



STREP Project-microFLUID (2008-2011)

Détection fluorimétrique en circuit microfluidique des ions Pb^{2+} , Hg^{2+} et Cd^{2+} en milieu aqueux

Djibril Faye

Directrice de thèse : Dr. Isabelle Leray



Toxicité des métaux lourds

| Élément | Provenance | Organes cibles |
|--------------------------|--|--|
| Mercure Hg ²⁺ | Sources naturelles , exploitation des minerais, rejets industriels | sang, S.N.C, reins, foie, fœtus, squelette |
| Plomb Pb ²⁺ | Canalisations et peintures au plomb, pollution automobile, rejets industriels | Reins, fœtus, foie, squelette, sang, système nerveux central |
| Cadmium Cd ²⁺ | Sources naturelles (volcans) et anthropiques (raffineries, mines, fabrication des batteries, des engrais | Reins, poumons, squelette, système nerveux central |

Toxicité des métaux lourds

Eléments

Concentration Maximale Admissible (C.M.A) en U.E

Mercure Hg²⁺

1 µg.L⁻¹ depuis 2003

0,05 µg.L⁻¹ pour 2015

Plomb Pb²⁺

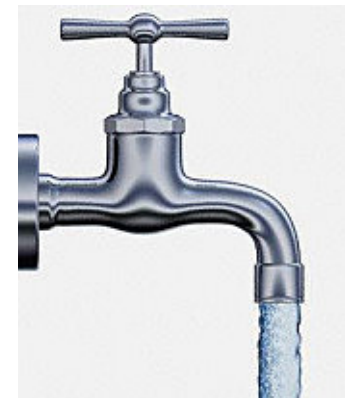
25 µg.L⁻¹ depuis 2003

7,2 µg.L⁻¹ pour fin 2015

Cadmium Cd²⁺

5 µg.L⁻¹ depuis 2003

0,20 µg.L⁻¹ pour 2015



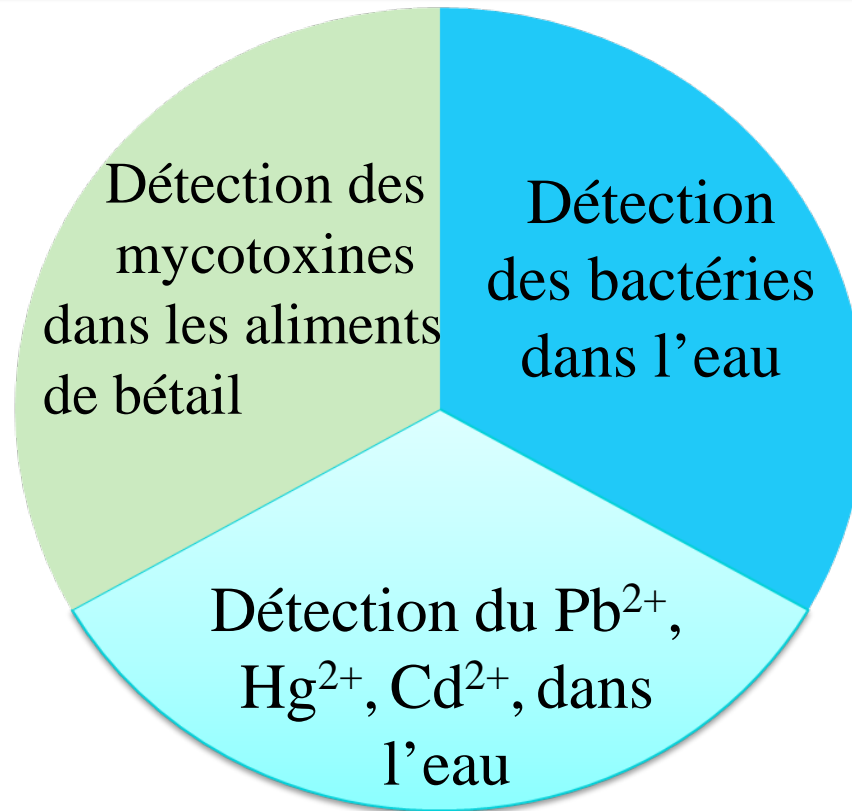
Toxicité des métaux lourds

| Méthodes | Limites de détection | coût | Portabilité |
|------------------------------------|--|------------|-------------|
| Chomatographie | $Pb^{2+} = 2-4 \text{ ng/L}$ $Hg^{2+} = 2-3 \text{ ng/L}$ $Cd^{2+} = 1,5-3 \text{ ng/L}$ | 18-25 k€ | non |
| ICP-MS | $Pb^{2+} = 0,3 \text{ ng/L}$ $Hg^{2+} = 0,08-0,17 \text{ } \mu\text{g/L}$ $Cd^{2+} = 0,2 \text{ ng/L}^{42}$ | 300-500 k€ | non |
| Electrochimie | $Pb^{2+} = 0,15-10 \text{ } \mu\text{g/L}$ $Hg^{2+} = 0,05-10 \text{ } \mu\text{g/L}$ $Cd^{2+} = 3,5-9,8 \text{ } \mu\text{g/L}$ | 8-11 k€ | oui |
| Absorption ou Emission atomique | $Pb^{2+} = 3 \text{ } \mu\text{g/L}$ $Hg^{2+} = 4,3-5,1 \text{ ng/L}$ $Cd^{2+} = 0,3 \text{ } \mu\text{g/L}$ | 14-18 k€ | non |
| Fluorescence | $Pb^{2+} = 4 \text{ } \mu\text{g/L}$ $Hg^{2+} = 0,75-2 \text{ } \mu\text{g/L}$ $Cd^{2+} = 0,6-2,1 \text{ } \mu\text{g/L}$ | 5-10 k€ | oui |

Projet microfluidique Européen



STREP Project-
microFLUID
(2008-2011)

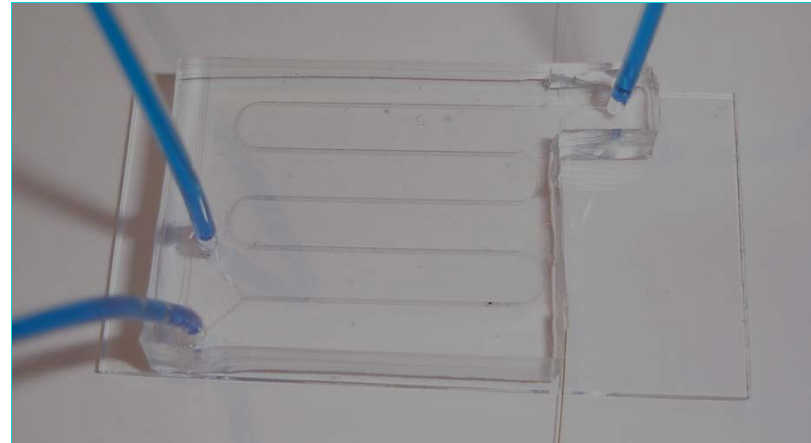


Dispositifs portables pour détecter du $Pb^{2+} < 10^{-8} M$,
 $Hg^{2+} < 5 \times 10^{-9} M$ et $Cd^{2+} < 2 \times 10^{-8} M$ dans l'eau.

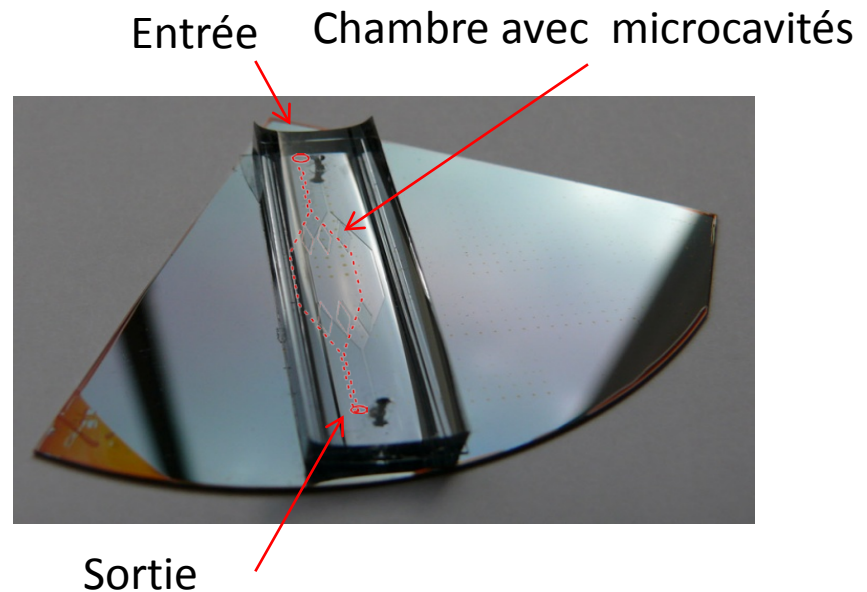
Collaborations: POLIMI (Italie), IMM (Allemagne) UNMAN (Angleterre), AGROLAB (Italie), IFN (Italie), CSEM (Suisse), LZH (Allemagne), MFCS (Allemagne) et LPQM (Cachan)

Détection des métaux lourds par microfluidique

Détection par
fluorescence



Détection par
microcavités
laser



Sommaire

I. Détection par fluorescence

I.1 Principe de la sonde fluorescente

I.2 Détection des ions Cd^{2+} par le Rhod-5N

I.3 Détection des ions Hg^{2+} par le DPPS-PEG

I.3.1 Synthèse et propriétés photophysiques du PS-3PEG et PS-PEG

I.3.2 Synthèse et complexation de Hg^{2+} par le DPPS-PEG

I.4 Détection des ions Pb^{2+} par le CalixDANS-3-OH

I.3.1 Synthèse et propriétés photophysiques du DANS-1-OH

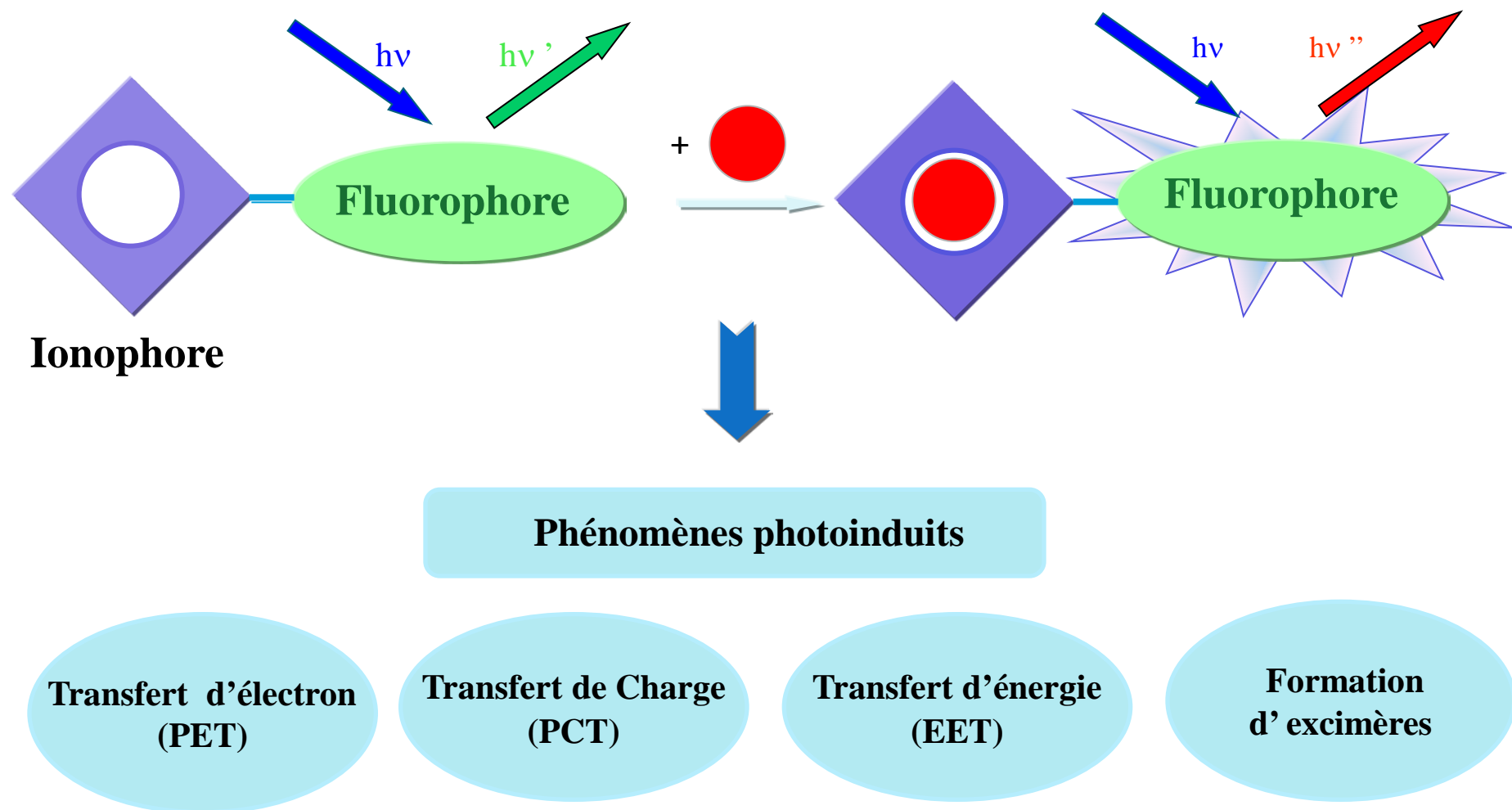
I.3.2 Synthèse et complexation du Pb^{2+} par le CalixDANS-3-OH

I.5 Conclusion et perspectives

II. Détection par microcavités laser

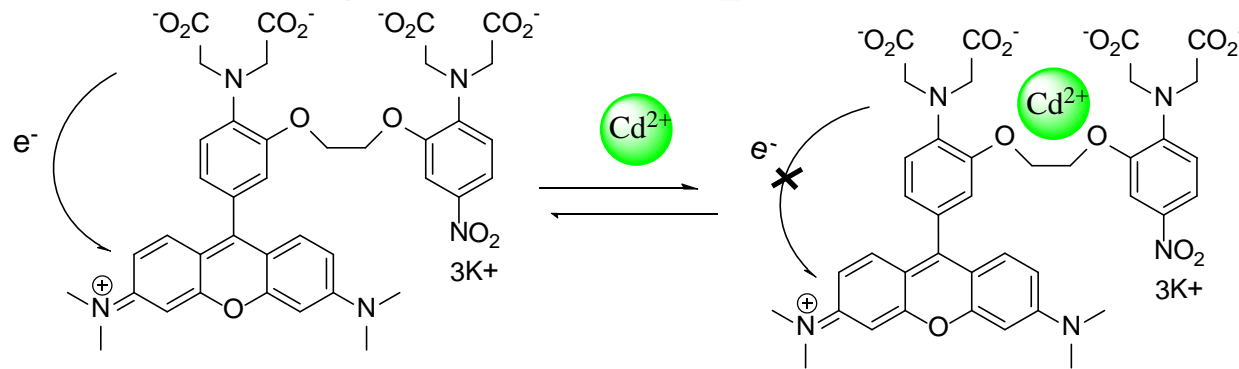
Détection du Pb^{2+} , Hg^{2+} et Cd^{2+} par fluorescence

□ Principe d'une sonde fluorescente



Détection du Cd²⁺ par fluorescence

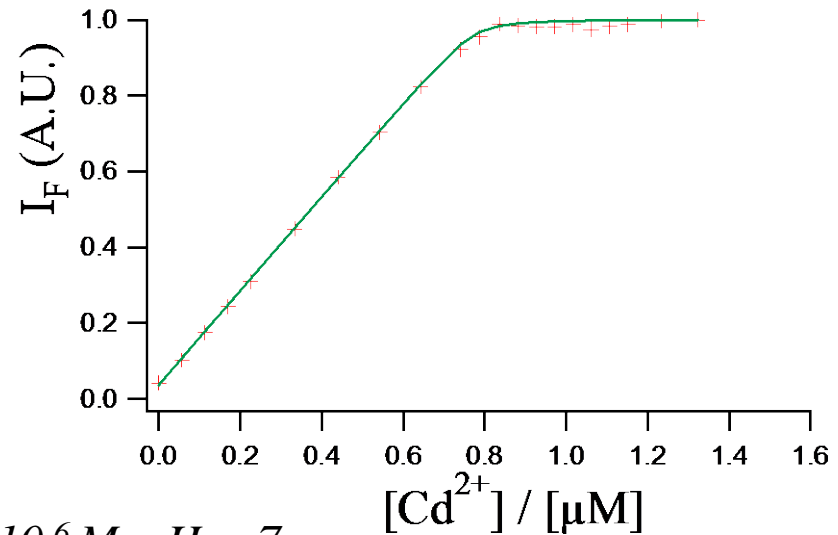
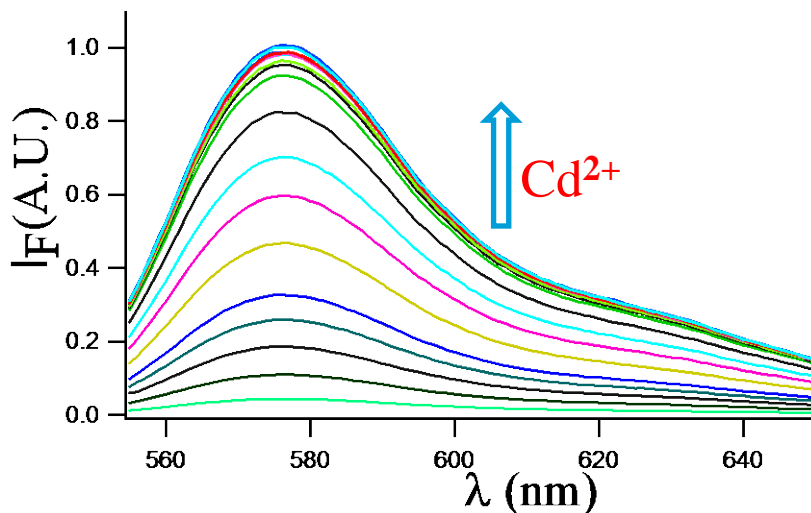
Dosage du Cd²⁺ par le Rhod-5N



$$\beta_{11} = \frac{[ML]}{[M].[L]}$$

Limite de détection = 3,1 µg L⁻¹ (2,75x10⁻⁸ mol/L)

✓ complexe stable log β₁₁ = 8,85

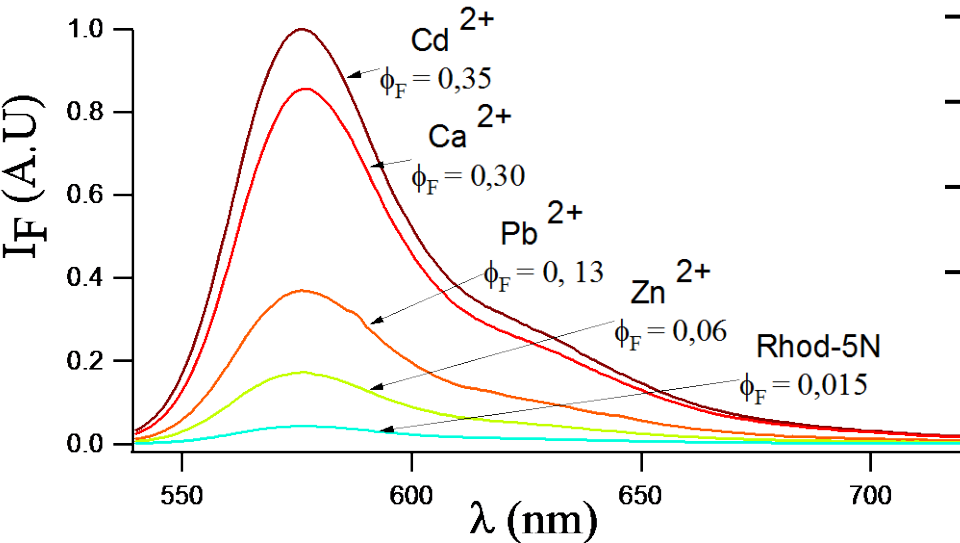
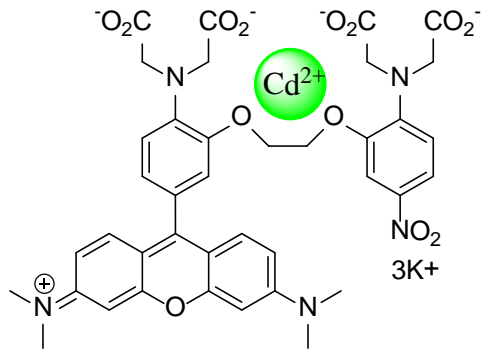


$\lambda_{exc} = 525nm, \lambda_{em} > 550nm, [Rhod-5N] = 0,9 \cdot 10^{-6} M, pH = 7$

I. Leray et al. *J. Fluoresc.* **2008**, 18, 1077-1082.

Détection du Cd^{2+} par fluorescence

□ Dosage du Cd^{2+} par le Rhod-5N



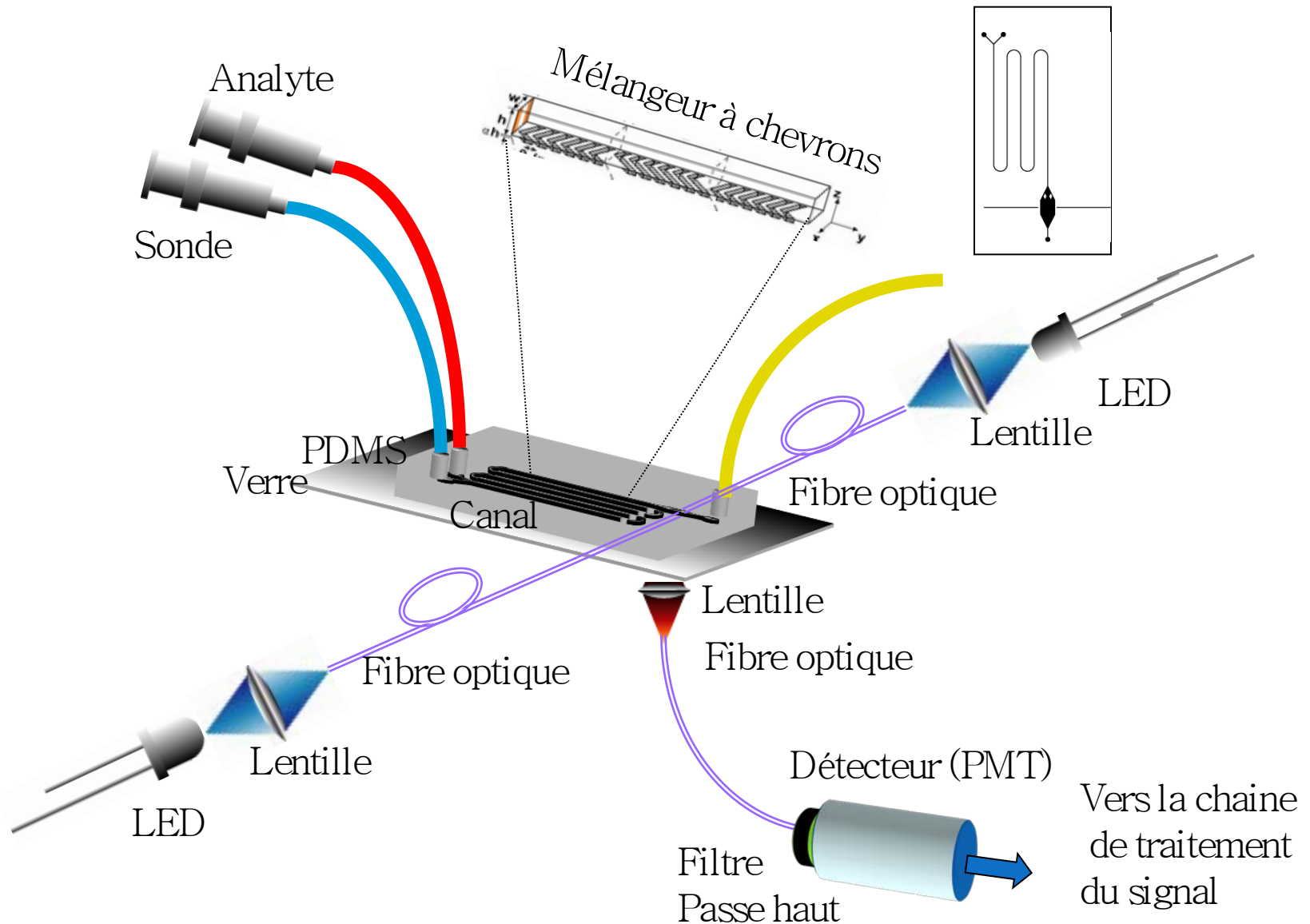
| Cations | Log Kapp | Sélectivité K (Cd^{2+})/K (M^{2+}) |
|------------------------------------|-----------------------------------|---|
| Rhod-5N | - | - |
| Ca^{2+} | $4,20 \pm 0,02$ | $4,5 \times 10^4$ |
| Zn^{2+} | $5,55 \pm 0,01$ | $2,0 \times 10^4$ |
| Pb^{2+} | $7,95 \pm 0,06$ | 8 |
| Cd^{2+} | $8,85 \pm 0,02$ | - |

✓ Interference des ions Pb^{2+}

$\lambda_{exc} = 525\text{nm}$, $\lambda_{em} > 550\text{nm}$, $[\text{Rhod-5N}] = 0,9 \cdot 10^{-6} \text{M}$ $\text{pH} = 7$

Détection du Cd^{2+} par fluorescence

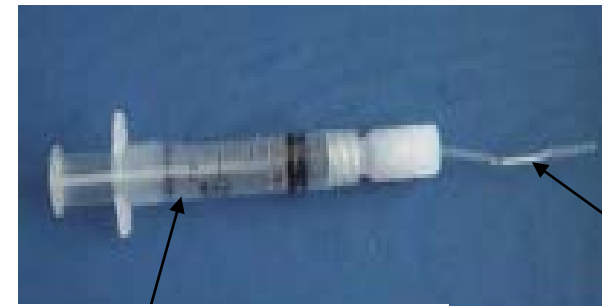
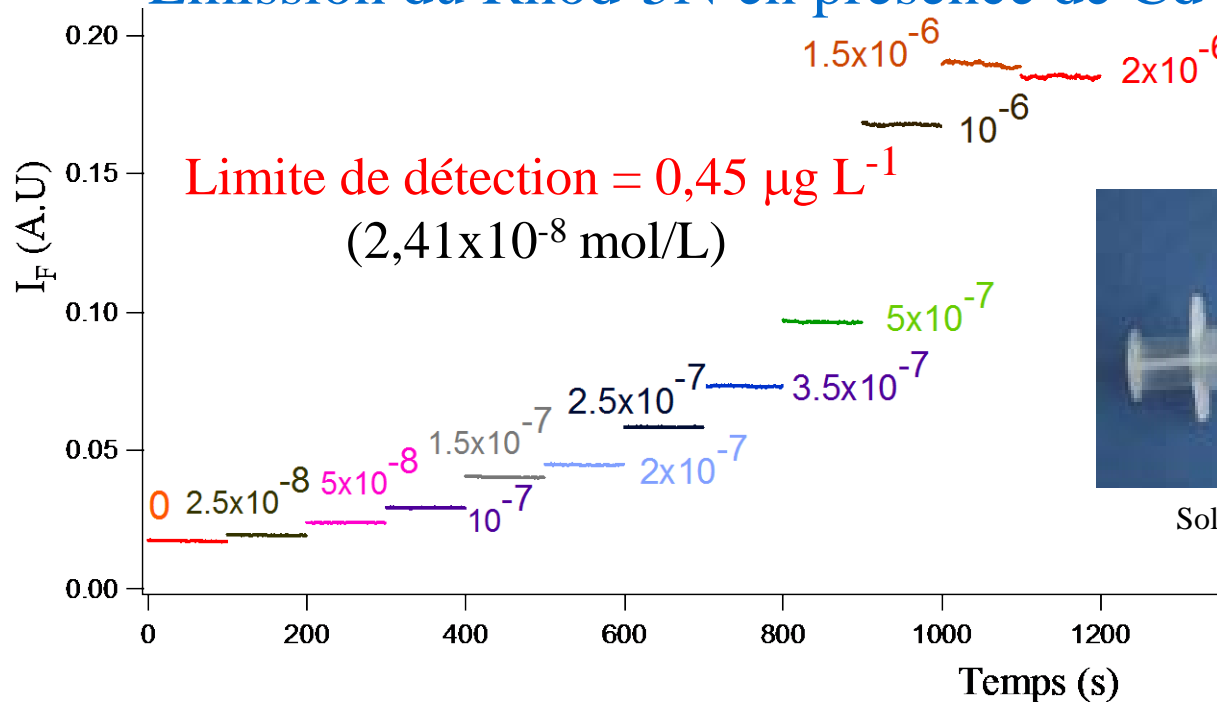
Principe de la détection par fluorescence en circuit microfluïdique



