

ECOTECHS'2011

Membranes à traces fonctionnalisées utilisées comme nanocapteurs pour diagnostiquer les traces de métaux lourds

Haad Bessbousse, Marie-Claude Clochard et Travis Wade
Laboratoire des Solides Irradiés
ECOLE Polytechnique
Palaiseau

Résumé : Les métaux lourds font partie des éléments toxiques pour la santé. La mise en place de limites de plus en plus exigeantes sur la qualité de l'eau demande de développer des systèmes d'analyses in-situ bas coût, rapides, faciles à mettre en œuvre, très sensibles pour déterminer la concentration des métaux lourds. Nous avons développé de nouveaux capteurs écologiques pour la mesurer rapidement (en moins d'une heure), sur site, des traces de métaux lourds au-dessous des limitations imposées par les normes. Ces capteurs sont fabriqués à partir de membranes nanoporeuse de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) par la technique d'attaque de traces. Les pores sont fonctionnalisés par radiogreffage du poly (acide acrylique) (PAA). Un film mince d'Or pulvérisé sur la surface de la membrane fonctionnalisée agit en tant qu'électrode pour la voltammétrie de redissolution anodique (ASV) [1].

Mots clés : capteur, ASV, analyse, ions métalliques, membrane, radiogreffage, irradiation.

1. Matériels et méthodes

1.1. Matériels et produits

La voltammétrie par redissolution anodique est réalisée à l'aide d'un système PalmSens (Pays-Bas). Le capteur nommées FNMS (Functionalized Nanoporous Membrane Sensors) a été utilisé comme une électrode de travail et comme contre électrode. L'électrode à calomel saturé comme une électrode de référence. L'agitation a été effectuée au cours de l'étape de sorption. Pour localiser le PAA dans la membrane une technique très sensible a été utilisée c'est la microscopie confocale à balayage Laser. Cette technique consiste à exciter par un Laser les fluorophores contenus dans un échantillon et de mesurer l'intensité de fluorescence émise.

Les films de PVDF ont été achetés de PiezoTech. Permanganate de potassium, hydroxyde de potassium, métabisulfite de potassium, acide acrylique, sel du Mohr, solution standard de plomb, solution tampon d'acétate à 0,1 mol/l comme électrolyte support ont été achetés de Sigma-Aldrich. L'Alexa Fluor Hydrazide 488 a été acheté de chez Invitrogen.

1.2 Méthode

1.2.1. L'irradiation et la formation des traces latentes

La formation de la trace latente se fait par bombardement ionique on utilisant du Krypton (${}_{36}\text{Kr}^{31+}$) et avec une énergie de 10 MeV/uma (par unité de masse atomique, ce qui correspond pour le krypton à $78 \times 10 = 780 \text{ MeV}$) (figure 1a et 1b). La fluence des ions dans l'échantillon est : $\Phi = 10^{10} \text{ ions/cm}^2$, ce qui correspond à environ $100 \text{ ions}/\mu\text{m}^2$ (cette valeur nous donne un ordre de grandeur pour les observations au microscope électronique à balayage). La trace latente représente l'endommagement de la matière lors du passage de l'ion. C'est une zone cylindrique (de diamètre d'environ $1 \mu\text{m}$) dont le cœur est formé de

scission de chaînes et d'amorphisation et dont le halo autour de ce cœur est créé principalement d'espèce radicalaires résultant d'une cascade électronique initiée par l'éjection d'électrons primaires localisés sur les atomes au voisinage du passage de l'ion lourd accéléré. Afin d'augmenter la durée de vie de ces radicaux qui seront utilisés pour initier une polymérisation radicalaire de l'acide acrylique [2,3], les échantillons sont conservés à basse température et sous azote.

