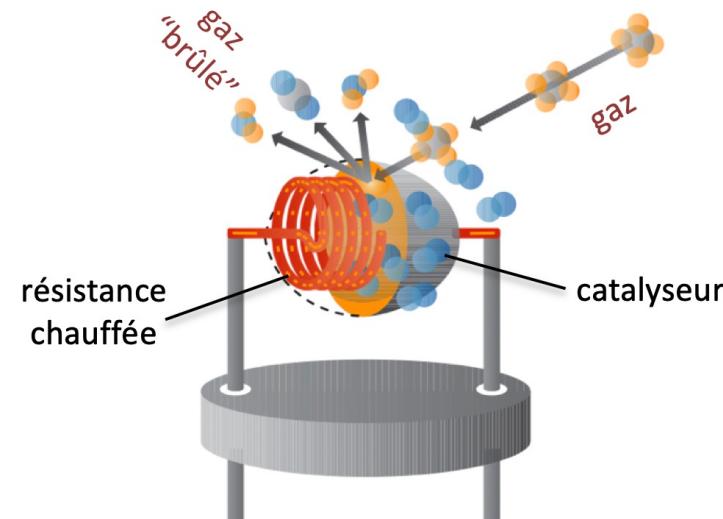
Chapitre 10 - Capteurs chimiques

Partie 1 : Capteurs (chimiques) thermiques



10.1.1 Capteurs de gaz catalytiques (Pellistors)

- Pour mesurer la **concentration C_0 des gaz inflammables** (sous la limite LEL, voir prochain slide)
- Mesure la chaleur générée dans une réaction catalytique (enthalpie ΔH de réaction J/mole) à la surface d'une résistance chauffée ($\sim 400^\circ\text{C}$), souvent enrobée d'un élément catalytique pour augmenter la réaction.
- La chaleur provoque un changement de température du capteur, qui est mesuré par une variation de résistance. $R = R_0(1 + \alpha_R \Delta T)$. Cette augmentation de résistance est proportionnelle à C_0



LEL & UEL (dans l'air)



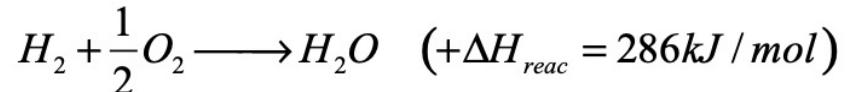
- LEL : “Lower Explosive Limit” comprise entre typ. 0 et 5% du volume de gaz dans l’air: → concentration limite avant explosion. *Trop pauvre pour bruler*
- UEL : “Upper Explosive Limit” Limite au-delà de laquelle il n'y a plus de danger d'explosion. *Trop riche pour bruler*
- Alarme à 10% et 40% de LEL

Gas / Vapor	LEL	UEL
Acetone	2.2	13
Ammonia	15	33.6
Butane	1.8	8.4
Ethane	3	12.5
Methane	5	15
Hydrogen	4	75
Propane	2.1	9.5
Toluene	1.1	7.1

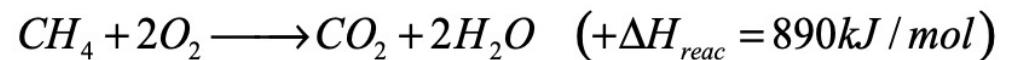
Principe des capteurs catalytiques

Exemples de réactions:

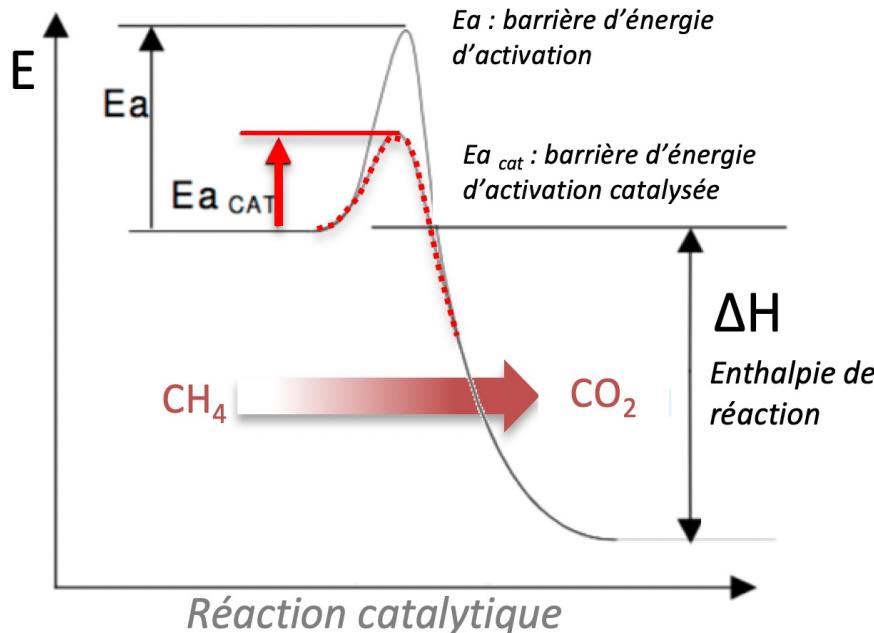
Hydrogène: (oxydation)



Méthane: (oxydation)



Autres gaz possibles: butane, propane, éthane, CO, benzène,



Rôle du **catalyseur**:

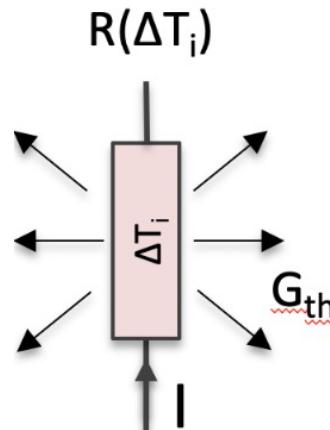
- Réduit la hauteur de la barrière d'énergie d'activation E_A

Rôle du **chauffage**:

- Donne l'énergie aux molécules pour passer barrière d'activation
 $\Delta E = k_B T$

Modélisation capteur gaz catalytique

Pour un courant I , le filament (une résistance avec $R = R_0(1 + \alpha_R \Delta T)$) atteint, sans réaction chimique à sa surface, un échauffement ΔT_i par rapport à la température ambiante :



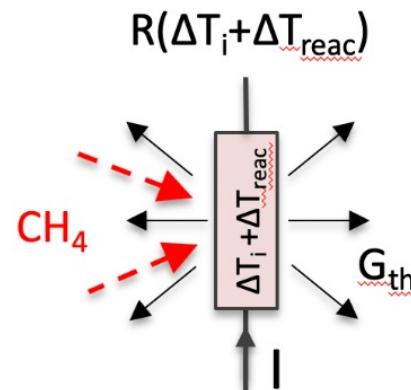
$$P_{in} = R_0 (1 + \alpha_R \Delta T_i) \cdot I^2 = G_{th} \Delta T_i$$

$$\Rightarrow \Delta T_i = \frac{R_0 I^2}{(G_{th} - \alpha_R R_0 I^2)}$$

Sans réaction chimique

G_{th} : conductance thermique entre le capteur et son environnement (pertes)
 α_R : Coefficient thermique de la résistance R

La **réaction** chimique sur le capteur provoque un **flux de chaleur** supplémentaire \dot{Q}_{reac}



$$\Delta T_{reac} = \frac{\dot{Q}_{reac}}{G_{th}}$$

$$P_{in} + \dot{Q}_{reac} = G_{th} \cdot (\Delta T_i + \Delta T_{reac})$$

Modélisation capteur gaz catalytique

Le flux de chaleur qui dépend de i) **l'enthalpie ΔH** de réaction, ii) du **taux de la réaction** à la surface et iii) de la **concentration** de la molécule de gaz.

$$\dot{Q}_{reac} = \Delta H_{reac} \cdot \gamma \cdot C_0 \quad [J/s = W]$$

H_{reac} : **enthalpie de réaction**, chaleur produite/absorbée (J/mol)

C_0 : **concentration** du gaz (mol/m^3)

γ : taux de réaction à la surface (m^3/s)
(dépend de : ΔE_A , catalyseur, température, diffusion et convection)

$$\Delta T_{reac} = \frac{\dot{Q}_{reac}}{G_{th}} = \frac{\Delta H_{reac} \gamma}{G_{th}} \cdot C_0$$

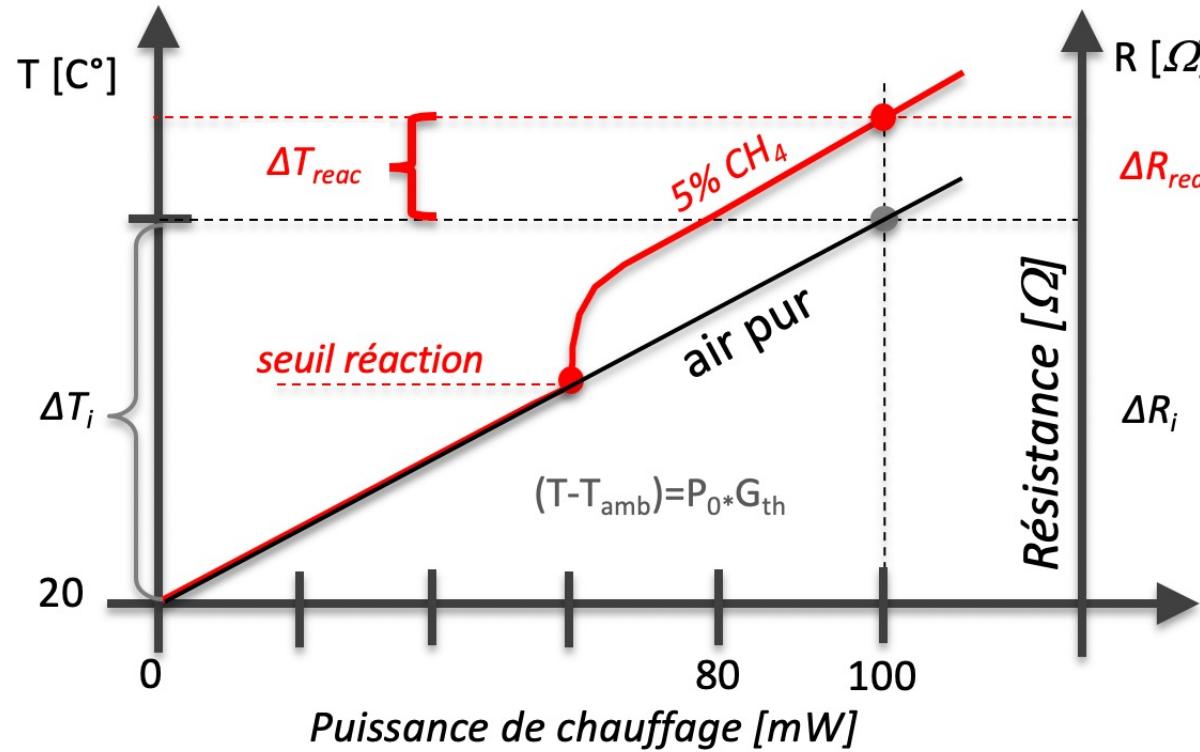
$$\frac{\Delta R_{reac}}{R_0} = \alpha_R \cdot \Delta T_{reac} = \alpha_R \cdot \frac{\Delta H_{reac} \gamma}{G_{th}} \cdot C_0$$

Rappel: α_R est coefficient thermique de la résistance $\frac{\Delta R}{R} = \alpha_R (T - T_0)$

Modélisation capteur gaz catalytique

Fonctionnement:

- une puissance de chauffage minimale est nécessaire pour atteindre le **seuil de réaction**
- Juste au-dessus du seuil, le taux de réaction dépend de la température
- Après, la réaction est **limitée par la diffusion** de nouvelles molécules de gaz sur la surface
→ c'est le mode de fonctionnement du capteur

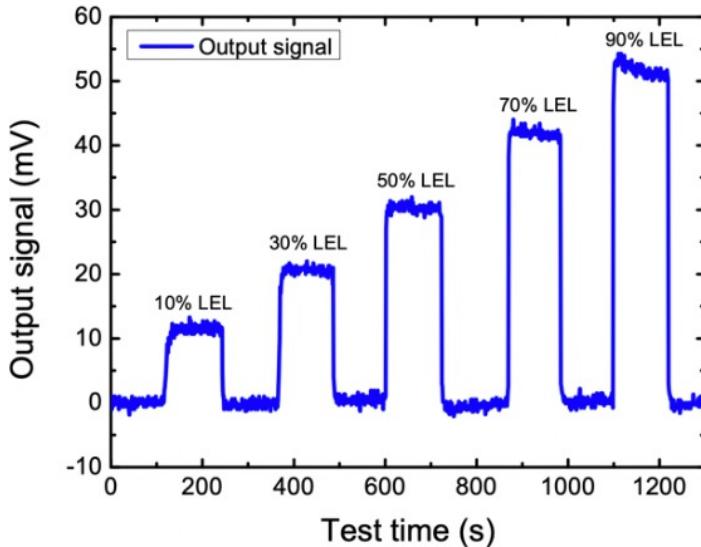


$$\frac{\Delta R_{reac}}{R_0} = \alpha_R \cdot \Delta T_{reac} = \alpha_R \cdot \frac{\Delta H_{reac} \gamma}{G_{th}} \cdot C_0$$

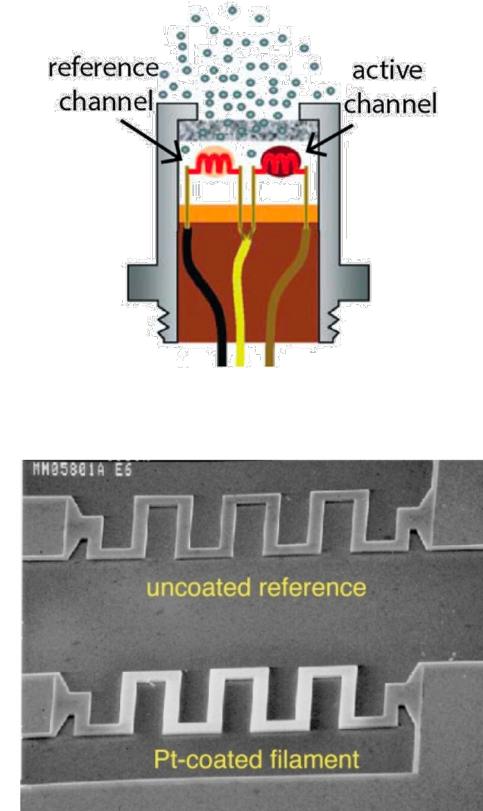
α_R est coefficient thermique de la résistance

Circuit de mesure

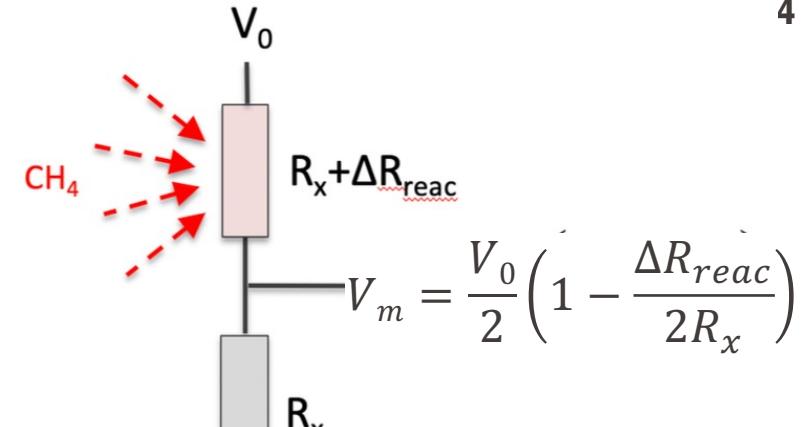
Le circuit de mesure consiste généralement en un diviseur de tension dans lequel le capteur est placé avec un autre capteur qui ne contient pas d'élément catalytique.



Temps de réponse: quelques secondes



<https://pubs.rsc.org/en/content/article/html/2003/an/b208563c>



$$V_m = \frac{V_0}{2} \left(1 - \frac{\Delta R_{reac}}{2R_x} \right)$$

$$\Delta V_m = \frac{V_0}{4} \cdot \alpha_R \cdot \frac{\Delta H_{reac} \gamma}{G_{th}} \cdot C_0$$

$$\Delta V_m \sim \alpha_R * C_0 * \Delta H_{reac} * \frac{\gamma}{G_{th}}$$

$$C_0 \sim \frac{\Delta V_m G_{th}}{\alpha_R \gamma \Delta H_{reac}}$$



An Amphenol Company



Miniature MEMS Catalytic Combustible Gas Sensor
Is heated to 400 - 500 °C

- The MP7227-DA MEMS pellistor for methane detection is a poison-resistant device in a certified flameproof enclosure.
- The sensor has low power consumption when used in pulse mode operation, which makes this sensor a good choice for battery operated devices

https://sgxsensortech.com/uploads/f_note/DS-0312-MP7227-R.pdf

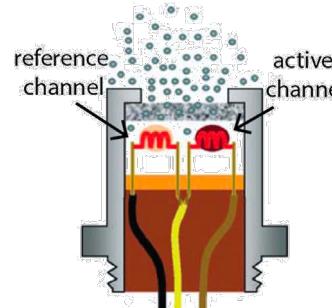
Minimum sensitivity <i>(measured with 1% methane at 3.0 ± 0.1V)</i>	8 mV/% methane
Zero offset range in clean air	-30mV ± 20 mV
Response Time (T₉₀) <i>(See Note 2)</i>	< 12 sec
Maximum gas concentration <i>(see note 3)</i>	5% methane in air
Long Term Zero drift <i>(see note 4)</i>	< 1.0 mV / month
Long Term Sensitivity drift <i>(see note 5)</i>	< 0.6 mV / month
DC supply to detectors	+2.9 to +3.1V;
Typical power	37.0 to 41.0 mA (<96mA at power on)
Mode of Operation	Continuous or pulsed ⁽¹⁾

Limitations capteur gaz catalytique

Pas sélectif !

Pour améliorer la sélectivité:

- Ajustement de la température de fonctionnement
- Choix du catalyseur
- Filtre (par ex. charbon actif)



Dépend de la température

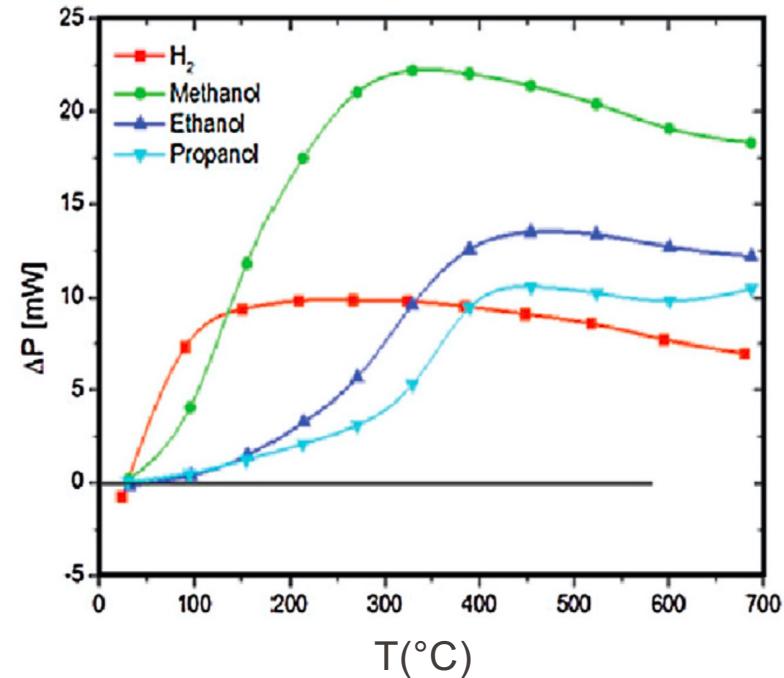
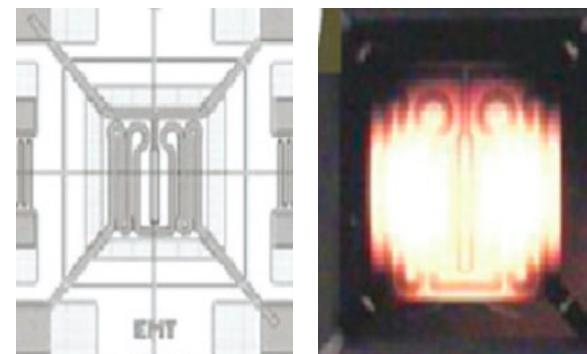
- Compensation avec un capteur de référence sans catalyseur

Dérive

- Sensible aux contaminants organiques (poisoning)

Consommation électrique

- Capteurs MEMS et membranes fines



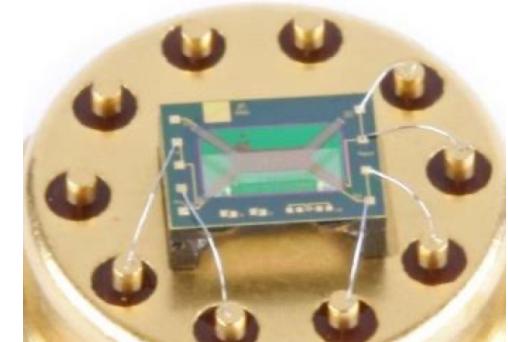
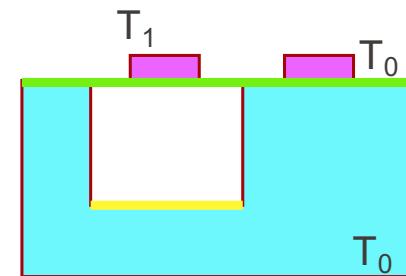
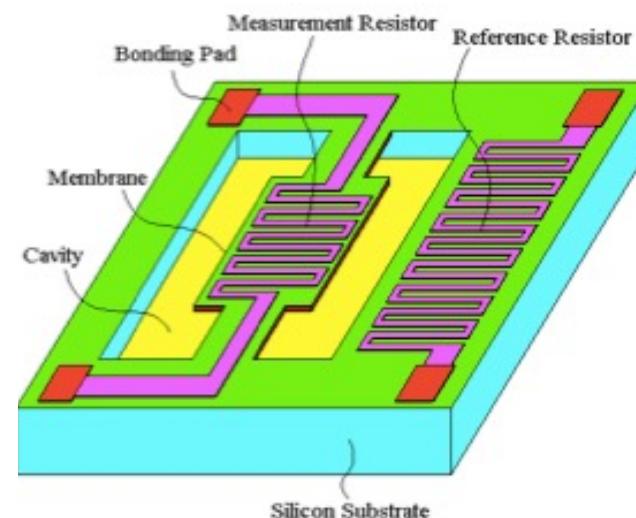
<https://en.wikipedia.org/wiki/Pellistor#/media/File:Gas-Sensor.jpg>

10.1.2 Capteurs de gaz à conductivité thermique

Principe: La **conductivité thermique** d'un fil dans un gaz dépend de la **composition** du gaz.

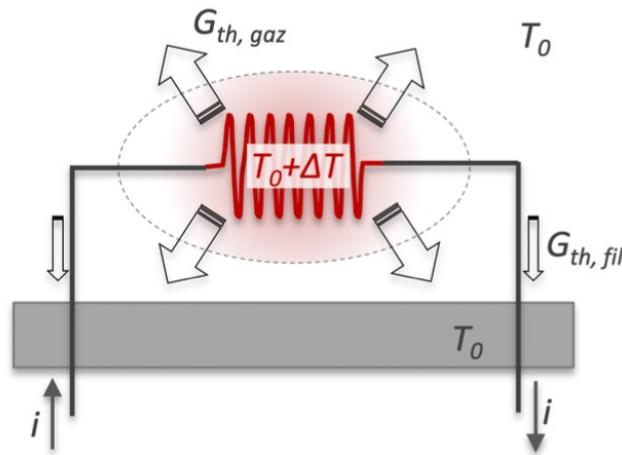
Pour une résistance suspendue, on mesure la **dissipation thermique** par conduction vers le gaz afin de déterminer la conduction thermique et ainsi la composition (ou changement) du gaz.

