



HAL
open science

Réactivité de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II) : vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines

Lydie Tzanis

► **To cite this version:**

Lydie Tzanis. Réactivité de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II) : vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10098 . tel-01748541

HAL Id: tel-01748541

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748541>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Faculté des Sciences et Techniques
UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés (STMP)
Ecole Doctorale SESAMES
Département de Formation Doctorale : Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
Spécialité : Chimie et Physico-Chimie Moléculaires

Par

Lydie TZANIS

~~~~~

# Réactivité de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates vis-à-vis de Co(II) et Ni(II) : vers une nouvelle méthode de diagnostic de l'exposition aux métaux lourds lors du recueil des urines

~~~~~

Soutenance publique prévue le 12 novembre 2008 devant la commission d'examen composée de :

| | | |
|---------------|------------------------------|------------------------------------------------------|
| Rapporteurs : | Pr. Marie-Joëlle MENU | Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse |
| | Dr. Valérie PICHON | Maître de conférences, Université de Paris VI, Paris |
| Examineurs : | Dr Daniel BRUNEL | Directeur de Recherche, CNRS, Montpellier |
| | Pr. Bernard HUMBERT | Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy |
| | Dr. Alain WALCARIUS | Directeur de Recherche CNRS, Nancy |
| Invité : | Dr Patrice SIMON | Chercheur, INRS, Nancy |



Laboratoire de Chimie Physique et de Microbiologie pour l'Environnement
Unité Mixte de Recherche – UMR 7564
405 rue de Vandoeuvre – 54600 Villers-Lès-Nancy (France)

À

Mon mari,

mes parents, grands-parents,

frères et sœurs,

et mon neveu Enzo

Remerciements

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein de deux unités l'Institut National de la Recherche et de la Sécurité (INRS) département « polluants et santé » et le Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME). Je remercie sincèrement Madame Marie-Thérèse BRONDEAU, ainsi que les Directeurs du LCPME Monsieur Jean Jacques FERRARDI et Jean Claude BLOCK de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Je tiens à exprimer ma grande gratitude à Monsieur Patrice SIMON et Monsieur Alain WALLERUS, pour avoir dirigé ce travail et pour m'avoir confié ce sujet de recherche. J'aimerais exprimer ma reconnaissance pour leur intérêt et leur disponibilité. Toutes leurs compétences, leurs qualités humaines, leur optimisme et leur précieux conseil m'ont été d'un grand soutien au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie vivement, le Professeur Marie-Joëlle MEUN (Université de Toulouse - CNRS-Crimat, Toulouse) et le Docteur Valérie PICHON, Maître de Conférences (Université Paris 05-Leca, Paris) d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Daniel BRUNEL, Directeur de recherche (CNRS - LMCCEO, Montpellier), en acceptant de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également Bernard KUMBERT d'avoir présidé le jury de cette thèse.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes de l'INRS dont les équipes SBSO dirigé par Philippe DUCOS et SBSI dirigé par Francis PFERRE, qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse tant par leurs conseils scientifiques, leur aide et leur présence humaine. Je tiens particulièrement à remercier Jean-Marie ELBAËCKE, Martine DEMANGE, Nathalie MOYSESSER, Yves MOREL, Geneviève KUBERT, Fanny JEANDEL, Catherine CHAMPARTON pour nos échanges scientifiques et humains.

Je voudrais remercier l'ensemble des personnes du CCPME, avec lesquelles j'ai pu passer ces années qui n'auraient pas été ce qu'elles ont été sans leur gentillesse : Jacqueline, Didier, Kiki, Christelle (s), Mathieu, Michel, Marc, Marie, Jacques, Martine, Gérard, Patrick, Khalil, Jean-Paul et une attention particulière pour Cédric CARTERET pour la spectroscopie infrarouge et Christelle DESPAS pour ses précieux conseils lors de la rédaction.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une ACS, je remercie les différentes personnes qui sont intervenues dans cette collaboration : Bénédicte Lebeau et Claire Maréchal du Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse pour les analyses de spectroscopie RMN du solide et Raphaël Schneider du CCPME pour la synthèse des monomères siloxydithiocarbamates.

Je remercie également très chaleureusement tous les thésards et post-docs qui par leurs conseils et leur soutien, m'ont permis d'y arriver : Cyril, Fred, Seb, Emilie Aurélie, Lucie, Stéphanie, Josiane, Delphine, Maureen, Nataliya, Laurence, Benoit, ...

Je voudrais exprimer à toute ma famille et mes amis, et plus particulièrement mes parents et grands-parents, ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toutes circonstances, ainsi que pour leur patience et leur amour. Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de ma profonde gratitude et de mon amour !

Le plus fort de mes remerciements est pour mon mari. Merci de m'avoir tenu la main jusqu'aux dernières lignes de ce mémoire. En plus de me supporter dans des conditions «normales», ce qui n'est déjà pas une mince affaire (oui, je le sais !!). Et pourtant, quelle présence indispensable. Merci d'être là tous les jours.

Encore merci à tous tant scientifiquement que humainement sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. . .

Je terminerai par ces quelques mots d'Erwin Chargaff : « Dans les sciences, le chemin est plus important que le but. Les sciences n'ont pas de fin. »

ABBREVIATIONS

AAS : Spéctrométrie d'Absorption Atomique
ADDTC : Ammoniumdiéthyl DiéthylDiThioCarbamate
APTES : AminoPropylTriEthoxySilane
ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique
ATD: Analyse Thermique Différentielle
CH₃CN : Acétonitrile
CLHP (HPLC) : Chromatographie Liquide Haute Performance
CTAB Le Bromure de CétylTriméthylAmmonium
DDTC: DiéthylDiThioCarbamate
DEDC: DiEthanolDithioCarbamate
DTC I: Siloxydithiocarbamate I
DTC II : Siloxydithiocarbamate II
EMT : Elément Trace Métallique
EtO : Groupement Ethoxy
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
ICP-AES: Spectrométrie d'Emission Atomique à source Plasma à Couplage Inductif
ICP-MS: Spéctrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif
IR : Infrarouge
K60 : Gel de silice amorphe Kieselgel 60
L = Ligand
LOD : LD: Limit Of Detection= Limite de Détection
LOQ : LQ: limit Of Quantification= Limite de Quantification
MCM : Mobil Composition of Matter
MEB : Microscopie Electronique à Balayage
MeOH: Méthanol
Me : Groupement Methoxy
MET : Microscopie Electronique à Transmission
MPTMS : (3-MercaptoPropyl)TriMethoxySilane
PAN : 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol
PAR : PyridylAzoResorcinol
SDS le DodécylSulfate de Sodium
SPE : Solid Phase Extraction (Extraction sur phase solide)

TEOS : TetraEthoxyOrganosilane

THF : TétrahydroFurane

TMOS : TétraméthoxyOrganosilane

VME : Valeur Moyenne d'exposition

SOMMAIRE

SOMMAIRE

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Rappels bibliographiques | 9 |
| I. Introduction | 9 |
| II Les silices | 10 |
| II.1 Les silices naturelles | 10 |
| II.2 Les silices de synthèse | 11 |
| II.3 Matériaux siliciques obtenus par le procédé sol-gel | 12 |
| II.3.1 Les silices mésoporeuses organisées de synthèse | 13 |
| II.3.2 Les silices monolithiques | 16 |
| III Surface des silices | 17 |
| III.1 Les groupements chimiques présents en surface | 17 |
| III.1.1 Les groupements siloxanes | 17 |
| III.1.2 Les groupements silanol | 18 |
| III.2 Identification des groupements silanols | 19 |
| III.3 Réactivité de la silice | 21 |
| III.3.1 Réactivité globale | 21 |
| III.3.2 Réactivité des groupements silanol et caractère acido-basique de la silice | 22 |
| III.3.3 Stabilité en solution aqueuse | 23 |
| IV Modification chimique de la surface de la silice par des organosilanes | 25 |
| IV.1 Les modes de fonctionnalisation | 25 |
| IV.2 Modification de la surface de la silice | 26 |
| IV.2.1 Par greffage post-synthèse | 26 |
| IV.2.2 Fonctionnalisation in situ par cocondensation | 27 |
| IV.2.2.1 <i>Présentation du procédé sol-gel</i> | 27 |
| IV.2.2.2 <i>Silice fonctionnalisée en une étape</i> | 30 |
| IV.2.3 Mécanisme du greffage d'organosilanes sur une structure silicique | 30 |
| IV.2.3.1 <i>Mécanisme « classique »</i> | 30 |
| IV.2.3.2 <i>Mécanisme par ouverture de ponts siloxanes</i> | 33 |
| IV.3 Paramètres pouvant influencer le greffage d'organosilane | 34 |
| IV.4 Les organosilanes | 35 |
| IV.4.1 Définition d'un organosilane | 35 |
| IV.4.2 Réactivité d'un organosilane : Hydrolyse et condensation | 35 |
| IV.4.3 Techniques de caractérisation des organosilanes | 36 |
| IV.5 Technique de caractérisation du recouvrement de surface | 37 |

| | | |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| V | Application des silices organiquement modifiées : interaction avec les espèces métalliques | 38 |
| V.1 | Généralités | 38 |
| V.2 | Généralité sur les métaux lourds | 39 |
| V.2.1 | La pollution et les risques de l'exposition aux métaux lourds | 39 |
| V.2.1.1 | <i>Définition du terme « métaux lourds » et classification</i> | 39 |
| V.2.1.2 | <i>Mécanismes de rétention des ETM en phase solide</i> | 40 |
| V.2.1.3 | <i>Toxicité et réglementation</i> | 42 |
| V.2.1.4 | <i>Les métaux lourds (ETM) et les fluides biologiques</i> | 43 |
| V.2.2 | Les deux espèces étudiées Cobalt et Nickel | 43 |
| V.2.2.1 | <i>Le cobalt</i> | 43 |
| V.2.2.2 | <i>Le nickel</i> | 44 |
| V.3 | Interaction des silices avec les métaux lourds | 45 |
| V.3.1 | Processus d'extraction solide-liquide et applications | 45 |
| V.3.2 | Modification de la silice par des groupements aminopropyle | 46 |
| V.3.2.1 | <i>Mécanisme de fixation de l'APTES sur la silice</i> | 46 |
| V.3.2.2 | <i>Stabilité de ces hybrides</i> | 47 |
| V.3.3 | Modification par d'autres groupements organiques | 49 |
| VI. | Les dithiocarbamates (notés DTC) | 51 |
| VI.1 | Généralités sur les dithiocarbamates | 51 |
| VI.1.1 | Définition | 51 |
| VI.1.2 | Propriétés chimiques des dithiocarbamates | 53 |
| VI.1.2.1 | <i>Propriétés acido-basiques et stabilité des fonctions dithiocarbamates</i> | 53 |
| VI.1.2.2 | <i>Propriétés de complexation d'espèces métalliques</i> | 56 |
| VI.2 | Obtention des dithiocarbamates | 57 |
| VI.3 | Domaines d'applications | 58 |
| VI.4 | Les silices fonctionnalisées par des fonctions dithiocarbamates | 61 |
| VI.4.1 | Obtention de silices fonctionnalisées par des dithiocarbamates | 61 |
| VI.4.2 | Voie classique en deux étapes | 61 |
| VI.4.3 | Nouvelle voie de préparation en une seule étape | 62 |
| VI.4.3.1 | <i>Préparation des siloxydithiocarbamates</i> | 62 |
| VI.4.3.2 | <i>Greffage des siloxydithiocarbamates sur la silice</i> | 65 |
| VI.4.4 | Caractérisation des silices fonctionnalisées | 66 |
| VI.4.5 | Applications de ces matériaux pour l'extraction solide / liquide d'espèces métalliques | 67 |

Chapitre II : Développement de méthodes analytiques de CLHP pour la détection simultanée du cobalt et du nickel en routine

93

| | | |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. | Introduction | 93 |
| II. | Méthode CLHP en phase inverse utilisant un complexant dialkyldithiocarbamate et la technique SPE en ligne | 95 |
| II.1 | Détermination des paramètres de la méthode | 96 |
| II.1.1 | Choix de la phase stationnaire | 97 |
| II.1.2 | Choix de l'éluant | 97 |
| II.1.3 | Analyse d'autres métaux | 99 |
| II.2 | Préparation des échantillons | 100 |
| II.2.1 | Cas particulier des échantillons issus de la désorption | 100 |
| II.2.2 | Complexation | 101 |
| II.2.3 | Résumé du protocole de préparation | 103 |
| II.3 | Concentration et Extraction sur Phase Solide (SPE) couplée en ligne | 103 |
| II.3.1 | Limite de Détection (L.D.) et de Quantification (L.Q.) | 105 |
| II.4 | Optimisation et validation de la méthode | 105 |
| II.4.1 | Linéarité en fonction du volume chargé avec la mini-colonne | 105 |
| II.4.2 | Influence du volume de lavage sur la mini-colonne C1 | 106 |
| II.4.3 | Répétabilité du signal | 107 |
| II.4.4 | Linéarité du signal en fonction de la concentration en ions métalliques | 109 |
| II.5 | Conclusion | 110 |
| III | Développement d'une méthode chromatographique reposant sur l'emploi du PAN. Introduction de la technique de commutation de colonne | 112 |
| III.1 | Caractéristiques physico-chimiques du complexant 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol (PAN) | 112 |
| III.2 | Développement de la méthode chromatographique | 114 |
| III.2.1 | Optimisation des paramètres de l'analyse chromatographique | 114 |
| III.2.1.1 | <i>Choix de la phase stationnaire</i> | 115 |
| III.2.1.2 | <i>Influence de la teneur en eau dans la phase mobile</i> | 116 |
| III.2.1.3 | <i>Influence de la proportion de THF</i> | 118 |
| III.2.1.4 | <i>Effet du pH</i> | 119 |
| III.2.1.5 | <i>Ajout de tensioactif dans la phase mobile</i> | 120 |
| III.2.2 | Utilisation de la technique de commutation de colonne | 121 |
| III.3 | Validation de la méthode | 123 |
| III.3.1 | Linéarité du signal | 123 |
| III.3.2 | Répétabilité du signal | 124 |
| III.3.3 | Limites de détection et de quantification | 125 |
| III.4 | Conclusion | 126 |

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses organiquement modifiées par des fonctions dithiocarbamates

133

| | | |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. | Introduction | 133 |
| II | Préparation des silices fonctionnalisées | 135 |
| II.1 | Les greffages des fonctions dithiocarbamates | 135 |
| II.1.1 | Greffage en une étape : Utilisation des précurseurs DTC I et DTC II | 135 |
| II.1.2 | Le mode de greffage en deux étapes | 136 |
| II.2 | Les greffages des fonctions amines | 136 |
| III. | Caractérisations physico-chimiques des silices greffées | 137 |
| III.1 | Caractéristiques des matériaux préparés : porosité et composition | 137 |
| III.2 | Méthodes spectroscopiques | 140 |
| III.2.1 | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier | 140 |
| III.2.1.1 | <i>Signature spectrale des dithiocarbamates</i> | 140 |
| III.2.1.2 | <i>Suivi du greffage</i> | 143 |
| III.2.1.3 | <i>Caractérisation des silices fonctionnalisées par des mono et polyaminés</i> | 144 |
| III.2.1.4 | <i>Comparaison d'une silice K60-DTC I et K60-DTC II</i> | 146 |
| III.2.1.5 | <i>Comparaison des silices dithiocarbamates selon deux voies d'obtention</i> | 147 |
| III.2.1.6 | <i>Effet du traitement thermique post synthèse sur la K60-DTC I</i> | 148 |
| III.2.1.7 | <i>Hypothétique présence d'isothiocyanate</i> | 149 |
| III.2.2 | Analyse de surface par Spectroscopie de Photoélectrons X : XPS | 151 |
| III.2.2.1 | <i>Présence des précurseurs sur la silice</i> | 151 |
| III.2.2.1 | <i>Comparaison des spectres des deux modes de préparation de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates</i> | 152 |
| III.2.2.3 | <i>Stabilité des fonctions dithiocarbamates</i> | 155 |
| III.2.2.4 | <i>Comportement des silices K60-DTC I</i> | 158 |
| III.2.3 | RMN du carbone ¹³ C et du silicium ²⁹ Si | 161 |
| III.2.3.1 | <i>Présence des siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II sur les silices</i> | 161 |
| III.2.3.2 | <i>Effet du traitement thermique sur la fonctionnalisation des siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II</i> | 163 |
| III.3 | Conclusion | 164 |
| IV. | Comportement des matériaux en solution aqueuse | 166 |
| IV.1 | Les éléments suivis en solution : le silicium et le soufre | 166 |
| IV.1.1 | Suivi du silicium | 167 |
| IV.1.1.1 | <i>Silices dans une solution d'eau ultra pure</i> | 167 |
| IV.1.1.2 | <i>Silices dispersées dans des solutions tampons</i> | 169 |
| IV.1.2 | Soufre : Suivi du relargage du soufre en solution | 171 |
| IV.1.3 | Comparaison des K60-DTC I et K60-DTC II | 173 |
| IV.2 | Dosage acide-base | 174 |
| IV.2.1 | Comparaison du titrage acido-basique K60-NH ₂ et K60-DTC I | 174 |
| IV.2.2 | Titrage acido-basique d'un sel de dithiocarbamate | 175 |
| IV.2.3 | Titrage du siloxydithiocarbamate de première génération (DTC I) | 178 |
| IV.2.4 | Discussions des résultats observés avec la K60-DTC I | 179 |
| IV.3 | Analyse de la silice K60-DTC I après passage en solution | 181 |

| | | |
|--------|------------------------------------------|-----|
| IV.3.1 | Analyse de spectroscopie infrarouge | 181 |
| IV.3.2 | Analyse de surface par spectroscopie XPS | 183 |
| IV.4 | Conclusion | 186 |

CHAPITRE IV : Etude de l'accumulation d'espèces métalliques cobalt et nickel en modes statique et dynamique **195**

| | | |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. | Introduction | 195 |
| II. | Accumulation de Co^{II} et Ni^{II} en mode « statique » | 197 |
| II.1 | Essais avec les ions nickel | 197 |
| II.1.1 | Mode opératoire | 197 |
| II.1.2 | Les différents supports | 198 |
| II.1.3 | Fixation du nickel | 198 |
| II.2 | Accumulation de deux espèces métalliques Co^{II} et Ni^{II} sur K60-DTC I et K60-DTC II | 200 |
| II.2.1 | Influence du pH | 200 |
| II.2.2 | Test en milieu urine artificielle | 202 |
| II.3 | Variation des quantités de Co^{II} et de Ni^{II} dans le milieu réactionnel | 203 |
| II.4 | Vitesse d'accumulation du Co^{II} et Ni^{II} sur les matériaux greffés siloxy-dithiocarbamates I et II | 204 |
| II.5 | Comportement des matériaux K60-DTC I et K60-DTC II 6 mois après leur préparation | 206 |
| II.6 | Comparaison avec différents supports synthétisés ou commerciaux | 207 |
| II.7 | Adaptabilité à d'autres ETM | 210 |
| II.8 | Conclusion | 211 |
| III. | Désorption des espèces accumulées du support K60-DTC II en « mode statique | 213 |
| III.1 | Mise au point des conditions opératoires | 213 |
| III.1.1 | Choix de la solution de désorption | 213 |
| III.1.2 | Influence de la température et du mode d'agitation | 216 |
| III.2 | Cinétique de désorption | 218 |
| III.3 | Surévaluation de la désorption | 219 |
| III.4 | Variation des concentrations de Co^{II} et Ni^{II} | 221 |
| III.5 | Conclusion | 222 |
| IV. | Accumulation et désorption du Co^{II} et du Ni^{II} en mode dynamique | 224 |
| IV.1 | Préparation et principe d'utilisation de la cartouche | 224 |
| IV.2 | Influence du volume de percolation | 225 |
| IV.3 | Aptitude de préconcentration de la cartouche | 226 |
| IV.4 | Désorption des espèces accumulées en mode dynamique | 228 |
| IV.4.1 | Détermination du volume de désorption | 228 |
| IV.4.2 | Désorption séquentielle | 230 |
| IV.5 | Comparaison de la K60-DTC II et de la Kit6-DTC II | 231 |
| IV.6 | Conclusion | 233 |

| | | |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------|-----|
| V. | Adaptabilité du support K60-DTC II à l'analyse en milieu urinaire | 234 |
| V.1 | L'urine : une matrice complexe | 234 |
| V.2 | Essais avec un pool urinaire | 235 |
| V.3 | Essais à partir d'un pool urinaire dopé en Co ^{II} et Ni ^{II} | 236 |
| V.4 | Association d'une phase apolaire au support K60-DTC II | 238 |
| VI | Conclusion | 240 |

Chapitre V : Partie expérimentale Matériel et Méthodes 247

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| I. | Caractérisation des silices modifiées | 247 |
| I.1 | Isotherme d'adsorption de N ₂ à 77 K : Analyse BET | 247 |
| I.1.1 | Principe de l'analyse BET | 247 |
| I.1.2 | Mode opératoire | 249 |
| I.2 | Analyse élémentaire CHNS-O | 249 |
| I.2.1 | Principe | 250 |
| I.2.2 | Mode opératoire | 250 |
| I.3 | Spectroscopie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier | 250 |
| I.3.1 | Principe | 250 |
| I.3.2 | Protocole opératoire | 251 |
| I.4 | Spectroscopie de Photoélectrons X : XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) | 252 |
| I.4.1 | Principe de la technique | 252 |
| I.4.2 | Protocole opératoire | 253 |
| I.5 | Résonance Magnétique Nucléaire : RMN du solide | 253 |
| I.5.1 | Principe | 253 |
| I.5.2 | Protocole opératoire | 254 |
| II | Analyse des solutions | 255 |
| II.1 | Analyse par ICP-AES | 255 |
| II.1.1 | Principe | 255 |
| II.1.2 | Appareillage | 256 |
| II.1.3 | Protocole opératoire | 257 |
| II.2 | Analyse par ICP-MS | 258 |
| II.2.1 | Principe | 258 |
| II.2.2 | Appareillage | 258 |
| II.2.3 | Mode opératoire | 259 |
| II.3 | Analyse par la chromatographie en phase liquide | 259 |
| II.3.1 | Historique | 259 |
| II.3.2 | Notions générales de la technique CLHP | 261 |
| II.3.3 | Les différents principes de séparation en chromatographie liquide | 263 |
| II.3.4 | La chromatographie sur phase inverse principe | 264 |
| II.3.5 | Protocole utilisé pour la technique CLHP sur phase inverse avec l'ADDTC | 265 |
| II.3.5.1 | Préparation des échantillons | 265 |
| II.3.5.2 | Préparation des solutions d'ADDTC | 265 |
| II.3.5.3 | Appareillage utilisé avec l'ADDTC | 265 |
| II.3.5.4 | Principe de la technique SPE | 266 |
| II.3.5.5 | Principe de la SPE en ligne | 267 |

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| II.3.6 | Mode opératoire pour la technique RP-HPLC hétéromodale avec l'utilisation du PAN | 268 |
| II.3.6.1 | <i>Principe de la commutation de colonne</i> | 268 |
| II.3.6.2 | <i>Appareillages utilisés</i> | 268 |
| II.3.6.3 | <i>Préparation des colonnes analytiques préalablement étudiées</i> | 269 |
| II.3.6.4 | <i>Protocole de commutation de colonne et paramètres utilisés</i> | 269 |
| II.3.6.5 | <i>Protocole opératoire pour l'analyse des échantillons</i> | 270 |
| II.4 | Analyses pH-métriques | 271 |
| III. | Synthèse du monomère siloxy-N,N-alkylbenzylthiocarbamate DTC II | 272 |
| III.1 | Protocole opératoire | 273 |
| III.1.1 | Synthèse des imines silylées | 273 |
| III.1.2 | Réduction des imines : synthèse des amines secondaires | 273 |
| III.1.3 | Synthèse du siloxydithiocarbamate DTC II | 274 |
| III.2 | Caractérisation des molécules synthétisées | 275 |
| IV. | Fonctionnalisation des silices par des groupements aminés et dithiocarbamates | 276 |
| IV.1 | Fonctionnalisation par des groupements aminés | 276 |
| IV.2 | Fonctionnalisation par des groupements dithiocarbamate | 276 |
| IV.2.1 | Synthèse en deux étapes | 276 |
| IV.2.2 | Synthèse en une étape par greffage des monomères DTC I et DTC II | 277 |
| V. | Préparation des solutions pour l'accumulation du Co et Ni | 278 |
| V.1 | Préparations des solutions tamponnées comprise entre pH 4 et 8 | 278 |
| V.2 | Préparation d'une urine artificielle | 278 |
| V.3 | Protocole opératoire de l'adsorption en mode statique | 278 |
| V.3.1 | Mode statique | 278 |
| V.3.2 | Mode dynamique | 279 |
| V.4 | Protocoles de désorption | 279 |
| V.4.1 | Méthode 1 : Désorption mode statique | 279 |
| V.4.2 | Méthode 2 : Désorption en mode dynamique | 280 |
| V.4.2.1 | <i>Mode par passages successifs</i> | 280 |
| V.4.2.2 | <i>Mode par passages successif avec un temps de latence entre chaque passage</i> | 280 |
| V.4.2.3 | <i>Protocole de désorption par digestion thermique</i> | 280 |
| V.5 | Techniques analytiques utilisées | 281 |
| | <u>Conclusion générale et perspectives</u> | 285 |
| | <u>Annexes</u> | 291 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La détection et la quantification des Eléments Traces Métalliques (ETM) dans les fluides biologiques constituent un besoin toujours actuel pour appréhender leurs effets potentiels sur la santé. Ceci explique les nombreux efforts dirigés vers l'élaboration de méthodes permettant l'évaluation des risques liés d'une part à l'exposition professionnelle et d'autre part à notre environnement.^{1, 2} Le travail envisagé ici s'inscrit dans le cadre d'un partenariat avec l'Institut National de la Recherche et la Sécurité (INRS) qui s'intitule "Nouveaux outils de surveillance biologique" et qui est destiné à favoriser la pratique de la surveillance biologique pour la prévention des risques professionnels. Actuellement, un dispositif de recueil d'urine est opérationnel pour certains métabolites de composés organiques³ et mis à la disposition des médecins du travail, afin d'apprécier le degré d'imprégnation de sujets exposés à des substances toxiques. L'objectif de la thèse est de développer un système permettant d'étendre son application à certains métaux présents dans l'urine.

Le **sujet** de thèse consiste en la recherche d'un support d'adsorption (et de préconcentration) de divers métaux (en priorité Co et Ni), impliquant sa synthèse, sa caractérisation physico-chimique, son évaluation analytique, et son application à la matrice urinaire. La toxicité, l'existence de valeurs guides et l'actualité des recherches ont constitué les critères du choix de ces métaux, cooptés par un comité de pilotage du projet à l'INRS. Dans une première approche, comme pour les substances organiques, le support est destiné à s'affranchir du transport de la phase liquide (l'urine) pour des raisons d'ordre pratique telles que : le conditionnement, le stockage et le factage. L'objectif est de limiter au strict minimum la manipulation et le traitement de l'échantillon entre le recueil et l'analyse et de pouvoir disposer d'un support commun et polyvalent.

Les objectifs poursuivis se résument comme suit:

La synthèse et la caractérisation d'adsorbants capables de concentrer efficacement les métaux sélectionnés (grande capacité, vitesse de piégeage élevée, sélectivité importante, ...).

Le développement d'une méthode d'analyse 'en routine' pour les études d'accumulation des espèces métalliques Co et Ni sur les adsorbants en solution diluée.

L'évaluation et l'optimisation des processus de piégeage avec la prise en compte de divers paramètres expérimentaux (pH, complexité de la matrice, interférences), à la fois en réacteur fermé (particules en suspension) et sous forme de cartouches contenant l'adsorbat (au travers de laquelle l'échantillon urinaire sera percolé).

Le travail principal réside dans le choix judicieux du support et du principe d'accumulation. Outre la simple rétention, le support devra être à même de réaliser la concentration éventuelle de ces éléments métalliques car certains d'entre eux ne sont présents dans l'urine qu'à l'état de trace. Si la littérature est relativement riche en exemples d'extraction et de préconcentration sur des phases solides d'espèces métalliques provenant de solutions,^{4,5,6} il existe peu d'exemples traitant des ions Co^{II} et Ni^{II} extraits de matrice urinaire.⁷ Selon l'état des connaissances actuelles, les supports qui nous paraissent les plus appropriés et que nous nous proposons de synthétiser sont des matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice. En effet, ils couplent à la fois les propriétés mécaniques d'une charpente inorganique rigide et les propriétés de complexation de la partie organique (modulable selon l'organosilane choisi). De plus, notre équipe de Chimie et Electrochimie Analytiques dirigée par Alain Walcarius au LCPME possède une certaine expérience sur la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides⁸ et une bonne connaissance de leur réactivité vis-à-vis des métaux lourds en milieu aqueux⁹ ce qui a notamment conduit à des applications en tant que capteur électrochimique.¹⁰

Une analyse de la littérature, nous a amené à sélectionner le groupement dithiocarbamate pour ses propriétés de complexation vis-à-vis d'un grand nombre de cations métalliques dont les analytes cibles dans le cadre de ce travail.¹¹ Suite à la thèse de S. Goubert-Renaudin au sein de notre équipe, nous savons qu'il est préférable d'avoir recours à un agent de greffage de synthèse (un siloxydithiocarbamate¹²) plutôt qu'à la procédure de la fonctionnalisation en deux étapes (silice aminée + CS_2) qui souffre d'une conversion incomplète des groupements amine en dithiocarbamate.

Ainsi notre travail de thèse s'est orienté sur ces nouveaux matériaux siliciques portant des fonctions dithiocarbamate obtenus en une seule étape. Après leur synthèse et leur caractérisation physico-chimique, il était nécessaire d'étudier leur comportement en solution aqueuse tant au niveau de la réactivité de la fonction organique que de la stabilité chimique de l'adsorbant en vue de son application à l'extraction des analytes cibles. Plusieurs paramètres expérimentaux ont été considérés de manière à atteindre des processus d'immobilisation

quantitatif et une efficacité de l'étape de désorption. Un intérêt a également été porté à l'analyse cinétique des phénomènes compte tenu de l'application visée (accumulation quantitative des analytes après une simple percolation au travers de la cartouche, impliquant des échanges de matière très rapide à cause des temps de contact entre la solution et le matériau assez courts).

En ce qui concerne les moyens analytiques nécessaires aux dosages de ces éléments et à la réalisation de l'étude, le laboratoire INRS impliqué dispose de diverses techniques analytiques dont la chromatographie liquide haute performance. Cette technique séparative simple, pratique et souple dans la mise en œuvre, a été adaptée à l'étude qui nous intéresse. Elle offre ainsi une certaine "réactivité" en permettant l'interprétation puis la modification rapide des divers paramètres d'adsorption – désorption du support étudié en fonction des résultats. Par ailleurs, outre l'aspect séparatif, cette technique permet la purification et la concentration en ligne des substances d'intérêts. Selon les circonstances et les difficultés rencontrées, des techniques éprouvées pourront être utilisées pour les analyses (par exemple l'ICP-AES ou MS).

Le manuscrit de thèse s'organise en cinq chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique dans laquelle nous avons décrit les différents types de matériaux à base de silice, leur obtention ainsi que leur réactivité. Ensuite les différents modes de fonctionnalisation ont été précisés ; ils impliquent principalement deux voies différentes : la formation d'hybrides en une étape par réaction de cocondensation entre un alkoxy silane et un organoalkoxy silane ou le greffage post-synthèse par réaction de silylation. Les problèmes liés à la stabilité chimique de ces matériaux en solution aqueuse en particulier ceux portant des fonctions amines sont discutés. Leurs applications dans le domaine de la complexation des Eléments Traces Métalliques (ETM) ont été résumées. Enfin une description de la fonction dithiocarbamate, choisie comme agent séquestrant dans cette thèse a été réalisée (mode d'obtention, propriété de complexation, réactivité).

Le chapitre deux est consacré au développement de la méthode analytique utilisée en routine pour la détection et le dosage des ETM cobalt et nickel (en vue de l'analyse des propriétés d'adsorption et de désorption des solides considérés). Deux approches y sont décrites. Dans un premier temps la méthode analytique s'appuie sur l'utilisation d'un agent de complexation de type dithiocarbamate et sur la technique de préconcentration en ligne. Dans un second temps une nouvelle approche originale via l'utilisation d'un complexant chromophore de la famille des diazoïques et de la technique de commutation de colonne a été

développée au laboratoire de manière à contourner les étapes fastidieuses de préconcentration et de préparation de l'échantillon avant analyse.

Le chapitre trois a été consacré aux différents matériaux utilisés lors de la thèse ainsi qu'à leur caractérisation physico-chimique par diverses techniques. Dans un premier temps, nous avons décrit le greffage des matériaux siliciques par des organosilanes possédant des fonctions dithiocarbamate obtenus selon deux modes de préparation soit en une étape via de nouveaux précurseurs siloxydithiocarbamates, soit en deux étapes en passant par une silice aminée intermédiaire ($\text{Si-NH}_2 + \text{CS}_2$). (A titre de comparaison nous avons également réalisé le greffage d'organosilanes aminés (mono, bis et tri-aminés)). Toutes ces silices modifiées ont été caractérisées par analyse élémentaire et adsorption / désorption d'azote confirmant ainsi la présence des greffons. D'autres techniques spectroscopiques (IR et Raman) ont attesté de la présence des diverses fonctions greffées dont les dithiocarbamates. Après l'obtention de ces matériaux et leur caractérisation, une étude du comportement en solution de ces nouveaux adsorbants dithiocarbamates préparés en une seule étape ainsi que leur stabilité ont été décrites. Ceci a notamment concerné la réactivité acide-base et le relargage de silicium en solution en fonction du pH.

La quatrième partie concerne l'étude de fixation du cobalt et du nickel sur les supports dithiocarbamate en solution diluée. Dans un premier temps, des études d'adsorption et de désorption en mode statique (particules en suspension) ont été réalisées de manière à pouvoir déterminer les conditions expérimentales conduisant à une immobilisation quantitative des analytes d'intérêts. Dans un second temps, les processus d'adsorption et de désorption ont été adaptés à un mode dynamique où la préconcentration des analytes ainsi que le système de recueil « cartouche » ont été explorés. Enfin des essais préliminaires d'analyse de la matrice urinaire ont été réalisés.

Les différentes techniques utilisées dans ce travail sont décrites dans un dernier chapitre. Elles concernent à la fois des méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation du solide seul, du solide après contact avec une solution et du solide en solution. D'autres ont également été utilisées pour l'analyse des espèces métalliques. Les divers protocoles de préparation des adsorbants ainsi que ceux des études en solution y sont présentés.

Enfin pour terminer, suite aux différents résultats obtenus une conclusion générale et les perspectives ont été exposées.

-
- ¹ P. Apostoli, **Elements in environmental and occupational medicine**, *J. Chromatogr. B*, **2002**, 778(1-2), 63.
- ² P. Simon, H. Kivistö, S. Valkonen, A. Hirvonen, 10th International Congress of Toxicology, (July 2004) Tampere-Finlande
- ³ P. Simon, F. André, P. Delsaut, H. Kivistö, C. Gendre, N. Fabre, M. Lafontaine, M. Laroche, T. Nicot, I. Park, T. Reiser, P. Salignac, A. Stines, « **Surveillance biologique : vers un nouveau dispositif de recueil** », *Documents pour le médecin du travail*, **2003**, 93, 35.
- ⁴ R.A. Nickson, S.J. Hill, P.J. Worsfold, **Solid phase techniques for the preconcentration of trace metals from natural waters**, *Anal. Proceedings*, **1995**, 32(9), 387.
- ⁵ R.K. Sharma, **Solid-phase extraction of trace metal ions using low-melting extractants**, *Microchem. J.*, **1995**, 51(3), 289.
- ⁶ I.T. Urasa, S.F. Macha, W. El-Maaty W, **Application of solid-phase extraction in metal speciation**, *J. Chromatogr. Sci.*, **1997**, 35(11), 519.
- ⁷ A.K. Das, R. Chakraborty, M.L. Cervera, M. De la Guardia, **Metal speciation in biological fluids - a review**, *Mikrochim. Acta*, **1996**, 122(3-4), 209.
- ⁸ M. Etienne, B. Lebeau, A. Walcarius, **Organically-modified mesoporous silica spheres with MCM-41 architecture**, *New J. Chem.*, 2002, 26(4), 384.
- ⁹ A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacôte, **Uptake of inorganic HgII by organically modified silicates: influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes**, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 508(1), 87.
- ¹⁰ A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau, **Grafted silicas in electroanalysis: Amorphous versus ordered mesoporous materials**, *Electroanalysis*, **2003**, 15(5-6), 414.
- ¹¹ E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken, **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface**, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier Science, B.V. Amsterdam, **1995**, 93, 572.
- ¹² S. Goubert-Renaudin, R. Schneider, A. Walcarius, **Synthesis of new dithiocarbamate-based organosilanes for grafting on silica**, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48(12), 2113.

Chapitre I

Rappels

Bibliographiques

CHAPITRE I :

Rappels bibliographiques

I Introduction :

La fonctionnalisation d'un solide consiste à former un lien fort ou faible entre celui-ci et des molécules afin de modifier ses propriétés chimiques et / ou physiques. Il existe différents supports de fonctionnalisation tels que les oxydes métalliques l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de fer¹ ou encore l'oxyde de silicium qui est le plus utilisé.

La silice (dioxyde de silicium) présente l'avantage d'être inerte chimiquement et thermiquement (sauf dans le cas de pH ou de température élevés). Sa charpente rigide lui confère une bonne tenue mécanique et son coût est souvent peu onéreux. De nombreuses silices commerciales avec des caractéristiques variées (taille de pore, le diamètre des particules...) sont disponibles.

La surface des matériaux siliciques est constituée de ponts siloxane ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) et de groupements silanol ($\equiv\text{Si-OH}$). La réaction de condensation entre deux fonctions hydroxyles est relativement facile, par conséquent, les molécules organiques utilisées pour modifier la surface de silice sont généralement des organosilanes. Nous nous focaliserons sur ceux susceptibles d'interagir avec les espèces métalliques et plus particulièrement les dithiocarbamates.

Afin de mieux comprendre les interactions possibles de la silice avec des organosilanes une étude bibliographique a été réalisée sur les connaissances actuelles de ces matériaux avec d'une part les différents types de silice et leurs propriétés de surface, d'autre part les méthodes d'obtention et les propriétés induites par ces hybrides inorganiques-organiques. Puis une description succincte sur les applications possibles de ces matériaux y sera présentée. Un dernier paragraphe sera consacré aux fonctions dithiocarbamates et à leurs utilisations sur des matériaux et dans le domaine chromatographique.

II Les silices :

La silice est un ensemble de solides minéraux (Quartz α,β ; Tridymite, ...) de formule brute SiO_2 , constitué de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés par les sommets (figure 1). Elle existe sous deux formes : naturelle ou synthétique. Selon la régularité de son assemblage, elle peut être cristalline (quartz, tridymite, cristobalite) ou amorphe. C'est un matériau présent à l'état naturel dans les minéraux (exemple : quartz-sable) et dans les plantes (exemple : Bambou). Elle existe sous différentes formes, caractérisée par sa charpente silicique et ses propriétés chimiques de surface. Cette grande diversité de matériaux siliciques permet de faire un choix sur le solide en fonction de ses propriétés pour une application sélectionnée. Cependant pour son usage industriel, la silice a une origine synthétique et très souvent amorphe.

II.1 Les silices naturelles :

Les silices naturelles peuvent être sous formes cristallines telles que le quartz, la cristobalite ou la tridymite. Les silices cristallines présentent des arrangements différents selon la température et la pression. Le quartz (α et β) est la forme cristalline stable en dessous de 870°C , la tridymite est thermodynamiquement stable entre 870 et 1470°C et la cristobalite entre 1470 et 1713°C et d'après Fenner². Au dessus de cette température du verre de silice amorphe est obtenu. La diversité de ces silices provient des différentes architectures à base de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ (figure 1).

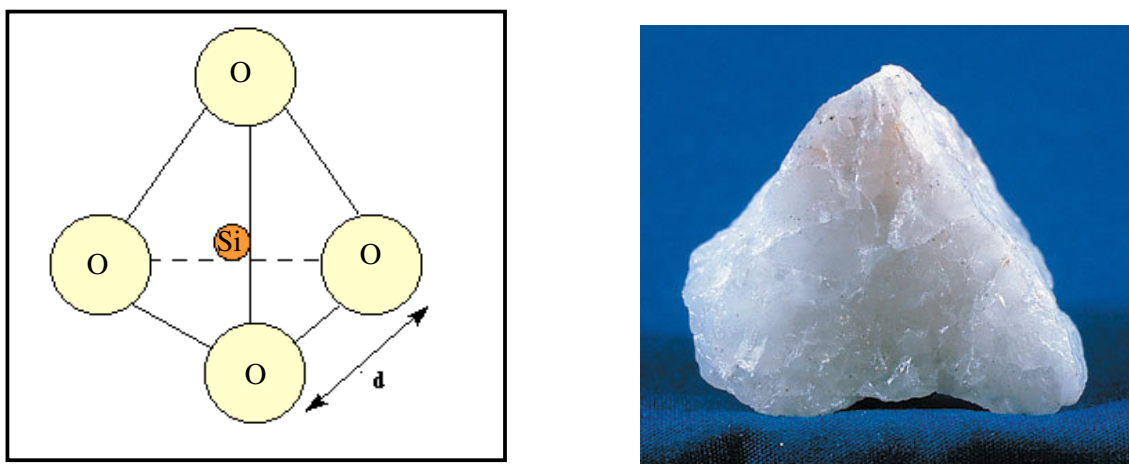


Figure 1 : Forme tétraédrique $[\text{SiO}_4]$ (à gauche), forme cristalline de la silice Quartz (à droite)

Les silices amorphes sont constituées par un enchaînement aléatoire des unités tétraédriques [SiO₄]. Elles sont présentes sous formes naturelles (silices colloïdales hydratées, d'opales ou de verre de silice).

Certains organismes vivants utilisent la silice comme protection. C'est le cas des diatomées, algues unicellulaires de taille macroscopique (100 nm), qui construisent des carapaces de silice composées d'un grand nombre de trous réguliers. Ce système silicique leur permet de se protéger (figure 2) des agressions extérieures tout en conservant des échanges avec leur environnement naturel. La silice qui la compose est faiblement cristallisée (semblable au verre).

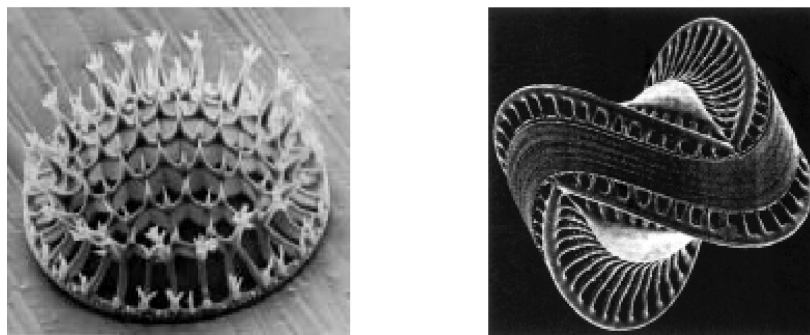
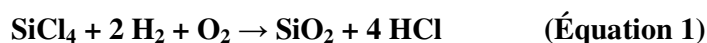


Figure 2 : Différentes sortes de diatomées composées d'une structure externe siliceuse enveloppant la cellule.