Détection du Cd²⁺ par fluorescence

□ Complexation du Cd²⁺ dans circuit microfluidique

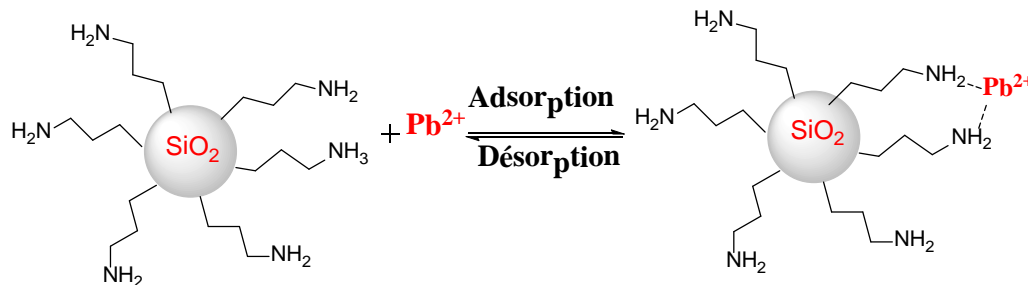
Emission du Rhod-5N en présence de Cd²⁺



APTES en mini-colonne

Solution de Cd²⁺ ou Pb²⁺

$\lambda_{exc} = 525\text{nm}$, $\lambda_{em} > 550\text{nm}$, $[\text{Rhod-5N}] = 10^{-6}\text{M}$



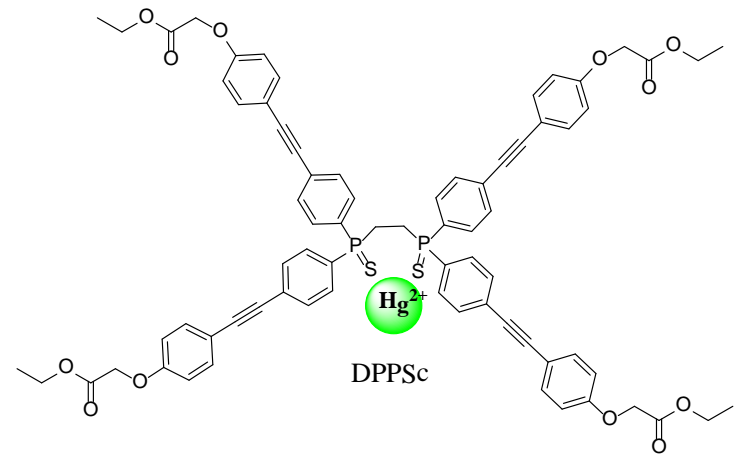
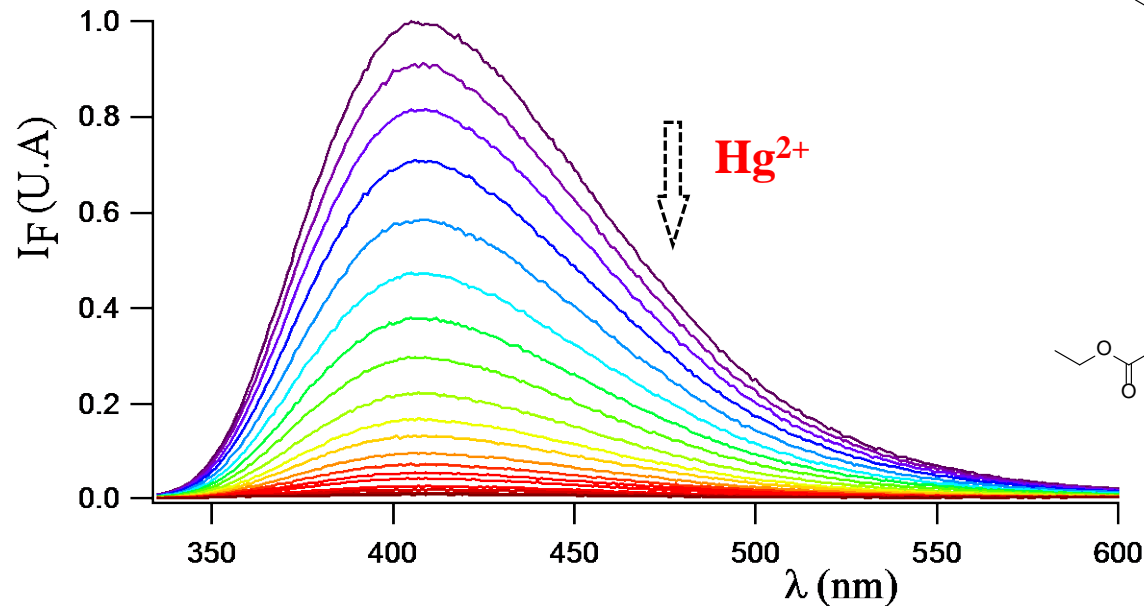
| pH | % Adsorption Pb ²⁺ | % Adsorption Cd ²⁺ |
|----|-------------------------------|-------------------------------|
| 7 | 76-93 | 13-25 |

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

□ Complexation du mercure par le DPPSc

Excitable à $\lambda_{\text{exc}} = 324 \text{ nm}$ Soluble dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 80/20

Limite de détection = $0,75 \mu\text{g L}^{-1}$
($3,74 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$)



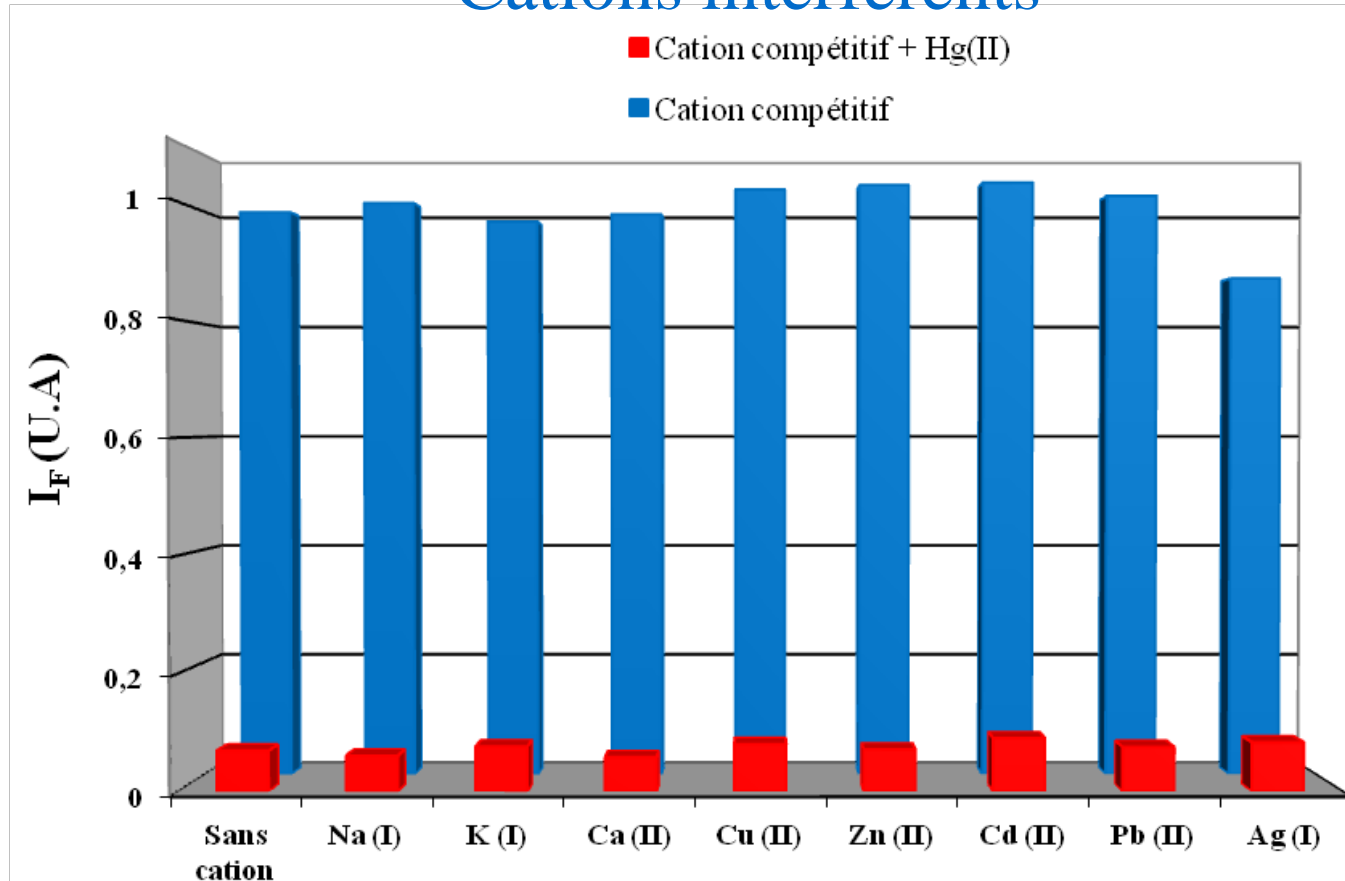
$[\text{DPPSc}] = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (80 : 20 v/v) $\text{pH} = 4$ (HClO_4) $\lambda_{\text{exc}} = 324 \text{ nm}$

I. Leray *et al.* *Org. Lett.* **2007**, *6*, 1133-1136.

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

□ Complexation du mercure par le DPPSc

✓ Cations interférents

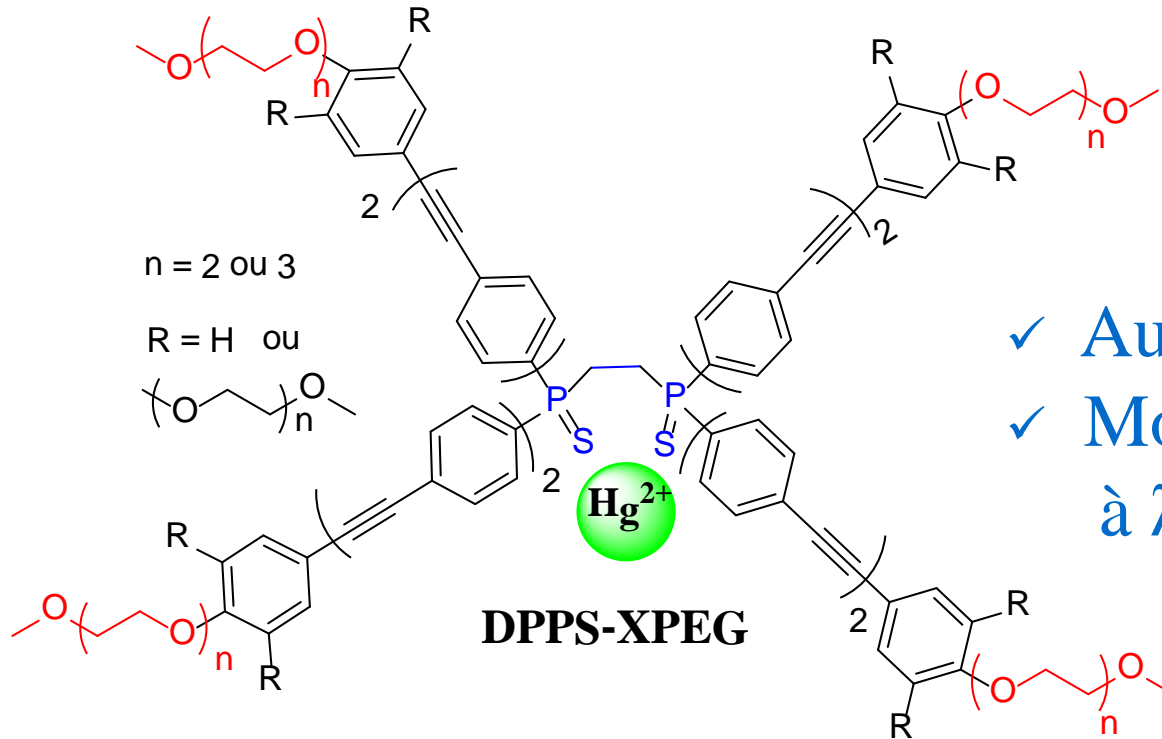


$[DPPSc] = 10^{-6} M$ ($\lambda_{exc} = 324 nm$, $\lambda_{em} = 408 nm$), $[M^{2+}] = 10^{-5} M$
et $[\text{Hg}^{2+}] = 8,8 \times 10^{-7} M$, solvant $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ 80 : 20 à pH = 4.

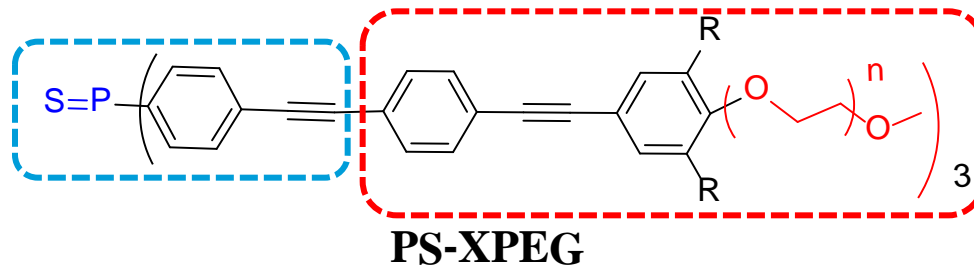
I. Leray et al. *Org. Lett.* 2007, 6, 1133-1136.

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

□ Structure des molécules cibles

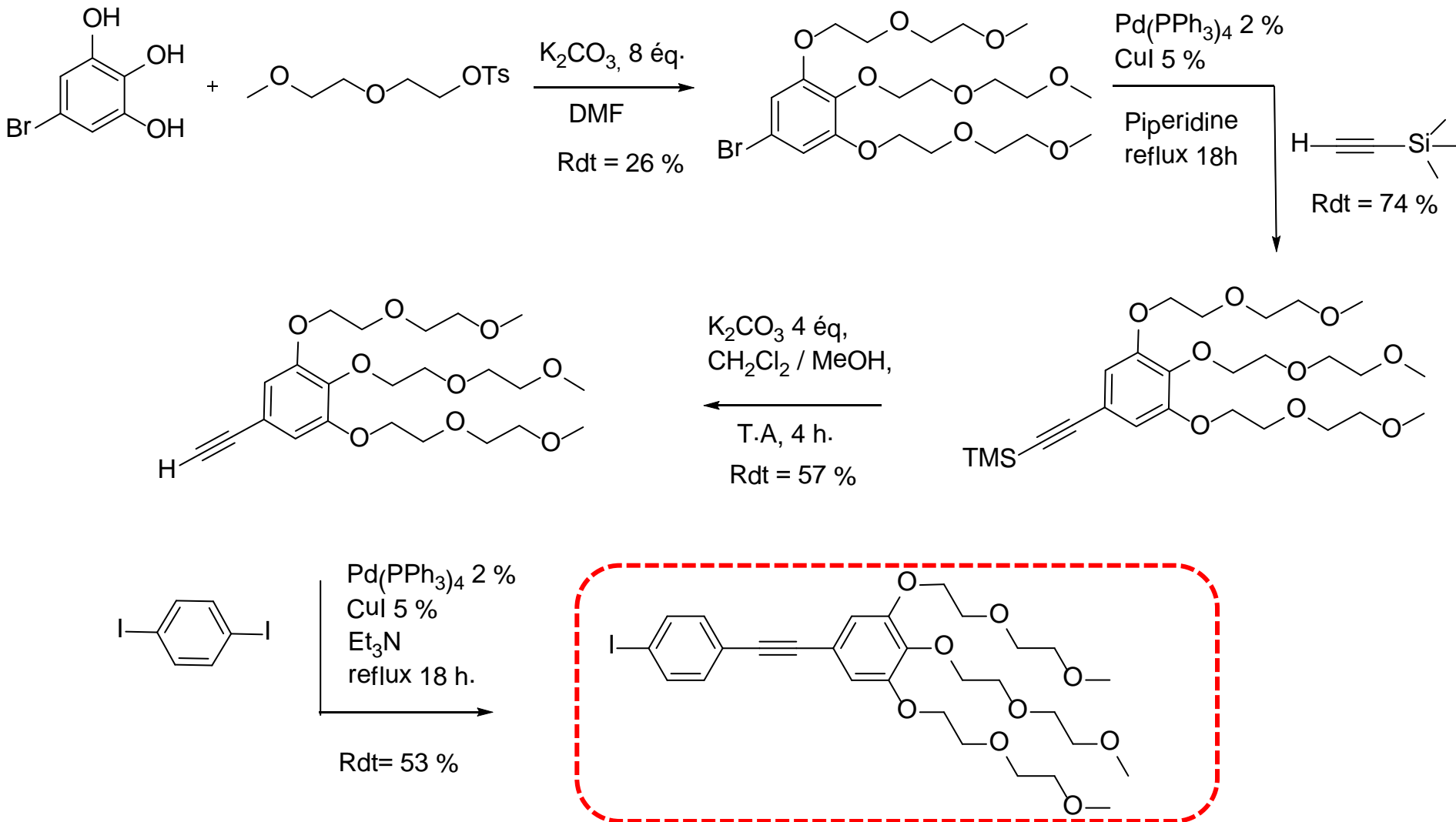


- ✓ Augmenter la solubilité
- ✓ Molécule excitable à $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$



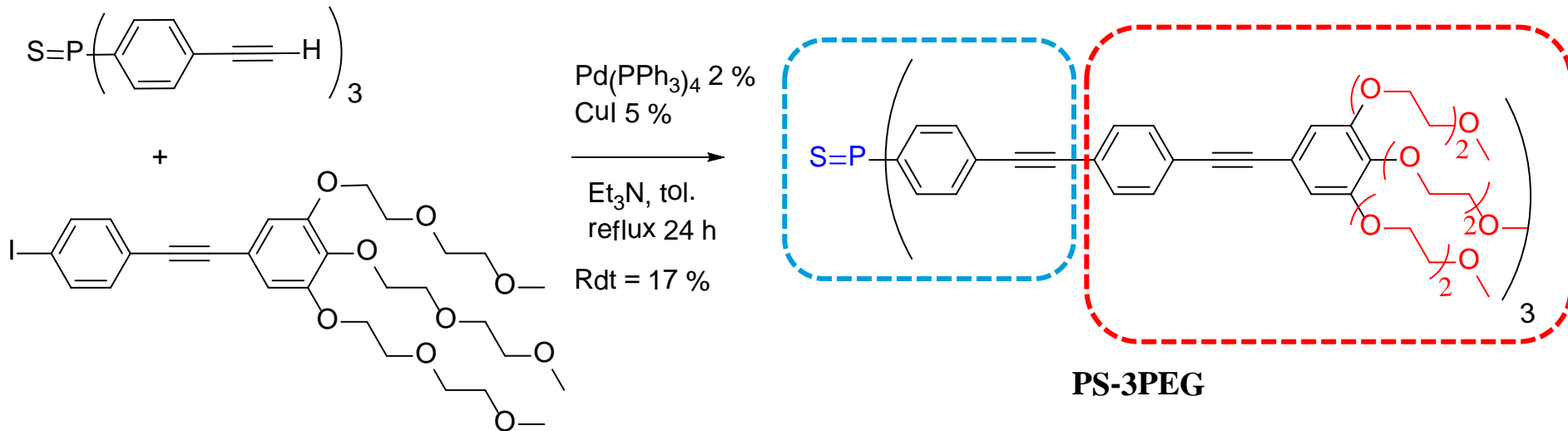
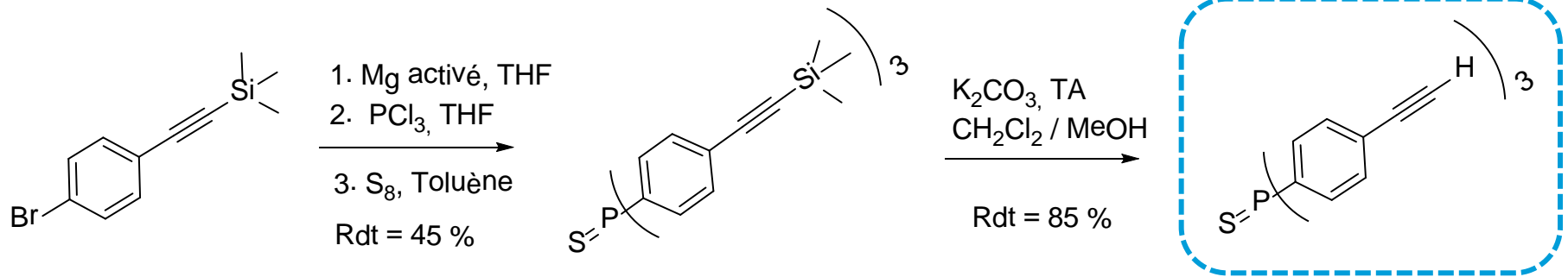
Détection du Hg^{2+} par fluorescence

Synthèse du composé modèle PS-3PEG



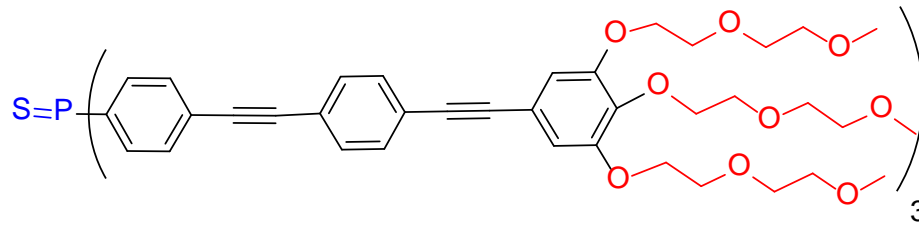
Détection du Hg^{2+} par fluorescence

□ Synthèse du composé modèle PS-3PEG

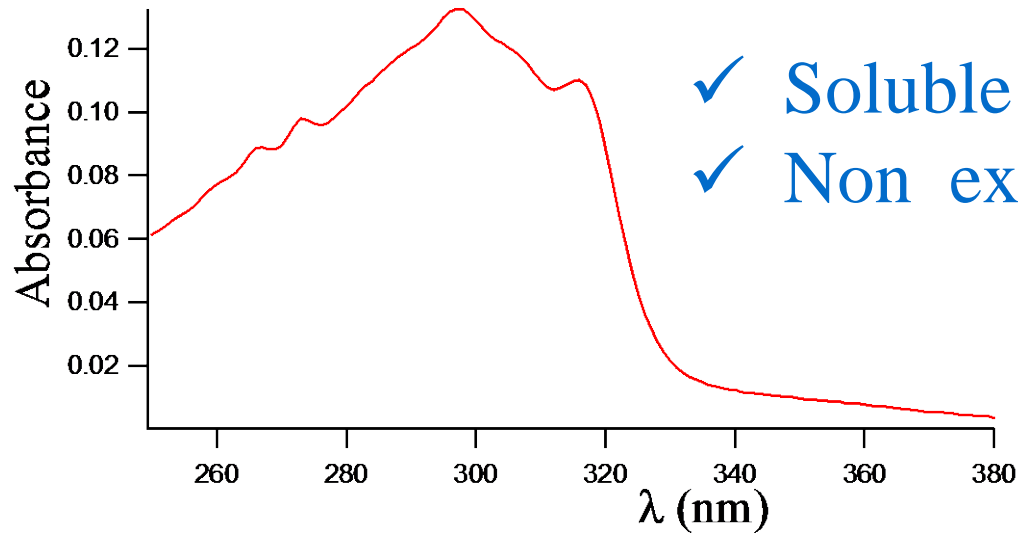


Détection du Hg^{2+} par fluorescence

Etudes spectroscopiques du PS-3PEG



PS-3PEG

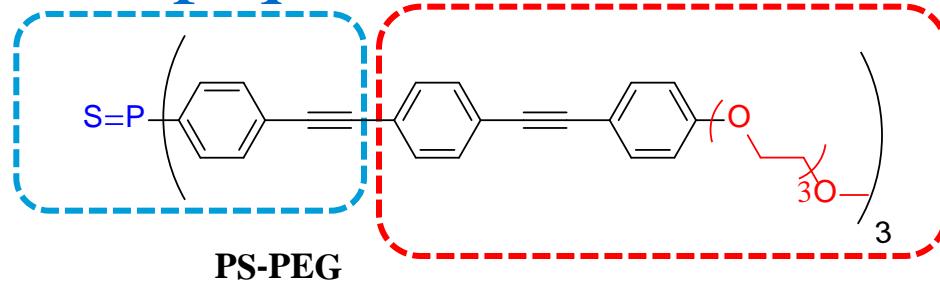


- ✓ Soluble en milieu aqueux
- ✓ Non excitable avec LED 365 nm

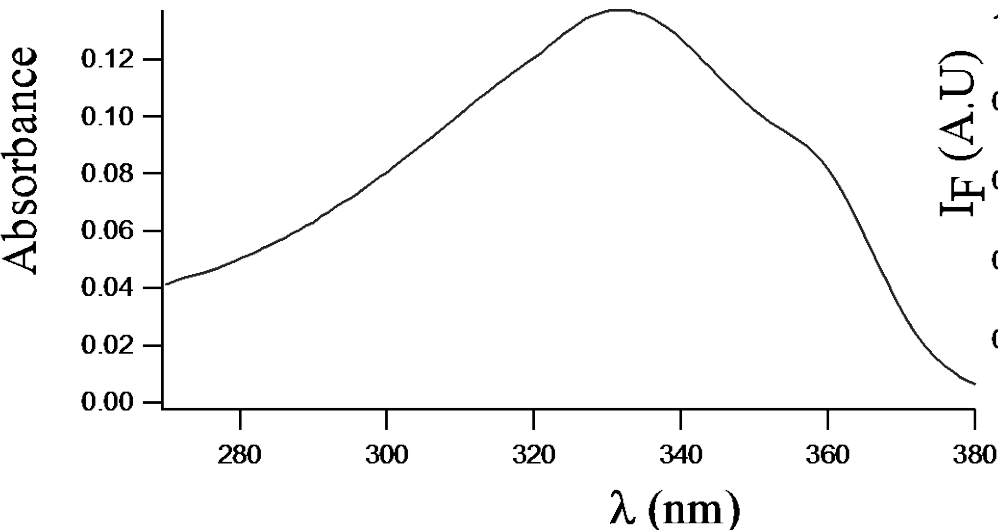
$[PS-3PEG] = 1,36 \times 10^{-5} M$, H_2O , $\lambda_{exc} = 314 nm$, $pH = 4 (HClO_4)$

