

Détection sélective d'ions plomb par capteur gravimétrique à ondes acoustiques de surface.

Apport de la reflectométrie X

J.M. Fournion, C. Zerrouki*, N. Fourati*, P. Boutin**, L. Rouseau*** et J.J. Bonnet**

* *Laboratoire de Physique, Cnam, 2 Rue Conté, 75003, Paris*

** *Laboratoire Génie Analytique, Cnam, 292 Rue Saint Martin, 75003, Paris*

*** *SMM, ESIEE, 2, Boulevard Blaise Pascal, Cité DESCARTES, 93162 Noisy le Grand*



Plan

- ✓ **Introduction**
- ✓ **Le capteur gravimétrique à ondes acoustiques de surface :**
 - ✓ Principe et caractéristiques
 - ✓ Sensibilité et limite de détection
- ✓ **Validation du piégeage des ions plomb**
 - **détection gravimétrique + autres techniques**
- ✓ **Conclusion et perspectives**

Introduction

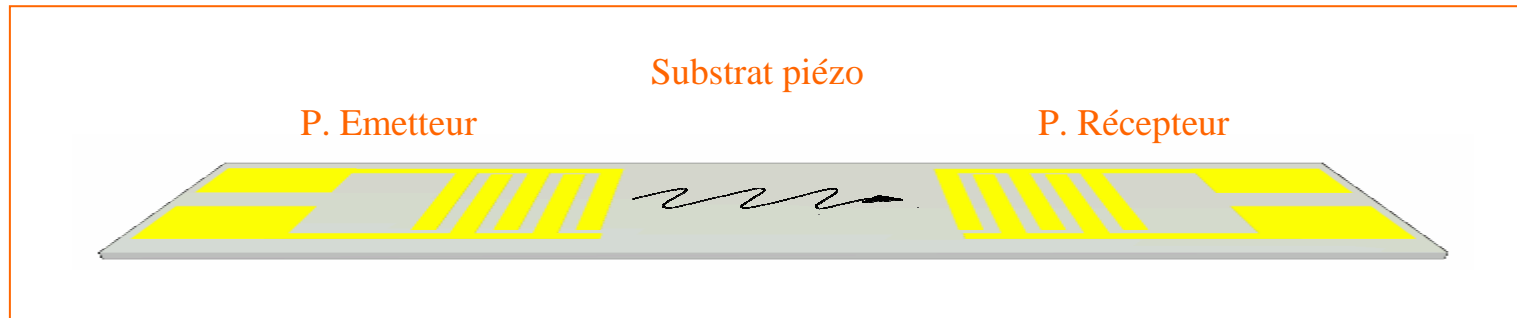
- ✓ Les métaux lourds (Pb, Hg, Cd) →
 - ✓ Une des principales sources de pollution dans l'environnement
 - ✓ Présentent, même à faibles doses, une toxicité à long terme,
- ✓ Les méthodes les plus performantes actuellement pour la détection des métaux: Spectrométrie de masse + Spectrométrie atomique

Inconvénients

- ✓ Coûts très élevés
- ✓ Techniques lourdes
- ✓ Ne se prêtent pas aux analyses rapides
- ✓ Depuis quelques années : développement de divers types de systèmes miniaturisés dédiés à l'analyse chimique / biologique
- ✓ EA 2405 : conception, développement et réalisation de capteurs à ondes acoustiques de surface fonctionnant en milieu liquide
 - ✓ Sensibilité + Sélectivité + Versatilité
 - ✓ Faible coût + Analyse en temps réel

Transduction

- ✓ Ligne à retard dans laquelle se propage une onde acoustique de surface (SAW)



- ✓ Sur le chemin acoustique peut être déposé un matériau sensible destiné à retenir sélectivement les espèces cibles
- ✓ Sorption des espèces → modification de la vitesse de propagation de l'onde
- ✓ La ligne de retard est placée en rétroaction sur un amplificateur
- ✓ Signal de sortie du capteur : fréquence d'oscillation



Adaptation des capteurs pour le fonctionnement en milieu liquide



Rôle de la couche d'or centrale

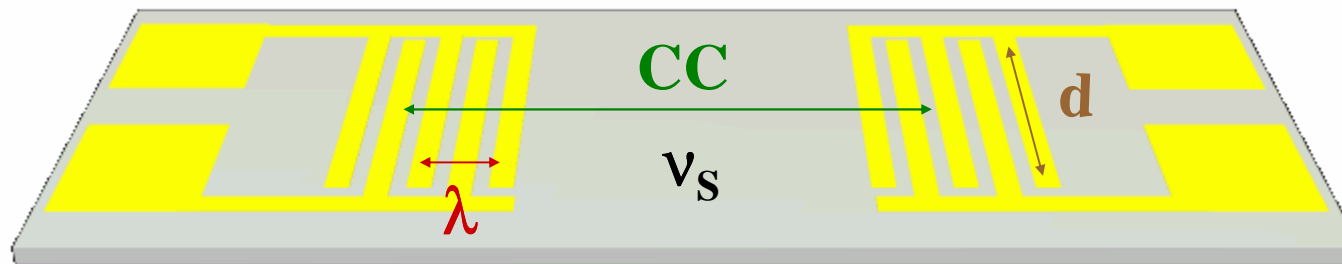
- Assurer un blindage électromagnétique
- S'affranchir des effets de la force ionique et de la conductivité
- Meilleur accrochage des couches sélectives





Grandeurs caractéristiques du capteur SAW

LiTaO₃ 36° rot



Périodicité des doigts

$$\lambda = 40 \mu\text{m}$$

Distance centre à centre

$$CC = 9.2 \text{ mm}$$

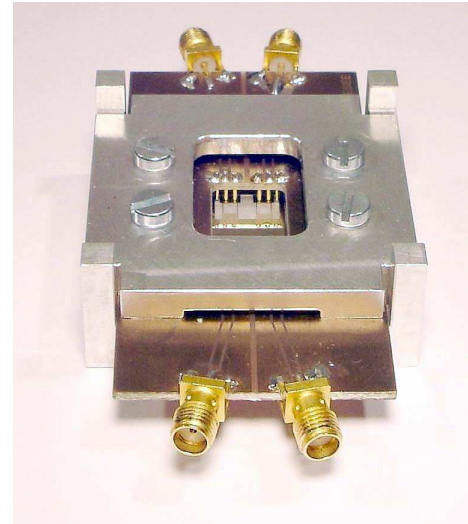
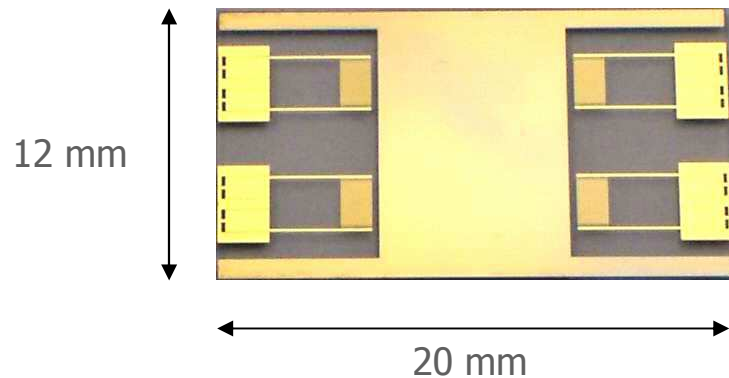
Ouverture

$$d = 2 \text{ mm}$$

Fréquence de travail

$$f = \frac{v_s}{\lambda} \approx 104 \text{ MHz}$$

Capteurs à ondes acoustiques de surface (SAW)



- ✓ S'affranchir des effets de la température et de la pression
- ✓ Compenser les effets de la viscosité et de la densité

➔ **Mode différentiel**

- ✓ Application en milieu liquide ➔ cellule test en PDMS
(expériences avec des fluides en statique)

