

Développement d'une instrumentation multi-capteurs à onde acoustique de surface pour la détection spécifique du 4-nitrophenol

E. Scorson, C. Gesset, V. Simic, P. Bergonzo, M. Bonnauron

CEA, LIST, Laboratoire Capteurs Diamant, Centre d'Etudes de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette

Les besoins en matière de détection rapide et fiable de composés organiques volatils sont importants dans de nombreux domaines, comme par exemple la protection contre les armes chimiques d'origine terroriste ou de guerre, le contrôle des procédés industriels, ou la qualité de l'air qui nous entoure. Il existe une multitude de composés organiques volatils, mais pas de méthode universelle de détection de ces composés répondant à la fois aux critères de grande sensibilité et sélectivité, de rapidité de la mesure, et enfin de portabilité et de bas coût compatible avec leur déploiement à grande échelle sur le terrain. Le développement de capteurs chimiques compatible avec une instrumentation légère et capable de détecter de façon rapide et fiable une grande échelle de composés organiques toxiques reste donc un challenge. Dans ce contexte, le CEA-LIST travaille actuellement sur le développement de capteurs de substances chimiques, et nous présentons ici le cas de la détection du 4-nitrophenol, toxique chimique industriel.

La technologie de détection choisie est celle des capteurs à onde acoustique de surface (SAW). Ceux-ci consistent en deux paires d'électrodes interdigitées fabriquées sur un substrat piézoélectrique, sur lequel une couche sensible est déposée. Une tension RF appliquée produit une onde acoustique de surface. L'adsorption spécifique d'un composé chimique sur la couche sensible entraîne un changement de masse qui perturbe l'onde et entraîne de ce fait une variation de fréquence mesurable. La sélectivité du dispositif dépend du type de couche sensible utilisée. Cependant la sélectivité des matériaux sensibles n'est jamais absolue. C'est pourquoi l'approche multi-capteur est envisagée. Pour cela un réseau de plusieurs capteurs SAW avec des couches sensibles différentes est en cours de développement. Chaque capteur répond à la fois à un ou plusieurs composés, et l'acquisition simultanée des réponses de chaque capteur suivie d'une analyse multivariable permet ainsi de mesurer « l'empreinte digitale » d'un composé ou d'un mélange de composés. Ici les couches sensibles sont basées sur l'emploi de complexes métalliques de type porphyrine, choisis pour leur grande affinité chimique avec de nombreux composés et la possibilité de les modifier chimiquement pour modifier leur affinité spécifique. La sélectivité et sensibilité sont amplifiées par l'intégration d'un pré-concentrateur en amont des capteurs. Le sorbant du pré concentrateur est un polymère à empreinte moléculaire conçu pour retenir préférentiellement le 4-nitrophénol.

Le préconcentrateur

La méthode dite d'impression non-covalente, basée sur l'utilisation de monomères fonctionnels capables de développer des interactions non covalentes avec la molécule cible a été suivie. Cette voie d'impression est la plus couramment utilisée en raison de sa simplicité de mise en œuvre.

Le matériau qui a présenté les caractéristiques les plus intéressantes a été préparé en utilisant comme monomère fonctionnel la 4-vinylpyridine (4-VP), comme agent réticulant du diméthacrylate d'éthylèneglycol (EGDMA) (Figure 1) et comme solvant porogène, permettant de créer une structure méso- ou macroporeuse, l'acétonitrile.

En fin de synthèse, le matériau se présente sous la forme d'un monolithe qu'il faut broyer en fines particules afin d'étudier ses performances de reconnaissance moléculaire en milieu liquide.

