

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

III.1.Introduction

Au cours des dernières décennies, les progrès considérables des techniques mises en jeu dans des domaines aussi variés que la médecine et la biologie clinique, l'agro-alimentaire ou le contrôle de la qualité de notre environnement (surveillance des rejets industriels ou domestiques) ont nécessité la mise au point de méthodes analytiques de plus en plus précises et sélectives. Les biocapteurs constituent sans doute l'alternative la plus séduisante pour proposer des systèmes simples, fiables, rapides et sélectifs de détection [1].

Dans la première partie dans ce chapitre, nous essayerons de donner un aperçu général sur les capteurs, plus particulièrement, leur définition, les paramètres qui les caractérise, etc...

Et dans la deuxième partie nous présenterons les types des capteurs chimiques ou biochimique.

III.2.Généralité sur le capteur

III.2.1.Définition

Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique observée en une grandeur utilisable, exemple : une tension électrique, une hauteur de mercure, une intensité, la déviation d'une aiguille...On fait souvent (à tort) la confusion entre capteur et transducteur : le capteur est au minimum constitué d'un transducteur.

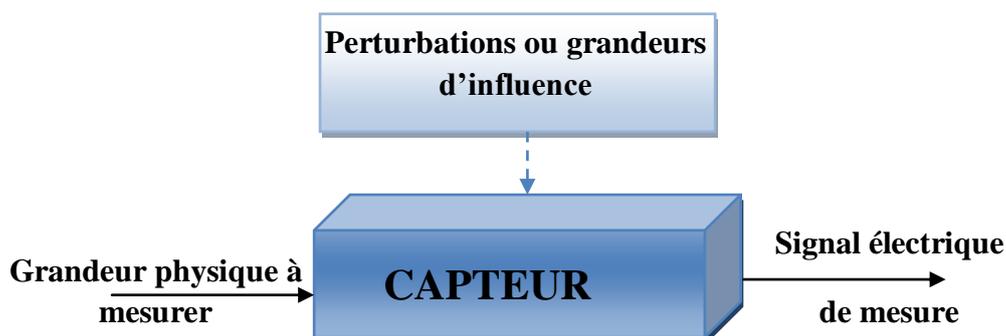


Figure (III-1) : Définition d'un capteur.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Les capteurs sont les éléments de base des systèmes d'acquisition de données. Leur mise en œuvre est du domaine de l'instrumentation [2].

Généralement, on obtient une grandeur de sortie du type électrique. Elle peut être soit :

Une charge, une tension, un courant et une impédance (R, L, C).

III.2.2. Chaîne de mesure

Pour obtenir une image d'une grandeur physique, on fait appel à une chaîne de mesure qui peut faire intervenir plusieurs phénomènes différents. Par exemple, la mesure d'un débit peut se faire en plusieurs étapes :

- Transformation du débit en une pression différentielle.
- Transformation de la pression différentielle en la déformation mécanique d'une membrane.
- Transformation de la déformation mécanique en une grandeur électrique (à l'aide d'un piézo-électrique) via un circuit électronique associé.

L'ensemble de ces étapes constitue la chaîne de mesure :

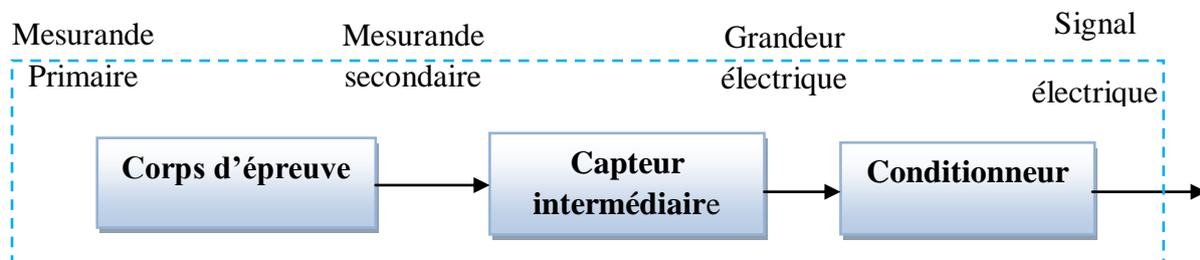


Figure (III-2) : constitution d'une chaîne de mesure classique.

De manière classique la sortie d'une chaîne de mesure est du type électrique. Si la chaîne de mesure fait intervenir plusieurs transducteurs.

On appelle corps d'épreuve celui qui est en contact direct avec la mesurande, le dernier transducteur est associé à un conditionneur qui fournit la grandeur électrique de sortie de manière exploitable.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Le choix de conditionneur est une étape importante dans le cadre de la chaîne de mesure car, associé au capteur, il détermine la nature finale du signal électrique et va influencer sur les performances de la mesure.

III.2.3.Types de grandeur physique

On peut classer les grandeurs physiques en 6 familles, chaque capteur s'associant à l'une d'entre elles :

- Mécanique : déplacement, force, masse, débit...
- Thermique : température, capacité thermique, flux thermique...
- Electrique : courant, tension, charge, impédance, diélectrique...
- Magnétique : champs magnétique, perméabilité, moment magnétique...
- Radiatif : lumière visible, rayon X, micro-onde...
- (Bio) chimique : humidité, gaz, sucre, hormone...

III.2.4.Classification des capteurs

On classifie les capteurs en deux grandes familles : en fonction de la caractéristique électrique de la grandeur de sortie. Cette classification influe sur le conditionneur qui lui est associé.

II.2.4.1.Capteurs passifs

Le capteur se comporte en sortie comme un dipôle passif qui peut être résistif, capacitif ou inductif.

Le tableau ci-dessous résume, en fonction de la mesurande, les effets utilisés pour réaliser la mesure.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Mesurande	Effet utilisé	Matériaux
Température	Résistivité	Platine, nickel, cuivre, semi-conducteur, verre
Très basse température	Constant diélectrique	
Flux optique	Résistivité	Semi-conducteurs
Déformation	Résistivité	Alliages nickel Alliages ferromagnétiques
Position	Résistivité	Magnétorésistances : Bismuth, antimoine d'indium
Humidité	Résistivité	Chlorure de Lithium

Tableau (II-1) : Les effets utilisés pour réaliser la mesure.

III.2.4.2. Capteurs actifs

Dans ce cas, la sortie du capteur est équivalente à un générateur. C'est un dipôle actif qui peut être du type courant, tension ou charge. Les principes physiques mis en jeu sont présentés ci-dessous [3].

Mesurande	Effet utilisé	Grandeur de sortie
Température	Thermoélectrique (thermocouple)	Tension
Flux optique	Photoémission pyroélectricité	Courant Charge
Force, pression, accélération	Piézoélectricité	Charge
Position	Effet Hall	Tension
Vitesse	Induction	Tension

Tableau (III-2) : L'effet utilisé sur la mesurande pour réaliser la grandeur de sortie.

III.2.5. Caractéristiques métrologiques du capteur

On se propose, dans ce paragraphe de citer les principaux paramètres métrologiques qui constituent les liens effectifs entre un capteur et la grandeur qu'il mesure.

III.2.5.1. Etendue de mesure

On va examiner la courbe d'entrée-sortie d'un capteur, qu'on appelle aussi **courbe d'étalonnage**. C'est une courbe qui exprime la relation d'évolution de la grandeur de sortie en fonction de la grandeur d'entrée. Il s'agit d'une courbe en régime permanent qui ne donne pas d'informations sur les caractéristiques transitoires du capteur.

Sur cette courbe, on notera l'étendue de mesure. C'est la différence algébrique entre les valeurs extrêmes pouvant être prises par la grandeur à mesurer, pour laquelle les indications d'un capteur, obtenues à l'intérieur du domaine d'emploi en une seule mesure, ne doivent pas être entachées d'une erreur supérieure à celle maximale tolérée [4].

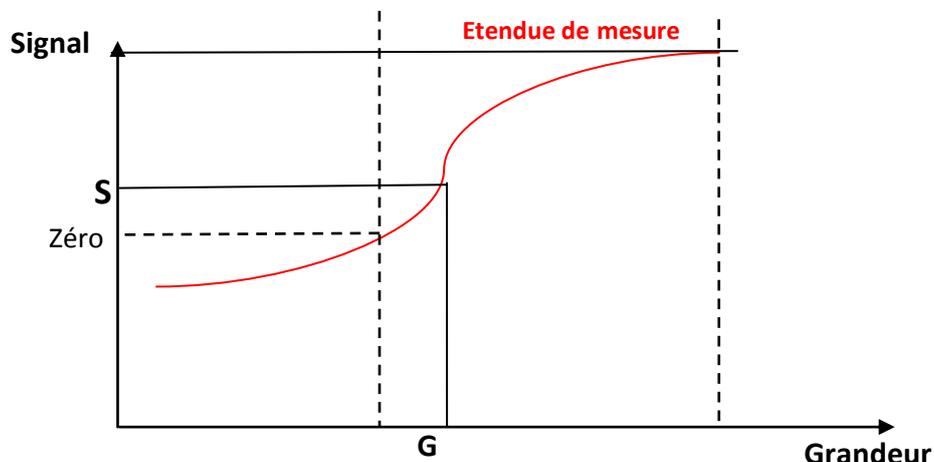


Figure (III-4) : Courbe d'étalonnage d'un capteur.