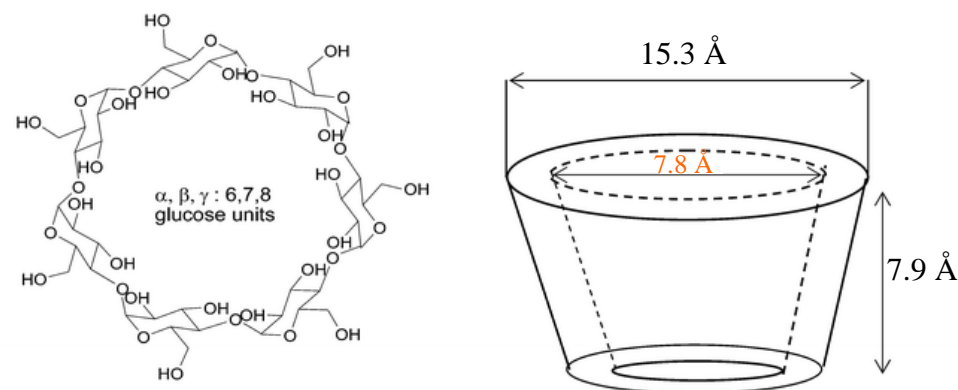


Choix de la couche chimio-sélective

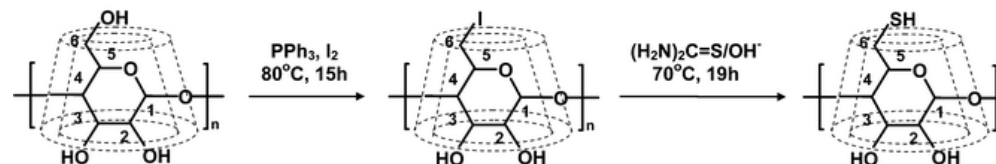
- ✓ **Problématique** : détection des ions plomb en milieu aqueux
- ✓ **Cahier des charges** :
 - ✓ Molécule hôte ayant une grande affinité pour le plomb
 - ✓ Faible coût
 - ✓ Réversibilité de la réaction de piégeage du plomb

La cyclodextrine (CD)

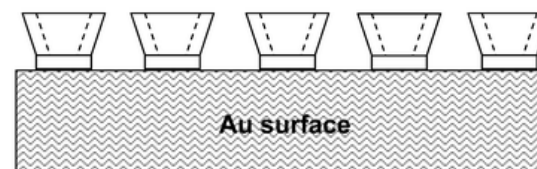
- Oligosaccharide formé de plusieurs unités de glucose
- Cône tronqué
 - Grande base : hydroxyles secondaires
 - Petite base : hydroxyles primaires
- Grande capacité d'inclusion vis à vis d'une large variété de molécules et d'ions



- Thiolation de la β -CD \rightarrow CD-SH
- Chimisorption de SH-CD sur Au à travers la liaison (S-Au)



- Formation d'une couche auto assemblée
- Reconnaissance du plomb par liaison « host-guest »

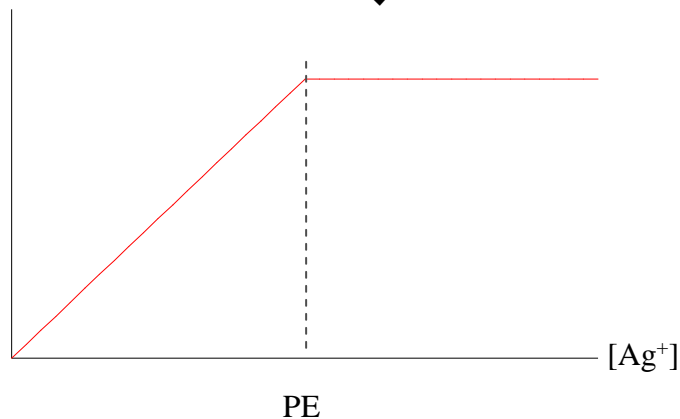
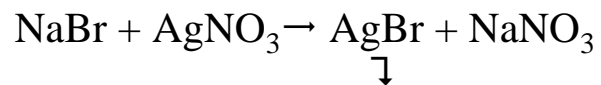


Détermination de la sensibilité du capteur SAW

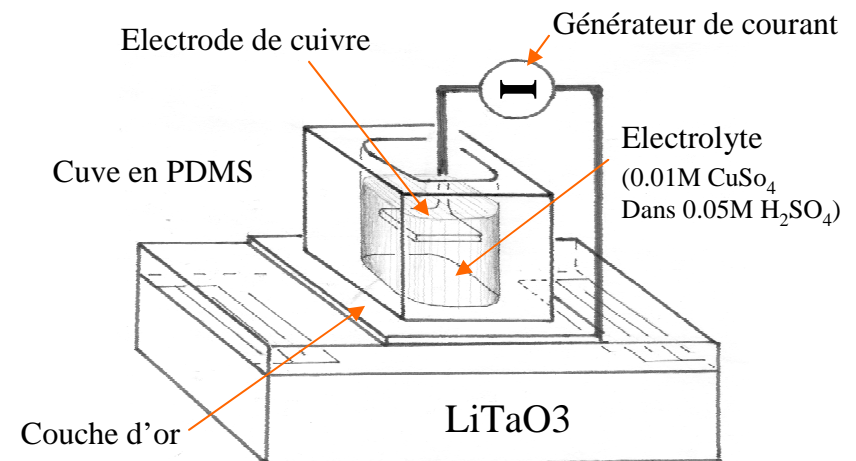
- ✓ Dosage argentimétrique d'halogénures
- ✓ Électrodéposition de cuivre