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

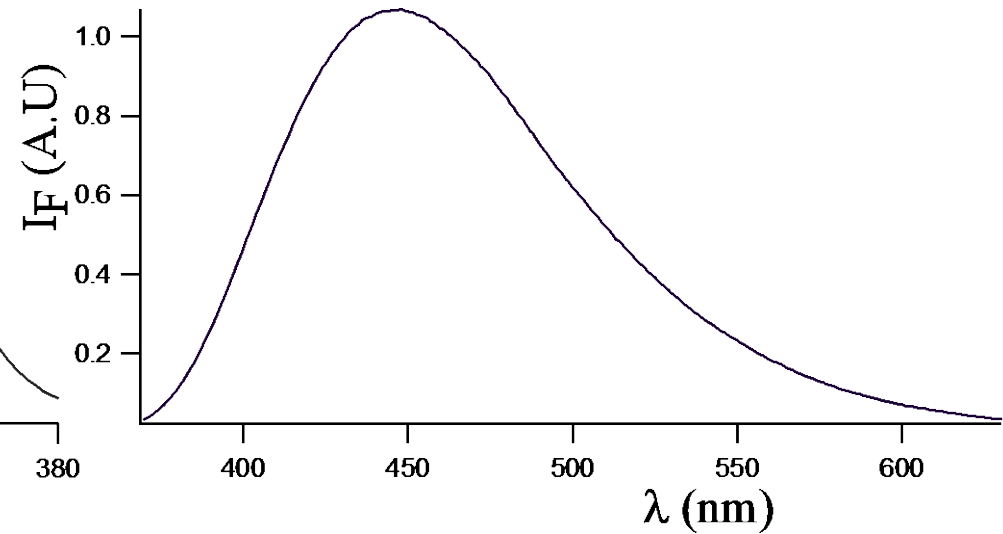
Etudes spectroscopiques du PS-PEG



Absorbance



Fluorescence

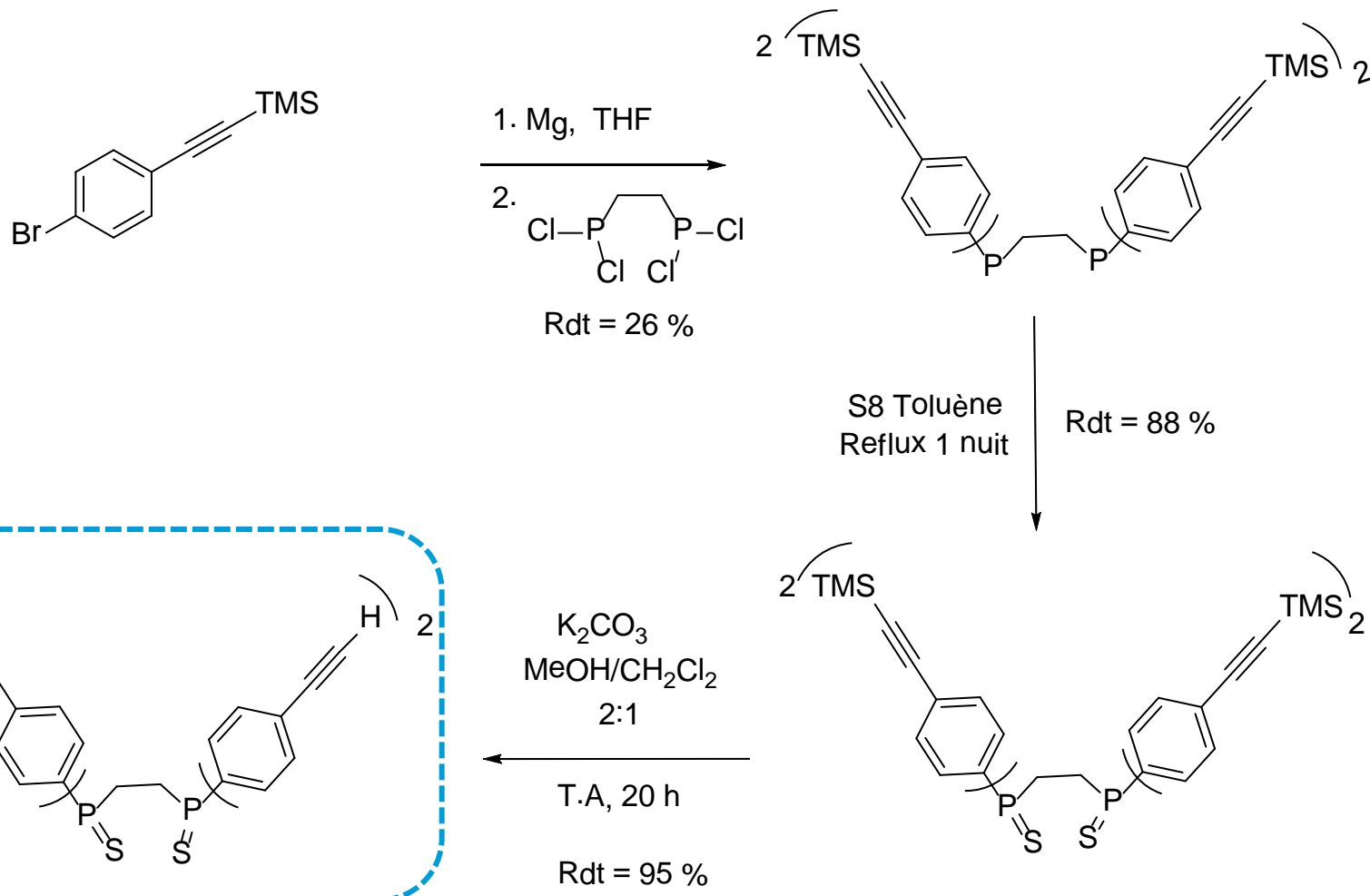


$[PS-PEG] = 10^{-6}M$, $\text{CH}_3\text{CN} / \text{H}_2\text{O}$ (60 : 40 v/v), $\text{pH} = 4$ (HClO_4), $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$

- ✓ Soluble en milieu partiellement aqueux
- ✓ Excitable avec LED 365 nm

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

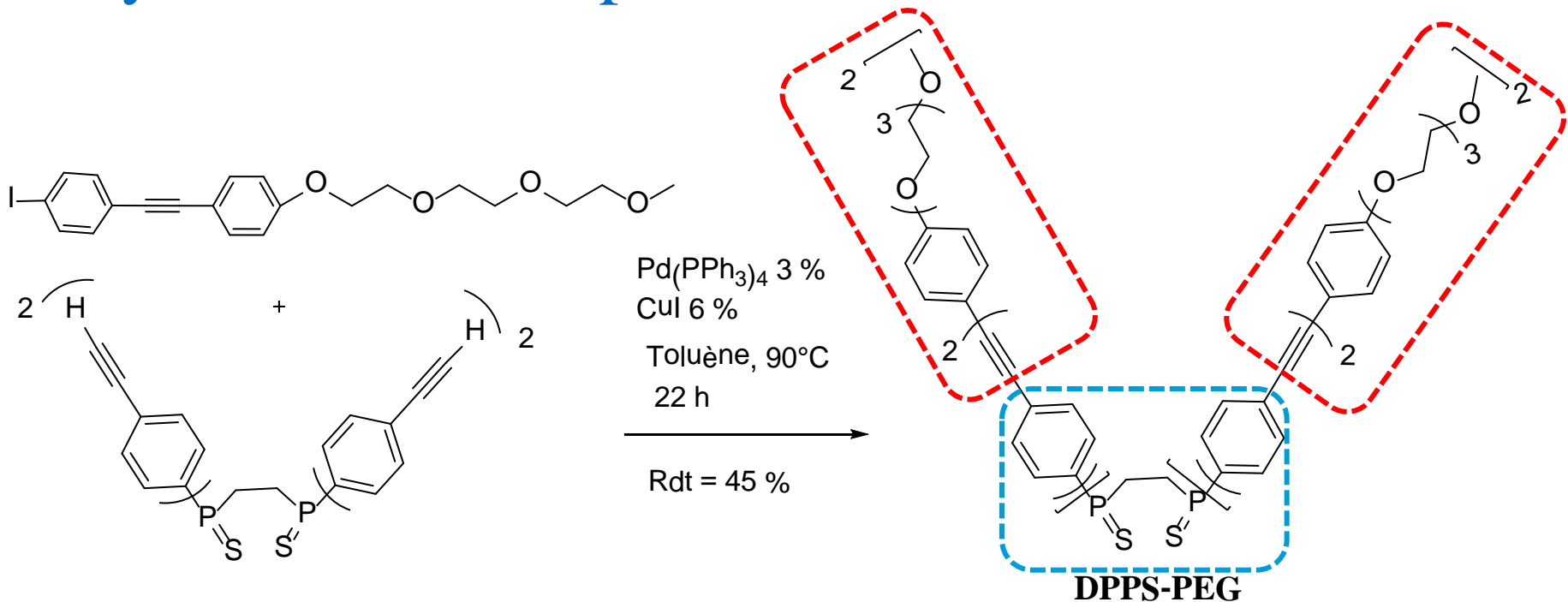
□ Synthèse du composé DPPS-PEG



✓ Entité complexante de Hg^{2+}

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

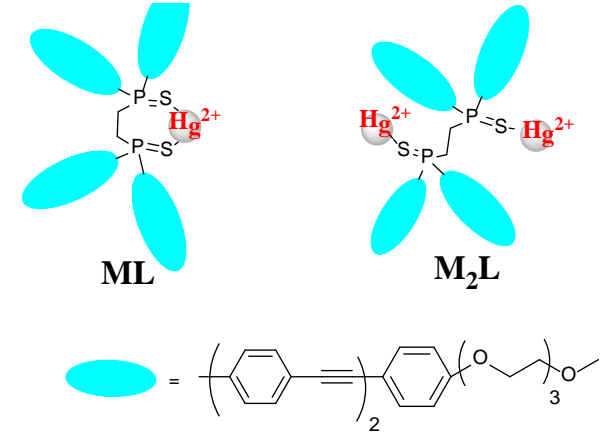
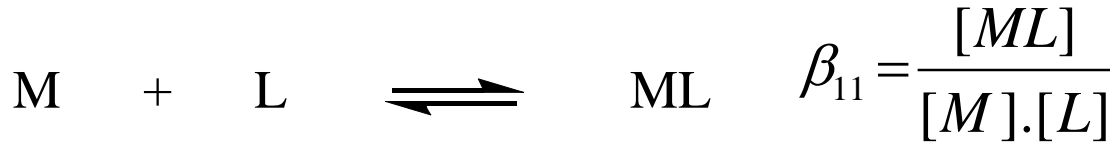
□ Synthèse du composé DPPS-PEG



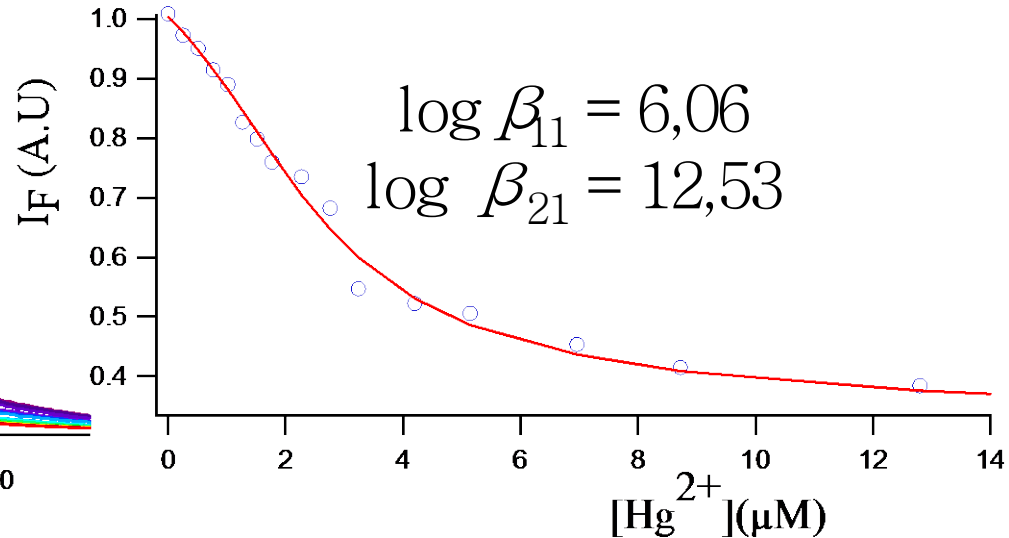
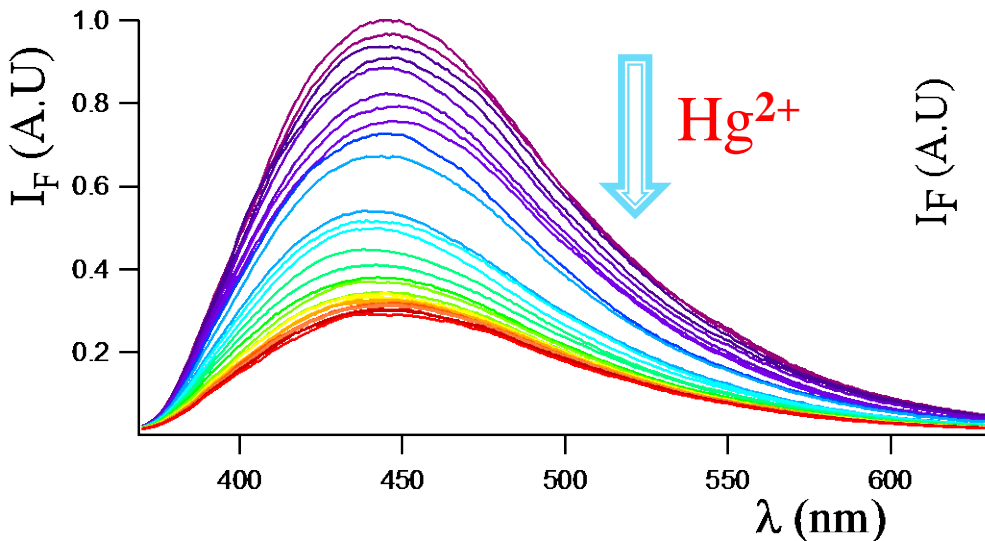
- ✓ Soluble dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 60:40
- ✓ Etude des propriétés photophysiques
- ✓ Complexation des ions Hg^{2+}

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

Etudes spectroscopiques du DPPS-PEG



Limite de détection = $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$ ($1,34 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$)

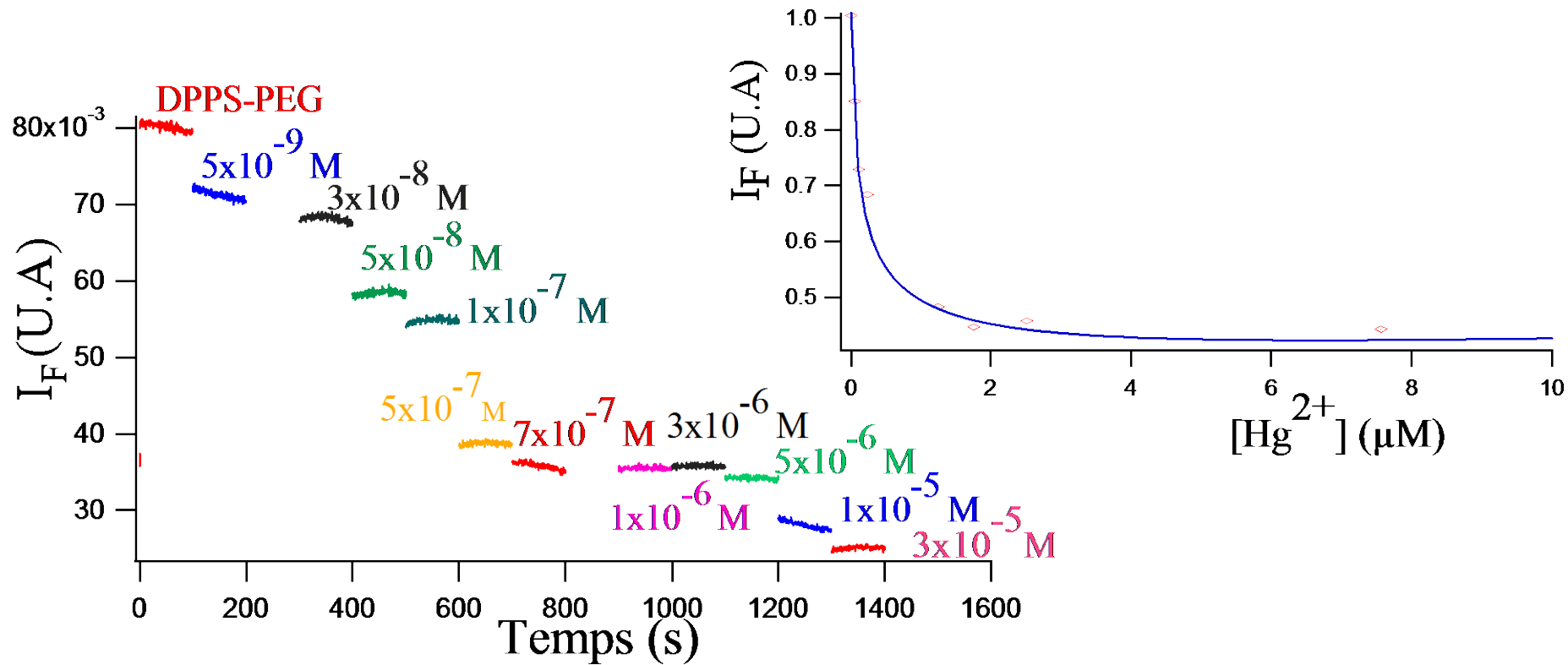


$\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $[\text{DPPS-PEG}] = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $\text{CH}_3\text{CH} / \text{H}_2\text{O} \text{ 60 / 40}$, $\text{pH} = 4$ (HClO_4)

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

□ Détection en circuit microfluidique

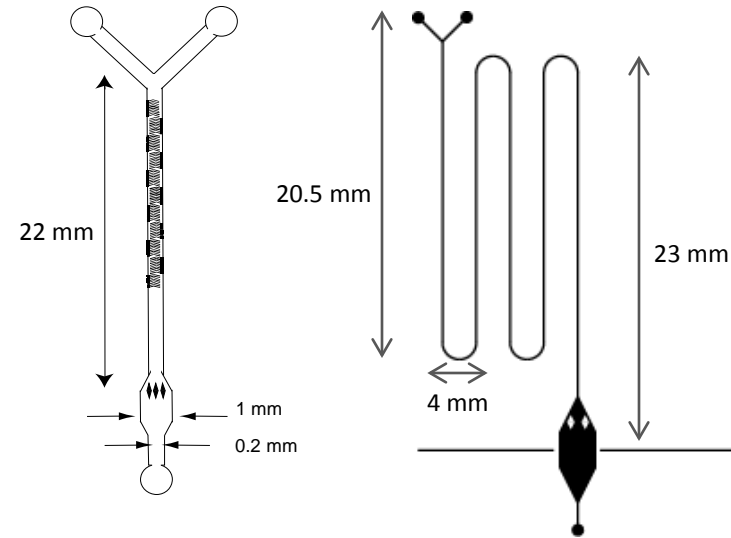
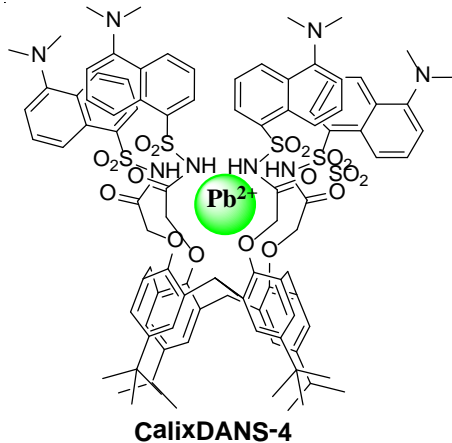
Limite de détection = $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($4,98 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$)



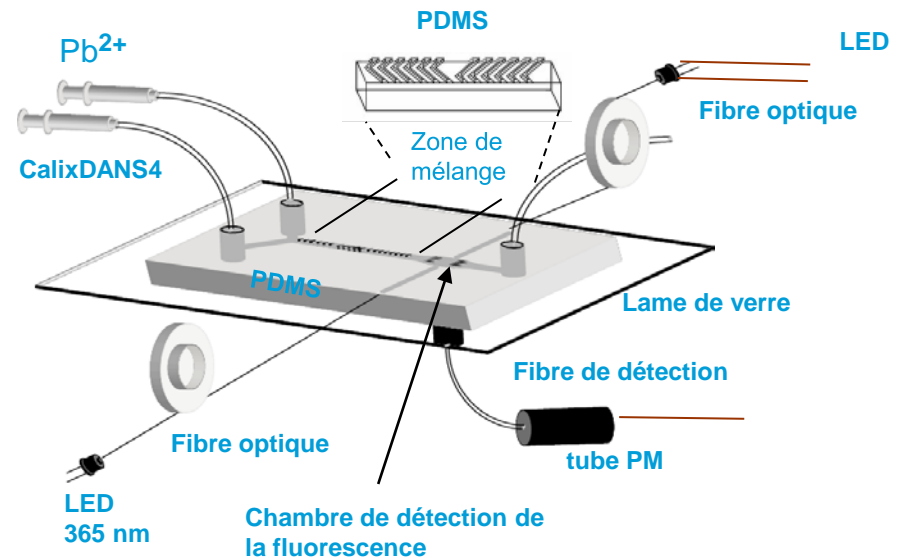
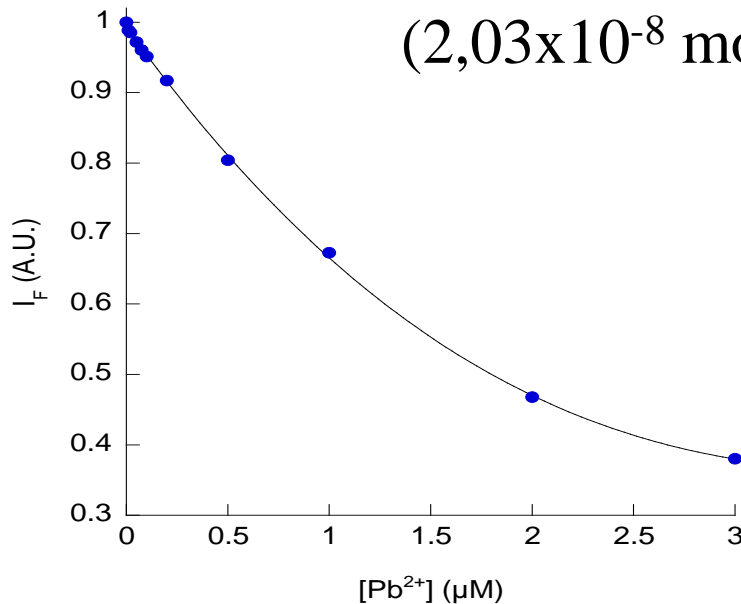
$\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{em} > 445 \text{ nm}$, $[\text{DPPS-PEG}] = 1,26 \times 10^{-6} \text{ M}$, $\text{CH}_3\text{CH} / \text{H}_2\text{O} \text{ } 80 / 20$, $\text{pH} = 4$ (HClO_4)

Détection du Pb^{2+} par fluorescence

□ Complexation du Pb^{2+} par le CalixDANS-4

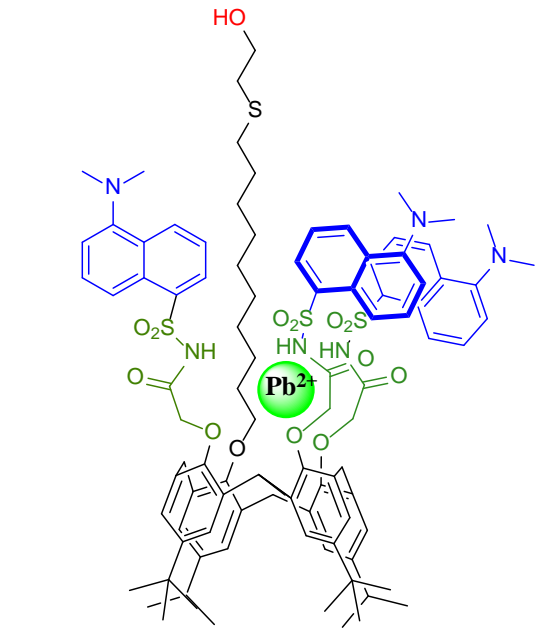
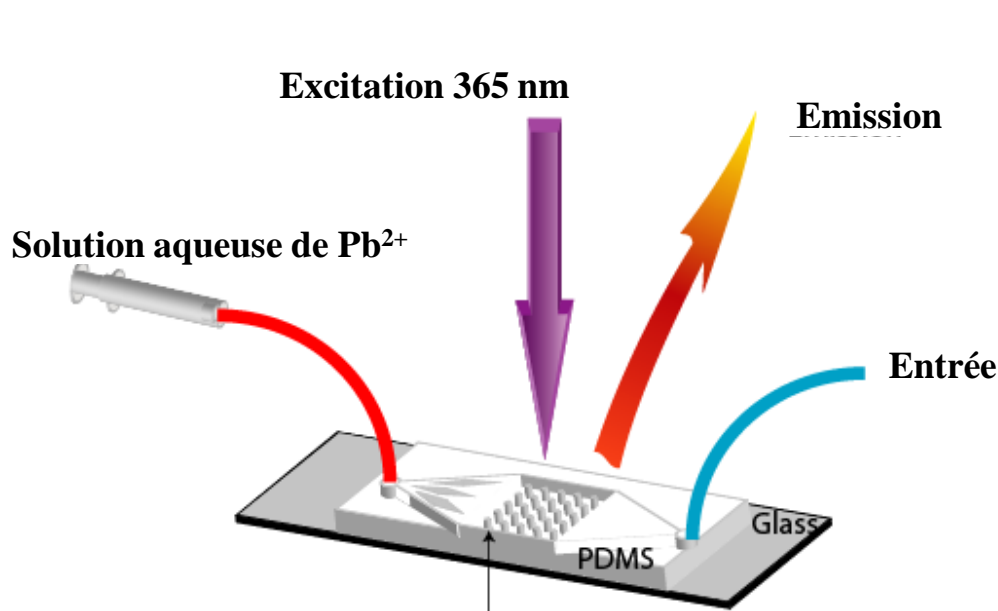


Limite de détection = $4,2 \mu\text{g L}^{-1}$
($2,03 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$)

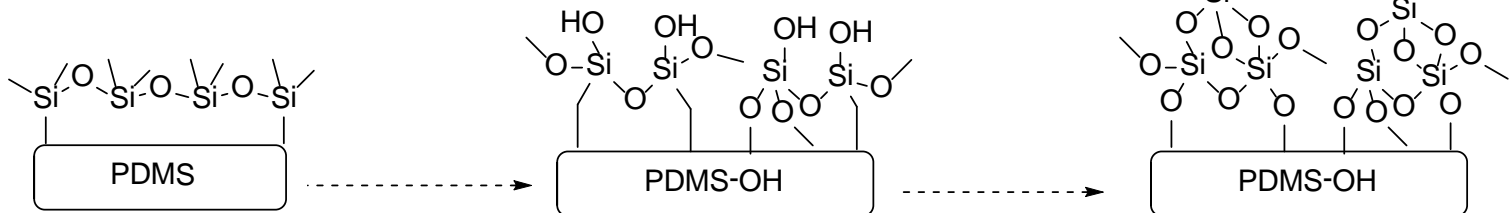


Détection du Pb^{2+} par fluorescence

□ Sonde fluorescente fixée sur les parois du circuit

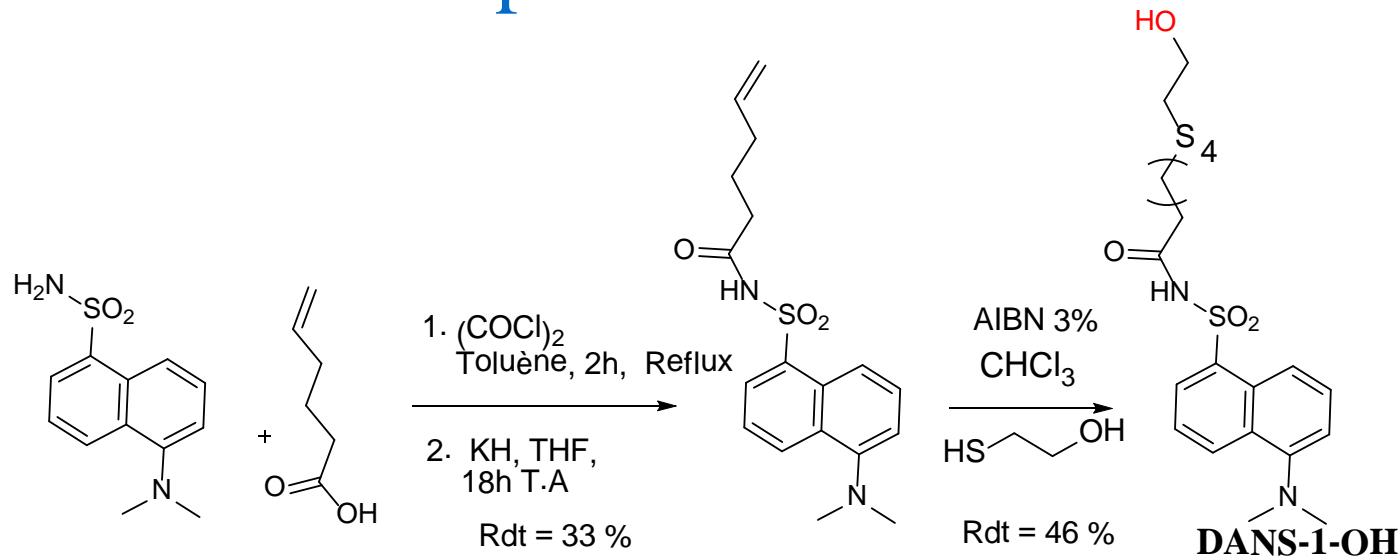


Chambre avec piliers et CalixDANS-3-OH greffé

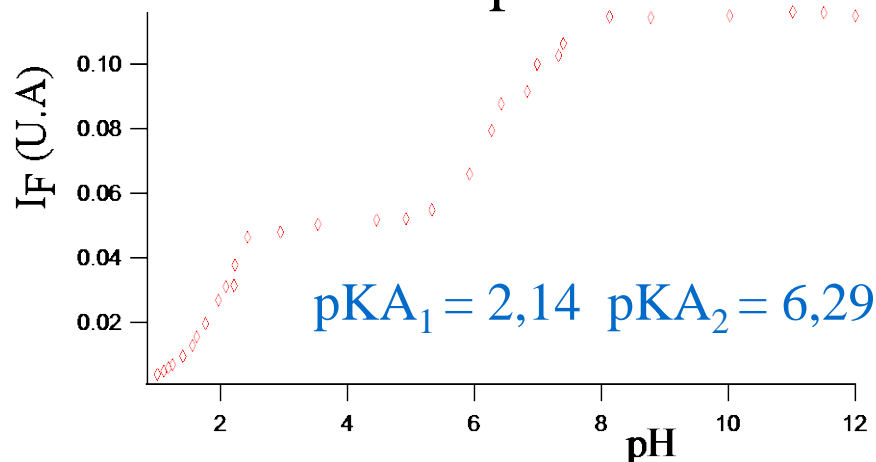
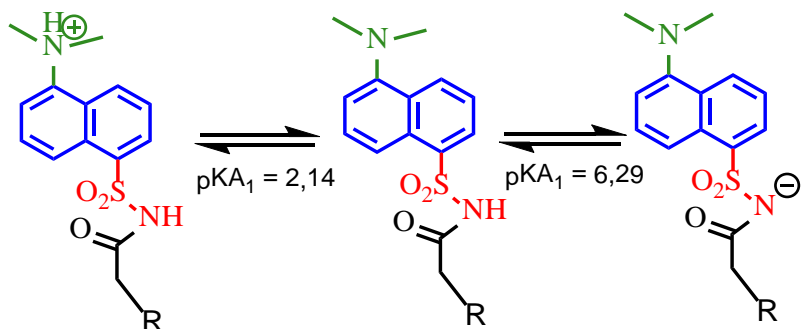


