

Un nouveau concept de capteur « tandem » hautement sélectif et hautement sensible appliqué à la détection d'explosif : DETEX

Vesna SIMIC¹, Olivier COLOMBANI¹, Stephane NORMAND¹, Antony REES², Andrew HALL², Pierre Le BARNY³, Edouard OBERT³, Laurence LUTSEN⁴, Isabelle LERAY⁵, Hugu DOYLE⁶, Wolfgang BOECKER⁷, Reinhard NOSKE⁷, Jan KRUGER⁸.

¹CEA Saclay, DRT-LIST/DETECS/SSTM/LCAE, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France
vesna.simic@cea.fr, stephane.normand@cea.fr

²MIP Technologies AB, Research Park Ideon, 223 70 Lund, Suède ; ³THALES TRT, Domaine de Corbeville, F-91404 Orsay Cedex, France ; ⁴IMEC, Group Leader OMS, IMOMECE division, Campus L.U.C., B-3590 Diepenbeek, Belgium ; ⁵PPSM, UMR 8531, ENS Cachan, 61 avenue du président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France ; ⁶TYNDALL National Institute, Nanotechnology group, Lee Maltings, Prospect Row, Cork, Irelande ; ⁷BAM – Federal Institute for Materials Research and Testings, Unter den Eichen 44-46, D-12203 Berlin, Allemagne ; ⁸NANOCOMMS Limited, 9 Mardyke Parade, Cork, Irelande.

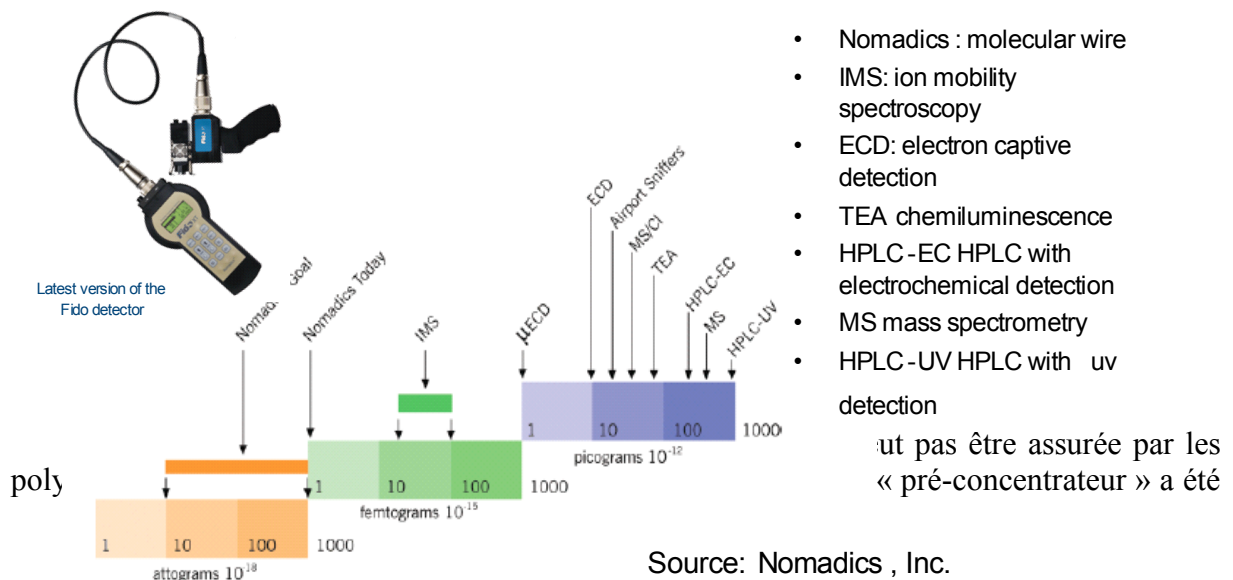
Contexte et Méthode

Dans un contexte de trafic et de terrorisme international, il existe aujourd'hui un réel besoin de dispositifs de contrôle bas coût et fiables, adaptés à la détection de substances présentes à l'état de **traces**.

Pour répondre à ce besoin, nous avons proposé dans le cadre d'un projet de recherche Européen, intitulé DETEX [1], de développer une nouvelle génération de capteurs aux performances optimisées, basée sur l'association de matériaux hautement sélectifs et de polymères hautement sensibles.

Pour valider l'approche envisagée, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la détection d'un explosif le 2,4,6-Trinitrotoluène (TNT).