On appelle portées les valeurs limites de la grandeur à mesurer correspondant à cette étendue de mesure ; et zéro la valeur de l'information de sortie du capteur correspondant à la portée minimale.

III.2.5.2.Sensibilité

Elle détermine l'évolution de la grandeur de sortie en fonction de la grandeur d'entrée en un point donné. C'est la pente de la tangente à la courbe issue de caractéristique du capteur.

Dans le cas d'un capteur linéaire, la sensibilité du capteur est constante.

$$\text{Sensibilité} = (d(\text{Grandeur de sortie}))/d(\text{mesurande}) \quad [\text{II-1}]$$

III.2.5.3.Finesse

C'est la qualité d'un capteur à ne pas venir modifier par sa présence la grandeur à mesurer. Cela permet d'évaluer l'influence du capteur sur mesure. On la définit non seulement vis-à-vis du capteur mais aussi vis-à-vis de l'environnement d'utilisation du capteur. La finesse d'un capteur donnée ne peut donc être appréciée qu'en fonction de ses conditions effectives d'utilisation.

III.2.5.4.Linéarité

C'est la zone dans laquelle la sensibilité du capteur est indépendante de la valeur mesurande. Cette zone peut être définie à partir de la définition d'une droite obtenue comme approchant au mieux la caractéristique réelle du capteur, par exemple par la méthode des moindres carrés.

On définit à partir de ce droit l'écart de linéarité qui exprime en % l'écart maximal entre la courbe réelle et la droite approchant la courbe.

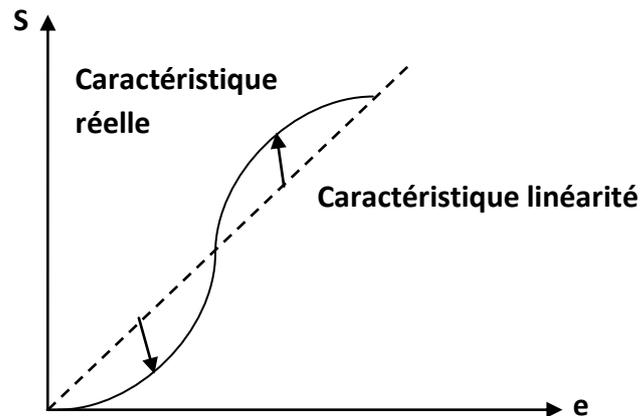


Figure (III-5) : Exemple de linéarisation de caractéristique.

III.2.6. Caractéristiques statiques d'un capteur

Ces paramètres permettent de prendre en compte la notion d'erreurs accidentelles qui peuvent survenir sur un capteur.

On peut, pour cela rappeler les résultats suivants : soient n mesures effectuées sur un mesurande ; on définit à partir de ces n mesures :

- La valeur moyenne :

$$\langle m \rangle = \frac{\sum_i m_i}{n} \quad \text{[III-2]}$$

- L'écart type (dispersion des résultats autour de la valeur moyenne) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \langle m \rangle)^2}{n-1}} \quad \text{[III-3]}$$

III.2.6.1. Fidélité

Elle définit la qualité d'un capteur à délivrer une mesure répétitive sans erreurs. L'erreur de fidélité correspond à l'écart type obtenu sur une série de mesure correspondant à une mesurande constante.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

III.2.6.2. Justesse

C'est l'aptitude d'un capteur à délivrer une réponse proche de la valeur vraie et ceci indépendamment de la notion de fidélité. Elle est liée à la valeur moyenne obtenue sur un grand nombre de mesure par rapport à la valeur réelle.

III.2.6.3. Précision

Elle définit l'écart en % que l'on peut obtenir entre la valeur réelle et la valeur obtenue en sortie du capteur. Ainsi un capteur précis aura à la fois une bonne fidélité et une bonne justesse.

III.2.6.4. Rapidité

C'est la qualité d'un capteur à suivre les variations de la mesurande, on général est elle représentée par temps de réponse (à x%) à un échelon de la mesurande.

III.2.7. Conclusion 01

Tous les capteurs présentent, en général, deux parties distinctes : une première partie qui a pour rôle de détecter un événement et une deuxième partie qui a pour rôle de traduire l'événement en une grandeur généralement électrique.

Pour choisir correctement un capteur, il faudra définir tout d'abord [5].

Le type d'évènement à détecter, la nature de l'évènement, la grandeur de l'évènement et l'environnement de l'évènement.

En fonction de ces paramètres on pourra effectuer un ou plusieurs choix pour un type de détection. D'autres éléments peuvent permettre de cibler précisément le capteur à utiliser :

Ses performances, son encombrement, sa fiabilité, la nature du signal délivré par le capteur (électrique, pneumatique), son prix...

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

III.3. Les capteurs chimiques et biochimiques

III.3.1. Les biocapteurs

Le terme « biocapteurs » représente la fusion de deux des plus importantes technologies de ce siècle : l'électronique et les biotechnologies. Leur association permet des dosages rapides, sensibles et spécifiques [6].

Les premiers biocapteurs, développés au début des années 1960, sont des électrodes enzymatique permettant le dosage du glucose dans une solution biologique (Clark et Lyon, 1962 ; Updik et Hicks, 1967).

Depuis, les biocapteurs ont connu un développement considérable en raison de leurs nombreuses applications potentielles, que ce soit dans les domaines médical, agro-alimentaire ou contrôle de l'environnement.

Ils peuvent ainsi devenir des outils complémentaires et apporter des avantages, comme la mesure in situ et continue, par rapport aux techniques classiques d'analyses disponibles en laboratoire [7].

Un biocapteur est un dispositif analytique conçu pour transformer un phénomène biochimique en un signal mesurable. Il combine un composant biologique appelé « biorécepteur » et un « transducteur » représentant le mode de détection [8].

Même si les enzymes restent fréquemment employées, des nouveaux biorécepteurs sont aujourd'hui étudiés, comme l'ADN, les anticorps-antigènes, les cellules entières voire les organites.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

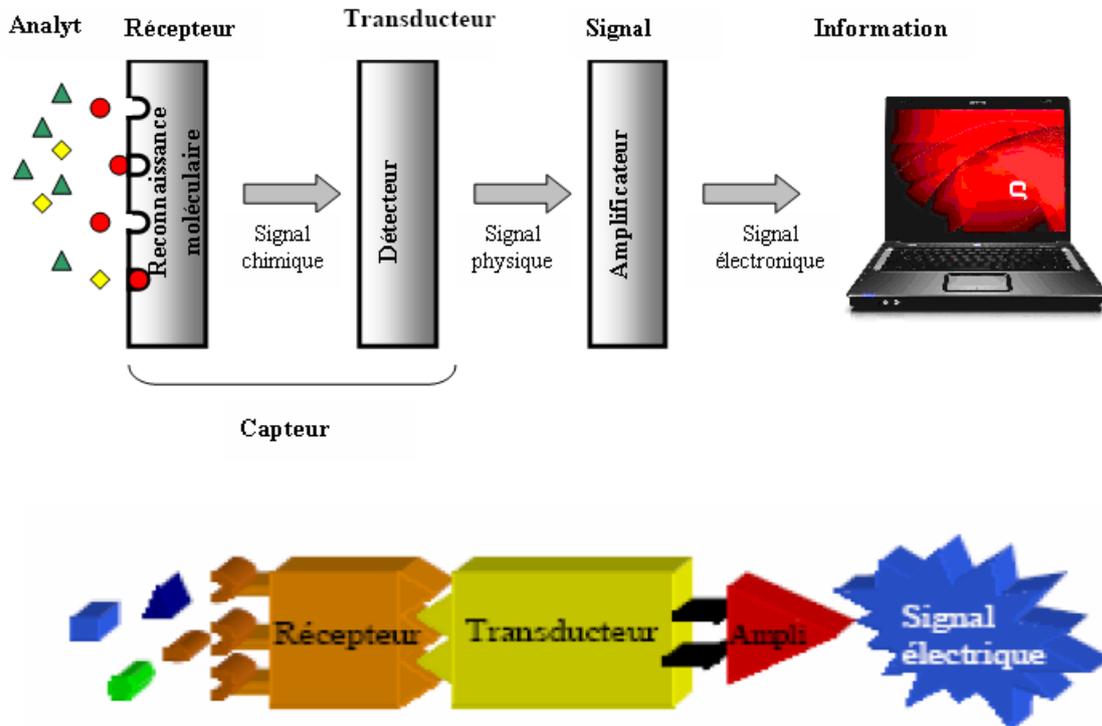


Figure (III-6) : Principe de fonctionnement d'un capteur bio (chimique) [9].