Gas	Thermal conductivity, λ (W/m.K)
Carbon monoxide	0.0184
Butane	$\Delta = -30\%$ → 0.0185
Argon	0.0189
Carbon dioxide	$\Delta = -3\%$ → 0.0267
Ammoniac	0.0270
Air	0.0276
Nitrogen	0.0277
Oxygen	0.0283
Methane	0.0371
Neon	0.0516
Helium	$\Delta = +600\%$ → 0.158
Hydrogen	0.191



On optimise la géométrie pour que ΔT soit dominé par les pertes par conduction dans le gaz et pas dans les supports. alors $G_{th} \propto \lambda$

Modélisation: $\Delta R \rightarrow \Delta T \rightarrow \lambda_k$



- $G_{th,fil}$: conduction thermique le long des supports (que nous allons négliger)
- $G_{th,gaz} = cst. \lambda_k$: conduction thermique par le gaz

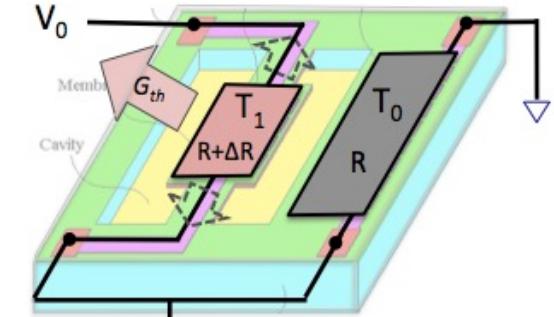
λ_k : conductivité thermique du gaz

$$V_m = \frac{V_0}{2} \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right)$$

$$V_m = \frac{V_0}{2} \left(1 + \alpha_R \frac{V_0^2}{2R} \frac{1}{G_{th}} \right)$$

$$G_{gaz} \propto \lambda_{gaz}$$

$$G_{th} = G_{gaz} + G_{struct}$$



$$V_m = \frac{V_0}{2} \left(1 + \frac{\Delta R}{R} \right) = \frac{V_0}{2} (1 + \alpha_R \cdot \Delta T)$$

$$P_{in} = \frac{V_0^2}{2R} \quad P_{out} = G_{th} \Delta T$$

$$\Delta T = \frac{V_0^2}{2R} \frac{1}{G_{th}} \quad \Delta R = \alpha_R \frac{V_0^2}{2R} \frac{1}{G_{th}}$$

$$\lambda_k \propto \frac{V_0^2 \alpha_R}{2R \left(V_m - \frac{V_0}{2} \right)}$$

Applications

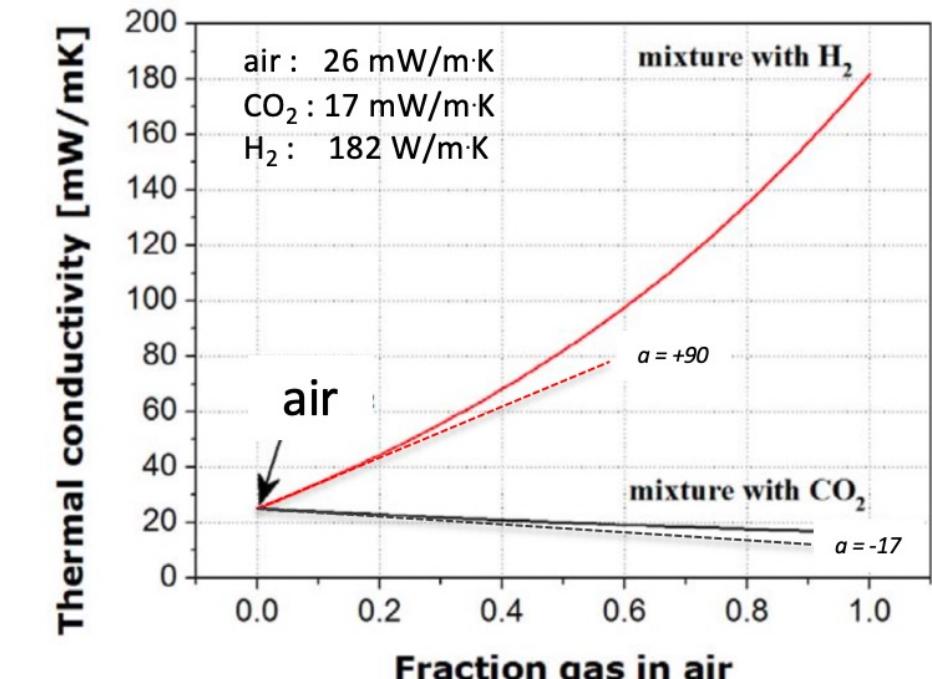
1. Fuites: H₂ et He très facile à détecter (soit He ou H₂ injecté pour détecter fuite, soit source de H₂)

2. Mesures de **mélanges binaires**

- Un des composants est connu (souvent: air)
- L'autre composant provient d'une fuite (par ex.: butane, méthane, hydrogène) ou d'une contamination (par ex.: CO₂ ou CO)
- Aucune spécificité!

La conductivité des mélange binaires de gaz ne dépend **pas linéairement** de la concentration.

La théorie est complexe et dépend de la nature des molécules. On peut approximer pour les **faibles concentrations** de gaz dans l'air:

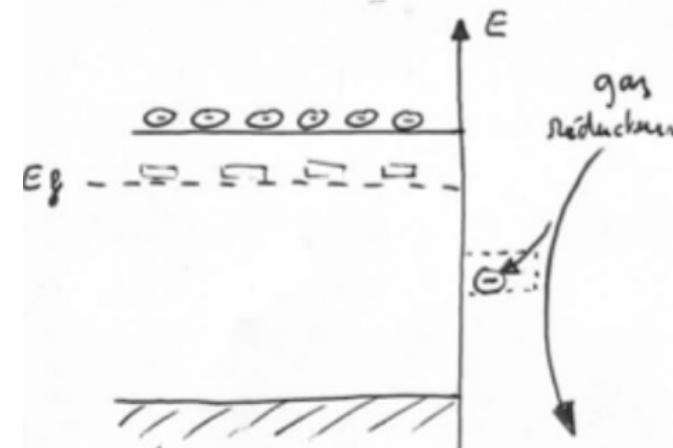
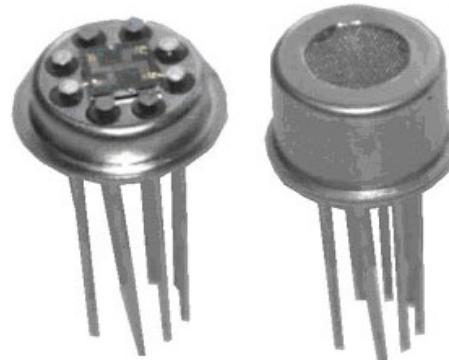


$$\lambda_k(C_{\text{gaz}}) = \lambda_{k,\text{air}}(1 + a \cdot C_{\text{gaz}})$$

C_{gaz} : fraction molaire du gaz dans l'air

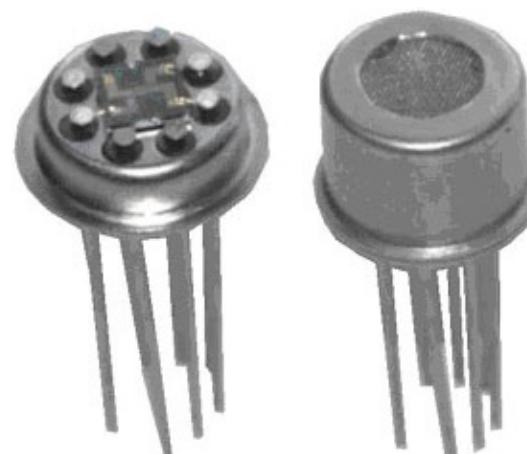
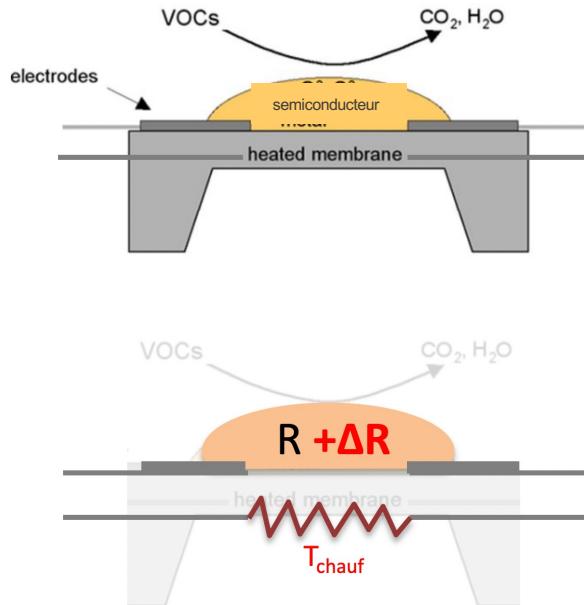
Chapitre 10 - Capteurs chimiques

Partie 2 : Capteurs résistifs à semi-conducteurs «chemiresistors»



Capteurs de gaz à semi conducteurs - oxydes métalliques

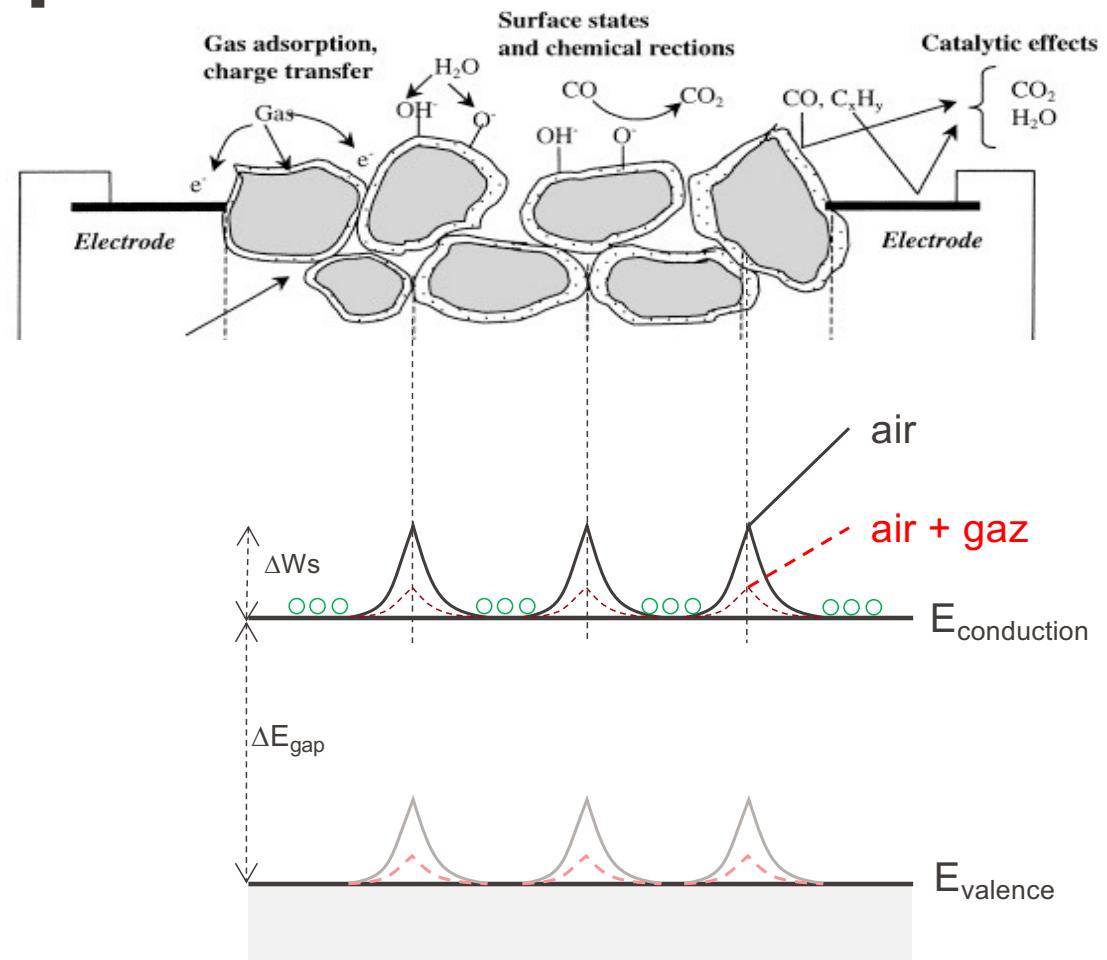
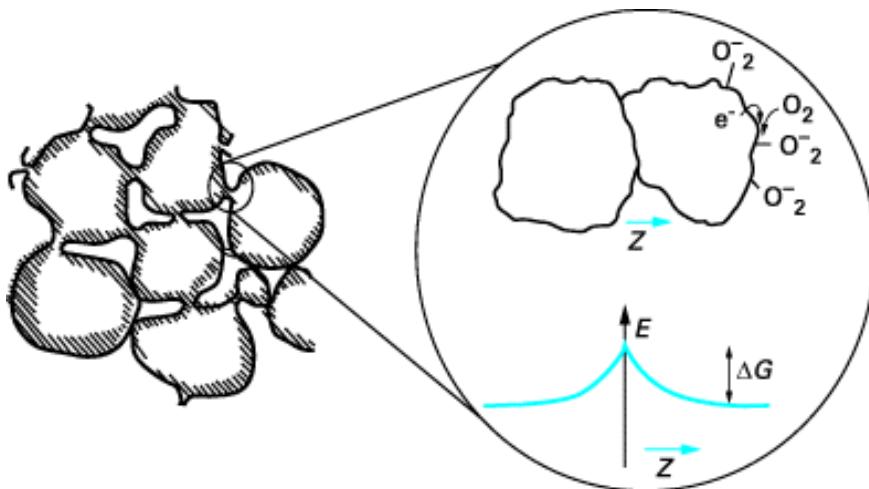
- On mesure les courant à travers d'un **agrégat de microparticules** semi-conductrices
le plus souvent: SnO, ZnO, Fe₂O₃, ZrO₂, TiO₂, WO₃
- La résistance électrique dépend du degré d'**oxydation aux interfaces** des particules
- La présence d'un gaz **oxydant** ou **réducteur** influence ainsi la résistance électrique
- Température de fonctionnement : entre 200°C et 400°C. Consomme $\sim 1\text{W}$



Principe physico-chimique

Dans un agrégat de microparticules de SnO_2 , la résistance électrique est dominée par les **barrières d'énergie aux joints de grains** (barrière de Schottky).

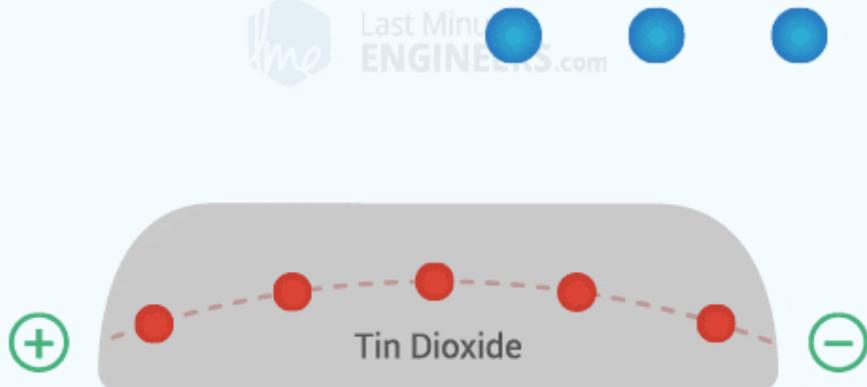
La présence d'un **gaz réducteur** module la hauteur de la **barrière énergétique** entre les joints de grain, et donc la conduction entre les grains de SnO_2 (ou TiO_2 , ZnO , In_2O_3 ...)



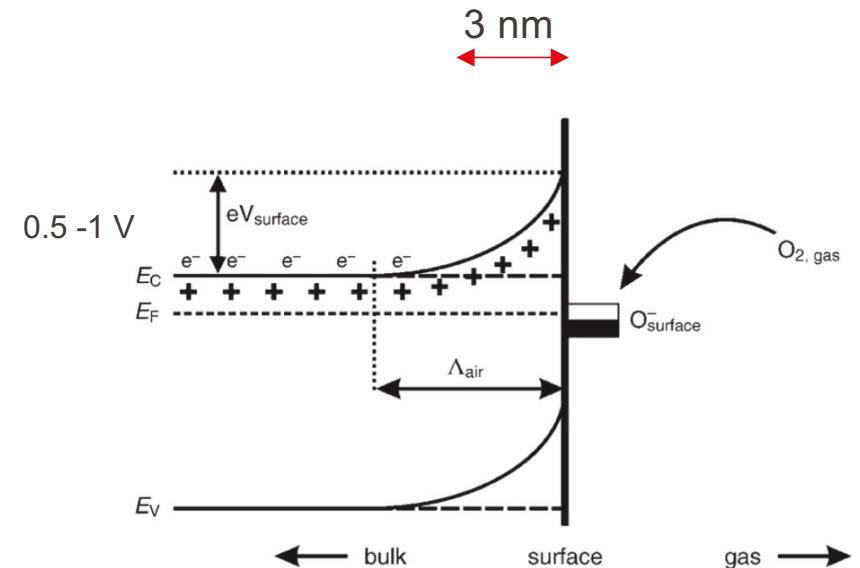
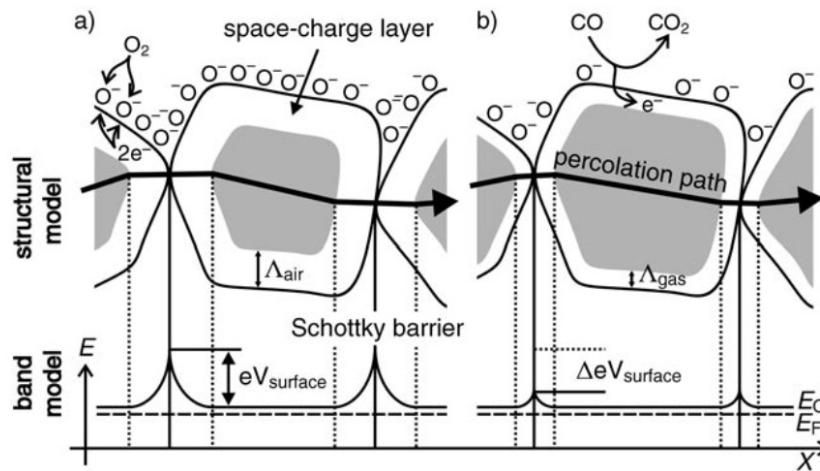
Clean Air



Last Minute
ENGINEERS.com

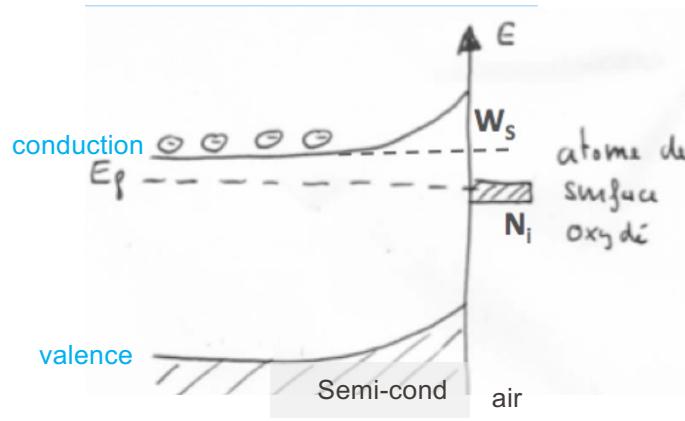


<https://lastminuteengineers.com/mq2-gas-senser-arduino-tutorial/>

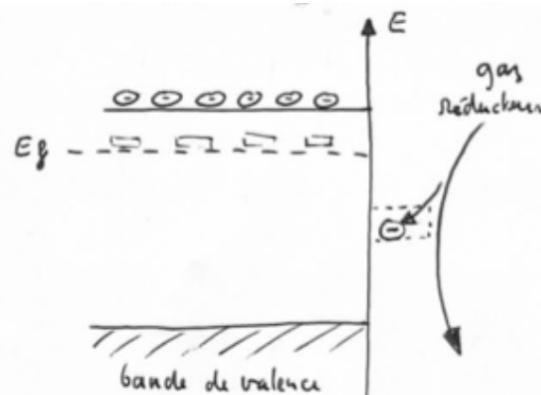


M. E. Franke et al, Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? *Small* **2**, 36–50 (2006).
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smll.200500261>

Principe physico-chimique



La charge (négative) de surface de l'oxyde crée une **charge d'espace positive** sous la surface et courbe les bandes (valence et conduction) contre le haut.



En présence d'un **gaz réducteur**, le niveau d'oxydation de la surface baisse, ainsi la courbure de la bande diminue (et la hauteur de la barrière d'énergie aussi).