Détection du Pb^{2+} par fluorescence

Synthèse du composé modèle DANS-1-OH



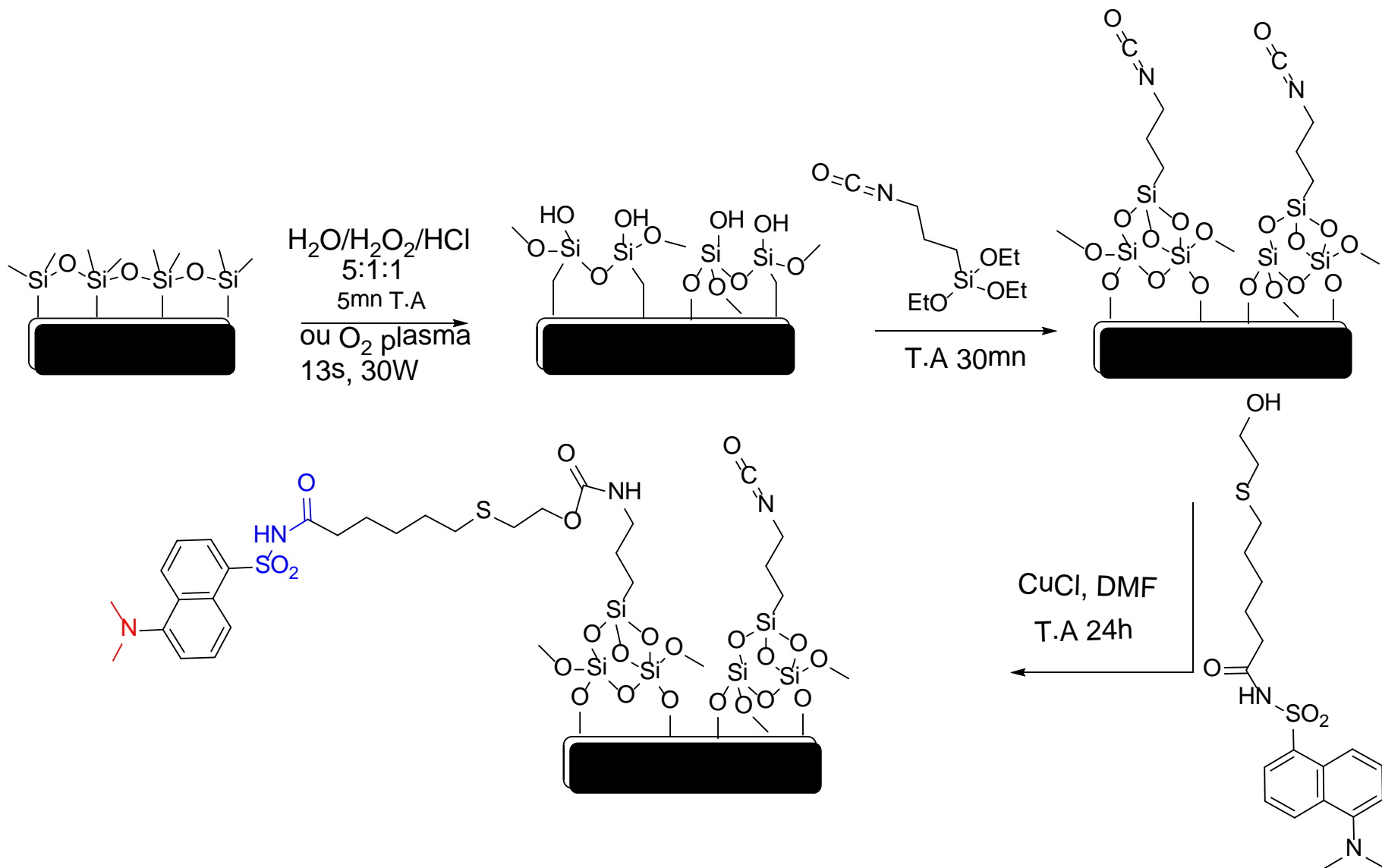
Fluorescence du DANS-1-OH en fonction du pH



$\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$

Détection du Pb^{2+} par fluorescence

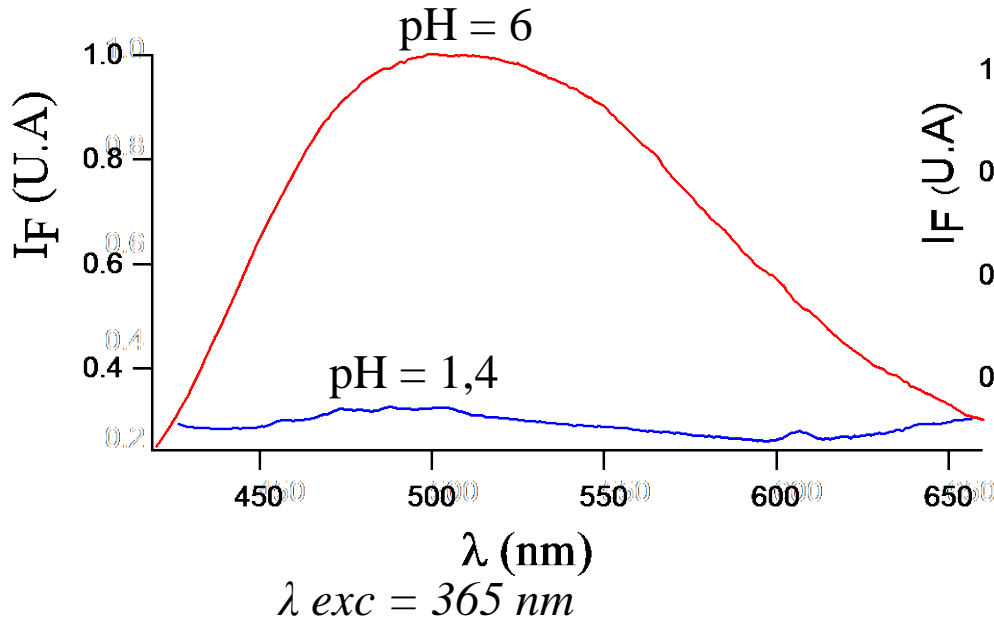
□ Fonctionnalisation du DANS-1-OH sur circuit



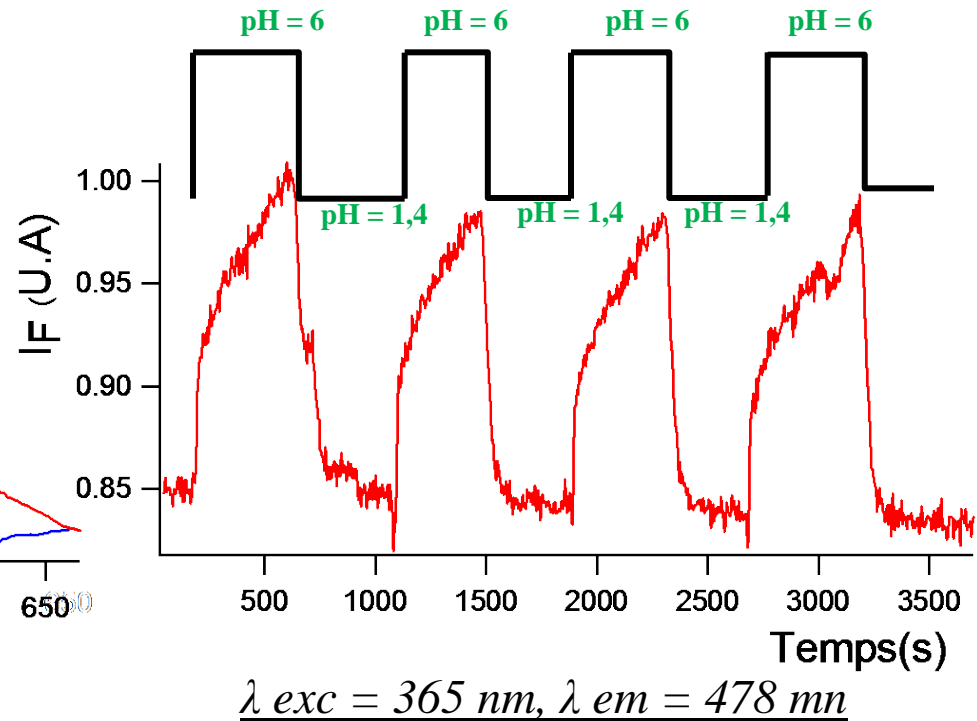
Détection du Pb^{2+} par fluorescence

□ Fluorescence du composé modèle greffé dans le circuit en fonction du pH

Fluorescence



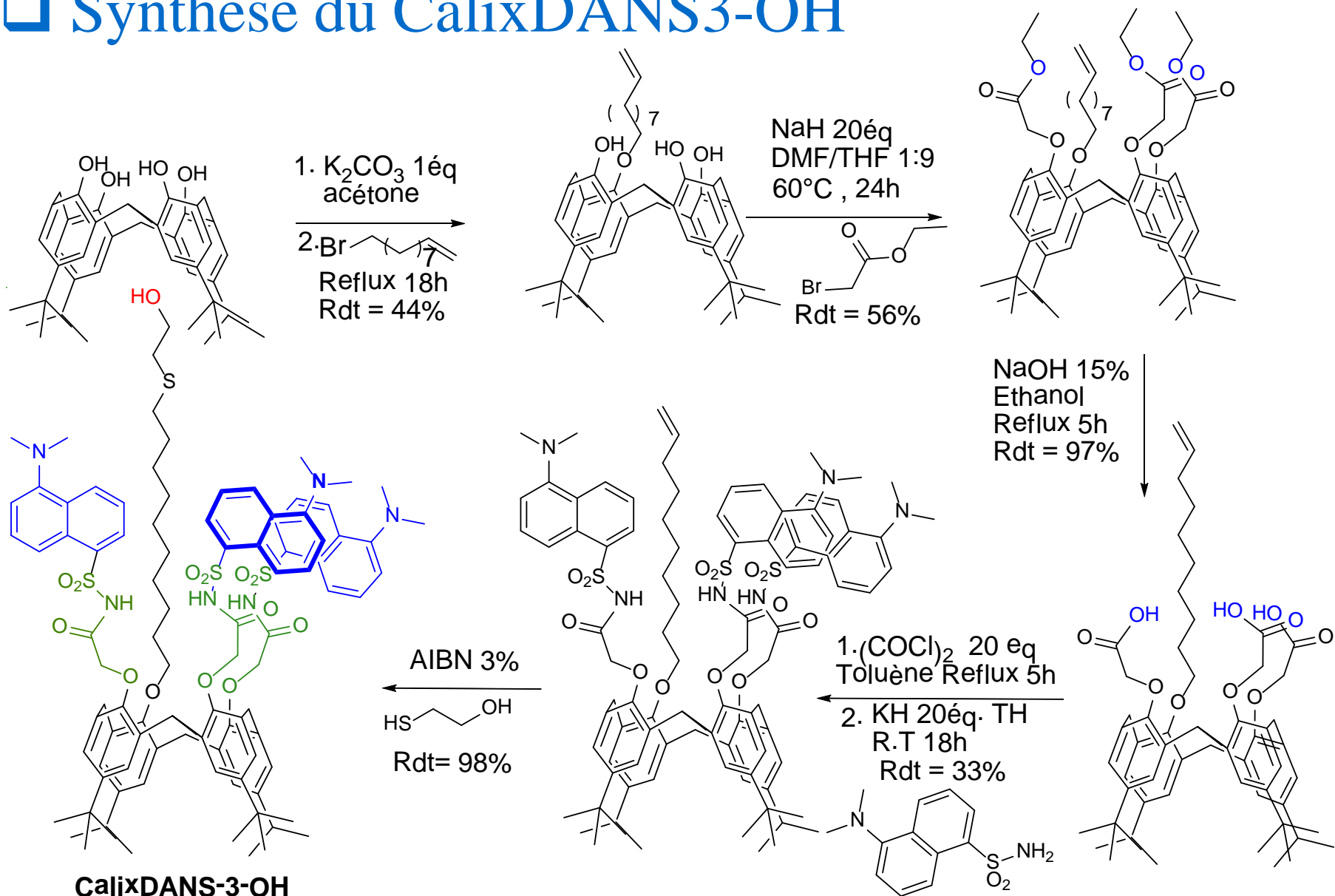
Cinétique



- ✓ Variation de l'intensité de fluorescence en fonction du pH
- ✓ Pas de dégradation du DANS-1-OH dans le circuit

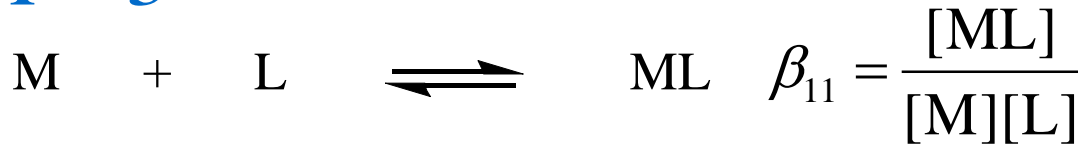
Détection du Pb^{2+} par fluorescence

□ Synthèse du CalixDANS3-OH



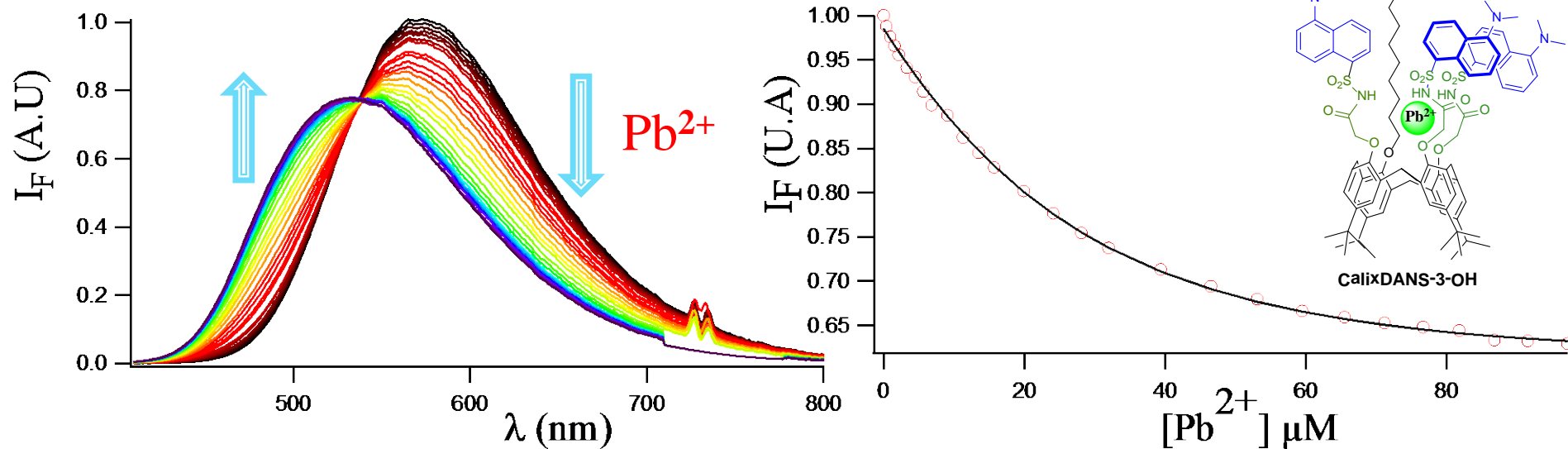
Détection du Pb^{2+} par fluorescence

□ Dosage du Pb^{2+} par CalixDANS-3-OH en solution
pH = 3



$$\log \beta_{11} = 4,74 \pm 0,05$$

Limite de détection = $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ($4,82 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$)

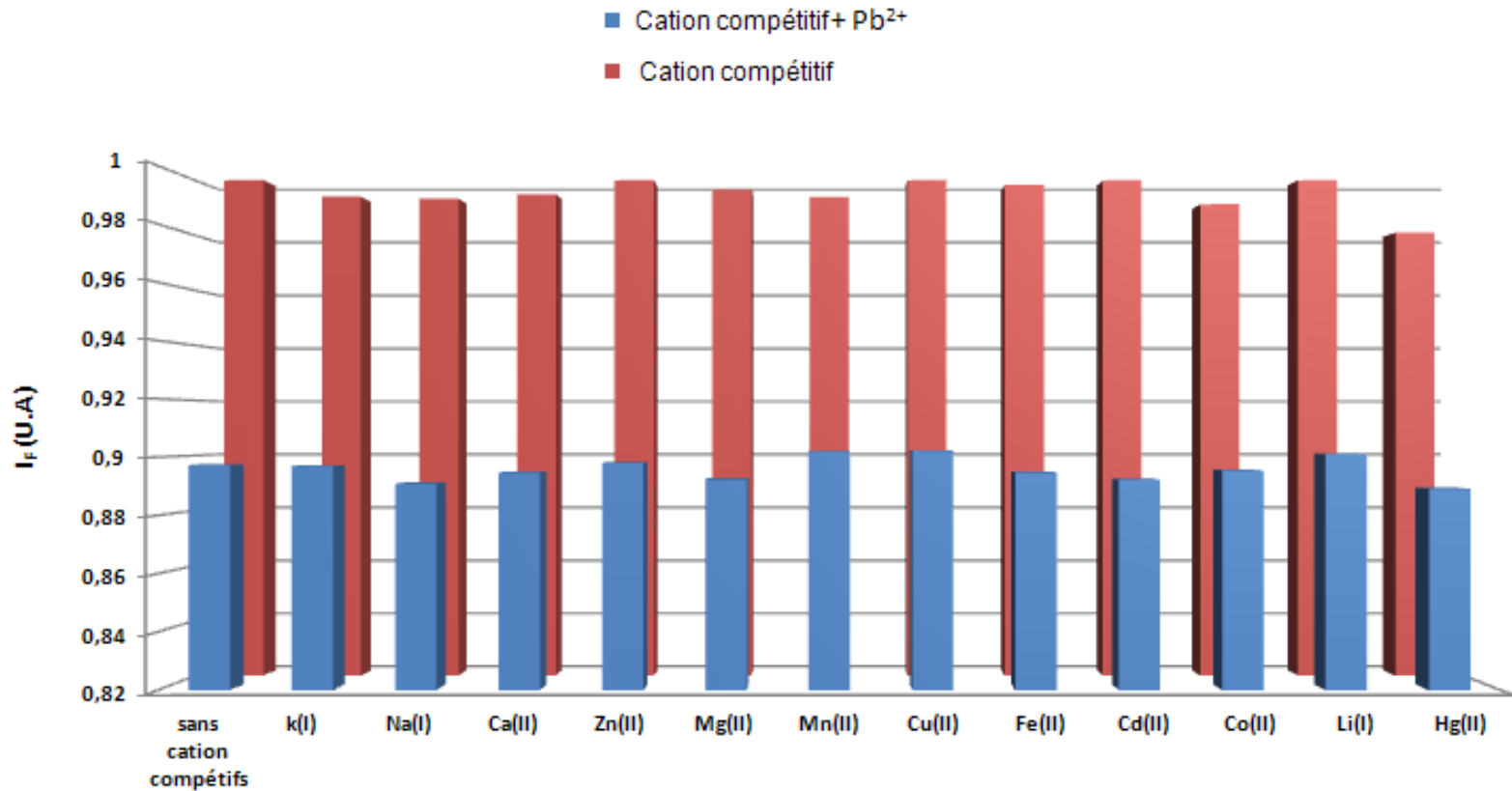


$[\text{CalixDANS-3-OH}] = 2,14 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 6:4, pH = 3 (HClO_4), $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$

- ✓ Bonne sensibilité du CalixDANS-3-OH
- ✓ Point isoémissif à 538 nm

Détection du Pb^{2+} par fluorescence

☐ Sélectivité du CalixDANS-3-OH en solution



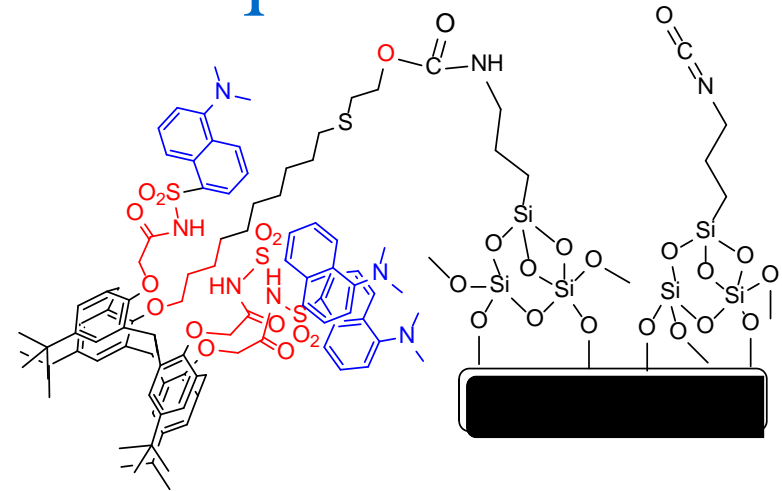
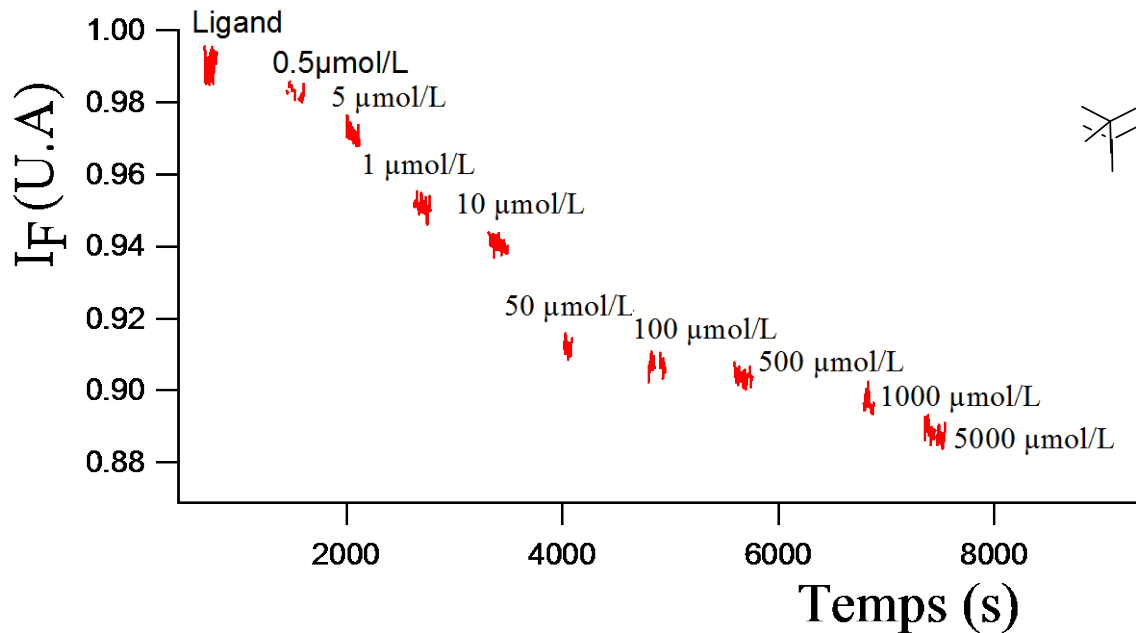
$\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 572 \text{ nm}$, $[CalixDANS-3-OH] = 10^{-6} \text{ M}$, $[M^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$, $Pb^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$, solvant CH_3CN / H_2O 60 : 40 à $pH = 3$ ($HClO_4$).

✓ Aucune interférence n'est observée

Détection du Pb^{2+} par fluorescence

□ Dosage Pb^{2+} en circuit microfluidique

Circuit PDMS-PDMS



CalixDANS-3-OH greffé dans le circuit

CalixDANS-3-OH greffé $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 478 \text{ nm}$, $[Pb^{2+}]$ variable, $pH = 3$ ($HClO_4$)

✓ Quenching de la fluorescence

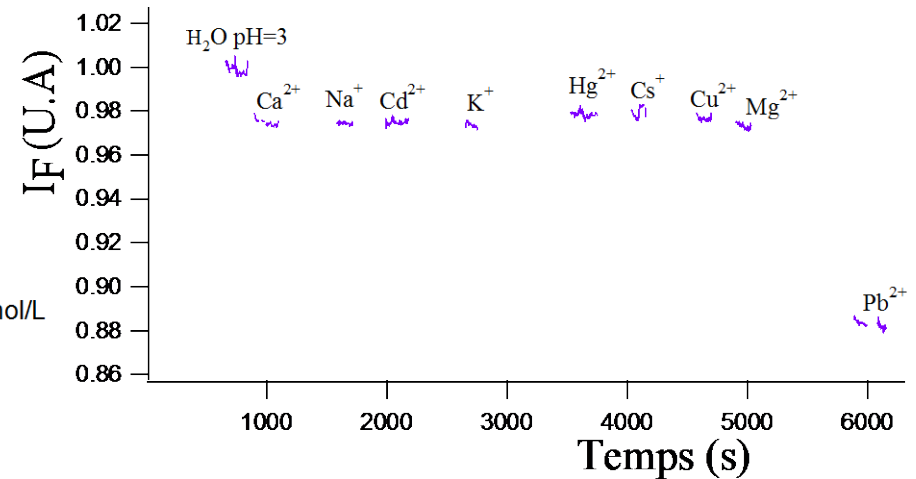
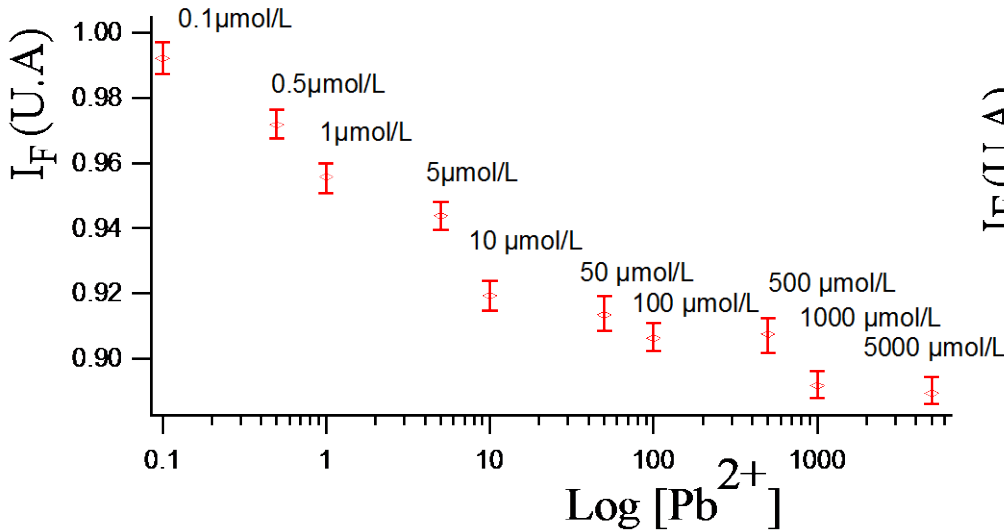
Détection du Pb^{2+} par fluorescence

□ Dosage Pb^{2+} en circuit microfluidique

Courbe de calibration

Cations compétitifs

Limite de détection = $42 \mu\text{g L}^{-1}$ ($2,03 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$)



$\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 478 \text{ nm}$ [M^{2+}] = 10^{-5} M ,

[Pb^{2+}] = 10^{-6} M , $\text{pH} = 3$ (HClO_4).