II.2 Les silices de synthèse :

Nombreuses sont les silices amorphes de synthèse,³ dont les propriétés sont liées au procédé de fabrication. Ces différentes méthodes de synthèse permettent de maîtriser les propriétés physico-chimiques de la silice en vue de l'application recherchée. Parmi les diverses applications, on peut citer leur utilisation en tant qu'adsorbant dans la rétention de polluants,^{4,5} de métaux lourds,⁶ dans le traitement des eaux,^{7,8,9} pour les phases stationnaires de chromatographie,^{10,11} supports catalytiques^{3,12} ou capteurs^{13,14} On différencie d'une part les synthèses en phase vapeur qui donnent des silices pyrogéniques (obtenues par décomposition à température élevée d'un précurseur en phase vapeur ou liquide), et d'autre part celles qui résultent de synthèses par voie liquide comme les silices de type aérogel (obtenues par évaporation au-delà de la température critique du liquide constituant le gel de silice), les cryogels (obtenus par sublimation du liquide du gel de silice), les xérogels (obtenus par évaporation en dessous de la température critique), et les silices précipitées à partir des solutions de silicate de sodium¹⁵

Les **silices d'hydropyrogénéation**, très pures, sont fabriquées à hautes températures (1000 à 1100°C) à partir d'un halogénure de silicium (SiX_4 avec $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$). Cette synthèse est réalisée dans un arc, un plasma ou plus communément une flamme. La réaction consiste à une dégradation thermique du tétrahalogénure de silicium en présence de dihydrogène et de dioxygène permettant d'obtenir l'oxyde de silicium (Équation 1) :



Les **silices synthétisées par voie sol-gel** sont les plus étudiées.¹⁶ L'une des voies de synthèse consiste en l'hydrolyse puis la condensation d'un alcoxysilane $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement éthyle ou méthyle en présence d'une catalyse acide ou basique. Des suspensions aqueuses stables de particules (sols de silice) sont obtenues. Des gels de silice sont ensuite formés avec une surface spécifique élevée (de 300 à 1000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). (Équation 2) :



Les **silices de précipitation** sont obtenues par acidification d'une solution de silicate de sodium. Cette méthode conduit, sous contrôle du pH, aux gels de silice et aux silices de précipitation. Les propriétés des gels de précipitation sont très proches des gels obtenus par l'hydrolyse et la condensation d'un alcoxysilane (Équation 3) :



Ces silices sont caractérisées par une grande porosité et sont les plus utilisées.

Ce sont ces silices synthétiques de précipitation qui constitueront le support de notre étude. Ces silices sont souvent présentées comme des gels de silice (figure 3.A).

II.3 Matériaux siliciques obtenus par le procédé sol-gel :

Les deux modes de préparation par précipitation et par voie sol-gel sont les plus étudiés. Ils sont souvent regroupés sous le terme de « procédé sol-gel » qui consiste à hydrolyser puis à condenser un alkoxyde métallique ou un sel inorganique. Ce procédé sera détaillé dans le paragraphe IV.2.2.

Un type particulier de silice amorphe a été découvert en 1968 par Stöber, Fink et Bohn.¹⁷ Ces matériaux appelés silices de Stöber sont obtenus à partir de l'hydrolyse et la condensation de tétraéthoxysilane (TEOS) en milieu hydroalcoolique ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) en présence de solution d'ammoniaque (NH_3) comme catalyseur de réaction.

Cette synthèse contrôlée permet l'obtention de billes de silice sphérique, présentant une distribution de taille monodisperse. (Figure 3 B).

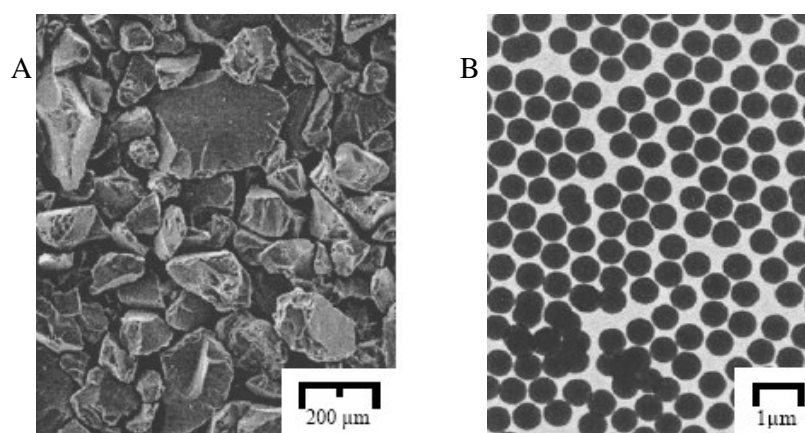


Figure 3 : Photographies par microscopie électronique à balayage (MEB) d'une silice amorphe Merck Kieselgel 40 (A) par microscopie électronique à transmission (MET) d'une silice dite de Stöber (B).¹⁸

II.3.1 Les silices mésoporeuses organisées de synthèse :

C'est dans les années 90, qu'apparaît la notion de silice mésoporeuse organisée de synthèse, initiée par des chercheurs en 1992 des laboratoires Mobil en réalisant des structures organisées en trois dimensions.^{19,20} Le procédé sol-gel est utilisé en présence de tensioactif.

D'après la nomenclature de l'IUPAC, la notion de porosité obtenue en fonction de la taille d'ouverture des pores permet de classer les matériaux en 4 catégories. Un matériau est mésoporeux s'il présente un diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm. Lorsque le diamètre poreux est inférieur à 2 nm, le solide est dit microporeux, lorsqu'il est compris entre 50 et 7500 nm il est alors macroporeux et supérieur à 7500 nm il est mégaporeux.

Les chercheurs de la Mobil Oil Company sont à l'origine de la synthèse des premières silices mésoporeuses organisées dénotées MCM (Mobil Composition of Matter), constituant une nouvelle famille de matériaux mésoporeux inorganiques, appelée M41S.¹⁹ Pour ce faire, Kresge et coll. ont tiré avantage de l'auto-assemblage de molécules aux propriétés tensioactives pour générer une mésoporosité régulière lors de la formation de la silice.¹⁹ Les matériaux finaux obtenus après extraction du tensioactif sont amorphes mais présentent une organisation à longue distance (figure 4).

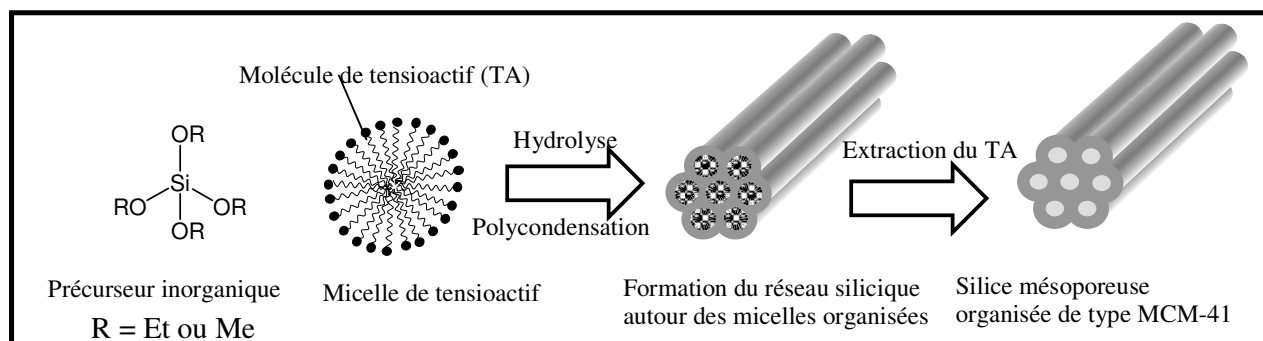


Figure 4 : Schématisation de la synthèse de matériaux de type MCM-41 proposé par Kresge et coll.¹⁹

A l'heure actuelle on parle d'un assemblage « coopératif » entre les micelles de tensioactif et le précurseur silicique utilisé pour expliquer le mécanisme de formation de ces solides organisés²¹.

Dans la famille M41S, on distingue quatre types de matériaux siliciques : la silice MCM-41 présentant un assemblage hexagonal de pores cylindriques unidimensionnels,¹⁹ la MCM-48, tridimensionnelle, de structure cubique,^{19, 22} la silice MCM-50 de structure lamellaire dans laquelle les empilements de silice sont séparés par des bicouches de tensioactifs,²³ et la silice à structure vermiculaire (non représentée ici) qui est constituée d'un enchevêtrement tridimensionnel de pores tubulaires interconnectés entre eux, mais sans réelle organisation spatiale. Ces différentes structures sont illustrées par la figure 5.

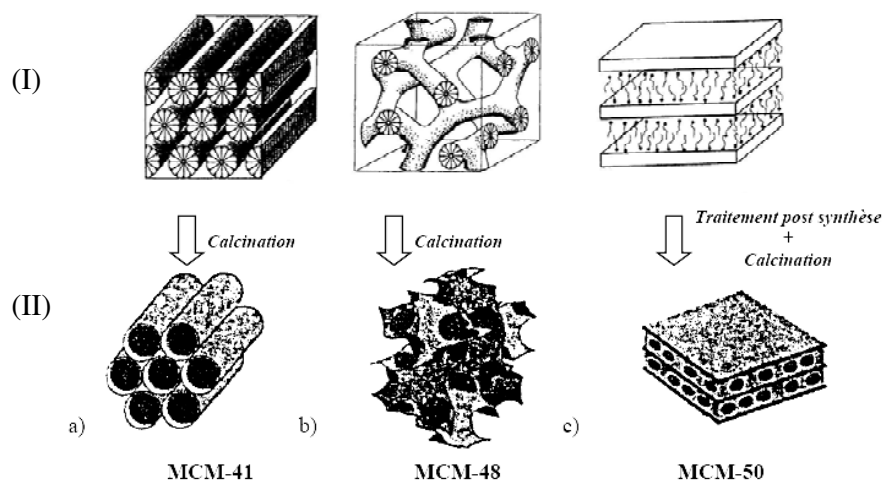


Figure 5 : Représentation de trois types de structures de silices mésoporeuses organisées : (I) avant extraction du tensioactif et (II) après extraction du tensioactif par calcination. a) cas d'un arrangement de type hexagonal : type MCM-41, b) arrangement de type cubique : type MCM-48 et c) arrangement lamellaire : type MCM-45.²⁴

Ces matériaux présentent par leur structure de très grandes aires spécifiques pouvant aller au-delà de $1000\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.²¹ De plus, ces matériaux possèdent une très grande surface active car leur structure organisée permet une grande accessibilité aux sites silanol. Cela est dû à une organisation régulière de la porosité et de la monodispersité des tailles de pores.

Ainsi de nombreuses applications sont envisageables en couvrant des domaines variés tels que la chromatographie, la catalyse ou la séparation solide/liquide,...^{24, 25} Ces matériaux sont l'œuvre de nombreux travaux et d'études analytiques sur leur comportement au sein de notre laboratoire. Il est possible de modifier les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux, souvent peu réactifs sous forme pure, par incorporation de molécules organiques à leur surface. Selon le choix des molécules, on peut alors obtenir des matériaux modifiés avec des propriétés chimiques spécifiques en fonction de l'application souhaitée. Ainsi, on peut contrôler la balance hydrophobe/hydrophile, apporter des propriétés de complexation sélective ou d'échange d'ions sur ces matériaux ce qui permet d'élargir les domaines d'applications (la séparation, la catalyse...). Mais il faut cependant noter que leur coût à l'heure d'aujourd'hui est encore important en comparaison des gels de silice actuellement utilisés.

II.3.2 Les silices monolithiques :

Ces matériaux obtenus par le procédé sol-gel ont été initiés par les travaux de Nakanishi et Soga en 1992. Ces monolithiques sont des structures continues contenant des pores interconnectés. La spécificité de ce matériau est qu'il possède à la fois un réseau macroporeux (structure) et un réseau mésoporeux (surface spécifique). On parle de distribution bimodale avec une formation et un contrôle indépendant des macros et micropores.

La taille des mésopores peut être ajustée en changeant le pH, la température et le temps de réaction.²⁶ La figure 6 ci-dessous illustre une silice monolithique.

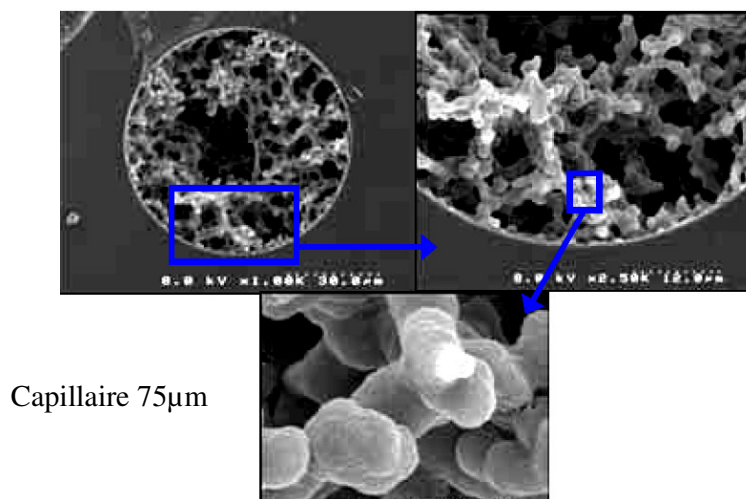


Figure 6 : Aspect des monolithes de silice (photographies MEB)²⁷

Les applications visées sont la séparation d'analytes en chromatographie liquide car le réseau macroporeux apporte une perméabilité élevée et la mésoporosité de surface une faible résistance au transfert de masse. La fonctionnalisation de ces matériaux permettra d'élargir le domaine analytique. Ces monolithes font l'objet d'applications pour la nano chromatographie liquide (nanoLC).

III Surface des silices :

La surface des silices (SiO_2) est constituée de deux formes de silicium : les ponts de siloxane $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ et les groupements silanol $\equiv\text{Si-OH}$. Ces derniers pourront interagir par liaisons faibles ou covalente (greffage) avec des composés possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. Dans des conditions particulières, les ponts de siloxanes peuvent être activés, ce qui leur confère alors une certaine réactivité.

En contact avec l'atmosphère ambiante, la surface de la silice est susceptible de se recouvrir de plusieurs couches de molécules d'eau. En effet, d'après Tripp et Hair,²⁸ la quantité adsorbée est comprise entre de 2,5 à 4 molécules d'eau par nm^2 . Mais cette valeur est aléatoire et est fonction du type de silice étudié, d'un prétraitement thermique éventuel et de l'état d'hydroxylation de la surface. Ces molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène et constituent un réseau sur la surface de la silice. La déshydratation de la surface a lieu à partir de 120°C pour les molécules faiblement liées, 200°C pour les couches en interaction forte. Au-delà de 450°C , les groupements silanol se condensent pour former des liaisons siloxane en libérant une molécule d'eau : c'est la déhydroxylation. Cependant cette condensation est lente. En effet, il faut atteindre des températures proches de 1200°C pour que leur disparition soit totale d'après Zhuravlev.²⁹

III.1 Les groupements chimiques présents en surface :

L'étude de la surface de la silice consiste à déterminer la nature et la répartition des fonctions silanols, ainsi que l'eau physisorbée sur la surface. Pour une silice donnée, le nombre maximum de silanols superficiels dépendra du nombre d'atomes de silicium par unité de surface et du nombre de groupements hydroxyle susceptibles d'être portés par un atome de silicium.

III.1.1 Les groupements siloxanes :

Les groupements **siloxanes** sont des ponts $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, résultant de la condensation de deux silanols voisins. Ils sont hydrophobes et peu réactifs. Leur formation se fait à haute température lors de la déshydratation de la silice (figure 7).

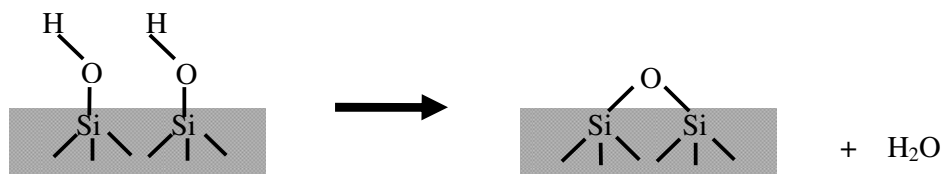


Figure 7: Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanols.³⁰

Ces groupements siloxane peuvent intervenir dans la rétention de molécules non polaires mais les quantités retenues sont trop faibles pour pouvoir envisager des applications telles que les phases stationnaires, d'où l'intérêt de greffer des chaînes alkyles pour accroître la rétention de molécules apolaires.

III.1.2 Les groupements silanol :

On distingue trois types de groupements silanol de surface qui possèdent des réactivités différentes.^{3,29}

La Figure 8 illustre les différents types de silanols que l'on peut rencontrer. C'est le nombre et la nature de ces groupements qui conditionnent la réactivité de la silice.

Les groupements silanol isolés ou libres où l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface. [A]

Les groupements silanol vicinaux ou pontants où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes sont suffisamment proches pour interagir par liaison hydrogène. [B, C, E]

Les groupements silanol géminés, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium, sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont cependant minoritaires. [D]

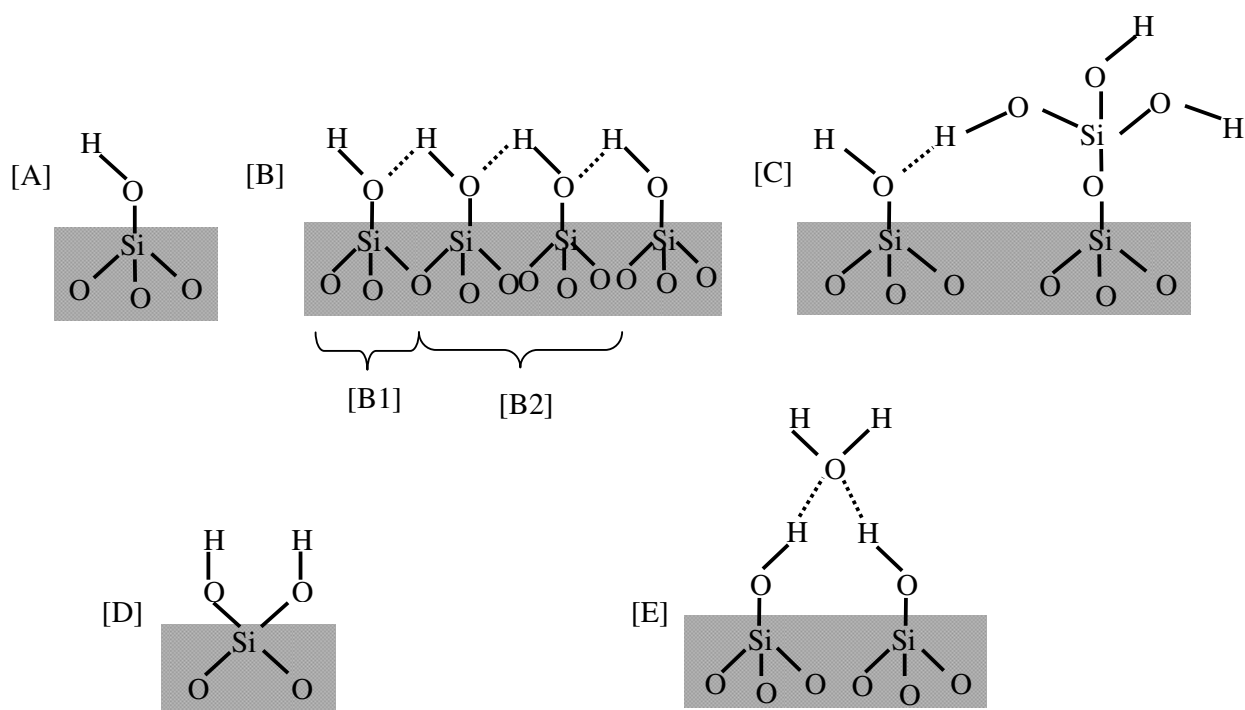


Figure 8 : Schématisation des principaux types de groupements silanols : [A] silanol libre ; [B] silanols vicinaux ou pontants avec B1 silanol terminal et B2 silanols associés avec des liaisons hydrogène ; [C] autres types de silanol terminal : silanol terminal triple ; [D] silanols géminés ; [E] interaction d'une molécule d'eau avec des silanols : eau physisorbée.

D'après les données de la littérature, les groupements silanol isolés sont les plus réactifs^{31,32,33}. Ces groupements libres peuvent intervenir dans l'adsorption de molécules aminées³³ ou d'espèces métalliques tel que le mercure.^{34,35}

La densité de distribution des sites actifs est très variable en fonction du type de silice et de son mode de préparation. La température, le degré d'hydratation ont aussi un rôle important. D'où l'intérêt de la caractérisation de ces matériaux.

III.2 Identification des groupements silanols :

Afin de caractériser la surface de la silice, deux techniques spectroscopiques sont principalement étudiées : La spectroscopie infrarouge^{36,37,38,39,40,41} a mis en évidence l'existence des silanols libres ou géminés et la RMN à l'état solide^{42,43,44,45} a permis d'identifier les silanols géminés ainsi que les silanols libres et vicinaux. En spectroscopie RMN ²⁹Si, les différents atomes de silicium de la silice sont désignés par la terminologie Qⁿ, où n représente le nombre d'oxygènes pontant liés à l'atome central de silicium.⁴⁶ La figure 9 ci-dessous décrit les différents Q pour chaque groupement.

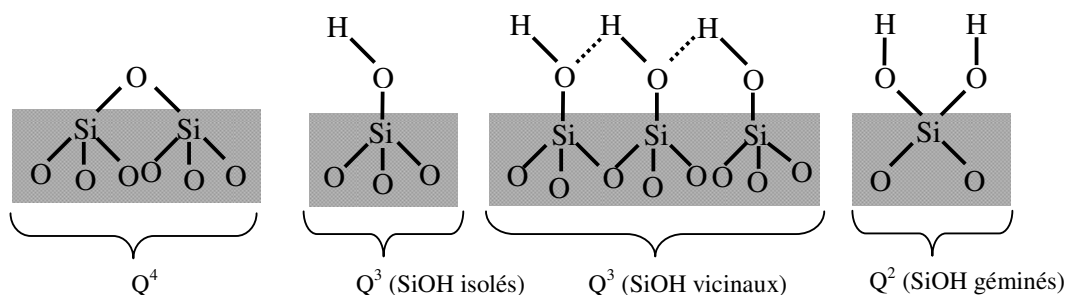


Figure 9 : Terminologie Q en RMN des différents groupements de surface de la silice.

La spectroscopie infrarouge fournit de nombreuses informations sur la surface de la silice. La région $3660 - 3750 \text{ cm}^{-1}$ est la plus souvent étudiée car elle contient les vibrations d'élongation des silanols. Celles-ci sont différentes, selon la nature du site (isolé, géminé) et selon leur environnement,^{47,48}. Notamment la présence de liaisons hydrogène entre silanols voisins implique deux types de groupes hydroxyle :

✓ ceux capables de former une liaison hydrogène (H) supplémentaire (terminaux $\approx 3720 \text{ cm}^{-1}$ ou géminés sans interaction par liaison H $\approx 3747 \text{ cm}^{-1}$). Les silanols libres ont une bande d'absorption à 3739 cm^{-1} ⁴¹

✓ ceux impliqués dans au moins une liaison H avec une large bande d'absorption vers 3660 cm^{-1} . Un silanol donneur de proton dans une liaison hydrogène voit sa distance moyenne d(O-H) augmenter et son nombre d'onde (νOH) diminuer. Grâce à l'effet coopératif, les hydroxyles à la fois donneurs et accepteurs de protons ont un nombre d'onde νOH encore inférieur.

En dessous de 1200 cm^{-1} , on retrouve les différentes vibrations correspondant aux ponts siloxanes.

Le tableau 1 ci-dessous récapitule les données de la littérature concernant les déplacements chimiques en RMN du silicium^{47,48,49} ainsi que les bandes vibrationnelles caractéristiques des différents types de silanols^{36,37} et des ponts siloxanes.^{38,39,40}

Tableau 1 : Données caractéristiques de RMN ^{29}Si du solide et de l'IR de différents sites présents à la surface de la silice.

| Spectroscopies | Silanols | | | Siloxanes |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | Géminés | Isolés | Vicinaux | |
| RMN ^{29}Si (en ppm) | $Q^2 \approx -90$ | $Q^3 \approx -100$ | $Q^3 \approx -100$ | $Q^4 \approx -110$ |
| Moyen IR (en cm^{-1}) | $\nu_{\text{OH}} \approx 3747$ (sans liaison H) $\nu_{\text{OH}} \approx 3740$ (une liaison H) | $\nu_{\text{OH}} \approx 3747$ | $\nu_{\text{OH}} \approx 3660$ $\nu_{\text{OH}} \approx 3720$ (terminaux) | $\delta_{\text{Si-O-Si}} \approx 470$ $\nu_{\text{Si-O-Si}} \approx 810$ $\nu_{\text{Si-O-Si}} \approx 1110$ $\nu_{\text{Si-O-Si}} \approx 1050 - 1085$ |

On peut remarquer que la spectroscopie infrarouge permet de différencier les silanols isolés et vicinaux alors que la spectroscopie RMN ne le permet pas. Toutefois ces résultats ne doivent pas être considérés comme définitifs et exhaustifs car la différenciation en IR des silanols libres et géminés n'est pas acquise, de même que la distinction entre silanols de surface « internes » (c'est-à-dire qui ne s'échangent pas en SiOD en présence d'eau lourde car ils sont confinés) et « externes ». En particulier, dans la zone de $3690 - 3750 \text{ cm}^{-1}$, l'interprétation des spectres n'est pas complète, et la situation se complique encore du fait des interactions entre les silanols et les molécules d'eau adsorbées : Il y a alors superposition des absorptions caractéristiques, d'où l'intérêt de travailler sous vide pour éliminer le maximum de traces d'eau. Ces différentes bandes IR peuvent être influencées par l'environnement du matériau.

Cependant l'IR nous apporte des informations importantes lors d'interactions avec des molécules organiques.

III.3 Réactivité de la silice :

III.3.1 Réactivité globale :

La silice est un matériau capable d'interagir en solution, il est donc nécessaire de connaître son comportement dans ce milieu, certes l'analyse chimique des groupements superficiels de surface (les silanols) permet de décrire le matériau mais la mesure de charge de surface (titration ou électrophorèse) et ses caractéristiques acido-basiques apportent une vision globale de son comportement. Cela pourra ainsi orienter son utilisation en fonction de ses caractéristiques.

Les méthodes électrocinétiques rendent compte de l'évolution de la charge de surface en fonction du potentiel. Ce paramètre permet de mieux connaître d'une part les interactions susceptibles d'avoir lieu en présence de molécules^{50,51} et d'autre part la stabilité des particules en solution en fonction du pH, de la force ionique et de la nature de l'électrolyte.^{52,53,54} A partir des mesures de potentiel électrocinétique (potentiel Zéta),⁵⁵ on peut définir le pH de la charge nulle dit PCN. Dans le cas de la silice il est situé autour de 2,5.⁵⁶ Cela signifie que pour des pH inférieurs à 2,5 ; la surface est chargée positivement et la silice devient alors un échangeur d'anions possible.



Au pH supérieur au point de charge nulle, sa charge de surface est négative et ainsi la silice peut devenir un échangeur de cations. Elle permettra donc des interactions avec les métaux lourds.^{57,58,59}



Ce résultat est du au caractère amphotère des groupements silanols.

III.3.2 Réactivité des groupements silanol et caractère acido-basique de la silice :

D'après les diverses informations de la littérature, la réactivité du matériau est influencée par les différents groupements silanols, leur distribution et bien sûr leur accessibilité. Toutes ces informations ont été évoquées en énumérant les méthodes de caractérisation et de quantification des groupements silanols. La plupart des données s'accordent sur le fait que les silanols les plus réactifs sont les silanols libres.^{31,32,33} Il a été démontré que ces silanols isolés interviennent dans la plupart des adsorptions de molécules possédant des fonctions amines³³ alors que les molécules d'eau sont susceptibles d'interagir avec les groupements reliés par des liaisons hydrogène.

La réactivité des groupements silanol est due à leur caractère amphotère, mais les données connues montrent que le couple $\equiv\text{SiOH}_2^+ / \equiv\text{SiOH}$ n'intervient quasiment pas en milieu aqueux du fait de la valeur de son pKa égale à -2 (Equation 4).

Par contre, la valeur du pKa du couple $\equiv\text{Si-OH} / \equiv\text{SiO}^-$ a été soumise à de nombreux travaux. Schindler et Kamber estiment le pKa intrinsèque à 6,8 en réalisant le titrage de la silice en milieu NaClO_4 0,1M.⁶⁰ Cependant la situation est plus complexe, car la mesure donne une moyenne du pKa de l'ensemble de tous les groupements silanol et ne reflète pas forcément la différence d'acidité des divers silanols présents. Iler reporte des valeurs de pKa

variant de 6,5 à 9,2 concernant les groupements silanols.⁵⁶ Zhdanov⁶¹ donne une estimation du pKa de 7 pour les silanols libres (en utilisant la triéthylamine comme molécule sonde). Ce pKa est proche de 6,8 et en accord, il reste cependant global. Quant aux silanols liés à des liaisons hydrogène, ils sont considérés moins acides. Sonnefeld⁶² démontre à partir des données expérimentales et des calculs théoriques que la valeur du pKa pour ces groupements silanols dépend de différents paramètres (taille des particules, charge de surface, degré de dissociation...). La variation du pKa se fait sur une échelle allant de 6 à 10.

Le pKa des silanols de surface est souvent ramené à $7,0 \pm 0,2$ utilisé comme valeur globale.⁶³ Le Point IsoElectrique (PIE) se situant vers 2,5 ; le pH du milieu va donc modifier l'état de protonation des groupements hydroxyles et la charge de la surface et, par conséquent, influencer sa réactivité.

III.3.3 Stabilité en solution aqueuse :

Le domaine de stabilité de la silice se situe entre pH 2 et 8. L'utilisation de la silice en milieu aqueux est souvent limitée car elle manque de stabilité surtout pour des milieux basiques (pH > 8).

Ce manque de stabilité est lié à sa dissolution dans l'eau impliquant une réaction chimique d'hydratation et de déshydratation catalysée par les ions hydroxydes (OH⁻) présents dans le milieu, illustrée par les deux équations ci-dessous :

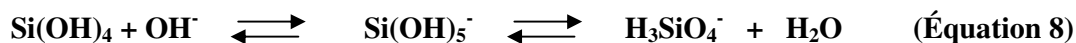


La chimisorption de l'ion hydroxyde (OH⁻) à la surface de la silice entraîne la libération de l'acide monosilicique (nommé aussi acide orthosilicique) Si(OH)₄ (Eq. 6). Un équilibre se crée entre la désorption et la réadsorption du monomère à la surface de la silice. La réaction de dissolution tend vers un équilibre. La présence en solution d'un excès d'acide orthosilicique conduit à la formation possible de molécule colloïdale (Eq. 7). L'électrolyte en présence de cet excès n'influence pas cette étape.

Dans la zone de pH 2 à 8 la libération du monomère monosilicique n'est pas très rapide. Les teneurs mesurées en silicium dissout sont très différentes car elles dépendent du type de silice utilisé et notamment de la surface spécifique du matériau.⁶⁴

Pour un pH > 9, la dissolution de la silice augmente rapidement. Ceci est expliqué par la formation d'ions silicates à partir du monomère Si(OH)₄ (pKa = 9,6),⁵⁶ et elle est d'autant

plus grande que ces silicates peuvent être complexés en solution déplaçant encore plus l'équilibre de l'équation 6 vers la droite ; c'est-à-dire vers la formation de l'acide monosilicique.⁵⁶ La dissolution de la silice est d'autant plus importante qu'elle est catalysée par les ions hydroxydes OH⁻ (Eq. 8).



D'autre part, l'acide orthosilicique se trouve en équilibre avec des acides polysiliciques (Si₂O₃(OH)₄²⁻, Si₃O₅(OH)₅³⁻, Si₄O₈(OH)₄⁴⁻...),^{56,65} ce qui déplace d'autant plus l'équilibre de dissolution, surtout pour des valeurs de pH supérieures à 10.

La diminution de la fraction volumique de l'eau permet de limiter la solubilisation de la silice, par exemple lorsque celle-ci est dispersée en milieu organique.

D'une manière générale, la solubilité de la silice à pH basique dépend de la nature de la silice, de la taille, de la forme, de l'état d'hydratation interne des particules. (Tableau 2)

La présence d'impuretés à la surface de la silice peut intervenir sur les propriétés de cette surface et donc influencer la solubilité du matériau.⁵⁶

Tableau 2 : Solubilité de quelques silices⁵⁶ en équilibre dans l'eau à 25°C.

| Nature de la silice | Solubilité (ppm = mg.L ⁻¹) | Solubilité (mmol.L ⁻¹)* |
|---------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|
| Quartz | 7 | 0,12 |
| Verre | 92 | 1,53 |
| Silice amorphe | 70 à 150 | 1,16 à 2,50 |

* : Avec une masse molaire de SiO₂ égale 60,08 g.mol⁻¹

Malgré sa solubilité en milieu basique, il est possible d'étudier ses propriétés de surface pour des temps courts.^{30,66}

A travers toutes ces données de la littérature, on constate que les silanols (libres et géminés) présents à la surface de la silice peuvent intervenir dans la réactivité de la silice, en particulier en milieux aqueux. Ils peuvent également intervenir dans des réactions de couplages avec des organoalcoxysilanes. Cette chimisorption conduit à la fonctionnalisation de la surface du matériau en lui donnant de nouvelles propriétés de polarité, ou complexantes.⁶⁷

IV Modification chimique de la surface de la silice par des organosilanes :

Les matériaux siliciques, qu'ils soient amorphes ou mésostructurés, présentent une réactivité plus ou moins importante selon la densité des silanols réactifs présents à la surface. Grâce à cette réactivité et au choix du groupement organique que l'on veut lier à la surface de ces silices, on peut coupler les propriétés physiques de la charpente silicique aux propriétés chimiques spécifiques des molécules organiques choisies. Ainsi cette association permet donc d'obtenir des hybrides inorganiques-organiques⁶⁸ possédant une certaine stabilité, rigidité, porosité, et une réactivité spécifique à des applications recherchées.^{69,70}

IV.1 Les modes de fonctionnalisation :

Il existe différentes méthodes pour modifier la surface de la silice par une fonction organique :⁷¹

✓ Encapsulation de la molécule choisie lors de la formation du réseau silicique en utilisant le procédé sol-gel. (pendant la synthèse)

✓ Imprégnation du matériau silicique par des molécules organiques. (post synthèse)

✓ Réaction de cocondensation entre un alkoxysilane et un organoalkoxysilane lors de la synthèse du matériau avec le procédé sol-gel. (pendant la synthèse).

✓ Greffage post-synthèse d'organosilane ou de molécules organiques sur la surface des silices (intervention de la réactivité des fonctions silanols de surface). (post-synthèse)

Dans les deux premiers cas, les molécules organiques interagissent faiblement avec le squelette inorganique, via des liaisons hydrogène ou avec des interactions des micelles de tensioactifs avec la structure silicique. On parle alors d'hybrides de classe I.⁷² Ces matériaux par leurs faibles interactions peuvent facilement perdre leurs groupements organiques fonctionnels.

Concernant les deux autres méthodes, on parle d'hybrides de classe II,⁷² en effet, via la formation de liaisons covalentes on obtient une fixation des molécules organiques beaucoup plus forte.

Par la suite, on se limitera à ce dernier mode de modification chimique et plus particulièrement à la fonctionnalisation de particules avec un organoalkoxysilane. De

nombreux résultats ici font référence à la fonctionnalisation de silices mésoporeuses amorphes et organisées (matériaux possédant une distribution périodique de pores homogènes en taille (2 à 10 nm) et des structures variables (sphériques, cubiques ou cylindriques) avec une surface spécifique élevée (> 1000 m²/g)). Ces diverses données sont le plus souvent transposables ou similaires à celles obtenues lors de la modification de particules ou de silice amorphe.

IV.2 Modification de la surface de la silice :

IV.2.1 Par greffage post-synthèse :

La fonctionnalisation par greffage de diverses molécules organiques a été largement étudiée, depuis de nombreuses années. La formation de ces hybrides organo-minéraux a permis de nombreuses applications telles que la chromatographie ⁷³ ou le traitement de l'échantillon avant analyse (utilisation de système de Préconcentration sur Phase Solide SPE). Dans les années 90, Vansant et coll. ont largement étudié les mécanismes de greffage avec en particulier les aminopropyltriéthoxysilanes (APTES).⁶⁸

L'obtention de ces hybrides organiques-inorganiques à base de silice se fait en deux étapes principales :

✓ La synthèse du squelette silylé via le procédé sol-gel (hydrolyse et condensation d'alcooxysilanes) qui donne selon le mode de synthèse des silices amorphes ou des structures régulières siliciques.

✓ La seconde étape permet la silylation c'est-à-dire la condensation d'un silane réactif portant des fonctions organiques souhaitées sur les groupements silanol présents à la surface des matériaux inorganiques. Le silane peut être un organochlorosilane (ClSiR₃) ou un organoalkoxysilane (R₃SiOR' ou RSi(OR')₃) (utilisés dans ce travail de thèse), ou encore des organoaminosilanes (NH(SiR₃)₂).⁷⁴ Les groupements R les plus souvent utilisés sont des fonctions alkyl (-CH₃, -CH₂-CH₃), mercapto (-SH), cyano (-CN)..., organosilanes commercialement disponibles.

✓ Une troisième étape optionnelle peut avoir lieu dans le cas où une fonctionnalité spécifique est recherchée et dont l'organosilane n'est pas commercialisé. Une deuxième modification chimique est réalisée par exemple sur une silice aminée ou chlorée. On obtient alors diverses fonctions telles que des amides, imines hétérocycles⁷¹ ou des dithiocarbamates via l'intermédiaire d'agents de couplage comme les amines ou les fonctions halogénure (ex : chlorure).⁷⁵

Une structure fonctionnalisée par un groupement R est ainsi obtenue. Cette fonctionnalisation peut être réalisée sur des supports amorphes ou ordonnés.⁷⁶ La figure 10 ci-dessous illustre ce mode de fonctionnalisation à partir d'un système à structure régulière.⁶⁹ les paramètres de greffage seront expliqués dans les paragraphes suivants.

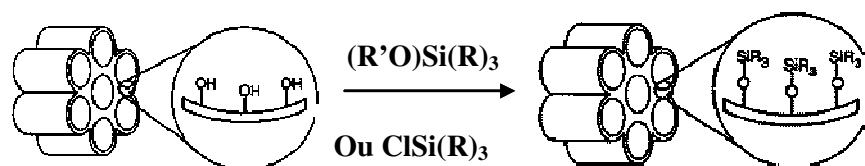


Figure 10: Exemple de fonctionnalisation d'un système silicique à structure ordonnée par greffage post-synthèse de groupements organiques.

IV.2.2 Fonctionnalisation *in situ* par cocondensation :

Il a été largement étudié depuis la fin des années 70 avec Barby,⁷⁷ Iler,⁵⁶ et Unger.⁷⁸ L'ensemble de ces différents travaux est décrit par Brinker et Scherer⁷³ et par Hench et West⁷⁹ où les différentes étapes de ce procédé et les domaines d'applications y sont détaillés. La recherche de ces matériaux à partir de précurseurs alkoxydes a été initiée par les travaux de Yoldas,⁸⁰ Yamane et coll.⁸¹ dans les années 70.

IV.2.2.1 Présentation du procédé sol-gel :

C'est une méthode employée pour la synthèse de silices pures. Elle est basée sur la copolymérisation d'alkoxysilanes, les plus couramment utilisés sont le TetraEthOxySilane (TEOS) ou le TétraméthOxySilane (TMOS) en solution. Cette réaction s'effectue en deux étapes :⁷³

- ✓ Hydrolyse du groupement siloxane de l'alkoxysilane en fonction silanol.
- ✓ Condensation des molécules en un réseau tridimensionnel par formation de liaisons siloxane.

IV.2.2.1.1 Mécanisme d'hydrolyse d'un organoalkoxysilane :

L'hydrolyse est une étape d'initiation ou d'activation conduisant à l'obtention de groupements silanols réactifs. Cette réaction correspond à la substitution nucléophile de type SN_2 d'un ligand OR' par un ligand OH et peut être décrite par un mécanisme en trois étapes qui implique un atome de silicium pentavalent dans l'étape de transition illustrée par la figure 11.

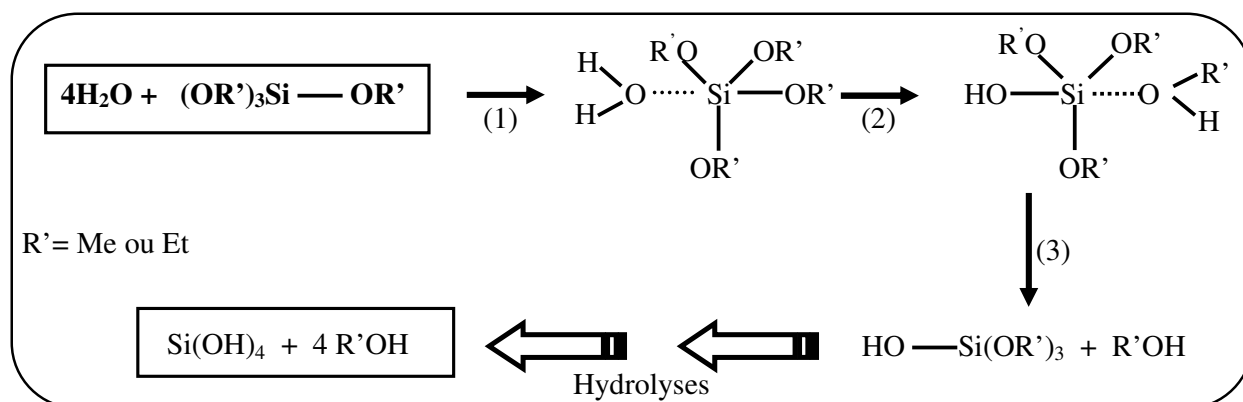


Figure 11 : Mécanisme générale de l'hydrolyse d'un alcoxysilane⁸² avec en (1) une addition nucléophile de la molécule d'eau sur l'atome de silicium, (2) le transfert d'un proton de la molécule d'eau à un groupement alcoxo et (3) l'élimination d'une molécule d'alcool.