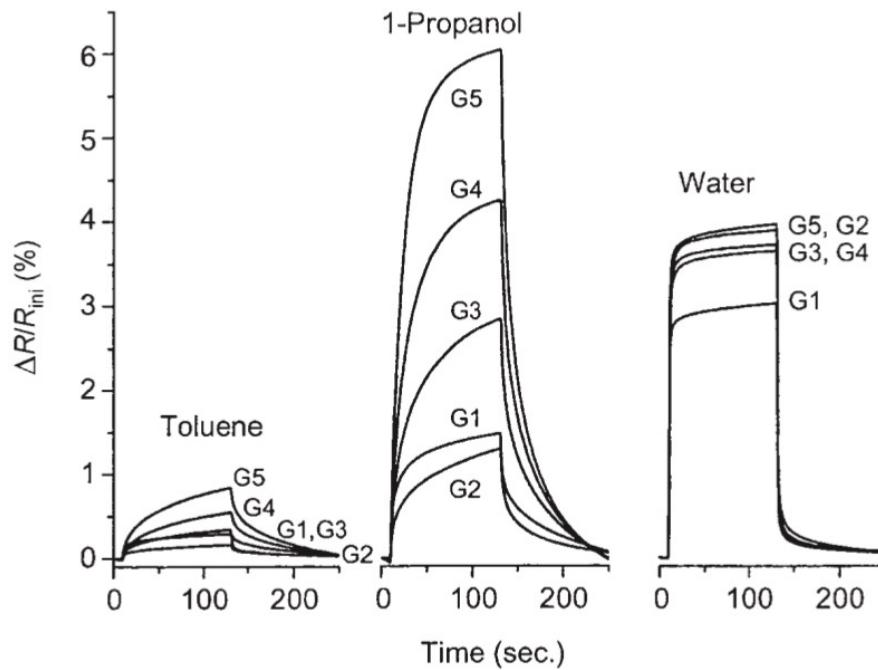
$$R \sim \exp\left(\frac{e V_{surface}}{k_B T}\right)$$

Modèle ultra simplifié

La résistance du capteur en fonction de la concentration de gaz peut être approximée par:

$$R_{capt} = A \cdot (C_0)^{-\alpha}$$

C_0 : concentration de gaz
 α : coefficient de sensibilité
 A : constante



Response to vapor of toluene, 1-propanol, and water (all at 5000 ppm)

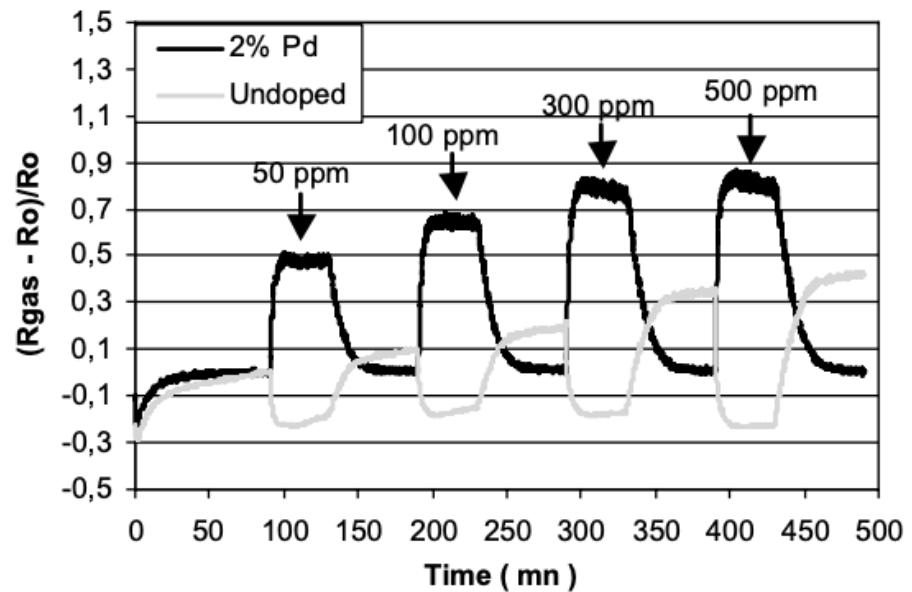


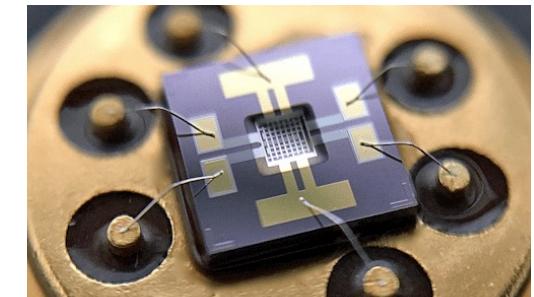
Fig. 5. Undoped and Pd-doped sensor responses under CO in dry air.
450°C

P. Ménini, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical* **103**, 111–114 (2004).

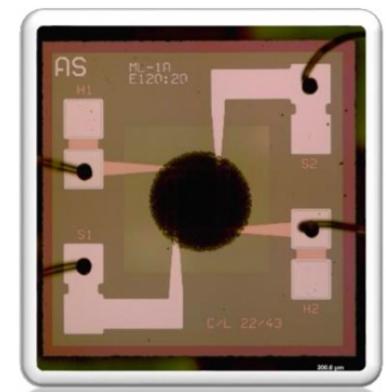
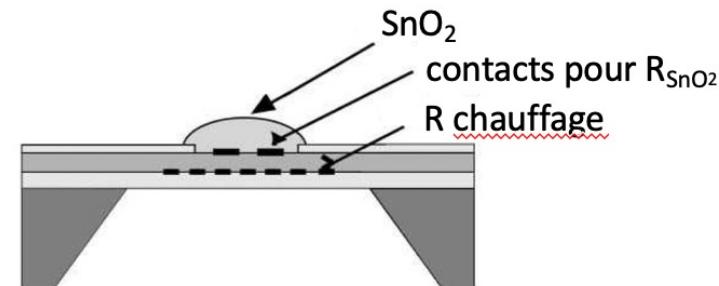
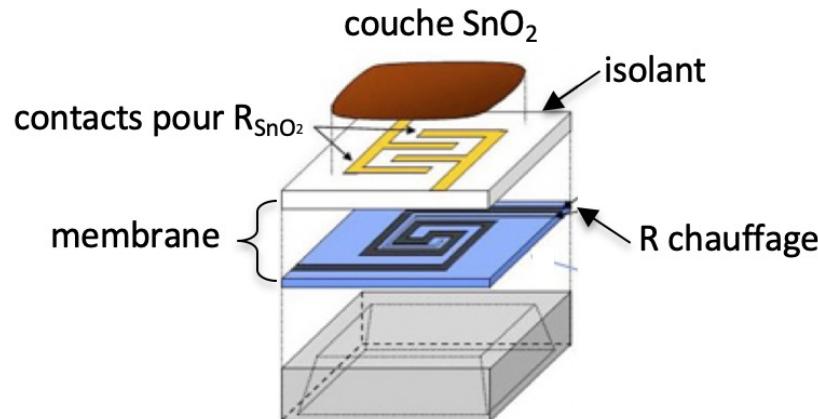
Capteurs de gaz à oxydes métalliques : construction

Le capteur contient deux éléments:

- 1) Deux ou quatre électrodes de contact pour mesurer la **résistance de la couche sensible** (particules semiconductrices)
- 2) Une électrode de **chauffage** sous la couche sensible (micro-hot-plate)

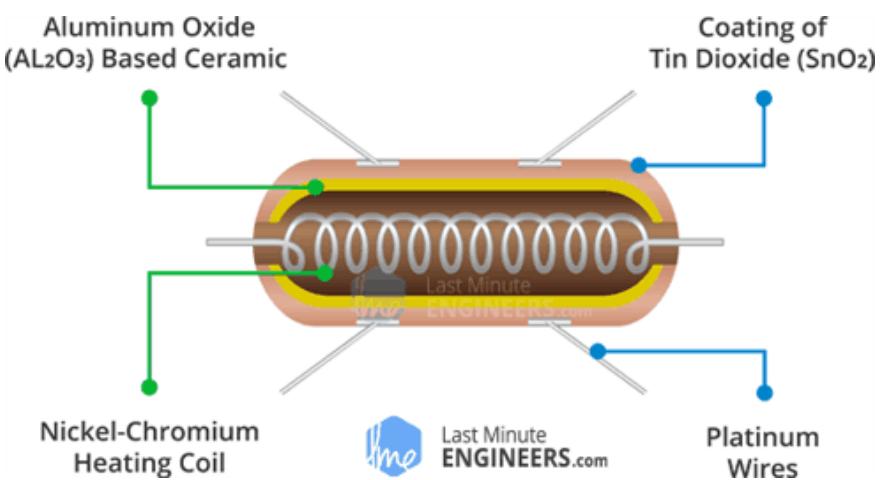
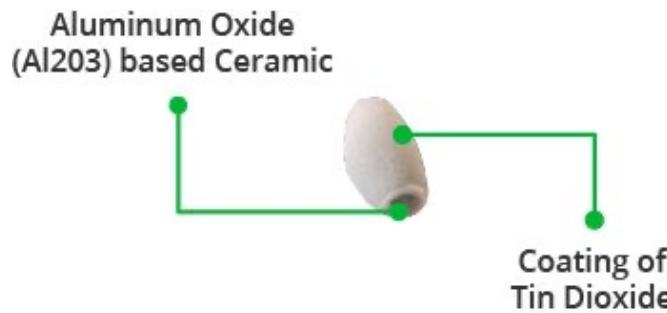
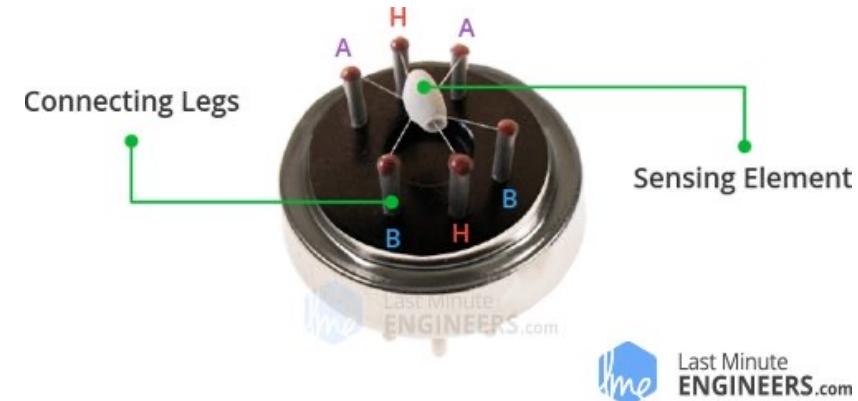


<https://www.fierceelectronics.com/components/metal-oxide-gas-sensing-material-and-mems-process>



Le capteur est placé sur une **membrane** ou sur plaque suspendue pour minimiser les pertes thermiques (= **diminuer la consommation électrique** du chauffage pour maintenir la température de fonctionnement)

MQ Series Gas Sensors



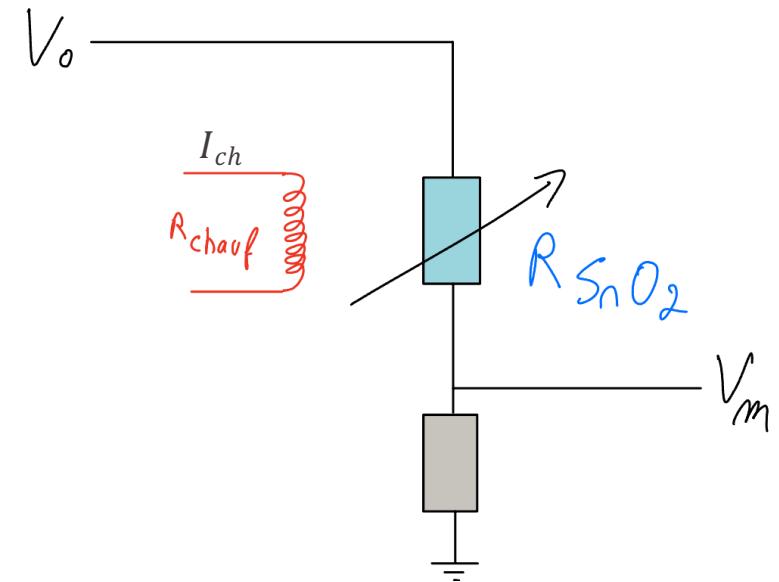
Circuit de mesure

Le capteur peut être considéré comme une résistance variable R_{capt}

Pour mesurer cette résistance, on fait un montage en **diviseur de tension** avec R_L (résistance de référence ou capteur identique à R_{capt} mais sans couche sensible)

On alimente la résistance de **chauffage R_c** séparément.

La couche SnO_2 doit être maintenue à une température élevée (env. 350 °C – 450°C) par le courant I_{ch}

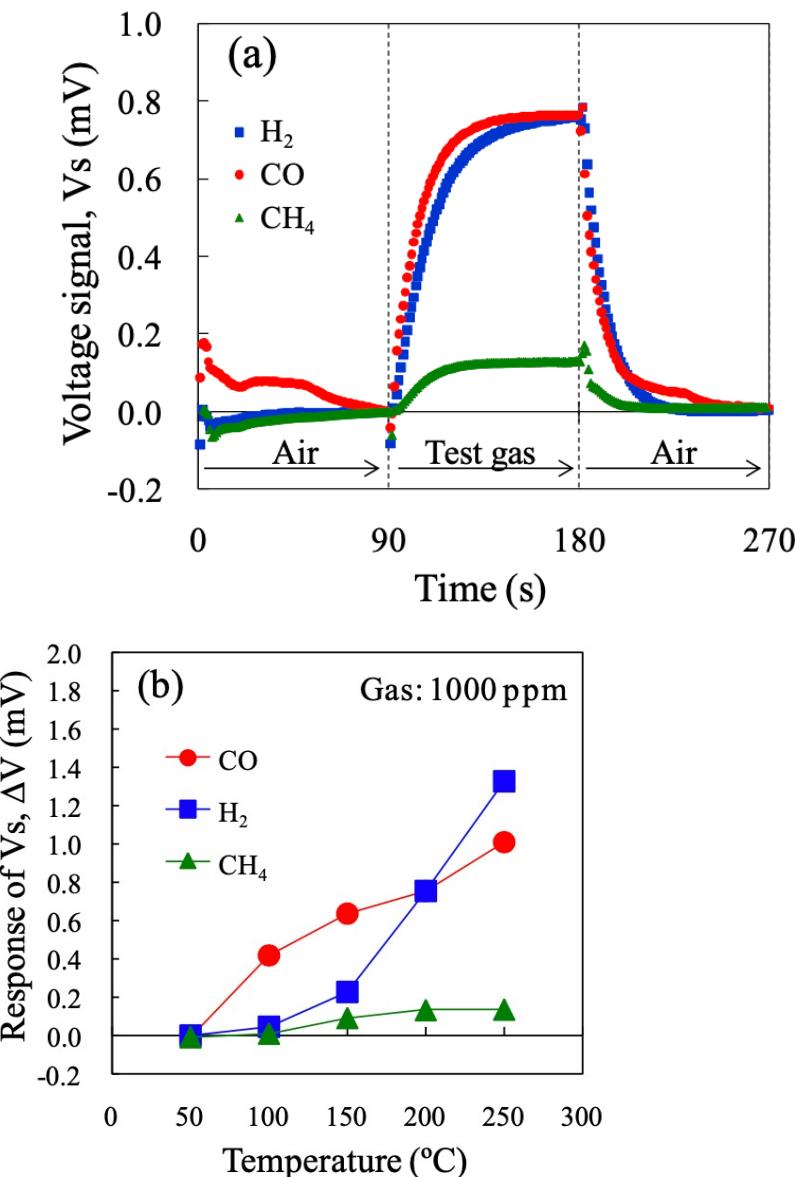
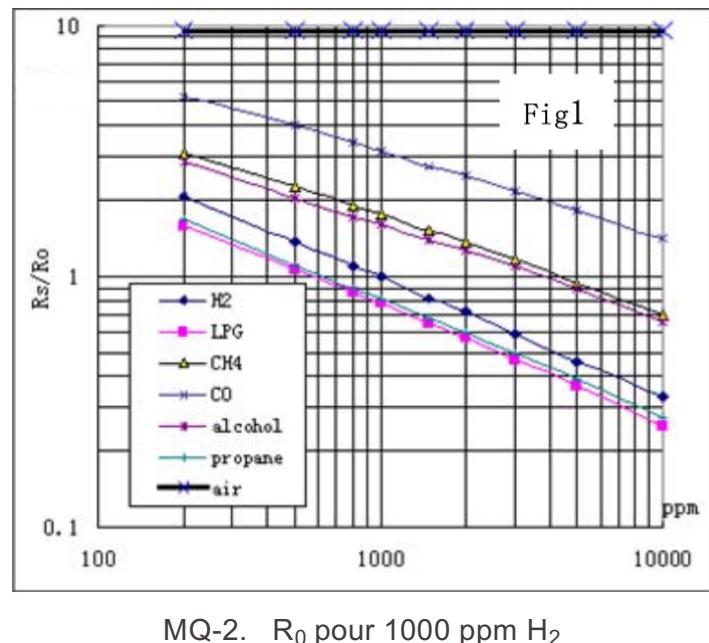


$$V_m = V_0 \left(\frac{R_L}{R_{capt} + R_L} \right)$$

Sensibilité et sélectivité

Ces capteurs sont peu sélectifs. La sensibilité dépend:

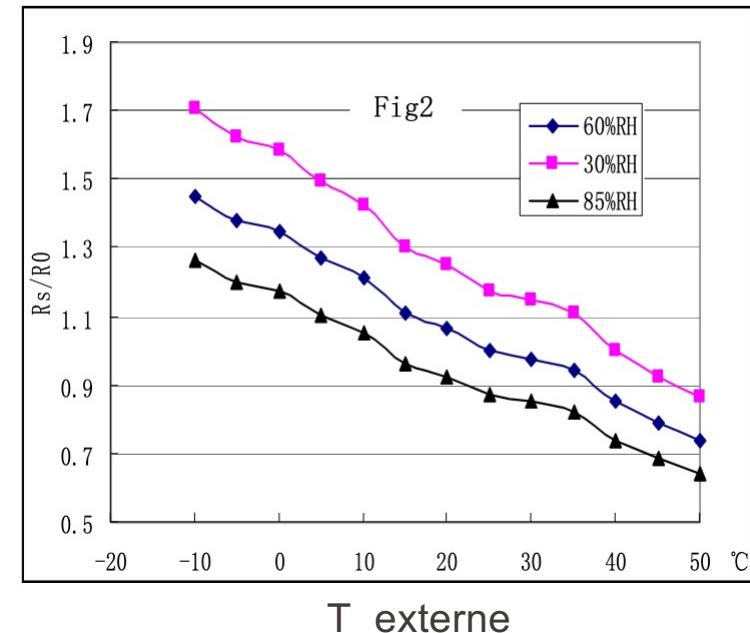
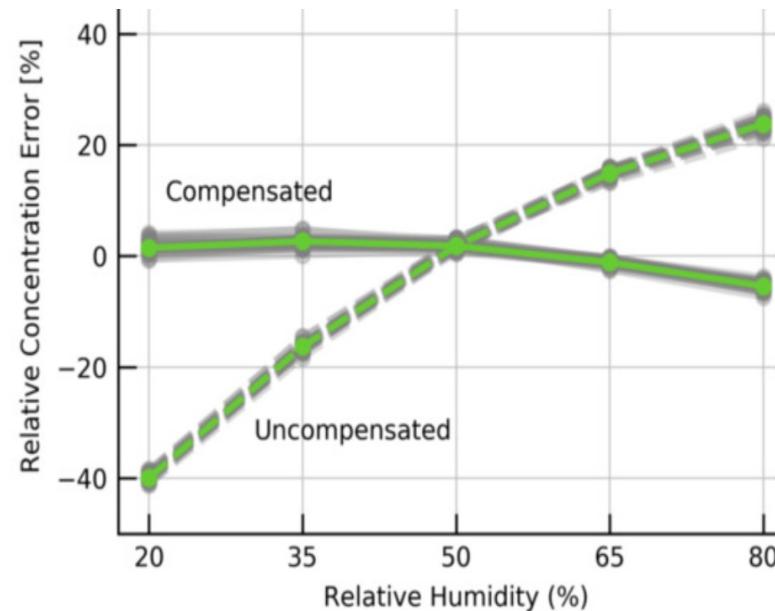
- de la nature du gaz
- de la nature du semiconducteur et des dopants
- de la **température** de fonctionnement !
- CO, toluène, benzène, éther, éthanol, propane: très sensible. 1 à 50 ppm



Compensation pour T & %RH

La sensibilité et la résistance intrinsèque du semiconducteur dépendent de la **température** de fonctionnement et de l'**humidité**.

Il est important de **compenser** la variation de température ambiante et d'ajouter un **capteur d'humidité**.



https://components101.com/sites/default/files/component_datasheet/MQ2%20Gas%20sensor.pdf

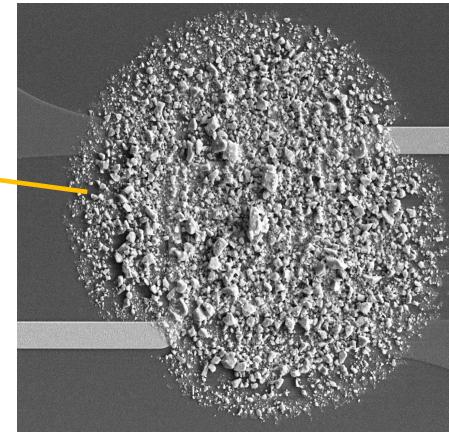
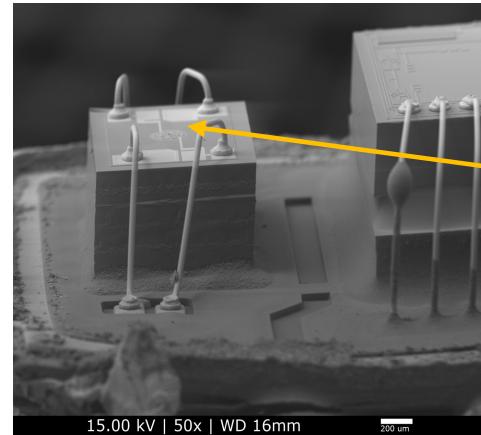
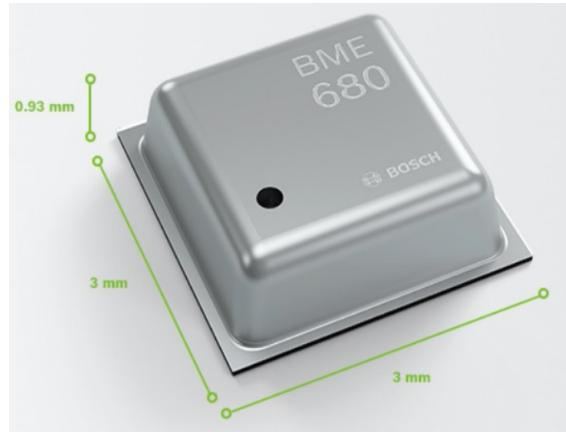
Application: qualité de l'air

Concentration totale de VOC (Composés Organiques Volatils) de: combustion, peintures, laques, décapants, produits de nettoyage, colles, adhésifs, alcool ...

Current consumption	2.1 µA at 1 Hz humidity and temperature 3.1 µA at 1 Hz pressure and temperature 3.7 µA at 1 Hz humidity, pressure and temperature 0.09–12 mA for p/h/T/gas depending on operation mode
---------------------	---

Bosch BME680 - capteur de :

- Gaz
- Pression
- Température
- Humidité
- $3 \times 3 \times 0.9 \text{ mm}^3$



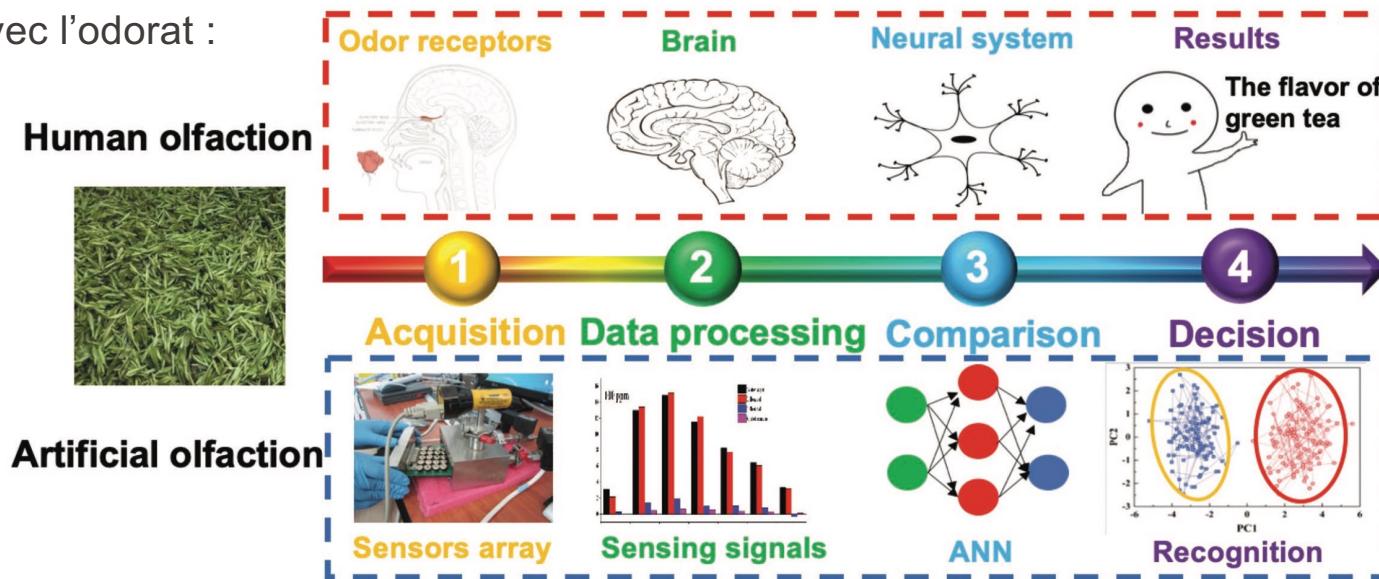
<https://www.bosch-sensortec.com/media/boschsensortec/downloads/datasheets/bst-bme680-ds001.pdf>

Chapitre 10 - partie 2

« Nez électronique »

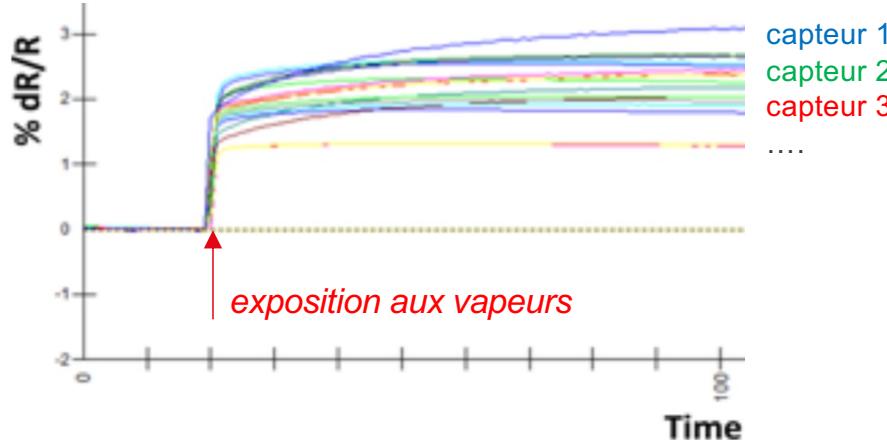
- Un « nez électronique » est constitué une **matrice de capteurs** qui vont individuellement répondre différemment à différentes vapeurs.
- Aucun des capteurs n'est **spécifique**, mais on mesure un « motif » de réponses de l'ensemble des capteurs pour identifier le gaz.