✓ Variation logarithmique

✓ Aucune interférence

D. Faye, J-P Lefevre, J.A. Delaire and I.Leray «A new selective lead sensor based on a fluorescent molecular probe grafted on a PDMS microfluidic chip» *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **article soumis**

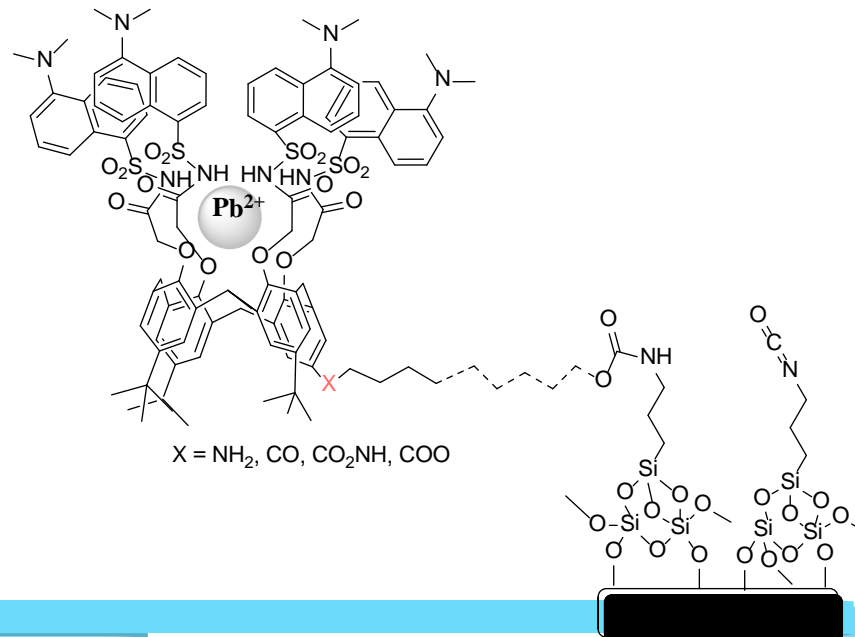
Conclusion et perspectives

- Limite de détection du cadmium de $0,45 \mu\text{g/L}$
- Discrimination par extraction sur phase solide
- Synthèse et études photophysiques de PS-3PEG et PS-PEG
- Synthèse et études photophysiques du DPPS-PEG
- Bonne complexation du Hg^{2+} en circuit microfluidique
- Optimisation de la limite de détection en circuit microfluidique

Détection du Pb^{2+} , Hg^{2+} et Cd^{2+} par fluorescence

Conclusion et perspectives

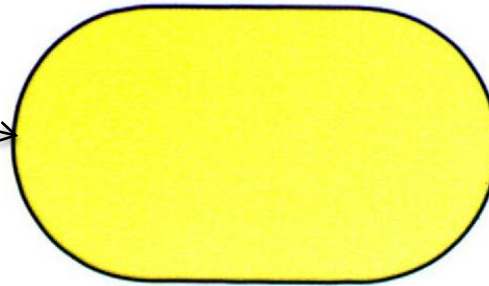
- Synthèse et greffage du DANS-1-OH et CalixDANS-3-OH dans le circuit
- Optimisation des conditions de détection à partir du DANS-1-OH
- Bonne complexation et sélectivité du CalixDANS-3-OH en solution et en circuit
- Nouvelle approche pour augmenter la sensibilité



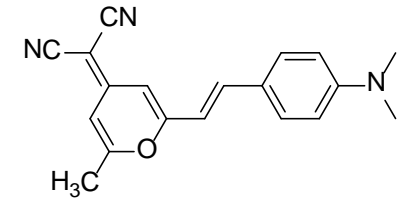
Détection par microcavités laser

□ Principe de la détection par microcavité

Microcavité laser
(colorant dans
PMMA)



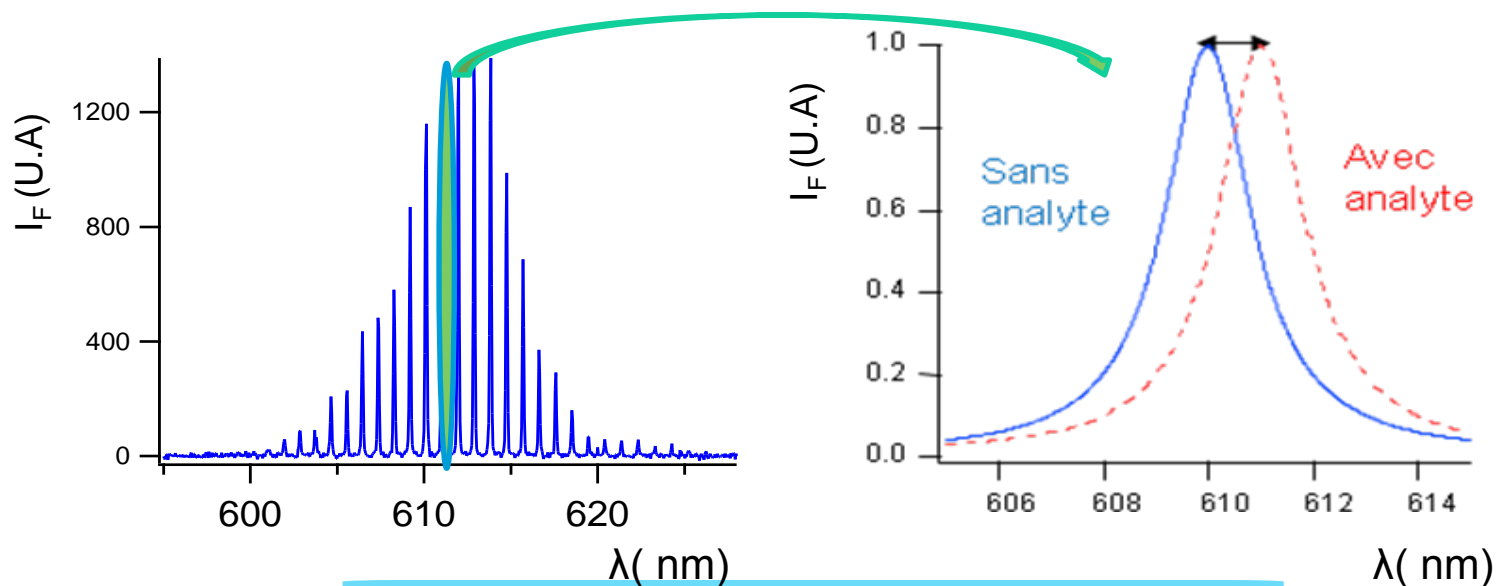
Taille 100 μm



Colorant Laser DCM

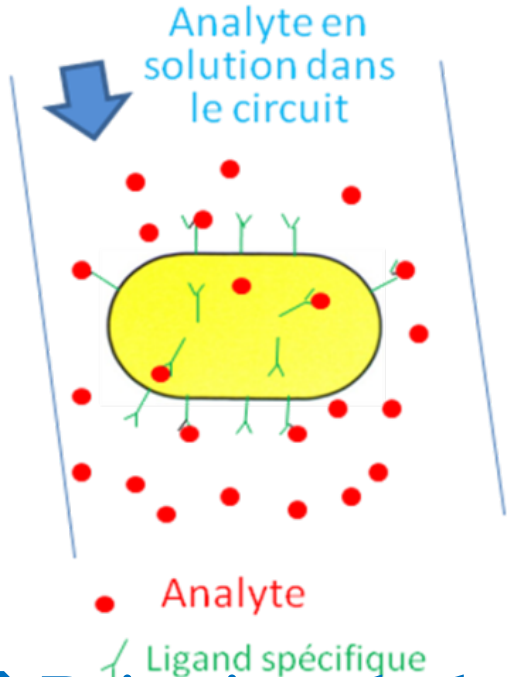
□ Spectre d'émission laser d'une microcavité

M. Lebental *et al.* Phys. Rev. A . **2007**,76, 023830.

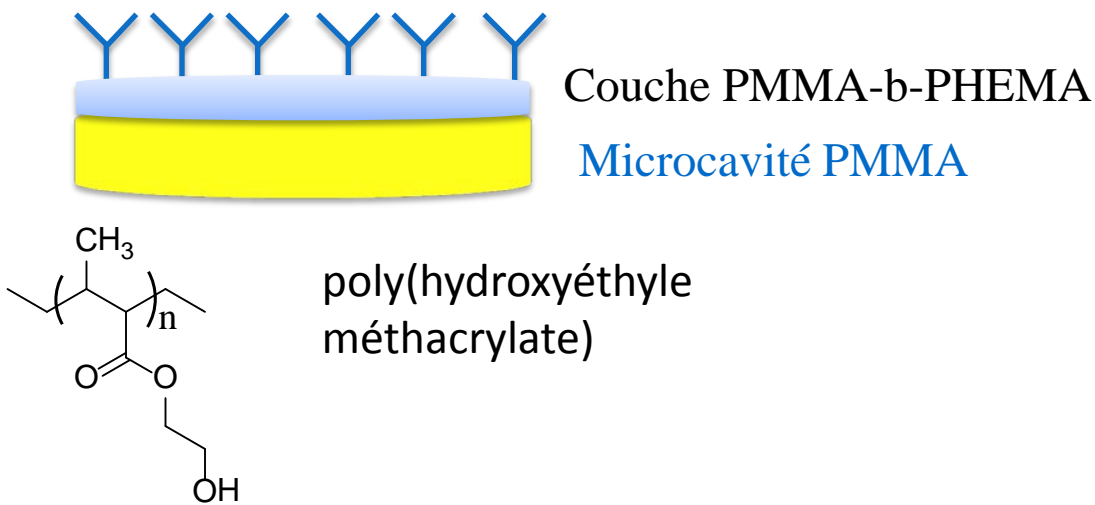


Détection de Pb^{2+} , Hg^{2+} par microcavités laser

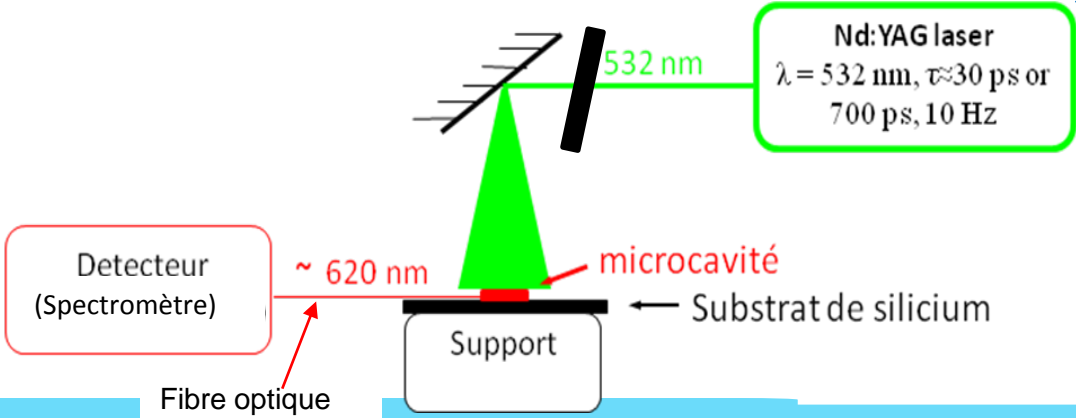
Ligand greffé dans la masse



Ligand greffé en surface



Principe de la détection en circuit microfluidique



I. Détection par fluorescence

II Détection par microcavité laser

II.1 Synthèse des ligands Hg^{2+} et Pb^{2+}

II.2 Préparation des microcavités

- Ligand greffé dans la masse

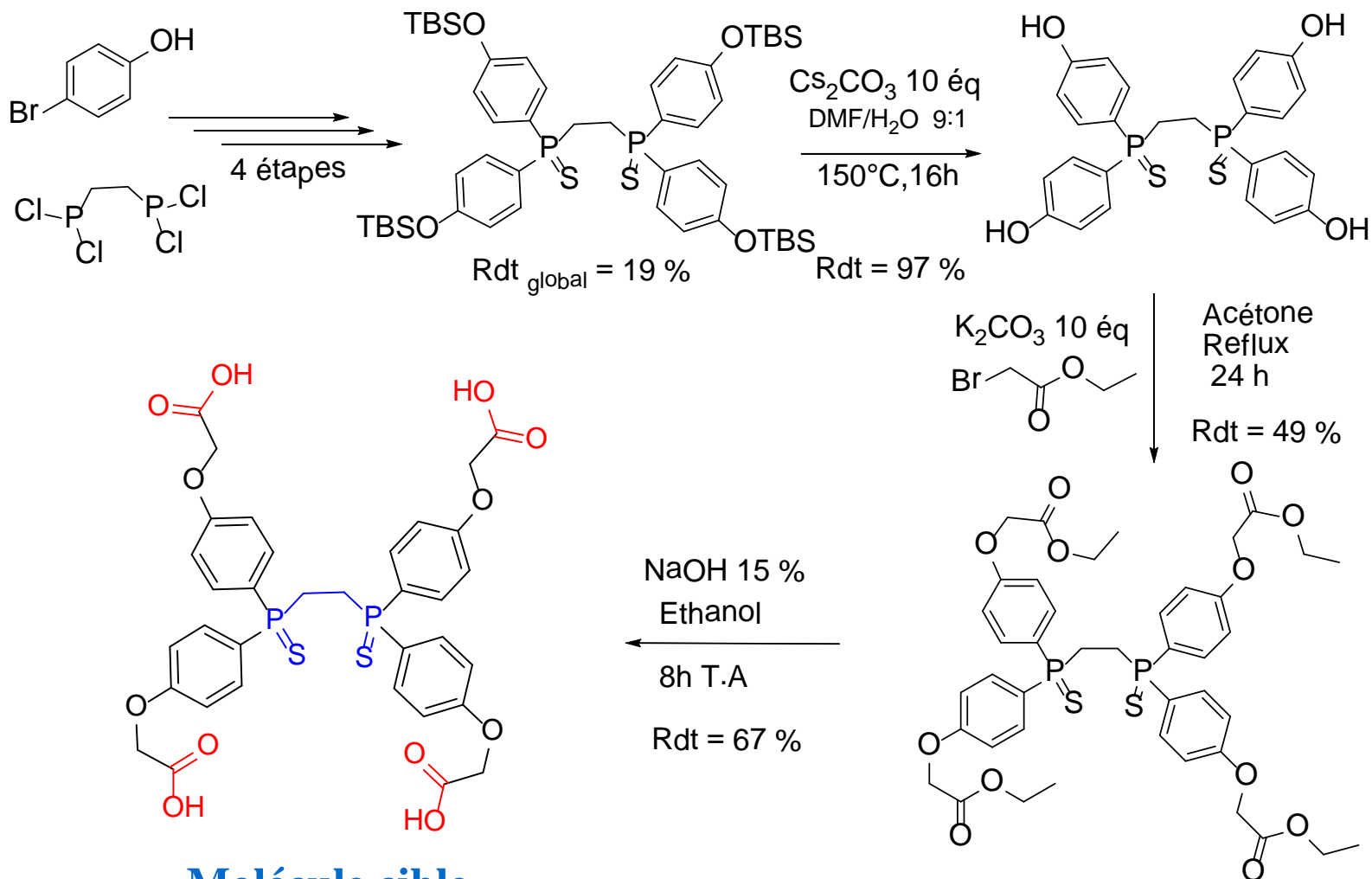
- Ligand greffé en surface

II.3 Microcavités par polymérisation 2PP

II.4 Conclusion et perspectives

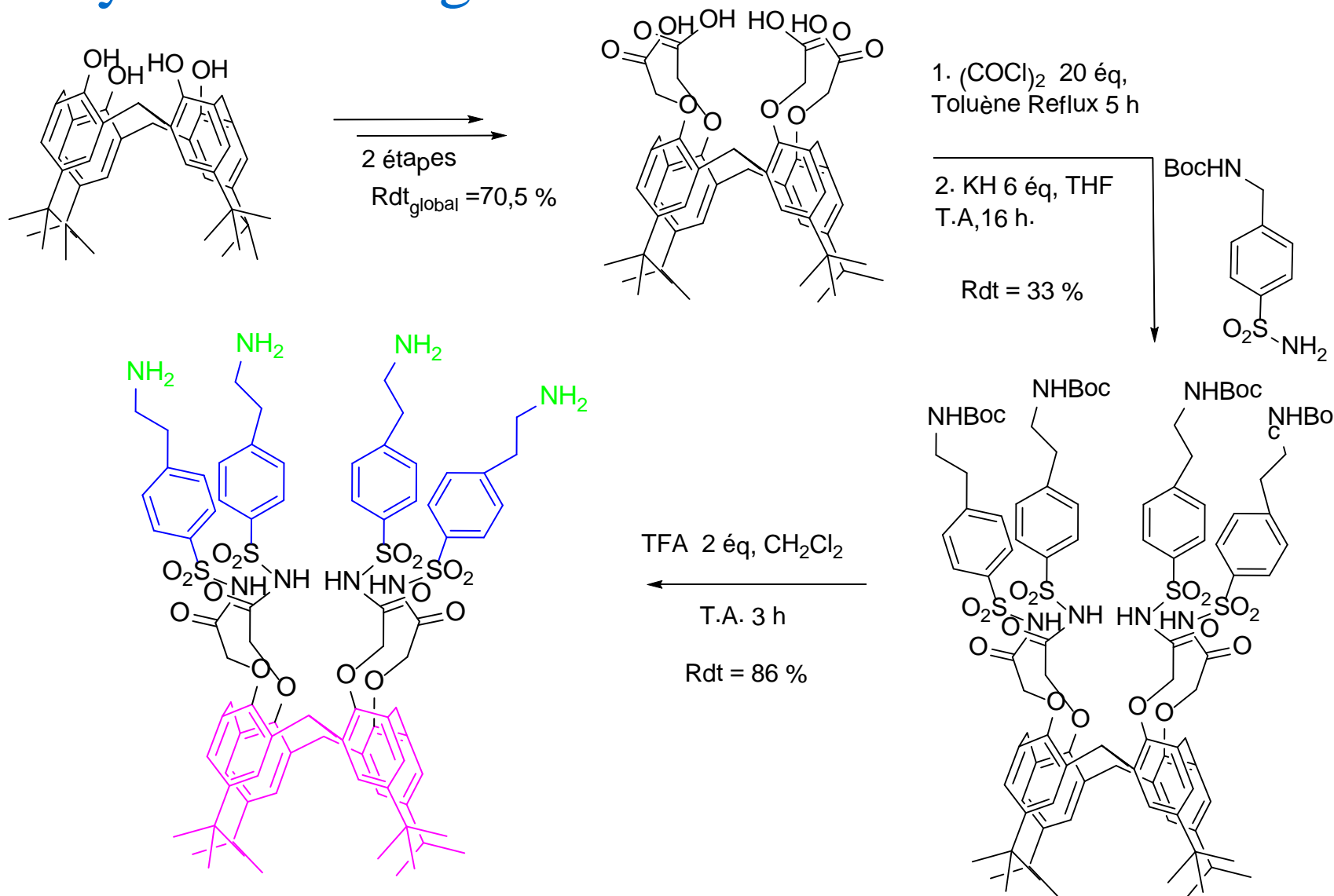
Détection du Hg^{2+} par microcavités laser

□ Synthèse du ligand Hg^{2+}



Détection de Pb^{2+} par microcavités laser

□ Synthèse du ligand Pb^{2+}



Molécule cible

I. Détection par fluorescence

II Détection par microcavité laser

II.1 Synthèse des ligands Hg^{2+} et Pb^{2+}

II.2 Préparation des microcavités

- Ligand greffé dans la masse
- Ligand greffé en surface

II.3 Microcavités par polymérisation 2PP

II.4 Conclusion et perspectives

Détection de Pb^{2+} , Hg^{2+} par microcavités laser

□ Choix du polymère

- ✓ Bonnes qualités optiques
- ✓ Séquestration du colorant laser
- ✓ Gonflable à l'eau
- ✓ Facilité de préparation des microcavités par lithographie, plasma oxygène.

Poly(styrène-b-acide acrylique)

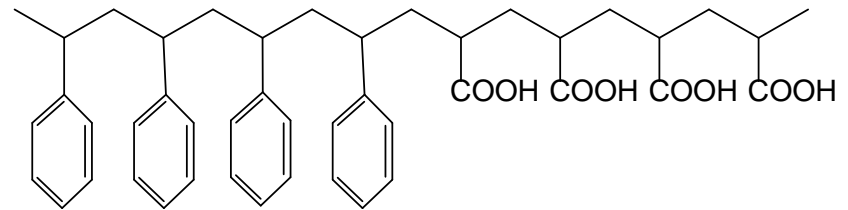
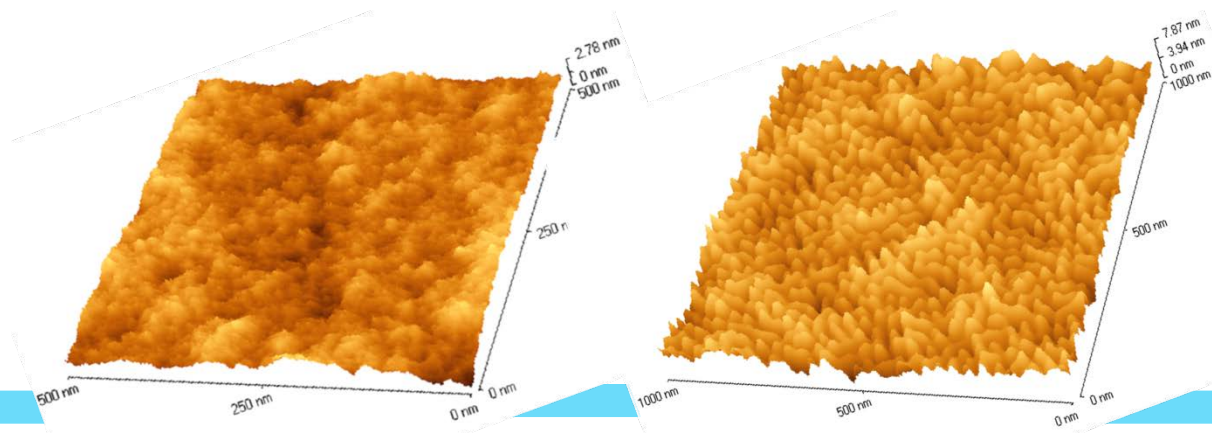
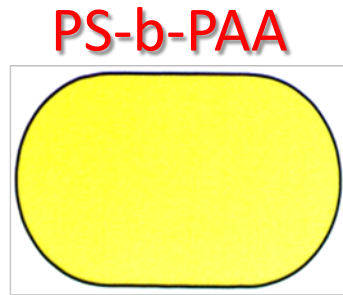


Image AFM d'un film de PS-b-PAA sec (gauche) et gonflé (droite).

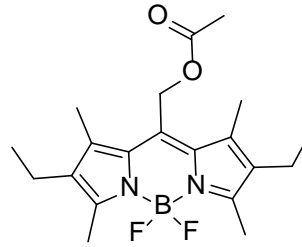


Détection de Pb^{2+} , Hg^{2+} par microcavités laser

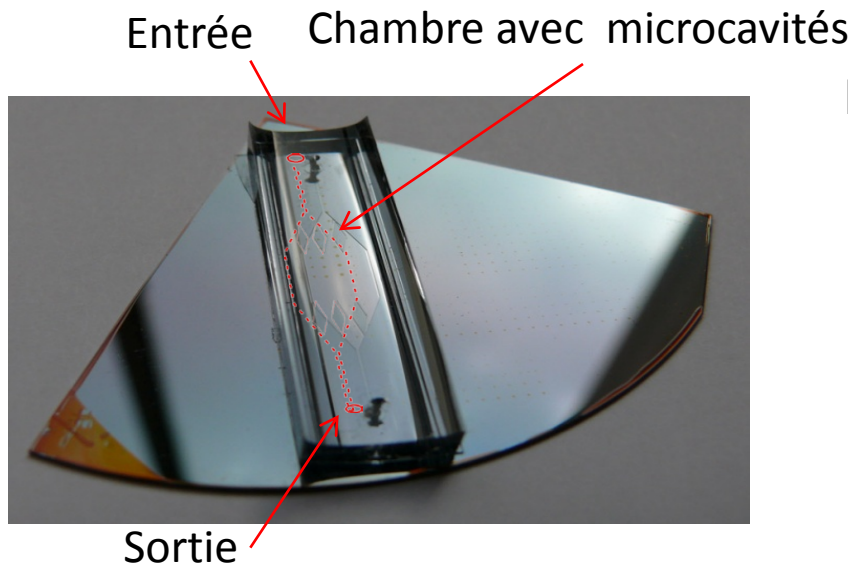
□ fabrication des microcavités laser



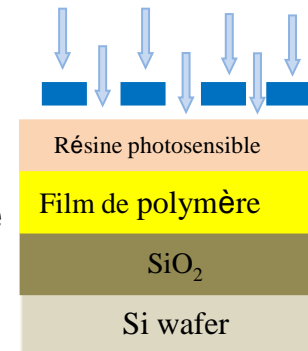
Taille 100 μm
Microcavité laser



Pyrrométhène

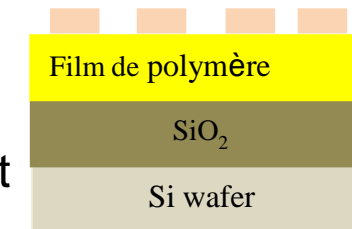


UV lithographie



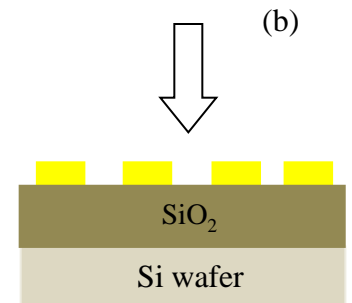
(a)

Développement



(b)

Gravure (RIE)

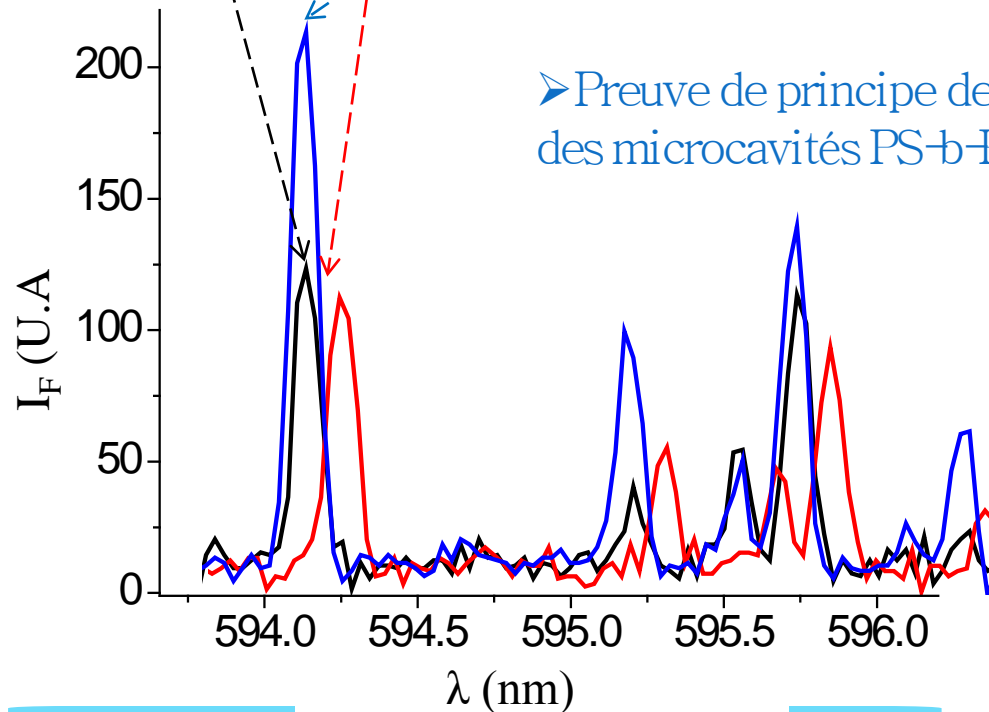
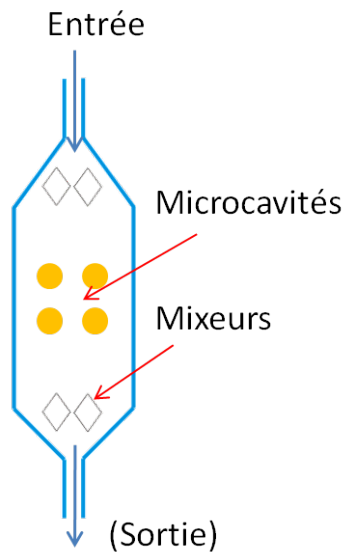
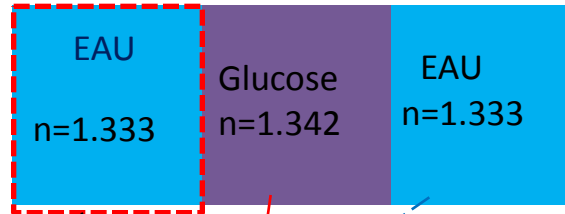