$$S = \left(\frac{\Delta f}{\Delta m} \right) \text{ en Hz / ng}$$

Dosage argentimétrique d'halogénures

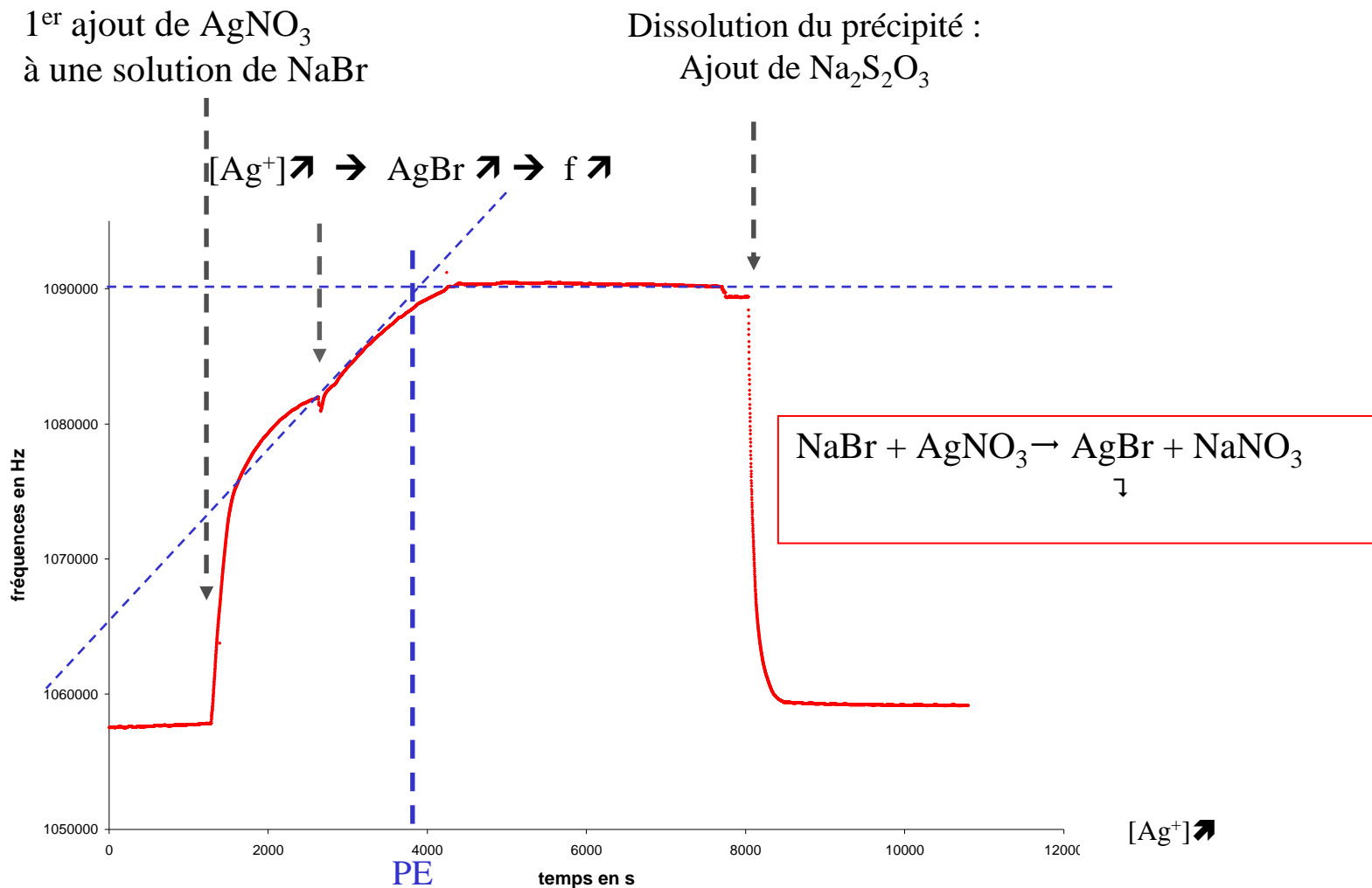


Électrodéposition de cuivre





Expérience de dosage argentimétrique → qualification de la sensibilité





Détermination des valeurs de la sensibilité et de la LD

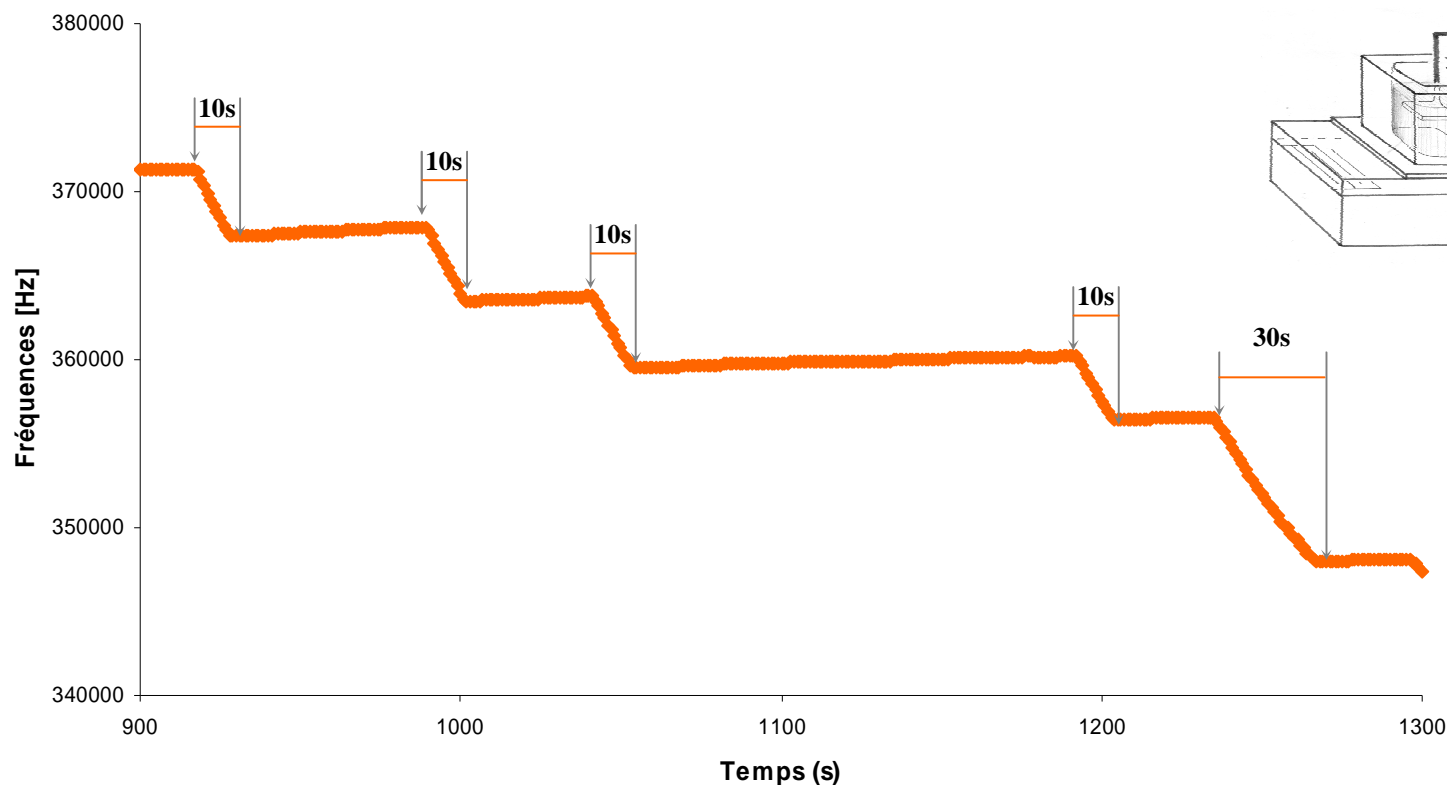
→ Expérience d'électrodéposition de cuivre

- ✓ Deux bancs de test
 - ✓ Oscillateur : $\Delta f = f$ (masse déposée)
 - ✓ AR : $\Delta\phi = f$ (masse déposée)
- ✓ Deux capteurs SAW :
 - ① Zone sensible sans traitements préalables
 - ② Greffage de la SH-CD puis nettoyage à l'aide d'une solution de piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$)

Détermination de la sensibilité du capteur ①

Montage Oscillateur

Application d'un courant constant de $100 \mu\text{A}$ pendant :