Dans le capteur proposé, la détection est assurée par un polymère fluorescent répondant à la présence de vapeurs d'explosifs par extinction de sa fluorescence. Le choix de ce type de matériau repose sur des travaux antérieurs effectués au MIT [2] qui ont montré les très grandes potentialités de polymères fluorescents π -conjugués pour la détection du TNT. En effet, ces nouveaux matériaux ont donné lieu à un produit commercialisé par l'entreprise Nomadics Inc. sous le nom de FIDO qui est capable de détecter jusqu'à 10 parties par quadrillion (ppq) de TNT (soit 1 femtogramme dans 1mL d'air), ce qui en fait la technologie la plus sensible à ce jour [3].



placé en amont du détecteur. Ce pré-concentrateur permet à la fois de filtrer les molécules extraites de l'environnement à sonder et de les concentrer avant leur relargage vers la chambre de mesure. Le type de sorbant sélectionné pour assurer ce rôle est un polymère dit « à empreintes moléculaires (MIPs) ». Il s'agit d'un matériau poreux possédant des cavités spécifiques résultant de la polymérisation de monomère autour d'un gabarit. Un effet de mémoire est généralement obtenu grâce à un fort taux de réticulation permettant de conserver la forme de la cavité et l'agencement des points de complexation après le retrait du gabarit.

L'originalité de ce nouveau concept réside donc dans le couplage d'une première membrane (MIPs) ayant une sélectivité très élevée aux dérivés aromatiques et d'une couche de détection basée sur la fluorescence extrêmement sensible.

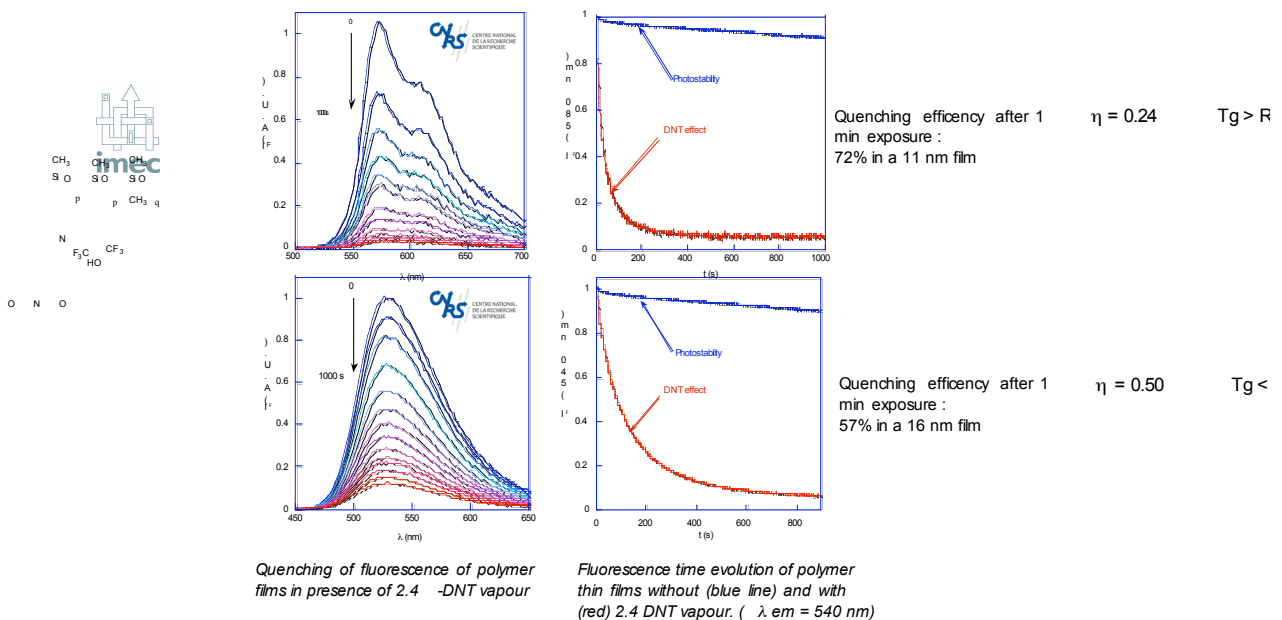
Résultats

La détection

Deux classes de matériaux fluorescents ont été développées pour assurer la détection:

- des polymères π -conjugués porteurs de groupements rigides tridimensionnels de type pentiptycene ou triptycene (IMEC) et
- des polymères greffés, portant en groupements pendants des unités fluorescentes et des sites de complexation.

Des tests préliminaires de caractérisation (PPSM, ENS Cachan) ont permis d'identifier, pour chaque classe de matériaux, ceux ayant les meilleures performances en termes de rendement quantique de luminescence, de temps de réponse (efficacité du quenching après 1 mn d'exposition à 0,280 ppm de DNT) et de photostabilité.