Analogie avec l'odorat :

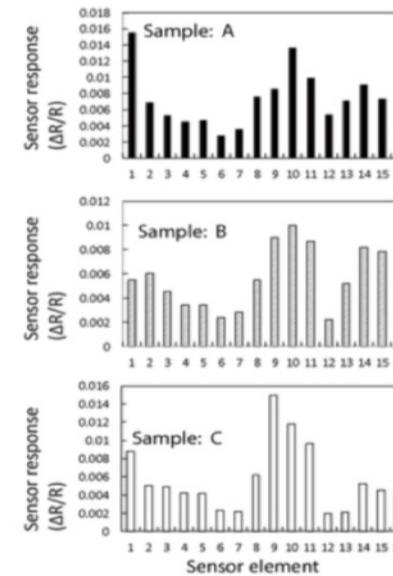


« Nez électronique »

Réponses individuelles:

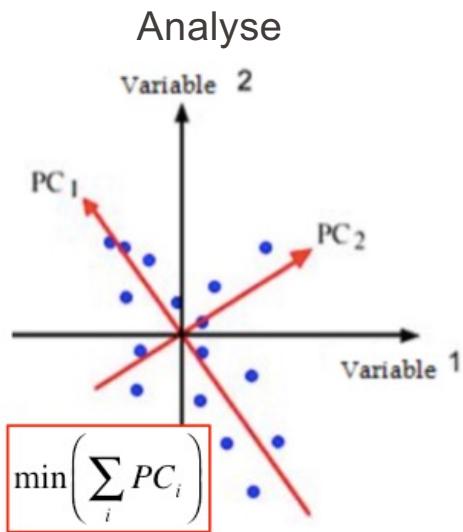


« Entrainement »

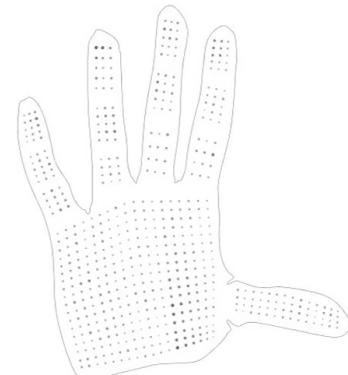
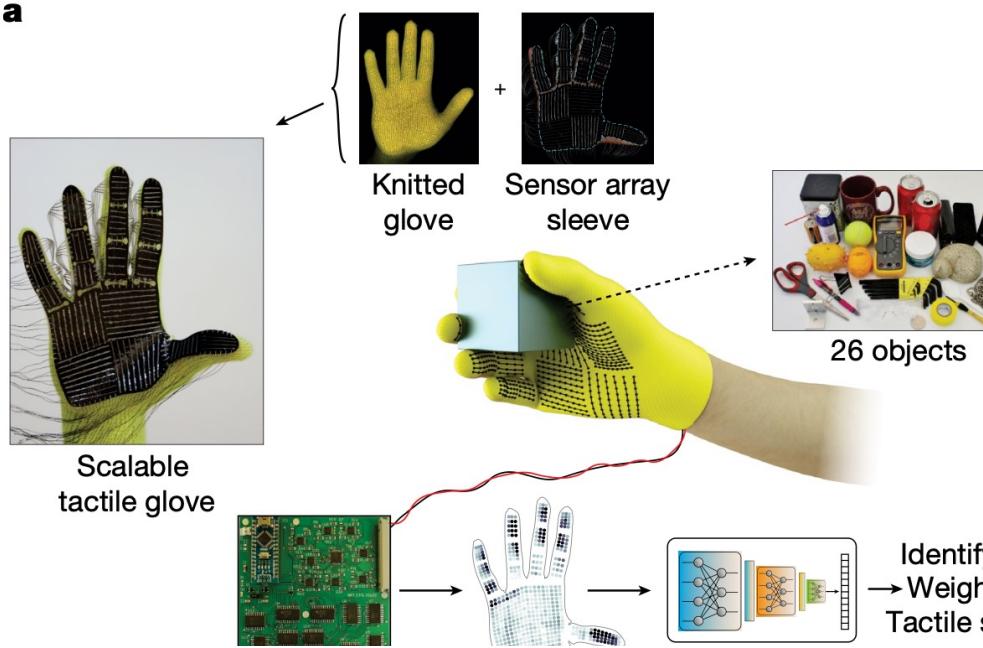
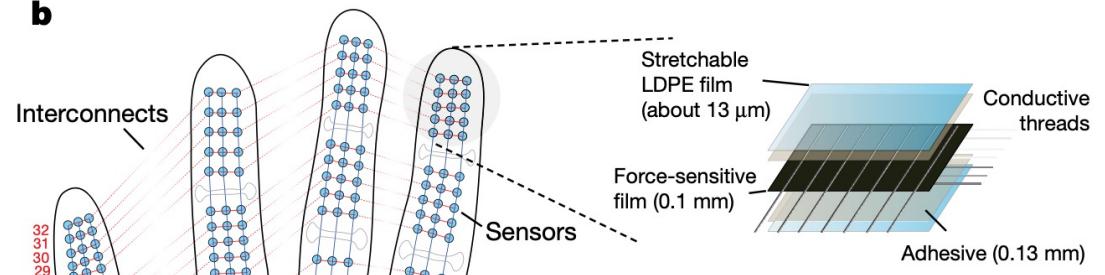
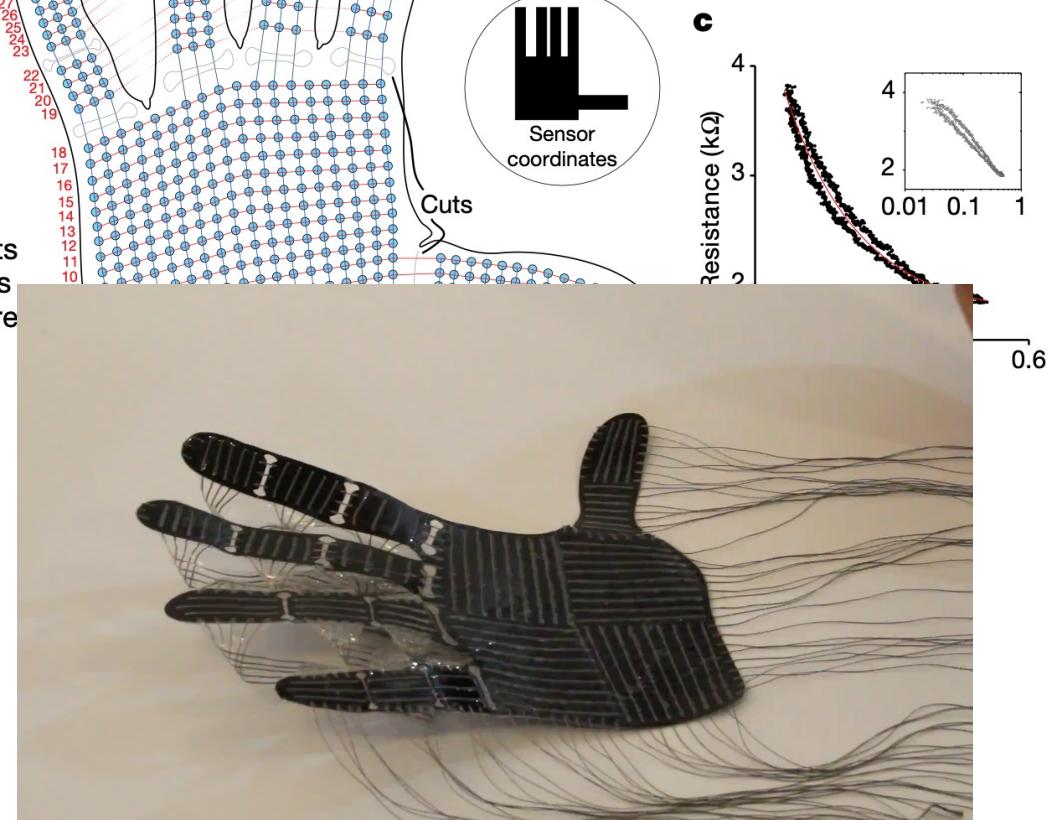


Limitations FONDAMENTALES :

- Le système doit être **calibré** avec toutes les vapeurs/gaz à analyser, dans toutes les gammes de concentration.
- On doit tout **recalibrer si une dérive est observée** (= à nouveau exposer à toutes les conditions)
- Conclusion personnelle : les capteurs semiconducteurs ne sont **pas adaptés** pour cette application



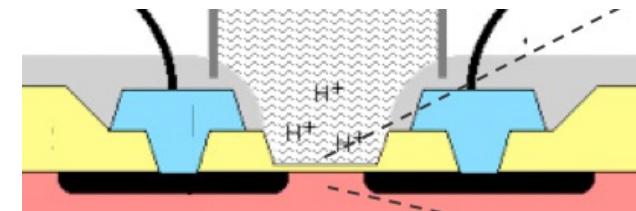
La méthode PCA (Principal Component Analysis) est souvent utilisée, mais ANN etc. aussi possible.

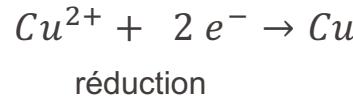
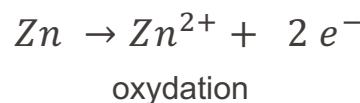
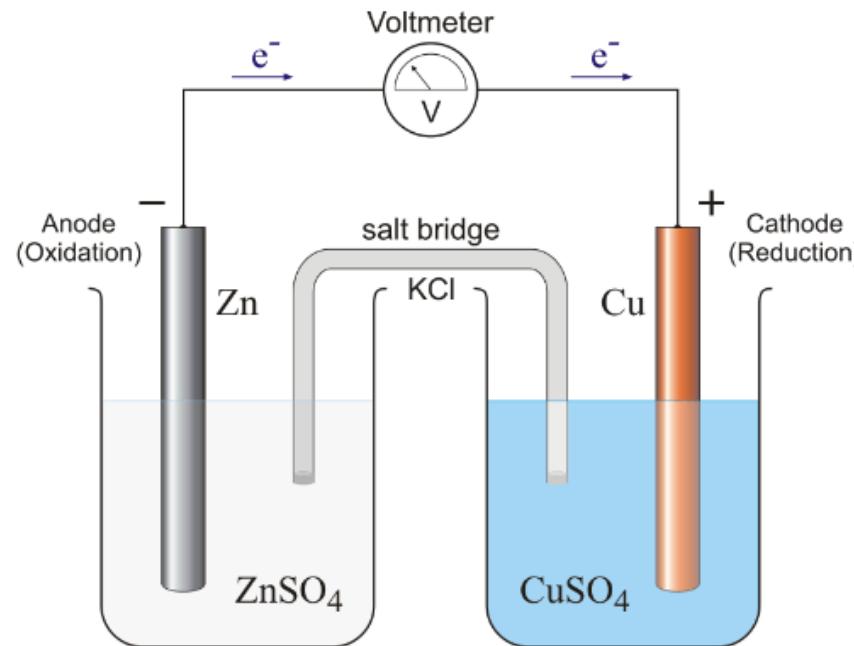
a**b****c**

Nature. 569, 698 (2019).

Chapitre 10 - Capteurs chimiques

Partie 3 : Capteurs potentiométriques





Couple redox: Zn - Cu
 $E^{\circ} = 1.10 \text{ V}$

$$E_{\text{cathode}} - E_{\text{Anode}} = E$$

$$0.34V - (-0.76V) = \boxed{1.10V}$$

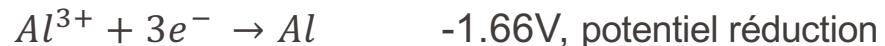
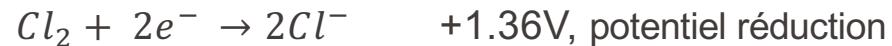
Voir: <https://chemistrytalk.org/electrochemical-galvanic-cells/>

Cathode (Reduction) Half-Reaction	Standard Potential E° (volts)
$\text{Li}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Li(s)}$	-3.04
$\text{K}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{K(s)}$	-2.92
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ca(s)}$	-2.76
$\text{Na}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Na(s)}$	-2.71
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Zn(s)}$	-0.76
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	0.34
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O(l)}$	2.07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	2.87

E°_{Cell}

1. Measured against standard hydrogen electrode.
2. Concentration 1 Molar
3. Pressure 1 atmosphere
4. Temperature 25°C

Les espèces ayant un potentiel de réduction plus élevé seront généralement réduites.
 Donc ici: Cu réduit (0.34), Zn oxydé (-0.76)



Les espèces ayant un potentiel de réduction plus élevé seront généralement réduites. Donc ici: Cl réduit, Al oxydé

$$E^0 = 1.36 - (1.66) = 3.02V$$



3x plus d'atomes de Cl que d'atomes d'Al: doit-on donc multiplier le potentiel par 3?

Non: le potentiel de réduction est l'un des rares endroits en chimie où la stoechiométrie ne s'applique pas.

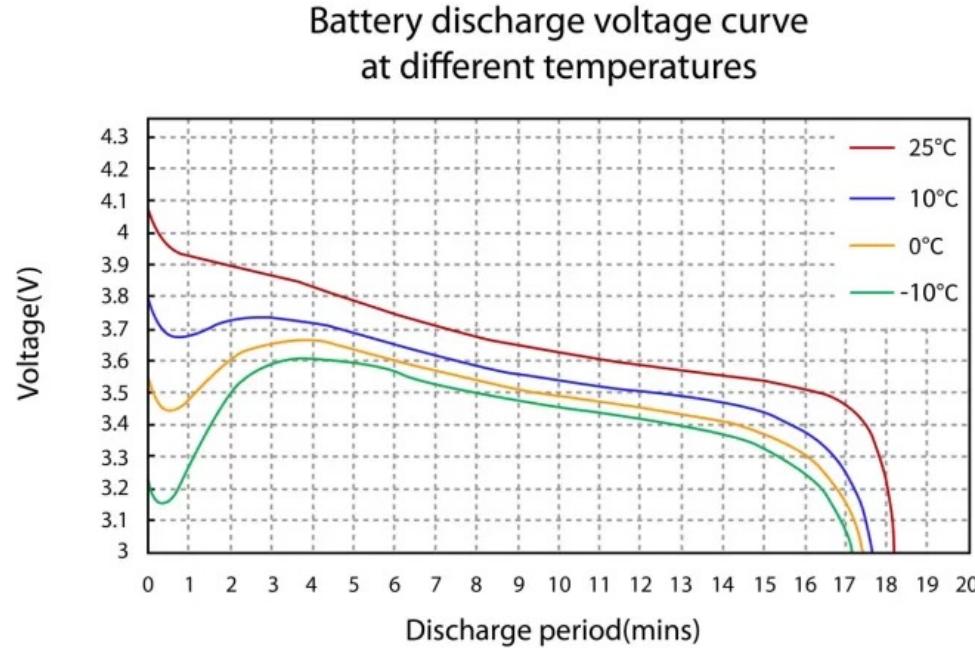
La tension E est le rapport : (énergie transférée) / (coulomb de charge)

Le nombre d'électrons de chlore n'affecte pas le changement d'énergie observé par un électron donné.

<https://chemistrytalk.org/electrochemical-galvanic-cells/>

Reduction potentials of various reactions

Oxidizing agent	Reducing agent	Reduction Potential (V)
$Li^+ + e^-$	Li	-3.04
$Na^+ + e^-$	Na	-2.71
$Mg^{2+} + 2e^-$	Mg	-2.38
$Al^{3+} + 3e^-$	Al	-1.66
$2 H_2O(l) + 2e^-$	$H_2(g) + 2OH^-$	-0.83
$Cr^{3+} + 3e^-$	Cr	-0.74
$Fe^{2+} + 2e^-$	Fe	-0.44
$2 H^+ + 2e^-$	H_2	0.00
$Sn^{4+} + 2e^-$	Sn^{2+}	0.15
$Cu^{2+} + e^-$	Cu^+	0.16
$Ag^+ + e^-$	Ag	+0.80
$Br_2 + 2e^-$	$2 Br^-$	+1.07
$Cl_2 + 2e^-$	$2 Cl^-$	+1.36
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.49
$F_2 + 2e^-$	$2 F^-$	+2.87



<https://cmbatteries.com/how-to-ensure-lipo-battery-in-cold-weather-safety/>

Nernst Equation $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{ion}}$

E° Cell

1. Measured against standard hydrogen electrode.
2. Concentration 1 Molar
3. Pressure 1 atmosphere
4. Temperature 25°C

Capteurs potentiométriques: mesure de concentration

Les capteurs potentiométriques mettent en jeu des **équilibres électrochimiques** aux interfaces entre des électrolytes liquides et des électrodes ou membranes (électrolytes solides, polymères conducteurs ioniques)

Equilibres ioniques

Oxydo-réduction



échange d'**électrons**

Acide-base



échange de **protons**

Le potentiel d'équilibre (E) de l'électrode par rapport au potentiel standard (E^0) du couple redox en jeu est décrit par la **loi de Nernst**

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

À 25°C

$$= E^0 + \frac{0.0256}{n} \cdot 2.3 \cdot \log_{10} \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

C_{ox} and C_{red} :

concentrations (ou activité) de l'oxydant et du réducteur

E^0 : potentiel standard [V]

$F=96\,485\,C/mol$

F :

constante de Faraday

R :

constante des gaz parfaits

$R=8.31\,J/mol/K$

RT/F

= 0.0256 V (@25 °C)

n :

nombre d'électrons transférés dans la réaction

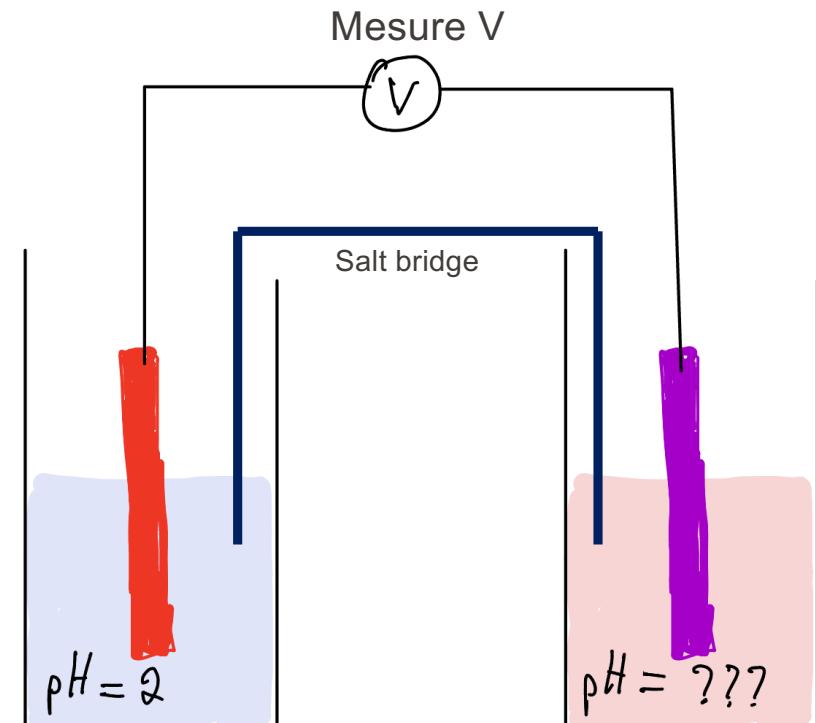
Ici, on a approximé l'activité des ions par leur concentration

Chapitre 10 - partie 3

10.3.1 Capteurs de pH à électrode de verre

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+}) \approx -\log([\text{H}^+])$$

- Le plus simple serait 2 électrodes, une dans pH connue, une dans pH à mesurer:
- Mais on serait sensible à réaction chimique avec n'importe quel autre ion.
 - On veut seulement mesurer H^+
 - On ne veut pas mettre une électrode dans solution à pH inconnue
 - On souhaite une seule sonde

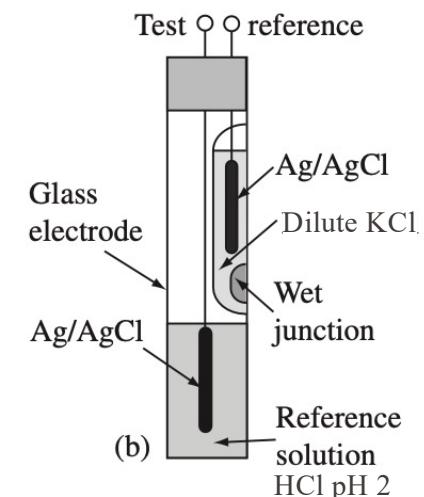
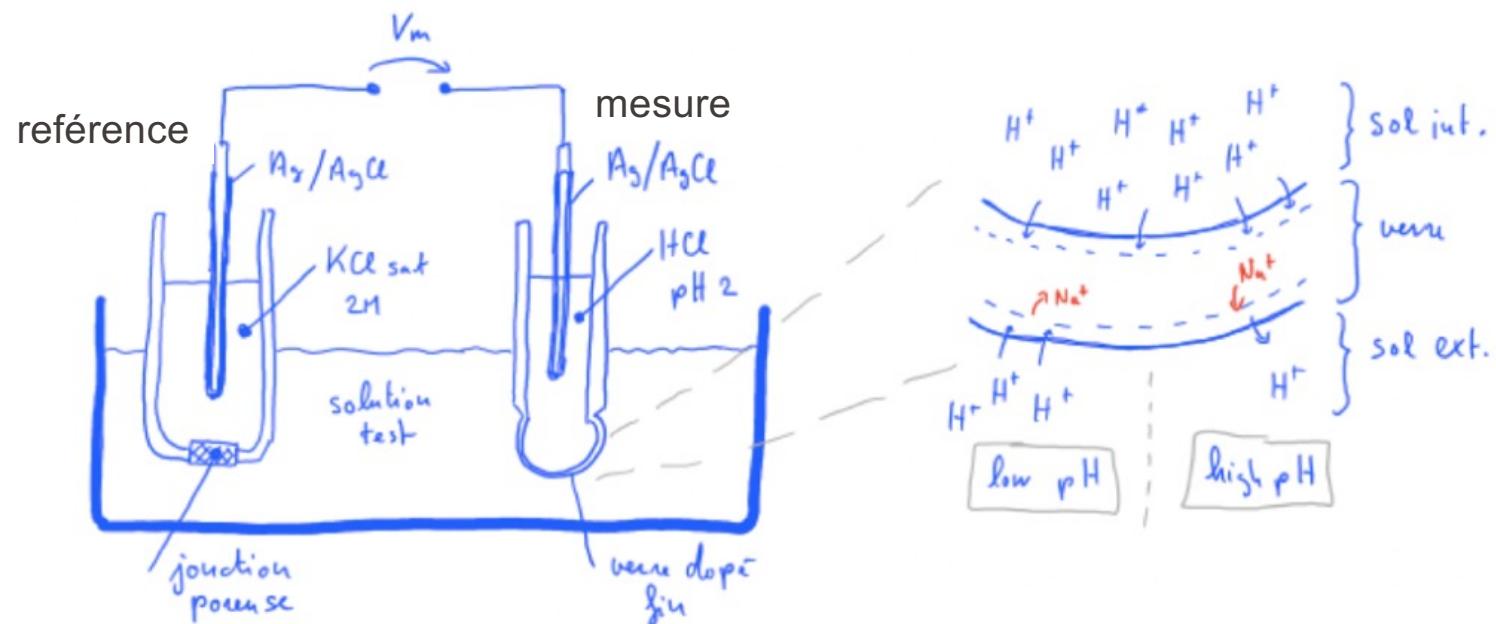


$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$$

Capteurs de pH à électrode de verre

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+}) \approx -\log([\text{H}^+])$$

- L'électrode de **référence** contient un électrolyte qui est en contact avec la solution à mesurer par une jonction liquide (poreuse) pour **fixer le potentiel de la solution** à mesurer (*même concentration d'ions H⁺ dans solution test et dans l'électrode de référence, car jonction poreuse*).
- L'électrode de **mesure** consiste en un fil plongé dans une **électrolyte au pH connu**, contenue dans un bulbe avec en une membrane de verre très fine (« électrode de verre ») à travers de laquelle se développe le potentiel de Nernst, égal à la différence de concentration des ions H⁺ entre les deux faces

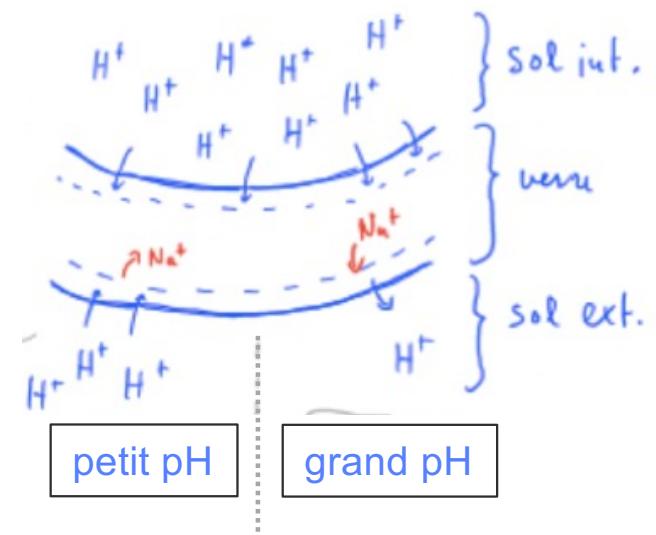
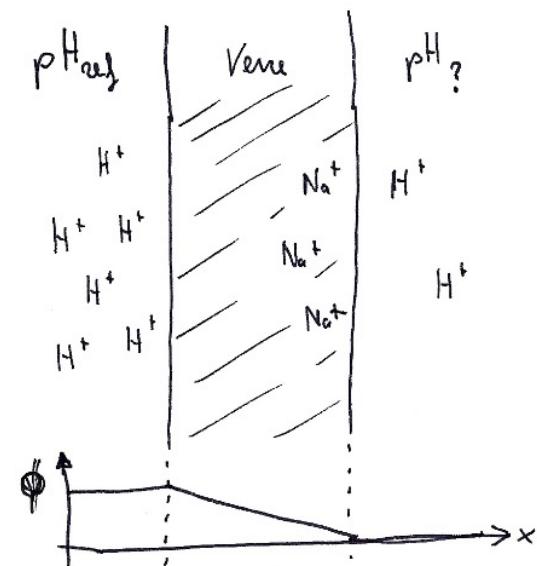


Il nous faudrait une membrane qui ne laisse passer que les protons (ou qui réagit préférentiellement aux protons)

Electrode de verre

Comment fonctionne une électrode de verre ?