La cinétique de la réaction d'hydrolyse est influencée par de nombreux paramètres en intervenant sur le mécanisme de la réaction. Le plus important est la catalyse qui intervient sur la première étape d'induction. Cette hydrolyse peut être catalysée soit par un acide soit par une base.^{73,83,84} Cette étape est minimisée à pH 7 et elle est favorisée en milieu acide. En revanche, en milieu basique, l'hydrolyse est en compétition directe avec la condensation et devient alors une étape limitante.^{85, 86}

IV.2.2.1.2 Mécanisme de condensation d'un alcoxysilane :

Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions silanols formées lors de l'hydrolyse du silane et conduisent à la formation de liaisons siloxane $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$. Deux types de réactions peuvent se produire, illustrées par la figure 12 :

- ✓ Soit une réaction d'oxolation
- ✓ Soit une réaction d'alcoxolation.

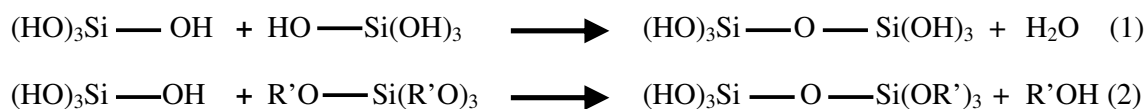


Figure 12 : Réaction oxolation (1) et d'alcoxolation (2)

Il s'agit de réactions de substitutions nucléophiles avec des mécanismes de réaction semblables à ceux de l'hydrolyse (attaque nucléophile puis transfert de proton) et qui s'accompagnent du départ d'une molécule d'eau (oxolation) ou d'alcool (alcoxolation).

De façon analogue aux réactions d'hydrolyse, la condensation est aussi fortement dépendante du pH^{82, 83, 87} avec un minimum autour de pH = 2.⁷³ Ces réactions sont favorisées par catalyse basique ou très acide.

L'hydrolyse et la condensation sont deux réactions compétitives qu'il est difficile de caractériser séparément.⁷³ C'est pourquoi la plupart des travaux de la littérature traitent les deux simultanément. Les silanes sont moins réactifs vis-à-vis de l'eau que ne le sont les alkoxydes constitués d'autres métaux.⁸⁸ Les temps d'hydrolyse et de condensation sont très variables selon les conditions expérimentales. Ils peuvent aller de quelques minutes⁸⁹ à plusieurs heures.⁹⁰

Le type de catalyse et la nature des substituants du silane ont une forte influence sur les mécanismes et donc sur les cinétiques de réactions. Les autres facteurs pouvant influencer ces mécanismes et cinétiques sont la concentration du catalyseur et celle du silane, la composition du milieu réactionnel (solvant organique ou mixte) et la présence ou non de particules de silice.

D'une manière générale, il est possible de dire que la synthèse des gels conditionne les propriétés structurales du réseau solide. Elle peut être subdivisée en trois étapes :

✓ La préparation du sol : un sol se définit comme une dispersion colloïdale stable de particules solides au sein d'un liquide.

✓ La transition sol-gel : dans le sol, les particules réagissent chimiquement entre elles (formation de "clusters" qui grandissent au fur et à mesure de la polycondensation) jusqu'à la formation d'une seule entité tridimensionnelle. La transition sol-gel correspond au passage de l'état liquide (le sol) à l'état infiniment visqueux (le gel). Le gel ainsi formé se présente sous la forme d'un réseau solide poreux en équilibre avec le liquide contenu dans les pores.

✓ Le vieillissement : après la transition sol-gel, la structure du gel continue à évoluer (ce qui conduit notamment à un renforcement de ses propriétés mécaniques)

Lorsque cette synthèse est réalisée en présence d'un tensioactif (exemple le Bromure de Cétyltriméthylammonium CTAB), on obtient alors des silices mésostructurées présentées dans le paragraphe I.3.1. A ce procédé de cocondensation, est souvent associé le concept de « chimie douce », car les réactions mises en œuvre sont simples et se déroulent à température ambiante.

IV.2.2.2 Silice fonctionnalisée en une étape :

Les premières synthèses de ce type ont été décrites par les groupes de Mann,⁹¹ Macquarrie⁹² et Stein.⁹³ Les silices modifiées synthétisées par cette voie sont alors appelées ORMOSILs, Organically Modified Silicates. Les conditions utilisées pour le procédé sol-gel permettent d'obtenir des matériaux hybrides. Cette méthode directe rend possible l'incorporation du groupement organique R pendant la polycondensation du réseau silicaté, alors qu'avec la fonctionnalisation par greffage post-synthèse ce groupement R est incorporé après. L'utilisation du procédé sol-gel permet une distribution plus homogène des fonctions organiques dans l'ensemble du matériau silicique par rapport à la méthode de greffage⁹⁴ et également de contrôler la quantité de groupements introduits en modulant le rapport alcoxysilane/organoalcoxysilane employé.⁹⁵ Néanmoins, un taux de fonctionnalisation trop important des matériaux conduit dans le cas de silices mésostructurées à une perte de leur organisation.⁹⁶

Le mécanisme ainsi que les paramètres pouvant influencer le greffage de ces hybrides de classe II sont présentés dans les paragraphes suivants.

IV.2.3 Mécanisme du greffage d'organosilanes sur une structure silicique :

IV.2.3.1 Mécanisme « classique » :

Le mécanisme consiste à l'hydrolyse des groupements alcoxy du silane (figure 13). Celui-ci peut ensuite se condenser sur lui-même et/ou peut simultanément s'adsorber par liaisons hydrogène sur la surface de la silice. Dans une dernière étape, il y a condensation entre le silane hydrolysé et les groupements silanols de la silice^{97, 98}

✓ Cas d'un trialkoxysilane :

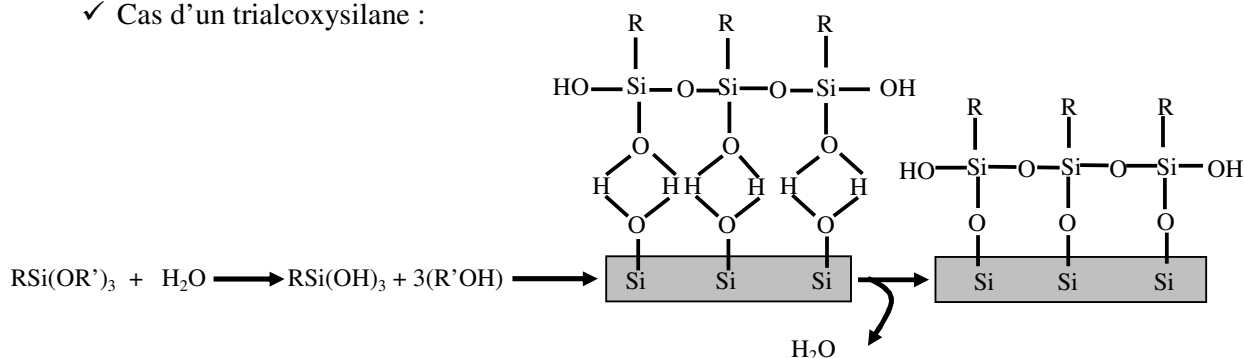


Figure 13 : Mécanisme de greffage d'un trialkoxysilane à la surface de la silice.^{97, 98}

Le schéma présenté sur la figure 13 est un mécanisme idéalisé et non représentatif de la complexité des réactions possibles. En effet, dans le cas des organosilanes multifonctionnels, les fonctions qui n'ont pas réagi peuvent être et sont généralement hydroxylées par l'eau présente dans le milieu. Ces groupements hydroxyles sont à nouveau susceptibles alors d'induire des condensations diverses. Les silanes polyfonctionnels se greffent non seulement à la surface de la silice, mais peuvent aussi réticuler entre eux. On parle alors de polymérisation « horizontale » par rapport à la surface de la silice pour un recouvrement idéal (figure 13). Mais ils peuvent aussi conduire à des structures totalement anarchiques de couches tridimensionnelles sur la surface; on parle alors de polymérisation « verticale ». Ce type de structures peut être limité par le choix des conditions expérimentales. Généralement c'est un greffage linéaire (figure 13) qui semble avoir lieu,⁹⁹ formant ainsi une monocouche de silane en surface de la silice. Ceci a été observé par l'équipe de Maciel.⁴³ Il est nécessaire de rappeler ici que ces deux études^{43,99} ont été réalisées en solvant anhydre, l'hydrolyse du silane ne s'effectuant qu'au voisinage de la surface de la silice grâce à l'eau d'hydratation de celle-ci. Le mode de synthèse choisi permet ici de contrôler la formation de la monocouche de silane à la surface de la silice.

Le mode d'ancrage des réactifs di- ou trifonctionnels est aussi un sujet de discussion. La condensation de trois silanols d'un même silane n'est plausible que lors de la fonctionnalisation à l'intérieur des pores de silices mésoporeuses, en raison de la proximité des silanols adjacents (5 Å).⁷⁶ De façon plus générale dans le cas d'un trialkoxysilane, seules une ou deux fonctions alkoxy au maximum peuvent se lier avec les silanols sur des particules ou des surfaces planes (Wafers). Pour des raisons stériques, et compte tenu du nombre limité de silanols de surface, la réaction avec un troisième silanol est impossible.¹⁰⁰ (Figure 14)

En ce qui concerne les interactions possibles entre les silanes à la surface, la distribution des silanols sur la surface est hétérogène et la probabilité d'avoir trois $\equiv\text{Si-OH}$ suffisamment proches est vraiment très faible.^{101,102} En effet, l'augmentation de la densité de silanes à la surface implique une diminution de la distance entre deux silanes adjacents ce qui augmente la probabilité d'une condensation entre deux silanes voisins ; il existe donc au moins une liaison entre deux silanes adjacents. La figure 14 illustre les différentes interactions possibles entre des silanes trifonctionnels à la surface de la silice.

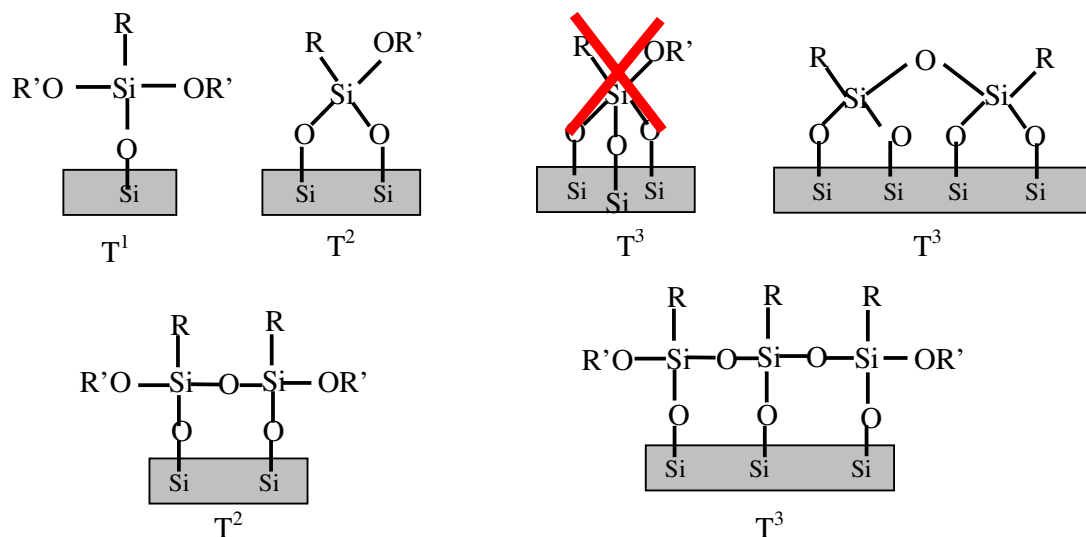


Figure 14 : différents modèles d'interactions entre un silane possédant quatre groupements dont trois hydrolysables et un organofonctionnel avec la silice.

Contrairement à l'adsorption, le greffage permet de former des liaisons covalentes entre la charpente inorganique et les molécules organiques afin d'éviter leur relargage.⁶³ Le schéma présenté sur la figure 13 montre que la formation de liaisons covalentes entre un silane et une silice n'est pas un processus immédiat. Il peut donc coexister, à la surface de la silice, des espèces organosilanes chimisorbées et des espèces physisorbées, comme illustré sur la figure 15.^{3,103,104}

Néanmoins, lors de la réaction avec des silanes multifonctionnels, un grand nombre d'interconnexions entre molécules est possible. Les différentes techniques de caractérisation ont permis de montrer que les molécules peuvent s'adsorber, se condenser et interagir avec les silanols de surface de diverses façons (greffage, adsorption ou greffage d'oligomères).¹⁰³

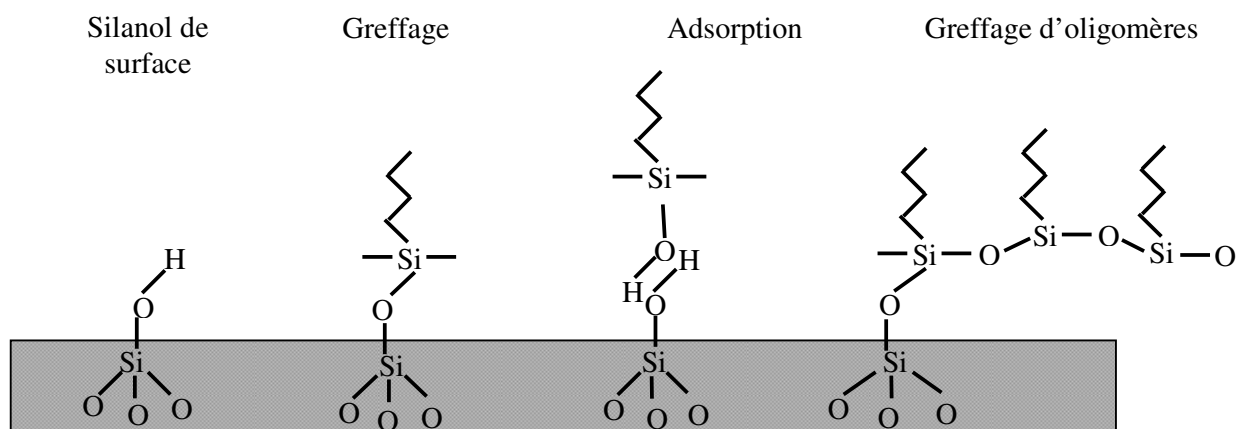


Figure 15 : interactions possibles entre un organosilane et la surface d'une silice

IV.2.3.2 Mécanisme par ouverture de ponts siloxanes :

Le mécanisme classique fait intervenir de l'eau qui peut provenir du solvant ou de la couche d'hydratation de la silice. Lorsque la fonctionnalisation est réalisée en milieu exclusivement organique et anhydre sur une surface parfaitement déshydratée, l'absence d'eau empêche l'hydrolyse du silane. La réaction doit alors se produire directement entre la surface et les groupements réactifs de l'organosilane.

En phase gazeuse, il a été mis en évidence la réaction exclusive du silane sur les ponts siloxanes selon le mécanisme décrit sur la figure 16.^{71, 97, 105, 106} Dans la première étape, l'ouverture de ponts siloxanes a lieu selon une attaque nucléophile concertée d'un atome d'oxygène du pont siloxane et d'un oxygène du groupe alkoxy du silane. Selon ce mécanisme concerté, le rapport Q^3/Q^4 n'est pas modifié, ce qui implique alors, qu'il y ait condensation d'un second alkoxy sur un silanol voisin. C'est le mécanisme qui semble avoir lieu en milieu apolaire et anhydre.^{97,106} Selon le mode opératoire utilisé pour le greffage il semble alors que ce mécanisme soit prépondérant par rapport à un mécanisme classique localisé en cas de présence de traces d'eau.

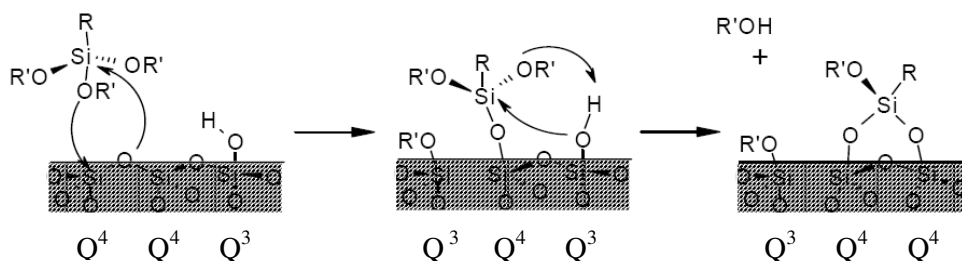


Figure 16: Mécanisme de silylation par ouverture de pont siloxane.¹⁰⁵

Au cours de nos travaux et dans les conditions utilisées il semble que ce soit ce mécanisme qui ait lieu.

IV.3 Paramètres pouvant influencer le greffage d'organosilane :

De très nombreux paramètres (nature de la surface, contrôle de l'eau dans la solution, température, polarité du solvant, temps de réaction, concentration et nature de l'organosilane dans la solution...) interviennent sur l'efficacité du greffage. De plus, ils sont dépendants de la nature chimique et de la structure du silane considéré. En effet le choix du silane régit la densité du greffage ; l'orientation des molécules en surface et l'épaisseur de la couche greffée sont directement liées à la morphologie du dépôt recherché (polymérisation horizontale pour les greffons polyfonctionnels, recouvrement dense, homogène ou en îlot).^{3,68 105} Il est donc difficile de déduire, à partir des données bibliographiques, un protocole de greffage universel. La figure 17 résume les différents paramètres pouvant intervenir lors de la fonctionnalisation d'une surface de silice.

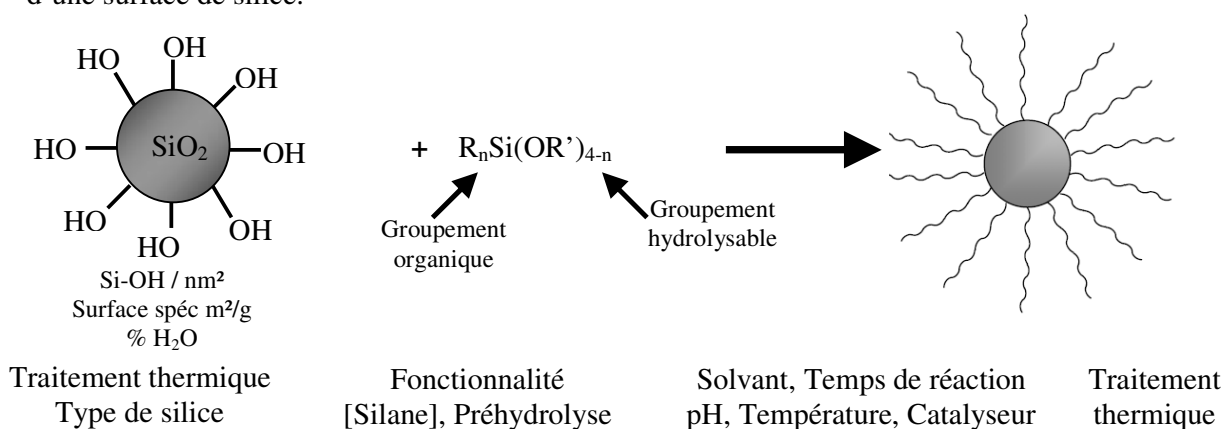


Figure 17 : Paramètres pertinents lors de la fonctionnalisation de la silice par un organosilane.

Le type de silice utilisé est caractérisé par sa surface spécifique et son taux de silanol de surface qui déterminent le nombre de sites potentiels de greffage ; son taux d'hydratation influence la nature des silanols et donc leur réactivité, et peut influencer les cinétiques

d'hydrolyse-condensation de l'agent de couplage lorsque la réaction a lieu en milieu organique.

Le traitement thermique de la silice est variable selon le matériau utilisé. En effet, d'après Vansant et coll.⁷⁴ la modification chimique est réalisée après un prétraitement thermique de la silice.

Le choix de l'organosilane conditionne, par sa fonctionnalité, la nature de ses différents groupements organiques, sa concentration dans le milieu, les cinétiques d'hydrolyse-condensation et l'homogénéité du milieu.

Par ailleurs, le choix du solvant, la température de réaction, le type de catalyse, permettent de contrôler aussi l'hydrolyse et la condensation de l'organosilane et par conséquent la structure de la couche formée.

IV.4 Les organosilanes :

IV.4.1 Définition d'un organosilane :

Un organosilane est un composé organofonctionnel de formule brute générale $R_n SiX_{(4-n)}$ ($n = 1, 2, 3$) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoxy, halogénure ou carboxylate $R'CO_2$),¹⁰⁷ et R un groupement organique non hydrolysable pouvant être porteur d'une fonction potentiellement intéressante pour interagir avec le milieu d'application. Le terme de fonctionnalité de l'organosilane désigne le nombre de groupements hydrolysables présents sur la molécule. Lors des travaux qui seront exposés, seuls les organosilanes de formule $R_n SiX_{(4-n)}$ avec $n=1$ seront utilisés. Les groupements hydrolysables utilisés seront des alcoxy dont la formule sera $R-Si(OR)_3$

IV.4.2 Réactivité d'un organosilane : Hydrolyse et condensation :

La réactivité des organosilanes a été largement étudiée.^{82, 107} Lorsqu'un organoalcoxyasilane se trouve en présence d'eau, la première réaction pouvant avoir lieu est l'hydrolyse des groupements alcoxy en silanols. Dès la première hydrolyse réalisée, le silane peut condenser sur lui-même en formant des oligomères : on parle alors d'homo condensation ou bien ils peuvent se condenser sur une surface d'oxyde afin d'en modifier les propriétés on parle alors de greffage.

Dans le cas des silanes polyfonctionnels, l'obtention d'un réseau tridimensionnel sera fonction des vitesses relatives d'hydrolyse et de condensation.

IV.4.3 Techniques de caractérisation des organosilanes :

Les premières études de cinétique d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes utilisaient des techniques analytiques comme la distillation couplée au titrage de l'alcool produit, le titrage colorimétrique ou la chromatographie sur couche mince, qui, depuis une vingtaine d'années ont été remplacées par la RMN ^{29}Si en solution. Cette technique spectroscopique permet, en effet, de différencier la plupart des atomes de silicium selon leur environnement chimique. La gamme de déplacement chimique du ^{29}Si est bien adaptée puisque les signaux des différents types d'unités ne se recouvrent pas (figure 18). De même que l'on utilise la notation Q^n , définie précédemment (§ II.2) pour les atomes de silicium de la silice, ceux des organoalcoxysilanes sont désignés selon la fonctionnalité alcoxy de la molécule : M^n , D^n ou T^n respectivement pour un composé mono- $\text{R}_3\text{Si}(\text{OR}')$, di- $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}')_2$ ou trifonctionnel $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ (n étant le nombre d'oxygène pontant lié à l'atome central). Rappelons que pour notre étude seul le monofonctionnel ($\text{RSi}(\text{OR}')_3$) possédant trois groupement alcoxy sera utilisé.

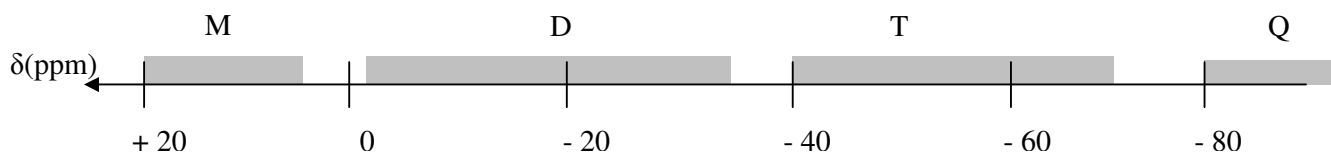


Figure 18 : Echelle de déplacement chimique des organosilanes en RMN ^{29}Si

La RMN ^{29}Si est une technique bien adaptée pour comprendre les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes.^{83, 84} dans le cas d'un trialcoxysilane on rencontre trois type de T^n (T^1 , T^2 et T^3), où n représente le nombre de liaisons siloxanes possible entre l'organosilane et un autre atome de silicium (figure 14). De plus la RMN du ^{13}C y est parfois associée afin d'étudier l'avancement de l'hydrolyse via l'observation des groupements alcoxy.⁹⁰

Les spectrométries, infrarouge et Raman, sont deux méthodes adaptées à l'identification in situ des espèces chimiques présentes dans les solutions aqueuses d'alcoxysilanes.^{108, 109}

IV.5 Technique de caractérisation du recouvrement de surface :

Le recouvrement de surface peut être caractérisé par de nombreuses techniques chimiques, spectroscopiques et physiques.

L'analyse de la partie organique de ces hybrides peut être réalisée par thermogravimétrie ou par l'analyse élémentaire.^{39, 71, 110} Ces résultats ne suffisent pas toujours pour obtenir une mesure précise.

Hormis l'aspect quantitatif, même si les techniques chimiques ne fournissent pas d'indications directes sur la nature de l'interface silane-silice, la présence des greffons et / ou la résistance des liaisons formées peut être évaluée par immersion de la silice modifiée dans différents solvants organiques, ou dans l'eau pendant des temps de réaction choisis. La présence de greffons sur le solide ou leur relargage dans le surnageant est ensuite détecté et / ou dosé par différentes techniques spectroscopiques telles que l'UV, l'IR ou la RMN.¹¹¹

La description structurale de la couche greffée se fait généralement par les méthodes spectroscopiques.

La RMN du solide du silicium 29 est souvent utilisée afin de prouver le greffage.^{37, 76, 97, 112} Suivant le mécanisme de greffage, il y a changement des caractéristiques Q_n (où n= 2 ou 3 selon le silanol de surface intervenant) du silane du réseau silicique décrit figure 9. La RMN du ¹³C apporte aussi des données complémentaires sur les déplacements chimiques des carbones présents sur l'organosilane greffé et le nouvel environnement.

La seconde technique la plus utilisée pour caractériser la structure de recouvrement est l'infrarouge. La plupart des auteurs s'appuient uniquement sur la diminution de la bande caractéristique des silanols libres (3740 cm⁻¹) pour affirmer qu'il y a un lien covalent.^{37,87,110,113} Cette technique sera utilisée dans notre étude pour valider le greffage des organosilanes.

La microscopie à force atomique (AFM) est utilisée afin de cartographier l'arrangement spatial des groupes fonctionnels sur une surface. Bien que son utilisation au laboratoire pour la caractérisation des films fonctionnalisés soit importante,¹¹⁴ elle reste encore marginale sur les silices fonctionnalisées puisque cette technique est généralement appliquée sur des surfaces planes.

D'autres techniques comme celles des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote apportent des informations indirectes sur la présence ou non des organosilanes à la surface des particules de silice.

V Application des silices organiquement modifiées : interaction avec les espèces métalliques :

V.1 Généralités :

Depuis de nombreuses années, les silices modifiées sont principalement utilisées comme phases stationnaires en chromatographie gazeuse et liquide pour la séparation de divers produits organiques ou inorganiques.^{69, 71} Néanmoins, les caractéristiques physico-chimiques de ces hybrides inorganiques-organiques présentent aujourd'hui un intérêt dans de nombreux autres domaines. Actuellement elles sont utilisées (en compétition directe avec les polymères fonctionnalisés) pour le traitement des échantillons avant l'étape de l'analyse. Des purifications ou préconcentrations sur des systèmes dit SPE (Solid Phase Extraction) sont réalisées ce qui permet ainsi d'améliorer la résolution et la sensibilité de l'analyse (moins d'interférents, amélioration des limites de détections).

Un domaine où les silices modifiées sont utilisées, est la catalyse.^{69, 71, 115} En effet, immobiliser des catalyseurs sur support d'oxyde permet de combiner les avantages des catalyseurs hétérogènes et homogènes. De plus, la grande diversité des fonctions utilisées (amino, thiol, isothiocyanate,^{76, 87, 116} phosphine¹¹¹) pour modifier la silice permet de catalyser de nombreuses réactions organiques¹¹⁷ telles que des additions énantiosélectives du diéthylzinc sur le benzaldéhyde.^{118,119} Les complexes de métaux (Pt, Rh, Pd, Hg, Ni...) catalysent des réactions d'hydrogénation d'oléfines, les silices sulfonés catalysent l'estérification du glycol.¹¹⁶

Un autre domaine d'application très développé est le renforcement de polymères. Dans ce cas, le greffage d'agents de couplage modifie de façon radicale les propriétés de surface des particules et par conséquent les interactions avec l'élastomère et les propriétés mécaniques du vulcanisat.^{112,120,121} Plus récemment, les silices fonctionnalisées ont trouvé leur place dans le domaine de la biologie. Des particules modifiées par des fonctions amines ont ensuite été utilisées pour immobiliser des protéines,¹²² dont l'objectif est de réaliser des bioréacteurs.³⁹

Enfin dans le domaine qui nous concerne, et qui fera l'objet d'une partie de nos travaux, les silices fonctionnalisées permettent la complexation des métaux de transition. Ces propriétés complexantes sont utilisées dans différents domaines tels que les applications écologiques avec une séparation sélective d'ions, ou de métaux à l'état de traces dans les eaux

naturelles.^{63, 69, 71, 116, 123} Dans notre cas, les propriétés de complexation de métaux lourds seront étudiées pour des métaux de transition en solution aqueuse et dans une matrice plus complexe telle que l'urine ; l'objectif final étant l'adaptation de ces hybrides comme supports de recueil sélectifs vis-à-vis des « métaux lourds » dans une matrice urinaire de travailleurs exposés à ces substances inorganiques toxiques.¹²⁴

V.2 Généralité sur les métaux lourds :

Dans l'exemple ci-dessus, la surface de la silice comme toute surface d'oxyde est susceptible d'interagir avec les solutions aqueuses et les organismes microbiologiques.¹²⁵ Les domaines concernés sont nombreux et nous nous focaliserons sur les interactions avec les métaux lourds.

Ceux-ci sont classés comme indésirables ou toxiques en fonction de leur concentration dans les milieux étudiés, et selon une législation qui fixe des normes sanitaires. Ces normes concernent les domaines environnementaux (eaux naturelles, usées) ou la surveillance biologique dans différentes matrices (sang, urine, plasma).

V.2.1 La pollution et les risques de l'exposition aux métaux lourds :

V.2.1.1 Définition du terme « métaux lourds » et classification :

L'expression de « métal lourd » désigne pour des chimistes, des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5g.cm^{-3} et qui forment des sulfures insolubles.

Il est important de rappeler que les métaux et les métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol ou d'autres phénomènes géochimiques naturels. La plupart des sources de métaux dans l'environnement (sols, eaux...) sont liées aux activités anthropiques (agricoles, industrie, sites miniers...).

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité. Il se combine aisément avec d'autres éléments pour former des alliages dans l'industrie.... On peut les retrouver sous formes ioniques, inorganiques ou encore organiques avec des toxicités variables selon l'élément et son état. On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, les métaux et dans certains cas les métalloïdes* (*qui possèdent certaines caractéristiques métalliques ou non, comme la conductivité électrique pour l'arsenic). Ces « métaux lourds » sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Tableau périodique des éléments soulignant les différents métaux toxiques* et les éléments toxiques pour l'homme et l'environnement sont entourés (* métalloïdes)

| | I | II | | | | | | | | | | | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|----------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | <u>Li</u> | | = Métaux et métalloïdes Toxique pour l'homme | | | | | | | | | | | | | | | | <u>He</u> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2 | <u>Li</u> | <u>Be</u> | | | | | | | | | | | | | | | | | <u>B</u> | <u>C</u> | <u>N</u> | <u>O</u> | <u>F</u> | <u>Ne</u> | | | | | | | | | | | | |
| 3 | <u>Na</u> | <u>Mg</u> | | | | | | | | | | | | | | | | | | <u>Al</u> | <u>Si</u> | <u>P</u> | <u>S</u> | <u>Cl</u> | <u>Ar</u> | | | | | | | | | | | |
| 4 | <u>K</u> | <u>Ca</u> | <u>Sc</u> | <u>Ti</u> | <u>V</u> | <u>Cr</u> | <u>Mn</u> | <u>Fe</u> | <u>Co</u> | <u>Ni</u> | <u>Cu</u> | <u>Zn</u> | <u>Ga</u> | <u>Ge</u> | <u>As</u> | <u>Se</u> | <u>Br</u> | <u>Kr</u> | <u>Rb</u> | <u>Sr</u> | <u>Y</u> | <u>Zr</u> | <u>Nb</u> | <u>Mo</u> | <u>Tc</u> | <u>Ru</u> | <u>Rh</u> | <u>Pd</u> | <u>Ag</u> | <u>Cd</u> | <u>In</u> | <u>Sn</u> | <u>Sb</u> | <u>Te</u> | <u>I</u> | <u>Xe</u> |
| 5 | <u>Rb</u> | <u>Sr</u> | <u>Y</u> | <u>Zr</u> | <u>Nb</u> | <u>Mo</u> | <u>Tc</u> | <u>Ru</u> | <u>Rh</u> | <u>Pd</u> | <u>Ag</u> | <u>Cd</u> | <u>In</u> | <u>Sn</u> | <u>Sb</u> | <u>Te</u> | <u>I</u> | <u>Xe</u> | <u>Cs</u> | <u>Ba</u> | <u>La</u> | <u>Hf</u> | <u>Ta</u> | <u>W</u> | <u>Re</u> | <u>Os</u> | <u>Ir</u> | <u>Pt</u> | <u>Au</u> | <u>Hg</u> | <u>Tl</u> | <u>Pb</u> | <u>Bi</u> | <u>Po</u> | <u>At</u> | <u>Rn</u> |
| 6 | <u>Cs</u> | <u>Ba</u> | <u>La</u> | <u>Hf</u> | <u>Ta</u> | <u>W</u> | <u>Re</u> | <u>Os</u> | <u>Ir</u> | <u>Pt</u> | <u>Au</u> | <u>Hg</u> | <u>Tl</u> | <u>Pb</u> | <u>Bi</u> | <u>Po</u> | <u>At</u> | <u>Rn</u> | <u>Fr</u> | <u>Ra</u> | <u>Ac</u> | <u>Rf</u> | <u>Db</u> | <u>Sg</u> | <u>Bh</u> | <u>Hs</u> | <u>Mt</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> |
| 7 | <u>Fr</u> | <u>Ra</u> | <u>Ac</u> | <u>Rf</u> | <u>Db</u> | <u>Sg</u> | <u>Bh</u> | <u>Hs</u> | <u>Mt</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | <u>Uu</u> | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

L'appellation « métaux lourds » est cependant une appellation courante qui n'a ni fondement scientifique, ni application juridique.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles (de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$). On dit que les métaux sont présents « en traces ». La classification en métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement « lourds » (le zinc), tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (l'arsenic par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent l'appellation « **Eléments Traces Métalliques** » (**noté ETM**) ou par extension « éléments traces » à l'appellation de métaux lourds.

V.2.1.2 Mécanismes de rétention des ETM en phase solide :

Les principaux mécanismes physico-chimiques entraînant la rétention des métaux lourds sur ou dans des solides sont présentés ici. La figure 19 illustre les principales interactions entre des molécules (ou atome) et un solide. Différents processus physico-chimiques à l'interface solide/liquide peuvent intervenir lors du piégeage des substances d'intérêts (ions métalliques).

➤ **Adsorption :**

Il s'agit d'un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. La désorption est la transformation inverse de l'adsorption, où les atomes adsorbés se détachent du substrat. On distingue deux types d'adsorption, selon le mécanisme mis en jeu :

✓ Adsorption physique (ou physisorption) : elle est caractéristique de l'attraction d'un soluté par une surface polarisée, mettant en jeu des liaisons de faibles énergies type Van der Waals ou hydrogène selon la substance d'intérêt. Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes (ou de molécules) peuvent se déposer. L'adsorption physique est généralement facile et réversible.¹²⁶

✓ Adsorption chimique (ou chimisorption) : dans ce cas la molécule adhère à la surface par des liaisons plus fortes covalentes ou ioniques. Elle est souvent difficilement réversible et engendre une couche mono-moléculaire. Cette liaison est spécifique et n'est possible qu'entre éléments possédant des configurations électroniques adaptées (affinité).¹²⁷ On parle alors de complexation de surface lorsque l'ion métallique interagit avec un groupement réactionnel présent à la surface du matériau. Ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution. Ce sont des phénomènes qui seront pris en compte lors de notre étude. La désorption fera intervenir des processus plus importants pour rompre ces liaisons chimiques.

➤ **Précipitation :**

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel les métaux peuvent précipiter sous diverses formes en fonction de leur concentration dans le milieu et du pH. On peut les trouver alors sous forme d'hydroxydes, de phosphates, de carbonates ou de sulfures selon le milieu. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (Ks). Cette précipitation est une réaction compétitive à la complexation de surface selon les conditions utilisées.

➤ **Substitution dans le réseau cristallin :**

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin du solide ; sa taille et sa charge doivent alors être similaires. C'est par exemple, le cas d'ion métallique incorporé dans le réseau cristallin lors de sa précipitation, de sa diffusion dans le solide pour combler un vide ou remplacer un atome du solide.

➤ **Inclusion (piégeage mécanique) :**

Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores lors de la croissance des minéraux ou lors de leur préparation. Cela peut être sous forme dissoute ou solide.

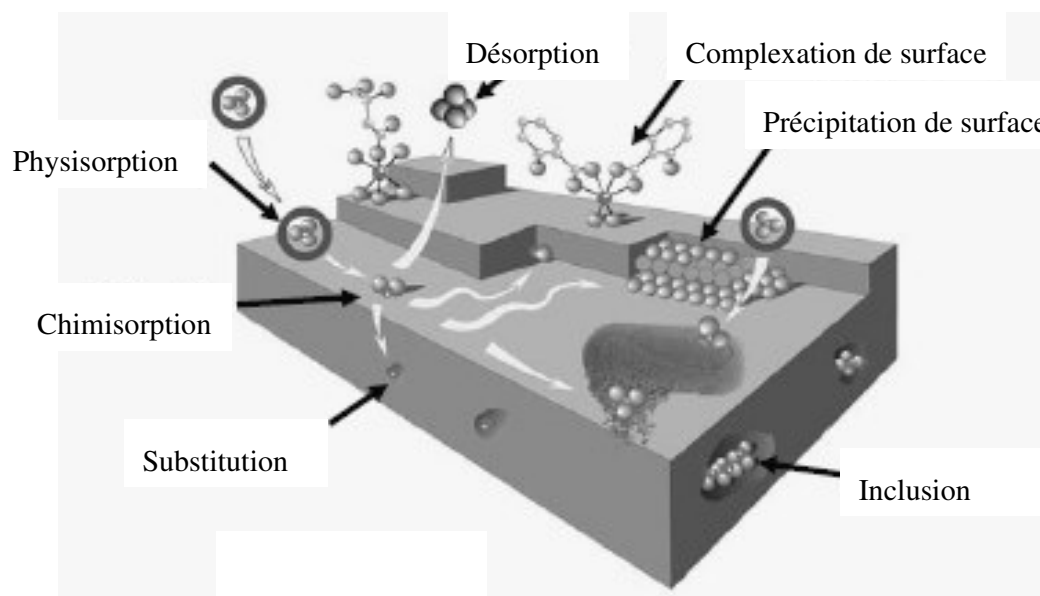


Figure 19 : principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.¹²⁶

Les paramètres physico-chimiques tels que le pH ou le potentiel rédox interviendront sur ces interactions de surfaces.

V.2.1.3 Toxicité et réglementation :

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car celle-ci varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, épandage des boues ou mise en décharge...

L'arrêté du 2 février 1998, relatif aux installations classées pour la protection de l'environnement, fixe notamment les émissions de toute nature que doivent respecter ces installations. L'arrêté ne définit pas les « métaux lourds » mais sélectionne un certain nombre de métaux sujets à des contraintes environnementales, en l'espèce le respect de limites d'émission dans l'eau. Douze métaux sont concernés : Aluminium, Arsenic, Cadmium, Chrome, Nickel, Cuivre, Etain, Fer, Manganèse, Mercure, Plomb, Zinc. D'autres réglementations sont plus restrictives. Selon le milieu concerné atmosphérique, agricole, ... ; les métaux concernés sont plus ou moins nombreux, tout dépend des réglementations en vigueur.

La toxicité de ces ETM varie selon la forme (spéciation) et l'exposition (chroniques, aiguës) de l'élément rencontré. Dans son ouvrage, Testud expose clairement les pathologies toxiques de ces divers ETM susceptibles de toucher les travailleurs exposés.¹²⁸

V.2.1.4 Les métaux lourds (ETM) et les fluides biologiques :

Les ETM sont présents sous différentes espèces organiques et inorganiques dans les fluides biologiques.

Les fluides biologiques (le sang, le plasma ou l'urine) sont des matrices complexes. Dans le cadre de la surveillance biologique des travailleurs exposés à diverses substances toxiques organiques ou inorganiques des analyses sont réalisées dans ces diverses matrices afin de connaître les concentrations des espèces métalliques recherchées.

V.2.2 Les deux espèces étudiées cobalt et nickel :

Parmi les divers ETM rencontrés seuls le cobalt et le nickel seront étudiés au cours de ces travaux de thèse.

V.2.2.1 Le cobalt :

C'est un métal blanc-bleuâtre, utilisé au niveau industriel sous forme d'alliages avec le fer, le chrome, le nickel, dans divers domaines tels que l'automobile, les prothèses dentaires, la fabrication d'outils résistants,... Il est aussi présent sous des formes variées telles que des composés minéraux et dérivés organiques.¹²⁸

Le cobalt est également un oligo-élément de masse molaire $M = 58,9 \text{ g.mol}^{-1}$.

➤ Exposition et toxicité :

La pénétration de cet élément dans l'organisme se fait essentiellement par les voies respiratoires. La distribution de ce métal se fait principalement par le tissu adipeux mais aussi par le foie, les reins et le cœur. Ce qui n'est pas accumulé est éliminé par voie urinaire (à 85%) et biliaire.¹²⁸

La Valeur Moyenne d'Exposition (VME) des poussières et des sels de cobalt est de $0,05 \text{ mg /m}^3$ en métal. Cette VME est établie sur la base d'une durée d'exposition de 8 heures (exprimée soit en ppm soit en mg.m^{-3}).

Généralement la concentration des espèces métalliques est donnée en fonction de la créatinine. Le taux normal est de $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ de créatinine. Dans le cas des travailleurs exposés celle-ci est inférieure ou égale à $30\text{-}35\mu\text{g.g}^{-1}$ de créatinine.

N.B.: la valeur moyenne de créatinine est de 1,5 g par litre d'urine (urines de 24h). Cette valeur peut varier de 0,5g à 3g.L⁻¹ pour des urines «spot».

La concentration urinaire du cobalt (II) est d'environ 3 µg.L⁻¹, soit 5.10⁻⁸M. ¹²⁹

V.2.2.2 Le nickel

C'est un métal blanc argenté, également très utilisé dans l'industrie.

Le *Ni métal* est utilisé dans les alliages avec le fer dans les domaines de la mécanique, l'automobile, les batteries, appareillage divers, monnaie, bijoux, revêtement anticorrosion.

Le nickel est aussi un oligo-élément de masse molaire M = 58,7 g.mol⁻¹

Il existe différents états d'oxydation : Ni⁰, Ni²⁺, Ni³⁺ et Ni⁴⁺ (en solution majoritairement Ni²⁺)

Les composés rencontrés sont :

Soit des composés minéraux de nickel (oxydes, sels divers ...) utilisés comme pigments, catalyseurs, agents mordantage.

Soit des composés organiques du nickel : Ni carbonyle, catalyseur pour la synthèse organique et dans l'industrie des matières plastiques.