En ce qui concerne les transducteurs, des avancées majeures ont été faites grâce à la miniaturisation qui a notamment permis de développer des micro-électrodes. Les fibres optiques ont, pour leur part, facilité la détection de signaux biologiques par absorbance ou fluorescence.

Dans les nombreux travaux existants sur les biocapteurs, le choix du transducteur et du biorécepteur dépend de plusieurs facteurs présentés dans le Tableau (III-3).

A l'heure actuelle, une grande partie des études menées sur les biocapteurs tend à optimiser leurs caractéristiques pour répondre au mieux aux exigences de leur domaine d'application, notamment en travaillant sur la stabilité de la réponse, la sélectivité et la sensibilité des biocapteurs [8].

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Le choix du transducteur dépend	Le choix du biorécepteur dépend
du type de réaction et de substances libérées ou consommées : Ex : modification de charges, de pH, variations de fluorescence...	de la spécificité de sa réponse
de l'utilisation du biocapteur : Ex : applications biomédicales : biocapteurs à usage unique miniaturisés	de sa durée de vie
des possibles interférences : Ex : dans les milieux troubles, la détection optique peut être perturbée.	de sa stabilité opérationnelle et environnementale

Tableau (III-3) : Facteurs à prendre en compte dans le choix du transducteur et du biorécepteur.

Toutes les combinaisons ne sont évidemment pas équivalentes et certaines sont préférentielles. Par exemple, les biocapteurs enzymatiques comprennent généralement un système de transduction électrochimique, et les biocapteurs à microorganismes un système de transduction optique (fluorescence par exemple).

Le choix d'un type de biocapteur va ensuite dépendre de l'application visée. Par exemple, les biocapteurs enzymatiques sont généralement plus résistants aux conditions opératoires difficiles que les biocapteurs à microorganismes (variation d'humidité, de température,...). Par contre, les mesures de toxicité globales ne peuvent se faire qu'avec des microorganismes, répondant de manière intégrée aux polluants. Du fait de leur nature biologique, les biocapteurs présentent une grande sensibilité permettant de détecter de très faibles concentrations, avec une grande robustesse (matrices contenant de nombreux polluants, en concentrations élevées, etc..) et une grande sélectivité.

Ces caractéristiques distinguent les biocapteurs des capteurs physico-chimiques classiques, auxquels on reproche généralement leur manque de sensibilité.

De plus, ces éléments biologiques octroient aux biocapteurs la capacité d'effectuer des nouveaux types de mesure, permettant par exemple l'obtention d'éléments de toxicité globale, d'informations sur la biodisponibilité des polluants, ou encore une prise en compte d'expositions multiples.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

L'utilisation de transducteurs permet quant à elle d'effectuer des mesures instantanées, en continue, à faible coût et avec des appareils de faible encombrement [10].

III.3.1.1. Les transducteurs

Les transducteurs électrochimiques sont très fréquemment utilisés, on distingue les capteurs potentiométriques, conductimétriques et ampérométriques [8].

Eléments sensibles	Transducteur	Exemples d'éléments détectés dans l'environnement
<ul style="list-style-type: none"> -Enzyme -Micro-organisme -Tissu (plante ou animale) -Anticorps marqué avec enzyme 	<p style="text-align: center;"><u>Electrochimie</u></p> <p style="text-align: center;">Potentiométrie</p>	Pesticides organophosphorés, paraoxon, triclofon, ammonium
<ul style="list-style-type: none"> -Enzyme -Micro-organisme -Tissu 	Ampérométrie	Carbamates, Pesticides organophosphorés
<ul style="list-style-type: none"> -Anticorps marqué avec enzyme -Enzyme -Bicouche lipidique 	conductimétriques	Nitrate, Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , phosphate
<ul style="list-style-type: none"> -Anticorps -Acide nucléide 	<u>Optique</u>	
<ul style="list-style-type: none"> -Anticorps -Antigène -Enzyme -Acide nucléide 	Fluorescence	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , atrazine, paraoxon
<ul style="list-style-type: none"> -Anticorps -Antigène -Enzyme Acide nucléide 	<u>Acoustique</u>	
	Piézoélectrode microbalance à quartz.	Pesticide, métaux lourds
<ul style="list-style-type: none"> -Enzyme -Micro-organisme -cellule 	<u>Calorimétrie</u>	
	Thermistor Thermopile	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} , pesticide, glucose

Tableau (III-4) : Les différents types de transducteur [9].

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Les **capteurs à fibre optique** ont un fonctionnement simple puisqu'il repose sur le phénomène de réflexion totale le long de la fibre optique. Il est ainsi possible de suivre la lumière émise lors de la sollicitation du biorécepteur.

Différents signaux peuvent être adaptés à ce type de détection, notamment la fluorescence chlorophyllienne des cellules végétales, les réactions enzymatiques au cours desquelles des produits fluorescents se forment...

Enfin, les **capteurs piézoélectriques** sont des dispositifs gravimétriques qui mesurent la masse d'un échantillon déposé sur la surface d'un cristal piézoélectrique par l'intermédiaire de la variation de sa fréquence de résonance caractéristique [8].

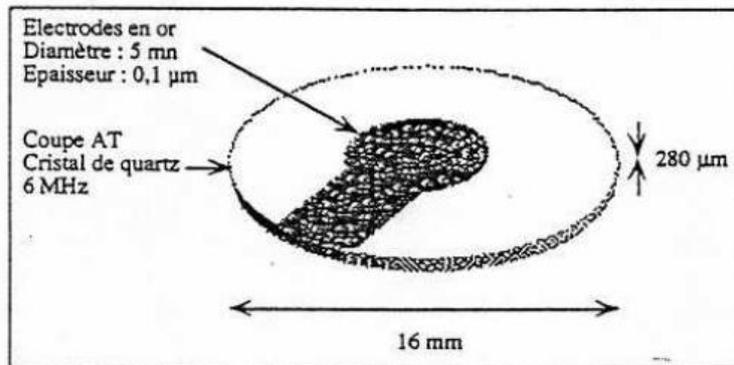


Figure (III-7): Schéma d'un capteur piézo-électrique.

III.3.1.2. Les biorécepteurs

Le biorécepteur (enzymes, organites cellulaires, cellules, tissus...) catalyse des réactions biochimiques en présence de substrats, ou interagit avec des structures complémentaires (antigène, anticorps, ADN ou récepteur d'hormones) conduisant à des changements de propriétés physiques, chimiques ou optiques au niveau du biorécepteur. Quant au transducteur, il convertit ces changements en signaux électriques mesurables. Enfin, les signaux électriques sont amplifiés et traités par des circuits électroniques.

Du point de vue réactionnel, deux types de biocapteurs peuvent être distingués selon la nature du système de reconnaissance :

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

-Les biocapteurs dits " biocapteurs d'affinité " sont fondés sur de simples interactions entre les analytes chimiques en solution et le biorécepteur. L'analyte à détecter n'est pas détruit.

-Les biocapteurs dits " biocapteurs métaboliques (ou catalytiques) " reposent sur une réaction spécifique entre l'analyte en solution et le biorécepteur. La molécule recherchée est alors dégradée. La diminution de la concentration d'un réactif ou la formation de produits est alors détectée [10].

Le choix du biorécepteur est également lié à celui du transducteur selon la nature du signal biologique émis (modifications physico-chimiques, fluorescence, ...).

De plus, le biorécepteur doit répondre à un certain nombre d'exigences telles que la stabilité de son signal ou sa facilité d'immobilisation [8].