Sensibilité : 12 Hz/ng soit $170 \text{ Hz}/(\text{ng}/\text{mm}^2)$

Limite de détection à 100 MHz : $0,2 \text{ ng}/\text{mm}^2$

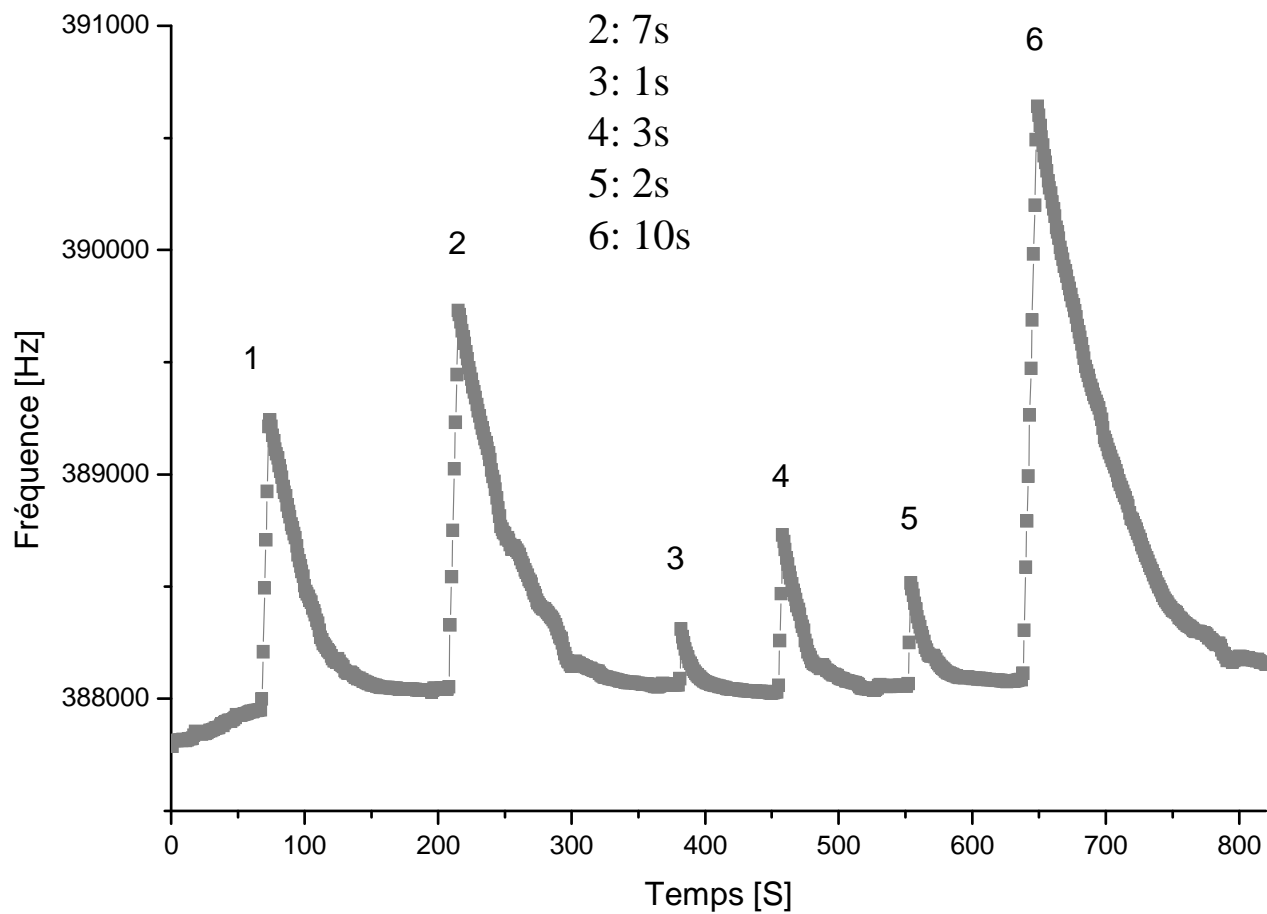


Électrodéposition de cuivre sur le capteur ②

Montage Oscillateur

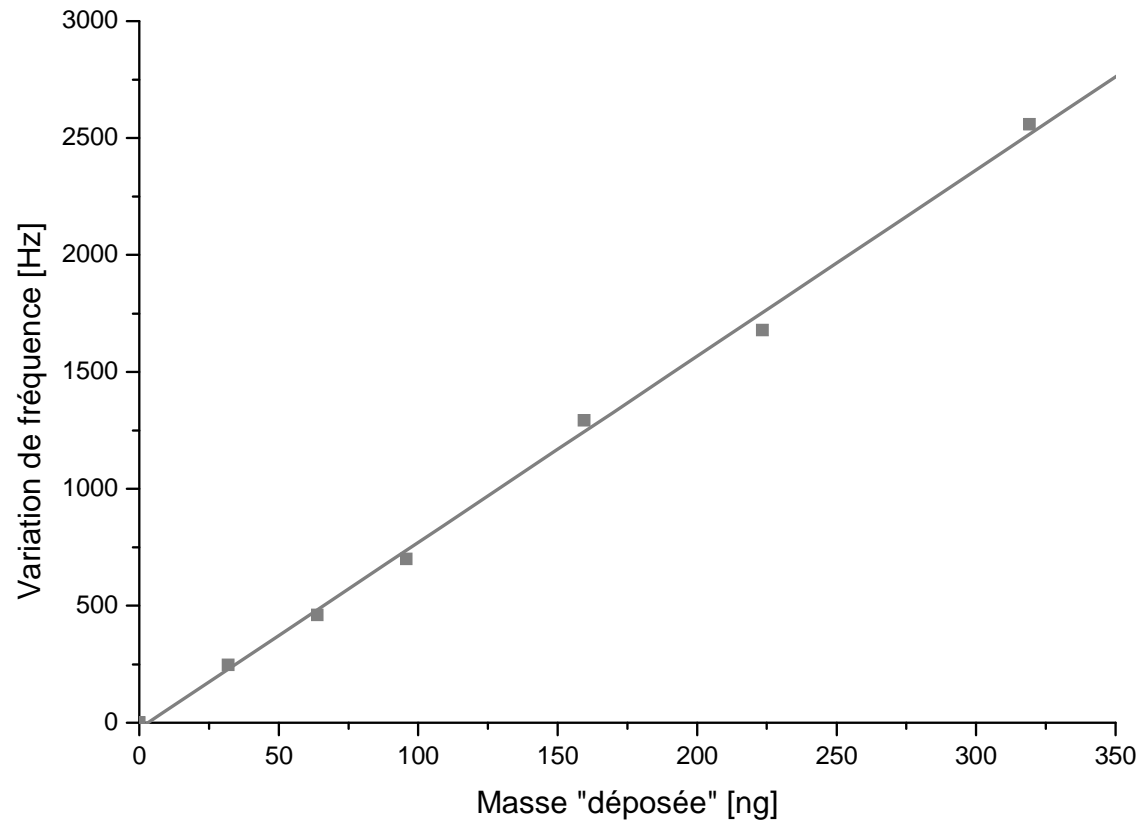
Application d'un courant constant de $100 \mu\text{A}$ pendant:

- 1: 5s
- 2: 7s
- 3: 1s
- 4: 3s
- 5: 2s
- 6: 10s





Détermination de la sensibilité du capteur ②

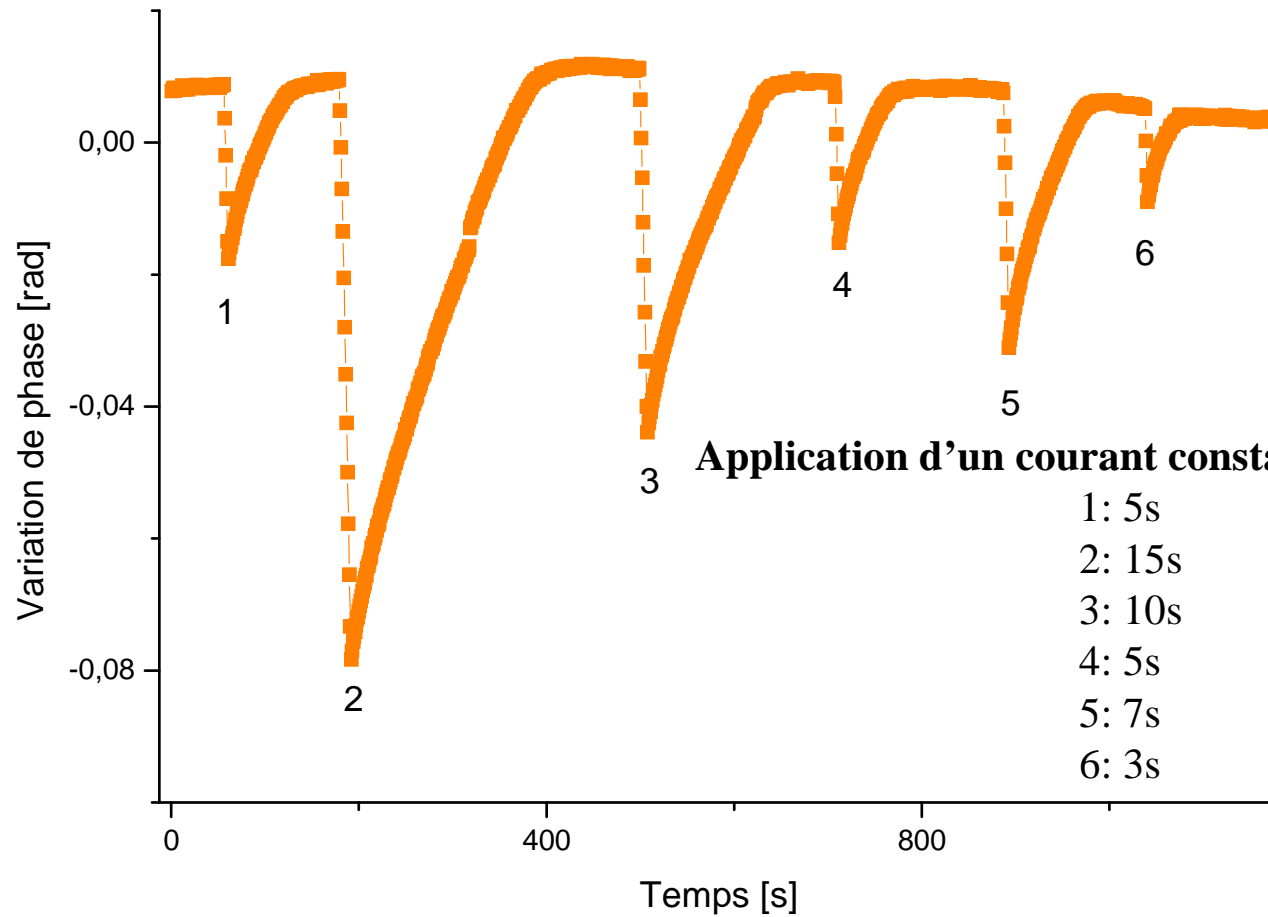


Sensibilité : 11,5 Hz/ng soit 160 Hz/(ng/mm²)

Limite de détection à 100 MHz : 0,10 ng/mm²

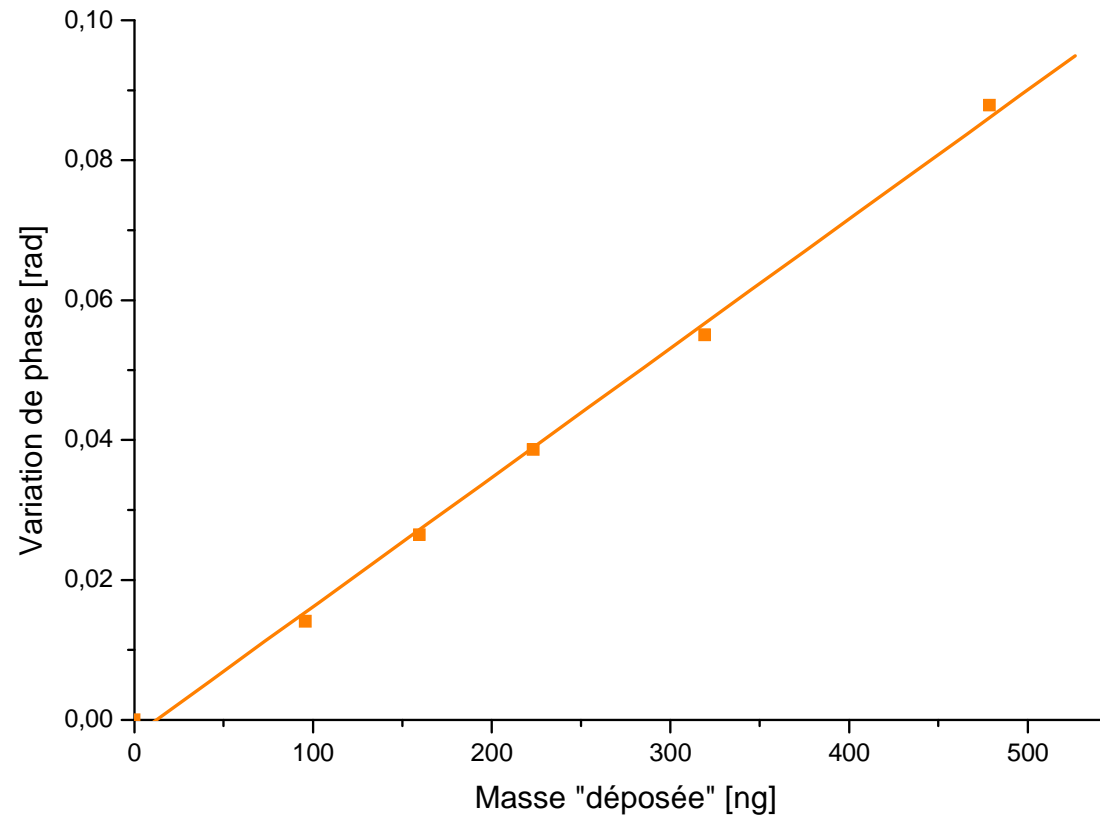
Électrodéposition de cuivre sur le capteur ②