- L'électrode (le verre) est très fine (0.1 mm). Dans la membrane de verre: échange entre ions Na^+ du verre et ions hydronium (H_3O^+) de la solution dont on veut mesurer le pH.
- Les ions Na^+ vont migrer vers les faces avec la plus faible concentration de H^+
- Si on a une différence de concentration des ions H^+ de chaque face du verre, on a donc une différence de potentiel interne entre les deux faces de la membrane.
- **Ce potentiel est égal à la différence de concentration des ions H^+ entre les deux faces.** (-414 mV à $+414 \text{ mV}$ pour pH de 0 à 14)
- D'autres verres sont sensibles à d'autres ions dissous ou gaz en solution: NH_3 , SO_2 , H_2S , HCN ...
- Assez lent: 10 s à 60 s



Capteurs de pH à électrode de verre

$$pH = -\log[H^+]$$

à 25°C

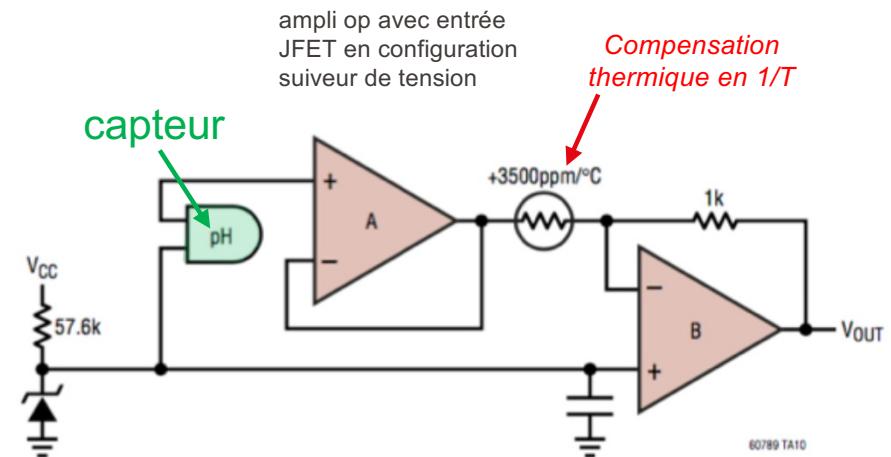
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} = E^0 + \frac{0.0256}{n} \cdot 2.3 \cdot \log_{10} \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

$$E = E_{ref} + 0.059(pH_{ref} - pH)$$

HCl
pH2

à 25°C

$$pH = pH_{ref} - \frac{E - E_{ref}}{0.059}$$



$$V = cst - 0.059 \cdot pH$$

Il faut ampli avec impédance très très élevé, car s'il y un courant, on pousse la réaction chimique....

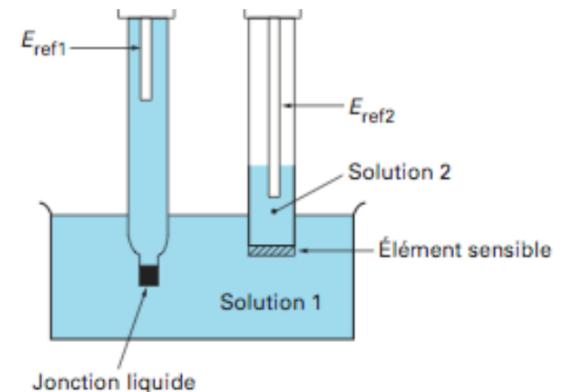
Electrodes sélectifs à certains ions

Les capteurs potentiométriques peuvent mesurer certaines variétés de cations et anions, pour autant que l'on puisse faire une membrane sélective à ces ions.

La nature de l'ions échangé est déterminée par le matériau constituant la membrane. La mesure est alors spécifique pour cet ion.

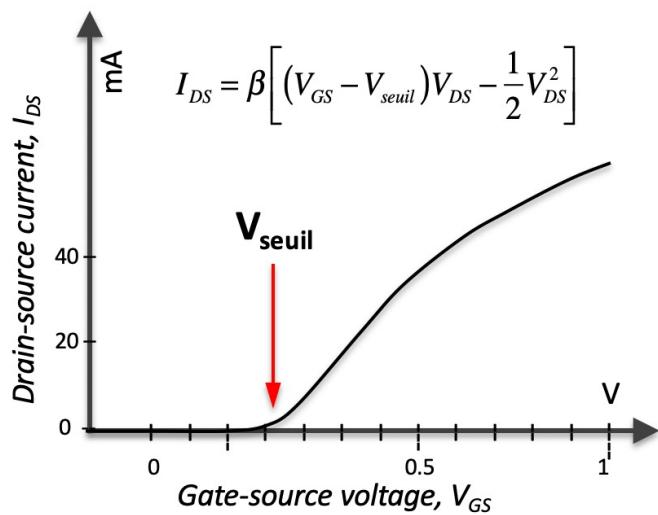
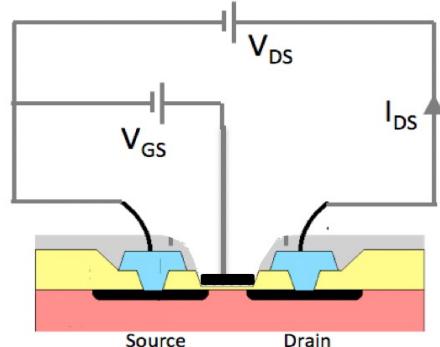
Des membranes de natures variées permettent de titrer les ions suivants :

- verres spéciaux (K^+ , Na^+ , NH_4^+) ; stable
- composés polycristallins come LAF_3 (Ag^+ , F^- , Br^- , I^-) ; fragile
- membranes polymériques (PVC) avec groupements ionophores inclus (K^+ , Ca^{2+}) ;
- membranes échangeurs d'ion (Nafion) H^+ , OH^- , Cl^- , Na^+

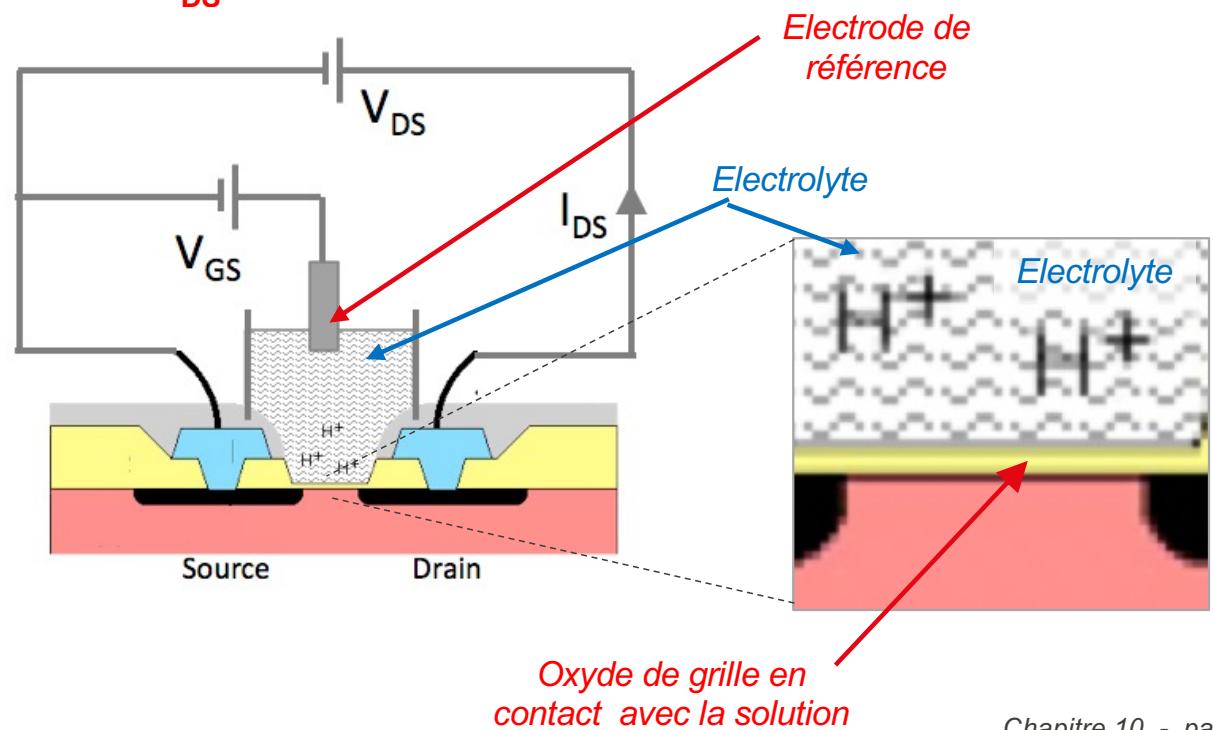


10.3.2 ISFET (Ion sensitive field-effect transistor): mesure la concentration d'ions dans une solution

Rappel: transistor MOSFET



L'ISFET est un MOSFET dans lequel la grille est mise en contact avec la **solution** (directement ou via une membrane). Le **potentiel électrochimique (Nernst)** est le potentiel de grille (V_{GS}). **La concentration d'ions module donc le courant I_{DS} .**



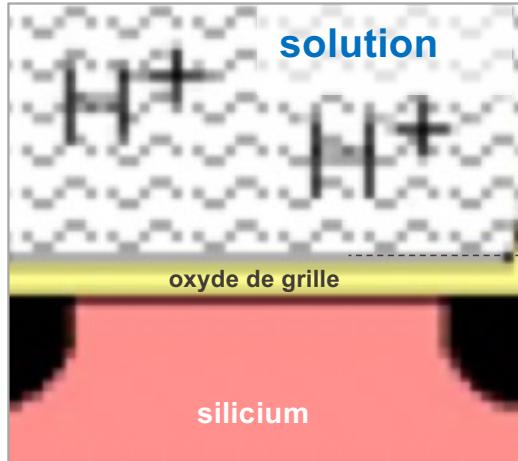
Avantages

- Réponse rapide(< 1 s)
- Petite taille (peut être intégré dans des circuits CMOS, voir prochains slides): zone active: 10 – 100 µm de diamètre
- Fabriqués en batch
- On peut intégrer l'électronique de read-out
- Souvent pour mesure local pH
- Robuste : pas de verre mince et fragile comme dans les électrodes de pH en verre

Désavantages

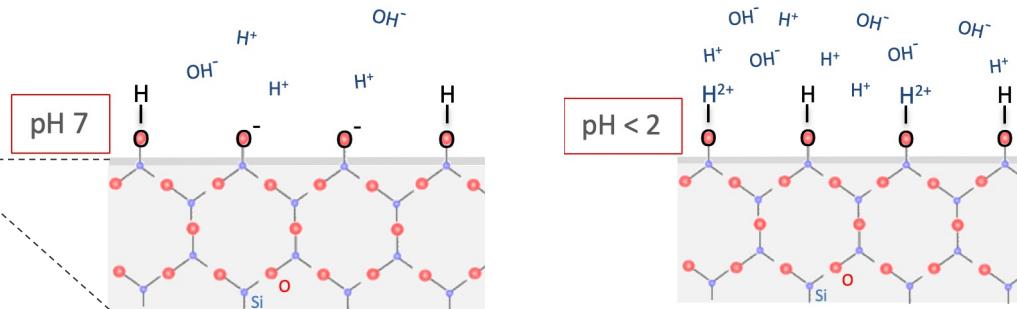
- Nécessite une électrode de référence stable
- Dérive dans le temps (en raison de la contamination ou de la dégradation de la surface)
- Sensibilité à la température et à la lumière (s'il n'est pas blindé)

Equilibre chimique qui dépend du pH :



Protonation de la surface
(SiO_2 , Si_3N_4 , Al_2O_3 ou « PVC +
Ionophores »)

Le potentiel de surface suit l'équilibre de Nernst

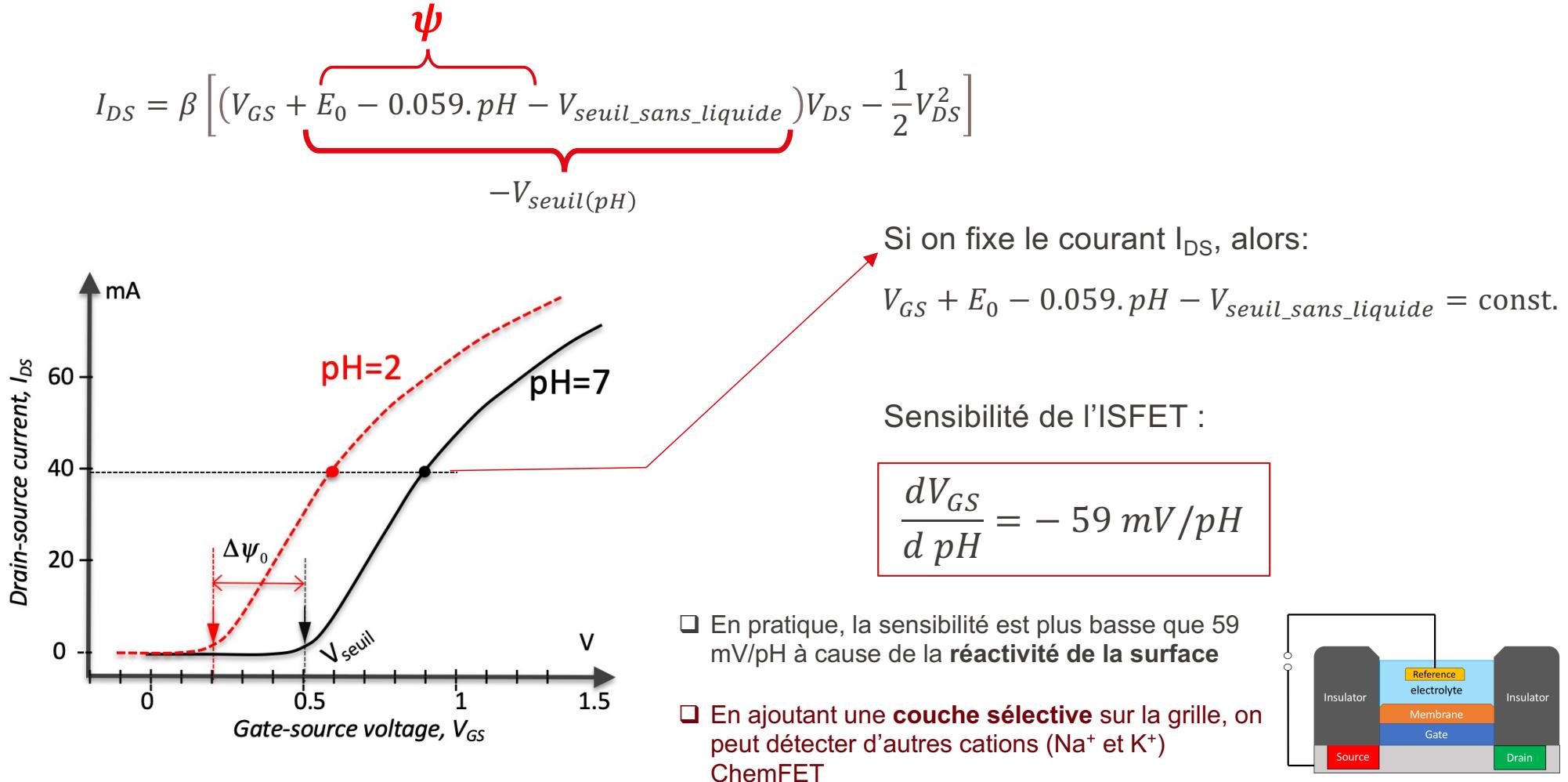


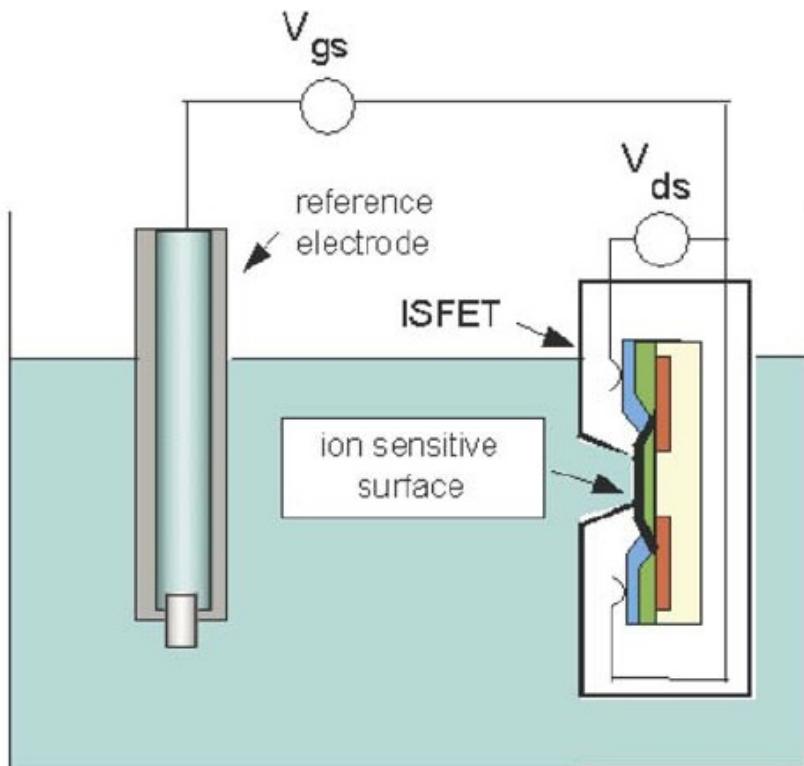
L'équilibre de dissociation des ion H^+ tend à **déprotoner**
ou **reprotoner** la surface en fonction du pH

$$\Delta\psi = -2.3 \frac{k_B T}{q} \cdot \Delta pH = -0.059 \cdot \Delta pH \quad [V]$$

Le potentiel $\Delta\psi$ s'ajoute (en série) au potentiel de l'électrode de référence V_{GS}

La **tension de seuil** de l'ISFET est modulée par la variation du potentiel de surface $\Delta\psi$





L'ISFET détecte les changements de potentiel de surface à sa grille (gate) causés par des ions en solution (typ. H⁺).

Mais ce potentiel de grille doit être mesuré par rapport à quelque chose – c'est le job de l'électrode de référence.

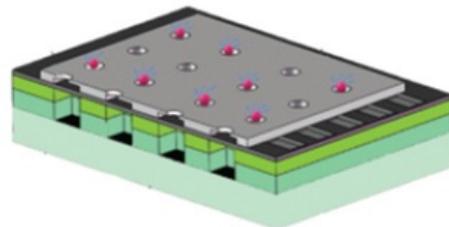
Une électrode de référence (par exemple, Ag/AgCl dans du KCl) fournit un potentiel électrochimique constant.

Cette tension stable permet à l'ISFET de détecter comment l'activité ionique (par exemple, le pH) modifie le potentiel de grille.