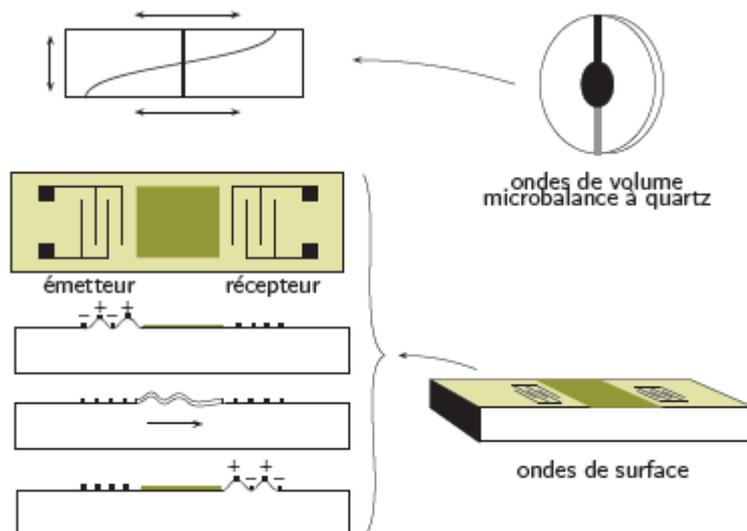


Figure (III-8) : Schéma de principe d'un capteur à ondes acoustiques de surface [11].

III.3.1.2.1. Les enzymes

Les enzymes sont des protéines globulaires composées d'un nombre élevé d'acides aminés.

Elles jouent un rôle très important dans la catalyse des réactions se déroulant au sein des cellules.

Leurs propriétés fondamentales et leurs spécificités les rendent bien adaptées à la conception de biocapteurs sélectifs. Les enzymes sont capables d'augmenter la vitesse d'une réaction jusqu'à dix millions de fois sans être consommées.

III.3.1.2.2. Les anticorps

Ces anticorps ou immoglobulines sont des protéines qui possèdent des sites capables de reconnaître spécifiquement une substance cible, qui constitue l'antigène correspondant. A l'inverse de la biocatalyse, le couplage immunologique n'implique pas de produit de réaction ou de consommation de substrat. La détection actuelle des anticorps est basée sur des méthodes de marquage permettant de suivre l'interaction anticorps-antigène.

Les biocapteurs utilisant l'anticorps comme biorécepteur suscitent un grand intérêt quant à la détection immunologique direct, c'est-à-dire sans molécule marquée.

III.3.1.2.3. L'ADN

L'ADN renferme l'information nécessaire pour la synthèse des protéines. En plus de son rôle comme biomolécule d'intérêt biologique, elle a suscité l'attention des chercheurs pour la mise au point de biocapteurs d'ADN servant à l'analyse in situ des gènes. Ces capteurs ou biopuces (microréseau à base d'ADN) offrent une nouvelle technologie qui exploite l'appariement de deux oligonucléotides complémentaires et même la possibilité d'identifier la séquence d'un gène et de détecter des mutations génétiques. Ces biopuce à ADN ont bouleversé ce domaine en offrant aux chercheurs la possibilité de réaliser des milliers d'analyses génétiques en parallèle, que ce soit dans le domaine du diagnostic, du génotype ou de l'analyse globale de l'expression des gènes.

III.3.1.2.4. Les microorganismes

L'utilisation de microorganismes ou de cellules entières pour la conception de biocapteurs est parfois envisagée. Pour remédier aux problèmes posés par les enzymes isolées, la solution est d'utiliser directement le tissu ou le microorganisme contenant l'enzyme dans un environnement déjà optimisé par la nature. La stabilité et l'activité de ces enzymes dans la cellule sont plus grandes que celle des enzymes purifiées.

III.3.1.2.5. Techniques d'immobilisation

L'association du récepteur et du transducteur est une étape délicate et les contraintes de la fonctionnalisation de surface sont nombreuses (Figure (III-9)).

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

- ❖ Le procédé d'immobilisation de l'élément sensible doit être non dénaturant et doit permettre la conservation de sa spécificité, la garantie d'une bonne stabilité et d'une bonne sensibilité et d'une accessibilité maximale.
- ❖ La fonctionnalisation du transducteur doit être compatible avec les matériaux du composant.

Des traitements qui peuvent être nécessaires ne doivent pas dégrader la surface du dispositif.

- ❖ Dans une optique de production industrielle, les procédés d'immobilisation choisis doivent être transposables de manière simple et peu coûteuse, à grande échelle.
- ❖ Pour un usage répété, la régénération de la surface active doit être possible.
- ❖ Toutes ces conditions restreignent la gamme des possibilités d'association transducteur/récepteur.

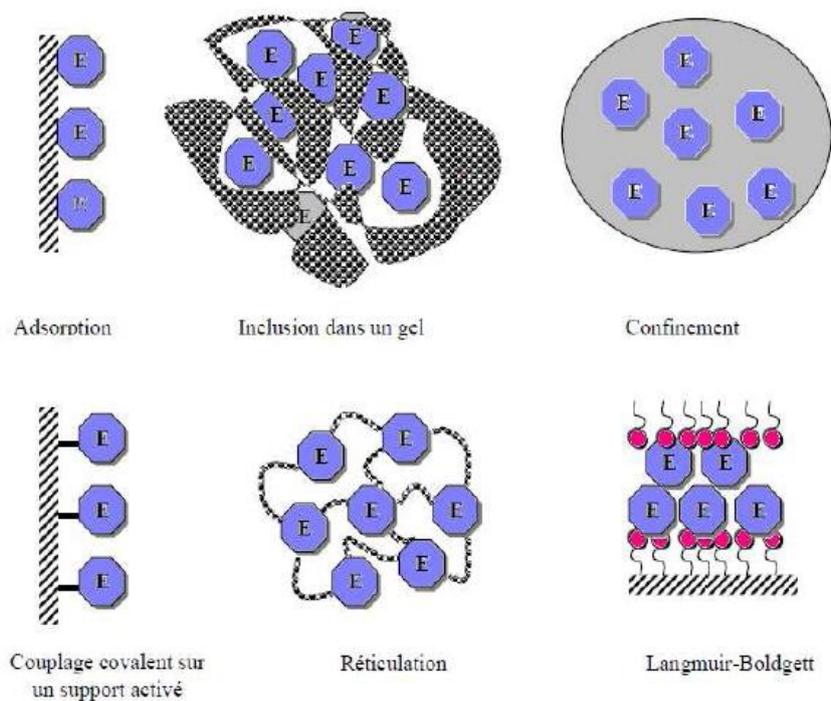


Figure (III-9) : les méthodes d'immobilisations.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

L'immobilisation physique se fait par L'inclusion ou piégeage, L'adsorption, Langmuir-Blodgett (LB) et L'immobilisation chimique par les méthodes de couplage covalent, la réticulation et la co-réticulation) [9].

III.3.1.2. Avantages et inconvénients

Méthode	Avantages	Inconvénients
Adsorption	Réutilisation possible de la matrice Traitement peu dénaturant, pas de modification de l'élément biologique	Fixation très fragile La moindre variation de PH, de la force ionique, de la température, peut provoquer la désorption.
Couplage covalent	Faible contrainte diffusionnelle, liaisons fortes entre l'élément biologique et la matrice, résistance aux changements de PH et de force ionique	Matrice non réutilisable : toxicité des molécules utilisées
Réticulation, co-réticulation	Utilisation conjointe à la rétention physique pour éviter les relagages de l'élément biologique	Les liaisons covalentes sont majoritairement formées entre les éléments biologiques et les protéines de charge plutôt qu'entre l'élément biologique et la matrice : toxicité des molécules utilisées
Rétention physique	Traitement doux, pas de modification de l'élément biologique	Contraintes diffusionnelles potentiellement important, relagage possible de l'élément biologique

Tableau (III-5) : Méthodes d'immobilisation de l'élément biologique : avantages et inconvénients [7].

Le choix de la technique d'immobilisation dépend de type d'élément biologique utilisé (enzyme, cellule entière...), du transducteur et de l'environnement dans lequel le biocapteur va fonctionner. Il dépend également des stabilités mécanique et chimique de la matrice et de son coût.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

III.3.1.3. Les biocapteurs environnementaux

Nous présenterons d'abord le cahier des charges d'un biocapteur environnemental et nous décrirons ensuite différents types de biocapteurs développés pour une application environnementaux.

Cahier des charges d'un biocapteur pour application dans l'environnement

Le développement d'un biocapteur, dont le but est utilisation pour doser des molécules présentant un danger pour l'environnement, répond à un cahier des charges strict.