✓ Exposition et toxicité :

Exposition professionnelle : Dans l'industrie du nickelage, la sidérurgie (soudage, oxycoupage) ou lors des manipulations des catalyseurs, nous pouvons être exposés au nickel.

C'est un allergène (femme 10% - homme 1%). Il peut aussi générer des cancers reconnus comme maladies professionnelles.

Les composés minéraux : Les sels sont cancérrogènes (poumon et cavité nasale). En effet, le nickel favorise l'apparition de cancers des voies respiratoires, en particulier des fosses nasales et des bronches chez les ouvriers travaillant dans des mines ou dans des usines de transformation. ¹³⁰ Le Nickel se fixe dans les poumons et les reins, puis il est éliminé sous forme d'ions métalliques essentiellement par voie urinaire. ¹²⁸

Les composés organiques : Le nickel carbonyle est un irritant des voies respiratoires. Mortel 30-50 ppm. VME 0.05 ppm (0,12 mg.m⁻³)

Bio-métrie : normalité < 5 µg.L⁻¹ IBE < 70 µg.L⁻¹

La concentration urinaire normale en nickel (II) pour un être humain se situe entre 2 et 10 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ soit entre $3,3\cdot 10^{-8}\text{M}$ et $1,7\cdot 10^{-7}\text{M}$, alors que pour une intoxication avérée le taux est supérieur à $100\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ soit $1,7\cdot 10^{-6}\text{M}$.

V.3 Interaction des silices avec les métaux lourds :

La conjoncture écologique et les réglementations environnementales sont axées sur la surveillance et la dépollution de ces ETM toxiques pour l'homme et l'écosystème. Les silices pures et fonctionnalisées sont capables d'accumuler à leur surface des espèces métalliques. Ces interactions ont été et sont aujourd'hui encore très étudiées⁷⁵ ce phénomène peut être exploité pour l'extraction et ou la séparation des ETM se trouvant en solution. Après une explication du processus d'extraction solide-liquide, des hybrides modifiés par des groupements aminés via l'utilisation de l'AminoPropylTriEthoxysilane (APTES) seront présentés pour leur intérêt dans le domaine et les travaux de recherches associés tel que la préconcentration, l'extraction ou le développement de technique d'analyse.

V.3.1 Processus d'extraction solide-liquide et applications :

De nombreux travaux relatent des interactions entre des silices modifiées et des espèces métalliques.^{131, 132, 133, 134, 135, 136, 137} Les mécanismes d'extraction solide-liquide sont donc largement étudiés et permettent leur utilisation dans des processus de dépollution, de purification ou encore de préconcentration de l'analyte. Cette dernière apporte des avantages car cette extraction sur phase solide permet d'atteindre des Limites de Détection (LD) plus faibles et une meilleure sélectivité de l'analyte recherché.

Jal et coll.⁷⁵ résument les principales silices fonctionnalisées utilisées dans les processus d'échange à l'interface solide liquide. Différents groupements y sont représentés ainsi que leur application en fonction de la sélectivité métallique recherchée. Parmi ces différents hybrides un grand nombre d'études porte sur les mésoporeux fonctionnalisés par des groupements AminoPropylTriEthoxySilane (APTES) et MercaptoPropylTriMéthoxySilane (MPTMS)¹³⁸, accessibles commercialement. L'application de ces hybrides aminés ou thiolés permet l'obtention de propriétés complexantes vis-à-vis des espèces cationiques. Ces études ont permis de mieux comprendre et surtout de mieux maîtriser les mécanismes de fonctionnalisation des matériaux à base de silice. On peut voir différentes méthodes de préparation des hybrides par greffage sur des silices amorphes ou à porosité régulière,^{139,140,141} par cocondensation^{142,143} et même par incorporation dans les systèmes siliciques Mésoporeux

Organo Périodiques (PMO) ¹⁴⁴ Ces travaux ont été largement repris et complétés par l'équipe de Walcarius lors des thèses de Etienne, ¹⁴⁵ Sayen ¹⁴⁶ et Delacôte. ¹⁴⁷

Au sein de l'équipe de Walcarius, des applications électrochimiques font l'objet de nombreux travaux. En effet les propriétés de la silice (stabilité mécanique, structure rigide, isolant électrique...), ses différentes formes (poudre, monolithe, film) et les modifications de surface possibles, sont des caractéristiques très intéressantes dans le domaine de l'électrochimie. Divers applications sont présentées dans de nombreux travaux ^{148,149,150,151} et thèses au sein du laboratoire (modification d'électrode avec silices). ^{114,146,147} Un exemple d'application est la réalisation de capteurs pour l'analyse de métaux sur site.

Les techniques électrochimiques permettent la caractérisation des processus de transfert de matière au sein des silices organiquement modifiées. En effet, l'incorporation de matériaux modifiés organiquement au sein d'électrodes à pâte de carbone a permis d'évaluer la cinétique de diffusion des espèces Hg(II) dans des silices thiolées. ¹⁴⁷

Les silices organiquement modifiées sont également exploitées pour la détection voltampérométrique d'espèces métalliques. En effet la modification d'électrodes par des silices fonctionnalisées permet une préconcentration chimique localisée de la substance d'intérêt à l'interface électrode / solution avant une détection électrochimique.

Un exemple d'application pour les ETM est la réalisation de capteur pour l'analyse in-situ de métaux sur site. Il existe également des biocapteurs qui sont utilisés pour des applications biologiques (glucose, urée). Ces derniers permettent de déterminer les substances recherchées de façon sélectivement par des processus d'adsorption ou d'oxydation à l'interface d'électrode modifiée où des biomolécules (protéines) sont immobilisées dans des matériaux silicatés et sont en interaction avec la solution. ¹⁵²

V.3.2 Modification de la silice par des groupements aminopropyle :

La fonctionnalisation par greffage de l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) a été réalisée sur différents types de supports siliciques. Cette fonction aminopropyle est utilisée comme agent de couplage pour fixer d'autres groupements organiques tels que les porphyrines ¹⁵³ ou les fonctions dithiocarbamates. ⁷ Ce type de matériau aminé sera considéré au cours de nos travaux.

Ces matériaux possèdent bien entendu des propriétés de sorption pour divers cations tels que les métaux de transition (cuivre, cadmium, nickel et cobalt) et pour le mercure. ^{145,146,154,155,156,157}

V.3.2.1 Mécanisme de fixation de l'APTES sur la silice

L'équipe de Vansant a fait un travail très intéressant pour comprendre les mécanismes de formation de ces silices modifiées par l'APTES.¹⁵⁸

Pour mieux contrôler la fixation des organoalcoxysilanes à la surface, il est nécessaire de travailler en milieu organique (toluène). Un protocole a été utilisé par Vansant et coll. avec un prétraitement de la silice, un reflux en milieu organique et un post traitement après modification. Le mécanisme de greffage est représenté sur la figure 20.^{141, 158}

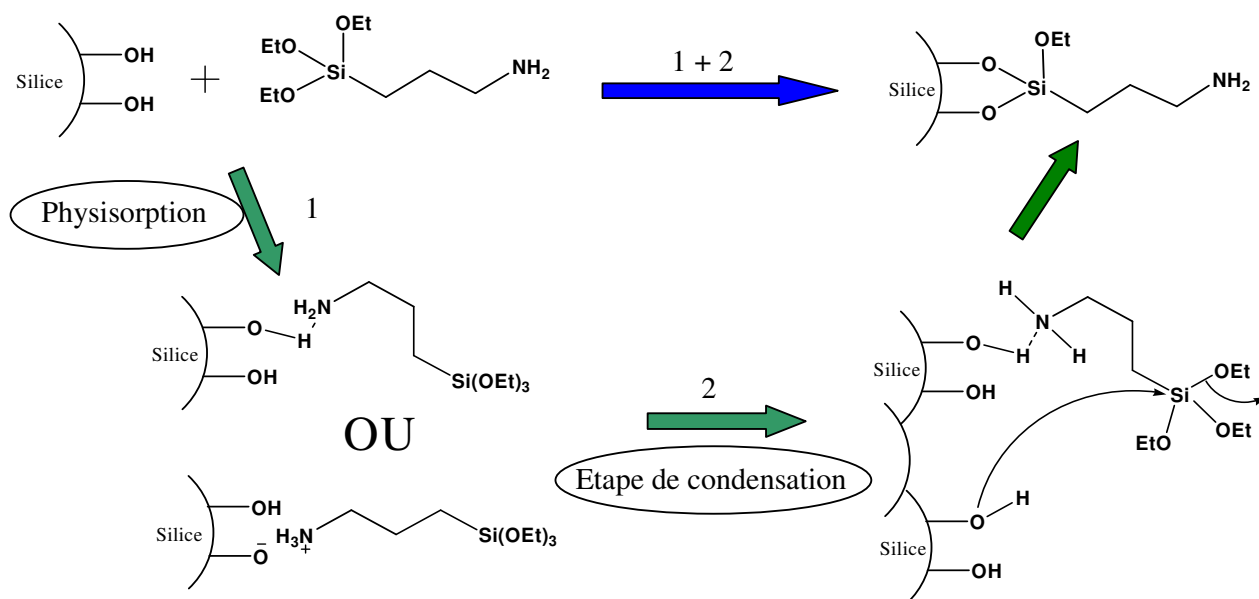


Figure 20 : Mécanisme de greffage de l'APTES sur une silice amorphe (kieselgel 60).¹⁵⁸

Il est donc reconnu que la fonction amine a un effet catalytique sur le greffage du silane.^{159,160} De fortes liaisons hydrogène seraient établies entre les amines et les silanols de surface. Compte tenu de son caractère basique (pKa ~ 9,5 amine primaire), l'amine est aisément protonée par les groupements hydroxyles de la silice catalysant ainsi la formation de liaisons siloxanes.³

V.3.2.2 Stabilité de ces hybrides :

Concernant la stabilité de ces greffages en milieu aqueux, il y a peu de données.^{63 146,161, 162 163} Les travaux mettent en avant les pertes de capacités du matériau. Etienne et coll.^{63, 145} en s'appuyant sur différents travaux dont ceux de Gimpel,¹⁶² mettent en évidence l'instabilité de ces hybrides en solution avec un relargage des groupements amines (APTES) greffés et le

passage important en solution de quantités de silicium. Les fonctions amines présentes à la surface imposent localement un pH basique puis par assistance nucléophile de l'azote, la liaison siloxane est hydrolysée. La dégradation est catalysée par la fonction amine permettant ainsi la rupture du pont siloxane qui retient l'aminopropylsilane sur la silice. Ce pH basique entraîne également la dissolution du système silicique. Ce mécanisme est représenté sur la figure 21 où seule l'étape de relargage de l'aminosilane est représentée. L'étape deux étant une dissolution de la silice en milieu basique.

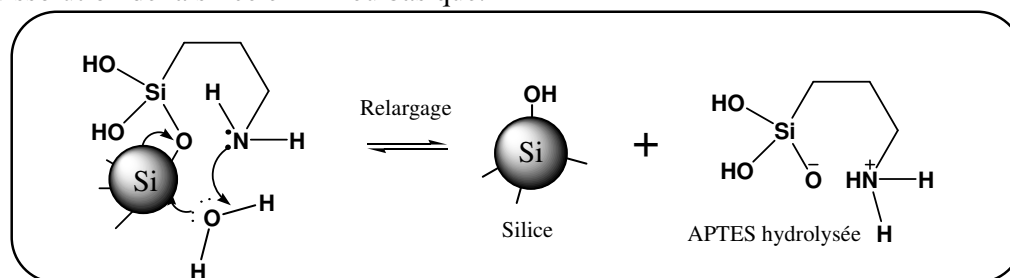


Figure 21 : représentation schématique du mécanisme de relargage de l'aminosilane en milieu aqueux par hydrolyse de la liaison siloxane entre la molécule d'APTES et le silanol de surface de la silice

Notons cependant que ces silices modifiées par ces groupements APTES ont fait l'objet de nombreuses études (fixation, capacité, sonde), par leurs propriétés complexantes vis-à-vis de différentes espèces métalliques tels que le Cu(II),^{162,164,165} Zn(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II) et Mn(II)^{166,167,168,169} ainsi que le Co(II) et Ni(II).^{170,171,172} L'influence du pH sur toutes ces fonctions amines entraîne une inhibition de ces propriétés dans des milieux acides.

L'intérêt suscité pour ces organosilanes aminés a amené certains auteurs à utiliser et étudier ces fonctions monoaminées mais aussi polyaminées comme décrit sur la figure 22. En effet la polyfonctionnalité des amines permet d'augmenter les capacités de séquestration.

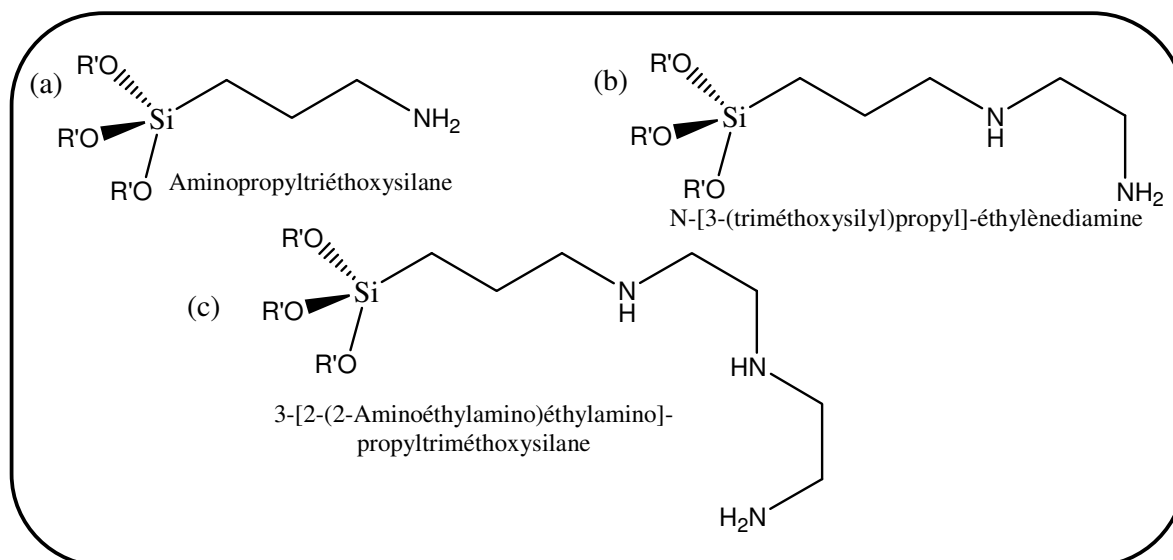


Figure 22 : Exemple d'organoalcoxysilanes (a) mono, (b) bisaminés et (c) trisaminés avec R'= Me ou Et

Ces matériaux seront étudiés au cours de notre étude en comparaison avec les silices que nous fonctionnaliserons par des siloxydithiocarbamates. Car même si leur utilisation est limitée en milieu aqueux (faible stabilité), elles sont appliquées pour l'extraction d'ions métalliques (Co et Ni)^{170, 171, 172} avec des temps courts de contacts en solutions via l'électroanalyse ou en flux sur support de type SPE.¹⁷³

V.3.3 Modification par d'autres groupements organiques

D'autres fonctions organiques ont été utilisées pour augmenter la stabilité de ces hybrides en milieu aqueux. Des chaînes carbonées rendent le matériau plus hydrophobe et ainsi permettent la stabilisation de la structure soit par greffage,³⁷ soit par condensation.^{174,175,176} On trouve aussi un grand nombre de molécules complexantes utilisées pour la sorption des espèces métalliques telles que les dithioacetals,¹⁷⁷ les dithizones,¹⁷⁸ les dithiocarbamates,¹⁷⁹ les fonctions thioles,^{180,181,182} et bien d'autres. La figure 23 illustre un échantillon de ces organosilanes.

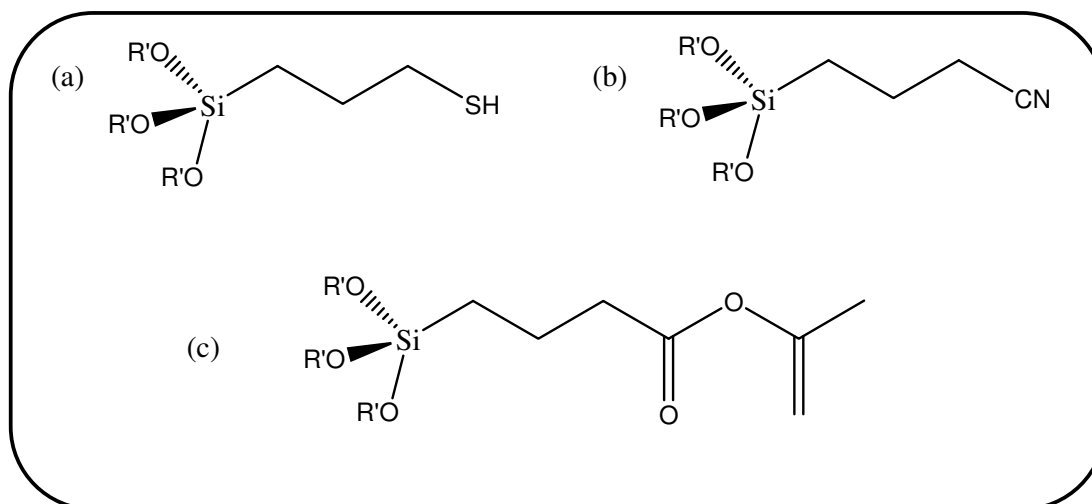


Figure 23 : Exemple d'organoalkoxysilanes possédant des fonctions (a) thiol, (b) cyano et (c) acétal.

Parmi toutes ces fonctions nous nous focaliserons sur les dithiocarbamates qui seront présentés dans le paragraphe (VI).

VI Les DiThioCarbamates (notés DTC) :

VI.1 Généralités sur les dithiocarbamates :

VI.1.1 Définition :

Les dithiocarbamates sont des carbamates dont les deux atomes d'oxygène du groupe carboxylate sont remplacés par des atomes de soufre (Figure 24). Dithiocarbamate est le nom générique donné aux sels ou aux esters de l'acide dithiocarbamique, dont la formule est $\text{NH}_2\text{CS}_2\text{H}$. La formule chimique des dithiocarbamates est donc $\text{NH}_2\text{CS}_2\text{R}'$, où R' est une chaîne hydrocarbonée dans le cas d'un ester, ou un cation dans le cas d'un sel. Tout comme pour les carbamates, les hydrogènes reliés à l'atome d'azote peuvent être substitués par d'autres atomes, tels que des chaînes alkyles, ou des groupements aryles ou encore intégrer dans un cycle (R_1 et R_2).

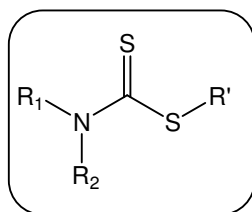


Figure 24 : Formule semi-développée d'un dithiocarbamate

Lorsque R' est un groupement alkyl, le dithiocarbamate est substitué au niveau du thiol, on parle d'ester ou de dithiocarbamate-*S*-alkylé. À noter que dans le cas des esters, le soufre du groupe dithiocarboxylate doit être obligatoirement lié à un atome de carbone du groupement R' .

Lorsque R' n'est pas un groupe carboné mais un hydrogène on a un acide dithiocarbamique. Ces acides sont peu stables en solution et peuvent se décomposer en amine et en disulfure de carbone à cause du proton labile présent sur la fonction thiol (Figure 25).

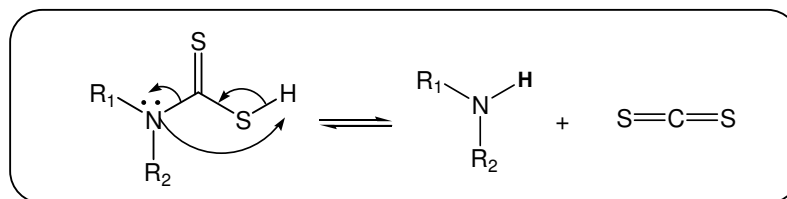


Figure 25 : Mécanisme de dégradation d'un acide dithiocarbamique en solution

Par contre, les sels d'acides dithiocarbamiques correspondant sont plus stables. Pour les obtenir on fait réagir une base sur l'acide considéré (figure 26). Les sels sont aussi appelés sels de dithiocarbamates, et communément nommés dithiocarbamates.

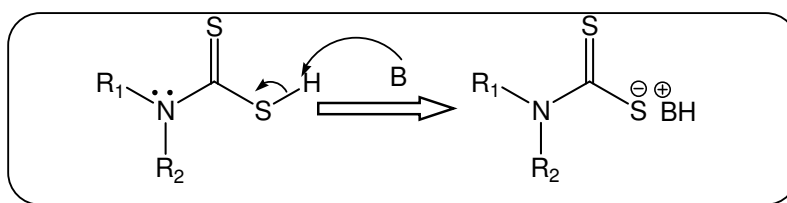


Figure 26 : Formation d'un sel de dithiocarbamate

Ces dithiocarbamates peuvent également être stabilisés par la présence d'ion métallique (métaux de transition métalloïdes...) que l'on appellera aussi sels de dithiocarbamate.

Les groupements R_1 et R_2 substitués à l'azote sont nombreux. Dans le cas où nous avons deux hydrogènes on parle de dithiocarbamates. Si par contre $R_1=H$ et $R_2=$ groupement alkyle, on parle alors d'un alkyl-N-dithiocarbamate. Et si $R_1=R_2=$ alkyle, on a un dialkyl-N,N-dithiocarbamate. Les groupements $R_1=R_2$ les plus fréquemment rencontrés sont des chaînes alkyles (éthyle, méthyle). Des cycles incluant l'atome d'azote peuvent remplacer ces deux substitutions R_1 et R_2 comme c'est le cas du pyrrolidinedithiocarbamate.

VI.1.2 Propriétés chimiques des dithiocarbamates :

VI.1.2.1 Propriétés acido-basiques et stabilité des fonctions dithiocarbamates

➤ **Stabilité en milieu acide :**

Les sels de dithiocarbamate sont des composés qui manquent de stabilité en solution aqueuse et plus particulièrement en milieu acide où l'on retrouve l'acide dithiocarbamique correspondant. Cette forme protonée se décompose ensuite en amine et disulfure de carbone comme mentionné précédemment figure 25. Cette dégradation de la fonction dithiocarbamate a été étudiée par plusieurs équipes Chakrabarti et coll. dans les années 70^{183, 184, 185, 186, 187} et également par Humeres et coll. 25 ans plus tard.^{188,189, 190}

L'équipe de Chakrabarti explique la dégradation par le caractère basique du groupement dithiocarbamate. La protonation a lieu sur l'atome de soufre, et non pas sur celui de l'azote car le doublet libre de l'azote est engagé dans la mésomérie. Ensuite il y a formation d'une liaison intramoléculaire entre cet atome d'hydrogène et celui de l'azote, créant ainsi deux charges positives partielles: l'une sur l'atome d'azote, et l'autre sur le carbone. La force de répulsion engendre alors la rupture de la liaison N-C, puis la libération de disulfure de carbone et la formation de l'amine correspondante comme le décrit la figure 27.

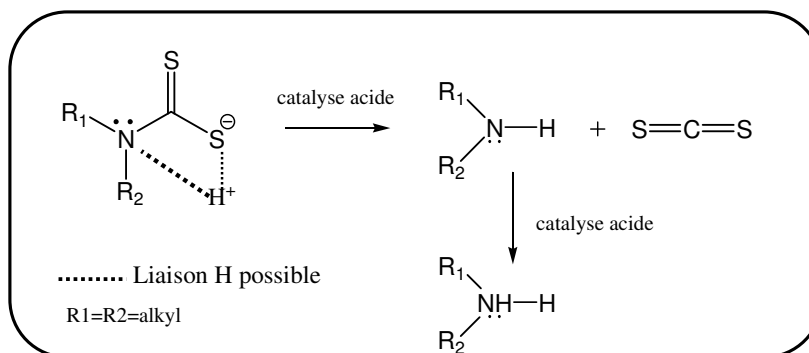


Figure 27 : Mécanisme de décomposition possible. Cas d'un dialkyl-N,N-dithiocarbamates.

Cette décomposition a également lieu dans le cas des dithiocarbamates où R₁ est une chaîne alkyle et R₂ un hydrogène.

Garcia et Humeres, lors d'une étude théorique, attribuent la décomposition des aryl-dithiocarbamates et du méthyl-dithiocarbamate au transfert intramoléculaire du proton de l'atome de S à celui d'azote assistance d'une molécule d'eau.¹⁹⁰

➤ **Stabilité en milieu basique :**

L'équipe de Chakrabarti, souligne une certaine stabilité en milieu basique des espèces dithiocarbamate qui sont dialkylées.

Par contre, d'après Halls, les monoalkyldithiocarbamates sont moins stables et se dégradent en milieu basique.¹⁹¹ A pH > 9,5 ils se décomposent également pour former des isothiocyanates en présence d'air. Lorsque la concentration en hydroxyde est très importante, il y a alors formation de monothiocarbamate. La figure 28 illustre les mécanismes de synthèse et de décomposition des dithiocarbamates mono et dialkylés en milieu basique.

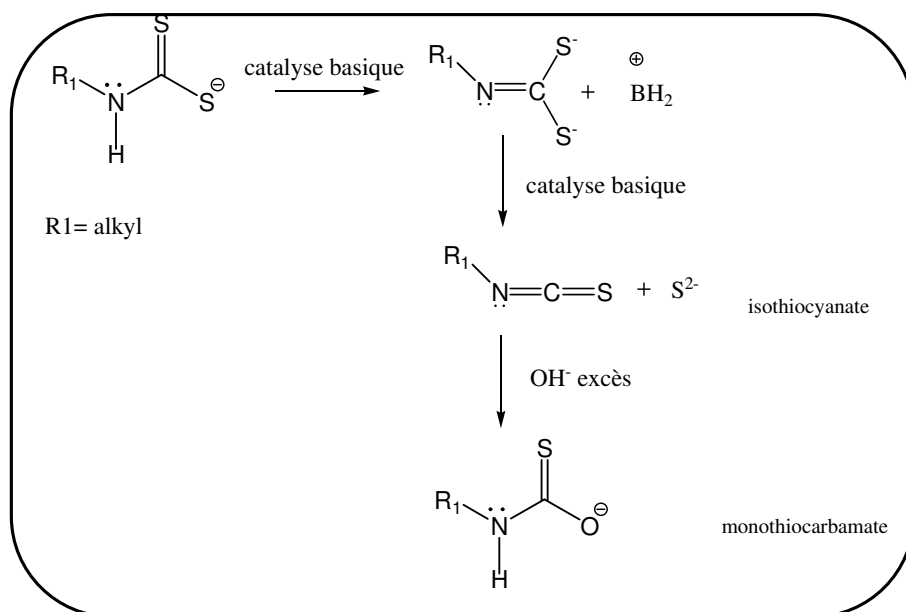


Figure 28 : Mécanisme de décomposition possible des monoalkyl-N-dithiocarbamates en milieu basique.¹⁹¹

➤ **Les propriétés acido-basiques :**

Les dialkyldithiocarbamates sont représentés en solution aqueuse par un équilibre (figure 29). Les pKa sont compris entre 3 et 5 selon la substitution de l'azote. Ces valeurs peuvent varier également en fonction des conditions opératoires lors de la recherche de ces pKa. (Tableau 4)

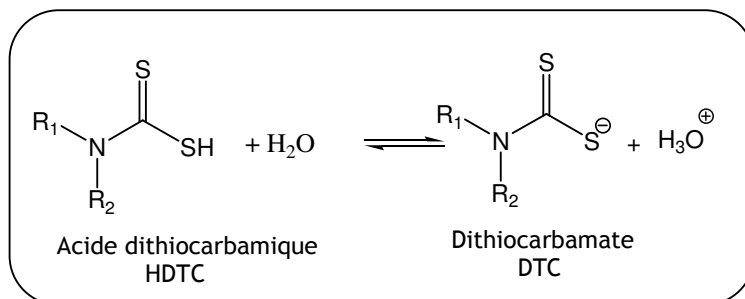


Figure 29: Equilibre de l'acide dithiocarbamique et de sa base conjuguée

On obtient alors l'équation suivante :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{DTC}]}{[\text{HDTC}]} \quad \text{avec un pKa} = -\log K_a \quad \text{(Équation 9)}$$

Tableau 4 – Valeurs des pKa de quelques couples acide dithiocarbamique / dithiocarbamate.

| ligands | pKa ^{192,193,194} | pKa ^{195,196} |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------|
| Diméthylthiocarbamate Me ₂ NCS ₂ H | 3,66 | 3,22 |
| Diéthylthiocarbamate Et ₂ NCS ₂ H | 4,04 | 3,38 |
| Dipropylthiocarbamate (nPr) ₂ NCS ₂ H | 4,79 | - |
| Dibutylthiocarbamate (nBu) ₂ NCS ₂ H | 5,19 | - |
| Méthylthiocarbamate R ₁ = Me, R ₂ = H | - | 3,02 |
| Hexaméthylène- dithiocarbamate | | 3,28 |
| pyrrolidinedithiocarbamate | 2,95 | 3,29 |
| Ethylthiocarbamate R ₁ = Et, R ₂ = H | - | 3,05 |

Les substituants de l'azote interviennent au sein du milieu réactionnel et sur la stabilité du dithiocarbamate dans l'environnement où il se trouve.¹⁹⁴

VI.1.2.2 Propriétés de complexation d'espèces métalliques

La littérature décrit l'affinité de la fonction dithiocarbamate vis-à-vis d'un grand nombre d'espèces métalliques tels que Hg(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Au(I), Cd(II), Ag(I), Zn(II), Pb(II), As(III), Bi(III), Pd(II).^{193, 197,198,199,200,201,202,203}

D'après la littérature, les atomes de soufre qui sont donneurs permettent la complexation des métaux. Les substituants de l'azote n'ont pas d'influence sur la formation du complexe où seules les liaisons S-Metal interviennent. Ces propriétés ont largement été exploitées pour l'extraction et la séparation par chromatographie liquide.^{200,201,202,204}

Le tableau 5 regroupe les constantes de complexation de quelques dithiocarbamates avec divers cations métalliques divalents.^{194, 195, 196}

Equation générale :



Avec une constante de formation β_n :

$$\beta_n = \frac{[M(DTC)_n]}{[M^{n+}][DTC^-]^n} \quad (\text{Équation 11})$$

Tableau 5– Valeurs des constantes de formation, exprimées sous forme $\log \beta_2$ et $\log \beta_1$ de quelques complexes métalliques de dithiocarbamates obtenus dans des conditions analytiques différentes^{194, 195}

| Métal M ⁽ⁿ⁾ | Diméthyl-dithiocarbamate (Me ₂ DTC) | Diéthyl-dithiocarbamate (Et ₂ DTC) | Hexaméthylènedithiocarbamate (HexaDTC) | pyrrolidine-dithiocarbamate (PyrrDTC) | pipéridine-dithiocarbamate (PipéDTC) |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| Co ^(III) ($\log \beta_2$) | - | 20,7 | - | - | - |
| Cu ^(II) | $\log \beta_1$ 11,4 ; $\log \beta_2$ 21,7 | $\log \beta_1$ 14,9 ; $\log \beta_2$ 28,8 | - | - | - |
| Pb ^(II) ($\log \beta_2$) | 16,3 | 18,3/ 17,7 | 17,7 | 16,8/ 17,1 | 16,9/ 16,8 |
| Hg ^(II) ($\log \beta_2$) | 36,0 | 38,2 | - | - | - |
| Ni ^(II) ($\log \beta_2$) | - | 12,9 / 12,1 | 14,3/14,7 | 13,2/13 | 13,9/12,1 |
| Zn ^(II) ($\log \beta_2$) | 9,1 | 11,4 /11,6 | 12,9/ 13,1 | 10,4/10,5 | 11,5/11,7 |

Si la fonction dithiocarbamate présente une affinité importante pour Hg^(II), elle présente également une affinité non négligeable pour d'autres espèces métalliques tels que les ions Co^(III) et Ni^(II).

Le cobalt et le nickel sont des métaux de transition de type Mⁿ⁺ (n=3 ou 2) qui complexent avec des fonctions dithiocarbamates par des interactions molles (soufres) et intermédiaires (Co et Ni éléments ni durs ni mous). Les propriétés de complexation des fonctions dithiocarbamates peuvent être appliquées sur ces deux espèces métalliques.

Les dithiocarbamates sembleraient former des complexes plans carrés avec le nickel, selon Halls¹⁹¹ et des complexes octaédriques avec le cobalt sous son état d'oxydation (III) comme illustrés sur la figure 30.¹⁹⁴

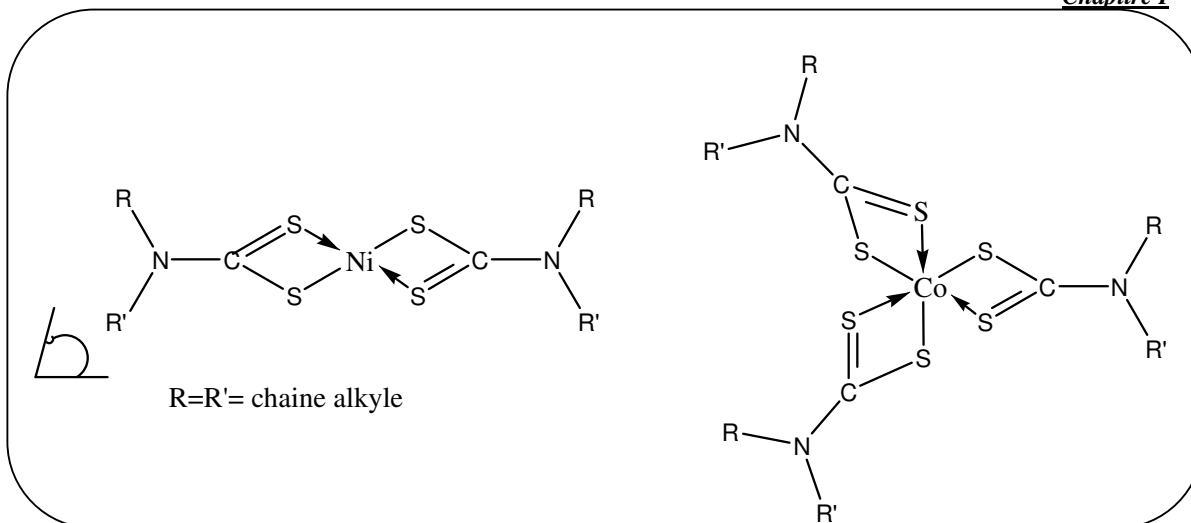


Figure 30 : formes de complexe possible pour le nickel et le cobalt avec des dithiocarbamates.^{191, 194}

D'après Victoriano, le cobalt est complexé sous son état d'oxydation +III et forme alors des complexes de types ML_3 ($L=DTC$).²⁰⁵

VI.2 Obtention des dithiocarbamates

Les travaux faisant état de la synthèse des dithiocarbamates *S*-alkylés et des sels de dithiocarbamates sont nombreux et reposent sur différentes stratégies de synthèse. Dans l'ouvrage de Thorn et Ludwig, différents modes de préparation de ces dithiocarbamates-*S*-alkylés et des sels sont décrits ainsi que leurs applications.¹⁹³ Dans notre cas, nous nous focaliserons sur la synthèse des sels de dithiocarbamates.

La préparation des sels de dithiocarbamate est très souvent réalisée par addition nucléophile d'une amine sur le disulfure de carbone en milieu basique. Cette addition nécessite généralement des conditions dures, tel que l'emploi de bases fortes (KOH, NaOH) en milieu alcoolique ou hydroalcoolique, avec parfois des températures élevées et des temps de réaction importants. Le mécanisme est présenté sur la figure 31.

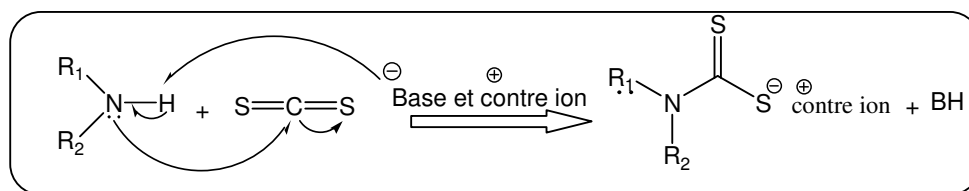


Figure 31 : Mécanisme général de l'obtention d'un sel de dithiocarbamate.

Cette réaction est souvent réalisée à partir d'amines secondaires, qui sont plus nucléophiles et par conséquent plus réactives que les amines primaires.

Parmi les sels de dithiocarbamates Marques et coll proposent la synthèse de diéthanoldithiocarbamate (DEDC) qui sont des dithiocarbamates plus hydrophiles.²⁰⁶ Breviglieri et al²⁰⁷ préparent également ce type de sel de diéthanoldithiocarbamate d'ammonium (DEDC) par dissolution de 0,1 mol de diéthanolamine avec 0,1 mol d'hydroxyde d'ammonium dans 50 mL d'éthanol. La solution est ensuite refroidie dans un bain de glace où le disulfure de carbone (0,1 mol) est lentement ajouté sous agitation.

Certains travaux préconisent l'utilisation de conditions encore plus drastiques. Delaunay et coll. décrivent la synthèse de dithiocarbamates à partir d'amines primaires en présence de 1,5 équivalents de disulfure de carbone et d'une solution aqueuse de carbonate de sodium pendant 15 minutes à 100°C. Dans le cas d'une amine secondaire, la réaction est réalisée avec 1,2 équivalent de triéthylamine et de CS₂ à reflux du dichlorométhane pendant 15 heures.²⁰⁸ El Saraf et coll. font réagir l'amine primaire en présence de 5 équivalents de CS₂ et d'une solution alcoolique de KOH à reflux pendant 12 heures.²⁰⁹

Les dithiocarbamates sont également obtenus en milieu aqueux à partir d'amine secondaire²¹⁰ Le protocole repose alors sur l'utilisation de bases inorganiques à température ambiante. Ce mode opératoire a aussi été adapté par d'autres auteurs, avec quelques modifications.^{211,212,213,214,215}

VI.3 Domaines d'applications :

Les sels de dithiocarbamates sont des composés qui sont utilisés dans de nombreux domaines, tels que la photopolymérisation^{216, 217} la vulcanisation,^{218, 219} ou comme groupement de protection des fonctions aminées en synthèse organique.²²⁰

➤ Utilisation dans le domaine des matériaux :

Les propriétés de complexation des sels de dithiocarbamate sont également mises à profit dans le domaine de la chimie supramoléculaire par le groupe de Beer.^{221,222} L'introduction de ligands dithiocarbamate dans des molécules de type calixarène, resorcarène ou caténane puis leur complexation avec diverses espèces métalliques permet de moduler les propriétés (charge, couleur, magnétisme) de ces systèmes macrocycliques.

La fonction dithiocarbamate est utilisée pour la fonctionnalisation par chimisorption de la surface de nanoparticules d'or.^{223,224}

➤ **Utilisation dans le domaine médical :**

Les dithiocarbamates sont également exploités pour leur propriétés biologiques dans le domaine médical,²²⁵ ils peuvent avoir une activité anti-tumorale^{226, 227} ou agir comme inhibiteurs de certaines enzymes par complexation du cation métallique présent dans le site actif.²²⁸

➤ **Utilisation des dithiocarbamates dans l'agriculture :**

Les complexes métalliques de sels de dithiocarbamate constituent une des plus importantes familles de fongicides.^{229, 230} La figure 32 représente un échantillon des fongicides les plus utilisés.

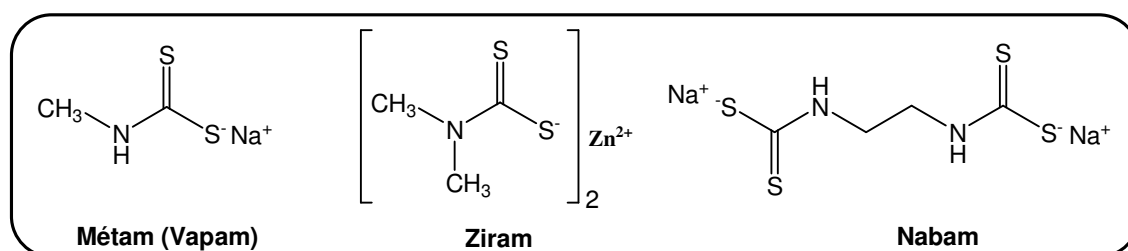


Figure 32 : sels de dithiocarbamate utilisés dans l'agriculture comme pesticides.

Les dithiocarbamates agissent en libérant des isocyanates ou du thiram : molécules actives qui bloquent les groupements S-H des enzymes, ce qui perturbe le métabolisme des champignons. Les dithiocarbamates sont dépourvus de toute phytotoxicité.

➤ **Utilisation des dithiocarbamates en chromatographie liquide :**

L'intérêt majeur des dithiocarbamates réside dans leur capacité à complexer un grand nombre d'espèces métalliques dans le domaine analytique (figure 33).

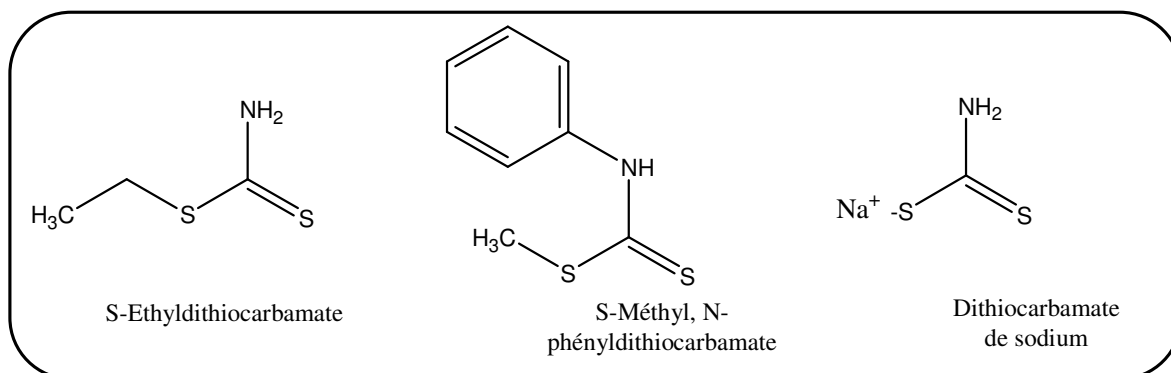


Figure 33 : Exemple de molécules de dithiocarbamates S-alkylée ou sous forme de sels

Les dithiocarbamates ont des applications variées. Leur forte affinité pour les métaux de transition, a permis d'utiliser leurs propriétés de complexation pour déterminer les traces d'ETM dans diverses matrices aqueuses.^{202, 204, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240} De nombreux auteurs

utilisent le DDTC comme complexant des métaux lourds. Ainsi les différents ETM recherchés seront séparés et analysés. Une étude sur l'utilisation de différents dialkyldithiocarbamates en chromatographie liquide lors de la complexation de différents métaux a été réalisée par l'équipe de Dilli et coll.²⁴¹

Une méthode de Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) utilisant ce type de complexant a été développée et sera présentée dans le chapitre II.