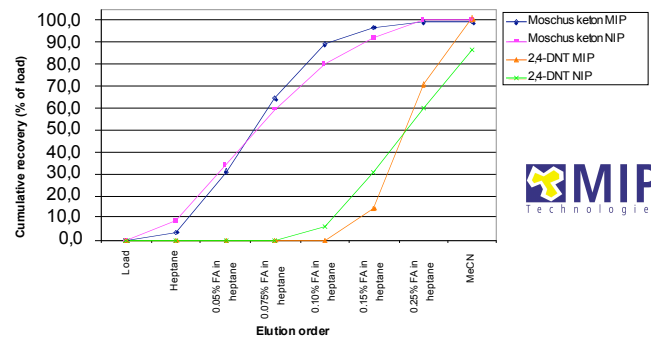
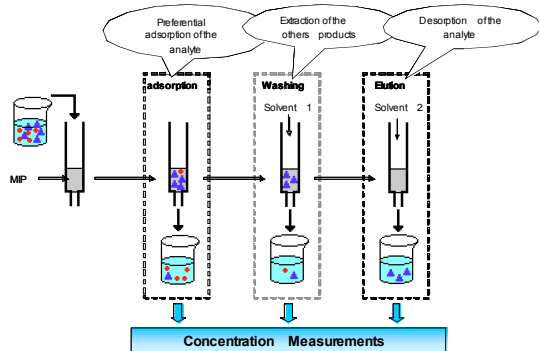


Le pré-concentrateur

En ce qui concerne, la synthèse du polymère à empreintes moléculaires (MIPs), différentes voies ont été suivies pour contourner les difficultés liées à l'incompatibilité des nitroaromatiques avec les procédés classiquement utilisés pour la fabrication de ces matériaux, typiquement la polymérisation en chaîne amorcée par voie radicalaire.

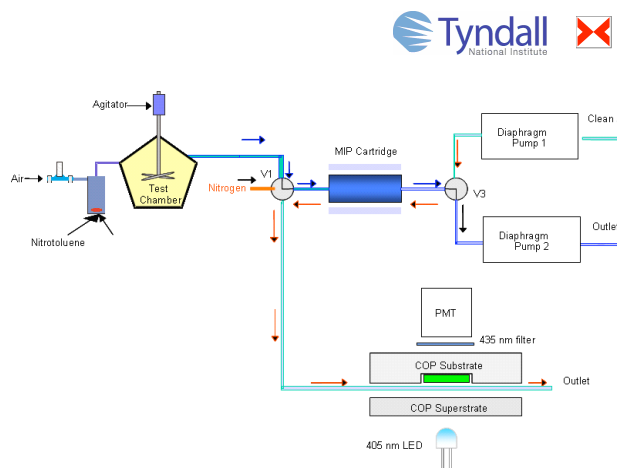
Pour l'une de ces voies, il a été montré, au travers de tests de sélectivité effectués en phase liquide avec la molécule cible et un interférent potentiel, le Musc Céton, que le polymère était plus affiné de la molécule pour laquelle il avait été designé que de l'interférent. Cette plus forte affinité a également été observée sur un polymère de référence dit non imprimé (NIP) synthétisé à partir des mêmes réactifs que le MIP mais en l'absence du gabarit.

• SPE procedure



Le démonstrateur

A l'issue de ces trois années de recherche, un démonstrateur a été construit et testé par l'Institut Fédéral de Recherche et de Tests sur les Matériaux (BAM).



Représentation schématique du capteur

Photographie du démonstrateur construit par TYNDALL, Nanocomms et BAM

Il a ainsi été montré que pour une concentration initiale en DNT de **18 ppb** et après 37 s d'échantillonnage sur le polymère à empreintes moléculaires, 3 secondes étaient nécessaires pour observer une diminution de 5% de l'intensité lumineuse initialement émise par le matériau fluorescent et 33 secondes supplémentaires pour obtenir un quenching de 10%. Ces résultats encourageants mettent en évidence la rapidité de réponse du capteur et sa forte sensibilité. Des tests complémentaires sont actuellement en cours pour déterminer la sélectivité du système.

Conclusions et Perspectives

Dans le cadre de ce projet de recherche, différents matériaux aux fonctionnalités complémentaires ont été développés et associés pour valider un nouveau concept de capteurs chimiques.

Des résultats encourageants en termes de temps de réponse et de sensibilité ont été obtenus sur un démonstrateur. Des tests complémentaires sont actuellement en cours pour déterminer la sélectivité du système.

Afin d'améliorer les performances du dispositif, la miniaturisation de la première génération de capteur a été initiée.

Pour amplifier la sensibilité des polymères fluorescents développés dans le cadre de ce projet, nous évaluons la possibilité d'induire un effet laser au sein de ces matériaux en mettant en œuvre des architectures périodiques simples, à l'échelle des longueurs d'ondes optiques (projet CEA-THALES).

Remerciements : Les auteurs souhaitent remercier la CE pour son soutien financier.

[1] <http://www.detex-project.org/>

[2] J.- S. Yang, T. M. Swager, JACS,120, 11864, (1998)

[3] <http://www.nomadics.com>