Le coût des analyses, la sensibilité, l'encombrement, la portabilité, la complexité, le temps requis par l'analyse sont les principaux paramètres à prendre en compte lors de la conception du biocapteur. Le tableau (III-6) présente quelques critères et spécifications requis par les capteurs environnementaux

Critères	Spécifications
Coût	1 à 15€ par analyse
Type d'appareillage	Portable Autonome du point de vue énergétique
	Utilisation sur site Facilement transportable dans une camionnette Source d'énergie extérieure minimale
Temps de formation du personnel	Après 1 à 2 heures de formation, l'opérateur est capable d'utiliser le biocapteur
Durée de l'expérience	1 à 60 minutes
Préparation de l'échantillon	La plus simple et la plus rapide
Sensibilité	ppm/ppb
Game dynamique	Au moins deux ordre de grandeur

Tableau (III-6) : Critères généraux à prendre en compte lors de la conception d'un biocapteur environnemental. (Adapté de Rogers et Lin, 1992).

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

III.3.1.3.1. Les différents types de biocapteurs

Il est possible de classer les biocapteurs selon trois principaux groupes :

- les systèmes très spécifiques d'un composé à détecter et à doser.
- les systèmes permettant de doser et de détecter un groupe de molécule (par exemple une famille chimique).
- les systèmes permettant de suivre une toxicité globale car, dans ce cas, le biorecepteur joue le rôle d'un bio-indicateur de toxicité (par exemple les électrodes à cholinestérase) [7].

III.3.1.3.2. Applications des biocapteurs au contrôle environnemental

Afin de répondre aux nouvelles dispositions législatives concernant le contrôle des rejets de polluants, les biocapteurs présentent des avantages certains sur les techniques d'analyses chimiques conventionnelles même si elles sont extrêmement précises, n'en demeurent pas moins coûteuses et nécessitent une main d'œuvre qualifiée.

Les biocapteurs sont, pour leur part, très sensibles et peuvent détecter de très faibles concentrations de toxiques [12].

Ils peuvent également opérer dans des matrices complexes directement prélevées dans le milieu naturel, les délais de réponse sont donc courts puisque la préparation des échantillons est rapide. Ceci permet alors d'envisager l'emploi de tels outils pour instrumenter des sites et obtenir des informations en continu et en temps réel quant à la présence de polluants.

Depuis une vingtaine d'années, de nombreux biocapteurs destinés au contrôle environnemental ont été développés, et dans certains cas commercialisés, pour détecter les grandes familles de substances susceptibles de polluer les écosystèmes aquatiques.

a) Les pesticides

Les pesticides ont fait l'objet de très nombreuses études afin de mettre au point des biocapteurs à partir de technologies différentes.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Un grand nombre de ces biocapteurs repose sur l'inhibition des enzymes cholinestérasés par des composés organophosphorés et carbamates et utilisent des capteurs électrochimiques comme transducteurs. Cremisini et al. (1995) proposent, par exemple, un capteur ampérométrique à acétylcholinestérase pour la détection de paraoxon dans la gamme 1 à 15ppb.

On trouve également des capteurs conductimétriques avec des limites de détection (L_d) inférieures à 25 ppb.

L'utilisation de systèmes FIA (le système d'analyse par injection en flux continue) permet de se rapprocher de la configuration la plus adaptée aux mesures sur site et a été utilisée par Pogacnik et Franko (2001) pour étudier l'inhibition de cholinestérasés de différentes origines par du paraoxon (L_d inférieure à 0,5ppb) et du carbofuran (L_d inférieure à 5ppb) afin d'optimiser le choix du biorécepteur.

Quelques immunocapteurs ont également fait l'objet de recherches. La plupart est basée sur des détections optiques et permet la mise en évidence d'atrazine, de s-triazines et de carbaryl.

Enfin, des capteurs à cellules entières sont apparus récemment et reposent généralement sur la mesure de l'activité photosynthétique de cellules algales perturbée en présence d'herbicides.

En mesurant la fluorescence chlorophyllienne, Frense et al. (1998) ont mis en évidence la présence d'atrazine jusqu'à 1ppb.

Les travaux menés par Védrine (2003) ont débouché sur la mise au point d'un biocapteur à cellules algales sensible à des concentrations inférieures à 0,25 ppb en atrazine, à 0,025ppb en diuron et isoproturon et à 0,5ppb en simazine.

D'autres auteurs se sont intéressés aux variations de la consommation d' O_2 ou de la production de CO_2 lors de la photosynthèse pour détecter la présence d'herbicides.

b) Les métaux lourds

Pour la détection de métaux lourds, des enzymes purifiées ont permis la mise au point de biocapteurs adaptés pour la détection des métaux lourds notamment l'uréase et la phosphatase alcaline.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Des biocapteurs optiques utilisant des algues *Chlorella vulgaris* comme biorécepteurs ont permis de suivre l'activité des phosphatases alcalines membranaires ainsi que leurs perturbations en présence de divers métaux lourds avec des limites de détection d'environ 10 ppb pour Cd^{2+} et Pb^{2+} .

D'autres capteurs basés sur la fluorescence chlorophyllienne d'algues immobilisées peuvent également servir à la détection du mercure et du cuivre comme l'ont montré Campanella et al. (2000).

Les métaux lourds ont une densité supérieure à 5g/cm^3 . Ils sont généralement fixés sur de très fines particules (comme la suie, les particules terrigènes ou autres), ce qui permet leur transport sur de longues distances, la pénétration dans les poumons...

Ils s'accumulent dans l'organisme et peuvent générer une toxicité à long terme, et être cancérigène.

Ils sont dangereux car s'accumulent dans l'environnement. Ils contaminent en premier lieu les sols et les végétaux, ainsi que certains animaux, puis par effet de bio accumulation, ils remontent la chaîne alimentaire, jusqu'à nous [8].

c) Autres pollutions

Les phénols sont des molécules dont l'usage est très répandu (pesticides, plastiques surfactants, médicaments...).

L'enzyme tyrosinase utilisant des dérivés phénoliques comme substrat a permis de développer de nombreux capteurs. Mai An et al. (2002) ont ainsi proposé des capteurs ISFET à tyrosinase pour la détection de phénol dans l'eau avec une limite de détection de 20 ppm pour le 4-chlorophénol. De nombreux autres capteurs électrochimiques avec des limites de détection inférieures à 0,5ppb ont également fait l'objet d'études.

Enfin, l'évaluation de la pollution organique globale peut être réalisée grâce à des biocapteurs basés sur la mesure de la DBO (Demande biologique en oxygène) de bactéries immobilisées. La dégradation de molécules organiques par les microorganismes s'accompagne en effet d'une augmentation de leur consommation en oxygène modifiant le signal mesuré par le capteur [8].

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

III.4. Capteurs électrochimiques

III.4.1. Principe

Les équilibres électrochimiques réalisés à des interfaces électrode | électrolyte sont mis à profit pour la réalisation de capteurs permettant la mesure de la concentration d'une espèce en solution. Ces capteurs comprennent une électrode sélective d'une espèce et une électrode de référence de potentiel mesurée aux bornes du capteur, proportionnelle à l'activité de l'espèce concernée, suit une relation analogue, dans sa forme, à celle de Nernst [13].

Les capteurs électrochimiques sont classés selon leur mode de transduction: Potentiométrique, conductimétrique ou ampérométrique comme dans la figure (III-10).

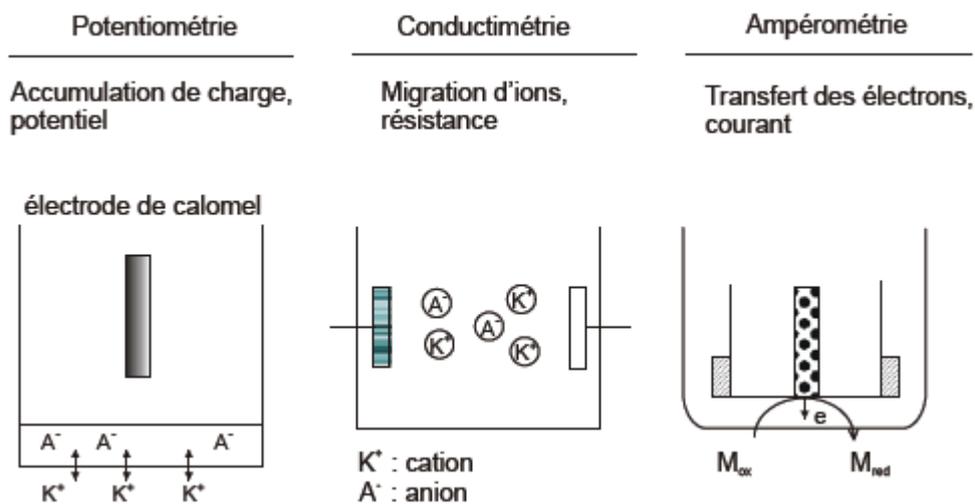


Figure (III-10) : Détection électrochimique.