Les alkyldithiocarbamates sont utilisés dans différentes méthodes séparatives d'ETM lors d'extraction liquide-liquide,²⁴² de co-précipitation,²⁴³ de préconcentration,²⁴⁴ d'immobilisation sur silice.^{257,245}

Différentes techniques chromatographiques sont utilisées pour la séparation des ETM telles que la chromatographie ionique, la chromatographie en phase inverse ou l'électrophorèse capillaire. Les dithiocarbamates sont utilisés directement dans le système chromatographique, ou comme agents extractants avant le dosage sur une technique d'analyse classique telle que la CLHP ou bien une méthode spectroscopique types AAS^{246,247} ou ICP-AES/MS.²⁴⁸

VI.4 Les silices fonctionnalisées par des fonctions dithiocarbamates

Les fonctions dithiocarbamates sont très utilisées pour la complexation de nombreuses espèces métalliques. D'où l'intérêt suscité pour leur utilisation sur des différents supports essentiellement pour l'extraction des cations métalliques au sein de diverses matrices aqueuses (eaux usées, eaux naturelles ou de mer). Parmi les différents supports utilisés pour y fonctionnaliser des groupements dithiocarbamates on peut citer les résines,^{249,250,251,252,253,254} les silices mésoporeuses,^{7,179,255,256,257,258,259,260,261}. D'autres supports plus particuliers ont été utilisés tels que les matériaux composites polymère-organosmectite,²⁶² ou encore les nanoparticules de carbone.²⁶³

Parmi ces supports nous nous sommes limités aux silices. Cependant il subsiste de nombreuses questions tant sur l'obtention de ces hybrides que sur leur comportement en solution non décrit à ce jour dans la littérature.

VI.4.1 Obtention de silices fonctionnalisées par des dithiocarbamates :

Dans le cas de silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamate, l'unique voie de préparation décrite dans la littérature est basée sur la réaction d'une silice aminée avec le disulfure de carbone.^{7, 179, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 261}

Récemment, la préparation en une seule étape grâce au greffage de nouveaux siloxydithiocarbamates a été réalisée au sein de notre équipe et cette voie d'obtention sera privilégiée dans nos travaux et la voie classique sera utilisée à titre de comparaison.

VI.4.2 Voie classique en deux étapes :

Cette procédure implique deux étapes :

- ✓ La préparation d'une silice fonctionnalisée par des groupements amines (1)
- ✓ Le traitement par le disulfure de carbone de la silice aminée préalablement obtenue (2), permettant la conversion des fonctions amine en groupements dithiocarbamate.
- ✓ Cette réaction est généralement catalysée par une base telle que KOH, NaOH ou Et₄NOH, mais certains auteurs n'en utilisent pas.¹⁷⁹ la réaction en deux étapes est présentée sur la figure 34 pour le cas où le groupement utilisé est l'APTES.

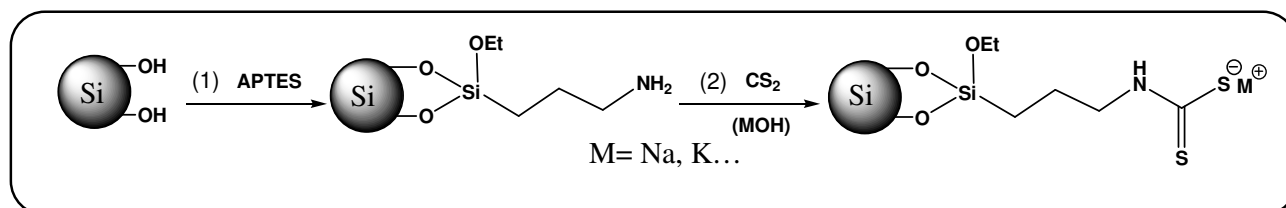


Figure 34 : Obtention en deux étapes de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamate.

Cette procédure est classiquement utilisée pour la fonctionnalisation des différents supports polymériques, résines et siliciques.

La confirmation du greffage est déterminée par analyse élémentaire du soufre, mais peu de travaux déterminent la quantitativité de la réaction de conversion des fonctions amines en dithiocarbamates. En comparant les taux de soufre et d'azote obtenus par analyse élémentaire de leurs matériaux, Trochimczuk et coll. annoncent une conversion de 70 %, ²⁵² alors que Dingman et coll. obtiennent seulement un quart des fonctions amines converti en dithiocarbamates. ²⁴⁹

D'après ces données, il semble que la conversion de l'amine en dithiocarbamate, par le traitement du disulfure de carbone (avec ou sans base) ne soit pas totale.

D'où l'intérêt de s'orienter vers une fonctionnalisation directe en une seule étape en utilisant de nouveaux précurseurs siloxydithiocarbamates.

VI.4.3 Nouvelle voie de préparation en une seule étape :

Des travaux très récents réalisés par l'équipe de Walcarius ont permis d'obtenir le greffage de fonction dithiocarbamate en une seule étape. Pour cela des organosilanes dithiocarbamatés ont été synthétisés au laboratoire lors de la thèse de Stéphanie Goubert.²⁶⁴

VI.4.3.1 Préparation des siloxydithiocarbamates :

Pour s'affranchir de la réaction incomplète du disulfure de carbone sur une silice aminée, des nouveaux précurseurs de types organosilanes ont été synthétisés au laboratoire. Goubert-Renaudin²⁶⁵, a mis au point la synthèse de différents siloxydithiocarbamates de première génération (azote monosubstitué) et de seconde génération (azote disubstitué) dont les protocoles sont résumés ci-après.

VI.4.3.1.1 Synthèse du siloxydithiocarbamate N,alkylé²⁶⁵:

Pour la préparation de ces siloxydithiocarbamates, on part de l'aminosilane commercial correspondant. Pour la conversion de l'amine en dithiocarbamate différentes bases ont été utilisées pour catalyser la réaction du disulfure de carbone sur l'amine. Le choix de la base s'est orienté vers l'utilisation d'hydrure, évitant ainsi les échanges des groupements alkoxy (MeOH et EtOH) des bases alcooliques utilisées et des groupements alkoxy présents sur l'APTMS ou l'APTMS. La figure 35 illustre la préparation de siloxydithiocarbamate N,-alkylé (DTC I) au reflux du THF pendant 2h avec des équivalents de 1,5 et 1,2 respectivement pour le CS₂ et la base.

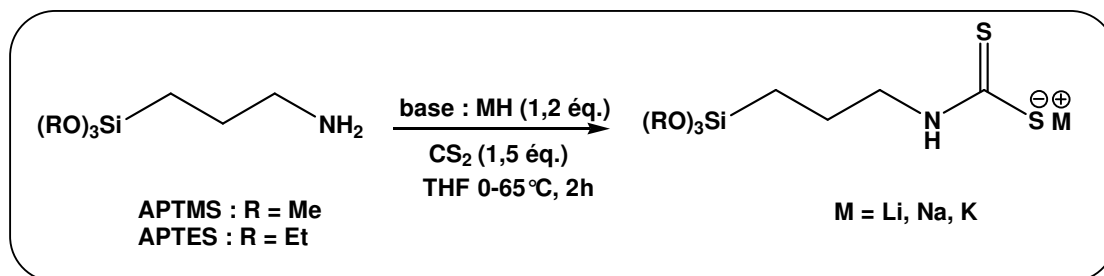


Figure 35 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse de siloxydithiocarbamates à l'aide d'hydrures dans le THF.

Ce protocole a permis d'obtenir des siloxydithiocarbamates (DTC I) avec des rendements supérieurs à 95 % et de conserver l'intégrité chimique de ces siloxydithiocarbamates via l'utilisation d'hydrure.

VI.4.3.1.2 Synthèse du siloxydithiocarbamate N,N-disubstitué :

La synthèse de ces précurseurs de deuxième génération (noté DTC II), où l'azote du siloxydithiocarbamate est disubstitué, a été initiée pour s'affranchir d'une dégradation possible des fonctions dithiocarbamates N-monoalkylées en milieu aqueux.^{186, 188, 189, 190} Les dérivés *N,N*-dialkyldithiocarbamate, dont l'azote est porteur de deux groupements alkyles, sont décrits comme plus stables que leurs homologues monoalkylés.^{186, 187, 188, 191}

Leur préparation nécessite des étapes intermédiaires de réactions, puisque les amines secondaires silylées correspondantes à partir desquelles le protocole précédent d'obtention des siloxydithiocarbamates pourrait être mis en œuvre ne sont pas commercialement disponibles.

Le schéma suivant consiste tout d'abord à l'obtention de cette amine secondaire silylée. Ceci est effectué en préparant une imine à partir de l'APTES et d'un aldéhyde. Cette imine est ensuite réduite pour donner l'amine secondaire sur laquelle on fera réagir le disulfure de carbone pour obtenir le siloxydithiocarbamate (DTC II) correspondant.

Parmi ces siloxydithiocarbamates nous ne présenterons ici que celui portant un groupement benzylé.

✓ Préparation de l'amine secondaire benzylée

On doit tout d'abord former l'imine correspondante à partir de l'APTES et du benzaldéhyde. Un équivalent de benzaldéhyde et un équivalent d'amine ont été mélangés à reflux dans l'éthanol anhydre pendant 12 heures (Figure 36).

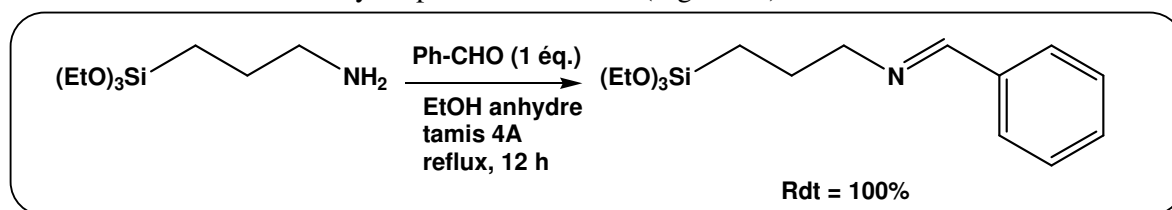


Figure 36 : Préparation de l'imine à partir de l'APTES et du benzaldéhyde

L'imine du benzaldéhyde a été isolée avec un rendement quantitatif de 100 %

Une fois l'imine obtenue, il faut procéder à sa réduction. Cette réaction permet de transformer la double liaison $\text{N}=\text{C}$ en liaison simple $\text{NH}-\text{CH}$ et d'obtenir l'amine secondaire correspondante. Cette réduction peut être réalisée par hydrogénation catalytique ou par emploi d'un hydrure tel que le borohydrure de sodium NaBH_4 . C'est ce dernier qui sera retenu pour la réduction.

Basé sur les données de la littérature,²⁶⁶ la réduction des imines a été menée en employant 2,1 équivalents de borohydrure de sodium NaBH_4 dans l'éthanol anhydre. La figure 37 illustre la réaction de réduction de l'imine.

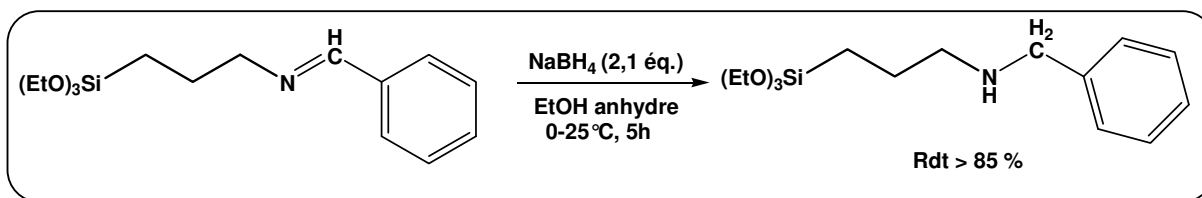


Figure 37 : Réduction de l'imine silylée en amine secondaire silylée par l'utilisation d'un hydrure en milieu éthanolique anhydre.

L'amine secondaire a été obtenue avec des rendements supérieurs à 85 %.

✓ Synthèse des dithiocarbamates

Maintenant que nous disposons des amines secondaires silylées, le protocole pour l'obtention des dithiocarbamates peut être utilisé. La réaction entre l'amine silylée et le CS_2 a lieu dans le THF et en présence d'hydrure de sodium (NaH) (Figure 38).

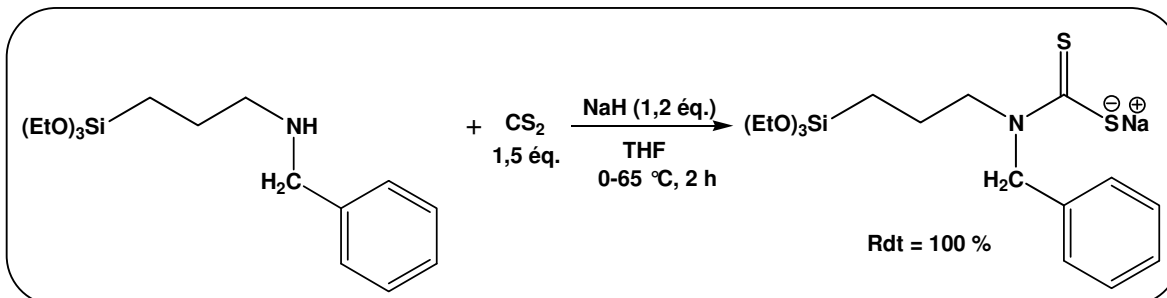


Figure 38 : Préparation du siloxydithiocarbamate N,N[3-(triéthoxysilyl)propyl]benzylidithiocarbamate de sodium à partir de l'amine secondaire silylé et du CS_2 au reflux du THF et traité par un hydrure.

Le siloxydithiocarbamate a été obtenu de manière quantitative. Les analyses par spectroscopie RMN ^{13}C et ^1H attestent de la présence des fonctions dithiocarbamates.

VI.4.3.2 Greffage des siloxydithiocarbamates sur la silice :

Parmi les divers siloxydithiocarbamates synthétisés, deux types de précurseurs de Génération I (DTC I) et Génération II (DTC II) sont présentés ici pour la préparation des hybrides (figure 39).

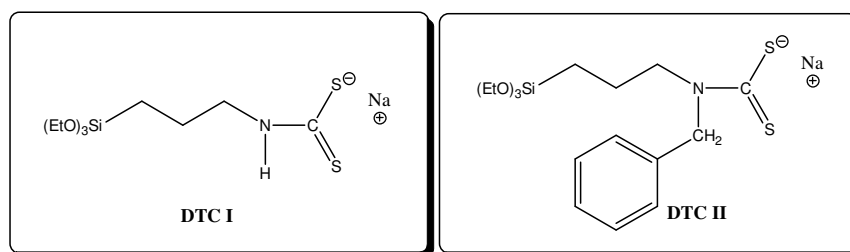


Figure 39 : Représentation des siloxydithiocarbamates de première génération (DTC I) et de deuxième génération (DTC II) utilisés pour l'obtention de silice dithiocarbamates (une seule étape).

La préparation de ces silices repose sur la mise en contact de la silice et des précurseurs silylés dans un solvant organique anhydre au reflux. La figure 40 représente le schéma de principe de l'obtention de cette nouvelle génération de silice dithiocarbamate.

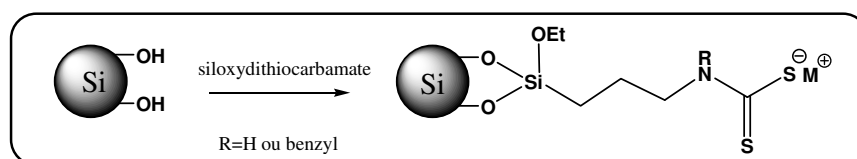


Figure 40 : Préparation de silices fonctionnalisées par les siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II.

VI.4.4 Caractérisation des silices fonctionnalisées :

Si certaines publications traitent de la préparation en deux étapes et de l'emploi de silices modifiées par les fonctions dithiocarbamate, peu de données existent sur la caractérisation physico-chimique de ces matériaux. En 2004, Mahmoud *et coll.*²⁶¹ ont néanmoins réalisé des analyses telles que la spectroscopie infrarouge, la spectrométrie de masse, et l'analyse par désorption thermique sur des silices porteuses d'une et plusieurs fonctions dithiocarbamate. Les analyses IR sont interférées par la présence d'eau physisorbée. Leurs travaux restent principalement focalisés sur les propriétés de complexation de ces matériaux vis-à-vis d'espèces métalliques.

Dans la majorité des cas, les auteurs ne cherchent qu'à s'assurer de la présence des fonctions dithiocarbamate par la spectroscopie IR (tableau 6) et / ou par analyse élémentaire du soufre ou bien ils attestent de la présence de ces fonctions par l'accumulation d'espèces métalliques considérées comme molécules sondes.^{255,257,258}

Tableau 6 : Récapitulatif des différentes bandes d'absorption en infrarouge caractéristiques des fonctions dithiocarbamates.

| Spectroscopie IR (cm ⁻¹) | bandes d'absorption | | | | | Remarques ^{réf} |
|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|-------------|-------------|---------------------------------------|
| | ν_{C-N} (ν_{NCS_2}) | δ_{N-H} et ν_{N-H} | $\nu_{CH(CH_3)}$ / $\nu_{CH(CH_2)}$ | $\nu_{C=S}$ | $\nu_{C=C}$ | |
| 1460 (1465) | δ_{N-H} 1640 et 1525 | 2933 | | | | Si-DTC (2étapes) ^{179, 258,} |
| 1560 | ν_{N-H} 3300 | 2920/ 2840 | 1180 | 1500 | | Polymère-DTC ²⁶² |

Le large domaine des bandes caractéristiques de la liaison C-N est dû aux différentes formes tautomériques de la fonction dithiocarbamate.¹⁹⁸

Les travaux très récents de Goubert-Renaudin²⁶⁴ ont mis en évidence que la préparation en deux étapes (silice aminée puis traitement par le disulfure de carbone) des silices dithiocarbamates engendre la présence d'amines résiduelles au sein du matériau. Cette conversion des amines en dithiocarbamates serait limitée par la réactivité du disulfure de carbone plutôt que par l'accessibilité des fonctions aminées sur la silice. La catalyse basique de la réaction améliore la conversion des amines en dithiocarbamates, cependant dans le cas des silices mésoporeuses structurées une dissolution et déstructuration de la charpente silicatée est constatée. Afin d'éviter ce problème la synthèse de nouveaux monomères siloxydithiocarbamates a permis de réaliser le greffage de dithiocarbamates en une seule étape sans amines résiduelles. Les expériences de fixation de Hg(II) comme molécule sonde sur les silices fonctionnalisées en une étape par des groupements dithiocarbamate se sont révélées être de meilleurs adsorbants que celles obtenues en deux étapes.

VI.4.5 Applications de ces matériaux pour l'extraction solide / liquide d'espèces métalliques

Les alkyldithiocarbamates sont des molécules complexantes de métaux. Par conséquent les silices fonctionnalisées par ces groupements sont très souvent utilisées pour leurs propriétés de complexation dans le cadre d'extraction solide-liquide d'espèces métalliques telles que Hg^{II},^{75, 255, 259} Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, Pb^{II}, Ag^I et Cd^{II}.^{7, 255, 256, 257, 258, 261}

Vankatesan *et coll.* ont comparé la capacité d'extraction de Hg^{II} de silices K60 et MCM-41 porteuses de fonctions dithiocarbamate.^{260, 261} ces auteurs mettent en avant l'intérêt des silices à structure régulière avec un taux de fonctionnalisation plus faible que sur des silices amorphes, des quantités de Hg plus importantes sont extraites.

Leyden et Lutrell ont comparé les capacités d'extraction d'ions métalliques en solution aqueuse d'une silice greffée par des fonctions *mono*-dithiocarbamate et d'une autre modifiée par des fonctions *bis*-dithiocarbamate. La silice porteuse du *bis*-dithiocarbamate permet d'extraire une quantité d'ions métalliques deux fois plus importante que la silice *mono*-dithiocarbamate.²⁵⁶

Mahmoud *et coll.* comparent dans différents travaux, les capacités d'extraction de Hg(II) en solution aqueuse de silices fonctionnalisées par des groupements *mono*- et *poly*-dithiocarbamate. En 1999, par comparaison des taux de fonctionnalisation des matériaux et de la quantité de Hg(II) extrait, ils concluent que dans le cas de ligands porteurs d'une et de deux fonctions dithiocarbamate, tous les sites organiques sont engagés dans la complexation des ions Hg(II). Par contre, pour les silices modifiées par les groupements *tri*- et *tétra*-dithiocarbamate, seule la moitié des fonctions soufrées présentes est impliquée dans la complexation de Hg(II), l'autre moitié étant inactive.¹⁷⁹

Cependant, ces mêmes auteurs s'intéressent à nouveau à ces quatre silices et à leur capacité d'extraction de Hg(II). Cette fois, ils indiquent que les silices fonctionnalisées par des ligands *tri*- et *tétra*-dithiocarbamate ont une réactivité optimale vis-à-vis de la complexation de Hg(II). Tous les sites organiques présents participent à la complexation, contre seulement la moitié dans le cas des silices porteuses de ligands *mono*-et *bis*-dithiocarbamate.²⁶¹

VII Conclusion :

Ce chapitre rassemble diverses données bibliographiques qui permettent de situer le sujet de recherche. En effet, après une description succincte des différents types de silices ainsi que leurs caractéristiques, une étude sur les modes de fonctionnalisation des silices est détaillée. Ensuite des informations complémentaires sur les applications possibles de ces silices fonctionnalisées et plus particulièrement sur l'extraction des métaux lourds, y sont exposées. Parmi les diverses fonctions organiques utilisées pour la séquestration des ETM les fonctions dithiocarbamates semblent présenter de bonnes aptitudes à la complexation des espèces métalliques. Par conséquent un état de l'art est présenté au travers duquel apparaît leur méthode d'obtention, leurs propriétés de complexation et physico-chimiques, ainsi que leurs domaines d'applications. Les silices fonctionnalisées par des organoalcoxysilanes possédant ce groupement dithiocarbamate y sont présentées. Ces diverses informations sont le support bibliographique de ce sujet de recherche qui concernera la mise en place d'une

méthode analytique du cobalt et du nickel ainsi que la mise au point et l'étude d'un matériau hybride capable de séquestrer les analytes d'intérêts.

-
- ¹ J.P. Jolivet, **De la solution à l'oxyde, savoirs actuels**, Interéditions/ CNRS éditions, 1994.
- ² Fenner, Encyclopédia Universalis, vol. 23, page 34-39.
- ³ S. Prabakar, R.A. Assink, N.K. Raman, S.A. Myers, C.J. Brinker, **Identification of self- and cross-condensation products in organically modified silica sols by ²⁹Si and ¹⁷O NMR spectroscopy**, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, 202(1,2), 53.
- ⁴ B. Shah, A.K. Rakshit, S. Devi, **Studies on adsorption of dye from aqueous and aquo surfactant solutions onto silica**, *J. Surf. Sci. Tech.*, **1992**, 8(1), 37.
- ⁵ M.N. Ahmed, R.N. Ram, **Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent**, *Environ. Pollut.*, **1992**, 77, 79.
- ⁶ J-P. Communal, F. Fabre, Y. Mottot, **Amorphous biogenetic silica for heavy metals retention and filtration**, *Eau, l'Industrie, les Nuisances*, **1996**, 192, 35.
- ⁷ D.E. Leyden, G.H. Luttrell, **Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation**, *Anal. Chem.*, **1975**, 47(9), 1612.
- ⁸ J.S. Fritz, J.N. King, **Removal of copper and iron prior to water hardness titration**, *Anal. Chem.*, **1976**, 48(3), 570.
- ⁹ H. Ince, S. Akman, U. Köklü, **Sorption and preconcentration of copper and cadmium on silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane**, *Fres. J. Anal. Chem.*, **1992**, 342(7), 560.
- ¹⁰ R. Rosset, M. Caude, A. Jardy, **Chromatographie en phase liquide et supercritique**, Masson, Paris, **1991**.
- ¹¹ J. Nawrocki, **The silanol group and its role in liquid chromatography**, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 779, 29.
- ¹² K. Ogura, T. Koreishi, J. Yano, K. Mine, **Effect of temperature on photoassisted reduction of carbon dioxide with preadsorbed ammonia on silica-supported iron**, *J. Mol. Catal.*, **1993**, 79(1-3), 47.
- ¹³ J. Lin, C.W. Brown, **Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing**, TRAC, *Trends Anal. Chem.*, **1997**, 16(4), 200.
- ¹⁴ K.S. Alber, J.A. Cox, **Electrochemistry in solids prepared by sol-gel processes**, *Mikrochim. Acta*, **1997**, 127(3-4), 131.
- ¹⁵ A.D. Legrand, **The surface properties of silicas**, Wiley, **1998**.

¹⁶ A.P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, M. Czernichowski, R. Erre, H.V. Damme, **Hydroxyls of silica powders**, *Adv. Colloid Interfac Sci.*, **1990**, 33, 91.

¹⁷ W. Stöeber, A.Fink, E. Bohn, **Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range**, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **1968**, 26(1), 62.

¹⁸ A. Labrosse, **Synthèse et caractérisation de silices pures et organiquement modifiées. Propriétés complexantes en milieux aqueux**, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, **1998**.

¹⁹ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114(27), 10834.

²⁰ C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, **Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism**, *Nature*, **1992**, 359(6397), 710.

²¹ J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, **Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials**, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 1999, 38(1-2), 56.

²² K. Schumacher, P.I. Ravikovitch, A. du Chesne, A.V. Neimark, K.K. Unger, **Characterization of MCM-48 Materials**, *Langmuir*, **2000**, 16(10), 4648.

²³ J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. Mc Cullen, J.S. Beck, K.D. Schmitt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E.W. Sheppard, **Designed synthesis of mesoporous molecular sieve systems using surfactant-directing agents**, *Proceedings of the 209th ACS National Meeting, Division of Petroleum Chemistry*, **1995**, 40(1), 21.

²⁴ J.C. Vartuli, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.B. McCullen, J.S. Beck, K.D. Schmitt, M.E. Leonowicz, J.D. Lutner, E.W. Sheppard, **Designed synthesis of mesoporous molecular sieve systems using surfactant-directing agents**, *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, **1996**, 1.

²⁵ L. Sierra, B. Lopez, A. Ramirez, J.-L. Guth, **Evaluation of mesoporous silicas as stationary phases for high performance liquid chromatography (HPLC)**, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135 (Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century), 2975.

²⁶ N. Ishizuka, H. Kobayashi, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hirao, K. Hosoya, T. Ikegami, N. Tanaka, **Monolithic silica columns for high-efficiency separations by high-performance liquid chromatography**, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 960(1-2), 85.

²⁷ N. Ishizuka, H. Kobayashi, H. Minakuchi, K. Nakanishi, K. Hirao, K. Hosoya, T. Ikegami, N. Tanaka, **Monolithic silica columns for high-efficiency separations by high-performance liquid chromatography**, *J. Chrom. A*, **2002**, 85.

- ²⁸ C.P. Tripp, M.L. Hair, **An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica**, *Langmuir*, **1992**, 8(4), 1120.
- ²⁹ L.T. Zhuravlev, **The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model**, *Colloids Surfaces A* **2000**, 173(1-3), 1.
- ³⁰ C. Despas, **Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par des méthodes diélectriques et électrochimiques**, *Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I*, **1998**.
- ³¹ S. Kondo, M. Igarashi, K. Nakai, **The properties of silica surfaces treated at high pH**, *Colloid. Surface*, **1992**, 63(1-2), 33.
- ³² M.L. Hair, W. Hertl, **Adsorption on hydroxylated silica surfaces**, *J. Phys. Chem.*, **1969**, 73(12), 4269.
- ³³ T.I. Titova, L.S. Kosheleva, **IR spectroscopic study of silica-triethylamine interaction**, *Colloid. Surface*, **1992**, 63(1-2), 97.
- ³⁴ C. Tiffreau, J. Lutzenkirchen, P. Behra, **Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides I. Amorphous iron oxide and α -quartz**, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1995**, 172(1), 82.
- ³⁵ A. Walcarius, J. Devoy, J. Bessiere **Electrochemical Recognition of Selective Mercury Adsorption on Minerals**, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, 33(23), 4278.
- ³⁶ J.P. Blitz, R.S.S. Murthy, D.E. Leyden, **Ammonia-catalyzed silylation reactions of Cab-O-Sil with methoxymethylsilanes**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109(23), 7141.
- ³⁷ X.S. Zhao, G.Q. Lu, **Modification of MCM-41 by Surface Silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study**, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102(9), 1556.
- ³⁸ J. Gonzalez-Benito, J.C. Cabanelas, A.J. Aznar, M.R. Vigil, J. Bravo, J. Baselga, **Surface characterization of silanized glass fibers by labeling with environmental sensitive fluorophores**, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 62(2), 375
- ³⁹ M.A. Ramos, M.H. Gil, E. Schacht, G. Matthys, W. Mondelaers, M.M. Figueiredo, **Physical and chemical characterization of some silicas and silica derivatives**, *Powder Technol.*, **1998**, 99(1), 79.
- ⁴⁰ D. Xu, L. Sun, H. Li, L. Zhang, G. Guo, X. Zhao, L. Gui, **Hydrolysis and silanization of the hydrosilicon surface of freshly prepared porous silicon by an amine catalytic reaction**, *New J. Chem.*, **2003**, 27(2), 300.
- ⁴¹ C. Carteret, **Etude par spectroscopie dans le proche infrarouge, et modélisation des structures de surface et de l'hydratation de silices amorphes**, thèse de l'université de Nancy, **1999**

- ⁴² G.E. Maciel, D.W. Sindorf, **Carbon-13 NMR spectra of cellulose polymorphs**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102(9), 7606.
- ⁴³ D.W. Sindorf, G.E. Maciel, **Silicon-29 NMR study of dehydrated/rehydrated silica gel using cross polarization and magic-angle spinning**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105(6), 1487.
- ⁴⁴ D.W. Sindorf, G.E. Maciel, **Cross-polarization magic-angle-spinning silicon-29 nuclear magnetic resonance study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity**, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86(26), 5208.
- ⁴⁵ D.W. Sindorf, G.E. Maciel, **Silicon-29 nuclear magnetic resonance study of hydroxyl sites on dehydrated silica gel surfaces, using silylation as a probe**, *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87(26), 5516.
- ⁴⁶ E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, **Chapter 5: The distribution of the silanol types and their desorption energies**, ed E.S.B.V., Amsterdam, **1995**, 93.
- ⁴⁷ S. de Monredon, **Interaction organosilane / silice de précipitation du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux**, *Thèse de l'Université de Paris VI*, **2004**.
- ⁴⁸ N. Garin, **Caractérisation par RMN de l'interaction matrice-élastomère-particules de silice en présence d'agent de couplage**, *Thèse de l'Université de Louis Pasteur Strasbourg I*, **1999**.
- ⁴⁹ S. Léonardelli, L. Facchini, C. Fretigny, P. Tougne, A.P. Legrand, **Silicon-29 NMR study of silica**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114(16), 6412.
- ⁵⁰ M.W. Rutland, R.M. Pashley, **The charging properties of monodisperse colloidal silica in symmetrical quaternary ammonium ion solutions**, *J. Coll. Interfac. Sci.*, **1989**, 130(2), 448.
- ⁵¹ Z. Huang, Z. Yan, T. Gu, **Mixed adsorption of cationic and anionic surfactants from aqueous solution on silica gel**, *Colloid. Surfaces*, **1989**, 36(3), 353.
- ⁵² S. Kittaka, T. Morimoto, **Surface conductance of silica in electrolyte solutions**, *J. Coll. Interfac. Sci.*, **1976**, 55(2), 431.
- ⁵³ G.H. Bolt, **Determination of the charge density of silica sols**, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61,1166.
- ⁵⁴ J. Sonnefeld, **Determination of surface charge density constants for spherical silica particles using a linear transformation**, *J. Coll. Interfac. Sci.*, **1996**, 183(2), 597.
- ⁵⁵ R.J. Hunter, **Zeta Potential in Colloid Science**, *Academic Press Inc., San Diego*, **1988**.
- ⁵⁶ R.K. Iler, **The Chemistry of silica**, *Wiley-Interscience Publication, New York*, **1979**.
- ⁵⁷ A. Walcarius, J. Bessiere, **Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium**, *Electroanal.*, **1997**, 9(9), 707.

- ⁵⁸ A. Walcarius, C. Despas, J. Bessiere, **Silica-modified carbon paste electrode for copper determination in ammoniacal medium**, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385(1-3), 79.
- ⁵⁹ A. Walcarius, J. Bessiere, **Electrochemistry with Mesoporous Silica: Selective Mercury (II) Binding**, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3009.
- ⁶⁰ P. Schindler, H.R. Kamber, **Acidity of silanol groups**, *Helv. Chim. Acta.*, **1968**, 51(7), 1781.
- ⁶¹ S.P. Zhdanov, L.S. Kosheleva, T.I. Titova, **IR study of hydroxylated silica**, *Langmuir*, **1987**, 3(6), 960.
- ⁶² J. Sonnefeld, **An analytic expression for the particle size dependence of the surface acidity of colloidal silica**, *J. Coll. Interfac. Sci.*, **1993**, 155(1), 191.
- ⁶³ M. Etienne, A. Walcarius, **Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium**, *Talanta*, **2003**, 59(6), 1173.
- ⁶⁴ G.B. Alexander, W. M. Heston, R.K. Iler, **The solubility of amorphous silica in water**, *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 453.
- ⁶⁵ M. Dietzel, **Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid**, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, 64, 3275.
- ⁶⁶ C. Despas, A. Walcarius, J. Bessière, **In situ investigation of the ionization of silica in aqueous ammonia by using a high frequency dielectric method**, *Talanta*, **1997**, 45(2), 357.
- ⁶⁷ C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, H.D. Gesser, **Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals**, *Talanta*, **1990**, 37(5), 491.
- ⁶⁸ E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, **Chapter 9: Modification with silicon compounds: Mechanistic studies**, ed E.S.B.V., *Amsterdam*, **1995**, 79.
- ⁶⁹ A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schrodin, **Hybrid inorganic-organic meso-porous silicates-nanosopic reactors coming of age**, *Adv. Mater.*, **2000**, 12(19), 1403.
- ⁷⁰ A. Walcarius, **Analytical applications of silica-modified electrodes. A comprehensive review**, *Electroanal.*, **1998**, 10(18), 1217.
- ⁷¹ P.M. Price, J.H. Clark, D.J. Macquarrie, **Modified silicas for clean technology**, *Dalton Trans.*, **2000**, (2), 101.
- ⁷² C. Sanchez, F. Ribot, **Proceedings of the first European workshop on hybrid organic-inorganic materials**, *New. J. Chem.*, **1994**, 18, 1007.
- ⁷³ C.J. Brinker, G.W. Scherer, **Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing**, *Academic Press, New York*, **1990**.

- ⁷⁴ E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, **Chapter 4: Quantification of silanol number, in Characterization and chemical modification of the silica surface**, ed E.S.B.V., Amsterdam, 1995, 79.
- ⁷⁵ P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, **Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions**, *Talanta*, 2004, 62, 1005
- ⁷⁶ L. Mercier, T.J. Pinnavaia, **Access in mesoporous materials. Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation**, *Adv. Mater.*, 1997, 9(6), 500.
- ⁷⁷ G.D. Parfitt, G.S. Sing, Silicas, Barby D, **Characterization of Powder Surfaces**, Academic Press, London, UK, 1976, 353.
- ⁷⁸ K.K. Unger, **Porous Silica, its properties and use as a support in column liquid chromatography**, Elsevier, Amsterdam, Hollande, 1979.
- ⁷⁹ L.L. Hench, J.K. West, **The sol-gel process**, *Chem. Rev.*, 1990, 90, 33.
- ⁸⁰ B.E. Yoldas, **Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds**, *J. Mater. Sci.*, 1977, 12(6), 1203.
- ⁸¹ M. Yamane, A. Shinji, T. Sakaino, **Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass**, *J. Mater. Sci.*, 1978, 13, 865.
- ⁸² C.R. Kessel, S. Granick, **Formation and characterization of a highly ordered and well-anchored alkylsilane monolayer on mica by self-assembly**, *Langmuir*, 1991, 7(3), 532.
- ⁸³ M.W. Daniels, J. Sefcik, L.F. Francis, A.V. Mc Cormick, **Reactions of a Trifunctional Silane Coupling Agent in the Presence of Colloidal Silica Sols in Polar Media**, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1999, 219(2), 351.
- ⁸⁴ S.E. Rankin, J. Sefcik, A.V. Mc Cormick, **Similarities in the Hydrolysis Pseudoequilibrium Behavior of Methyl-Substituted Ethoxysilanes**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38, 3191.
- ⁸⁵ C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, R.A. Assink, B.D. Kay, C.S. Ashley, **Sol-gel transition in simple silicates. II**, *J. Non-Cryst. Solids*, 1984, 63(1-2), 45.
- ⁸⁶ C.J. Brinker, K.D. Keefer, D.W. Schaefer, C.S. Ashley, **Sol-gel transition in simple silicates**, *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, 48(1), 47.
- ⁸⁷ C. Pathmamanoharan, P. Wijkens, D.M. Grove, A.P. Philipse, **Paramagnetic Silica Particles: Synthesis and Grafting of a Silane Coupling Agent Containing Nickel Ions onto Colloidal Silica Particles**, *Langmuir*, 1996, 12(18), 4372.

- ⁸⁸ J. Blanchard, M. In, B. Schaudel, C. Sanchez, **Hydrolysis and condensation reactions of transition metal alkoxides. Calorimetric study and evaluation of the extent of reaction**, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, (8), 1115.
- ⁸⁹ R. Denoyel, J.C. Glez, P. Trens, **Grafting γ -aminopropyl triethoxysilane onto silica: consequence on polyacrylic acid adsorption**, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, 197, 213.
- ⁹⁰ N. Nishiyama, K. Horie, T. Asakura, **Adsorption behavior of a silane coupling agent onto a colloidal silica surface studied by silicon-29 NMR spectroscopy**, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1989**, 129, 113.
- ⁹¹ S.L. Burkett, S.D. Sims, S. Mann, **Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors**, *Chem. Com.*, **1996**, (11), 1367.
- ⁹² D.J. Macquarrie, **Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterization of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM**, *Chem. Com.*, **1996**, (16), 1961.
- ⁹³ M.H. Lim, C.F. Blanford, A. Stein, **Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119(17), 4090.
- ⁹⁴ M.H. Lim, A. Stein, **Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Materials**, *Chem. Mater.*, **1999**, 11(11), 3285.
- ⁹⁵ L. Mercier, T.J. Pinnavaia, **Direct Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Nanoporous Silica by a Neutral Amine Assembly Route: Structure-Function Control by Stoichiometric Incorporation of Organosiloxane Molecules**, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 188.
- ⁹⁶ A. Walcarius, C. Delacote, **Rate of Access to the Binding Sites in Organically Modified Silicates. 3. Effect of Structure and Density of Functional Groups in Mesoporous Solids Obtained by the Co-Condensation Route**, *Chem. Mater.*, **2003**, 15(22), 4181.
- ⁹⁷ P. Sutra, F. Fajula, D. Brunel, P. Lentz, G. Daelen, J.B. Nagy, **²⁹Si and ¹³C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping**, *Colloids and Surfaces : A, Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, 158(1-2), 21.
- ⁹⁸ R. Rosset, **Chemical nature, structure and dynamics of bonded silica gels: correlation with the liquid chromatography approach**, *Analisis*, **1987**, 15(1), 1.

⁹⁹ A.P. Philipse, A. Vrij, **Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres**, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1989**, 128, 121.

¹⁰⁰ L.H. Lee, **Wettability and conformation of reactive polysiloxanes**, *J. Coll. Surf. Sci.*, **1968**, 27, 751.

¹⁰¹ C.H. Lochmüller, A.S. Colborn, M.L. Hunnicutt, J.M. Harris, **Organization and distribution of molecules chemically bound to silica**, *Anal. Chem.*, **1983**, 55(8), 1344.

¹⁰² C.H. Lochmüller, A.S. Colborn, M.L. Hunnicutt, J.M. Harris, **bound pyrene excimer photophysics and the organization and distribution of reaction sites on silica**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106(15), 4077.

¹⁰³ M.W. Daniels, L.F. Francis, **Silane adsorption behavior, microstructure, and properties of glycidoxypropyltrimethoxysilane-modified colloidal silica coatings**, *J. Colloids Interf. Sci.*, 1998, 205(1), 191.

¹⁰⁴ G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel, **Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance**, *Anal. Chem.*, **1988**, 60(17), 1776.

¹⁰⁵ D. Brunel, A. Cauvel, F.D. Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Onida, E. Garrone, **Preferential grafting of alkoxysilane coupling agents on the hydrophobic portion of the surface of micelle-templated silica**, *New J. Chem.*, **2000**, 24(10), 807.

¹⁰⁶ J. Blümel, **Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(7), 2112.

¹⁰⁷ E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, part 2 Chapter 8: **Chemical modification of the silica surface**, *Ed E.S.B.V., Amsterdam*, **1995**, 14.

¹⁰⁸ J. Gnado, P. Dhamelincourt, C. Pélégri, M. Traisnel, A.L.M. Mayot, **Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process**, *J. Non-Cryst. Solids*, 1996, 208(3), 247.

¹⁰⁹ M.I. Tejedor-Tejedor, L. Paredes, M.A. Anderson, **Evaluation of ATR-FTIR spectroscopy as an "in situ" tool for following the hydrolysis and condensation of alkoxysilanes under rich H₂O conditions**, *Chem. Mater.*, **1998**, 10(11), 3410.

¹¹⁰ F. Bauer, A. Freyer, H. Ernst, H.-J. Gläsel, R. Mehnert, **Application of temperature-programmed oxidation, multinuclear MAS NMR and DRIFT spectroscopy to the surface characterization of modified silica nanoparticles**, *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, 179(1-4), 119.

- ¹¹¹ C. Merckle, J. Blümel, **Bifunctional Phosphines Immobilized on Inorganic Oxides**, *Chem. Mater.*, **2001**, 13(10), 3617.
- ¹¹² E. Bourgeat-Lami, J. Lang, **Encapsulation of inorganic particles by dispersion polymerization in polar media. 1. Silica nanoparticles encapsulated by polystyrene**, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1998**, 197(2), 293.
- ¹¹³ A.Y. Fadeev, Y.V. Kazakevich, **Covalently Attached Monolayers of Oligo(dimethylsiloxane)s on Silica: A Siloxane Chemistry Approach for Surface Modification**, *Langmuir*, **2002**, 18(7), 2665.
- ¹¹⁴ E. Sibottier, **Génération électro-assistée de films à base de silice : fonctionnalisation, mésostructuration et applications analytique**, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, **2007**.
- ¹¹⁵ U. Schubert, C. Lembacher, **Nanosized platinum particles by sol-gel processing of tethered metal complexes : influence of the organic group removal method on the particle size**, *New Journal of Chemistry*, **1998**, 18, 1049.
- ¹¹⁶ W.D. Bossaert, D.E. De Vos, W.M. VanRhijin, J. Bullen, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, **Mesoporous sulfonic acids as selective heterogeneous catalysts for the synthesis of monoglycerides**, *J. Catal.*, **1999**, 182, 156.
- ¹¹⁷ D. Brunel, **Functionalized micelle-templated silicas (MTS) and their use as catalysts for fine chemicals**, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27(2-3), 329.
- ¹¹⁸ S. Abramson, M. Laspéras, A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, D. Brunel, **Best design of heterogenized β -amino alcohols for improvement of enantioselective addition of diethylzinc to benzaldehyde**, *Chem. Commun.*, 2000, (18), 1773.
- ¹¹⁹ S. Abramson, N. Bellocq, M. Laspéras, **Heterogeneous enantioselective carbon-carbon bond formation: role of the inorganic support in the synthesis and activity of supported chiral auxiliaries**, *Topics in catalysis*, **2000**, 13(8), 339.
- ¹²⁰ C. Perruchot, M.A. Khan, A. Kamitsi, S.P. Armes, **Synthesis of Well-Defined, Polymer-Grafted Silica Particles by Aqueous ATRP**, *Langmuir*, **2001**, 17, 4479.
- ¹²¹ L.S. Penn, T.F. Hunter, Y. Lee, R.P. Quirk, **Grafting rates of amine-functionalized polystyrenes onto epoxidized silica surfaces**, *Macromolecules*, **2000**, 33(4), 1105.
- ¹²² V. Bartzoka, M.A. Brook, M.R. Mc Dermott, **Protein-Silicone Interactions: How Compatible Are the Two Species?** *Langmuir*, **1998**, 14(7), 1887.