(c)

Détection de Hg^{2+} par microcavités laser

□ Influence de l'indice de refraction

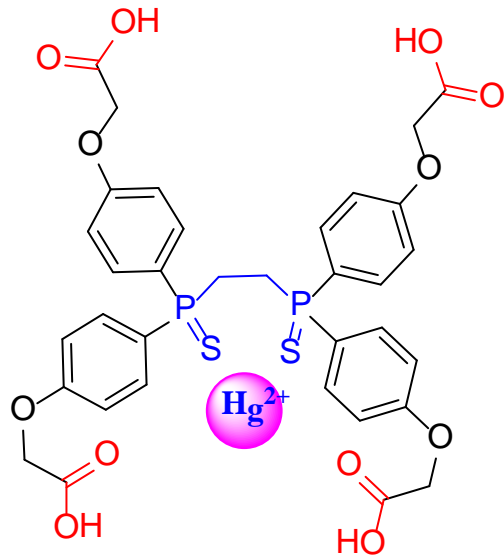
Indice du milieu:



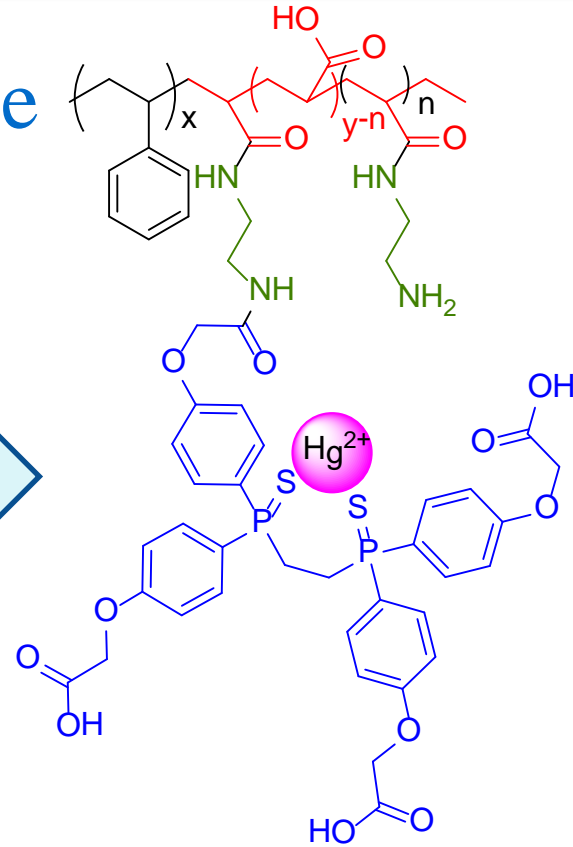
➤ Preuve de principe de la sensibilité des microcavités PS-b-PAA

Détection de Hg^{2+} par microcavités laser

□ Ligand greffé dans la masse



Ligand Hg^{2+}

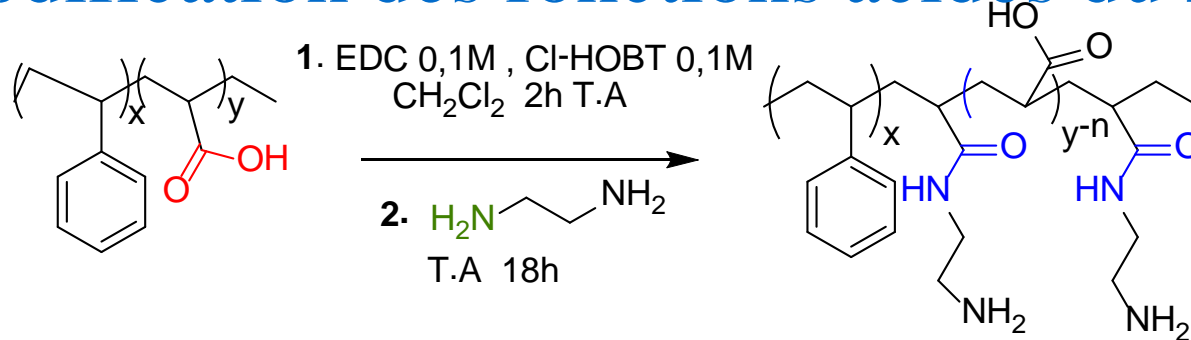


Matériau poreux pour la détection du mercure

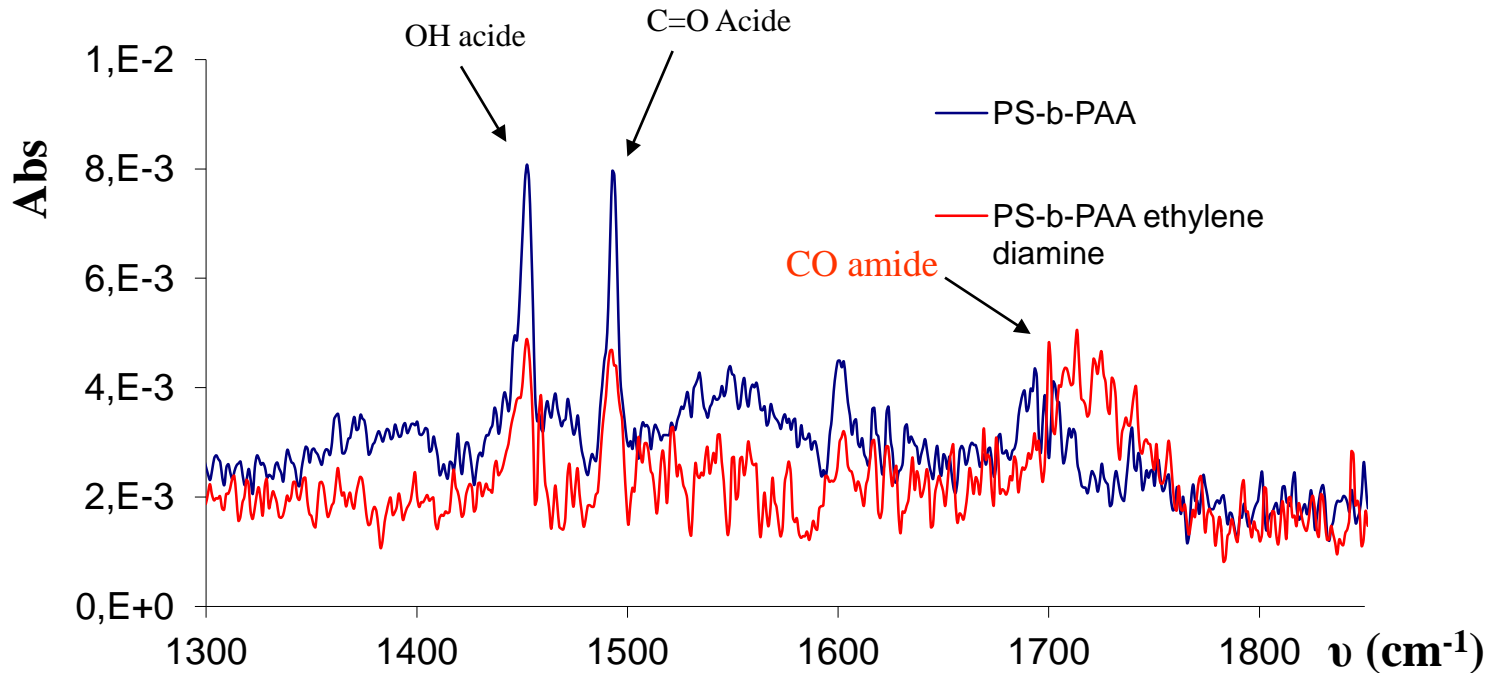
✓ Modification du PS-b-PAA

Détection du Hg^{2+} par microcavités laser

□ Modification des fonctions acides du PS-b-PAA



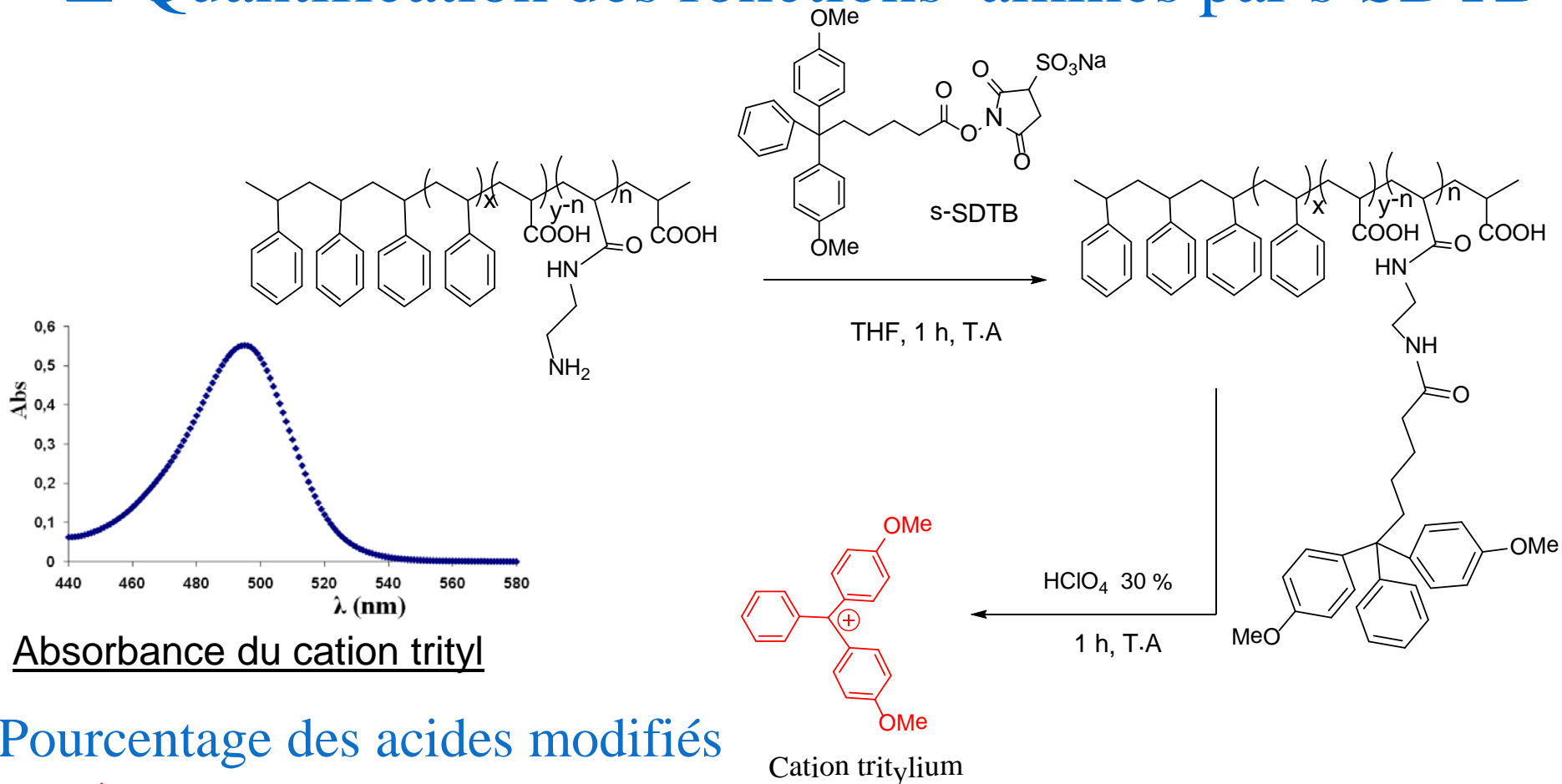
□ Infra Rouge du polymère modifié



Spectre IR du PS-b-PAA fonctionnalisé avec ethylene diamine

Détection du Hg²⁺ par microcavités laser

Quantification des fonctions amines par s-SDTB



Pourcentage des acides modifiés

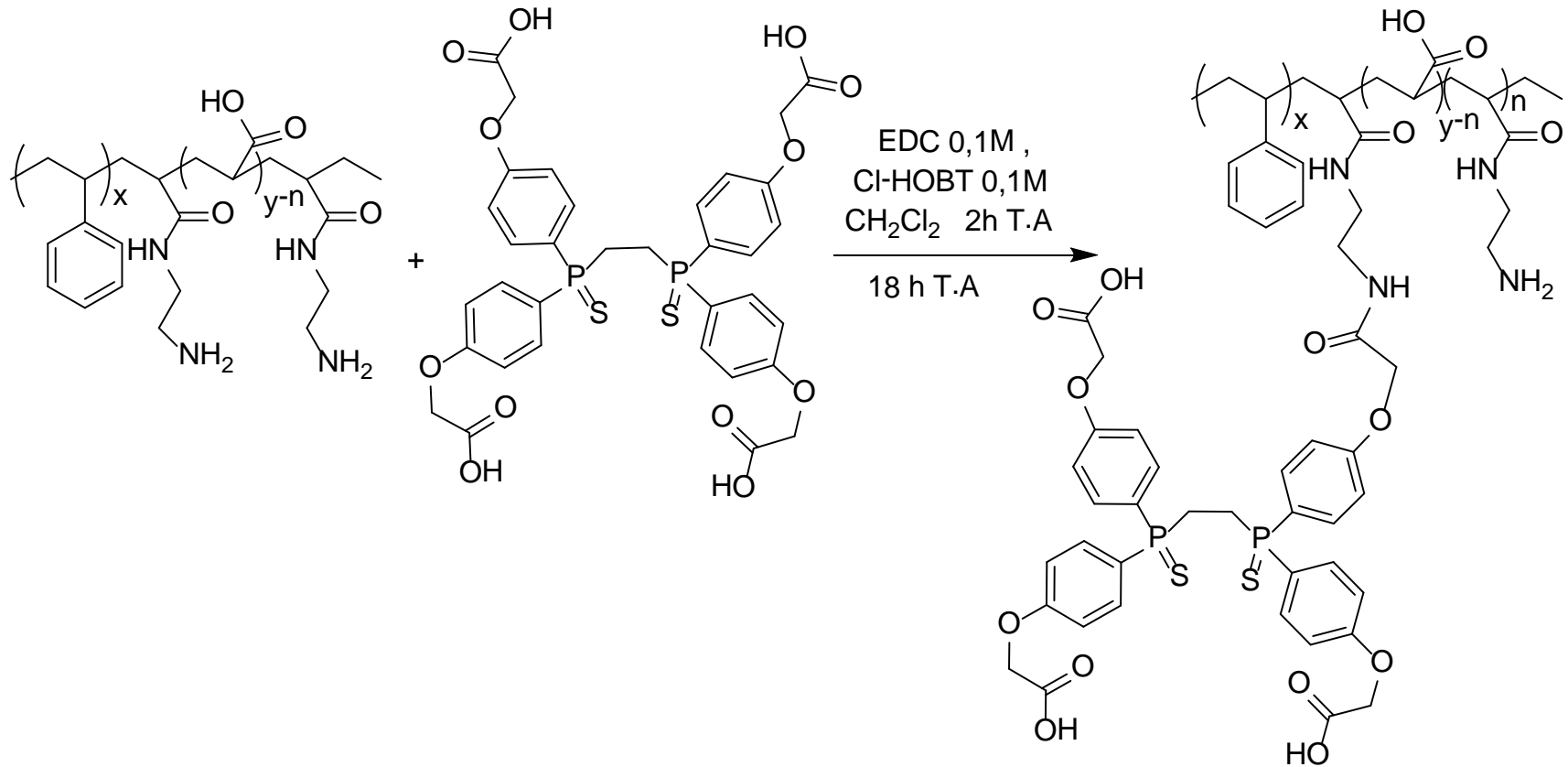
❖ En masse = 8,4 %

❖ En surface = $1,25 \cdot 10^{-9}$ mol/cm²

McCarley et al Anal. Chem. 2003 (75), 1130-1140.

Détection du Hg^{2+} par microcavités laser

□ Greffage du ligand Hg^{2+} sur PS-b-PAA

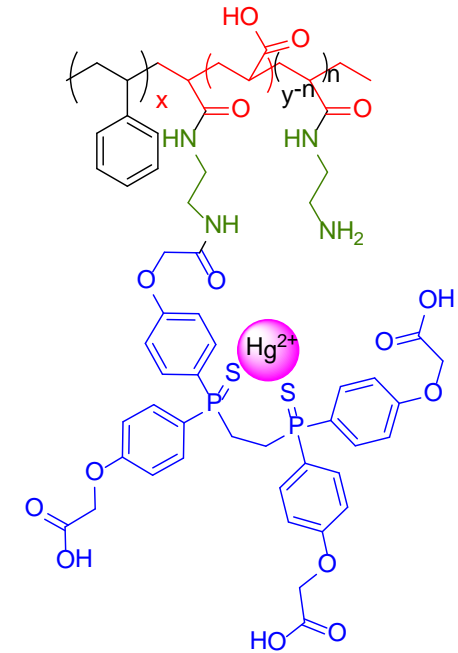


Analyse élémentaire: 14 % des fonctions amines sont greffées sur le ligand au Hg^{2+} .

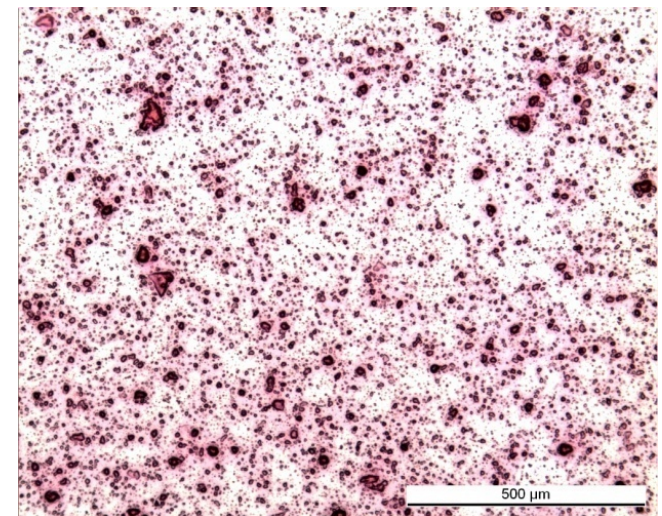
Préparation des microcavités

☐ Solubilité des matériaux

| PS-b-PAA ligand Hg^{2+} | Solvants |
|----------------------------------|------------------------------|
| 125 mg/mL | Dioxane / Anisole (1 : 1) |
| 75 mg/mL | Dioxane / Anisole (1 : 1) |
| 100 mg/mL | Dioxane / Toluene (1 : 1) |
| 67 mg/mL | Anisole |
| 67 mg/mL | Anisole / THF (1 : 1) |



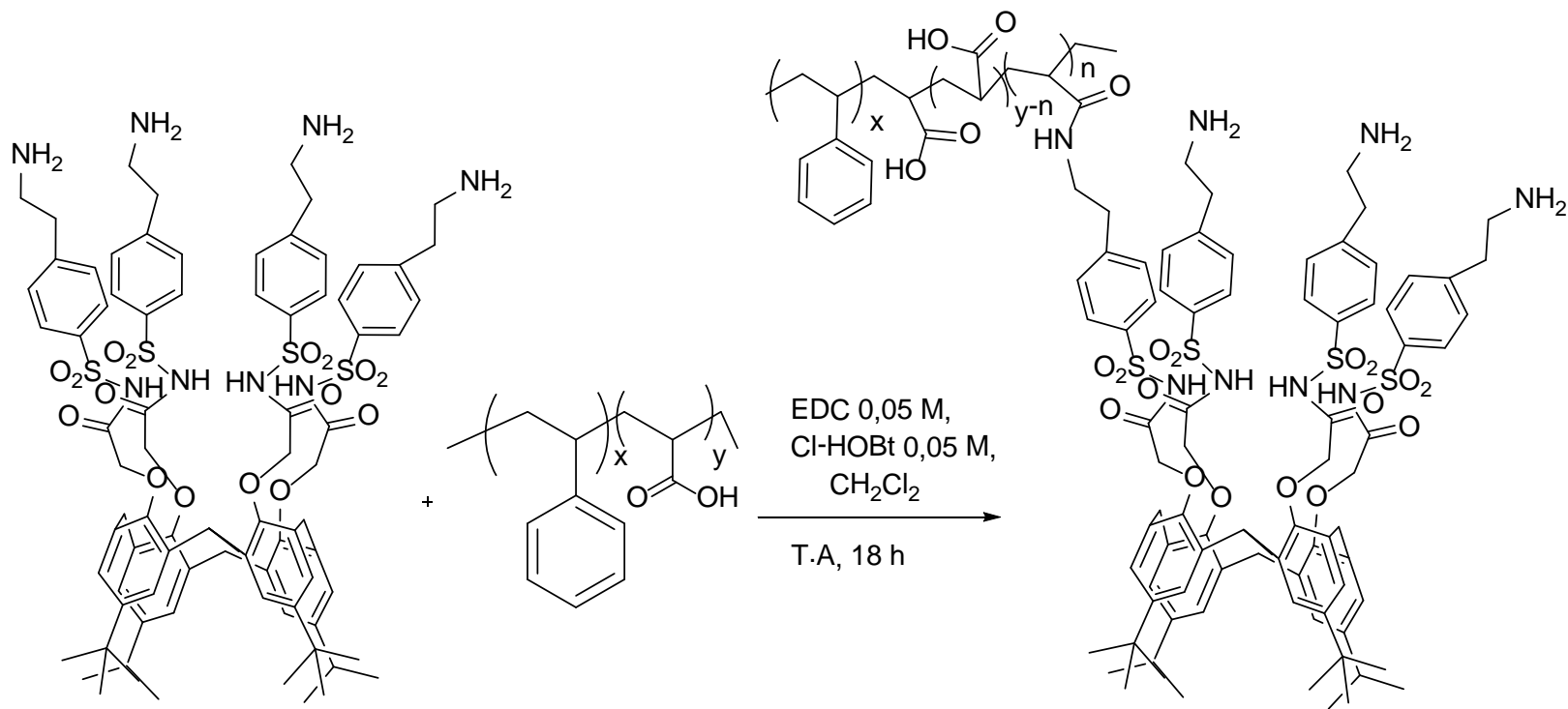
PS-b-PAA . Ligand Hg^{2+} dopé avec 5% de pyrrométhène



- ✓ Zones d'agrégation sur les films
- ✓ Qualité optique non satisfaisante

Détection de Pb^{2+} par microcavités laser

□ Ligand greffé dans la masse

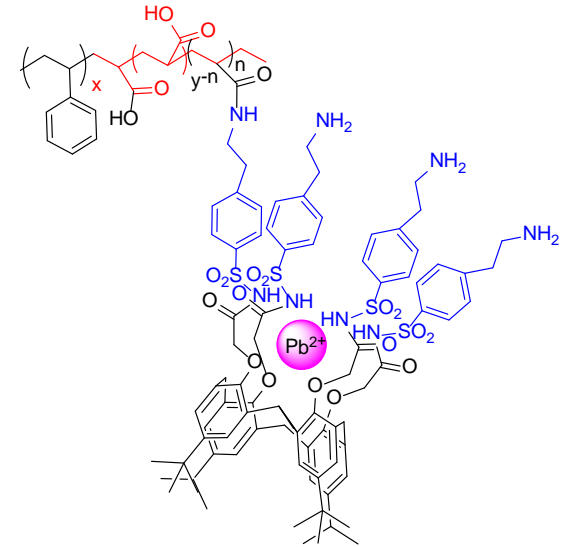


Analyse élémentaire: 18 % des fonctions acides du polymère PS-b-PAA sont greffées sur le ligand Pb^{2+} .

Préparation des microcavités

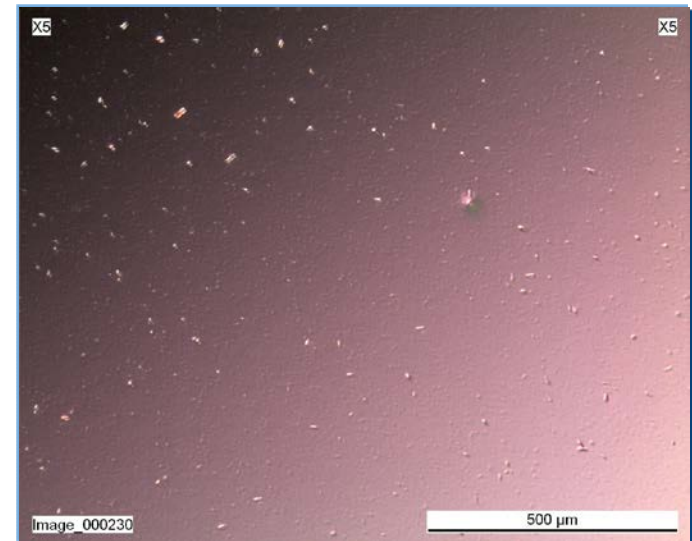
☐ Solubilité des matériaux

| PS-b-PAA ligand | Pb ²⁺ | Solvants |
|-----------------|------------------|------------------------|
| 125 mg/ml | | Dioxane/ Anisole (1:1) |
| 75 mg/ml | | Dioxane/ Anisole (1:1) |
| 100 mg/ml | | Dioxane/ Toluene (1:1) |
| 67 mg/ml | | DMF |
| 67 mg/ml | | Anisole |



PS-b-PAA . Ligand Pb²⁺ dopé avec 5% de pyrrométhène

- ✓ Zones d'agrégation sur les films
- ✓ Pas de bonnes qualités optiques



I. Détection par fluorescence

II Détection par microcavité laser

II.1 Synthèse des ligands

II.2 Préparation des microcavités

- Ligand greffé dans la masse

- Ligand greffé en surface

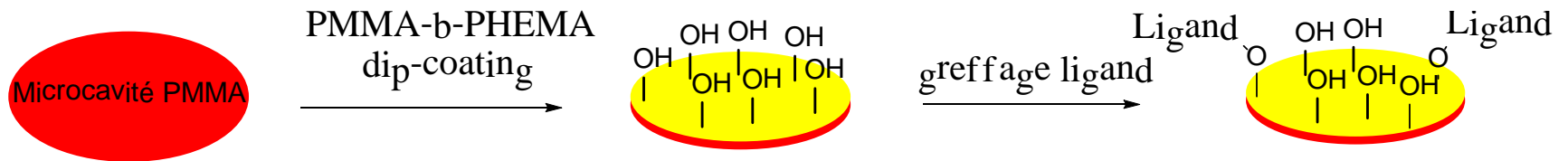
II.3 Microcavités par polymérisation 2PP

II.4 Conclusion et perspectives

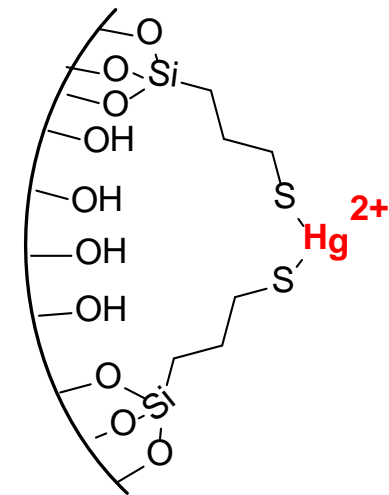
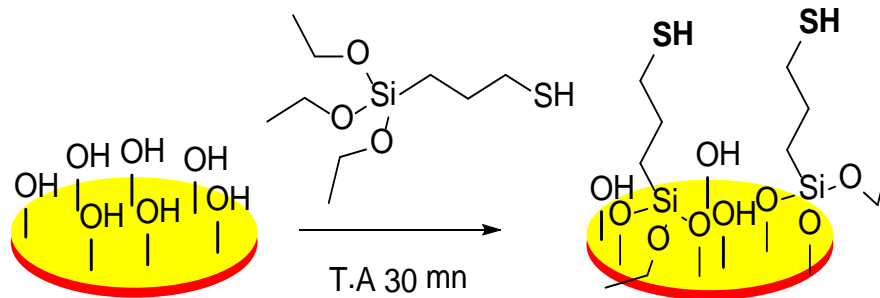
Détection de Hg^{2+} par microcavité laser

□ Groupements thiols à la surface de la microcavité

➤ Stratégie



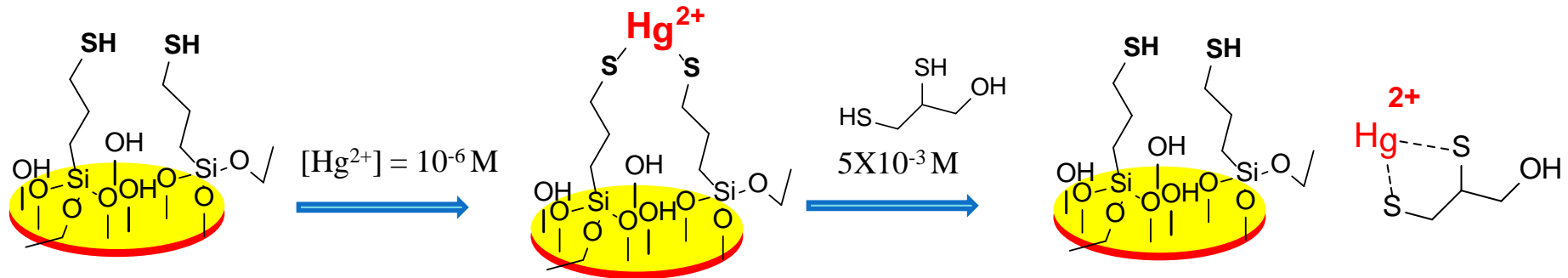
➤ Détection du mercure



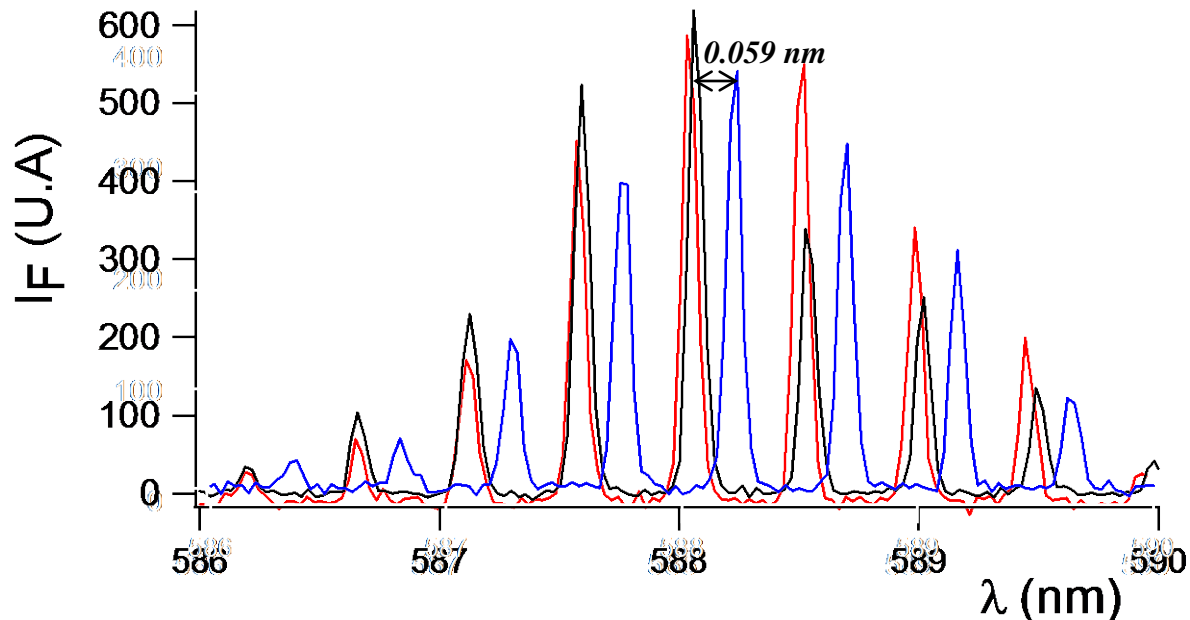
Rurack *et al* *Chem.Eur. J.*
2008,14,8267–8278 .