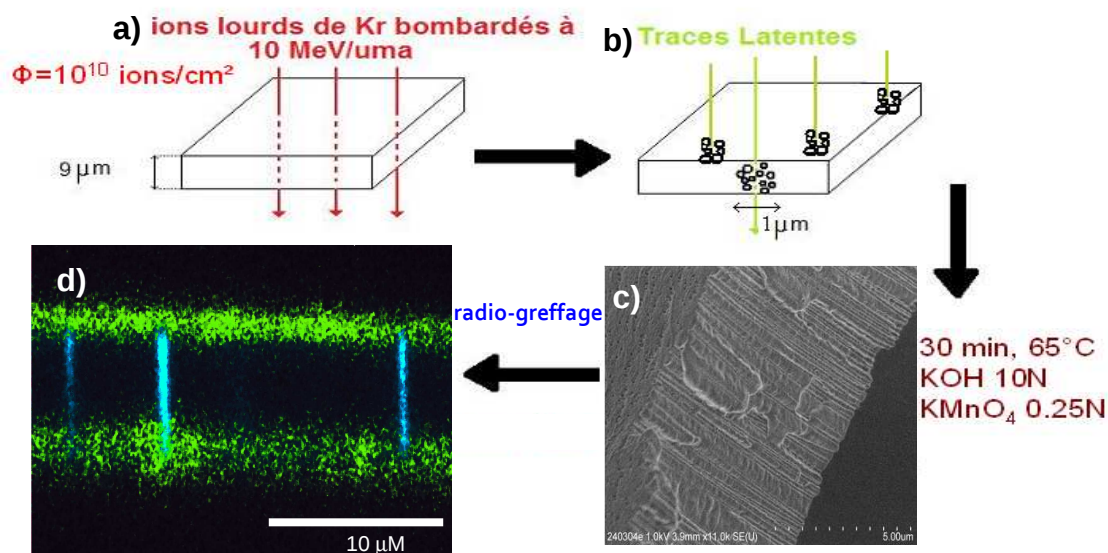


Figure 1. Schéma récapitulatif du procédé de fabrication des membranes

1.2.2. Création des pores

Afin de révéler les traces latentes (figure 1c), nous avons réalisé une hydrolyse. Or comme on le voit dans la formule brute du PVDF, il n'y a pas de liaisons C-O, nous allons donc devoir les créer. Nous avons réalisé une solution contenant du KMnO₄ (0,25N) afin de créer les liaisons C-O et du KOH très concentré (10N) afin de briser ces liaisons (hydrolyse). C'est dans la solution filtrée d'un mélange de KMnO₄/KOH que nous avons plongé nos échantillons pendant 30 min à une température de 65°C (au bain marie). La solution de métabisulfite de potassium (K₂S₂O₅) à 15% est utilisée pour rincer les membranes attaquées. Lors de l'attaque chimique, le cœur et une partie du halo sont éliminés. Les radicaux sont piégés dans les cristallites et sont encore présents après l'attaque chimique sur les parois des pores, si ceux-ci ont des rayons inférieurs au micron.

1.2.3. Le radio-greffage

Les radicaux formés lors de l'irradiation sont toujours présents et piégés dans les cristallites à la paroi des pores. Ces radicaux sont capables d'initier une polymérisation en présence de monomères vinyliques. Le radiogreffage à 50% d'acide acrylique a été effectué pendant 1 heure à 60 °C. Le sel de Mohr (125 mg de sel de Mo hr pour 25 ml d'acide acrylique) a été utilisé pour inhiber l'homopolymérisation.

1.2.4. Métallisation

Une fine couche d'or est ensuite déposée (environ 35 nm), par pulvérisation cathodique, de chacun des deux côtés de la membrane afin que celles-ci nous servent d'électrode. La couche métallique est assez fine pour ne pas bloquer les pores de la membrane et donc le

passage des ions. On utilise de l'or car c'est un métal noble qui ne se dissout pas en présence d'autres ions en solution. L'or est également un diamagnétique ce qui signifie que son signal sera négligeable lors des éventuelles mesures magnétiques.

La réalisation du capteur consiste à souder directement des fils de nickel aux pattes conductrices de la membrane afin d'y connecter cette dernière.

1.2.5. Analyse

Cette membrane dorée représente désormais un capteur original et peut être utilisé pour une analyse potentiométrique afin d'identifier et de quantifier le type d'ions adsorbés. Cette membrane, qui joue le rôle d'une électrode, est ensuite plongée pendant 30 min dans la solution à tester. Cette étape dite « sorption » sert en fait à piéger les ions dans les pores par simple complexation d'origine électrostatique. Par exemple, l'énergie de la liaison électrostatique du Cu^{2+} avec le PAA est environ -15 kJ/mol (0.155 eV) [4]. La nature des ions adsorbés dépendent de la fonctionnalité chimique des pores après traitement. Ensuite, on branche le capteur en tant qu'électrode de travail et on impose un potentiel négatif de -1.2 V afin de réaliser une ASV. Ce potentiel va ramener les ions qui étaient dans les pores jusqu'à la surface de la membrane. La dernière étape consiste à balayer les potentiels sur l'intervalle que nous désirons afin d'obtenir la courbe correspondante.

2. Résultats et discussions

Un nouveau prototype à base de PAA a été développé. Les différents paramètres concernant l'attaque chimique, le radiogreffage du PAA et la mise en forme du capteur pour une analyse électrochimique (métallisation, contact,...) ont été étudiés. Le PAA a été localisé dans les pores de la membrane par microscopie confocale à balayage Laser. Nous avons utilisé pour le marquage l'Alexa Fluor Hydrazide 488 qui est une molécule soluble dans l'eau, fluorescente et réagit spécifiquement avec les acides carboxyliques. L'image de microscopie confocale est représentée sur la figure 1d.