- ¹²³ P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserré, J.J. Benattar, **Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers**, *Langmuir*, **1991**, 7, 1647.
- ¹²⁴ P. Simon, **Nouveaux outils pour la surveillance biologique**, document INRS
- ¹²⁵ G.E. Brown, V.E. Henrich, W.H. Casey, D.L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D.W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M.L. McCarthy, K.H. Nealson, D.A. Sverjensky, M.F. Toney, J.M. Zachara, **Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms**, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 77.
- ¹²⁶ A. Manceau, M.A. Marcus, N. Tamura, **Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques**, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2002**, 49, 341.
- ¹²⁷ L. Sigg, P. Behra, W. Stumm, **Chimie des milieux aquatiques. 2000**, Edition Dunod, France, 567.
- ¹²⁸ F. Testud, **Pathologie toxique en milieu du travail**, Alexandre Lacassagne Edition ESKA 2^{ième} édition, **1998**.
- ¹²⁹ INRS, Cahiers de notes documentaires, Hygiène et sécurité du travail, N°191, 2^{ième} trimestre **2003**
- ¹³⁰ DCF. Muir, N. Jardob, J.A. Julian, Roberts R.S., **Cancer of the respiratory tract in nickel sinter plant workers: effect of removal from sinter plant exposure**, *Occup. & Envir. Med.*, **1994**, 51(1), 19.
- ¹³¹ M.E. Mahmoud, **Comparison of metal uptake properties of silica gel-bound ion exchangers and some amine derivatives**, *Anal. Lett.*, **1996**, 29(10), 1791.
- ¹³² O. Zaporozhets, N. Petruniok, V. Sukhan, **Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate**, *Talanta*, **1999**, 50(4), 865.
- ¹³³ O. Zaporozhets, N. Petruniok, O. Bessarabova, V. Sukhan, **Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol**, *Talanta*, **1999**, 49(4), 899
- ¹³⁴ A.G.S. Prado, C. Airoidi, **Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid**, *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 432(2), 201.
- ¹³⁵ D.E. Leyden, G.H. Lutrell, A.E. Sloan, N.J. de Angelis, **Characterization and application of silylated substrates for the preconcentration of cations**, *Anal. Chim. Acta.*, **1976**, 84(1), 97.
- ¹³⁶ M. Aihara, H. Watanabe, M. Kiboku, **Preconcentration/AAS determination of trace metal ions with xanthate or dithiocarbamate immobilized silica gels**, *Anal. Sci.* **1991**, (suppl. 7), 87.

- ¹³⁷ M.M. Collinson, **Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials**, *Tr. Anal. Chem.*, **2002**, 21(1), 30.
- ¹³⁸ Y. Mori, T.J. Pinnavaia, **Optimizing Organic Functionality in Mesostructured Silica: Direct Assembly of Mercaptopropyl Groups in Wormhole Framework Structures**, *Chem. Mater.*, **2001**, 13(6), 2173.
- ¹³⁹ L. Mercier, T.J. Pinnavaia, **Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: factors affecting Hg(II) uptake**, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(18), 2749.
- ¹⁴⁰ A.R. Cestari, C. Airoidi, **Chemisorption on thiol-silicas: divalent cations as a function of pH and primary amines on thiol-mercury adsorbed**, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1997**, 195(2), 338.
- ¹⁴¹ K.C. Vrancken, K. Possemiers, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, **Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes**, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **1995**, 98(3), 235.
- ¹⁴² C.E. Fowler, S.L. Burkett, S. Mann, **Synthesis and characterization of ordered organosilica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture**, *Chem. Com.*, **1997**, (18), 1769.
- ¹⁴³ D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, S. Tailland, K. A. Utting, **Organically modified hexagonal mesoporous silicas (HMS) - remarkable effect of preparation solvent on physical and chemical properties**, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11(7), 1843.
- ¹⁴⁴ K.Z. Hossain, L. Mercier, **Intraframework metal ion adsorption in ligand-functionalized mesoporous silica**, *Adv. Mater.*, **2002**, 14(15), 1053.
- ¹⁴⁵ M. Etienne, **Approche analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées**, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, **2001**.
- ¹⁴⁶ S. Sayen, **Réactivité de nouveaux matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice en solution aqueuse: applications électrochimiques**, *Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I*, **2003**.
- ¹⁴⁷ C. Delacôte, **Etudes électroanalytiques de processus de transfert de matière et de charge au sein de silices mésoporeuses organiquement modifiées**, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, **2005**.
- ¹⁴⁸ A. Walcarius, **Electrochemical Applications of Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials**, *Chem. Mater.*, **2001**, 13(10), 3351.

- ¹⁴⁹ A. Walcarius, **Electrochemistry of silicate-based nanomaterials**, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, ed. H. S. Nalwa, **2004**, 2, 857.
- ¹⁵⁰ O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampah, **Sol-Gel Materials in Electrochemistry**, *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 2354.
- ¹⁵¹ A. Walcarius, **Electroanalysis with pure, chemically modified, and sol-gel-derived silica-based materials**, *Electroanal.*, **2001**, 13(8-9), 701.
- ¹⁵² Q. Wang, G. Lu, B. Yang, **Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized on carbon paste electrode by silica sol-gel film**, *Biosensors and Bioelectronics*, **2004**, 19(10), 1269.
- ¹⁵³ C.J. Liu, S.G. Li, W.Q. Pang, C.M. Che, **Ruthenium porphyrin encapsulated in modified mesoporous molecular sieve MCM-41 for alkene oxidation**, *Chem. Commun.*, **1997**, 1, 65.
- ¹⁵⁴ J.J. Yang, I.M. El-Nahhal, I.S. Chuang, G.E., **Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes**, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 209(1,2), 19.
- ¹⁵⁵ M.C. Burleigh, M.A. Markowitz, M.S. Spector, B.P. Gaber, **Amine-Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas**, *Chem. Mater.*, **2001**, 13(12), 4760.
- ¹⁵⁶ A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, J.deA. Simoni, C. Airoidi, **Thermochemical investigation on the adsorption of some divalent cations on modified silicas obtained from sol-gel process**, *Thermochimica Acta*, **2000**, 348(1-2), 25.
- ¹⁵⁷ A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacôte, **uptake of inorganic HgII by organically modified silicates: influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes**, *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 508(1), 87.
- ¹⁵⁸ E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, **Chapter 4: Quantification of silanol number, in Characterization and chemical modification of the silica surface**, ed E.S.B.V., *Amsterdam*, **1995**, 79.
- ¹⁵⁹ J.P. Blitz, R.S. Shreedhara-Murthy, D.E. Leyden, **The role of amine structure on catalytic activity for silylation reactions with Cab-O-Sil**, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1988**, 126(2), 387.
- ¹⁶⁰ K.S. Smirnov, **Vibrational spectrum of the geminal hydroxyl groups on a silica surface. A molecular dynamics study**, *Vibr. Spectr.*, **1993**, 4(2), 255.
- ¹⁶¹ T.G. Waddell, D.E. Leyden, M.T. De Bello, **The nature of organosilane to silica-surface bonding**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5303.

- ¹⁶² M. Gimpel, K. Unger, **Hydrolytically stable chemically bonded silica supports with metal complexating ligands: synthesis, characterization and use in high-performance ligand-exchange chromatography (HPLEC)**, *Chromatographia*, **1982**, 16, 117.
- ¹⁶³ B. Zhmud, J. Sonnefeld, **Aminopolysiloxane gels: production and properties**, *J. Non-Cryst Solids.*, **1996**, 195(1,2), 16.
- ¹⁶⁴ M.E. Mahmoud, M.M. El-Essawi, S.A. Kholeif, E.M.I. Fathalla, **Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized-amine derivatives**, *Analytica Chimica Acta*, **2004**, 525(1), 123.
- ¹⁶⁵ J.A.A. Sales, A.G.S. Prado, C. Airoidi, **Interaction of divalent copper with two diaminealkyl hexagonal mesoporous silicas evaluated by adsorption and thermochemical data**, *Surf. Sci.*, **2005**, 590, 51.
- ¹⁶⁶ C. Ekinici, U. Koklu, **Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane**, *Spectr. Acta, Part B*, **2000**, 55B(9), 1491.
- ¹⁶⁷ N. Tokman, S. Akman, M. Ozcan, U. Koklu, **Preconcentration and separation of copper(II), cadmium(II) and chromium(III) in a syringe filled with 3-aminopropyltriethoxysilane supported on silica gel**, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2002**, 374(5), 977.
- ¹⁶⁸ L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier, **Functionalized silica for heavy metal ions adsorption**, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 22, 221.
- ¹⁶⁹ N.M. El-Ashgar, I.M. El-Nahhal, **Preconcentration and Separation of Copper(II) by 3-Aminopropylpolysiloxane Immobilized Ligand System**, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2005**, 34(2), 165.
- ¹⁷⁰ E.M. Soliman, **Synthesis, characterization and metal sorption studies of isatin and ninhydrin reagents immobilized on silica gel amine surface**, *Anal. Lett.*, **1998**, 31(2), 299.
- ¹⁷¹ E.M. Soliman, **Synthesis and metal collecting properties of mono, di, tri and tetramine based on silica gel matrix**, *Anal. Lett.*, 1997, 30(9), 1739.
- ¹⁷² I.J. Yang, I.M. El-Nahhal, I.-S. Chuang, G.E. Maciel, **Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes**, *J. Non-Cryst. Solids*, **1997**, 209(1,2), 19.

- ¹⁷³ M. Etienne, J. Bessiere, A. Walcarius, **Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica**, *Sensors and Actuators, B: Chemical*, **2001**, B76(1-3), 531.
- ¹⁷⁴ S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, **Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxide in Their Frameworks**, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121(41), 9611.
- ¹⁷⁵ J.J. Choi, C.H. Kim, D.K. Kim, **Formation and characterization of monodisperse, spherical organo-silica powders from organo-alkoxysilane-water system**, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, 81(5), 1184.
- ¹⁷⁶ B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, **Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/Organic Frameworks**, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3302.
- ¹⁷⁷ M.E. Mahmoud, G.A. Gohar, **Silica gel-immobilized-dithioacetal derivatives as potential solid phase extractors for mercury(II)**, *Talanta*, **2000**, 51(1), 77.
- ¹⁷⁸ M.E. Mahmoud, M.M. Osman, M.E. Amer, **Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases**, *Anal. Chim. Acta.*, **2000**, 415, 33.
- ¹⁷⁹ M.E. Mahmoud, **Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives**, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 398, 297.
- ¹⁸⁰ N.L. Dias Filho, **Adsorption of Cu(II) and Co(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-mercaptoimidazole**, *Mikrochim. Acta*, **1999**, 130(4), 233.
- ¹⁸¹ J.C. Moreira, L.C. Pavan, Y. Gushikem, **Adsorption of copper(II), zinc(II), cadmium(II), mercury(II), and lead(II) from aqueous solutions on a 2-mercaptobenzimidazole-modified silica gel**, *Mikrochim. Acta*, **1990**, 3, 107.
- ¹⁸² N.L. Dias Filho, **Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol**, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1998**, 206(1), 131.
- ¹⁸³ S.J. Joris, K.I. Aspila, C.L. Chakrabarti, **Monobasic or dibasic character of dithiocarbamic acids**, *Anal. Chem.*, **1969**, 41(11), 1441.
- ¹⁸⁴ K.I. Aspila, S.J. Joris, C.L. Chakrabarti, **Determination of the acid dissociation constant for diethyldithiocarbamic acid. Primary and secondary salt effects in the decomposition of diethyldithiocarbamic acid**, *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74(20), 3625.

- ¹⁸⁵ S.J. Joris, J.; K.I. Aspila, C.L. Chakrabarti, **Mechanism of decomposition of dithiocarbamates**, *Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74(4), 860.
- ¹⁸⁶ S.J. Joris, K.I. Aspila, C.L. Chakrabarti, **Decomposition of monoalkyl dithiocarbamates**, *Anal. Chem.*, **1970**, 42(6), 647.
- ¹⁸⁷ K.I. Aspila, C.L. Chakrabarti, V.S. Sastri, **Substituent effects on acid dissociation constants of N,N-substituted dithiocarbamic acids**, *Anal. Chem.*, **1973**, 45, 363.
- ¹⁸⁸ E. Humeres, N.A. Debacher, M.M.de Sierra, J.D. Franco, A. Schutz, **The mechanisms of acid decomposition of dithiocarbamates. I. Alkyl dithiocarbamates** *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1598.
- ¹⁸⁹ E. Humeres, N.A. Debacher, M.M. de Sierra, **Mechanisms of Acid Decomposition of Dithiocarbamates. 2. Efficiency of the Intramolecular General Acid Catalysis**, *J. Org; Chem.*, **1999**, 64(6), 1807.
- ¹⁹⁰ J.I. Garcia, E. Humeres, **Mechanisms of Acid Decomposition of Dithiocarbamates. 4. Theoretical Calculations on the Water-Catalyzed Reaction**, *J. Org; Chem.*, 2002, 67(9), 2755.
- ¹⁹¹ D.J. Halls, **The properties of dithiocarbamates**, *Mikrochimica Acta*, **1969**, 1, 62
- ¹⁹² C.F. Yeh, S.D Chyueh, W. S. Chen, J.D. Fang, C. Y. Liu, **Application of dithiocarbamate resin-metal complexes as stationary phases in gas chromatography**, *J. of Chromatogr.*, **1993**, 630, 275.
- ¹⁹³ G.D. Thorn, R.A. Ludwig, **The dithiocarbamates and related compounds**, Elsevier, Amsterdam, **1962**.
- ¹⁹⁴ A. Hulanicki, **Complexation reactions of dithiocarbamates**, *Talanta*, **1967**, 14, 1371.
- ¹⁹⁵ R.R. Scharfe, V.S. Sastri, C.L. Chakrabarti, **Stability of metal dithiocarbamate complexes**, *Anal. Chem.*, **1973**, 45(2), 413.
- ¹⁹⁶ R.M. Smith, A.E. Martell, R.J. Motekaitis, **NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database**, version 6.0, NIST Standard Reference Data No. 46, Gaithersburg, MD, **2001**.
- ¹⁹⁷ L. Ronconi, C. Marzano, P. Zanello, M. Corsini, G. Miolo, C. Macca, A. Trevisan, D. Fregona, **Gold(III) Dithiocarbamate Derivatives for the Treatment of Cancer: Solution Chemistry, DNA Binding, and Hemolytic Properties**, *J. Med. Chem.*, **2006**, 49, 1648.
- ¹⁹⁸ V. Alverdi, L. Giovagnini, C. Marzano, R. Seraglia, F. Bettio, S. Sitran, R. Graziani, D. Fragona, **Characterization studies and cytotoxicity assays of Pt(II) and Pd(II) dithiocarbamate complexes by means of FT-IR, NMR spectroscopy and mass spectrometry**, *J. Inorg. Biochem.*, **2004**, 98(6), 1117.

- ¹⁹⁹ A. Hulanicki, M. Minczewska, **Investigation of bis(carboxymethyl)dithiocarbamate complexes by the extraction method**, *Talanta*, **1967**, 14(6), 677.
- ²⁰⁰ J.-J. Yu, C.M. Wai, **Chromatographic separation of arsenic species with sodium bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate chelation**, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 842.
- ²⁰¹ E.F. Hilder, M. Macka, P.R. Haddad, **Separation of dithiocarbamate metal complexes by micellar electrokinetic chromatography**, *Analyst*, **1998**, 123(12), 2865.
- ²⁰² H. Irth, G.J. De Jong, Th.U.A. Brinkman, R.W. Frei, **Trace enrichment and separation of metal ions as dithiocarbamate complexes by liquid chromatography**, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 98.
- ²⁰³ J. McCormick, B.P. Stormer, R.I Kaplan, **Complexes of cationic dithiocarbamate ligands**, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8(11), 2522.
- ²⁰⁴ J.N. King, J.S. Fritz, **Determination of cobalt, copper, mercury, and nickel as bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography**, *Anal. Chem.*, **1987**, 59 (5), 703.
- ²⁰⁵ L.I. Victoriano, **The reactivity of metal species towards thiuram sulfides: an alternative route to the syntheses of metal dithiocarbamates**, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 196, 383.
- ²⁰⁶ A.L.B. Marques, G.O. Chierice, **Polarographic and spectrophotometric study of lead complexes with diethanoldithiocarbamate**, *J. of the Braz. Chem. Soc.*, **1998**, 9(6).
- ²⁰⁷ S.T. Breviglieri, E.T.G. Cavalheiro, G.O. Chierice, **Correlation between ionic radius and thermal decomposition of Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) diethanoldithiocarbamates**, *Thermochimica Acta*, **2000**, 356(1-2), 79.
- ²⁰⁸ D. Delaunay, L. Toupet, M. Le Corre, **Reactivity of β -Amino Alcohols with Carbon Disulfide Study on the Synthesis of 2-Oxazolidinethiones and 2-Thiazolidinethiones**, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60(20), 6604.
- ²⁰⁹ G.A. El-Saraf, A.M. El-Sayed, A.M.M. El-Saghier, **One-pot PTC synthesis of poly-fused pyrazoles**, *Heteroatom Chem.*, **2003**, 14(3), 211.
- ²¹⁰ D.F. Brayton, K. Tanabe, M. Khiterer, J. Ziller, J. Greaves, P.J. Farmer, **Oxygenation of zinc dialkyldithiocarbamate complexes: isolation, characterization, and reactivity of the stoichiometric oxygenates**, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45(15), 6064.
- ²¹¹ A. Warshawsky, I. Rogachev, Y. Patil, A. Baskin, L. Weiner, J. Gressel, **Copper-specific chelators as synergists to herbicides: 1. Amphiphilic dithiocarbamates, synthesis, transport**

through lipid bilayers, and inhibition of Cu/Zn superoxide dismutase activity, *Langmuir*, 2001, 17(18), 5621.

²¹² M. Valentine, V. Amarnath, K. Amarnath, F. Rimmelé, D. G. Graham, **Carbon disulfide mediated protein cross-linking by N,N-diethyldithiocarbamate**, *Chemical Research in Toxicology*, 1995, 8(1), 96.

²¹³ E. Lieber, R.C. Orłowski, **Hydrazinolysis of 1-(alkyldithioate)piperidine**, *J. Org. Chem.*, 1957, 22, 88.

²¹⁴ C. Len, A.-S. Boulogne-Merlot, D. Postel, G. Rinco, P. Villa, C. Goubert, E. Jeufrault, B. Mathon, H. Simon, **Synthesis and Antifungal Activity of Novel Bis(dithiocarbamate) Derivatives of Glycerol**, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44(9), 2856.

²¹⁵ B.E. Cameron, M.C. Darkes, I.R. Baird, R.T. Skerlj, Z.L. Santucci, S.P. Fricker, **Ruthenium(III) Triazacyclononane Dithiocarbamate, Pyridinecarboxylate, or Aminocarboxylate Complexes as Scavengers of Nitric Oxide**, *Inorg. Chem.*, 2003, 42(13), 4102.

²¹⁶ T. Kobayashi, S. Takahashi, Y. Nosaka, N. Fujii, **Silane coupling agents for photografting of vinyl monomer. Preparation and properties of (N,N-diethylamino)dithiocarbamoylpropyl(trimethoxy)silane**, *Chem. Lett.*, 1992, 7, 1321.

²¹⁷ P. Liu, J. Guo, **Hg(II) removal with polyacrylamide grafted crosslinked poly(vinyl chloride) beads via surface-initiated controlled/"living" radical polymerization**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2006, 102, 3385.

²¹⁸ P.J. Nieuwenhuizen, A.W. Ehlers, J.G. Haasnoot, S.R. Janse, J. Reedijk, E.J. Baerends, **The Mechanism of Zinc(II)-Dithiocarbamate-Accelerated Vulcanization Uncovered; Theoretical and Experimental Evidence**, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 163.

²¹⁹ S. Palaty, R. Joseph, **Studies on xanthate/dithiocarbamate accelerator combination in NR/BR blends**, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 3516.

²²⁰ A.S. Nagle, R.N. Salvatore, R.M. Cross, E.A. Kapxhiu, S. Sahab, C.H. Yoon, K.W. Jung, **Selective mono protection of diols, diamines, and amino alcohols using cesium bases**, *Tetrahedron Letters*, 2003, 44, 5695.

²²¹ O.D. Fox, M. G.B. Drew, P.D. Beer, **Resorcarene-based nanoarchitectures: metal-directed assembly of a molecular loop and tetrahedron**, *Angew. Chem., Inter. Ed.*, 2000, 39, 135.

²²² P.R.A. Webber, M.G.B. Drew, R. Hibbert, P.D. Beer, **Transition metal-directed self-assembly of calix[4]arene based dithiocarbamate ligands**, *Dalton Transactions*, 2004, 1127.

- ²²³ Y. Zhao, W. Perez-Segarra, Q. Shi, A. Wei, **Dithiocarbamate Assembly on Gold**, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(20), 7328.
- ²²⁴ M.S. Vickers, J. Cookson, P.D. Beer, P.T. Bishop, B. Thiebaut, **Dithiocarbamate ligand stabilized gold nanoparticles**, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16(2), 209.
- ²²⁵ D. Moellering, J. McAndrew, H. Jo, V. M. Darley-USmar, **Effects of pyrrolidine dithiocarbamate on endothelial cells: protection against oxidative stress**, *Free Radical Biology and Medicine*, **1999**, 26(9-10), 1138.
- ²²⁶ S.-L. Cao, Y.P. Feng, Y.Y. Jiang, S.Y. Liu, G. Y. Ding, R.T. Li, **Synthesis and in vitro antitumor activity of 4(3H)-quinazolinone derivatives with dithiocarbamate side chains**, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, **2005**, 15(7), 1915.
- ²²⁷ H. Li, C.S. Lai, J. Wu, P.C. Ho, D. de Vos, E.R.T. Tiekink, **Cytotoxicity, qualitative structure-activity relationship (QSAR), and anti-tumor activity of bismuth dithiocarbamate complexes**, *J. Inorg. Biochem.*, **2007**, 101, 809.
- ²²⁸ R.W. Ware, S.B. King, **Evaluation of new 1-thiocitrulline derivatives as inhibitors of nitric oxide synthase**, *Bioorg. Med. Chem.Lett.*, **2000**, 10, 2779.
- ²²⁹ C. Len, D. Postel, G. Ronco, P. Villa, C. Goubert, E. Jeufrault, B. Mathon, H. Simon, **Synthesis of carbamic esters derivatives of itols: Antifungal activity against various crop diseases**, *J. of Agricul. Food Chem.*, **1997**, 45, 3.
- ²³⁰ C. Rafin, E. Veignie, M. Sancholle, **Synthesis and Antifungal Activity of Novel Bisdithiocarbamate Derivatives of Carbohydrates against Fusarium oxysporum f. sp. lini.**, *J. Agricul.tural Food Chem.*, **2000**, 48, 5283.
- ²³¹ A.M. Bond, G.G. Wallace, **Simultaneous determination of copper, nickel, cobalt, chromium(VI), and chromium(III) by liquid chromatography with electrochemical detection**, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 1706.
- ²³² W.J. O'Laughlin, **High performance liquid chromatography of metal chelates**, *Journal liquid Chromatography*, **1984**, 7, 127.
- ²³³ B.J. Mueller, R.J. Lovett, **Salt-induced phase separation for the determination of metals as their diethyldithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography**, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 1405.

- ²³⁴ A.M. Bond, T.P. Majewski, **Exchange reactions with zinc bis[(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate]for automated monitoring of metal ions in industrial effluents by liquid chromatography with electrochemical detection**, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 1494.
- ²³⁵ S. Dilli, P.R. Haddad, A.K. Htoon, **Further studies of diethyldithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography**, *Journal of Chromatography*, **1990**, 500, 313.
- ²³⁶ G.V. Rodriguez, J.M.F. Solis, J.P. Iglesias, H.M. Seco lago, **Simultaneous determination of copper, cobalt and nickel by HPLC and solvent extraction with diethyldithiocarbamic acid as reagent**, *Anal. Lett.*, **1994**, 27(7), 1399.
- ²³⁷ V. Gonzalez-Rodriguez, J.M.Castro-Romero, J.M.Fernandez-Solis, J.Perez-Iglesias, H.M. Seco Lago, **Simultaneous determination of cobalt and nickel by reversed-phase high-performance liquid chromatography with diethyldithiocarbamic acid**, *J. of Chromatogr. A*, **1994**, 673, 291.
- ²³⁸ M.P. San Andres, S. Vera, M.L. Marina, **Determination of Ni(II), Co(II) and Cu(II) as diethyldithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography using hexadecyltrimethylammonium bromide in the mobile phase**, *J. Chromatogr. A*, **1994**, 685, 271
- ²³⁹ M.P. Da Silva, J.R. Procopio, L. Hernandez, **Reversed-phase high-performance liquid chromatography of pyrrolidinedithiocarbamate complexes of mercuric species using amperometric and coulometric detection**, *J. Of Chromatogr. A*, **1997**, 761(1-2), 139.
- ²⁴⁰ M.J. Barroso, M.P. San Andreas, S. Vera, **Separation and determination of Ni(II), Co(II) and Cu(II) by RP-HPLC with hexadecyltrimethylammonium**, *Chromatographia*, **2000**, 51(5-6), 277.
- ²⁴¹ S. Dilli, P. Tong, **Liquid chromatography of metal chelates. Chromatographic studies of homologous dialkyldithiocarbamates**, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395(1-2), 101.
- ²⁴² Y. Shijo, K. Takada, N. Uehara, **Determination of metal ions by high-performance liquid chromatographic separation of their pyrrolidinedithiocarbamate complexes after solvent extraction**, *Anal. Sci.*, **1993**, 9, 315.
- ²⁴³ L. Elci, U. Sahin, S.Oztas, **Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation**, *Talanta*, **1997**, 44(6), 1017.
- ²⁴⁴ R.A. Nickson, S.J. Hill, P.J. Worsfold, **Solid phase techniques for the preconcentration of trace metals from natural waters**, *Anal. Proceed. Incl. Anal. Comm.*, **1995**, 32(9), 387.

- ²⁴⁵ S. Dadfarnia, A.M. Haji Shabani, M. Gohari, **Trace enrichment and determination of silver by immobilized DDTC microcolumn and flow injection atomic absorption spectrometry**, *Talanta*, **2004**, 64(3),682.
- ²⁴⁶ P.J. Newman, A.T. Voelkel, D.R. MacFarlane, **Analysis of Fe, Cu, Ni and Co in fluoride glasses and their precursors**, *Journal of Non-crystalline solids*, **1995**, 184, 324.
- ²⁴⁷ I. Narin, M. Soylak, **Enrichment and determinations of nickel(II), cadmium(II), copper(II), cobalt(II) and lead(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine samples as pyrrolydine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination**, *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 493(2), 205.
- ²⁴⁸ C.K. Sekhar, S.N. Chary, K.C. Tirumula, V. Aparna, **Determination of trace metals in sea water by ICP-MS after matrix separation**, *Acta Chim. Slov.*, **2003**, 50, 409.
- ²⁴⁹ J.F. Dingman, K.M. Gloss, E.A. Milano, S. Siggia, **Concentration of heavy metals by complexation on dithiocarbamate resins**, *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 774.
- ²⁵⁰ A. Miyazaki, R.M. Barnes, **Complexation of some transition metals, rare earth elements, and thorium with a poly(dithiocarbamate) chelating resin**, *Anal. Chem.*, **1981**, 53, 299.
- ²⁵¹ A. Denizli, K. Kesenci, Y. Arica, E. Piskin, **Dithiocarbamate-incorporated monosize polystyrene microspheres for selective removal of mercury ions**, *React. Funct. Polym.*, **2000**, 44, 235.
- ²⁵² A.W. Trochimczuk, B.N. Kolarz, **Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanlythiourea and dithiocarbamate groups**, *Eur. Polym. J.*, **2000**, 26, 2359.
- ²⁵³ P.K. Roy, A.S. Rawat, P.K. Rai, **Synthesis, characterisation and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions**, *Talanta*, **2003**, 59, 239.
- ²⁵⁴ A. McClain, Y.-L. Hsieh, **Synthesis of polystyrene-supported dithiocarbamates and their complexation with metal ions**, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 218.
- ²⁵⁵ D.E. Leyden, G.H. Lutrell, A.E. Sloan, N.J. DeAngelis, **Characterization and application of silylated substrates for the preconcentration of cations**, *Anal. Chim. Acta*, **1976**, 84, 97.
- ²⁵⁶ D.E. Leyden, G.H. Lutrell, W.K. Nonidez, D.B. Werho, **Preconcentration of certain anions using reagents immobilized via silylation**, *Anal. Chem.*, **1976**, 48, 67.

- ²⁵⁷ J.G.P. Espinola, J.M.P. de Freitas, S.F. de Oliveira, C. Airoidi, **Immobilized dithiocarbamate groups on silica: chemisorption of some cations from ethanolic solution**, *Colloids and Surfaces A*, **1994**, 87, 33.
- ²⁵⁸ K.A. Venkatesan. G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, **Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface**, *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180, 277.
- ²⁵⁹ K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, **Removal of complexed mercury from aqueous solutions using dithiocarbamate grafted on silica gel**, *Separation Science and Technology*, **2002**, 37, 1417.
- ²⁶⁰ K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, **Removal of complexed mercury by dithiocarbamate grafted on mesoporous silica**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256, 213.
- ²⁶¹ M.E. Mahmoud, M.M. El-Essawi, E.M.I. Fathallah, **Characterization of surface modification, thermal stability, and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized dithiocarbamate derivatives**, *J. Liq. Chromatogr. Rel. Tech.*, **2004**, 27, 1711.
- ²⁶² R; Say, E. Birlik, A. Denizli, A. Ersoz, **Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites**, *Appl. Clay Sci.*, **2006**, 31, 298.
- ²⁶³ X. An, H. Zeng, **Functionalization of carbon nanobeads and their use as metal ion adsorbents**, *Carbon*, **2003**, 41, 2889.
- ²⁶⁴ S. Goubert, **Synthèse, Caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame**, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, **2007**.
- ²⁶⁵ S. Goubert-Renaudin, R. Schneider, A. Walcarius, **Synthesis of new dithiocarbamate-based organosilanes for grafting on silica**, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 2113
- ²⁶⁶ W. W. H. Wong, D. E. Phipps, P. D. Beer, **Acyclic and macrocyclic transition metal dithiocarbamate complexes containing imidazolium moieties for anion binding**, *Polyhedron*, **2004**, 23, 2821.

Chapitre II

Développement de méthodes analytiques de CLHP pour la détection simultanée du cobalt et du nickel en routine

Chapitre II :

Développement de méthodes analytiques de CLHP pour la détection simultanée du cobalt et du nickel en routine

I Introduction :

Après une présentation succincte des divers matériaux susceptibles d'être utilisés pour la séquestration des Eléments Traces Métalliques (ETM), dont le cobalt et le nickel, puis de leur mode de préparation, il était nécessaire de disposer d'une méthode analytique pour déterminer et valider leurs capacités d'accumulation. Pour ce faire, des techniques spectrométriques telles que la Spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) et les spectrométries d'Emission Atomique ou de Masse avec une source Plasma à Couplage Inductif (respectivement ICP-AES et ICP-MS) sont classiquement utilisées souvent après que l'échantillon ait subi une préparation (extraction, enrichissement...). Le problème d'accessibilité de ces techniques dans le laboratoire d'accueil nous a contraints à choisir les moyens analytiques existants : la Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP). Cette technique pratique et souple dans sa mise en œuvre est adaptable à l'étude qui nous intéressait pour l'analyse des deux éléments cobalt et nickel à des concentrations de l'ordre de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.¹ De plus, elle nous apporte une certaine "réactivité" en permettant la modification rapide de divers paramètres expérimentaux lors de l'étude de l'adsorption et de la désorption des ETM des supports étudiés.

Nous nous sommes ainsi focalisés sur l'optimisation d'une méthode chromatographique pour le dosage simultané de ces éléments Co^{II} et Ni^{II} . Nous utiliserons aussi le fait que la CLHP peut permettre la purification et l'enrichissement en ligne des substances d'intérêts.

Pour notre étude, le choix s'est orienté vers la chromatographie liquide en phase inverse très largement utilisée pour le dosage de diverses substances notamment les métaux lourds.² La chromatographie ionique est en général privilégiée pour la séparation d'espèces métalliques. Elle n'a pas été retenue du fait des matrices très chargées en espèces ioniques. Les espèces métalliques à analyser n'étant pas hydrophobes, elles n'interagiront pas avec la phase stationnaire apolaire. Pour permettre leur séparation, nous allons former des complexes métalliques à caractères hydrophobes. Dans un article de synthèse, O'laughlin³ décrit l'utilisation de diverses familles de composés pour la complexation d'espèces métalliques.

Parmi elles, se trouvent la famille des dithiocarbamates, des diazoïques, ou encore des porphyrines...

Ce chapitre comprend deux parties :

- L'optimisation d'une méthode CLHP basée sur la formation d'un complexe métallique avec un dialkyldithiocarbamate et l'utilisation de la technique de préconcentration en ligne.
- Le développement d'une seconde méthode multidimensionnelle impliquant l'emploi d'un complexant chromophore de la famille des diazoïques.

II Méthode CLHP en phase inverse utilisant un complexant dialkyldithiocarbamate et la technique SPE en ligne :

Parmi les molécules utilisées pour complexer le cobalt et le nickel, les alkyldithiocarbamates ont été retenus. Ces composés organiques ont un fort pouvoir complexant vis-à-vis de nombreuses espèces ioniques et, parmi elles, les métaux de transition.^{4,5, 6} Cette famille est souvent associée à diverses techniques de chimie analytique dont la CLHP.^{7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16} L'article de Wang et Lee² résume différents protocoles d'analyse de métaux mis au point dans diverses matrices impliquant des agents de complexation, y compris des travaux utilisant ces composés dithiocarbamate. Par exemple, Sekhar et coll.¹⁶ se servent du pyrrolidinedithiocarbamate d'ammonium pour préconcentrer des traces de métaux (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr) dans les eaux de mer avant leur analyse par ICP-MS. Ces ligands dithiocarbamates permettent de déterminer simultanée différents ions métalliques, et plus particulièrement en CLHP.^{17, 18, 19, 20, 21, 22} Barroso et coll. décrivent la séparation simultanée du Cu^{II}, du Ni^{II} et du Co^{II} par CLHP en phase inverse avec une phase mobile contenant un tensioactif anionique (CTAB).²²

La complexation des métaux de transition a lieu par le biais de la fonction dithiocarbamate (-NCS₂⁻) (Figure 1).

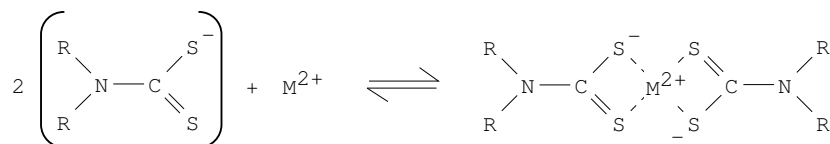


Figure 1 : Réaction de complexation d'un métal de transition de type M^{II} avec un alkyldithiocarbamate. Cas d'un complexe métal-ligand 1:2.

Les complexes formés absorbent dans le domaine UV-Visible, nous pourrions donc associer la spectrophotométrie UV- visible à l'analyse CLHP.

Parmi cette famille de composés, nous avons choisi les diéthylthiocarbamates car ce sont les plus rencontrés, en particulier le diéthylthiocarbamate de sodium (DDTC) et le diéthylthiocarbamate de diéthylammonium (ADDTC) (Figure 2).^{20,21, 22}

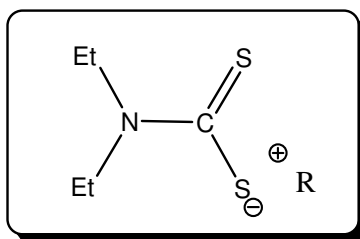


Figure 2: Représentation des sels de diéthylthiocarbamate. Ici, le contre-ion R est soit sodium (DDTC) ou le diéthylammonium (ADDTC).

La fonction dithiocarbamate étant chargée négativement, le principe d'électroneutralité impose la présence d'un contre-ion, dont le plus utilisé est le sodium. D'après la littérature, la nature du contre-ion influence la stabilité du composé. Ainsi l'ion diéthylammonium induit une stabilité plus grande, en particulier dans les milieux acides. Effectivement, nous avons pu observer des problèmes de stabilité des solutions avec les sels de sodium. Par conséquent, nous n'avons plus utilisé que les sels de diéthylammonium dans la suite de notre étude.

II.1 Détermination des paramètres de la méthode :

La séparation de Co^{II} et de Ni^{II} via la formation de complexes avec le diéthylthiocarbamate est décrite dans plusieurs articles^{19, 20, 21, 22, 24}, mais les conditions analytiques utilisées ne permettent pas d'obtenir des limites de détection inférieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ sans prétraitement des échantillons et dans des temps courts d'analyse (< 12 minutes).

Une amélioration de la méthode s'imposait, à savoir une meilleure séparation, une amélioration des limites de détection, et une préparation des échantillons évitant l'extraction liquide-liquide. En nous appuyant plus particulièrement sur quatre articles^{19,20,21,22}, une optimisation de la phase stationnaire et des composants de l'éluant sont décrits pour répondre au mieux aux critères imposés à savoir une limite de détection de l'ordre du $\mu\text{g.L}^{-1}$, des temps d'analyses courts et sans le prétraitement des échantillons.

Gonzalez-Rodriguez et coll.^{20,21} ainsi que Barroso et coll.²² ont démontré la séparation possible de Co^{II} et Ni^{II} via l'utilisation de diéthylthiocarbamate avec une phase stationnaire C_{18} et une phase mobile soit méthanol/eau ou propanol/eau. Gonzalez-Rodriguez et coll. utilisent une extraction liquide-liquide avant l'analyse sur CLHP, étape fastidieuse de préparation de l'échantillon; alors que la deuxième équipe utilise une importante concentration de tensioactif (CTAB, 0,3 M) dans la phase mobile pour améliorer et diminuer les temps de rétention des complexes métalliques.

En nous appuyant plus particulièrement sur ces deux articles, une optimisation de la phase stationnaire et des composants de l'éluant seront décrits pour répondre au mieux aux critères imposés.

II.1.1 Choix de la phase stationnaire :

En CLHP, la phase stationnaire est un élément essentiel pour la séparation de différents produits. Il en existe un grand nombre, chacune avec des spécificités bien définies. Elle est caractérisée par sa granulométrie, sa porosité, ses propriétés chimiques dépendantes de la nature des greffons. La géométrie (longueur et diamètre) de la colonne est aussi un paramètre à considérer.

Pour notre étude, des phases stationnaires possédant des greffons $-C_{18}$, $-NO_2$ et $-NH_2$ ont été étudiées pour définir celle(s) qui serai(en)t la mieux adaptée(s). Leurs spécifications respectives sont rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des différentes phases stationnaires envisagées et conclusions des essais. [ADDTC]= $10^{-4}M$ et $[M^{2+}] = 500\mu g.L^{-1}$ et débit $0,5 mL.min^{-1}$.

| Types de colonne | Dimensions taille de particule, longueur x diamètre | types de greffons | k' | Résultats obtenus |
|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------|
| Lichrosorb [®] C ₁₈ | 5 μm, 150 x 3,2 mm | octadécyle -C ₁₈ | | Mauvaise séparation du Co ^{II} et du Ni ^{II} (Rs < 1) |
| Kromasil [®] C ₁₈ | 5 μm, 100 x 3,2 mm | | | |
| Vydac [®] 201 TP C ₁₈ | 5 μm, 200 x 3,2 mm | | | Rs > 2 |
| Nucléosil [®] NO ₂ | 5 μm, 150 x 3,2 mm | -NO ₂ | | temps d'analyse trop long Tr Ni ^{II} > 30min |
| Spherisorb [®] ODS/NH ₂ | 5 μm, 150 x 3,2 mm | -C ₁₈ /-NH ₂ | | |

Les résultats des tests montrent que la phase stationnaire Vydac[®] 201 TP C₁₈ permet une bonne séparation (Rs > 2) des complexes métalliques Co^{II} et Ni^{II} complexés par l'ADDTC, (Figure 3.A).

Cette colonne est retenue pour la poursuite des travaux.

II.1.2 Choix de l'éluant :

L'optimisation de la composition de la phase mobile est nécessaire pour parfaire la séparation et le dosage de nos complexes métalliques pour des temps courts d'analyse tout en conservant un Rs ≥ 2. Un grand nombre de paramètres est à contrôler : la nature du mélange de solvant, la présence et la quantité de sels (milieu tampon)...

L'éluant généralement mentionné dans la littérature est constitué d'un mélange binaire méthanol-eau^{20, 21}. Nous avons fait varier la concentration de ces différents constituants de l'éluant et observé leurs effets sur les temps d'élution ainsi que sur la séparation des solutés.

En concordance avec la théorie, une augmentation du pourcentage de méthanol entraîne une diminution des temps de rétention, t_R , et inversement. Après ces essais et avec la phase stationnaire choisie, la composition optimale est de 69 % en méthanol et 31 % en eau. Les temps de rétention sont inférieurs à 10 minutes.

Afin de prévenir toute variation de pH et d'effet de matrice du à la salinité des échantillons, nous avons décidé de travailler en milieu tamponné. Le pH est fixé à 7 à l'aide d'un tampon phosphate (mélange équimolaire de phosphate d'ammonium ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) et de phosphate de diammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)).¹⁴

Dans la composition de l'éluant, nous avons aussi ajouté un tensioactif le Bromure de CétylTriméthylAmmonium (CTAB), en faible concentration ($5 \cdot 10^{-4}\text{M}$) et inférieure à celles utilisées en chromatographie micellaire.^{19, 22} L'addition de ce tensioactif est censée améliorer les interactions du soluté avec la phase stationnaire, sur les temps de rétention et la séparation des analytes.²³

Dans certains travaux,²⁴ l'ajout de diéthylthiocarbamate dans la phase éluante est recommandé pour compenser une éventuelle dégradation du complexe. Nos essais réalisés en présence et en absence du complexant ne montrent aucune différence notable sur les chromatogrammes enregistrés (même t_R , même forme de pics). Par conséquent, nous n'avons pas procédé à cet ajout de diéthylthiocarbamate dans nos phases éluantes.