Détection de Hg^{2+} par microcavités laser

□ Preuve de principe de la détection de Hg^{2+}



Spectre d'émission de la microcavité en présence de Hg^{2+} à $1 \mu\text{M}$



I. Détection par fluorescence

II Détection par microcavité laser

II.1 Synthèse des ligands

II.2 Préparation des microcavités

- ligand greffé dans la masse

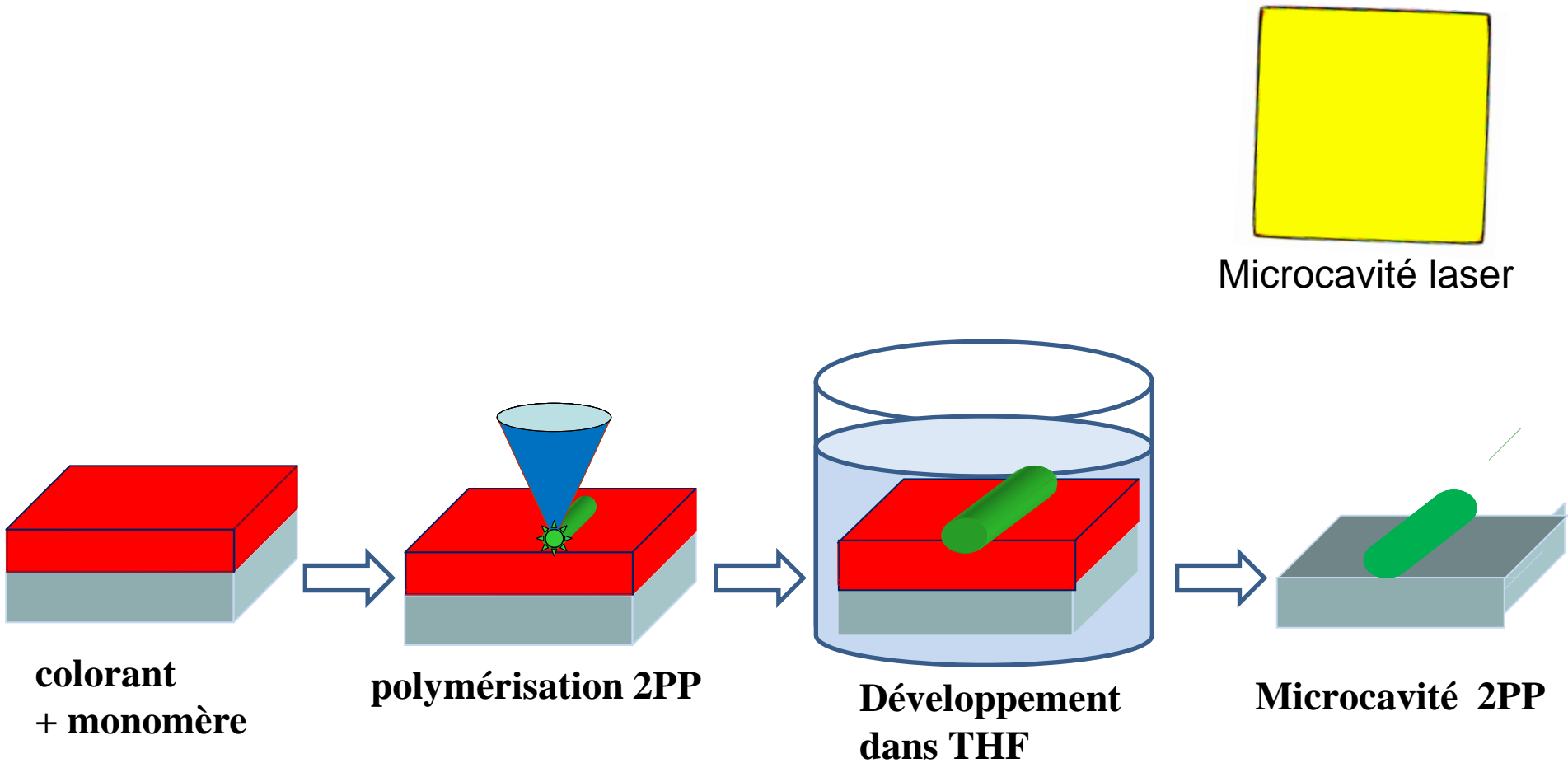
- ligand greffé en surface

II.3 Microcavités par polymérisation 2PP

II.4 Conclusion et perspectives

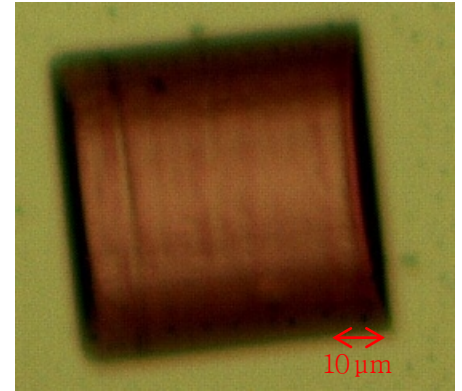
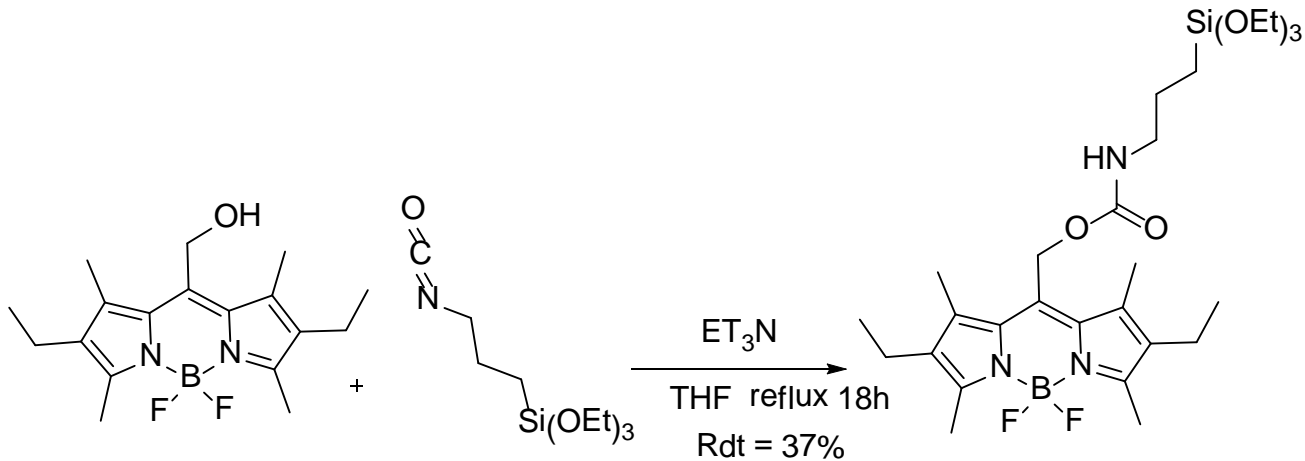
Microcavités par polymérisation 2PP

□ Principe de fabrication

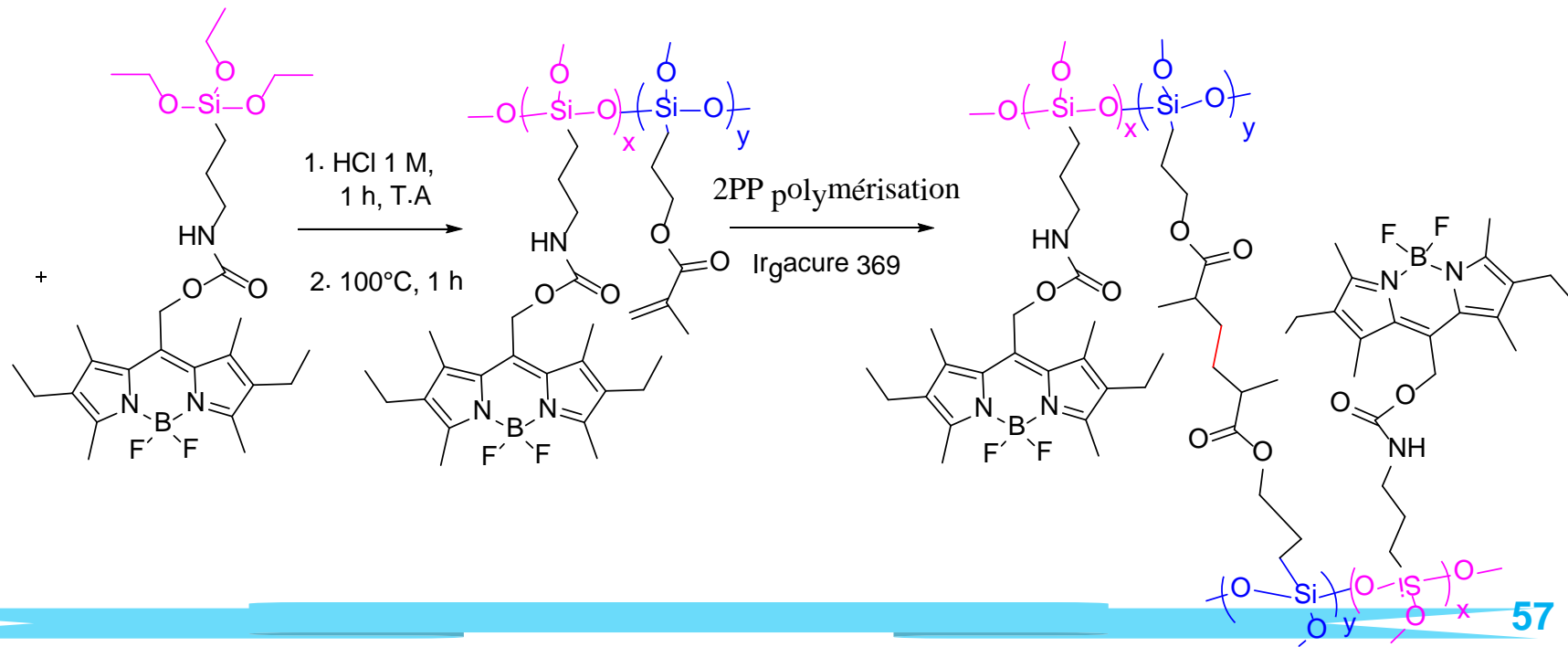
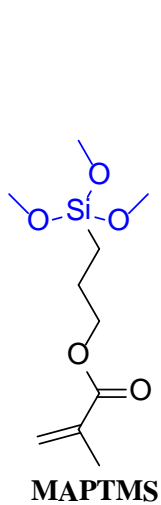


Microcavités par polymérisation 2PP

2PP du MAPTMS avec le pyrrométhène



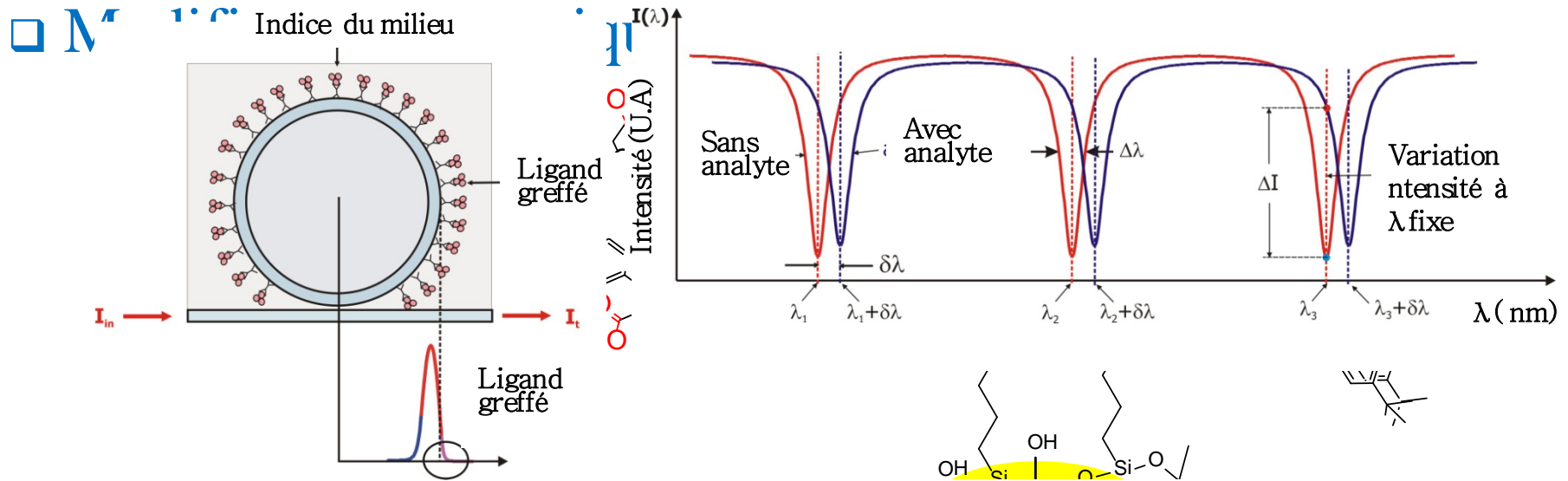
Microcavité par 2PP



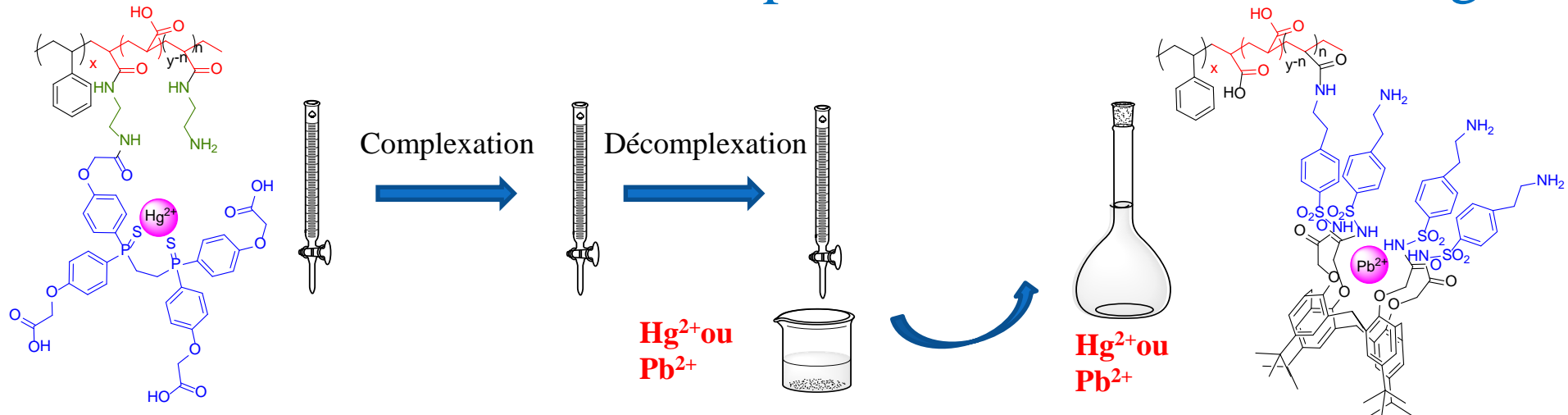
Conclusion

- ✓ Deux nouveaux ligands pour la détection des ions Hg^{2+} et Pb^{2+}
- ✓ Deux copolymères poreux pour la détection des ions Hg^{2+} et Pb^{2+}
- ✓ Solubilité des polymères et qualité optique des films insuffisante pour réaliser des microcavités
- ✓ Ligands gréffés à la surface des microcavités laser
- ✓ Preuve de principe de la détection de Hg^{2+} par microcavités laser

Perspectives



□ Préconcentrateurs sélectifs pour détection du Pb^{2+} ou Hg^{2+}



REMERCIEMENTS



collaboration: LPQM

Isabelle Ledoux

Joseph Zyss

Mélanie Lebental

Joseph Lautru

Sergey Lozenko

collaboration: LZH

Roman Kiyian

collaboration: POLIMI

Stéphano Terri

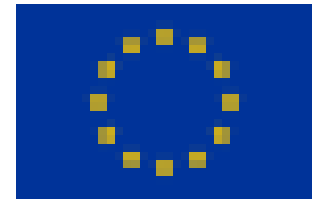
Carmela De Marco

Haitao Zhang Doctorante (continue le projet)



Permanents

Thésards



Financement contrat Européen STREP -
MICROFLUID (2008-2011)

MERCI

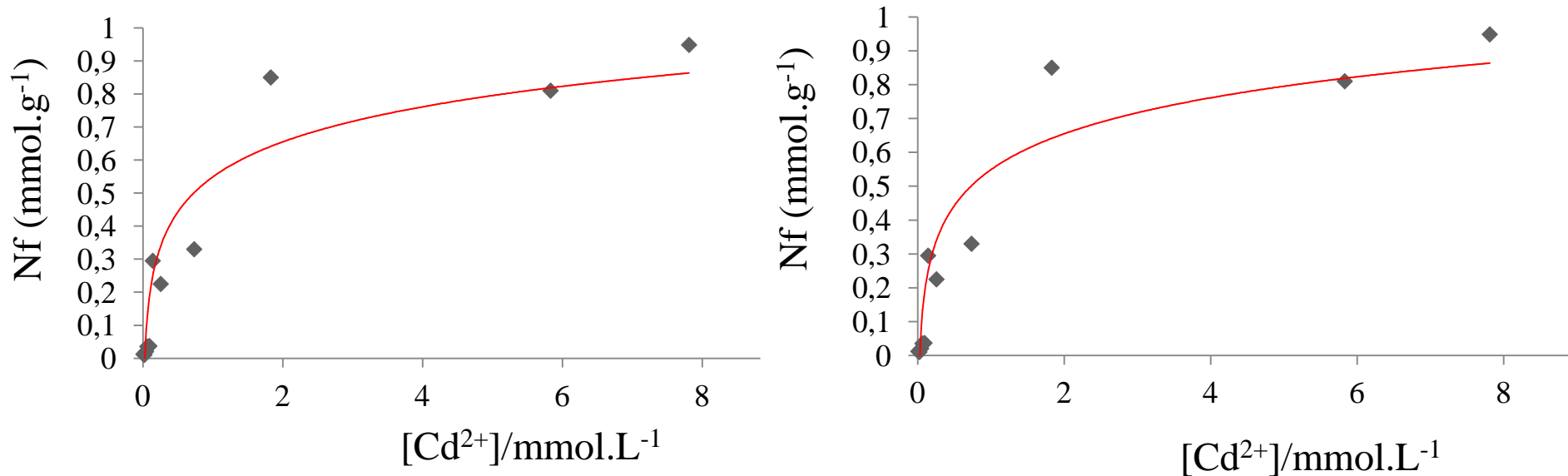
THANK YOU



BÉGUÉ

Détection du Cd^{2+} par fluorescence

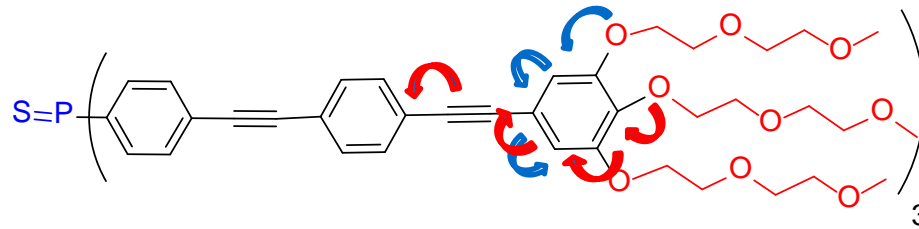
□ Discrimination des ions Cd^{2+} et Pb^{2+}



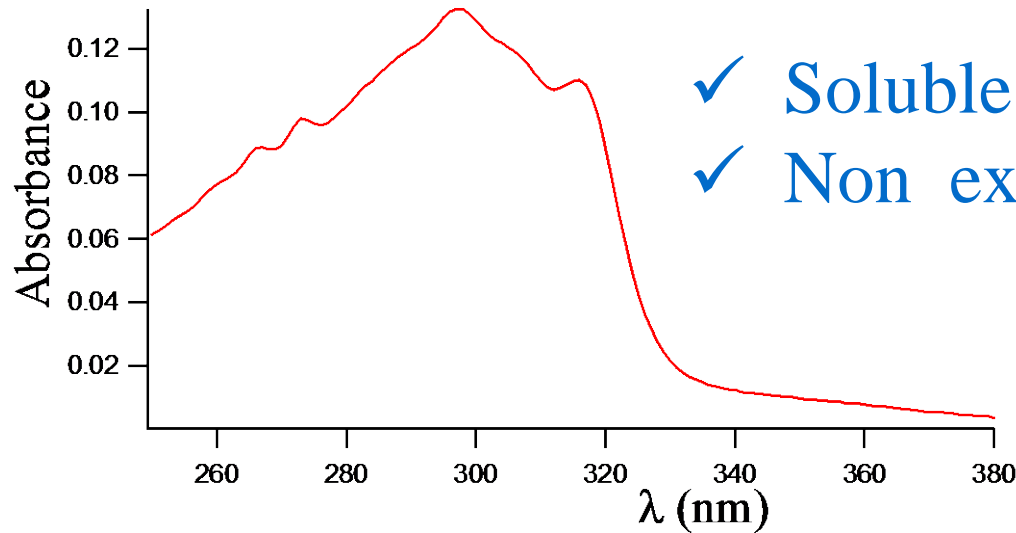
| | N_f (mmol/g) | b (L/mol) |
|------------------|----------------|-------------------|
| Pb^{2+} | 0,57 | $9,7 \times 10^4$ |
| Cd^{2+} | 1,11 | $6,3 \times 10^2$ |

Détection du Hg^{2+} par fluorescence

Etudes spectroscopiques du PS-3PEG



PS-3PEG

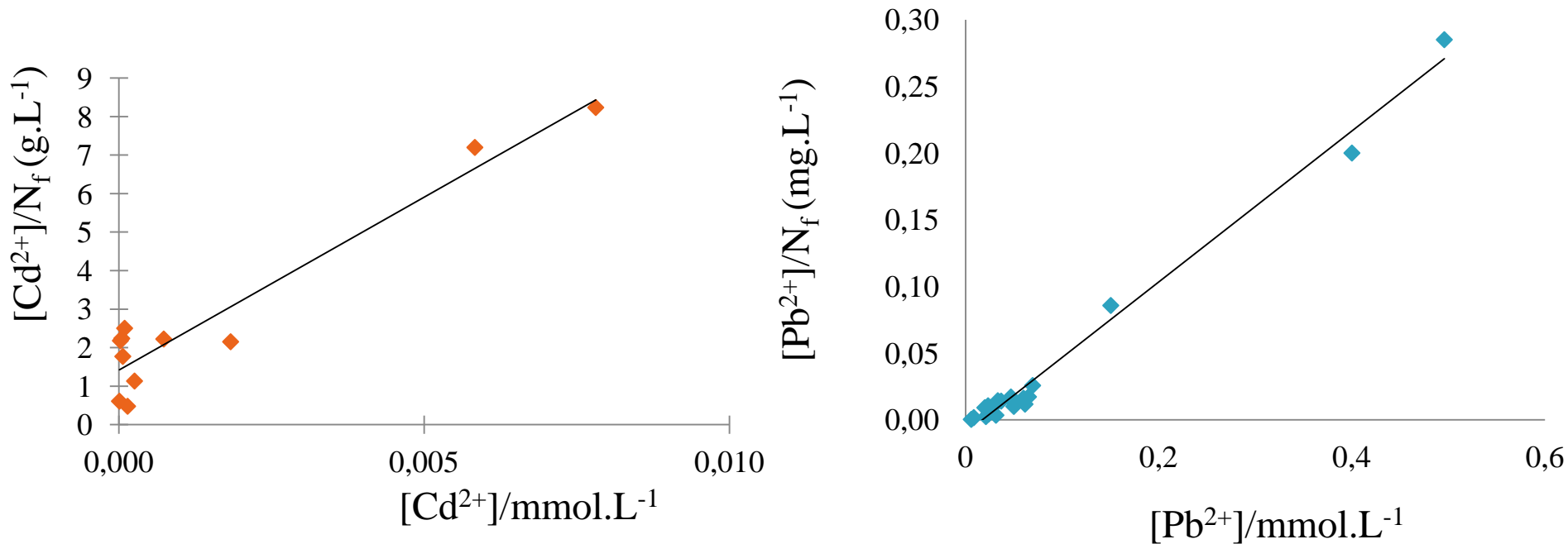


- ✓ Soluble en milieu aqueux
- ✓ Non excitable avec LED 365 nm

PS-3PEG $C = 1,36 \times 10^{-5} \text{ M}$ H_2O pH = 4 (tampon HClO_4)