Bogue, R. (2007), "MEMS sensors: past, present and future",
Sensor Review, Vol. 27, pp. 7-13.
<https://doi.org/10.1108/02602280710729068>

ISFET regain d'intérêt depuis
15 ans pour amplification ADN

(a)

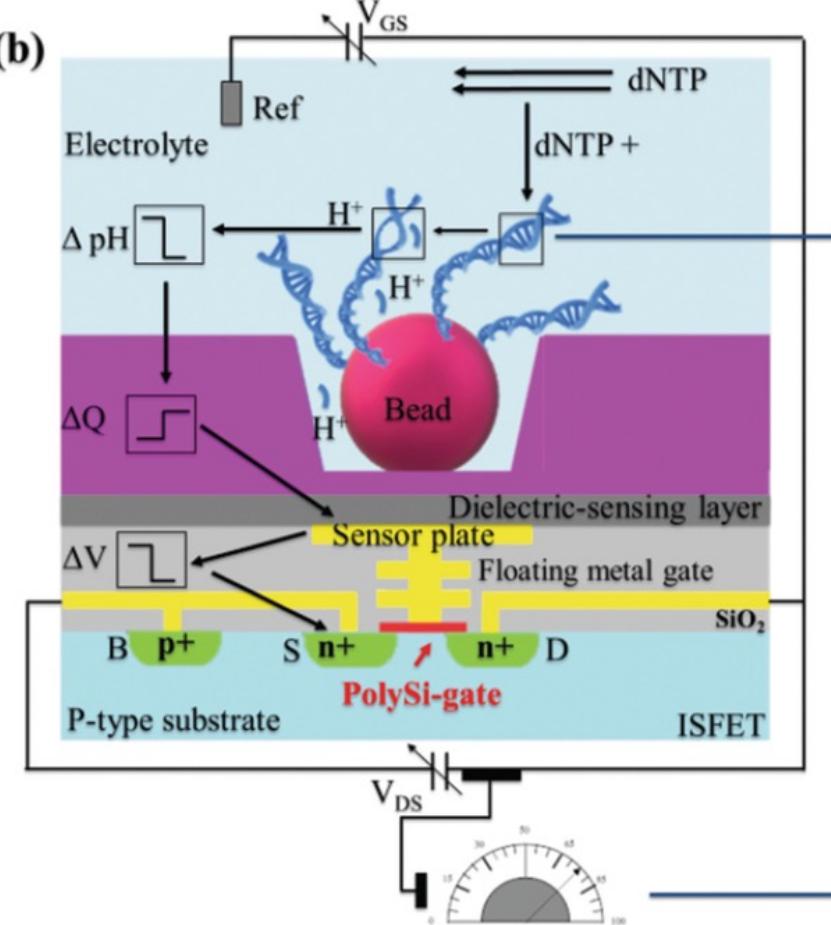


**Sensor array (million of pH sensors)
Semiconductor design**



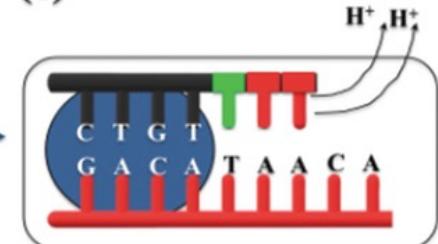
<https://www.thermofisher.com/ch/en/home/brands/ion-torrent.html>

(b)

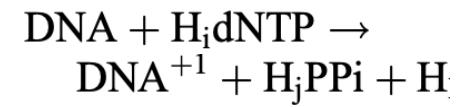


**Single pH Sensor
Chemical to Digital Sequence**

(c)



Single nucleotide addition



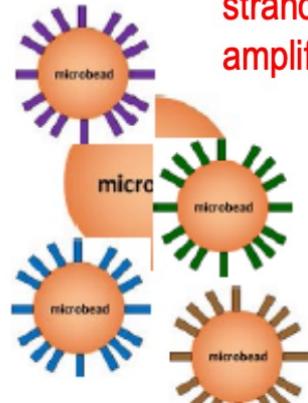
**DNA sequencing
Data analyzing**

C. Tltli et al, *Next-Generation DNA Sequencing: Ion Torrent Sequencers Versus Nanopore Technology.* https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-1-4614-6623-9_56-1

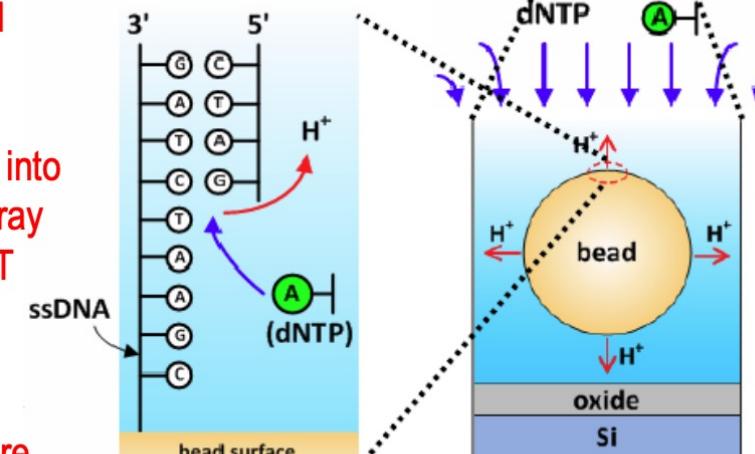
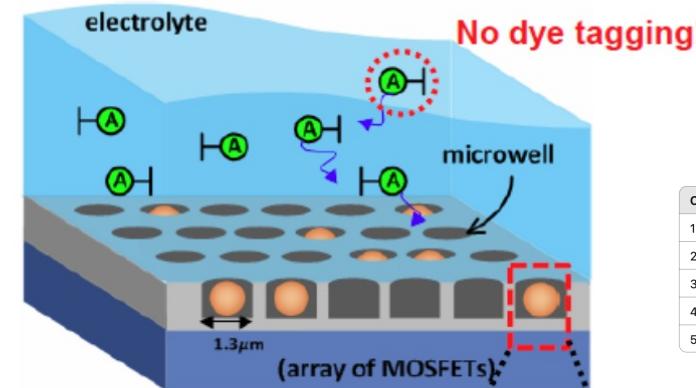
Ion based DNA Sequencing using CMOS ISFET

Lab-on-a-chip pH sensing method:

- Detect H^+ (or pH) released from incorporated nucleotides during DNA sequencing by CMOS ISFET sensor
- Low cost with on-chip detection



1. Cut DNA single strand into slices & amplify onto microbead
2. Distribute into microwell array above ISFET sensor
3. Sequentially flush ATCG & Measure the proportional pH variation.



AAATCG

Cycle	Nucleotide Flowed	Match?	H^+ Released	Signal	Base(s) Called
1	A	✓ x3	3	High	AAA
2	T	✓ x1	1	Medium	T
3	C	✗	0	None	—
4	G	✓ x1	1	Medium	G
5	C	✓ x1	1	Medium	C

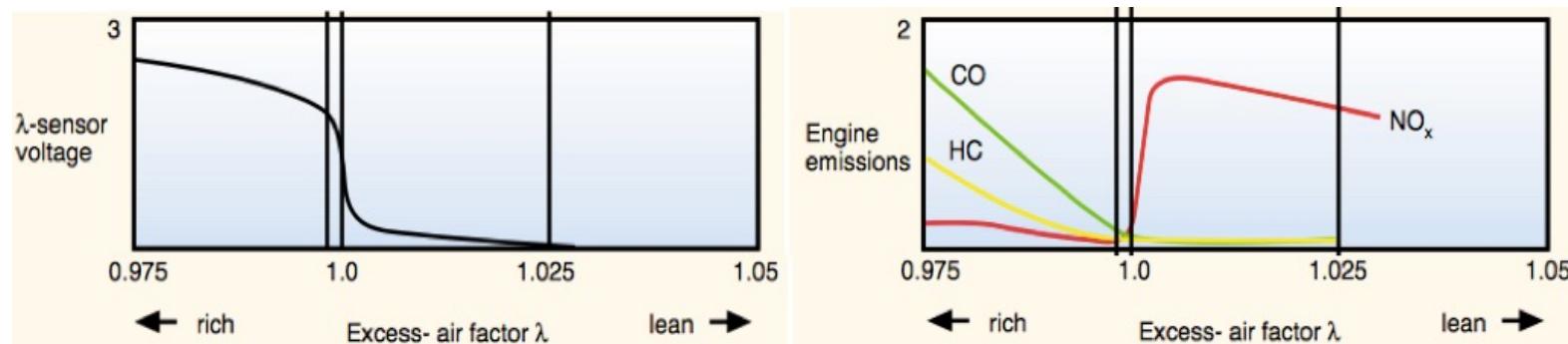
<https://www.aspdac.com/aspdac2015/archive/pdf/1S-14.pdf>

[Ref: Ion Torrent]

10.3.3 Capteur potentiométrique à électrolyte solide

Mesure de **concentration d'oxygène** dans les **gaz de combustion** avec un capteur à **électrolyte solide**: ions O^{2-} mobile dans électrolyte solide

Sonde Lambda: oxygène résiduel dans les gaz d'échappement afin d'optimiser le mélange air/essence

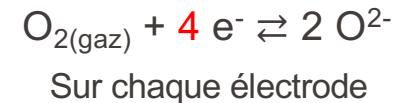
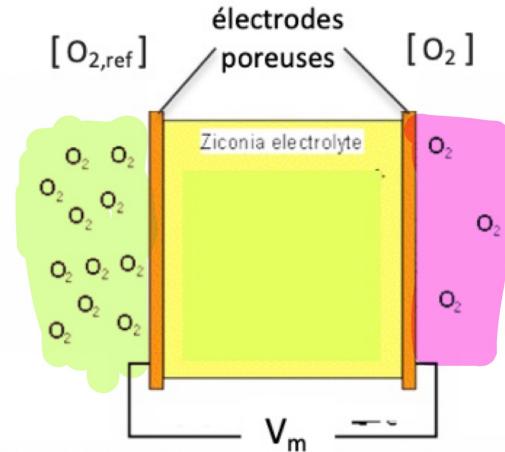
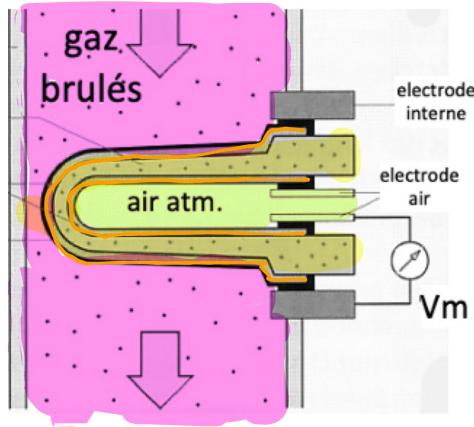


Pour les moteurs à essence, le mélange idéal air-essence est de $Q_0 = 14.7 / 1$

Ceci définit le **lambda = 1 (mélange stœchiométrique)**

- mélange air-essence trop «riche» (en essence): consomme tout l'oxygène, mais il **reste de l'essence non/mal brûlée**. $\lambda < 1$
- mélange «pauvre »: **il reste de l'oxygène** dans les gaz de combustion. Mais alors formation de NO_x. $\lambda > 1$

Constitution d'une sonde Lambda (simple)



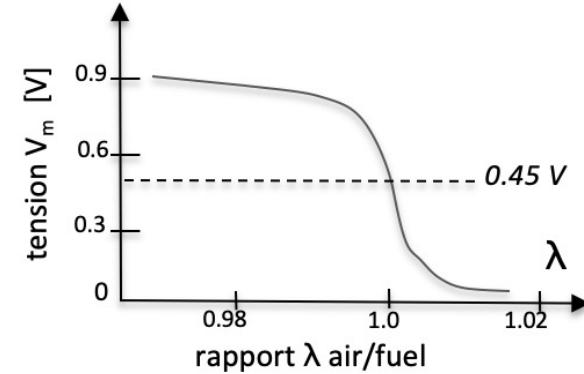
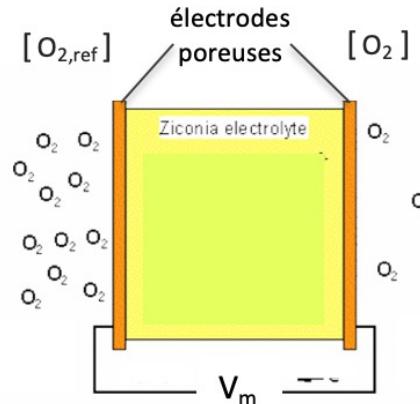
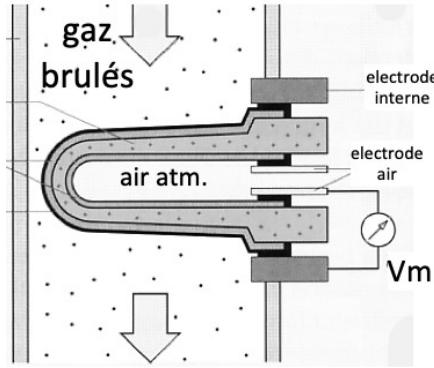
la sonde doit être chauffée, min 350°C,
typiquement >600 °C.

- Electrodes poreuses en Pt
- Electrolyte solide en ZrO
- Excellente sélectivité à l'oxygène, car ZrO à une haute conduction d'ion oxygène (O^{2-}) quand $T>500^\circ\text{C}$

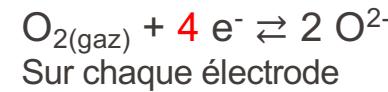
Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

Constitution d'une sonde Lambda (simple)



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$$

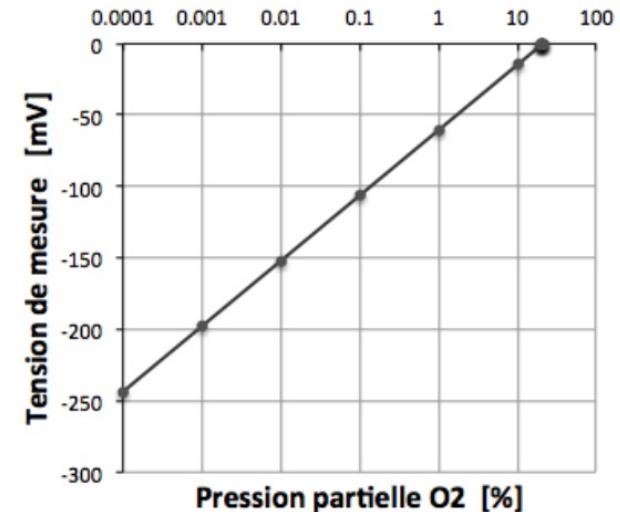


$$V_m = \frac{RT}{4F} \ln \left[\frac{p_{O_2,\text{gaz}}}{p_{O_2,\text{air}}} \right]$$

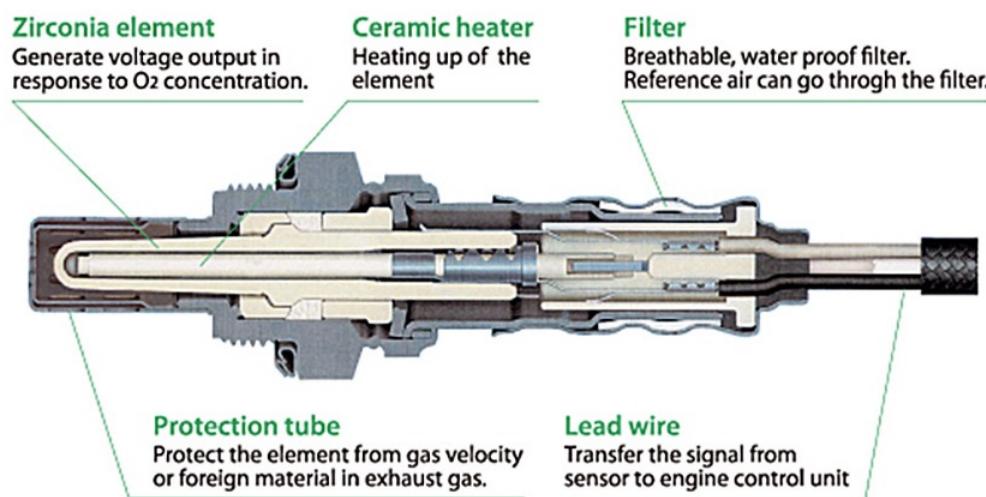
$p_{O_2,\text{air}}$: pression partielle O_2

À 600°C

$$V_m = 0.043 \ln_{base10} \left[\frac{p_{O_2,\text{gaz}}}{p_{O_2,\text{air}}} \right]$$



Excellent sélectivité à l'oxygène



https://www.ngkntk.co.jp/english/product/sensors_plugs/zirconia_oxygen.html

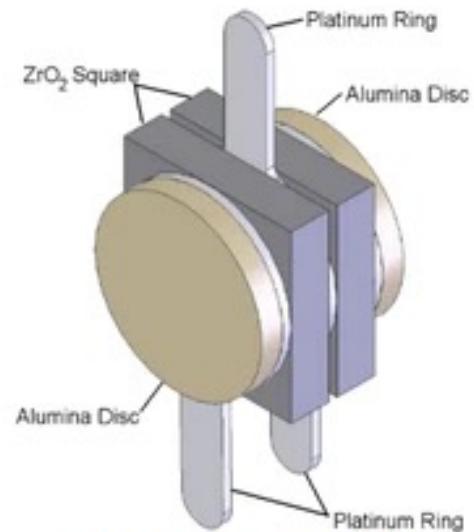


Figure 3-1 The Sensing Cell

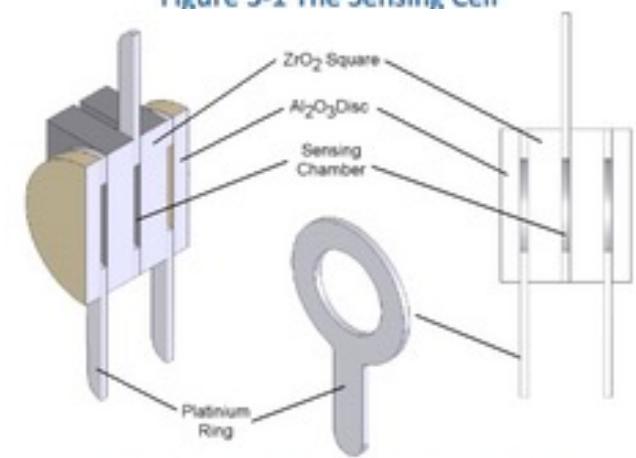


Figure 3-2 Cross-Section of the Sensing Cell

<https://www.co2meter.com/blogs/news/how-does-a-zirconia-oxygen-sensor-work#:~:text=The%20Zirconia%20Oxygen%20Sensor%20utilizes,control%20the%20air%2Dfuel%20ratio.>

Chapitre 10 - Capteurs chimiques

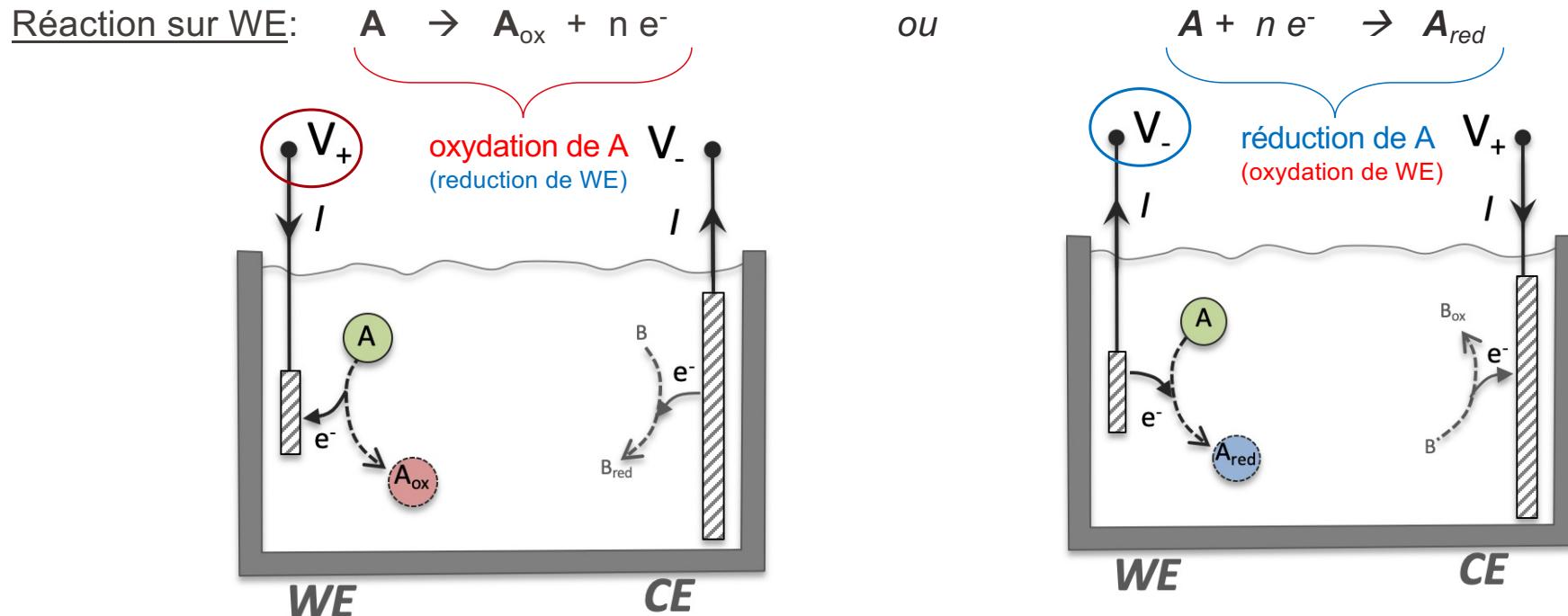
Partie 4 : capteurs ampérométriques



Déecter la concentration d'une espèce qu'on peut réduire ou oxyder (par ex pour CO, glucose)

Principe de l'ampérométrie

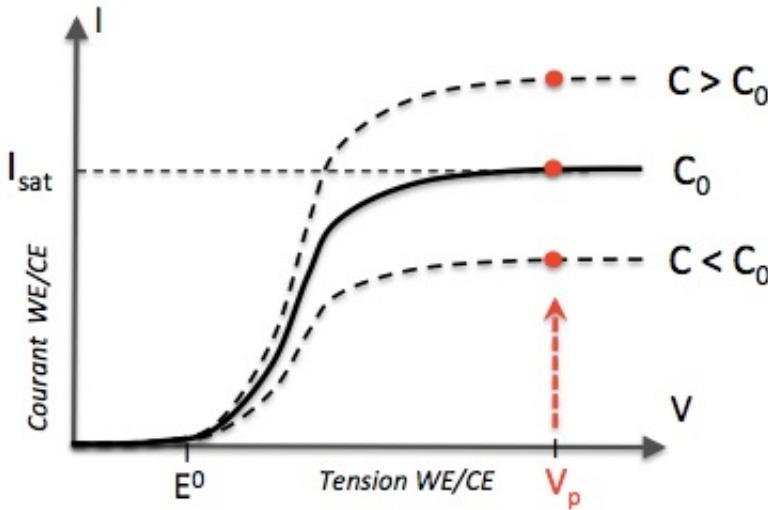
Mesure du **courant** lié à une réaction électrochimique d'**oxydo-réduction** sur l'électrode de travail (réduction, oxydation). But: détecter la concentration (ici de A, sur l'électrode de travail)



WE: *Working Electrode*: électrode de travail (**la réaction qui nous intéresse**)

CE: *Counter Electrode*: contre électrode sur laquelle a lieu une **réaction complémentaire**