La composition optimale de la phase mobile retenue est la suivante :

MeOH/H₂O (69:31; v/v)

[CTAB] : $5 \times 10^{-4}\text{M}$

[NH₄H₂PO₄] = [(NH₄)₂HPO₄] = $5 \times 10^{-3}\text{M}$ (pH 7)

II.1.3 Analyses d'autres métaux :

Il était intéressant de savoir si par cette méthode,

- le dosage d'autres espèces métalliques tels que le cuivre pouvait être réalisé en même temps que l'analyse du Co^{II} et du Ni^{II} . En effet, le Cu^{II} peut également faire l'objet d'une surveillance biologique auprès des travailleurs qui y sont exposés à de fortes concentrations (oligo élément endogène dans les urines).

- mais aussi de savoir si la présence d'autres espèces métalliques était susceptible d'interférer sur l'analyse du Co^{II} et Ni^{II} . Nous n'avons envisagé ici que l'exemple du cuivre.

Les échantillons analysés contiennent du Co^{II} , du Ni^{II} et du Cu^{II} à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. La détection a été effectuée à deux longueurs d'onde 326 nm et 480 nm (Figure 3).

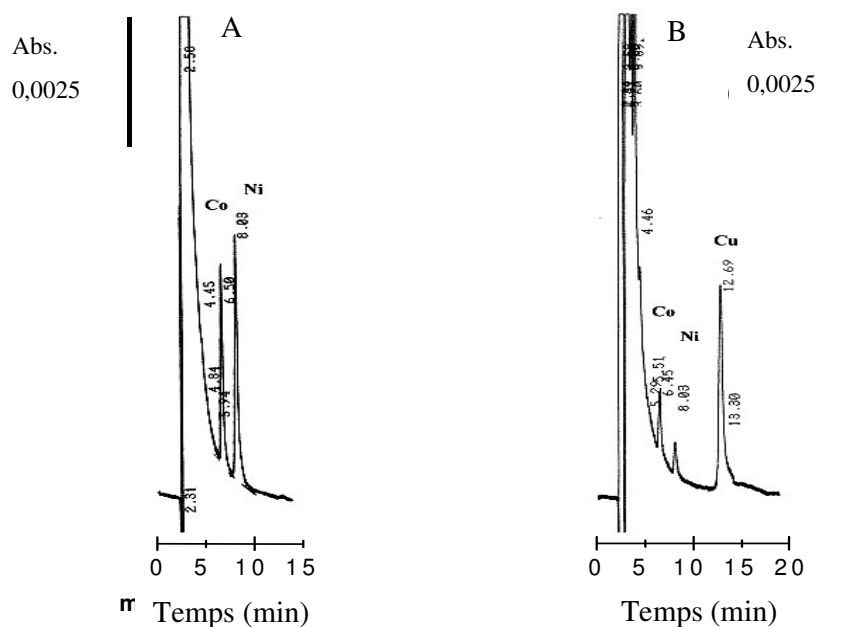


Figure 3 : Chromatogrammes obtenus pour l'analyse d'un mélange contenant $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Co^{II} , Ni^{II} , et Cu^{II} à deux longueurs d'onde.

(A) : Détection $\lambda = 326 \text{ nm}$

(B) : Détection $\lambda = 480 \text{ nm}$

Conditions analytiques : Phase mobile : $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (69:31 ; v/v), tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM), débit $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$; volume injecté $500 \mu\text{L}$. Colonne Vydac C_{18}

$t_R \text{ Co} = 6,45 \text{ min}$; $t_R \text{ Ni} = 8 \text{ min}$; $t_R \text{ Cu} = 12,7 \text{ min}$

Le chromatogramme (Figure 3. A) montre une absorbance des complexes du Co^{II} et du Ni^{II} mais pas du complexe du Cu^{II} .

La même analyse réalisée à 480 nm (Figure 3. B) montre trois pics respectivement du $\text{Co}(\text{DDTC})_2$ ($t_R = 6,45$ min), du $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$ ($t_R = 8$ min) et du $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ ($t_R = 12,7$ min). La technique permet donc l'analyse des composés d'intérêts avec des résolutions (R_s) supérieures à 2 sans que le complexe du $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ interfère.

Nous avons remarqué aussi que l'absorbance du $\text{Co}(\text{DDTC})_2$ et du $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$ est moins importante avec une détection à 480 nm. Cette perte d'absorbance est due à la valeur du coefficient d'absorption ϵ_λ de ces deux complexes qui sont plus faibles à cette longueur d'onde. Par conséquent, les limites de détection à cette longueur d'onde seront plus rapidement atteintes lors de l'analyse de ces deux complexes.

Dans le cadre de notre étude, la longueur de 326 nm a été choisie pour la détection optimale du $\text{Co}(\text{DDTC})_2$ et du $\text{Ni}(\text{DDTC})_2$.

II.2 Préparation des échantillons :

Les échantillons que nous serons amenés à doser proviendront :

- Soit des solutions d'espèces métalliques après contact avec l'adsorbant d'intérêt.
- Soit des solutions acides provenant de l'opération de désorption des supports après que Co^{II} et Ni^{II} y soient préalablement immobilisés.

Pour analyser ces espèces métalliques par CLHP en phase inversée, il est nécessaire de former des complexes à caractères hydrophobe et chromophore et de vérifier que la réaction de complexation a bien lieu quelle que soit l'origine des solutions ($0 < \text{pH} < 8$).

Dans tous les cas, la présence de méthanol est indispensable pour solubiliser l'ADDTC et les complexes Co-DDTC et Ni-DDTC.

II.2.1 Cas particulier des échantillons issus de la désorption :

Ces échantillons sont des solutions acides. Dans ces conditions, la complexation des espèces métalliques n'est pas favorable. D'après la littérature,^{4, 25} le ligand diéthylthiocarbamate devient instable en milieu très acide et/ou en milieu oxydant fort (Chapitre I § VI). Une dégradation du diéthylthiocarbamate en diéthylamine et disulfure de carbone, suite à la protonation de l'amine en milieu acide, peut avoir lieu.

La complexation des ions métalliques par les dithiocarbamates n'étant pas favorable en milieu acide, la solution doit être neutralisée avant l'ajout du complexant.

Nous avons constaté des problèmes d'impuretés avec la solution de NaOH utilisée, et une évaporation importante dans le cas de l'ammoniac pouvant entraîner des variations de pH. Nous avons testé différentes bases (NaOH, NH₄OH et Na₂CO₃). Notre choix s'est donc orienté vers Na₂CO₃.

II.2.2 Complexation :

La concentration de ligand ADDTC introduite dans l'échantillon doit être suffisante pour permettre la formation quantitative des complexes Co(DDTC)₂ et Ni(DDTC)₂ respectivement. En théorie et en pratique, une concentration de 10⁻⁴M en ADDTC est introduite dans les solutions. Cette quantité assure la complexation dans toute la gamme de concentration en Co^{II} et Ni^{II} étudiée.

Les solutions d'ADDTC sont instables. Nous avons remarqué qu'avec le vieillissement de la solution le signal enregistré pour une même solution de Co et Ni diminue, ce que l'on attribue à des formations moindres de complexes. En conséquence, les complexes Co(DDTC)₂ et Ni(DDTC)₂ seront préparés juste avant analyse.

Avant chaque série d'analyse une solution d'ADDTC (blanc) est injectée. L'analyse chromatographique de solutions d'ADDTC dans nos conditions d'analyse montre un pic au temps de rétention 7,9 min. Ce signal va se superposer à celui du nickel ($t_R = 8\text{min}$) et est d'autant plus intense que la concentration en ligand injecté est élevée (figure 4). Il pourrait être attribué à une impureté présente dans les solutions d'ADDTC.

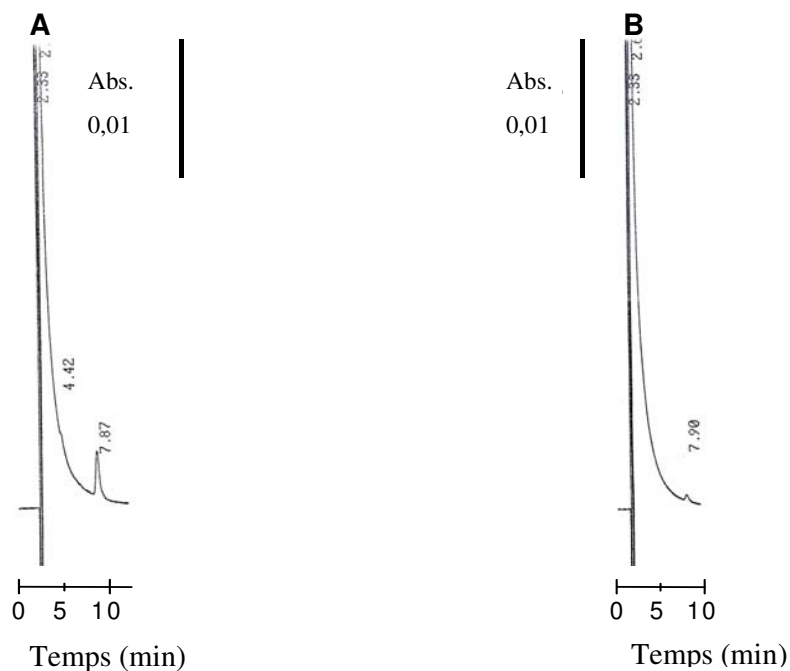


Figure 4 : Chromatogrammes obtenus pour l'analyse de deux solutions d'ADDTC.

(A) : [ADDTC] = 10^{-4} M.

(B) : [ADDTC] = 8×10^{-6} M.

Conditions analytiques : phase mobile : MeOH/H₂O (69:31 ; v/v), tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM),
 Détecteur : $\lambda = 326$ nm ; débit 0,5 mL.min⁻¹ Volume injecté 500 μ L.

Nous avons voulu vérifier que cette impureté ne provenait pas du matériel utilisé. Différents tests avec des seringues, des flacons en verre et en plastique ainsi que sur les éléments du système chromatographique ont été réalisés. L'interférence est toujours présente et de même importance.

Nous avons aussi pensé à la présence du Ni^{II} comme impureté métallique dans l'ADDTC commercial, même si ce phénomène n'a pas été mentionné dans la littérature à ce jour. Nous cherchons à déterminer des faibles concentrations en ions métalliques (inférieures ou égales à 1 μ g.L⁻¹) et sommes donc plus sensibles à la présence d'interférence.

Par conséquent et dans la suite de notre étude, la concentration en ADDTC est ajustée lors de la préparation des échantillons en fonction du domaine de concentration en Co^{II} et Ni^{II}. Cela nous a conduits à utiliser deux protocoles opératoires :

- Pour des concentrations en ions métalliques inférieures à 50 μ g.L⁻¹, la concentration en ADDTC est ajustée à $8 \cdot 10^{-6}$ M,

- Pour des concentrations supérieures, la teneur en ADDTC est ajustée à 10^{-4} M.

II.2.3 Résumé du protocole de préparation:

Pour pouvoir être analysées par HPLC, les solutions sont préparées comme suit (le détail des préparations est donné au Chapitre V § II.3) :

100 μ L d'échantillon de Ni^{II} et Co^{II} .

860 μ L d'une solution MeOH/ HNO_3 - Na_2CO_3 (pH = 7) ou 890 μ L (selon l'origine des solutions).

40 μ L d'ADDTC à $2 \cdot 10^{-4}$ M ou 10 μ L 10^{-2} M (selon l'origine des solutions).

II.3 Concentration et Extraction sur Phase Solide (SPE) couplée en ligne :

L'objectif de la méthode est de pouvoir doser les ions métalliques Co^{II} et Ni^{II} à des concentrations inférieures ou égales à $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (soit $1,7 \cdot 10^{-8}$ M). Dans cette optique, l'utilisation de la technique d'Extraction sur Phase Solide (SPE) couplée en ligne a été choisie. Cette dernière est souvent utilisée « off line » pour améliorer les limites de quantification de divers protocoles d'analyses d'espèces métalliques en solution.^{5,6}

Cette préconcentration dont le principe est présenté au chapitre V § II.3 peut être réalisée en ligne, c'est-à-dire incluse dans le système chromatographique. La boucle d'injection est alors remplacée par une mini-colonne remplie avec une phase solide. Lors du chargement de l'échantillon, les substances d'intérêts sont retenues, au moins concentrées au sein de la mini-colonne. Après le chargement, un éluant de purification sélectif est utilisé pour éliminer les composés indésirables, c'est l'étape de rinçage. Après le chargement sur la mini-colonne, les substances adsorbées sur le support sont désorbées et éluées lors du passage de la phase mobile. Ce procédé permet ainsi d'améliorer la sensibilité de l'analyse en fonction du volume déposé. Par cette technique, on peut multiplier par 5 voire 10 le volume injecté et par conséquent augmenter les quantités déposées.*

* Le volume d'une boucle d'injection est généralement compris entre 10 et 100 μ l afin de ne pas perturber la séparation des composés sur la colonne

La mini-colonne de dimension réduite (10 x 3,2mm) contient une phase solide de type C₁ (groupements méthyle greffés sur silice). Ce type de greffage, à courte longueur de chaîne alkyle, a été choisi afin de limiter les interactions à caractère hydrophobe et éviter la rétention des éléments.

Comparativement à la phase mobile, la proportion de méthanol utilisé dans la solution injectée reste suffisamment faible pour éviter un phénomène d'entraînement sur la colonne analytique lors de l'injection.

Une comparaison des deux modes d'injection est illustrée en analysant une concentration équimolaire de 50 µg.L⁻¹ en Co^{II} et en Ni^{II} (Figure 5).

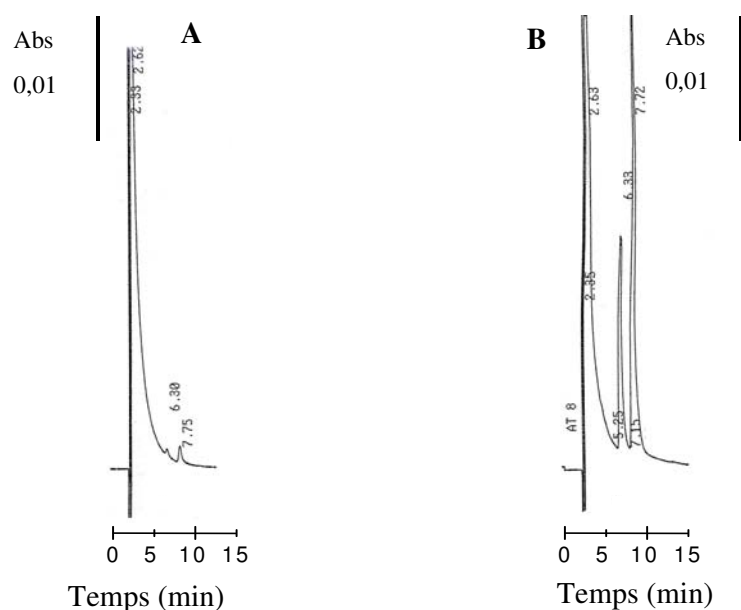


Figure 5 : Chromatogrammes obtenus pour un mélange contenant 50 µg.L⁻¹ de Co^{II} et Ni^{II} et [ADDTC]= 10⁻⁴ M avec des volumes injectés :

(A): 25 µL (boucle d'injection Rhéodyne®)

(B): 500 µL (mini-colonne, SPE)

Conditions analytiques : phase mobile : MeOH/H₂O (69:31 ; v/v), tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM)

Détecteur: λ= 326 nm ; débit 0,5mL.min⁻¹

t_R Co = 6,33 min et t_R Ni = 7,75 min.

La Figure 5 A montre le chromatogramme obtenu en injectant l'échantillon à l'aide d'une boucle de 25 µL. Il peut être aisément constaté la faible intensité des signaux. On voit clairement que les limites de quantification souhaitées ne pourront être atteintes. Une préconcentration de l'échantillon est alors nécessaire.

La Figure 5 B représente le chromatogramme obtenu suite au chargement d'un volume de 500 μL sur la mini-colonne C_1 avec une solution de même concentration en Ni^{II} et Co^{II} ($50 \mu\text{g.L}^{-1}$).

Les limites de détection et de quantification des deux systèmes d'injection sont présentées dans le paragraphe suivant.

II.3.1 Limite de Détection (L.D.) et de Quantification (L.Q.) :

Les limites de détection (L.D.) et de quantification (L.Q.) ont été estimées sur la base d'un rapport signal-sur-bruit égal à 3 et 10, respectivement. Les valeurs sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Limites de Détection (L.D.) et de quantification (L.Q.) estimées pour le Co^{II} et le Ni^{II} pour des quantités déposées dans le système analytique identiques et égales à 2,5 ng.

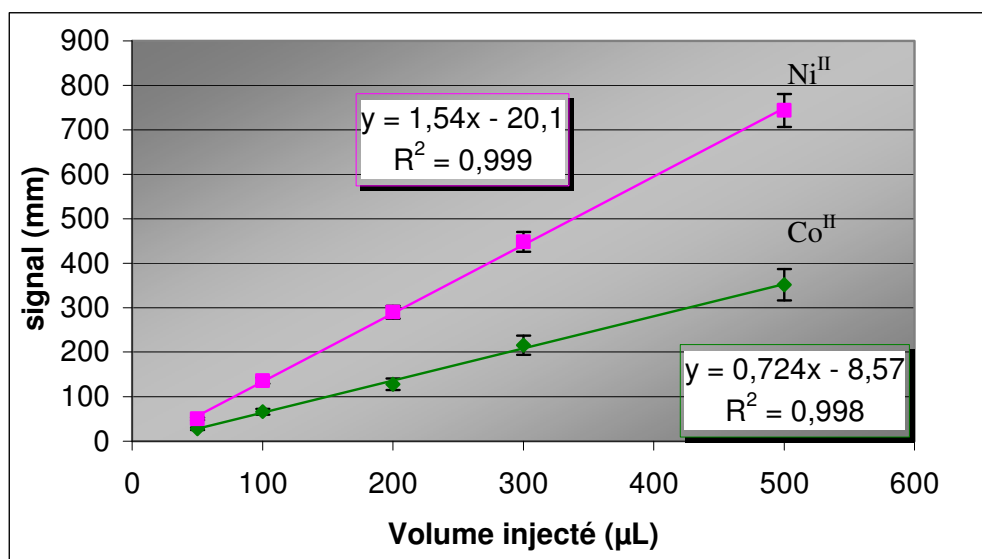
| volume injecté | système d'injection | Cobalt | | Nickel | |
|-------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| | | L.D. | L.Q. | L.D. | L.Q. |
| 25 μL | boucle d'injection | 2,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($3,5 \cdot 10^{-8}\text{M}$) | 6,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($1,2 \cdot 10^{-7}\text{M}$) | 1,6 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($2,7 \cdot 10^{-8}\text{M}$) | 5,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($9,3 \cdot 10^{-8}\text{M}$) |
| 500 μL | mini-colonne C_1 (SPE) | 0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($5,6 \cdot 10^{-9}\text{M}$) | 1,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($1,9 \cdot 10^{-8}\text{M}$) | 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($2,4 \cdot 10^{-9}\text{M}$) | 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($8 \cdot 10^{-9}\text{M}$) |

II.4 Optimisation et validation de la méthode :

Dans le cadre de l'optimisation et de la validation de la méthode, nous avons étudié l'influence du volume chargé, le volume de lavage, la linéarité et la répétabilité.

II.4.1 Linéarité en fonction du volume chargé avec la mini-colonne :

Nous avons voulu tester la linéarité sur la mini-colonne de concentration quel que soit le volume chargé. Elle a été évaluée pour une solution de Co^{II} et de Ni^{II} à $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($8,5 \cdot 10^{-7}\text{M}$). Les volumes chargés sur la mini-colonne sont de 50, 100, 200, et 500 μL . Les résultats sont représentés sur la Figure 6.



**Figure 6 : Variation de l'intensité du signal en fonction du volume d'échantillon injecté sur la mini-colonne, pour une concentration en Co^{II} et Ni^{II} de 50 µg.L⁻¹. Conditions opératoires phase mobile : MeOH/H₂O (69:31 ; v/v), 5 mM, tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM), Détecteur : λ = 326 nm ; débit 0,5 mL.min⁻¹
t_R Co = 6,5 min et t_R Ni = 7,9 min.**

Le graphique montre qu'il n'y a aucune perte associée à l'augmentation du volume chargé sur la mini-colonne. La linéarité entre les intensités des signaux obtenus et le volume chargé est observée.

II.4.2 Influence du volume de lavage sur la mini-colonne C1:

Une étape de rinçage est nécessaire avant l'injection afin d'éliminer les composés indésirables de l'échantillon. Cette étape doit permettre d'éliminer les sels, l'excès de réactif ... ; tout en évitant la désorption des complexes Co(DDTC)₂ et Ni(DDTC)₂.

Après le chargement de 500 µL d'une solution de Co^{II} et Ni^{II} à 50 µg.L⁻¹ (8,5.10⁻⁷ M), des volumes allant de 0 à 650 µL de solution de lavage ont été testés, les résultats sont rassemblés sur la Figure 7.

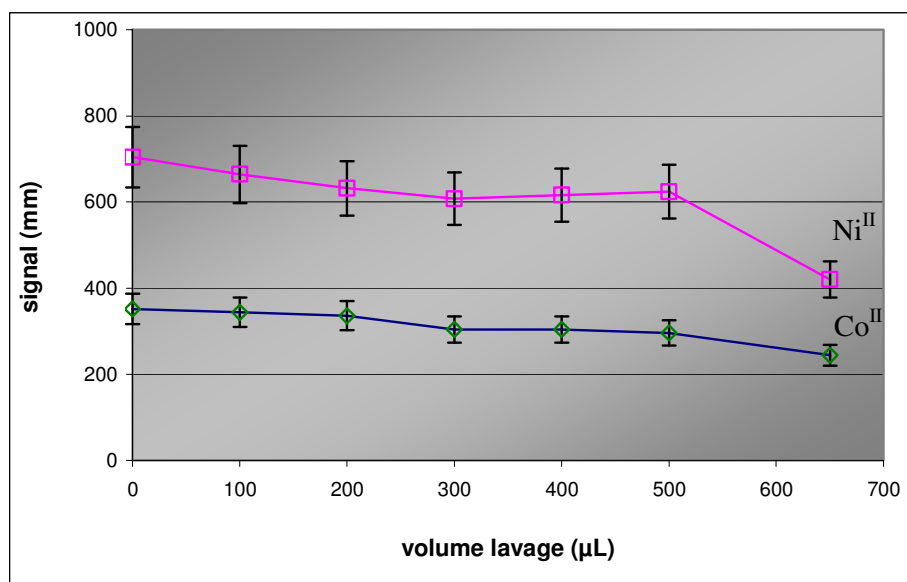


Figure 7 : Evolution des intensités du signal en fonction du volume de lavage déposé sur la mini-colonne juste après le chargement de 500 µL d'analytes à 50 µg.L⁻¹ de Co^{II} (◇) et Ni^{II} (□).
 Conditions opératoires : phase mobile : MeOH/H₂O (69:31 ;v/v), 5 mM), tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM),
 Détecteur : λ = 326 nm ; débit 0,5 mL.min⁻¹ ; solution de lavage : MeOH/H₂O (10:90 ; v/v). RSD ± 10 % .
 (t_R Co = 6,5 min et t_R Ni = 7,9 min).

Ces données montrent une diminution de l'intensité du signal avec une augmentation du volume de lavage utilisé. Cette diminution est inférieure à 10 % pour des volumes de lavage de 100 ou de 200 µL. Pour des volumes plus importants (supérieurs à 500 µL), cette perte d'intensité du signal est plus conséquente et atteint respectivement 30 et 45 % pour le Co^{II} et le Ni^{II}. On voit aussi que la perte de signal est plus importante pour le Ni^{II}. Ce phénomène peut s'expliquer par la désorption partielle des complexes métalliques préalablement immobilisés et/ou leur dissociation.

Un volume de lavage de 100 mL de MeOH puis 100 mL d'H₂O a été décidé après chaque chargement.

II.4.3 Répétabilité du signal :

La répétabilité de la méthode a été vérifiée pour deux gammes de concentrations en Co^{II} et Ni^{II} :

de 50 à 750 µg.L⁻¹ avec la boucle d'injection (25µL)

et de 5 à 25 µg.L⁻¹ avec la mini-colonne de préconcentration (SPE, 500µL).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3 et le Tableau 4.

➤ Système avec la boucle d'injection de 25µL :

Cinq solutions de concentrations variables en Co^{II} et Ni^{II} ont été utilisées (Tableau 3).

Tableau 3: Répétabilité de la méthode par injection directe (n = 4). Analyse de 25 µL de solutions de Co^{II} et Ni^{II} à des concentrations allant de 50 à 750 µg.L⁻¹, [ADDTC]= 10⁻⁴M.

Condition opératoire : phase mobile : MeOH/H₂O (69:31 : v/v), tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM) ;
 Détecteur : λ = 326 nm ; débit 0,5 mL.min⁻¹.
 t_R Co = 6,5 min et t_R Ni = 7,9 min.

| Concentrations (µg.L ⁻¹) | 50 | | 125 | | 250 | | 500 | | 750 | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|-----|-------|------|------|-----|
| Elements | Co | Ni | Co | Ni | Co | Ni | Co | Ni | Co | Ni |
| Signal (mm) | 14,5 | 21 | 36 | 44 | 82 | 109 | 168 | 214 | 268 | 364 |
| | 11 | 22,5 | 40 | 50 | 85 | 114 | 162 | 226 | 272 | 372 |
| | 15,5 | 24,5 | 37 | 43 | 80 | 107 | 168 | 234 | 244 | 348 |
| | 14 | 21,5 | 36 | 46 | 79 | 106 | 172 | 242 | 260 | 364 |
| moyenne (mm) | 13,8 | 22,4 | 37,3 | 45,8 | 81,5 | 109 | 167,5 | 229 | 261 | 362 |
| écart type | 1,7 | 1,3 | 1,6 | 2,7 | 2,3 | 3,1 | 3,6 | 10,4 | 10,7 | 8,7 |
| RSD (%) | 12,2 | 6 | 4,4 | 5,9 | 2,8 | 2,8 | 2,1 | 4,5 | 4,1 | 2,4 |

Le coefficient de variation (RSD = Ecart type/Moyenne x 100) est en moyenne entre 2 et 6 % sauf pour l'analyse d'une solution de Co^{II} à 50 µg.L⁻¹ où sa valeur est de 12 %.

Même si l'analyse concerne une concentration sept fois plus importante que la L.Q., une variabilité de l'intensité du signal est cependant constatée pour un volume injecté de 25µL.

➤ Système utilisant une mini-colonne C₁ :

Dans ce cas, la répétabilité a été évaluée pour quatre concentrations différentes de la gamme allant de 5 à 50 µg.L⁻¹ (soit de 8,5.10⁻⁸ à 8,5.10⁻⁷M) en Co^{II} et Ni^{II}. Le volume chargé sur la mini-colonne est de 500 µL. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Répétabilité de la méthode avec la mini-colonne en ligne (n=4). Analyse de 500 µL de solutions de Co^{II} et Ni^{II} de concentrations allant de 5 à 50 µg.L⁻¹.

Condition opératoire : phase mobile : MeOH/H₂O (69 :31 ; v/v), tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM)
 Détecteur : λ = 326 nm, débit 0,5 mL.min⁻¹
 t_R Co = 6,33 min et t_R Ni = 7,75 min.

| Concentrations (µg .L ⁻¹) | 5 | | 9 | | 25 | | 50 | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|-----|-----|------|-----|
| | Co | Ni | Co | Ni | Co | Ni | Co | Ni |
| signal (mm) | 23 | 53 | 37 | 89 | 138 | 266 | 274 | 519 |
| | 22,5 | 52 | 38 | 89 | 141 | 264 | 284 | 517 |
| | 20,5 | 46 | 37 | 85 | 138 | 259 | 258 | 510 |
| | 22 | 46 | 38 | 96 | 142 | 259 | 262 | 512 |
| moyenne | 22 | 49,3 | 37,5 | 89,8 | 140 | 262 | 270 | 515 |
| écart type | 1 | 3,3 | 0,50 | 4 | 2,1 | 3,1 | 11,1 | 4,2 |
| RSD (%) | 4,3 | 6,6 | 1,3 | 4,4 | 1,5 | 1,2 | 4,4 | 1 |

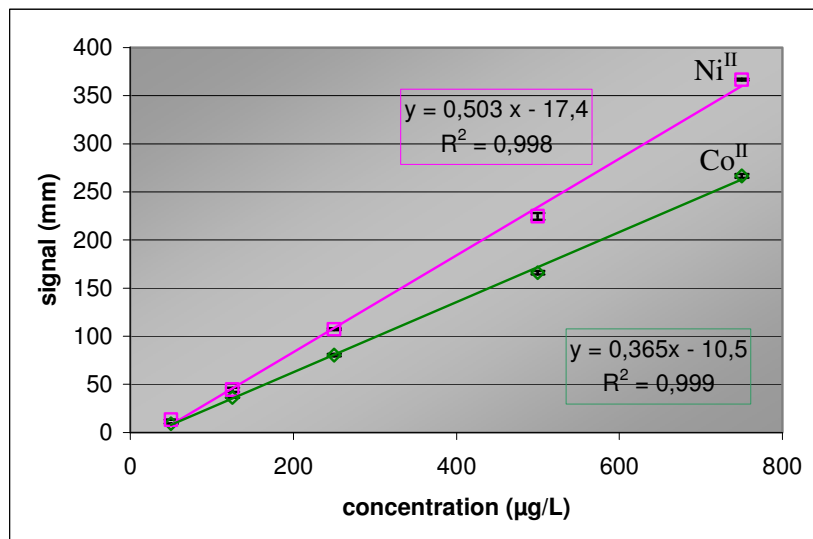
Les coefficients de variation de la répétabilité sont inférieurs à 6 % quelle que soit la concentration. L'utilisation de la mini-colonne permet d'améliorer la sensibilité de l'analyse en augmentant les quantités déposées dans le système chromatographique.

Nous remarquons que la valeur de RSD pour l'analyse du Ni^{II} augmente lorsque que l'on diminue les concentrations injectées et cette variation est plus marquée que pour l'analyse du Co^{II}. Ceci peut s'expliquer par la présence et l'influence du pic parasite ($t_R = 8$ min).

II.4.4 Linéarité du signal en fonction de la concentration en ions métalliques:

➤ Système avec la boucle d'injection de 25µL :

A partir des données du Tableau 3, les courbes de régression ont été tracées pour le cobalt et le nickel (Figure 8).



**Figure 8 : Courbes de régression obtenues en injection directe (boucle de 25 µL) pour des échantillons de Co^{II} (◇) et Ni^{II} (□) dans des domaines de concentrations allant de 50 à 750 µg.L⁻¹. Conditions analytiques : phase mobile MeOH/H₂O (69 :31 ; v/v), tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM), détecteur λ = 326 nm ; débit 0,5 mL.min⁻¹
t_R Co = 6,33 min et t_R Ni = 7,75 min (erreurs : ± 2 σ, 95 % de fidélité)**

Dans la gamme de concentration étudiée, la linéarité entre les intensités du signal (ici hauteurs de pics) et les concentrations injectées a été observée (r = 0,999).

➤ Avec la mini-colonne C₁:

La linéarité est ici évaluée pour une gamme de concentration de 5 à 50 µg.L⁻¹ avec un volume chargé de 500 µL (Figure 9).

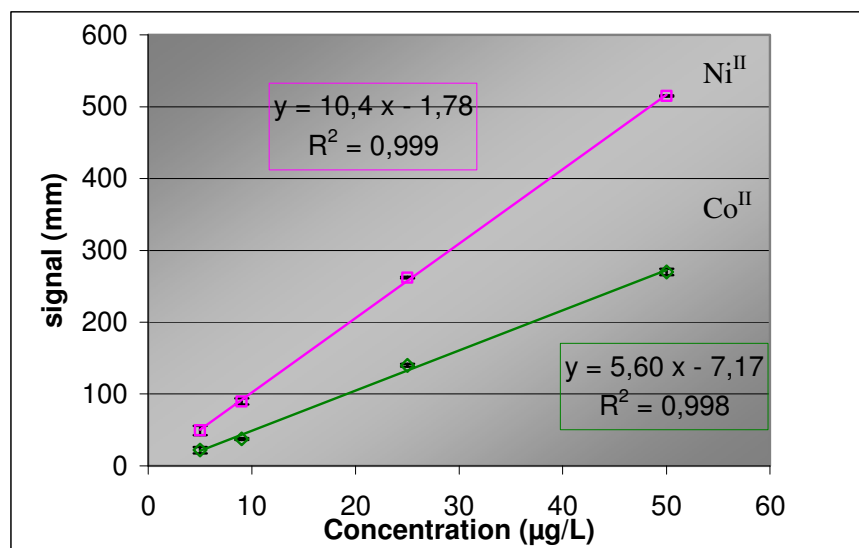


Figure 9 : Courbes de régression obtenues en utilisant la mini-colonne (injection de 500 µL) pour des échantillons de Co^{II} (◇) et Ni^{II} (□) à des concentrations allant de 5 à 50µg.L⁻¹, [ADDTC] = 10⁻⁴M.

Conditions analytiques : phase mobile : MeOH/H₂O (69 :31 ; v/v), tampon phosphate (5 mM), CTAB (0.5 mM)
 Détecteur : λ = 326 nm ; débit 0,5 mL.min⁻¹
 t_R Co = 6,33 min et t_R Ni = 7,75 min (barre d'erreur avec ± 2 σ soit 95 % de fidélité)

Ce diagramme de régression indique, qu'à volume chargé constant (500 µL), la relation entre les hauteurs de pics et les concentrations des analytes est linéaire avec un coefficient de corrélation $r = 0,999$ pour le nickel et $r = 0,997$ pour le cobalt.

II.5 Conclusion :

Sur la base de travaux préliminaires réalisés au laboratoire, le dosage simultané du nickel et du cobalt à des faibles concentrations a été réinitié et optimisé pour satisfaire à notre étude. La stabilité du diéthylthiocarbamate (DDTC) est améliorée notamment en remplaçant le contre-ion sodium par le diéthylammonium.

La méthode repose sur la complexation des ions métalliques par l'ADDTC. L'emploi de l'injection directe par l'utilisation d'une boucle Rhéodyne[®] n'a pas permis de répondre aux limites de quantification demandées.

L'introduction de la technique de préconcentration en ligne quant à elle, permet la quantification de l'ordre de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le Co^{II} et de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le Ni^{II} .

Le problème du pic parasite (présent au temps de rétention du nickel) a nécessité le recours à deux protocoles de préparation des échantillons avec un ajustement des concentrations en complexant.

Même si le recours à la technique de préconcentration en ligne a permis un gain de sensibilité, son intérêt s'en trouve diminué par le fait de l'emploi de deux protocoles de préparation. Une réorientation des travaux a donc été décidée en optant pour un autre type de complexant. Le choix s'est porté sur la famille des diazoïques, et plus spécifiquement sur le 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol désigné dans ce qui suit par l'acronyme PAN.

III Développement d'une méthode chromatographique reposant sur l'emploi du PAN. Introduction de la technique de commutation de colonne :

Nos travaux se sont orientés vers l'utilisation d'une molécule de la famille des diazoïques. Comme pour les dithiocarbamates, les complexants de type diazoïque sont très souvent utilisés pour l'extraction et la concentration de différents « métaux lourds » présents dans diverses matrices complexes avant l'analyse^{2, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32,33,34,35,36} Parmi ces chélates, nous nous sommes orientés sur le 4-(2-PyridylAzo)Résorcinol (PAR),^{30, 31} et le 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol (PAN) présentant une forte affinité pour le cobalt et le nickel et permettant d'obtenir des complexes stables.^{26,27,28,29,32,33,34,35,36,37} Les résultats obtenus avec le PAR ne montrent pas la possibilité d'obtenir une limite de détection inférieure ou égale à 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$, par conséquent nous ne présenterons que les résultats avec le PAN.

Cette dernière partie est divisée en trois paragraphes :

- Présentation du PAN et de son comportement vis-à-vis du cobalt et du nickel
- Développement de la méthode analytique utilisant le PAN comme agent complexant.
- Optimisation et validation de la technique.

III.1 Caractéristiques physico-chimiques du complexant 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol (PAN):

Le 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphtol (PAN) (Figure 10), ligand chromophore, est utilisé dans différents domaines analytiques telle que la titration complexométrique,²⁶ ou la détection spectrophotométrique.^{26, 29} Il est utilisé pour la séparation et la préconcentration de traces de métaux lourds dans différents milieux^{32, 33,34,35,36}

Il forme des complexes avec les ions métalliques. Peu soluble dans l'eau, la solubilisation est généralement réalisée en milieu alcoolique,³⁷ par conséquent, toutes les préparations de solution à base de PAN ont été réalisées dans le méthanol.

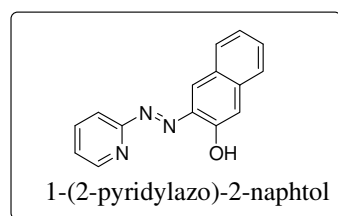


Figure 10 : Représentation du 1-(2-PyridylAzo)-2-Naphtol (PAN)

Chaque complexe formé à sa propre coloration : avec le Co^{II} et le Ni^{II} , on obtient une couleur rose et pour le Co^{III} une couleur gris-verte (Figure 11).



Figure 11 : Schématisation du changement de coloration après complexation du nickel et cobalt par le PAN

Dans leurs travaux, Galik et coll.³⁸ décrivent le comportement et la nature des chélates. Le PAN est tridentate et forme avec l'atome central métallique, différents chélates neutres ou chargés.

La Figure 12 illustre la réaction de complexation du Co^{II} avec le PAN en milieu basique.

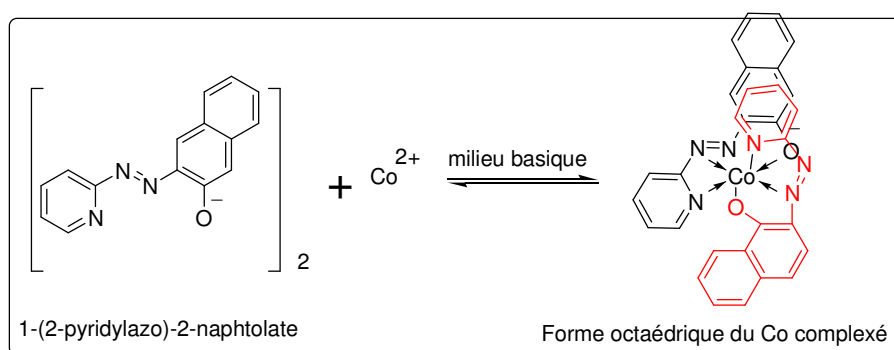


Figure 12 : Complexation du cobalt par deux molécules de PAN, obtention d'un complexe octaédrique trans et son isomère optique (non représenté).²⁶

D'après la littérature,²⁶ le cobalt est présent sous une forme complexée octaédrique avec le PAN (Figure 12). Le chélate du nickel, semblerait présenter une forme octaédrique (neutre) selon Galik et Coll.³⁸

III.2 Développement de la méthode chromatographique :

Les quelques données de la littérature relatives à la séparation du PAN et ses chélates par CLHP en phase inverse,^{32, 37, 39, 40} imposaient la reprise d'études. En effet, peu de travaux rendent compte du dosage simultané des chélates du Co et Ni. Dans l'article d'Inoue et Ito,³² la limite de détection du Ni-PAN est de $6,7\mu\text{g.L}^{-1}$ avec l'utilisation du chauffage (45°C pendant dans 30 min) pour la préparation des échantillons, ils obtiennent la séparation du Ni-PAN et d'autres chélates avec l'utilisation d'un éluant THF/H₂O/MeOH ainsi que d'une phase stationnaire C₁₈. Dans les travaux de Schwedt et coll.³⁷ si la séparation simultanée du Co-PAN et Ni-PAN est obtenue, aucune indication n'est fournie quant aux limites de détection. Dans cet article, une extraction liquide-liquide des complexes avant injection et une phase mobile (CH₃CN/H₂O/tampon citrate (pH 5) sont utilisées. Or nos objectifs sont des limites de détection inférieures à $1\mu\text{g.L}^{-1}$ sans préparation préalable des échantillons et avec des temps courts d'analyse (< 12 minutes).

Comme pour la méthode précédente avec les dithiocarbamates, une recherche des conditions optimales d'analyses des chélates du Co^{II} et Ni^{II} a été entreprise.

III.2.1 Optimisation des paramètres de l'analyse chromatographique :

En nous appuyant sur les données de la littérature^{32, 37} et les conditions qui sont utilisées à savoir des colonnes C₁₈, des compositions de phase mobile THF/H₂O/MeOH ou CH₃CN/H₂O/Tampon citrate (pH 5) une réadaptation de la méthode a été initiée. Certains auteurs utilisent du thiocyanate d'ammonium pour l'analyse de complexes à caractère polaire. Ces différents paramètres seront étudiés et adaptés au mieux pour répondre à nos besoins.

Dans ce paragraphe, nous allons examiner diverses phases stationnaires, optimiser la composition de la phase mobile en étudiant l'influence des solvants, du pH, etc...

Cette étude a été réalisée avec des solutions MeOH/HNO₃ (10^{-2}M) contenant du Co^{II} et du Ni^{II} à $100\mu\text{g.L}^{-1}$ dans laquelle le PAN est ajouté. Pour former les complexes une base K₂CO₃ est introduite pour augmenter les cinétiques de complexation des analytes d'intérêts.^{27, 29, 41}

III.2.1.1 Choix de la phase stationnaire :

Différents types de supports greffés ont été testés:

- Greffons alkyles (avec accroissement de la longueur de chaîne carbonée)
- Greffons alkyles fonctionnalisés (-NH₂, -Diol, -CN)

Le Tableau 5 rassemble les différents temps de rétention du Co(PAN)₂, Ni(PAN)₂ et du PAN enregistrés sur ces différentes phases stationnaires.

Tableau 5 : Rétention (t_R) du PAN et des complexes Co(PAN)₂ ou Ni(PAN)₂ sur les différentes phases stationnaires

Condition d'élution (après optimisation): Tampon-CH₃CN-MeOH-THF (40:45:10:5, v/v/v/v) à pH 4,8
Boucle d'injection de 25 µL ; détection λ = 565 nm, débit : 0,6 mL.min⁻¹.

| Type de colonnes ¹ | | Temps de rétention (t _R , min) | | |
|-------------------------------|-------------|-------------------------------------------|--------|--------|
| Phases | Marques | PAN | Co-PAN | Ni-PAN |
| méthyle: C ₁ | Kromasil® | 1,92 | 2,40 | 3,91 |
| butyle: C ₄ | Kromasil® | 2,13 | 2,48 | 5,55 |
| octyle: C ₈ | Kromasil® | 3,11 | 3,18 | 8,77 |
| octadecyle: C ₁₈ | Kromasil® | 7,53 | 4,90 | 23,21 |
| amines: -NH ₂ | Lichrosorb® | 0,74 | ND | ND |
| hydroxyles : -Diol | *Nucleosil® | 1,45 | 1,21 | 1,21 |
| cyano : -CN | Nucleosil® | 1,41 | 5,89 | 1,55 |

¹Diamètre des particules 5 µm, dimensions des colonnes : 50×3,2 mm sauf* 50×4,6 mm.