Détection du Cd^{2+} par fluorescence

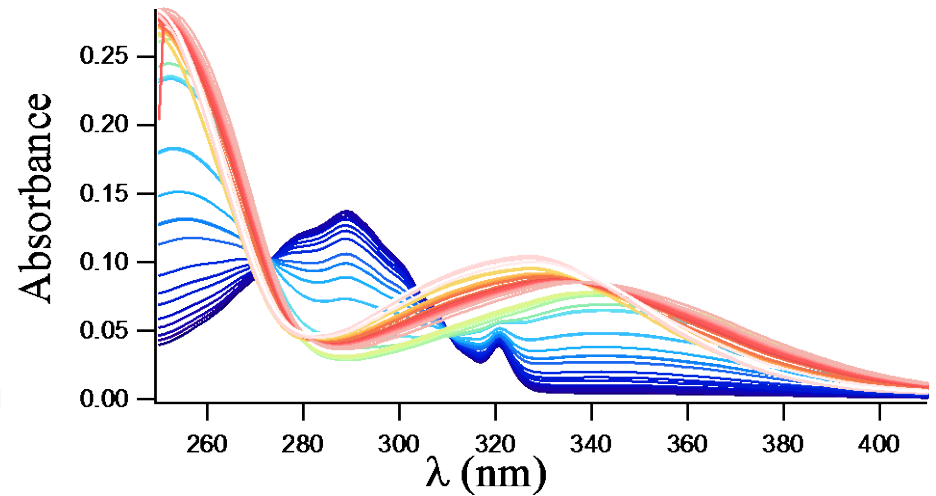
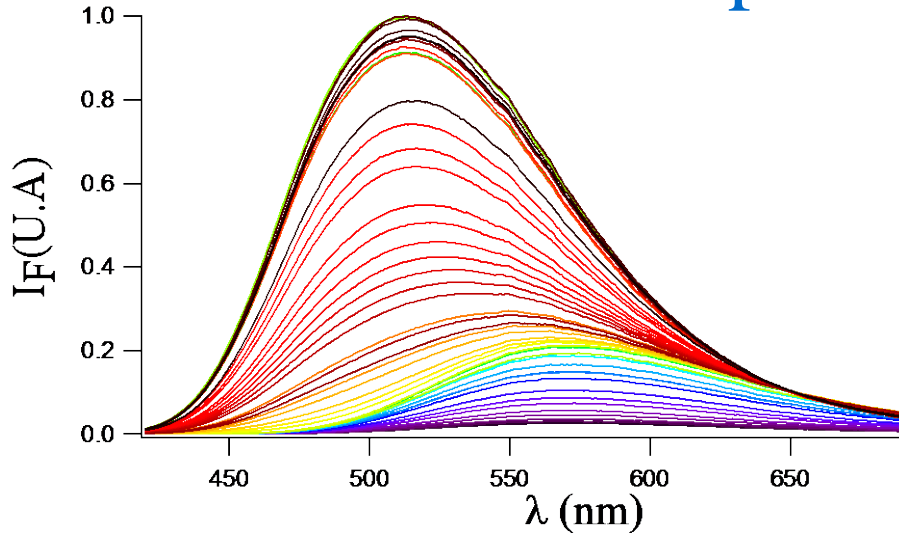
- Discrimination des ions Cd^{2+} et Pb^{2+} par préconcentration



| pH | % Adsorption Pb^{2+} | % Adsorption Cd^{2+} |
|----|-------------------------------|-------------------------------|
| 7 | 76-93 | 13-25 |
| 9 | 95-100 | 81-100 |

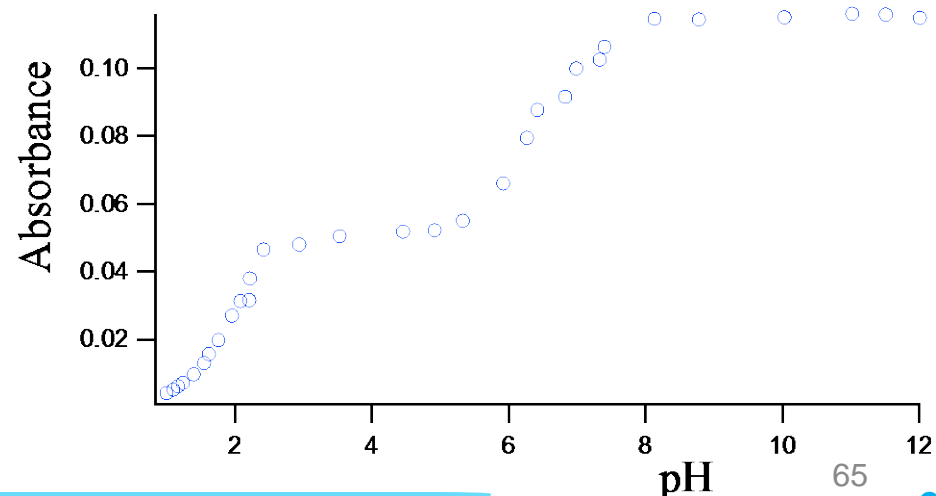
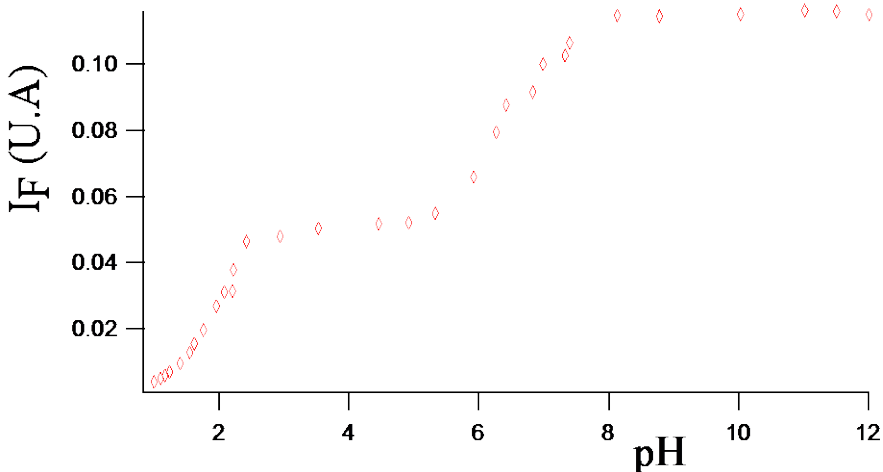
Détection du Pb^{2+} par fluorescence

□ Détermination des pKa du DANS-1-OH



Spectres de fluorescence et d'absorption du DANS-OH en fonction du pH solvant $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 60:40

$\text{pK}A_1 = 2,14$ $\text{pK}A_2 = 6,29$



Evolution de l'intensité de fluorescence et de l'absorbance du DANS-OH en fonction du pH

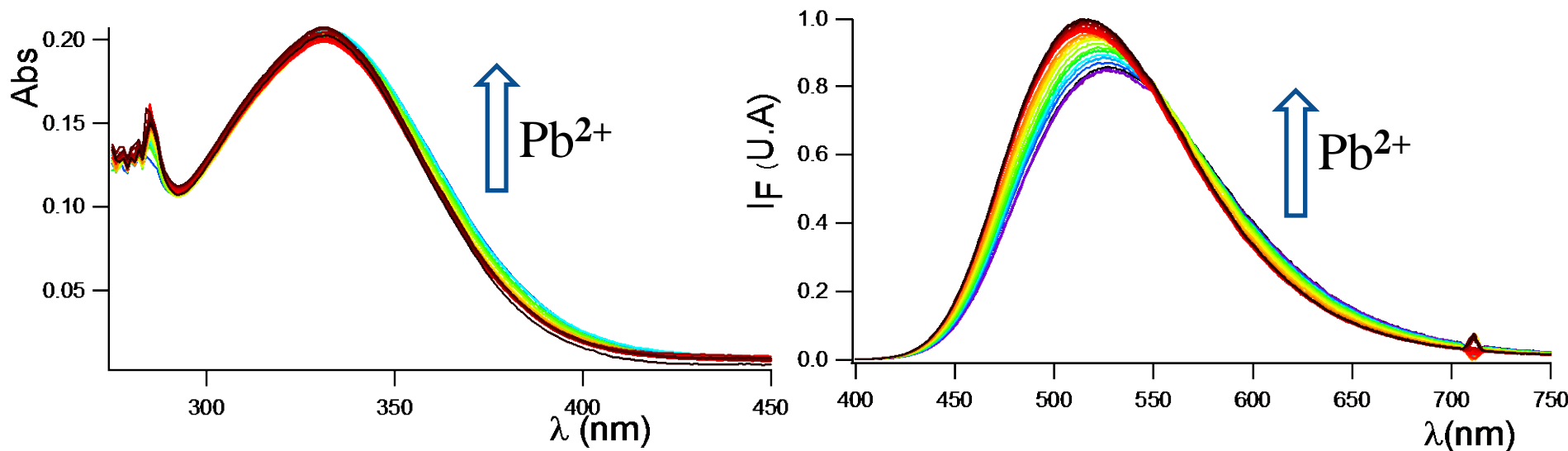
Détection du Pb^{2+} par fluorescence

➤ Dosage du Pb^{2+} par CalixDans-3-OH en solution pH=5

Absorbance

$\Phi = 0,3$

Fluorescence



CalixDans3-OH $C=1,71 \times 10^{-5} \text{ M}$ $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 6:4 pH=5,01 (tampon lutidine) $\lambda_{\text{exc}}=365 \text{ nm}$

Détection du Pb^{2+} par fluorescence

➤ Dosage du Pb^{2+} par CalixDans-3-OH en solution pH=5

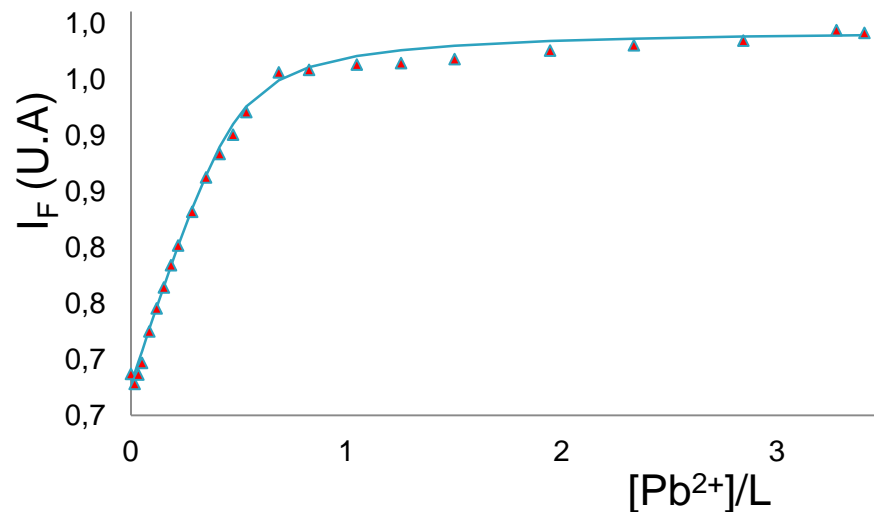
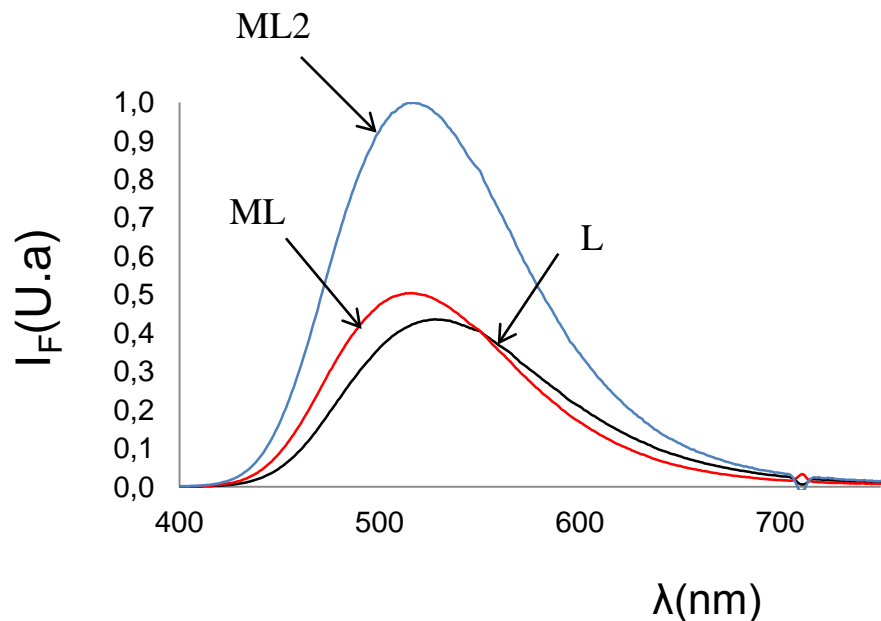
Formation de deux complexes :



$$\beta_{12} = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2}$$

$$\beta_{11} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

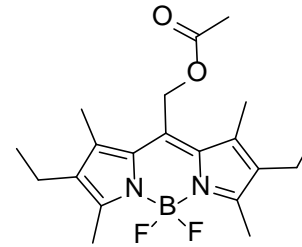
$$\log \beta_{21} = 12,01 \pm 0,59$$
$$\log \beta_{11} = 6,36 \pm 0,35$$



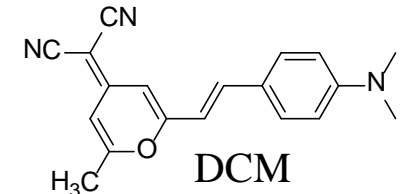
Choix du colorant laser

➤ Dégradation du colorant après 10 mn d'irradiation

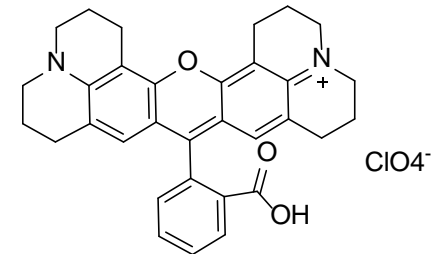
| Colorant laser | Pourcentage de dégradation | |
|------------------|----------------------------|----------|
| | PMMA | PS-b-PAA |
| DCM | 5 | 80 |
| Pyrrométhène 605 | 20 | 60 |
| Rhodamine 640 | 32 | - |



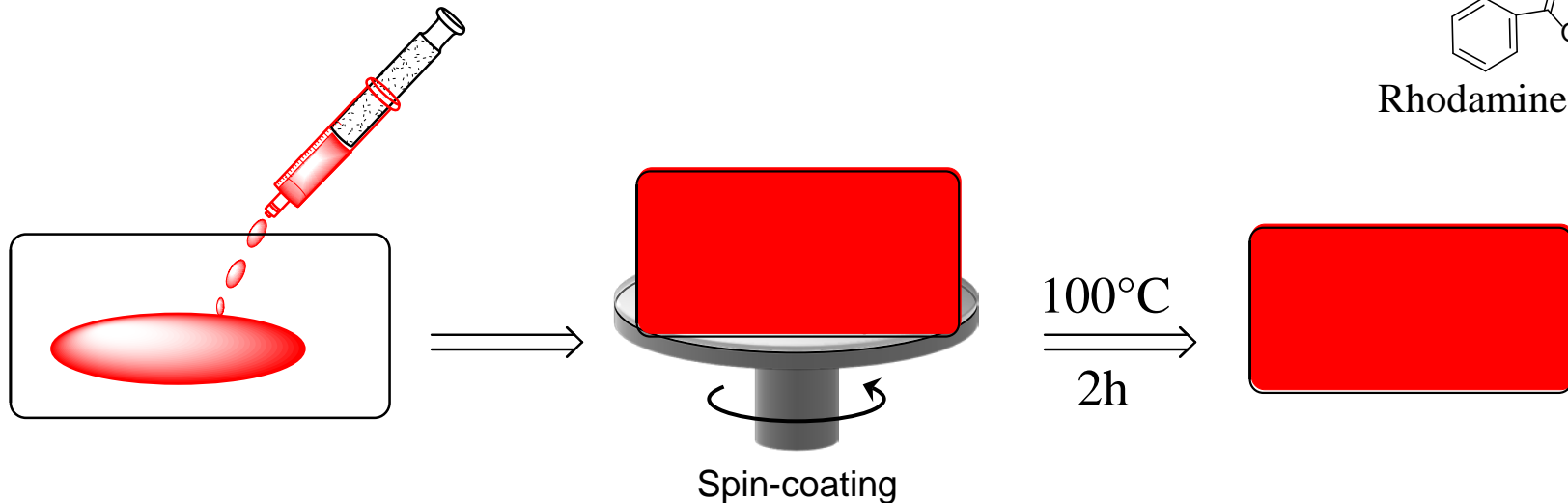
Pyrrométhène



DCM



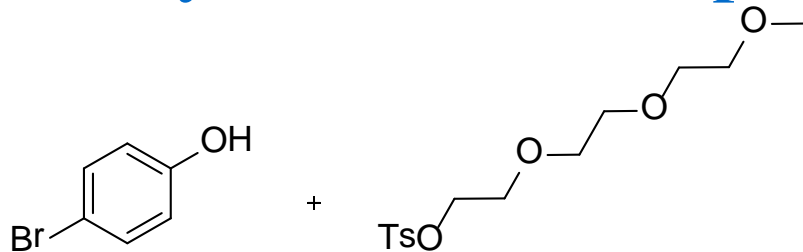
Rhodamine 640



film du PS-b-PAA dopé avec 2% de colorant laser

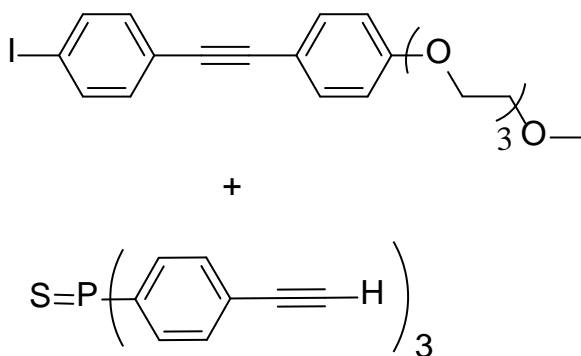
Détection du Hg^{2+} par fluorescence

□ Synthèse du composé modèle PS-PEG

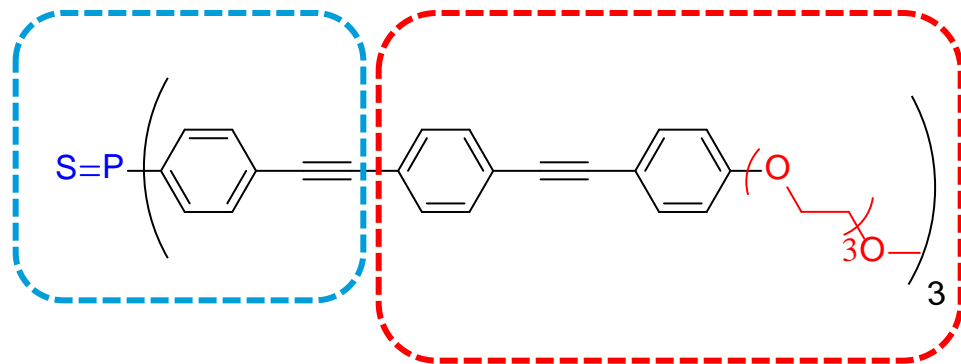


4 étapes
Rdt_{global} = 19%

✓ Groupement PEG position para

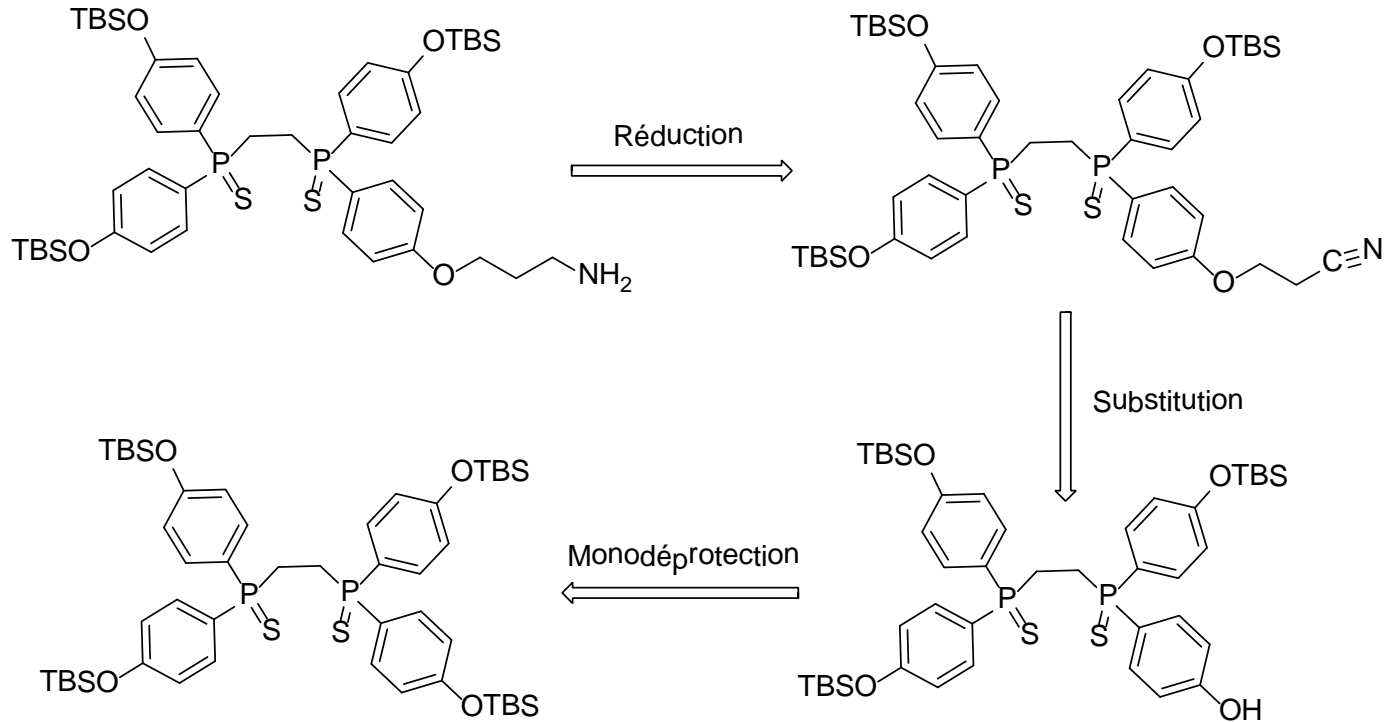


$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 2 %
CuI 6%
Et₃N, tol.
reflux 24 h
Rdt = 56 %

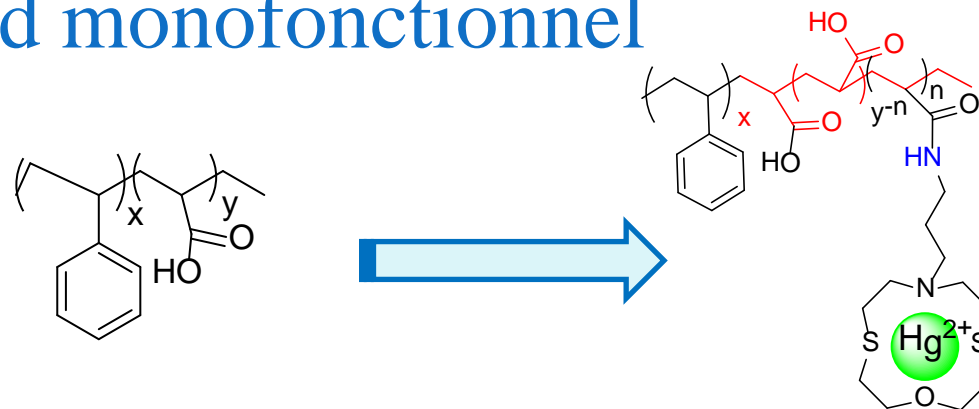


PS-PEG

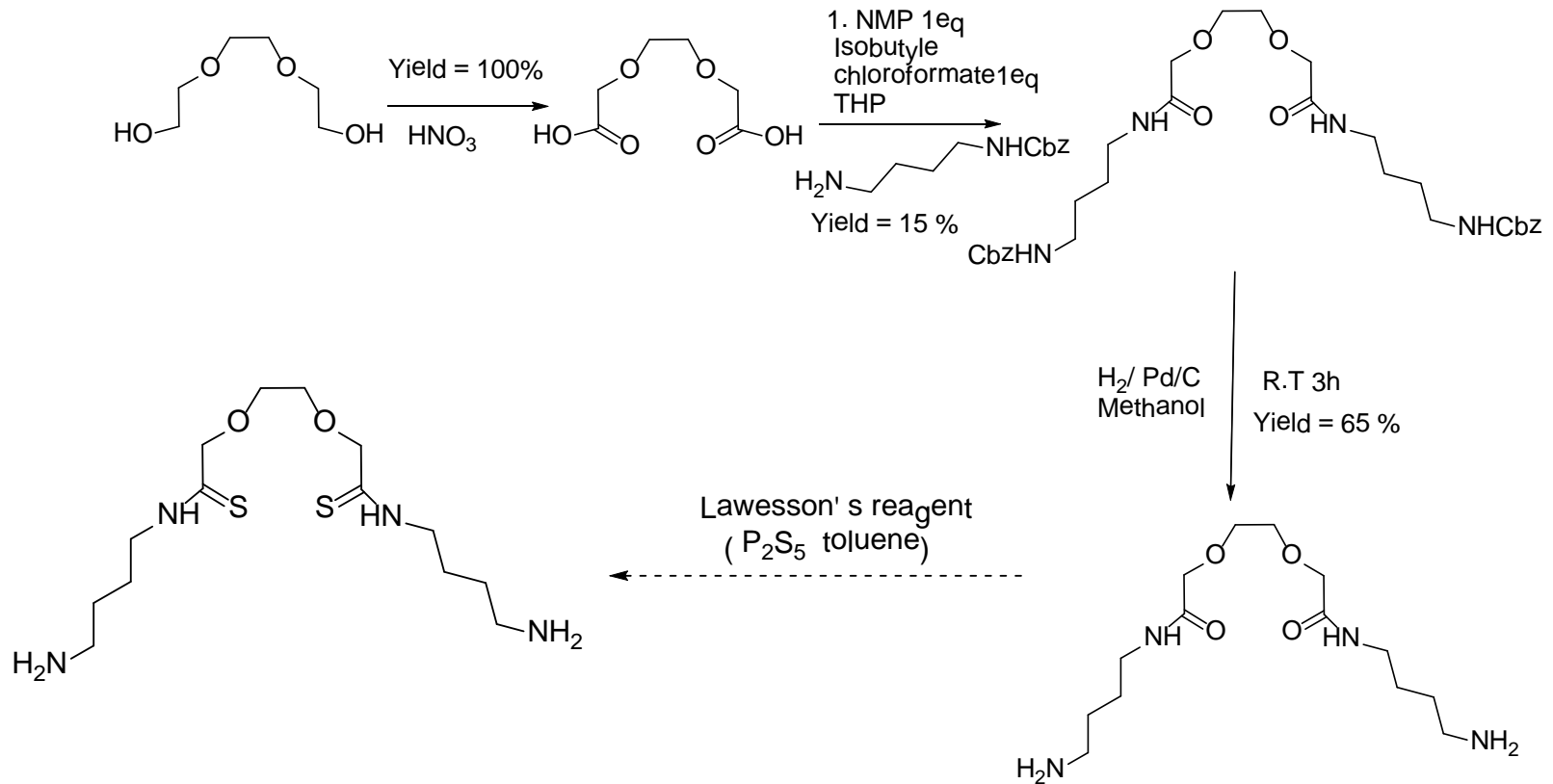
Détection du Hg^{2+} par microcavités laser



► Ligand monofonctionnel



Détection du Cd^{2+} par microcavités laser



Détection des métaux lourds

Classification de Pearson (dureté et mollesse des acides et des bases)

Acides

Durs

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+
 Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}
 Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} ,
 Lu^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+}

Intermédiaires

Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}
 Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}
 Sb^{3+} , Bi^{3+}

Mous

Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+
 Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , CH_3^+Hg ,
 Pt^{4+} , Te^{4+}

Bases

Dures

H_2O , OH^{δ} , F^{δ} , $CH_3CO_2^{\delta}$, $PO_4^{3\delta}$,
 $SO_4^{2\delta}$, Cl^{δ} , $CO_3^{2\delta}$, ClO_4^{δ} , NO_3^{δ} ,
 ROH , RO^{δ} , R_2O , NH_3 , RNH_2

Intermédiaires

$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , R_3PO
 N_3^{δ} , Br^{δ} , NO_2^{δ} , N_2 , $SO_3^{2\delta}$

Molles

R_2S , RSH , RS^{δ} , I^{δ} , SCN ,
 $S_2O_3^{2\delta}$, R_3P , R_3As , $(RO)_3P$,
 CN^{δ} , RNC , CO , C_2H_4 , H^{δ} , R^{δ}