Mesure à l'AR





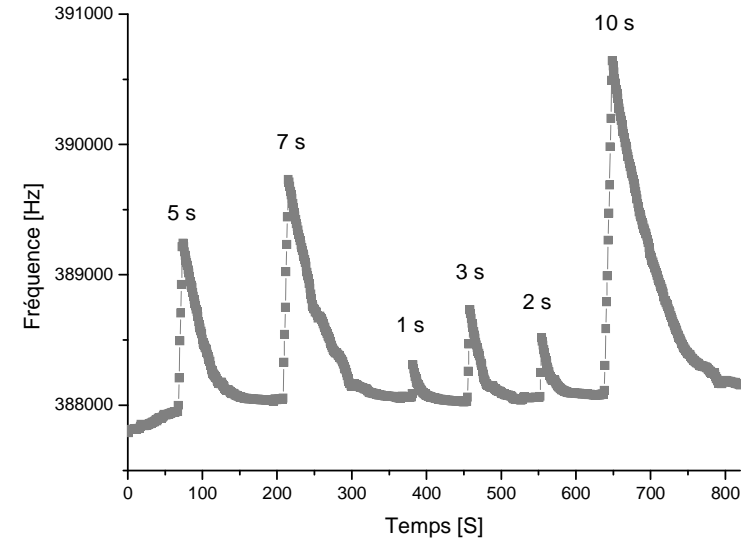
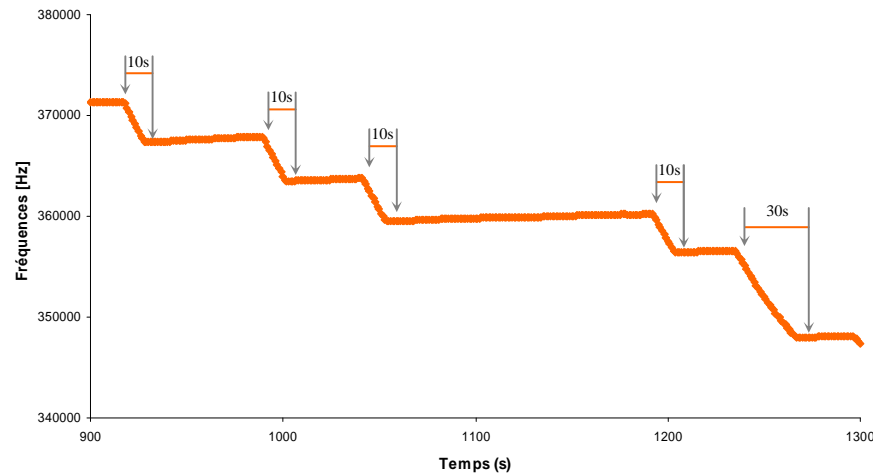
Détermination de la sensibilité du capteur ②



Sensibilité : $2,51 \cdot 10^{-4}$ rad/ng soit $3,49 \cdot 10^{-3}$ rad / (ng/mm²)

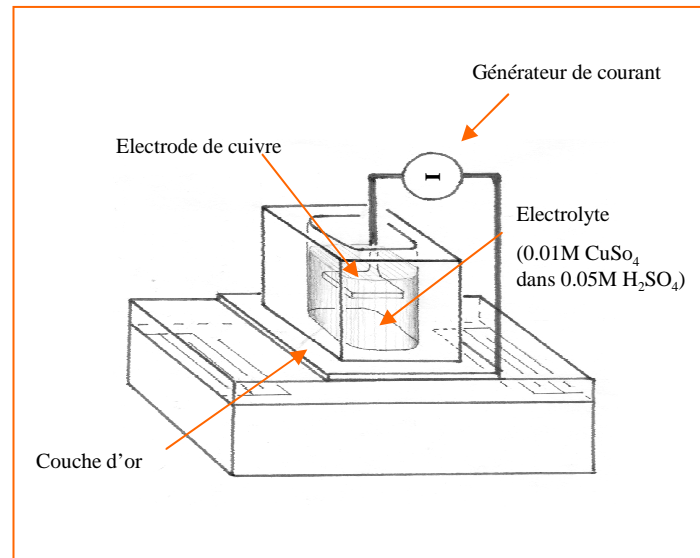
Limite de détection à 100 MHz : $2,09 \cdot 10^{-3}$ rad /mm²