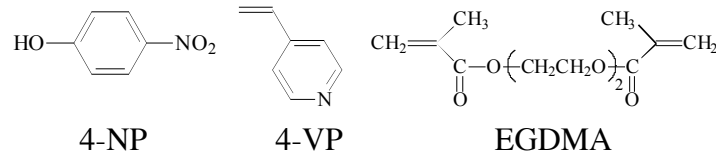
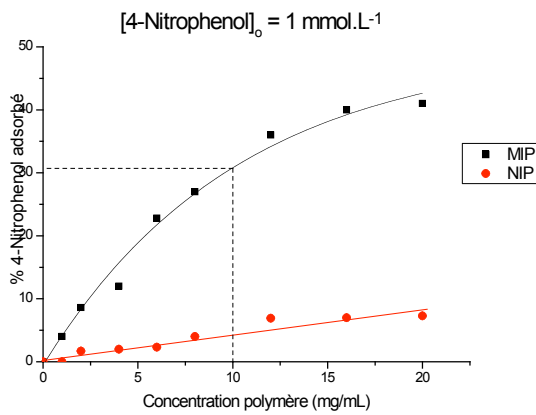


Fig.1 : Structure chimique de la molécule cible, du monomère fonctionnel et de l'agent de réticulation utilisés pour la synthèse du récepteur

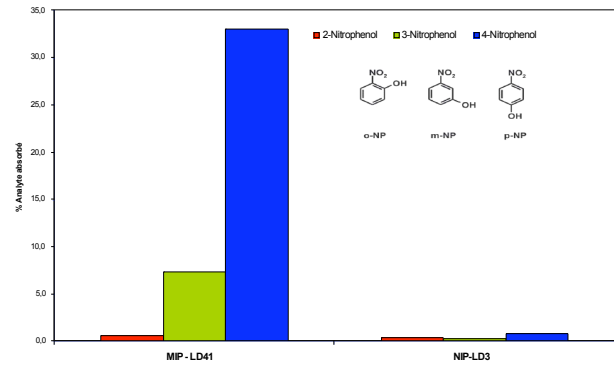
Pour caractériser le polymère, étude préliminaire repose sur la méthode dite du « simple équilibre » qui consiste à mélanger à une solution de 4-nitrophénol de concentration fixe, une quantité croissante de polymère. Après une période d'incubation de 24h, le surnageant est prélevé et analysé par chromatographie en phase vapeur afin de déterminer la quantité de 4-nitrophénol restant en solution et en déduire la quantité adsorbée par la matrice polymère. Les résultats sont décrits ci-dessous :



MIP: LD43 et NIP LD3

Fig.2 : Pourcentage de 4-nitrophenol lié au MIP et au NIP (matériau de référence) en fonction de la concentration de polymère en suspension.

Cas d'une solution contenant un mélange de 3 isomères du Nitrophenol



MIP: LD41 et NIP LD32

Fig.3 : Pourcentage de ligands fixés sur le MIP et le NIP 4-VP. [ligands]₀ = 1 mmol. L⁻¹. La concentration initiale en polymère dans la solution est de 10mg/mL

Ces courbes (Figure 2) décrivent l'évolution du pourcentage de 4-nitrophénol lié au polymère imprimé (MIP) ou non imprimé (NIP), en fonction de la quantité de polymère disponible en solution. Dans le cas du matériau imprimé (MIP), le pourcentage de 4-nitrophénol lié au polymère croît rapidement avec la quantité de polymère en suspension tandis que l'adsorption par le polymère de référence (NIP) reste faible et évolue de façon linéaire, ce qui est caractéristique d'interactions non spécifiques.

Des tests sommaires permettant d'évaluer rapidement la sélectivité des matériaux pour 3 isomères du nitrophenol ont également été entrepris (figure 3). Ils ont permis de mettre en évidence la capacité de discrimination moléculaire de cette matrice envers trois composés chimiquement proches.

Des essais sont actuellement en cours pour évaluer les performances du MIP en phase gazeuse et son utilisation en mode pré-concentration.

Les capteurs

Les dispositifs SAWs utilisés sont développés au CEA-LIST. Ils sont fabriqués à partir d'une couche d'AlN déposés au laboratoire par PECVD sur un support en silicium. Les couches sensibles à base de metalloporphyrines sont déposés par spray sur la partie centrale des SAWs, entre les deux paires d'électrodes en chrome/or. Les résonateurs fonctionnent à une fréquence proche de 125 MHz.