Principe de l'ampérométrie



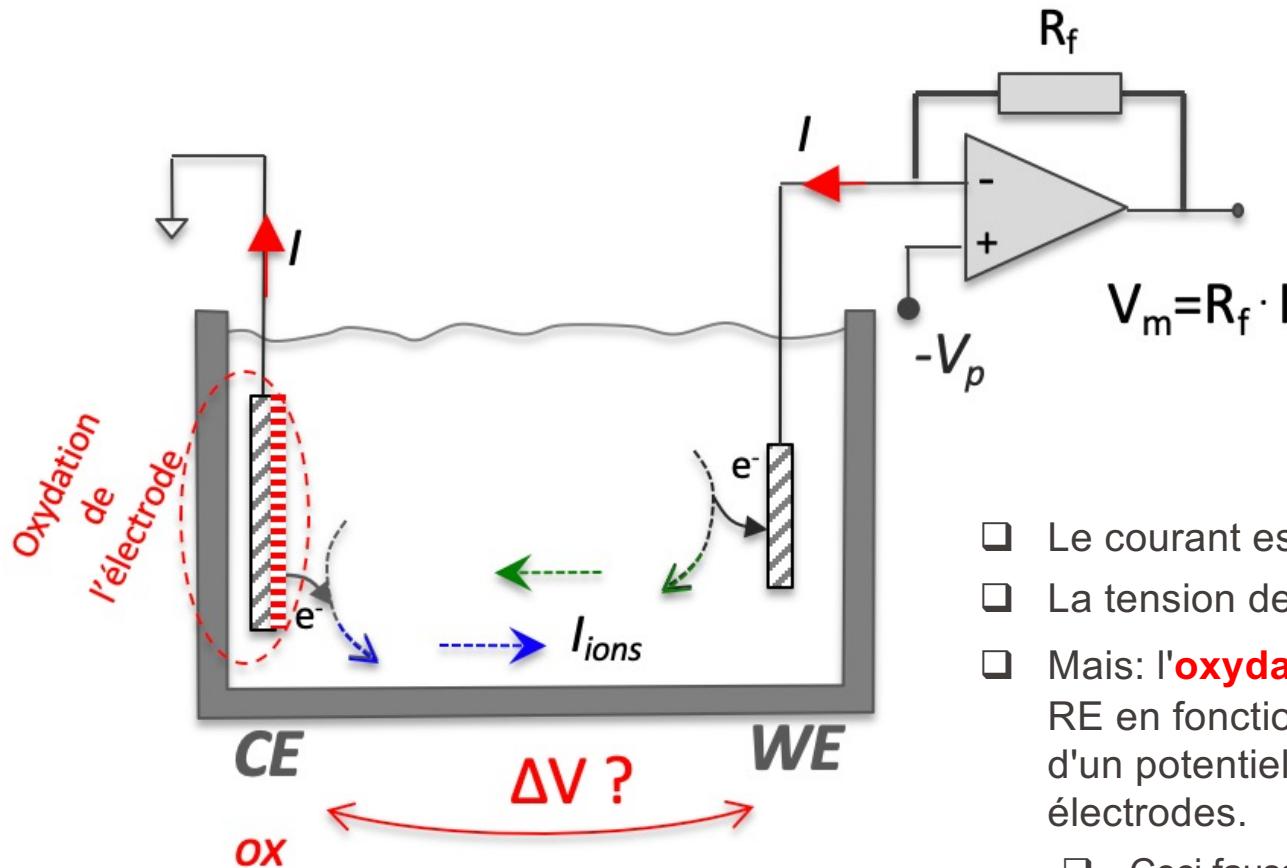
- La réaction redox a lieu dès que le **potentiel d'activation** E^0 de la réaction redox A est atteint
- Le courant augmente avec la tension, jusqu'au point où le courant est limité par la **diffusion** de l'espèce redox mesurée
- Le courant atteint alors une valeur de **saturation** i_{sat} qui **dépend de la concentration** C de l'espèce redox A
- La mesure est effectuée à V_p

$$i_{sat} = n F A D \frac{c}{\delta}$$

Eq Cottrell – diffusion controlled

- F: constante de Faraday = 96 485 C/mol
 A: surface de l'électrode
 D: coefficient de diffusion de la molécule
 δ: épaisseur de la couche de diffusion
 c: **concentration à mesurer**
 n: nombre d'électrons dans la réaction

Circuit de mesure à deux électrodes



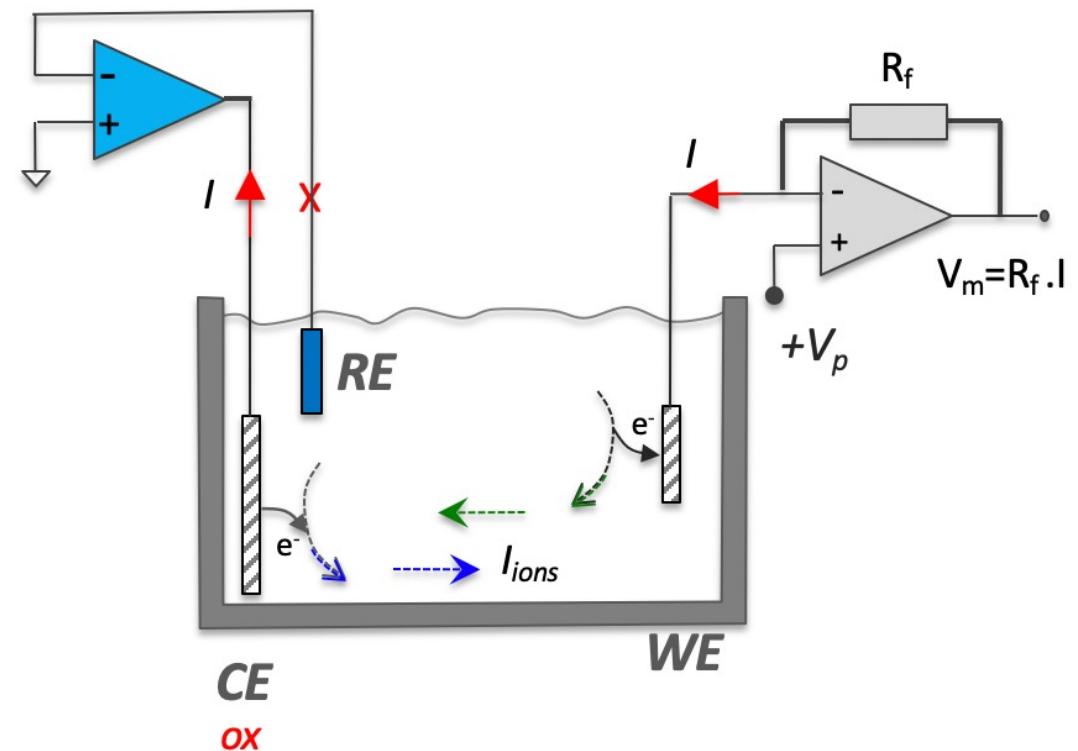
- Le courant est mesuré avec un ampli op ($I = V_m / R_f$)
- La tension de polarisation V_p est appliquée via l'ampli op
- Mais: l'**oxydation de la cathode** (qui peut être WE ou RE en fonction de la réaction redox) induit l'apparition d'un potentiel électrochimique **incontrôlé** entre les électrodes.
 - Ceci fausse la mesure
 - Comment permettre l'oxydation mais avoir un potentiel bien contrôlé?

Potentiostat: ajout d'une 3^{ième} électrode et circuit de contre-réaction

Pour fixer le potentiel relatif de la Working Electrode (WE), on relie l'**électrode de référence** (RE) à un potentiostat.

L'électrode sur laquelle se déroule la contre-réaction redox est la contre électrode (CE)

- Un ampli op (suiveur de tension) est utilisé pour imposer une **différence de potentiel V_p** entre **RE et WE**.
- **RE à la masse** car l'**ampli op injecte le courant nécessaire** pour maintenir l'équilibre (le potentiel du CE peut donc varier)
- **Zéro courant** sur l'électrode de référence. Donc i) pas de réaction à la RE et ii) pas de chute de tension $I_{ion} \cdot R_{liq}$ entre RE et WE.
- RE souvent en Ag/AgCl (pour des réactions faisant intervenir le Cl)

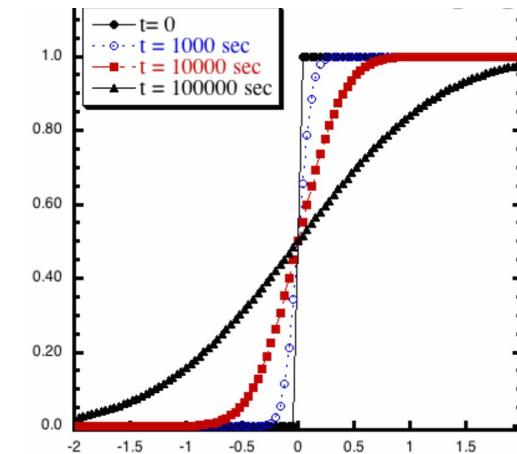
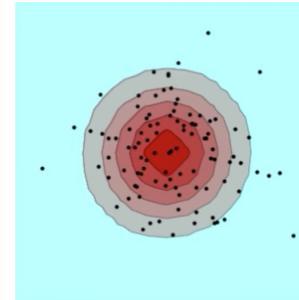


Diffusion de molécules dans un liquide

Diffusion: loi de Fick

$$J = -D_c \frac{\partial C}{\partial x}$$

J: particle flux in #/(m².s)
 C: concentration #/m³
 D_c: diffusion coefficient in m²/s



Diffusion coefficient

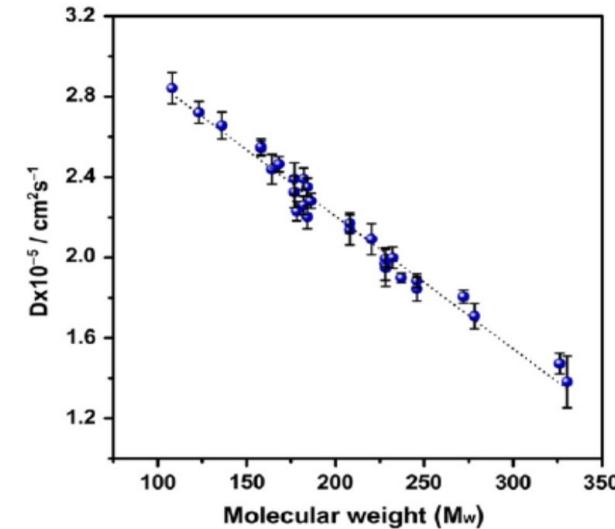
$$D_c = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

η : viscosity
 r : particle radius

Diffusion distance and time:

$$x_D = \sqrt{2D_c t}$$

$$t_D = \frac{l^2}{2D_c}$$



Diffusion de molécules dans un liquide

<i>Molecule / particle</i>	<i>Typical size</i>	<i>Diffusion coeff. in water</i>	<i>x_D in 1s</i>	<i>t_D for 50 μm</i>
Solute ion	0.1 nm	2000 μm ² /s	45 μm	0.6 sec
Small protein	5 nm	40 μm ² /s	9 μm	30 sec
Virus	100 nm	2 μm ² /s	3 μm	10 min
Bacterium	1 μm	0.2 μm ² /s	0.6 μm	104 min
Cell	10 μm	0.02 μm ² /s	0.2 μm	1000 min

$$D_c = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Diffusion layer in microelectrodes for electrochemical sensors (e.g. glucose, dissolved O₂)

$$i_{sat} = n F A D \frac{c}{\delta}$$

Electrochemical (amperometric) sensors consume molecules in the surroundings. These are then replenished by diffusion. The goal is to measure concentration of a species C_{species}, by measuring an electrical current.

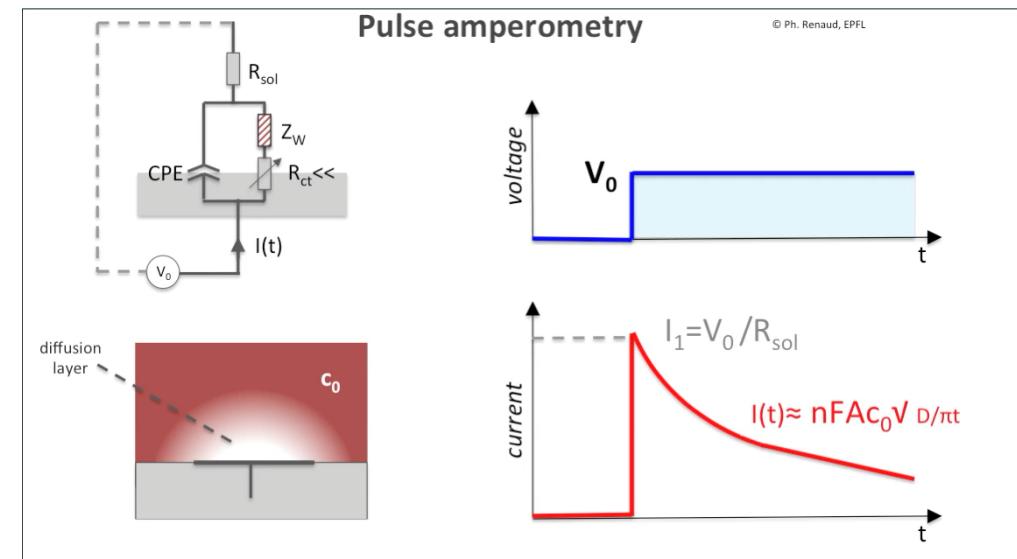
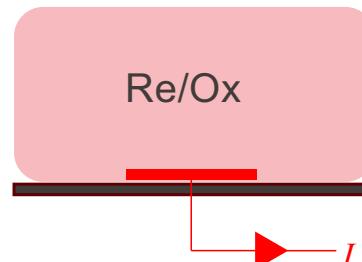
Charge transfer current at the surface of an electrode with redox reaction taking place:

$$I = n F A J_{mol}$$

n: # electron in the reaction
A: area of electrode
F: Faraday constant

The measured electrochemical current is directly related to the molecular flux J_{mol} (that feed the redox reaction)

$$J_{mol} = D_{diff} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$



Diffusion layer in microelectrodes

1. For a single **large circular electrode**:

$$J_{mol} = D_{diff} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$

Concentration gradient at electrode surface:

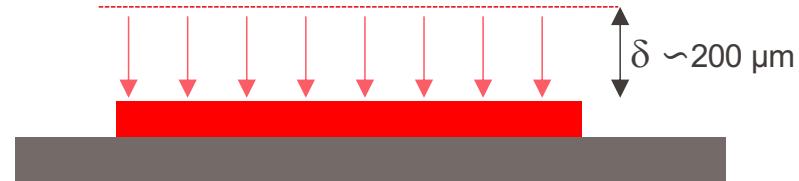
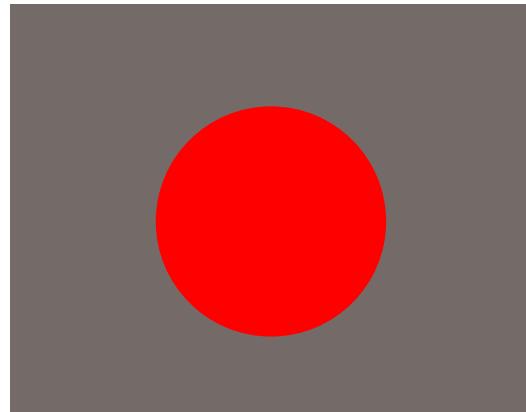
$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=0} = \frac{C_0}{\delta}$$

δ is the thickness of the **diffusion layer** (about 0.2 mm)

$$I_{lim} = n \cdot F \cdot \pi r^2 \cdot D_{diff} \frac{C_\infty}{\delta}$$

$$\frac{I}{A} \propto \frac{1}{\delta}$$

$$I \propto A \frac{1}{\delta}$$



Diffusion layer in microelectrodes

2. For an array of circular **micro-electrodes**
(radius $r \ll$ diffusion layer δ)

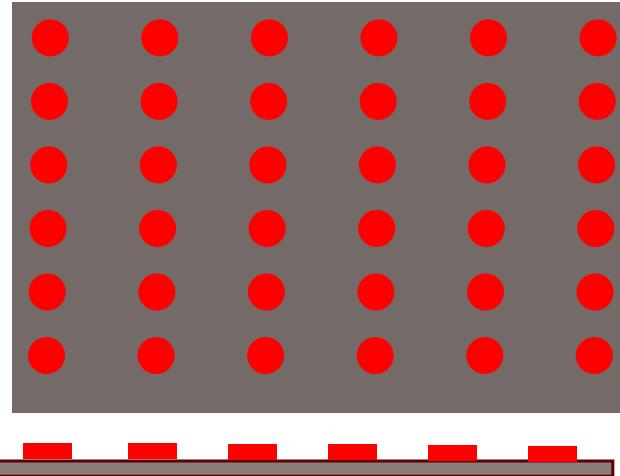
$$J_{mol} = D_{diff} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x}$$



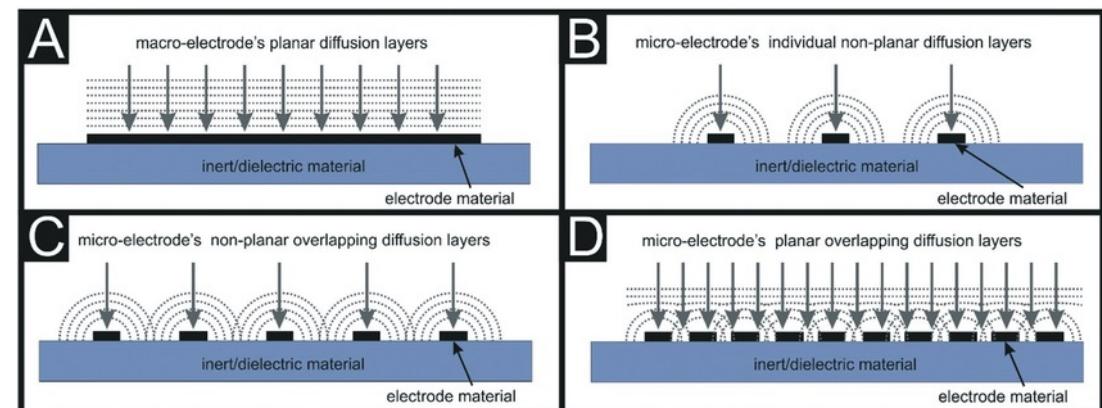
$$I_{lim} = n \cdot F \cdot \pi r^2 \cdot D_{diff} \frac{C_0}{r}$$

$$\frac{I}{A} \propto \frac{1}{r}$$

$$I \propto A \frac{1}{r}$$



$r \ll \delta$, so Current is much larger with many small electrodes of total area A than with a single large electrode of area A!

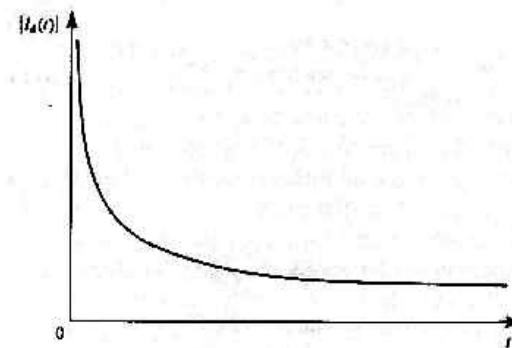


<https://doi.org/10.1039/D0EW00407C>

Response time of microelectrodes

The current around a macroscopic electrode is given by the Cottrell equation:

$$I(t) = nFAD_c C_0 \left(\frac{1}{(\pi D_c \cdot t)^{1/2}} + \frac{1}{\delta} \right)$$



There are two regimes:

- Initially, when V is turned on, the current is very high until a **steady diffusion layer** is formed
- Then the current is diffusion limited (better for steady measurements)

Time evolution of electrochemical current

With micro-electrodes, the diffusion layer thickness is limited to the **radius of the electrode**. Thus, the time to reach the limiting current is much faster for micro than for macro electrodes (and the **current density** is higher!)

The related time to reach this layer is given by

$$x_{\max} = \sqrt{2D_{diff} \tau} \quad \text{then} \quad \tau = \frac{r^2}{2D_{diff}} \quad \tau \propto r^2$$

Numerical:

$$r_0 = 10 \mu\text{m} \quad \tau = 50 \text{ ms}$$

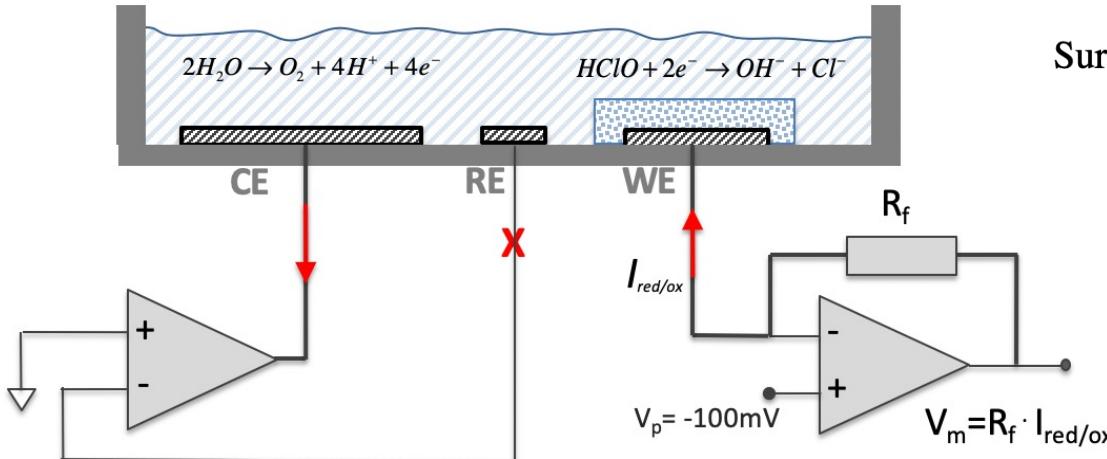
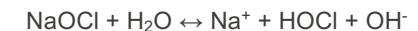
$$r_0 = 5 \mu\text{m} \quad \tau = 12.5 \text{ ms}$$

$$r_0 = 1 \mu\text{m} \quad \tau = 0.5 \text{ ms}$$

$$D_{diff} = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Exemple 1: Capteur de chlore (HOCl)

- On mesure l'acide hypochloreux (HOCl) qui est généré par l'apport de chlore dans l'eau.
- L'électrode de référence est en Ag/AgCl.
- On utilise une barrière de diffusion (Téflon ou gel) sur l'électrode de travail (WE) pour fixer les conditions de diffusion (pour être indépendant des conditions d'écoulement autour du capteur) et avoir un courant plus constant.