Les différents paramètres influant la mesure ASV ont été optimisés. La courbe d'étalonnage pour le Pb(II) , dans la gamme de concentrations variant entre 0,3 et 36 ppb, a été tracée (Figure 2). Les données expérimentales ont été tracées suivant le modèle Temkin. La Figure 2 montre que le système concorde parfaitement avec ce modèle.

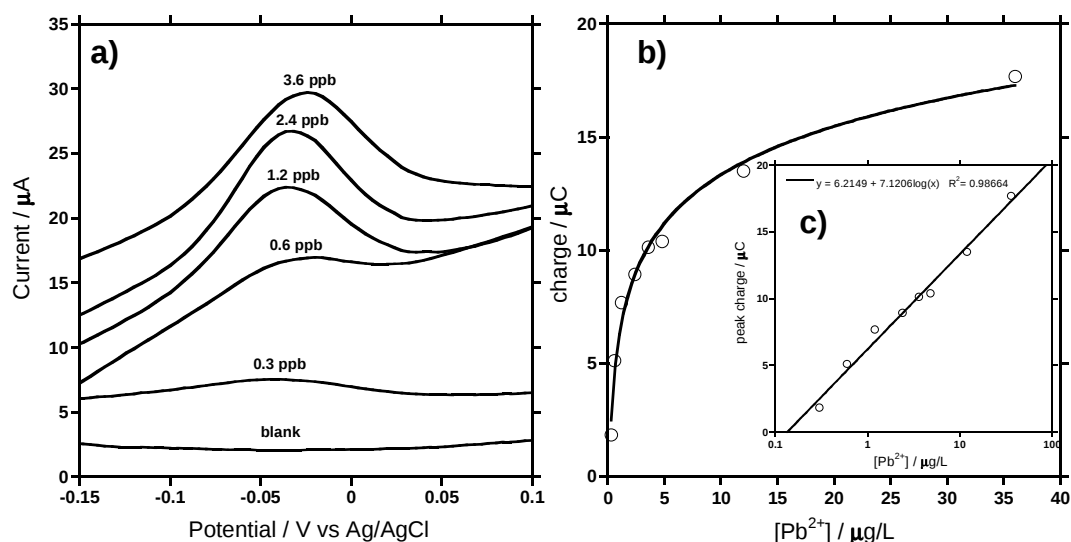


Figure 2. La courbe de calibration pour la détermination du Pb(II) par le redissolution anodique. Sorption pendant 30 min de 50 cm^3 de solution.

3. Conclusion

Un nouveau capteur original à base de membrane de PVDF fonctionnalisée pour la détection, par ASV, de traces d'ions Pb(II) a été élaboré. Les membranes de PVDF sont de 9 microns d'épaisseur et ont des pores cylindriques d'environ 40 nm de diamètre avec une densité de 10^{10} pores/cm². La fonctionnalisation du PAA est localisée spécifiquement dans les pores de la FNMS par la technique de greffage radio-induit. Le PAA est un polymère d'échange cationique qui adsorbe électrostatiquement les ions métalliques tels que le Pb (II) concentrant ainsi les ions dans la membrane de PVDF. Cette densité élevée de pore fournit une grande capacité pour l'adsorption d'ions. Les FNMS ont une limite de détection de 0.135 microgramme par litre pour le Pb (II). Les FNMS sont bon marché, faciles à utiliser et permettent une analyse rapide. Nous avons caractérisé et optimisé le greffage de PAA dans les membranes ainsi que la fabrication de capteurs de FNMS.

Bibliographie

- [1] WANG, J., "Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications", VCH, New York, 1985.
- [2] MAZZEI, R.; BERMUDEZ, G. G.; BETZ, N.; CABANILLAS, E. « Swift heavy ion induced graft polymerization in track etched membranes' submicroscopic pores" *Nucl. Inst. Meth. B* **226** (2004) 4, 575-584.
- [3] CUSCITO, O.; CLOCHARD, M.-C.; ESNOUF, S.; BETZ, N.; LAIREZ, D. "Nanoporous _-PVDF membranes with selectively functionalized pores", *Nucl. Instr. and Meth.* **265** (2007) 1, 309-313.
- [4] PORASSO, R. D.; BENEGAS, J. C.; VAN DEN HOOP, M. A. G. T. "Chemical and Electrostatic Association of Various Metal Ions by Poly(acrylic acid) and Poly(methacrylic acid) As Studied by Potentiometry" *Journal of Physical Chemistry B*, **103** (1999) 2361-2365.
- [5] BESSBOUSSE, H.; NANDHAKUMAR, I.; DECKER, M.; BARSBAY, M.; CUSCITO, O.; LAIREZ, D.; CLOCHARD, M.-C.; WADE, T. L. "Functionalized nanoporous track-etched beta-PVDF membrane electrodes for lead(II) determination by square wave anodic stripping voltammetry" *ANALYTICAL METHODS* **3** (2011) 1351-1359.