Origine de la différence entre les dépôts de cuivre sur les capteurs ① et ②



Arrêt du courant

capteurs ①



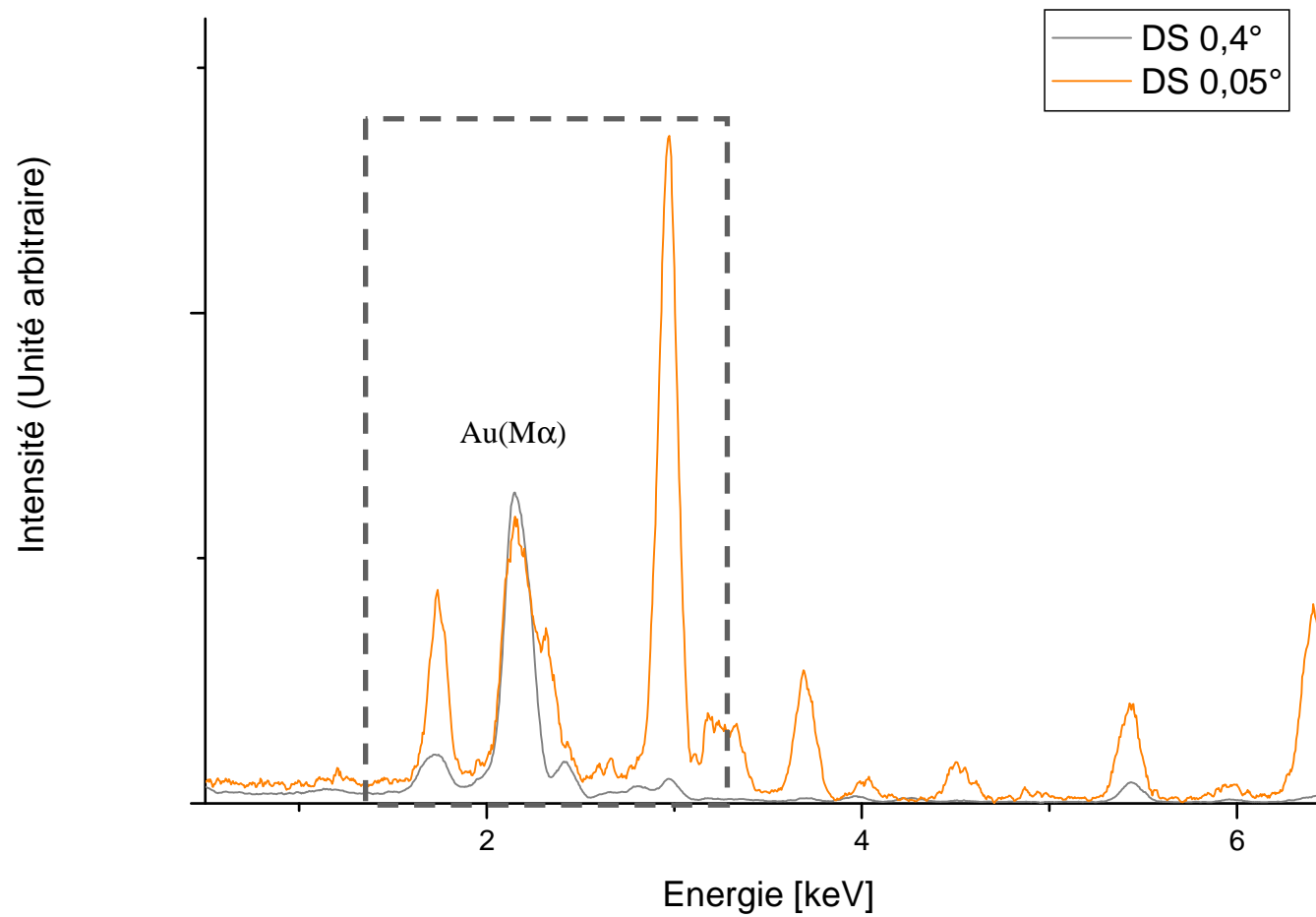
Arrêt du courant

capteurs ②



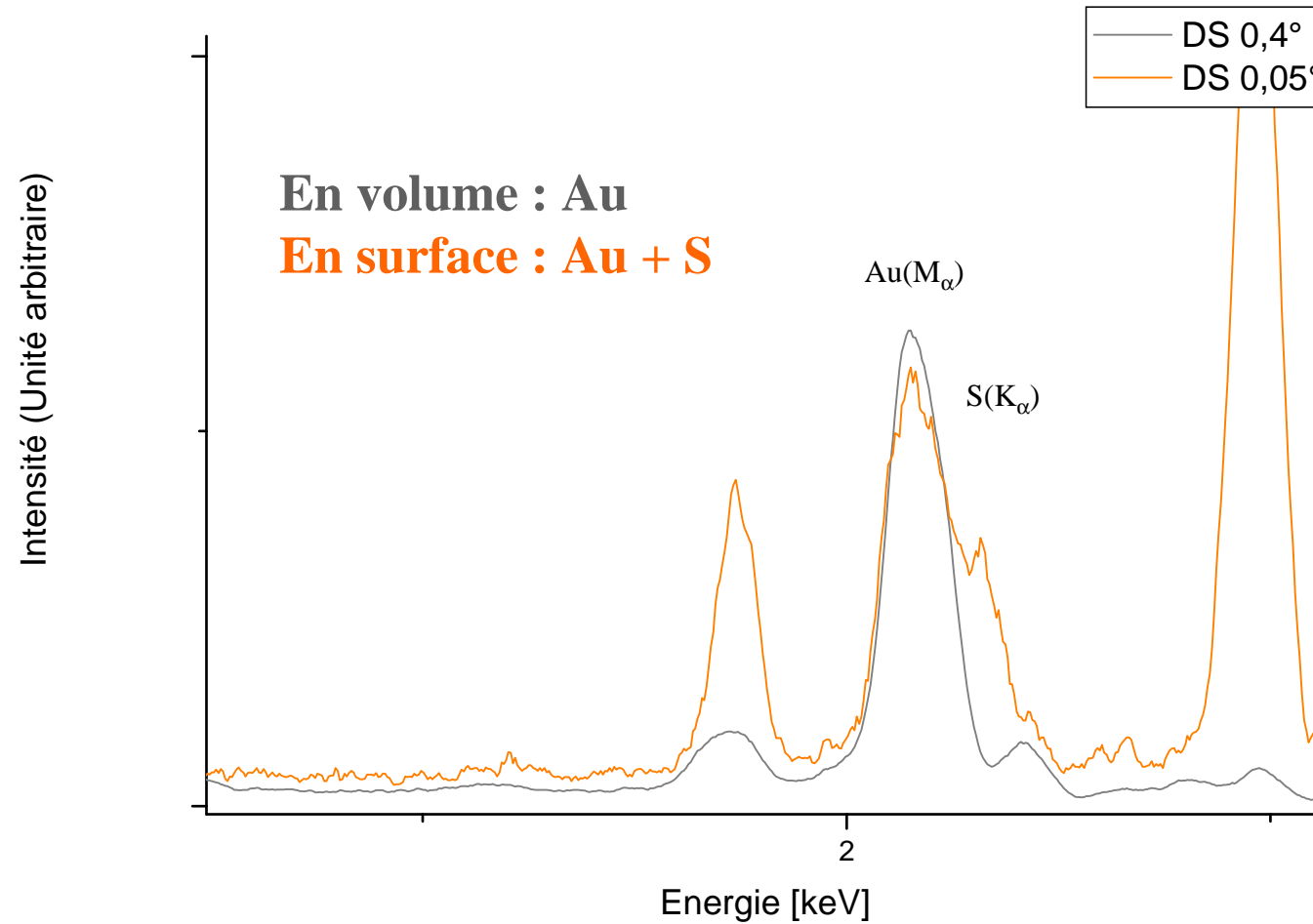


Apport de la Fluorescence X





Apport de la Fluorescence X





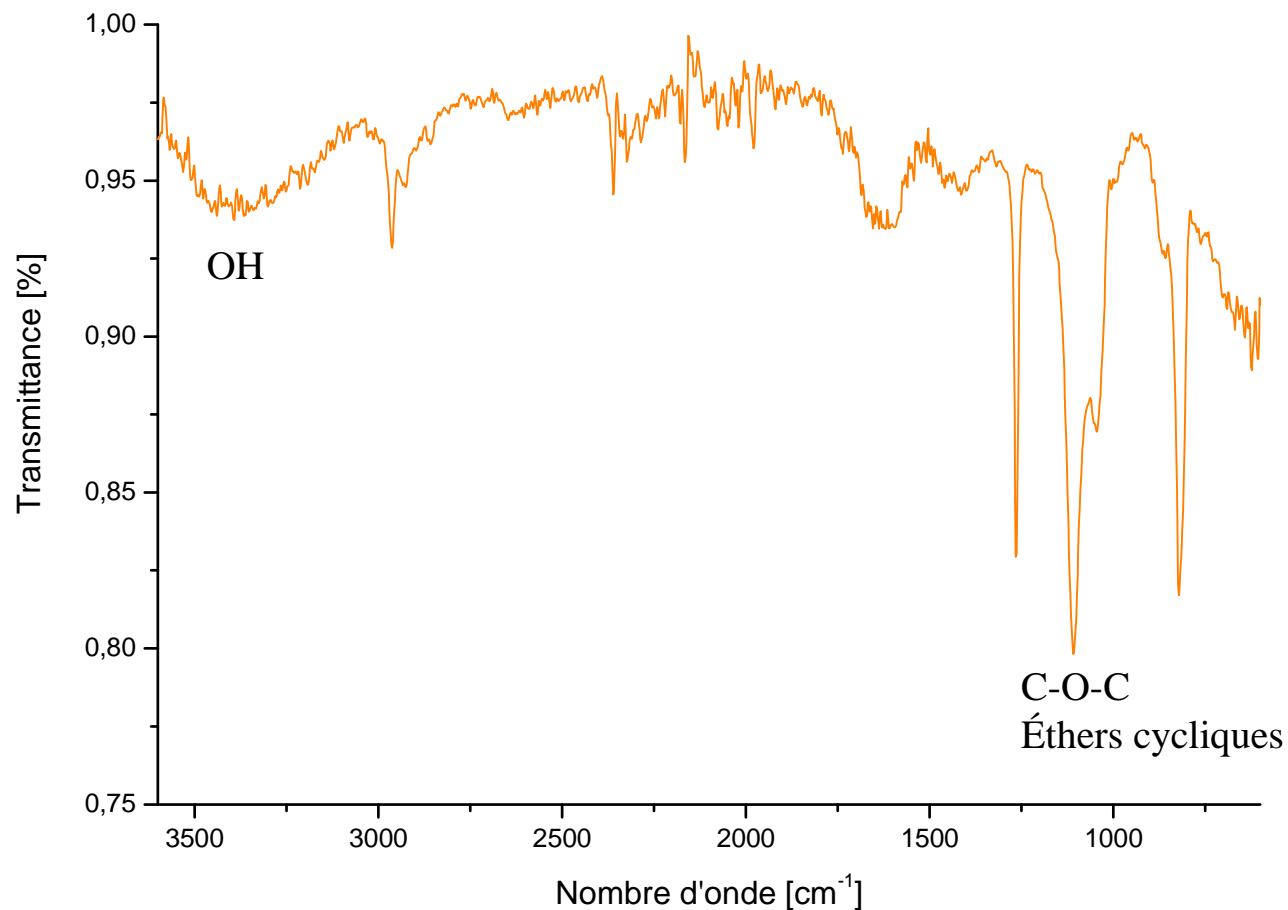
Validation de la complexation des ions plomb par la SH-CD

Détection gravimétrique + trois autres techniques

- ✓ **La spectroscopie IR à Transformée de Fourier (FTIR) :**
porteuse d'informations sur la nature des liaisons chimiques caractéristiques du matériau.
- ✓ **La fluorescence X :** Détermination des éléments qui composent le matériau à partir de leurs raies caractéristiques
- ✓ **La reflectométrie X :** Sondage des états de surface (rugosité, densité...)