Le capteur potentiométrique et ampérométriques sont les plus répandus mais il y a peu de travaux portant sur les capteurs conductimétrique. Toutefois, depuis les années 1980, les capteurs conductimétrique commencent à être à leur tour de plus en plus utilisés compte tenu de leur facilité d'élaboration [14].

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

III.4.2. Capteurs potentiométrique

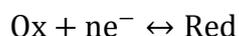
Le potentiel du capteur ou électrode (qui n'est parcourue par aucun courant) est mesuré par rapport à un potentiel de référence.

Ce dernier est obtenu par une électrode de référence. Cette condition de courant nul est d'autant mieux respectée que la résistance aux bornes de laquelle sont branchées les électrodes est plus grande. En pratique, les voltmètres aux entrées desquels sont reliées les électrodes ont des impédances d'entrée très grandes ($> 10^{12}\Omega$).

III.4.2.1. Électrodes rédox

Ces électrodes sont constituées de matériaux conducteurs électroniques permettant des échanges d'électrons avec tous les couples rédox contenus dans la solution.

L'électrode, supposée inattaquable dans les conditions de la mesure (platine, or, etc.), plongée dans une solution contenant un réducteur et un oxydant du même couple électrochimique tel que :



Adopte, dans le cas d'un système réversible et à courant nul, un potentiel d'équilibre qui résulte des courants d'échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur par l'intermédiaire du conducteur électronique.

L'expression de ce potentiel d'équilibre E est donnée par la **relation de Nernst** :

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad \text{[III-4]}$$

Avec

E^0 (V) : potentiel normal du couple Ox/Red,

R : (8,314 J · K⁻¹ · mol⁻¹) constante molaire des gaz,

T : (K) température absolue,

F : (9,648 456 × 10⁴ C · mol⁻¹) constante de Faraday.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

a_{OX} et a_{Red} sont les activités de l'oxydant et du réducteur.

Cette expression est vérifiée si la concentration de l'oxydant (et/ ou du réducteur) est supérieure à $10^{-5}M$; au-dessous de cette concentration le potentiel d'équilibre est perturbé par l'électrolyse d'impuretés (dont l'oxygène résiduel).

Un schéma de ce capteur redox est présenté sur la figure (III-11). Il est à remarquer que ce capteur redox ne comporte pas de caractère de reconnaissance ionique.

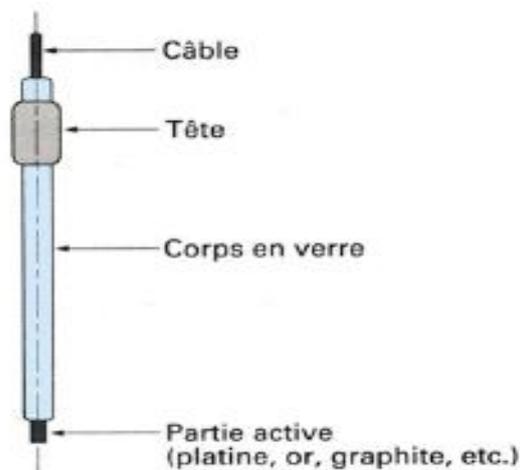


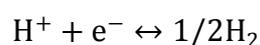
Figure (III-11): Schéma d'un capteur redox.

III.4.2. 2. Électrodes de référence

Bien qu'elles ne constituent pas à elles seules un capteur, elles sont utilisées à chaque fois que l'on mesure ou que l'on impose un potentiel en solution.

Ce sont des électrodes redox correspondant à un système redox réversible et rapide, dont le potentiel reste invariable quelle que soit la composition ionique de la solution dans laquelle elles sont plongées.

Par convention, dans l'eau, l'échelle des potentiels est rapportée à l'électrode normale à hydrogène prise comme origine. Celle-ci est constituée d'une électrode inattaquable (platine, palladium, etc.) en équilibre thermodynamique avec le système électrochimique :



Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Le dispositif le plus simple a été décrit par Hildebrand et représenté sur la figure (III-12).

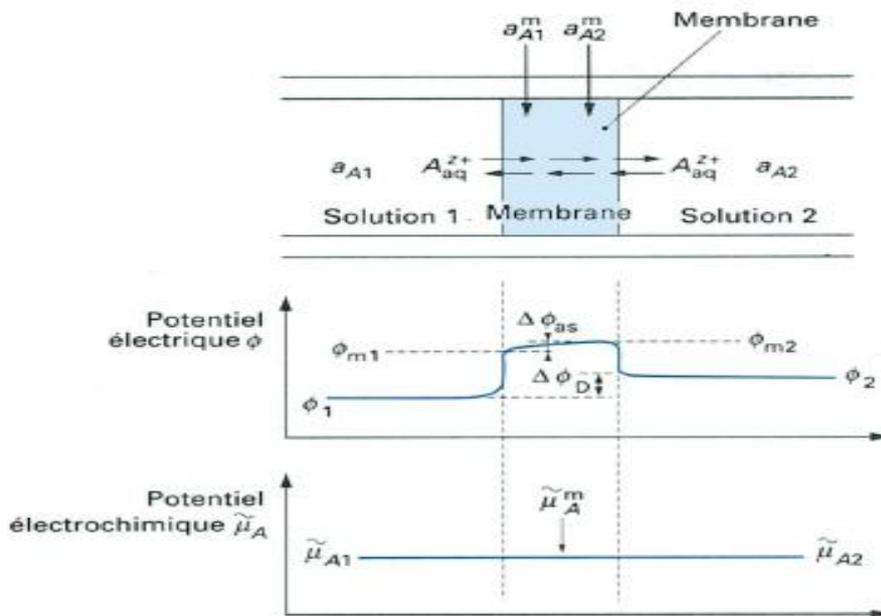
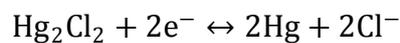


Figure (III-12) : Équilibres électrochimiques des ions A à travers les interfaces membrane/solution.

La mise en œuvre d'une telle électrode présentant quelques difficultés, d'autres électrodes dites de référence sont utilisées couramment.

L'**électrode au calomel** est l'électrode de référence de potentiel la plus couramment utilisée. Elle est constituée du mélange intime mercure-chlorure mercurieux (calomel) baigné par une solution de concentration connue et constante (saturée). Le système électrochimique réversible est :



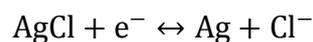
Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Auquel correspond la relation de Nernst :

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{2F} \lg \frac{1}{a_{Cl^-}^2} \quad \text{[III-5]}$$

Avec E^0 potentiel normal du couple $Hg_2 Cl_2/Hg$ et a_{Cl^-} , activité de l'ion Cl^- .

L'**électrode de référence à l'argent-chlorure d'argent** est constituée par un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent plongeant dans une solution d'ions chlorures. Le système électrochimique réversible correspondant est le suivant :



Auquel correspond la loi de Nernst :

$$E = E^0 + 2.3 \frac{RT}{F} \lg \frac{1}{a_{Cl^-}} \quad \text{[III-6]}$$

Avec E^0 potentiel normal du couple $AgCl/Ag$.

Cette électrode est facile à miniaturiser, son potentiel est de 199 mV à 25 °C, par rapport à une électrode normale à hydrogène, lorsque le fil d'argent chloruré est plongé dans une solution de chlorure de potassium saturé.

III.4.2.3.Électrodes spécifiques

Les électrodes spécifiques existantes mettent en jeu des équilibres électrochimiques aux interfaces entre des électrolytes liquides et des membranes constituées de matériaux conducteurs ioniques (électrolytes solides, polymères conducteurs ioniques, membranes liquides). La nature de l'ion échangé est déterminée par la composition du matériau constituant la membrane.

Comme seuls les transferts d'ions sont possibles à ces interfaces, l'interférence d'équilibres redox (en particulier de l'oxygène dissous) est exclue.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Dans l'électrode spécifique, la membrane ionique est en équilibre avec des solutions électrolytiques de compositions différentes dont l'une est inconnue (solution 1) et l'autre connue (solution 2).