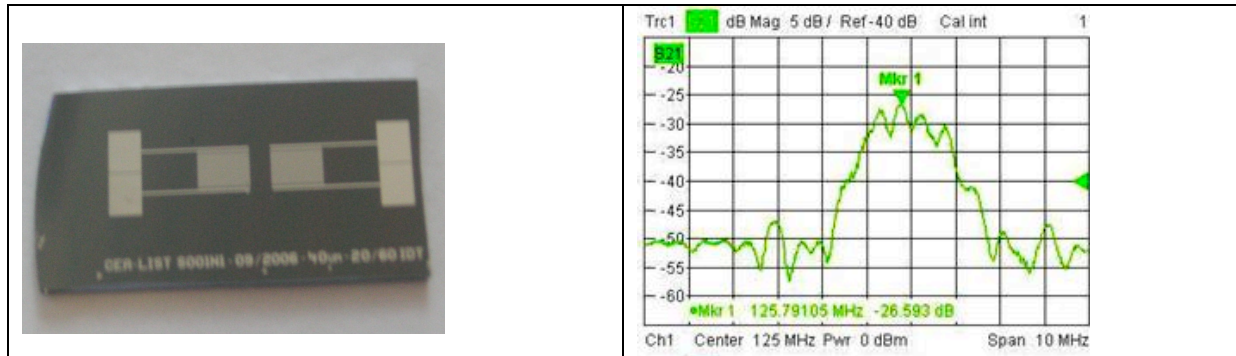


Fig 4. SAWs développés au CEA-LIST

Les capteurs sont évalués dans un banc de tests comprenant un four à perméation et une chaîne de dilution. Un exemple de réponse est montré figure 5.

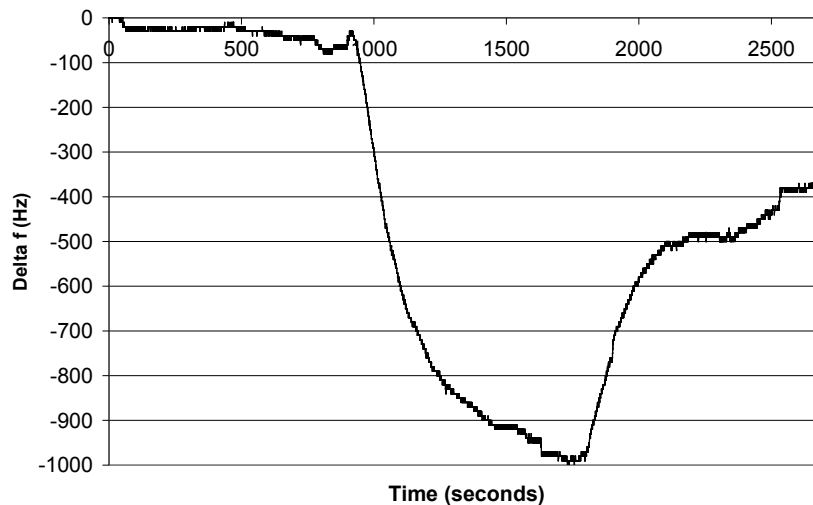


Figure 5. Réponse d'un capteur SAW fonctionnalisé par du 5,10,15,20-Tetraphényl-21H,23H-porphine zinc à 10 ppm de 4-nitrophénol dans l'azote sec.

Conclusion/travaux futurs

Les travaux en cours ont permis de développer un MIP sélectif pour le 4-nitrophénol en phase liquide. Des tests sont en cours pour évaluer ses performances de préconcentrateur en phase gazeuse. En parallèle des transducteurs SAWS ont été fabriqués. Ceux-ci ont été fonctionnalisés par des composés à base de metalloporphyrines et sont en cours d'évaluation pour la détection du 4-nitrophénol. Le préconcentrateur ainsi que les 4 capteurs sélectionnés seront intégrés dans un système de détection léger pour une utilisation sur le terrain.