Capteur de chlore (HOCl)

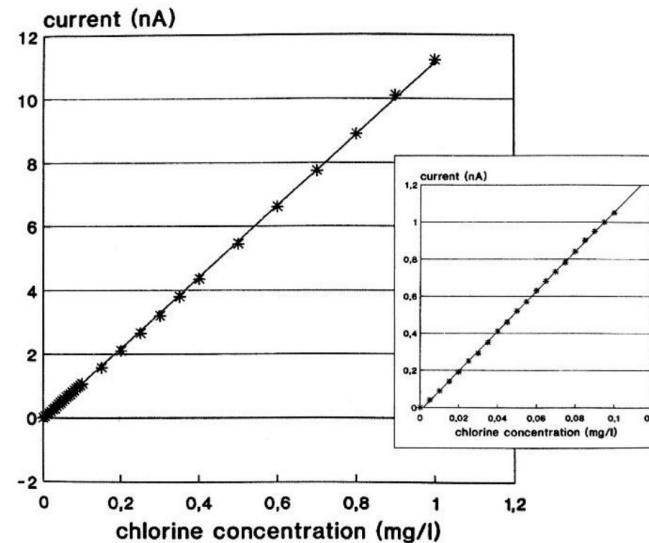
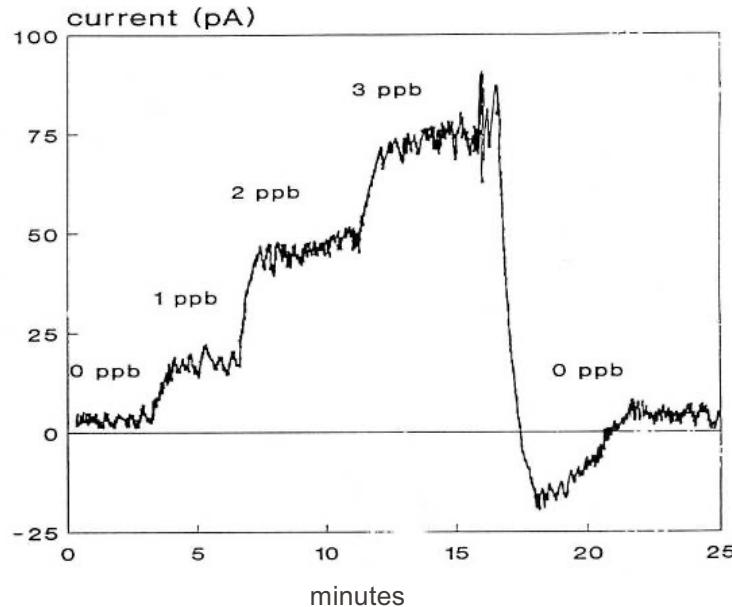
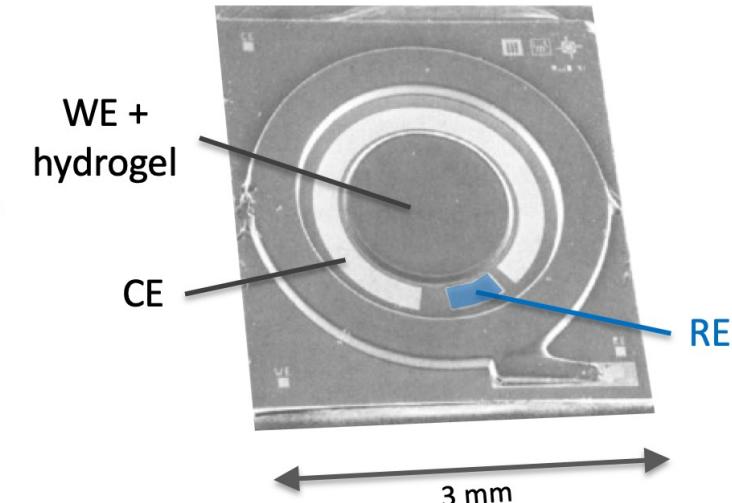


Figure 1: Chlorine sensitivity ($V_{pol}=150mV$)

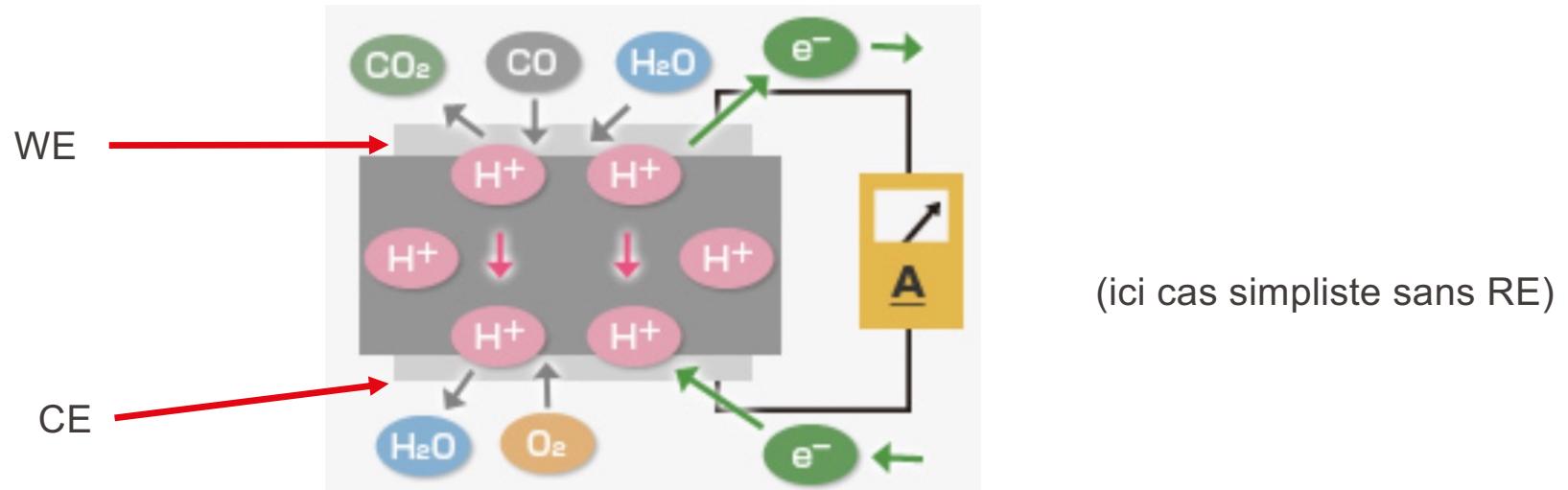


- Etendue de mesure: de 10^{-2} mg/l à 5 mg/l
- Sensibilité: $10 \text{ nA}/(\text{mg/l})$
- limite de détection: 1 ppb
- Temps de réponse typique < 30 secondes (couche de diffusion)
- Applications: qualité de l'eau, piscines, industrie

http://microsens.ch/products/pdf/MAES_Flyer.pdf

Exemple 2: Capteur ampérométrique de CO (gaz)

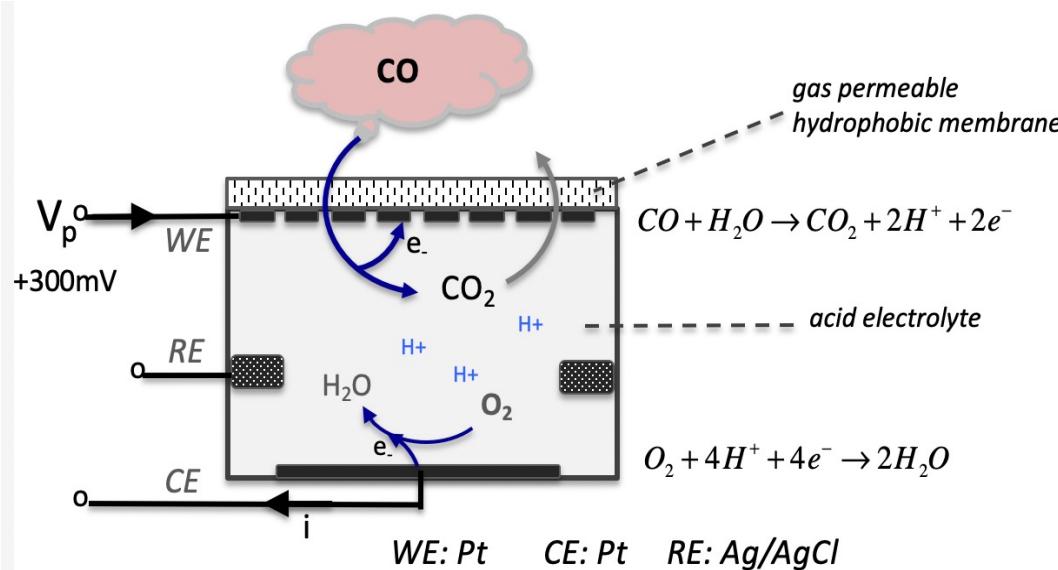
- Le capteur est rempli d'un **électrolyte liquide** (conducteur ionique), en gel
- Le CO pénètre à travers une membrane hydrophobe poreuse, qui retient l'électrolyte sur laquelle est déposée l'électrode de mesure (WE).
- Le CO est **oxydé** en $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+$ sur l'électrode de mesure (WE)
- La contre réaction de réduction du H^+ a lieu sur la contre électrode (CE)



<https://hal.univ-lorraine.fr/hal-03156981/document>
<https://www.figaro.co.jp/en/technicalinfo/principle/electrochemical-type.html>



Capteur ampérométrique de CO (gaz)

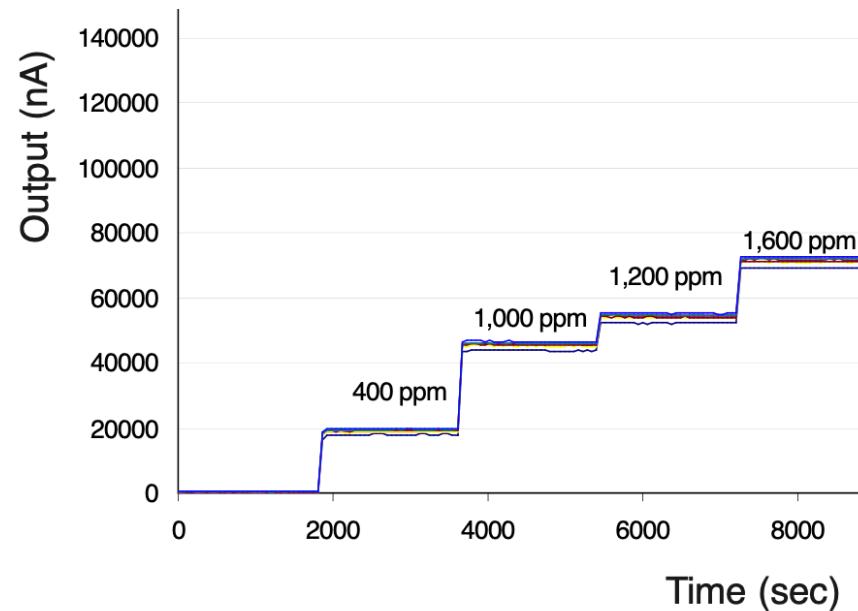


Sensitivity: 420 to 650 nA/ppm
(at 2ppm CO)
Full range: 1000 ppm

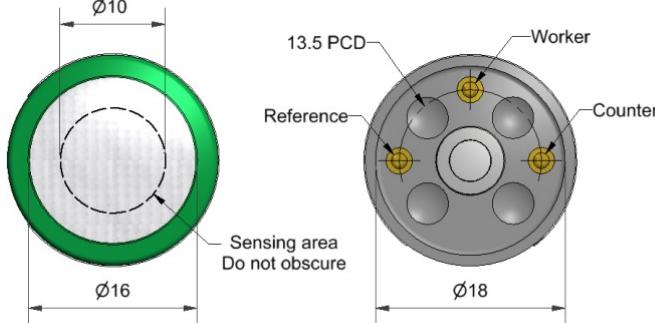
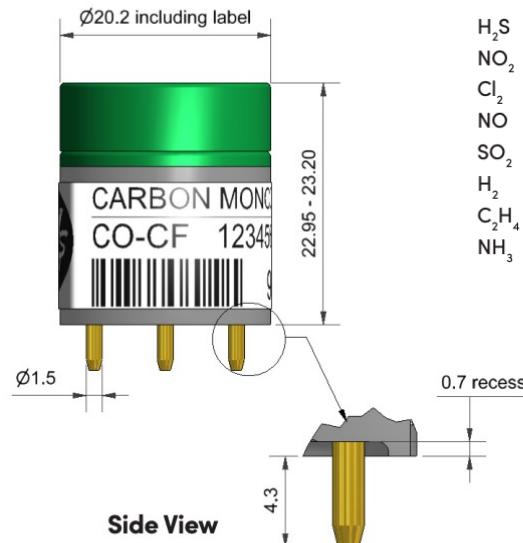
- Durée de vie **limitée** (typiquement 2 ans) due à évaporation de l'eau dans l'électrolyte.
- Une calibration régulière est nécessaire.

Capteur ampérométrique de CO (gaz)

- Si le potentiel d'oxydation du CO est plus bas que le potentiel d'oxydation de l'électrode, la réaction est spontanée: donc pas besoin d'appliquer un potentiel entre WE et CE pour avoir un courant => mode « fuel cell »
- Cependant, pour éviter l'oxydation de l'électrode, on utilise un potentiostat sur l'électrode de référence en appliquant 0 V entre RE et CE



CO-CF Carbon Monoxide Sensor


Top View
Bottom View


H₂S sensitivity
NO₂ sensitivity
Cl₂ sensitivity
NO sensitivity
SO₂ sensitivity
H₂ sensitivity
C₂H₄ sensitivity
NH₃ sensitivity

% measured gas @ 20ppm
% measured gas @ 10ppm
% measured gas @ 10ppm
% measured gas @ 50ppm
% measured gas @ 20ppm
% measured gas @ 400ppm
% measured gas @ 400ppm
% measured gas @ 20ppm

H₂S < 0.1
NO₂ < 0.1
Cl₂ < 0.1
NO < 0.1
SO₂ < 0.1
H₂ at 20°C < 45
C₂H₄ < 2
NH₃ < 0.1

Dimensions are in millimetres (± 0.1 mm) unless otherwise stated.

Performance

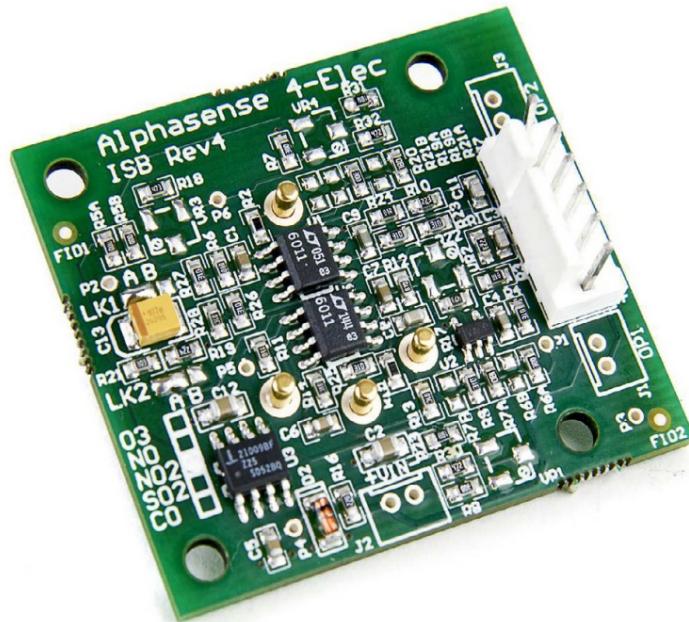
Sensitivity	nA/ppm in 400ppm CO	55 to 90
Response time	t ₉₀ (s) from zero to 400ppm CO	< 30
Zero current	ppm equivalent in zero air	< -4 to +2
Resolution	RMS noise (ppm equivalent)	< 0.5
Range	ppm CO limit of performance warranty	5,000
Linearity	ppm CO error at full scale, linear at zero, 1000ppm CO	< \pm 30
Overgas limit	maximum ppm for stable response to gas pulse	20,000

Lifetime

Zero drift	ppm equivalent change/year in lab air	< 0.2
Sensitivity drift	% change/year in lab air, monthly test	< 8
Operating life	months until 80% original signal (24-month warranted)	> 24

<https://www.alphasense.com/products>

Individual Sensor Board (ISB) Alphasense B4 4-Electrode Gas Sensors



The Individual Sensor Board (ISB) is designed for use with the Alphasense B4 family of four-electrode gas sensors. This potentiostat provides a dual channel voltage output.

A low noise bandgap provides the bias voltage for NO sensors and the ISB can measure both oxidising (CO, H₂S, SO₂ and NO) and reducing (O₃ and NO₂) gases. The ISB is configured for specific sensors: NO, NO₂, O₃ and CO/ H₂S/ SO₂.

Designed for low power applications, the ISB requires 3.5 to 6.4 stable DC supply at only 1mA.

If the ISB is supplied separate from the B4 sensor, ensure it is matched to the sensor type according to Table 1:

Table 1 ISB Part numbers

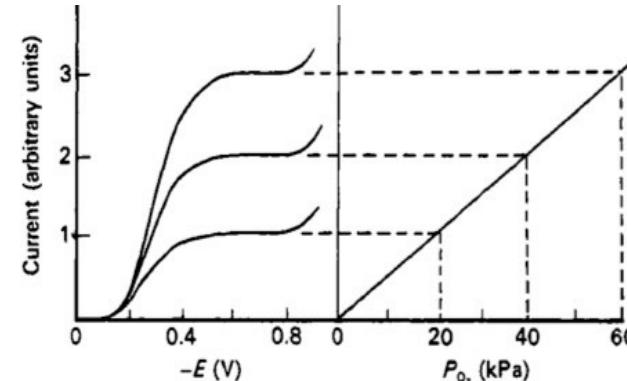
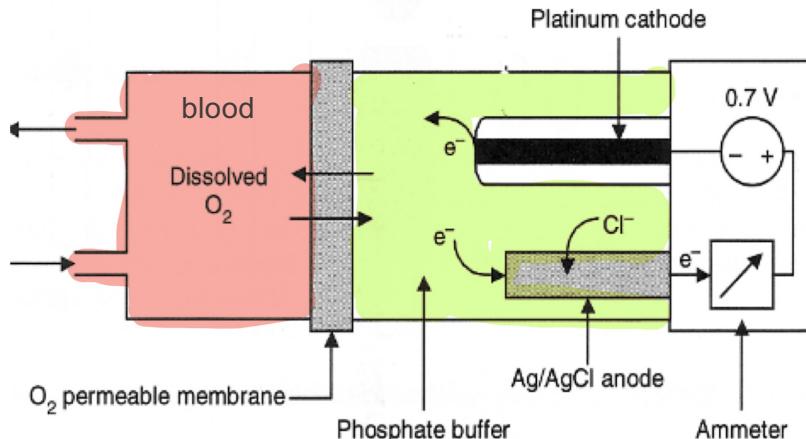
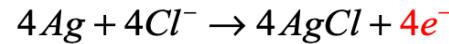
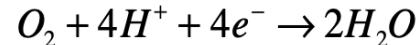
Part number	Sensor
000-0ISB-00	CO-B4, SO2-B4, H2S-B4
000-0ISB-01	NO-B4
000-0ISB-02	NO2-B43F, OX-B431

The ISB is a very low noise design and care must be taken with grounding and screening to achieve good ppb resolution. The power supply must be filtered to avoid noise on the output.

Exemple 3: Capteur d'oxygène dans le sang

L'électrode de Clark mesure la pression partielle de O_2 dans le sang (pO_2)

- Electrode de travail (WE) en platine
- Contre-électrode (CE) en Ag/AgCl
- Potentiel de -700 mV appliqué sur WE



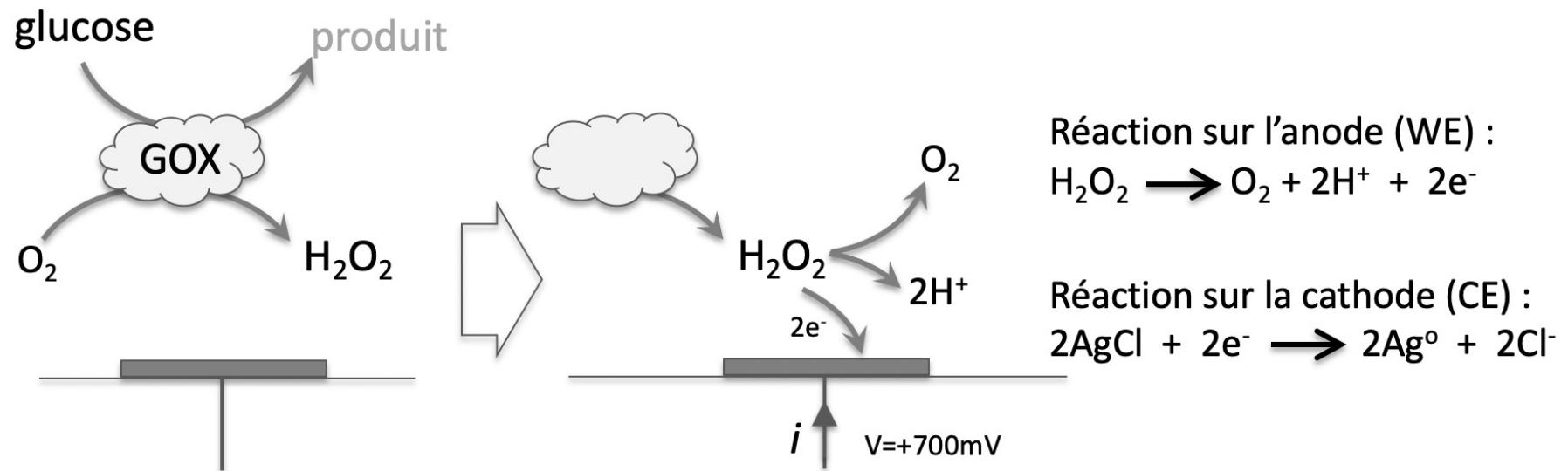
- Le courant dû à la réduction de O_2 est limité par la diffusion à travers la membrane perméable à O_2
- O_2 est donc complètement consommé dans la chambre de mesure qui contient l'électrolyte.
- Le flux de O_2 est donc proportionnel à la concentration de O_2 dans le sang

$$\text{courant} \sim \frac{(\text{concentration } O_2) \times (\text{coefficient de diffusion dans la membrane})}{\text{épaisseur de la membrane}}$$

Exemple 4: Capteur de glucose (première génération)

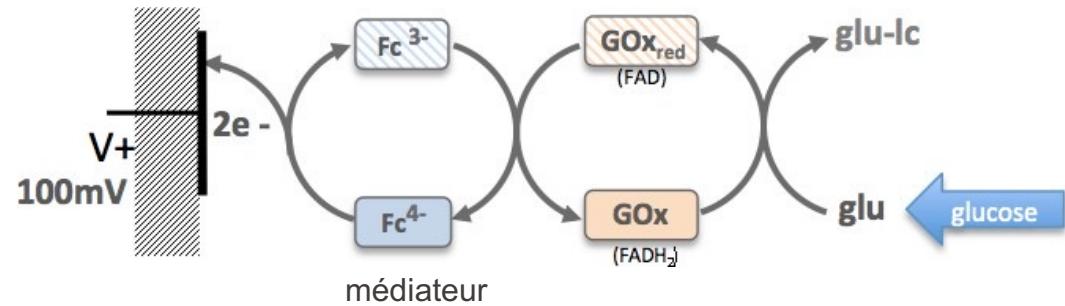
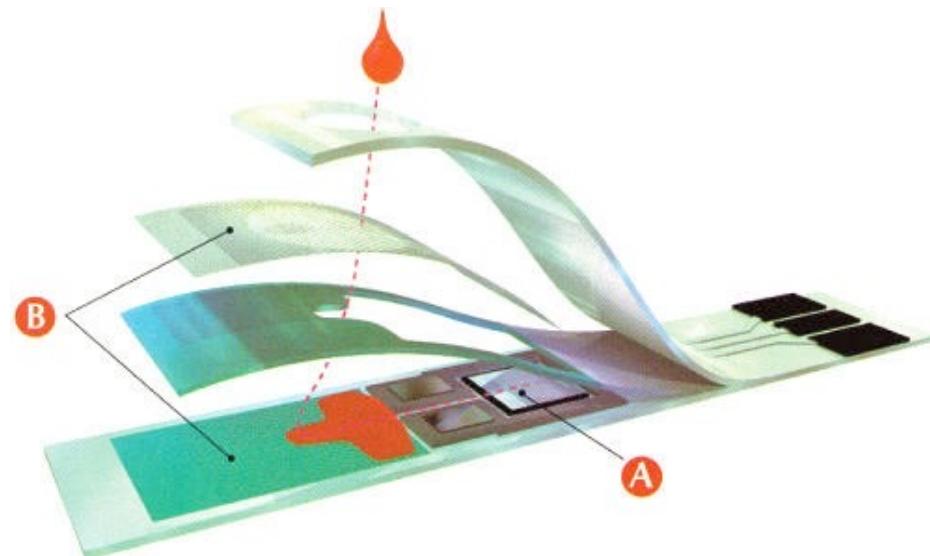
Biorécepteur: enzyme glucose oxydase (GOX)

Transducteur: mesure ampérométrique du H_2O_2 dû à l'oxydation du glucose par le GOX
(GOX = enzyme, glucose oxydase)



Les nouvelles générations de capteur de glucose sont basées sur l'utilisation de **médiateurs** électrochimiques qui permettent de recycler l'enzyme **sans dépendre de O_2**

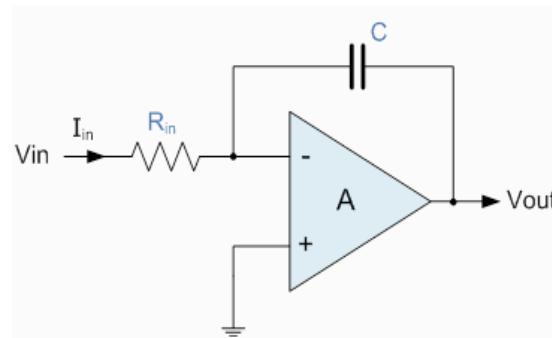
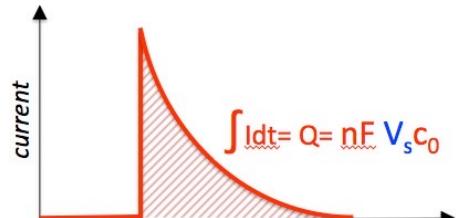
Capteur de glucose : bandelette



- L'action capillaire tire un échantillon de sang ($\sim 0,3$ à $1 \mu\text{L}$).
- La couche réactionnelle contient de l'enzyme séchée et de l'encre contenant le médiateur.
- Les électrodes (généralement en carbone ou en l'or) permettent de détecter le courant redox résultant quand environ 200 mV sont appliqués.
- Soit mesure de charge totale (coulométrie), ou courant vs. temps.

Coulométrie

- Appliquer un potentiel fixe → oxyder tous les médiateurs réduits.
- Mesure de la charge totale Q durant la fenêtre de mesure.
- Calculer la concentration de glucose à l'aide de :



$$C_{\text{glucose}} \propto \frac{Q}{nFV_{\text{sample}}}$$