Supposons que seuls les ions A puissent être échangés à travers les interfaces membrane/solution représentées sur la figure (II-12), il en résulte qu'à l'équilibre les potentiels électrochimiques μ_A de ces ions ont la même valeur des deux côtés de la membrane $\bar{\mu}_{A1}$ et $\bar{\mu}_{A2}$ et dans la membrane ($\bar{\mu}_A^m$), d'où la relation :

$$\bar{\mu}_{A1} = \bar{\mu}_A^m = \bar{\mu}_{A2} \quad \text{[III-7]}$$

Le potentiel électrochimique peut être décomposé en trois parties, le potentiel chimique standard des ions μ_{A1}^0

A, un second terme dépendant du logarithme de l'activité de l'ion et un terme électrostatique

$zF\Phi_1$, z étant la charge de l'ion A :

$$\bar{\mu}_{A1} = \mu_{A1}^0 + RT \ln a_{A1} + zF\Phi_1 \quad \text{[III-8]}$$

À partir des potentiels électrochimiques, il est possible de calculer la différence de potentiel électrique entre l'électrolyte liquide et la membrane à l'une des deux interfaces. Cela est appelé différence de potentiel de Donnan :

$$\Phi_{m1} - \Phi_1 = \frac{1}{zF} (\mu_{A1}^0 - \mu_A^m) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{A1}}{a_{A1}^m} \right) \quad \text{[III-9]}$$

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

La différence de potentiel électrique totale $\Phi_2 - \Phi_1$ entre les deux solutions électrolytiques séparées par la membrane est donnée par :

$$\Phi_2 - \Phi_1 = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{A1}}{a_{A2}} \right) + \Delta\Phi_{as} \quad \text{[III-10]}$$

Le premier terme de l'équation précédente dépend du rapport des activités de l'ion dans les deux solutions électrolytiques ; le second terme $\Delta\Phi_{AS}$ décrit une asymétrie possible à l'intérieur de la membrane due à la différence des compositions chimiques.

Le schéma de la chaîne électrochimique pour la mesure de l'activité des ions est le suivant :

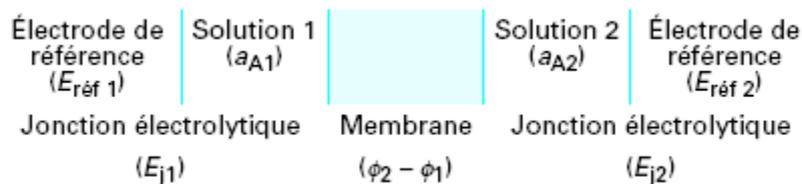


Figure (III-13) : Chaîne électrochimique.

La différence de potentiel globale E mesurée entre les deux extrémités de la chaîne a comme expression :

$$E = E_{réf1} + E_{j1} + (\Phi_2 - \Phi_1) - E_{j2} - E_{réf2} \quad \text{[III-11]}$$

Soit :

$$E = E_{réf1} + E_{j1} - E_{j2} - E_{réf2} + \Delta\Phi_{as} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{A1}}{a_{A2}} \quad \text{[III-12]}$$

Avec E_{j1} , E_{j2} potentiels de jonction.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

En définitive, on peut écrire :

$$E = E_{01} + \frac{RT}{zF} \ln a_{A1} \quad \text{[III-13]}$$

La figure (III-14) représente la structure générale d'une électrode spécifique ainsi que celle de l'électrode de référence qui lui est associée pour la mise en œuvre des mesures.

La sélectivité de la membrane vis à vis d'un ion interférant B (pouvant interagir avec la membrane) est quantifiée par un coefficient de sélectivité K_{AB} . Les coefficients de sélectivité sont définis par l'équation de Nicolsky :

$$E = E_{02} + \frac{RT}{zF} \ln (a_{A1} + K_{AB} a_{B1}) \quad \text{[III-14]}$$

Cette équation a été simplifiée au cas où les ions A et B ont la même charge z et où seul l'ion B est interférent. Les meilleures sélectivités correspondent aux très faibles valeurs de K_{AB} . La meilleure électrode spécifique est l'électrode à membrane de verre pour la détermination du pH (ion H^+) qui présente un coefficient de sélectivité de 10^{-12} par rapport à la plupart des cations. La seconde meilleure électrode est l'électrode sélective aux ions fluorures à membrane LaF_3 monocristalline, elle présente un coefficient de sélectivité de l'ordre de 10^{-7} pour la plupart des ions excepté OH^- . En général, la valeur maximale tolérée du coefficient de sélectivité est de 10^{-4} , cela signifie qu'un excès de 10^4 de l'ion interférent B entraîne une erreur de 100 % sur la mesure directe de la concentration de l'ion A.

Les différents types de membranes pour les électrodes spécifiques sont les suivants :

- membranes cristallines (monocristallines ou polycristallines) ;
- membranes non cristallines :
 - à matrice rigide : membranes de verre,
 - à porteur mobile : membranes échangeuses d'ions, liquides ou solides à l'exclusion des membranes de verre.

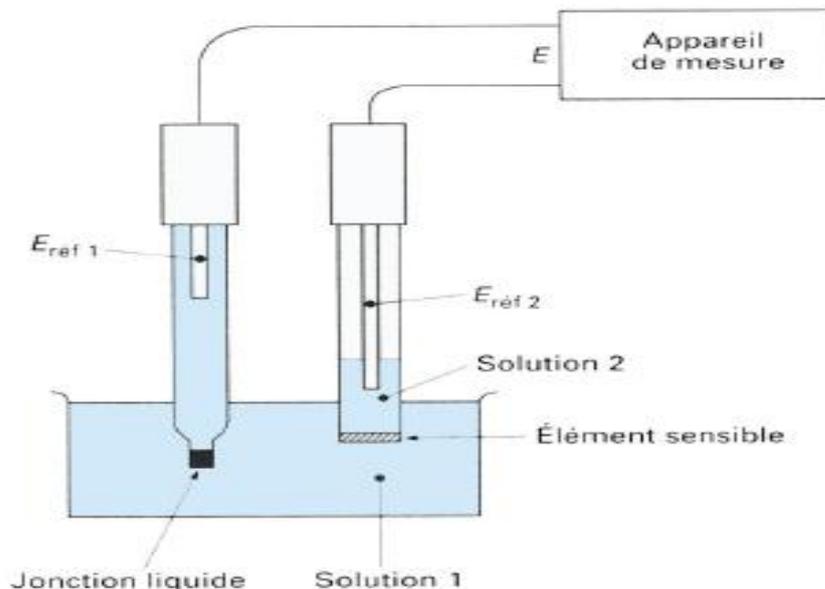


Figure (III-14) : Principe du montage pour la mise en œuvre des mesures.

III.4.3. Capteurs ampérométriques

III.4.3.1. Principe

L'allure d'une courbe intensité-potentiel de réduction d'une espèce réductible dissoute, obtenue en appliquant une surtension entre une électrode indicatrice (conducteur électronique) et une électrode de référence est représentée sur la figure (III-15). Pour une surtension suffisamment importante ($\gg E_A$), on atteint un palier limite de diffusion pour lequel l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'espèce réductible. Les techniques d'ampèremètre, de voltammétrie et de polarographie sont basées sur la mesure de courants limites de diffusion d'espèces électroactives.

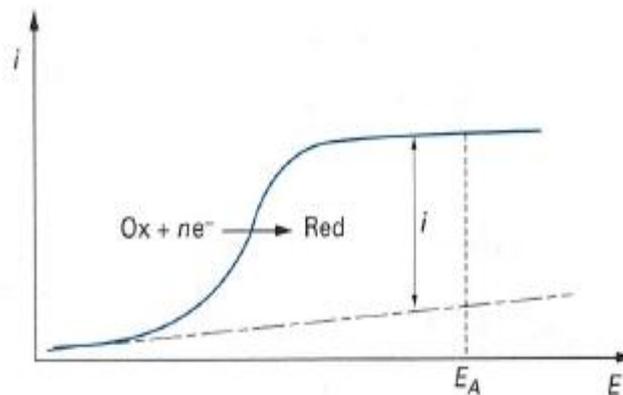


Figure (III-15) : Exemple de courbe intensité-potentiel de réduction d'une espèce réductible dissoute, obtenue en appliquant une surtension entre une électrode indicatrice et une électrode de référence.

Dans un capteur ampérométrique, on procède à une électrolyse d'une espèce électroactive entre une électrode indicatrice et une électrode de référence, en fixant une surtension E_A correspondant au palier limite de diffusion pour cette espèce. On détermine l'Électrode hauteur du palier de diffusion, qui est proportionnelle à la concentration de l'espèce réduite ou oxydée à l'électrode indicatrice. Un étalonnage préalable en un point est effectué, dans les mêmes conditions.

Les valeurs de courant mesurées sont extrêmement variables : elles dépendent notamment de la quantité d'espèces électroactives, de la surface de l'électrode indicatrice... Elles sont généralement comprises entre quelques picoampères et quelques dizaines de milliampères.