Validation du greffage de la SH-CD sur l'or

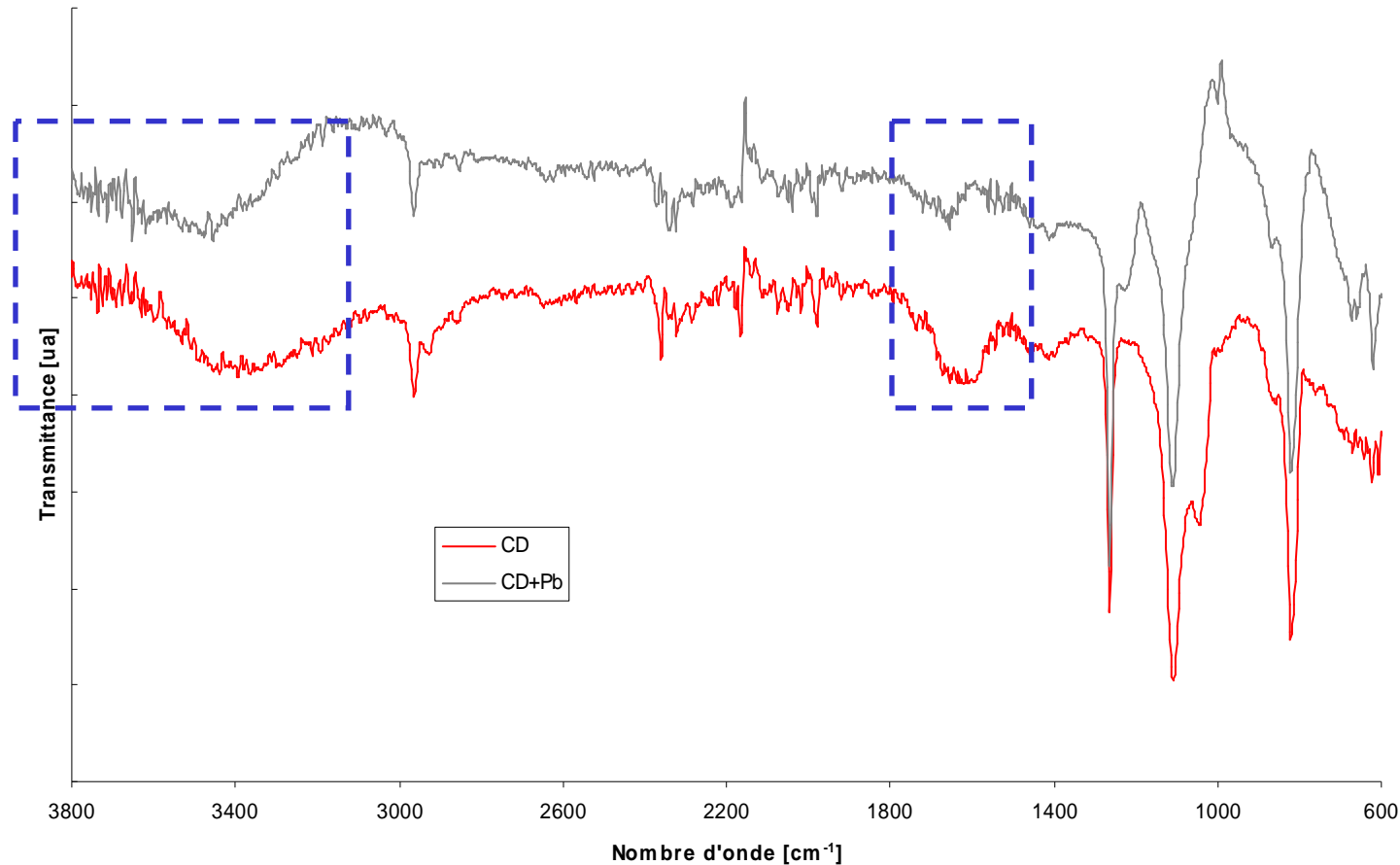
(spectroscopie FTIR - Mode ATR, cristal diamant)



Spectre réalisé sur un Brucker Equinox 55 au Laboratoire de matériaux polymères du Cnam

Validation de la complexation des ions plomb par la CD

(spectroscopie FTIR - Mode ATR, cristal diamant)



Spectres réalisés sur un Brucker Equinox 55 au Laboratoire de matériaux polymères du Cnam



Validation de la complexation des ions plomb par la CD → fluorescence X

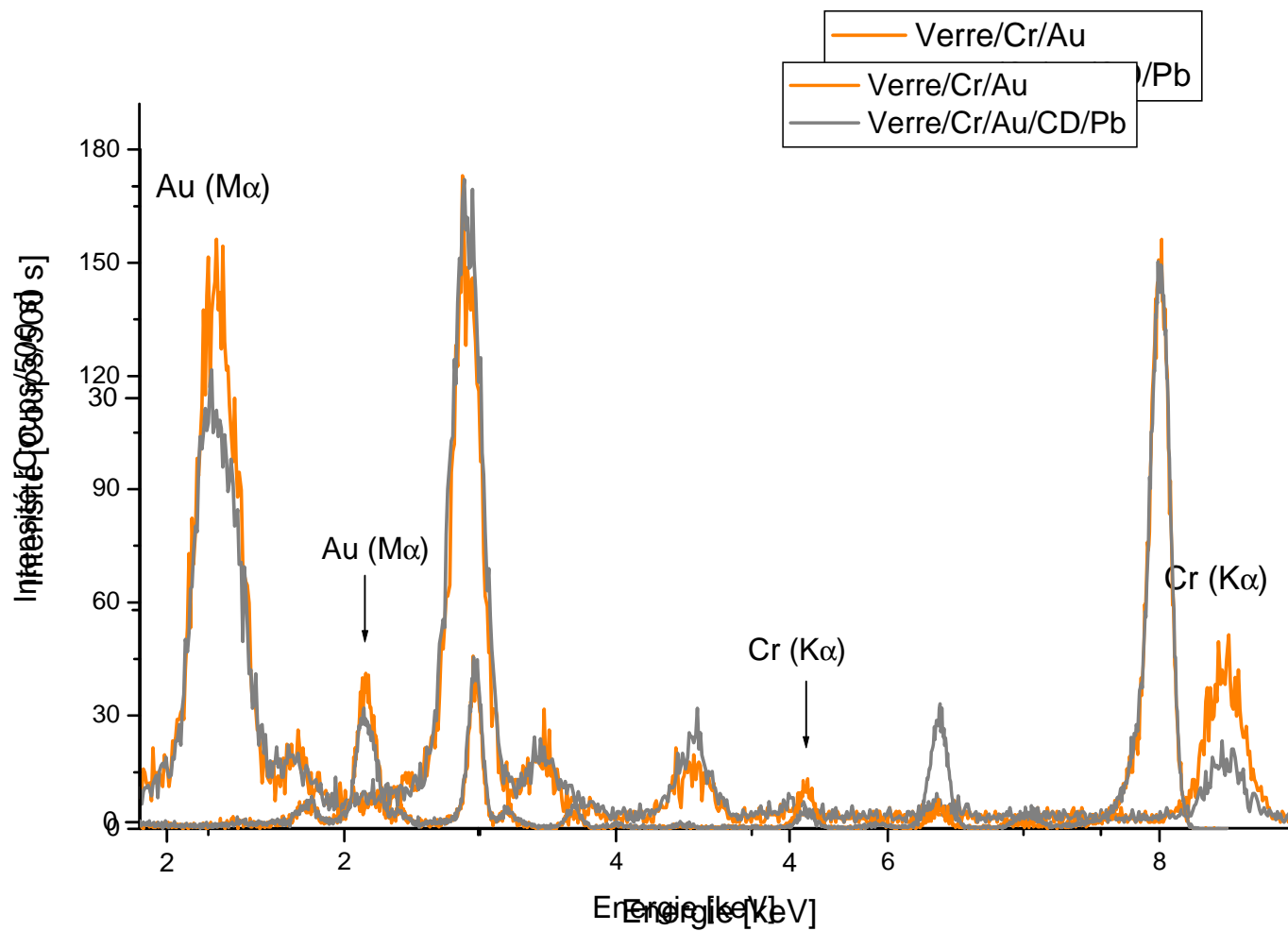
- ✓ Présence du substrat en or → impossibilité de détecter le plomb via sa raie caractéristique
- ✓ Minimiser l'effet du substrat + accroître artificiellement la très faible quantité de plomb présente

→ Spectres de fluorescence X à incidence très rasante

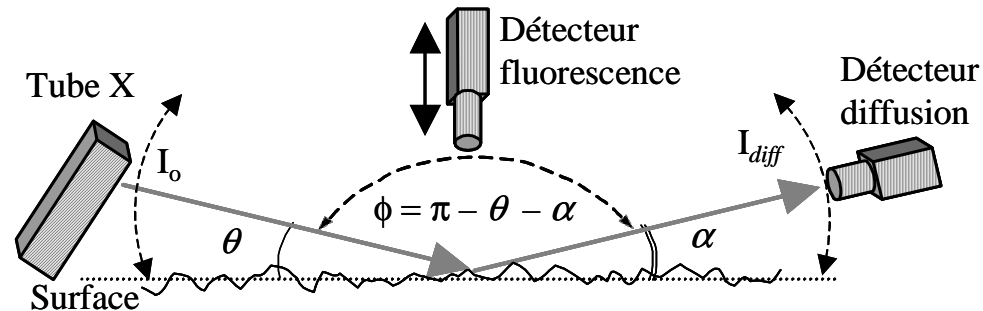
- ✓ Relevés réalisés sur 1 wafer en verre + couches métalliques de Cr/Au identiques à la zone sensible du capteur