III.4.4. Types des capteurs

Ces capteurs permettent de mesurer des espèces oxydables ou réductibles en solution, la sélectivité n'est liée qu'à la valeur de E_A .

Les principales électrodes indicatrices utilisées sont : l'électrode à goutte de mercure, les électrodes métalliques inattaquables (platine, or...), les électrodes en carbone vitreux ou en graphite.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

L'électrode à goutte de mercure est constituée d'un capillaire relié à un réservoir de mercure. La structure des électrodes de platine, or, carbone vitreux est généralement semblable à celle des électrodes redox.

Certains capteurs ampérométriques permettent de détecter la teneur en oxygène dans un liquide ou dans un gaz. Les électrodes enzymatiques sont également basées sur la détection ampérométrique.

III.4.5. Capteurs conductimétriques

III.4.5.1. Principe

La conductance électrique G d'un corps, inverse de sa résistance, est proportionnelle à la surface S de la section perpendiculaire à la direction du courant et inversement proportionnelle à sa longueur l :

$$G = \frac{\gamma S}{l} \quad \text{[III-15]}$$

Avec G conductance (S), γ conductance spécifique ou conductivité, caractéristique du corps ; elle est exprimée en siemens par centimètre lorsque la surface est donnée en cm^2 et la longueur en cm.

La mesure de la conductance d'une solution électrolytique s'effectue en immergeant dans la solution une cellule de mesure comportant deux électrodes dont la surface S et la distance sont déterminées par étalonnage dans une solution de conductivité connue.

En première approximation, pour des solutions de concentration faible, la conductivité est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte. Ces capteurs conductimétriques détectent toutes les espèces ioniques présentes dans la solution, leur utilisation demande de bien connaître la composition ionique des solutions puisqu'ils n'ont **aucune sélectivité intrinsèque**.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

La mesure de conductance ne peut être effectuée en courant continu, car il se produirait alors une polarisation des électrodes et une électrolyse entraînant une variation de résistance. Il est donc indispensable de réaliser la mesure en courant alternatif de fréquence suffisamment élevée pour éliminer ces effets perturbateurs. Pour les solutions faiblement conductrices, dont la conductivité est inférieure à quelques microsiemens, on emploie de préférence des fréquences de mesure faibles : 50 Hz par exemple. Pour les solutions fortement conductrices, dont la conductivité est supérieure à quelques millisiemens, des fréquences plus élevées sont employées : 10 kHz. Pour les solutions de conductivité moyenne, on utilise des fréquences comprises entre 10^2 et 10^3 Hz. La conductivité d'un électrolyte dépend de sa température ; lorsqu'on désire comparer, par mesure directe, les valeurs de conductivité de différentes solutions, en vue de déterminer leurs concentrations, il faut effectuer toutes les mesures à la même température.

III.4.5.2. Différents types des capteurs

Les cellules de conductimétrie de laboratoire sont constituées d'un corps en verre portant deux plaques ou deux anneaux de platine platiné (figure (II-18)). L'emploi de platine « Platiné » (c'est-à-dire de platine lisse sur lequel a été effectué par électrolyse un dépôt de dendrites de platine formant une surface développée poreuse) a pour but d'éviter les phénomènes de polarisation électrolytique qui se produiraient sur une surface régulière. On les utilise en laboratoire pour le suivi de réactions chimiques (neutralisations, précipitations...).

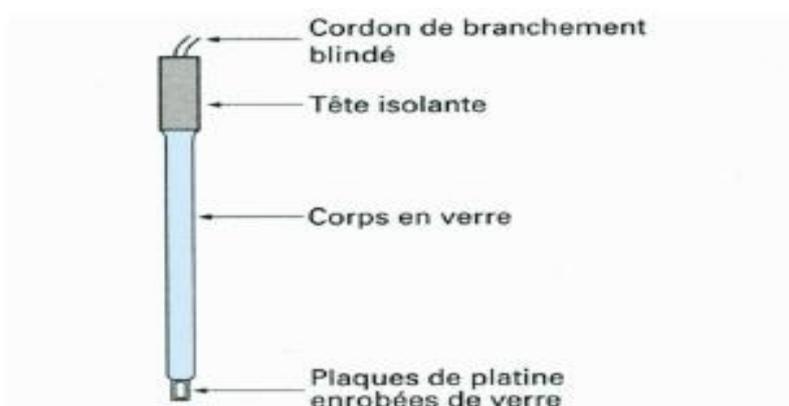


Figure (III-18) : Cellule de conductimètre de laboratoire

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

Les cellules de conductimètre industrielles sont de formes et de dimensions variées : cellules à électrodes annulaires concentriques, à électrodes colinéaires, à électrodes planes parallèles. Elles sont généralement en acier inoxydable ou en carbone. Dans les milieux très agressifs, on est amené à utiliser des cellules ayant des électrodes en or, platine ou palladium. Selon le type d'utilisation, on emploie des cellules à circulation, des cellules vissables sur canalisation, des cellules plongeantes pour mesures sur cuves [15].

III.5. Conclusion

Les capteurs sont très utilisés dans le domaine de la chimie analytique et d'industrie agro-alimentaire pour le contrôle ou la fabrication des produits. Ces capteurs électrochimiques font actuellement l'objet de nombreuses recherches et développements dans le domaine de la biologie et de la médecine. Des résultats prometteurs ont déjà été obtenus et le domaine d'utilisation des biocapteurs est très large : mesures de PH, de pression d'oxygène, de taux de glucose, de pénicilline, de certaines enzymes dans les tissus, le sang, la salive ou l'urine et pour des mesures *in vivo*. Ces capteurs ont pour avantage de permettre une analyse rapide et sélective. On peut ainsi effectuer une analyse d'un produit en continu, suivre la cinétique d'une réaction biochimique et l'état physiologique d'un patient. Fonctionnant sur très faible courant, ils peuvent dans certains cas être miniaturisés et implantés dans des zones d'accès difficile du corps humain et de nombreux nouveaux capteurs électrobiologiques devraient être commercialisés dans les prochaines années [13].

Références bibliographiques

- [1] Marc, Les capteurs.doc, CPGE Brizeux/PSI, 2008, P1.
- [2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/capteur>.
- [3] <http://www.esiee.fr/Francaio/enseignement/version-pdf/II-capteur.pdf>.
- [4] **Métrologie des capteurs** ; caractérisation des capteurs.
[http : //perso.orange.fr/michel :hubin/capteurs/méto/chap-met3.htm](http://perso.orange.fr/michel%20hubin/capteurs/metro/chap-met3.htm).
- [5] www.espci.fr/mpa/appe/2005/66200593/4k.
- [6] **Silvia Fabiano**, immobilisation d'enzymes dans des films de polymere conducteur : Le pedt, N° d'ordre : 54-2002, p5.
- [7] **Christophe vedrine**, exploitation de signaux biologiques pour la réalisation de capteur environnementaux, N°d'ordre : 294CD, 2003, p5.
- [8] **Céline Chouteau**, Développement d'un biocapteur conductimétrique bi-enzymatique à cellules algales, N° d'ordre -: 04-ISAL-0066, 2004.
- [9] **Basma khadro**, conception et réalisation de biocapteurs pour le suivi de polluants dans les eaux naturelles, N° d'ordre 284-2008.
- [10] **Guiot Alexis**, Métrologie et traitement des pollutions de l'air, Eléments pour un état des lieux et une vision prospective, Rapport de stage, Ademe, Sept 2004.
- [11] **Matthieu guirardel**, Conception, réalisation et caractérisation de biocapteurs micromécaniques résonants en silicium avec actionnement piézoélectrique intégré : détection de l'adsorption de nanoparticules d'or, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, Année 2003, p14.

Les capteurs électrochimiques et biochimiques

[12] **Dennison M.J. and Turner A.P.F.** Biosensors for environmental monitoring. Biotechnology Advances, 1995, Vol. 13, p1-p12.

[13] **B.LZ CORREC, C.MONTELLA, J.-P. diard**, équilibre chimiques et électrochimiques en solution aqueuse, 2004.

[14] **Anh Tuan MAI**, Développement des biocapteurs électrochimiques a base de tyrosinase pour la détection des polluants organiques en phase aqueuse), N° d'ordre : 194-2004-p18.

[15] **Nicole JAFFREZIC-RENAULT, Claude MARTELET, Paul CLECHET**, Capteurs chimiques et biochimiques, Club Microcapteurs Chimiques (CMC2) Ingénierie et Fonctionnalisation des Surfaces (UMR 5621) de l'École Centrale de Lyon, PE 360 - R 420, 2009, p3-p6.