Validation de la complexation des ions plomb par fluorescence X



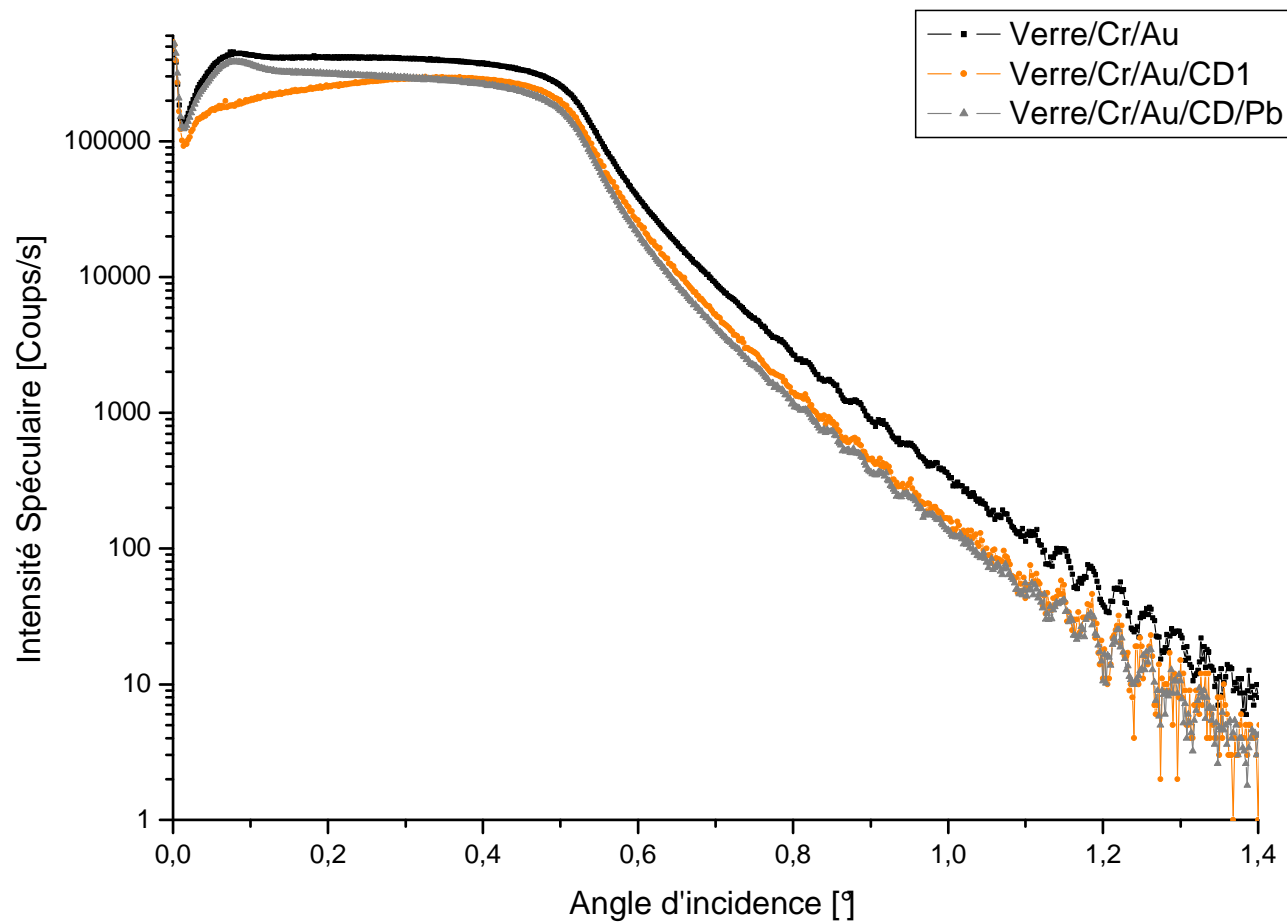
La reflectométrie X, modes de balayage



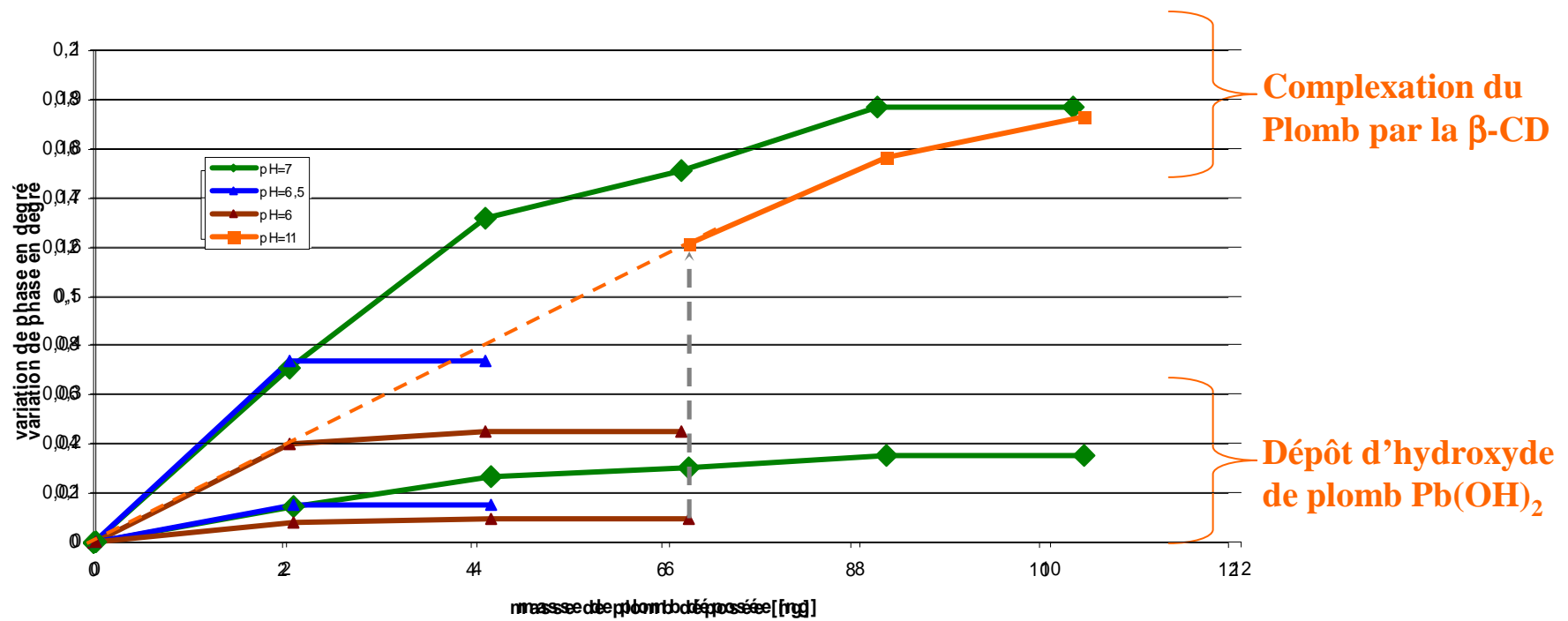
3 modes de balayage :

- **Réflexion spéculaire (RS) : $\theta = \alpha$**
 - ↳ exploration en « profondeur »
- **Détecteur Scan (DS) : θ fixe et α variable**
 - ↳ exploration en « volume ou en surface »
- **Rocking curve (RC) : $\phi = \pi - \alpha - \theta = cte$**
 - ↳ exploration en « profondeur »

Validation de la complexation des ions plomb par reflectométrie X en mode RS



Détection gravimétrique





Conclusion et perspectives

- ✓ Validation du greffage de la SH-CD et de la complexation du plomb par différentes techniques
- ✓ Premiers tests de sensibilité encourageants (12Hz/ng)

- ✓ Nouveaux capteurs SAW (déjà réalisés):
 - ✓ Avec une couche de Love sur la surface sensible: guidage de l'onde \Rightarrow amélioration de la sensibilité d'un ordre de grandeur
 - ✓ Avec une fréquence de travail à 400 MHz
 - \Rightarrow Mode de Love + \nearrow f : amélioration de la sensibilité de deux ordres de grandeur
- ✓ Technique impulsionnelle en développement
- ✓ Détection d'autres éléments biologiques (ADN, Biotine/Streptavidine, ...)