ND : Non Déterminé (soit t_R = 0,74 soit t_R > 30 min)

Le complexe Ni-PAN est davantage retenu sur les greffons alkyles contrairement au complexe Co-PAN qu'il est peu. Comme attendu, une augmentation de la longueur de la chaîne entraîne un accroissement des temps de rétention des complexes. On notera que sur le support C₁₈, la séparation des substances d'intérêts se fait mais avec des temps beaucoup trop longs.

Inversement sur la phase greffée cyano, le complexe Co-PAN est plus retenu que celui du nickel et sur les phases -NH₂ et -Diol, il n'y a pas de séparation.

On retiendra l'inversion de l'ordre d'élution des deux complexes sur la phase cyano. Cette spécificité est illustrée par les deux chromatogrammes de la Figure 13 où sont comparées les analyses sur une phase -C₄ et -CN.

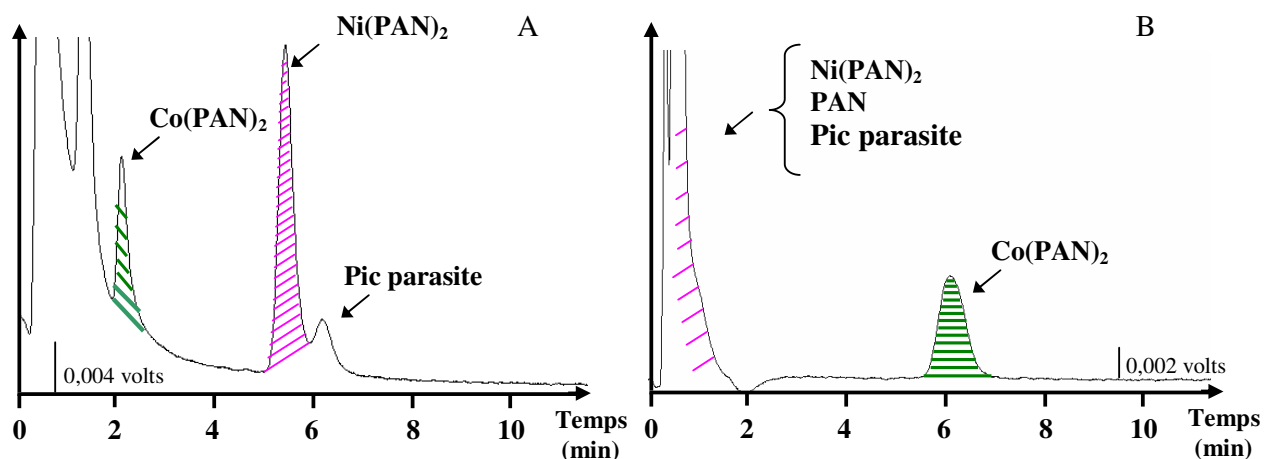


Figure 13 : Chromatogrammes obtenus pour l'analyse d'un échantillon contenant du cobalt et du nickel à $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($4,2 \times 10^{-7} \text{ M}$).

(A): sur la colonne $-C_4$

(B): sur la colonne $-CN$.

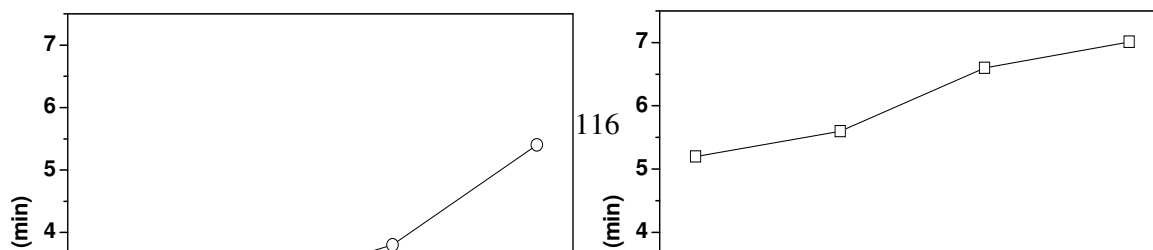
Condition analytique : phase mobile (après optimisation) : Tampon- CH_3CN - MeOH - THF (40:45:10:5, v/v/v/v) à pH 4,8. Détection $\lambda = 565 \text{ nm}$; débit : $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$; une boucle d'injection de $25 \mu\text{L}$.

Il faut noter la présence d'un pic parasite ($t_R = 6,1 \text{ min}$) sur les colonnes alkyles et la présence du Co-PAN dans la trainée du PAN.

III.2.1.2 Influence de la teneur en eau dans la phase mobile :

D'après les travaux mentionnés dans la littérature,^{32, 37, 42} les phases mobiles sont composées d'un mélange de divers solvants pour la séparation des complexes du PAN. Sur la base de ces études, nous sommes partis d'un mélange acétonitrile, tétrahydrofurane, méthanol et eau.

L'effet des variations de la composition est résumé et illustré sur la figure 14.



A

B

Figure 14 : Influence de la proportion en H₂O (vol %) dans la phase mobile sur les temps de rétention (t_R) du PAN (▲), Co(PAN)₂ (□), Ni(PAN)₂ (○).

(A): sur la colonne -C₄.

(B): sur la colonne -CN.

Condition analytique : phase mobile (après optimisation) : Les proportions CH₃CN/MeOH/THF (9 :2 :1 ; v/v/v) sont maintenues. Solution aqueuse : pH 4,8

Détection : $\lambda = 565 \text{ nm}$; débit : $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; une boucle d'injection de $25 \mu\text{L}$.

Comme attendu, une augmentation de la proportion en eau entraîne un accroissement du temps de rétention des deux composés. Pour Ni-PAN, cet effet est plus marqué sur la phase alkyle -C₄ que sur la phase cyano -CN. Pour le cobalt, il n'y a pas d'effet significatif, par contre, sur la phase -CN, le temps de rétention est légèrement augmenté.

Les différences de comportement chromatographique des deux complexes métalliques Co et Ni peuvent être expliquées par le caractère plus hydrophobe du complexe du nickel. Il en est fait mention dans la littérature.^{38, 43} qu'en milieu légèrement oxydant et en présence de complexant d'un passage de la forme Co^{II} à la forme Co^{III}. Cette hypothèse nous a été confirmée en observant la formation des complexes du Co(PAN)₂ à partir de solutions de CoF₂ et de CoF₃. La solution de Co^{II}, rose, vire rapidement au gris-vert. Avec la solution de Co^{III}, cette coloration gris-verte est immédiate. La forme réelle du complexe Co-PAN analysée par HPLC serait relative à l'espèce Co^{III} dont la formule mentionnée par la littérature est [CoPAN₂]⁺.⁴⁴ Le caractère polaire peut être expliqué par la présence de la charge positive sur le complexe du cobalt. Ce chélate peut former des interactions polaires avec les groupements CN de la phase stationnaire.

III.2.1.3 Influence de la proportion de THF :

Déjà mentionné dans la littérature,³² l'emploi du THF dans la composition de la phase mobile peut être justifié par :

- Son fort pouvoir éluant
- Son fort pouvoir de solvation

On peut le trouver dans des proportions importantes mais en raison du coût et surtout de sa toxicité, nous avons voulu savoir si cette proportion devait être respectée.

Les résultats obtenus respectivement sur les phases -C₄ et -CN sont représentés sur la Figure 15. Pour compenser le fort pouvoir éluant du THF, de l'acétonitrile est introduit dans le mélange.

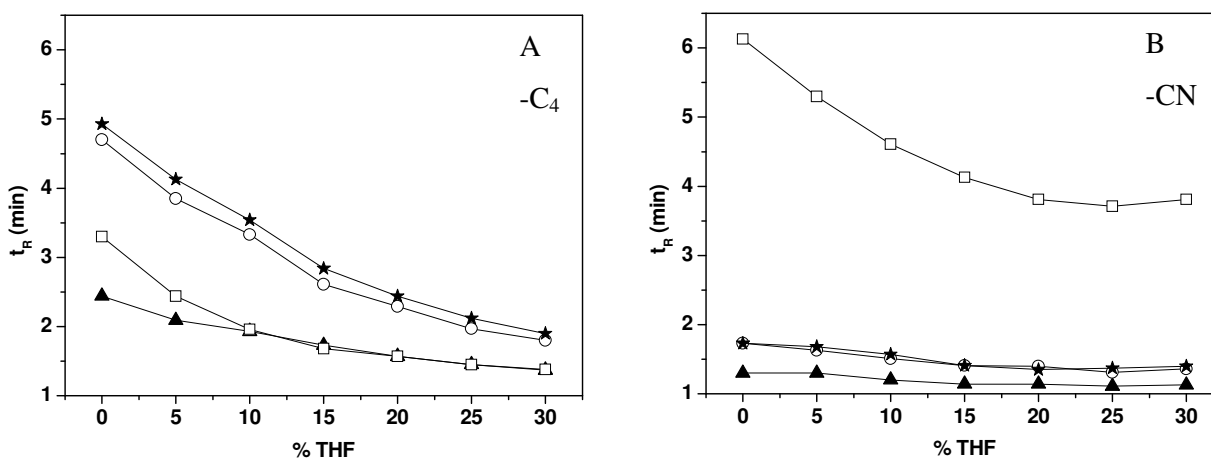


Figure 15 : Influence de la proportion de THF (vol %) dans la phase mobile sur les temps de rétention (t_R) du PAN (▲), Co(PAN)_2 (□), Ni(PAN)_2 (○), et sur l'interférence (★).

(A) : sur la colonne -C₄

(B) : sur la colonne -CN.

Condition analytique : phase mobile (après optimisation) : Les proportions tampon/ CH_3CN /MeOH (8 : 2 : 1 ; v/v/v) sont maintenues. Seule la proportion de THF varie. pH 4,8

Détection : $\lambda = 565 \text{ nm}$, débit : $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; une boucle d'injection de $25 \mu\text{L}$.

Comme attendu, à rapport constant en tampon/MeOH/ CH_3CN , un accroissement de la teneur en THF entraîne une diminution des temps de rétention de tous les composés sur les deux colonnes. Cet effet est plus marqué sur la colonne alkyle -C₄ (Figure 15.A).

Le THF n'a pas amélioré la résolution entre l'espèce parasite et le Ni-PAN. Une concentration de 5 % en THF est un bon compromis entre des temps d'analyse courts et la séparation des complexes métalliques entre eux.

III.2.1.4 Effet du pH:

Dans différents travaux,^{37, 42} l'élution des différents chélates se fait à pH =5. Nous avons voulu regarder l'influence du pH de la phase mobile sur la séparation des complexes du Ni^{II} et Co^{II}. Les tests ont été effectués sur les deux colonnes retenues -C₄ et -CN.

Le pH de la phase mobile a été imposé à l'aide d'une solution tampon. Afin d'éviter des précipitations éventuelles de sels de phosphate et accessoirement des effets de matrices, le tampon acide acétique/acétate d'ammonium a été préféré.

La gamme de pH explorée est comprise entre 4 et 7 (Figure 16).

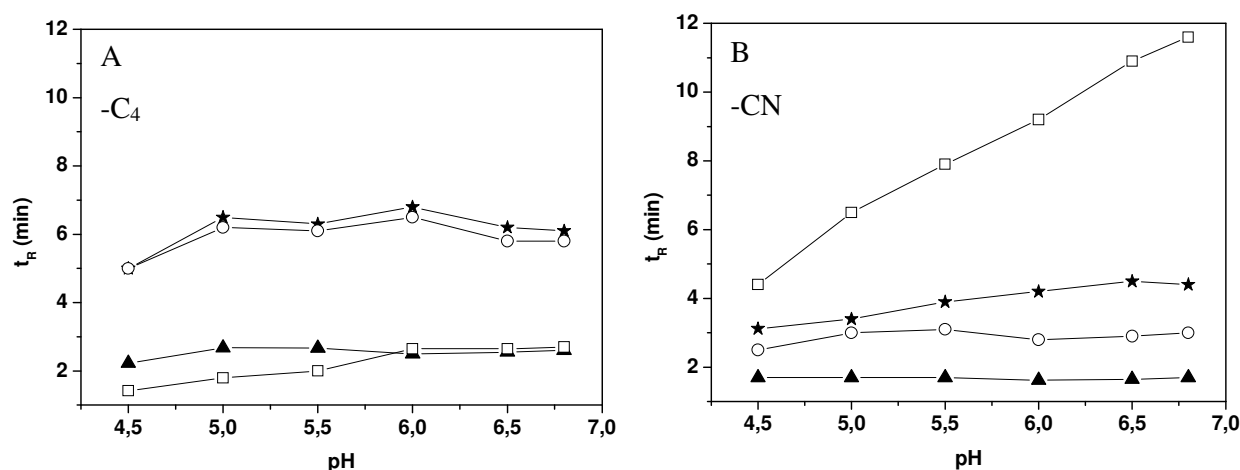


Figure 16 : Influence du pH de la phase mobile sur les temps de rétention (t_R) PAN (▲), Co-PAN (□), Ni-PAN (○) impureté (★).

(A): sur la colonne -C₄

(B): sur la colonne -CN.

Condition analytique : phase mobile (après optimisation) : Tampon-CH₃CN-MeOH-THF (40:45:10:5, v/v/v/v) à pH 4,8. Détection : $\lambda = 565$ nm, débit : 0,6 mL.min⁻¹; boucle d'injection de 25 μ L.

L'augmentation du pH n'a pas d'effet significatif sur les temps de rétention du Ni-PAN, du PAN et du pic parasite quelle que soit la colonne considérée. *A contrario* l'effet est significatif pour le Co-PAN sur la colonne greffée -CN (Figure 16 B). Ce phénomène peut être attribué au caractère polaire du complexe [CoPAN₂]⁺. Les interactions entre ce complexe et la phase stationnaire -CN à caractère polaire seraient donc influencées par le pH.

Nous avons choisi de travailler à un pH compris entre 4,5 et 5. Il permet d'obtenir une bonne séparation des différents composés sur les deux colonnes envisagées, tout en maintenant de faibles temps de rétention et donc des temps courts d'analyses (< 10 min). même si les valeurs de pH élevées permettent la séparation du complexe du cobalt, les temps

de rétention sont plus importants. La variation du pH n'a pas permis de résoudre le problème du pic parasite ainsi que le dosage du Ni-PAN.

Certains auteurs utilisent dans leur protocole opératoire,^{37, 42} du thiocyanate d'ammonium (NH₄SCN). Ce dernier est ajouté dans la phase mobile pour permettre l'élution et la séparation de complexes à caractère polaire. Par conséquent, nous l'avons essayé dans notre phase mobile. Contrairement aux données de la littérature, aucun effet sur l'élution des deux chélates Ni et Co sur les deux colonnes -C₄ et -CN n'a été observé. L'objet principal de nos travaux ne nous permet pas de poursuivre plus en avant afin de comprendre cette observation.

III.2.1.5 Ajout de tensioactif dans la phase mobile :

L'ajout d'un tensioactif dans la phase mobile a été envisagé. Selon la littérature, la présence d'agent de surface est susceptible de modifier les interactions soluté solution^{27, 29} ou soluté / phase mobile / phase stationnaire³³ L'emploi d'un tensioactif dans notre phase mobile pourrait permettre de résoudre le problème récurrent du pic parasite (Figure 17 A).

Trois types de tensioactifs ont été testés : le DodécylSulfate de Sodium SDS (tensioactif anionique), Le Bromure de CétylTriméthylAmmonium CTAB (tensioactif cationique), le Triton X100 et le Tween 40 (tensioactifs neutres).

Si la présence d'un tensioactif ionique dans la phase mobile n'a pas eu d'effet sur la bonne séparation ($R_s \geq 2$) du Ni-PAN par rapport au pic parasite, en revanche, l'utilisation de tensioactifs neutres (Tween 40 ou Triton X100) a permis la séparation du complexe Ni-PAN de son pic parasite sur la colonne alkyle -C₄ (Figure 17).

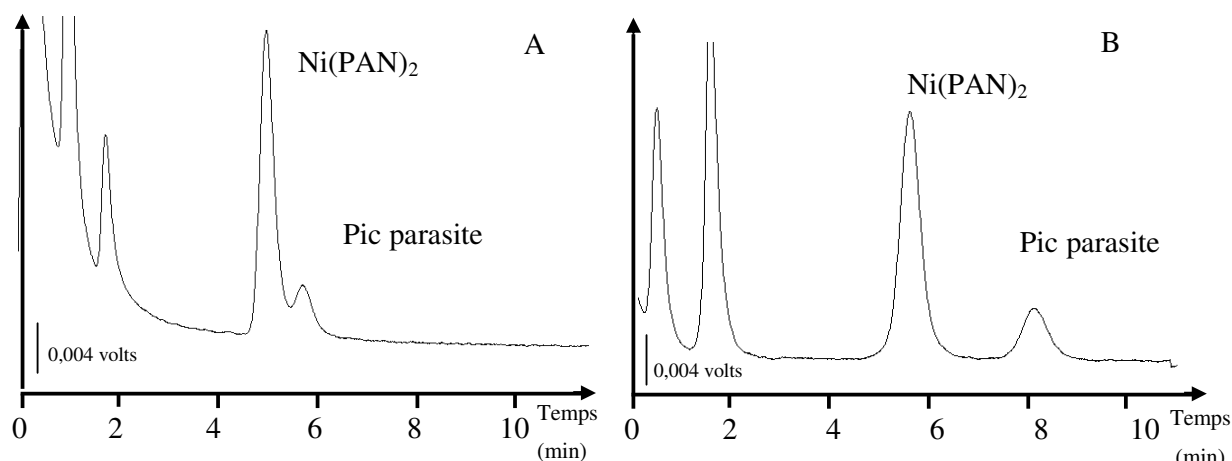


Figure 17 : Chromatogrammes obtenus pour l'analyse d'un échantillon de cobalt et de nickel à $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($4,2 \times 10^{-7} \text{ M}$) sur la colonne $-\text{C}_4$

(A) : sans tensioactif

(B) : avec 1.10^{-3} M de Tween 40.

Conditions analytiques : Phase mobile : Tampon- CH_3CN - MeOH - THF (40:45:10:5, v/v/v/v) à pH 4.8
débit : $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$; une boucle de $25 \mu\text{L}$; détection : $\lambda = 565 \text{ nm}$;

Après avoir testé différentes concentrations en tensioactifs neutres, nous avons retenu le Tween 40 à 10^{-3} M (Figure 17. B).

La composition optimale de la phase mobile retenue est la suivante :

Tampon/ CH_3CN / MeOH / THF (40:45:10:5 ; v/v/v/v)

[Tween 40] = 10^{-3} M

Solution tampon ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COONH}_4$) [5.10^{-3} M] : pH = 4,8

III.2.2 Utilisation de la technique de commutation de colonne :

Lors du choix de la phase stationnaire, l'observation majeure a résidé en l'inversion de l'ordre de l'élution des deux complexes sur les supports $-\text{C}_4$ et $-\text{CN}$. Cette propriété remarquable pourrait être mise à profit pour réaliser la séparation des deux complexes. Afin de réaliser le dosage simultané de ces composés dans une seule et même opération d'analyse, nous nous proposons ici d'associer ces deux colonnes avec la technique de commutation de colonnes. Les principes de cette technique sont largement développés dans l'ouvrage de Mondello⁴⁵ ainsi que dans un article de Ramsteiner⁴⁶(chapitre V § II.3).

Ce procédé consiste en la purification et l'isolement en ligne d'une substance recherchée. L'opération automatisée est réalisée par un ou des tris successifs sur une ou plusieurs colonnes au sein d'un dispositif chromatographique.

Le dosage des deux espèces métalliques Co^{II} et Ni^{II} est réalisé sur ce principe. L'idée est de doser alternativement les deux composés par immobilisation temporaire de l'un des complexes pendant l'analyse de l'autre. La procédure suivie est résumée dans le Tableau 6 et l'analyse des deux chélates est illustrée sur la Figure 18.

Tableau 6 : Résumé de la procédure utilisée pour le technique de commutation de colonne.

| étape | Durée (min) | Description de l'étape | Position de la Vanne |
|-------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1 | 0 – 5 | -C ₄ et -CN en série – Rapide transfert de Co-PAN et élution des autres composés sur -C ₄ puis sur -CN (Rétention du chélate du Ni et de l'interférence sur -C ₄) – Rapide élution du PAN à travers -CN et détection. | A |
| 2 | 5 – 8 | la phase mobile élue seulement sur -CN (le chélate du Ni immobilisé sur -C ₄) et élution du chélate du Co à travers -CN – Analyse du chélate du Co. | B |
| 3 | 8 – 11 | -C ₄ et -CN à nouveau en série- Elution du chélate du Ni à travers -C ₄ (et puis rapidement élué sur -CN) – Analyse du chélate du Ni. | A |

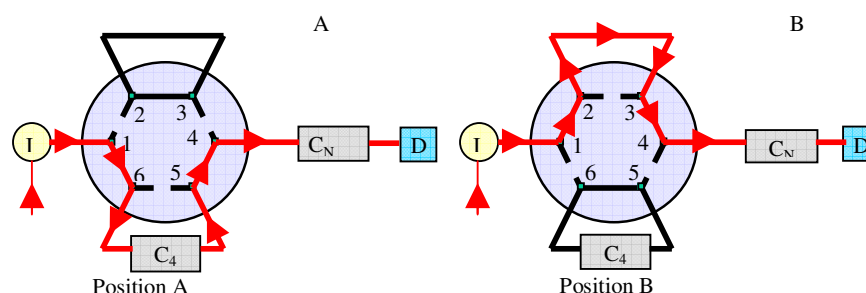


Figure 18 : Schéma de principe de la commutation de colonne avec les deux positions possibles de la vanne de commutation.

- (A) : -C₄ et -CN en série ;
- (B) : -C₄ en attente.

Les durées de chacune des étapes ont été ajustées de telle façon que les analytes recherchés Co-PAN et Ni-PAN soient bien séparés. Les différents signaux obtenus présentent des pics symétriques pour les deux complexes métalliques cobalt et nickel avec une bonne résolution ($R_s > 2$), comme montré sur la Figure 19. Cette technique a permis une purification et une séparation sélective en ligne des différents composés d'intérêts en moins de 10 minutes sans prétraitement de l'échantillon. Les étapes fastidieuses de préparation de l'échantillon telles que les extractions liquides-liquides, la préconcentration sur cartouche (« off line » ou en ligne)...^{37, 42} sont ainsi évitées.

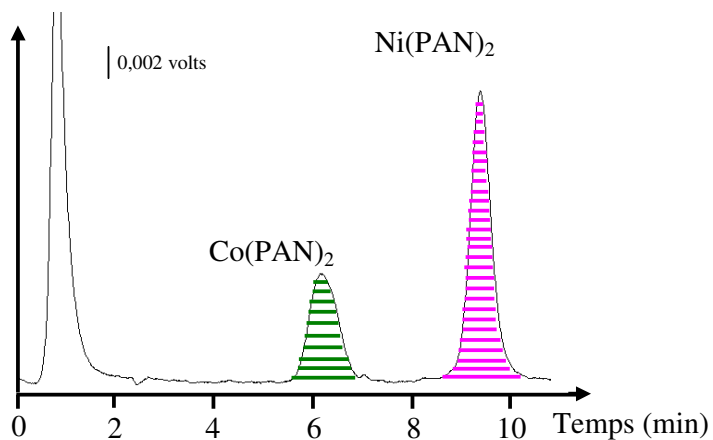


Figure 19 : Chromatogrammes obtenus pour l'analyse d'un échantillon contenant le cobalt et le nickel à $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ (4.2×10^{-7} M) utilisant un système de commutation de colonne (- C_4 et - CN)
**Conditions analytiques : phase mobile : tampon- CH_3CN - MeOH - THF (40:45:10:5, v/v/v/v) à pH 4,8. Tween 40 à 10^{-3} M. Débit : $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$; une boucle de $25 \mu\text{L}$; détection : $\lambda = 565 \text{ nm}$.
 $t_{\text{RCo}} = 6,3$ et $t_{\text{RNi}} = 9,1 \text{ min}$**

III.3 Validation de la méthode :

Dans le cadre de la validation de cette méthode, nous avons étudié la linéarité du signal, la répétabilité de l'analyse, les limites de détection et de quantification.

III.3.1 Linéarité du signal :

Les courbes de régression ont été tracées pour le cobalt et le nickel dans une gamme de concentrations entre 2 et $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ avec un volume injecté de $25 \mu\text{L}$ (Figure 20).

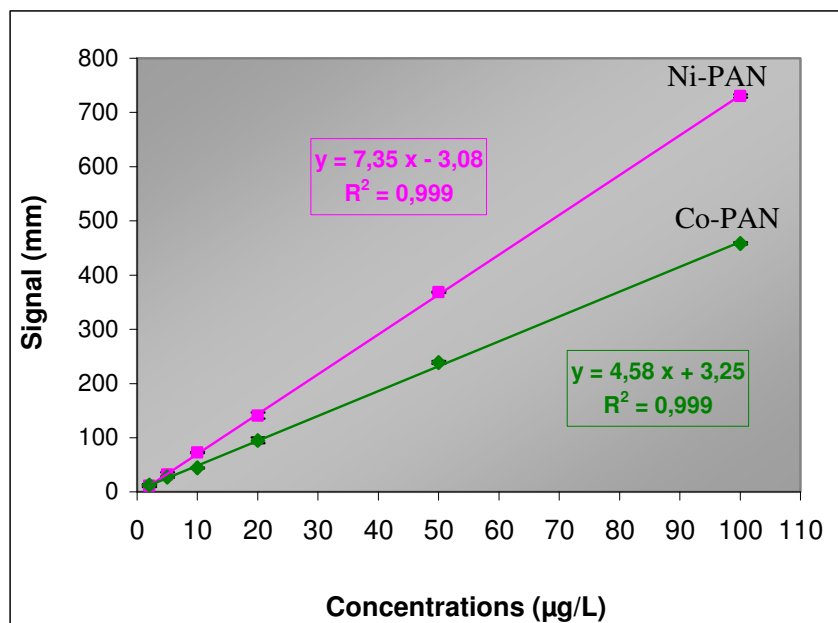


Figure 20 : Courbes de régression du cobalt et du nickel en utilisant un système de commutation de colonne (-C₄ et -CN). Gamme de concentration explorée de 2 à 100 µg.L⁻¹, Conditions analytiques : phase mobile : tampon-CH₃CN-MeOH-THF (40:45:10:5, v/v/v/v) à pH 4.8. Tween 40 à 10⁻³M débit : 0,6 mL.min⁻¹; une boucle de 25 µL ; détection : λ = 565 nm. t_RCo = 6 min et t_RNi=9 min. Barres d'erreurs : ± 2 σ soit 95% de fidélité

Les courbes de régression obtenues sont linéaires pour des concentrations de cobalt et nickel comprises entre 2 et 100 µg.L⁻¹ avec des coefficients de corrélation $r = 0,999$ pour le Co-Pan comme pour le Ni-PAN.

III.3.2 Répétabilité du signal :

La répétabilité de la méthode a été vérifiée (n=10) avec une concentration de 100 µg.L⁻¹ pour les deux éléments Co et Ni. Les résultats sont présentés sur la Figure 21.

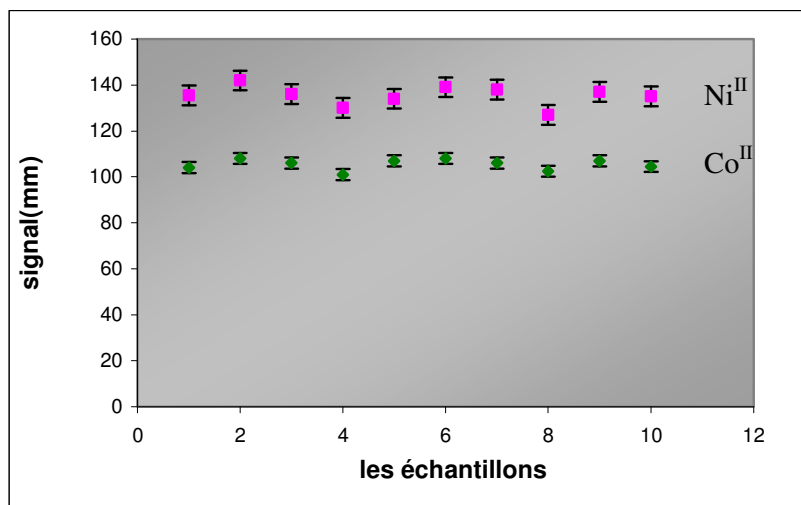


Figure 21 : Répétabilité du signal pour 10 injections des solutions contenant une concentration de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en cobalt et nickel. Utilisation d'un système de commutation de colonne (-C₄ et -CN). Conditions analytiques : phase mobile : tampon-CH₃CN-MeOH-THF (40:45:10:5, v/v/v/v) à pH 4.8. Tween 40 à 10⁻³M Débit : 0,6 mL.min⁻¹; une boucle de 25 μL , détection $\lambda = 565 \text{ nm}$ $t_{R\text{Co}} = 6 \text{ min}$ et $t_{R\text{Ni}} = 9 \text{ min}$ barres d'erreurs $\pm 2\sigma$ soit 95 % de fidélité.

Les résultats montrent une très bonne répétabilité intra jour (n=10). Il en a été de même pour la répétabilité inter jour (n=6). La reproductibilité inter laboratoire n'a pas été effectuée et mériterait d'être réalisée pour valider cette méthode. Les coefficients de variation de la répétabilité intra jour (n = 10) ont été déterminées pour des concentrations d'analytes de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$, elles sont respectivement de 3,1 et 2,5 % pour le Co-PAN et de 6,4 et 2,2 % pour le Ni-PAN.

III.3.3 Limites de détection et de quantification :

La limite de détection de la méthode couplée à une détection spectrophotométrique UV-visible à 565 nm pour les deux complexes, est estimée sur la base du rapport signal/bruit égal à 3. Les valeurs obtenues sont de 0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 0,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour chacun des complexes du cobalt et du nickel respectivement.

Leurs limites de quantification sont de 0,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et 0,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec la méthode avec la mini-colonne (SPE en ligne) et en présence de dithiocarbamate mais sans procéder à une préconcentration en ligne.

III.4 Conclusion :

L'approche analytique décrite dans cette dernière partie, via l'utilisation du PAN et de la technique multidimensionnelle de commutation de colonne, nous a permis par son originalité et sa simplicité de satisfaire les critères recherchés pour le dosage simultané du Co et du Ni. Les limites de détection du Co-Pan et Ni-PAN de 0,3 et 0,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$,⁴⁷ sans avoir recours à un prétraitement de l'échantillon. Les temps d'analyse sont courts (< 12 minutes). Comme nous l'avons souligné, ce nouveau protocole évite ainsi des étapes de préparation et de manipulation longues des échantillons. Dans la suite des travaux, cette méthode sera mise en œuvre.

-
- ¹ C. Sarzanini, E. Mentasti, **Determination and speciation of metals by liquid chromatography**, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 789, 301.
- ² P. Wang, H.K. Lee, **Recent applications of high-performance liquid chromatography to the analysis of metal complexes**, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 789, 437.
- ³ J.W. O'Laughlin, **High performance liquid chromatography of metal chelates**, *J. Liq. Chromatogr.*, **1984**, 7, 127.
- ⁴ G.D. Thorn, R.A. Ludwig, **The dithiocarbamates and related compounds**, 1962, Elsevier, Amsterdam.
- ⁵ V. Camel, **Solid phase extraction of trace elements**, *Spectrochim. Acta B*, **2003**, 58, 1177.
- ⁶ R.A. Nickson, S.J. Hill, P.J. Worsfold, **Solid-phase techniques preconcentration of trace metals from natural waters**, *Analytical proceeding included analytical communications*, **1995**, 32, 387.
- ⁷ S. Dilli, P. Tong, **Liquid chromatography of metal chelates. Chromatographic studies of homologous dialkyldithiocarbamates**, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 395(1-2), 101.
- ⁸ V. Kaur, A.K. Malik, **A new method for simultaneous determination of Co(II), Ni(II) and Pd(II) as morpholine-4-carbodithioate complex by SPME-HPLC-UV system**, *Talanta*, **2007**, 73(3), 63.
- ⁹ Y. Shijo, K. Takada, N. Uehara, **Determination of metal ions by high-performance liquid chromatographic separation of their pyrrolidinedithiocarbamate complexes after solvent extraction**, *Anal. Sci.*, **1993**, 9, 315.
- ¹⁰ S. Dadfarnia, A.M. Haji Shabany, M. Gohari, **Trace enrichment and determination of silver by immobilized DDTC microcolumn and flow injection atomic absorption spectrometry**, *Talanta*, **2004**, 64, 682.
- ¹¹ H. Irth, G.J. De Jong, Th.U.A. Brinkman, R.W. Frei, **Trace Enrichment and separation of metal ions as dithiocarbamate complexes by liquid chromatography**, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 98.
- ¹² J.N. King, J.S. Fritz, **Determination of cobalt, copper, mercury and nickel as bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography**, *Anal. Chem.*, **1987**, 59(5), 703.
- ¹³ S. Dilli, P.R. Haddad, A.K. Htoon, **Further studies of diéthylidithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography**, *J. Chromatogr.*, **1990**, 500, 313.
- ¹⁴ P.A. Steenkamp, P.P. Coetzee, **Simultaneous determination of toxic heavy metals in metformin hydrochloride using reversed-phase high-performance liquid chromatography**, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **1993**, 346(10-11), 1017.
- ¹⁵ S. Ichinoki, A. Ota, H. Takahashi, Y. Fujii, **Selective determination of nickel ion by solvent extraction as o-salicylideneaminophenol chelate followed by ligand exchange and reversed-phase with photometric detection**, *J. Liq. Chromatogr. R. T.*, **2002**, 25(7), 1117.
- ¹⁶ C.K. Sekhar, S.N. Chary, K.C. Tirumala, V. Aparna, **Determination of trace metals in sea water by ICP-MS after matrix separation**, *Acta Chim Slov.*, **2003**, 50, 409.

- ¹⁷ A.M. Bond, T.P. Majewski, **Exchange reaction with Zinc bis[(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate] for automated monitoring of metal ions in industrial effluents by liquid chromatography with electrochemical detection**, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 1494.
- ¹⁸ B.J. Mueller, R.J. Lovett, **Salt-induced phase separation for the determination of metals as their diéthylthiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography**, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 1405.
- ¹⁹ M.P. San Andres, S.Vera, M.L. Marina, **Determination of Ni(II), Co(II) and Cu(II) as diéthylthiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography using hexadecyltrimethylammonium bromide in the mobile phase**, *J. Chromatogr. A*, **1994**, 685, 271.
- ²⁰ V. Gonzalez-Rodriguez, J.M. Castro Romero, J.M. Fernandez Solis, J.Perez Iglesias, H.M. Seco Lago, **Simultaneous determination of Copper, Cobalt and Nickel by HPLC and solvent extraction with diethylthiocarbamic acid as reagent**, *Anal. lett.*, **1994**, 27, 1399.
- ²¹ V. Gonzalez-Rodriguez, J.M. Castro Romero, J.M. Fernandez Solis, J.Perez Iglesias, H.M. Seco Lago, **Simultaneous determination of cobalt and nickel by reversed-phase high-performance liquid chromatography with diethylthiocarbamic acid**, *J. Chromatogr. A*, **1994**, 673, 291.
- ²² M.J. Barroso, M.P. San Andres, S. Vera, **Separation and determination of Ni(II), Co(II) and Cu(II) by RP-HPLC with Hexadecyltrimethylammonium bromide/n-propanol mobile phases**, *Chromatographia*, **2000**, 51, 277.
- ²³ A. Berthod, J.G. Dorsey, **Les phase mobiles micellaires**, *Analisis*, **1998**, 16(2), 75.
- ²⁴ A.M. Bond, G.G. Wallace, **Automated determination of nickel and copper by liquid chromatography with electrochemical and spectrophometric determination**, *Anal. Chem.*, **1983**, 55(4), 718.
- ²⁵ E. Humeres, N.A. Debacher, M.M. De S. Sierra, **Mechanism of acid decomposition of dithiocarbamates 2. Efficiency of the intramolecular general acid catalysis**, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1807.
- ²⁶ R. Pueschel, **Anwendung von 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) in der spurenanalyse**, *Z. Anal. Chem.*, **1966**, 221, 132.
- ²⁷ K. Bessho, K. Saitoh, N. Teramae, **Collection of Metal(II)-1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol complexe in non-ionic surfactant assembly adsorbed on silica gel**, *Chem. Letters*, **1995**, 7, 577.
- ²⁸ H. Masachi, U. Tadahura, I. Akihiko, **UV-Visible and ¹H RMN spectroscopic studies on direct chelate formation between earth metal ions and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol or 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol in acetonitrile**, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **2002**, 12, 2629.
- ²⁹ A. Afkhami, M. Bahram, **H-point standard addition method for simultaneous determination of Co(II) and Ni(II) by 1-(2-pyridylazo)2-naphthol in micellar medium**, *Spectrochim. Acta A*, **2004**, 60, 181.
- ³⁰ H.L. Sun, H.M. Lia, S.J. Tsai, **Quantitative analysis of manganese, chromium and molybdenum by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization and UV-visible detection**, *J. Chromatogr. A*, **1999**, 857, 351.

- ³¹ P. Janos, **Reversed-phase liquid chromatography of metal chelates of 4-(2-pyridylazo)resorcinol: retention model and its verification.** *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 414, 113.
- ³² H. Inoue, K. Ito, **Determination of trace amounts of iron (II, III) in natural water by reversed-phase high-performance liquid chromatography,** *Microchem. J.*, **1994**, 49, 249.
- ³³ E. Pramaura, A.B. Prevot, V. Zelano, P. Savarino, **Preconcentration and selective metal ion separation using chelating micelles,** *Talanta*, **1994**, 8, 1261.
- ³⁴ L.C. Ponce, P.P-Zamora, M.I.M.S. Bueno, **Pre-concentration of rare earths using silica loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence,** *Talanta*, **1998**, 46, 1371.
- ³⁵ S.L.C. Ferreira, C.F. de Brito, AC Spinola Costa, **Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN,** *Talanta*, **1999**, 48, 1173.
- ³⁶ I. Narin, M. Soylak, L. Elci, M. Dogan, **Preparation of a chelating resin by immobilizing 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on amberlite XAD-16 and its application of solid phase extraction of Ni(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Cr(III) in natural water sample,** *Anal. Lett.*, **2003**, 3, 641.
- ³⁷ G. Schwedt, R. Budde, **Application of high-performance liquid chromatography in organic analysis. Reversed-phase chromatography of PAN chelates,** *Chromatographia*, **1982**, 8, 527.
- ³⁸ A. Galik, **The chromatographic behaviour and nature of metal chelates of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol,** *Anal. Chim. Acta*, **1971**, 57, 399.
- ³⁹ S.V. Galushko, I.P. Shishkina, Y.U.I. Usatenko, **Determination of cobalt, iron, nickel using high-performance liquid chromatography,** *Z. Anal. Khim.*, **1982**, 10, 1833.
- ⁴⁰ X.-S. Zhang, L. Shi, L. Zhang, C. Lin, **Ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation and determination of ruthenium, rodium, cobalt, and copper as chelates with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-6-sulfonic acid,** *J. Chromatogr. A*, **1997**, 789, 485.
- ⁴¹ A. Afkhami, M. Bahram, **Cloud point extraction simultaneous spectrophotometric determination of Zn(II), Co(II), and Ni(II) in water and urine samples by 1-(2-pyridylazo)2-naphthol using partial least squares regression,** *Microchim. Acta*, **2006**, 155, 403
- ⁴² T. Yasui, A. Yuchi, H. Yamada, H. Wada, **Reversed-phase high-performance liquid chromatographic behaviour of some metal 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol chelates,** *J. Chromatogr. A*, **1994**, 659, 359.
- ⁴³ T. Iwamoto and M. Fujimoto, **On the oxidation state of cobalt in its PAN and PAR chelates,** *Anal. Chim. Acta*, **1963**, 29, 282.
- ⁴⁴ E.K. Paleologos, M.I. Prodromidis, D.L. Giokas, A.Ch. Pappas, M.I. Karayannis, **Highly selective spectrophotometric determination of trace cobalt and development of z reagentless fiber-optic sensor.** *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 467, 205.
- ⁴⁵ L. Mondello, A.C. Lewis, K.D. Bartle, **Multidimensional Chromatography,** *Edit. Wiley*, **2002**.
- ⁴⁶ K.A. Ramsteiner, **Systematic approach to column switching,** *J. Chromatogr.*, **1988**, 456, 3.

⁴⁷ L. Tzanis, P. Simon, A. Walcarius, **Simultaneous determination of nickel and cobalt as chelates with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol using an LC switching column method**, *Chromatographia*, **2008**, 67(11-12), 857.

Chapitre III

**Synthèse et caractérisation
des silices mésoporeuses
organiquement modifiées par
des fonctions
dithiocarbamates**

Chapitre III :

Synthèse et caractérisation des silices mésoporeuses organiquement modifiées par des fonctions dithiocarbamates

I Introduction

L'objectif du travail est le piégeage sélectif du Co^{II} et Ni^{II} présents dans les urines sur un support solide contenu dans une cartouche dans le cadre de la surveillance biologique. Parmi les matériaux possédant des fonctions dithiocarbamates^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15}, nous avons choisi ici comme support de greffage une silice.^{1,2,3,4,5}

La fonctionnalisation des silices par ce type de composé est généralement obtenue par un greffage en deux étapes. La première opération consiste dans le greffage de la silice par un trialkoxysilane. Dans la seconde, on fait réagir le disulfure de carbone, CS_2 , catalysée dans la majorité des cas par une base.^{3,6} Ce mode de fonctionnalisation multi-étapes conduit à une conversion incomplète des fonctions amine en dithiocarbamate.^{10, 16, 17} Cette conversion non-totale entraîne deux inconvénients : toutes les fonctions ne sont pas des dithiocarbamates et les amines restantes fragilisent le support surtout en solution aqueuse provoquant un relargage des greffons et une dissolution de la silice par assistance des molécules d'eau.^{18,19,20} Pour éviter ces inconvénients, au laboratoire, de nouveaux précurseurs silylés possédant la fonction dithiocarbamate ont été développés. La synthèse de ces monomères a été mise au point au cours de la thèse de S. Goubert-Renaudin,^{17, 21}.

Ces solides sont ensuite utilisés en solution pour immobiliser des ions métalliques. Seules quelques caractérisations physico-chimiques, sont employées pour attester de la présence des fonctions dithiocarbamate sur le matériau comme l'analyse spectroscopique infrarouge,^{4,6} la RMN^{4,17} et l'analyse élémentaire.^{2, 4, 5} Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de caractérisation en solution du solide. Le comportement en solution de ces matériaux s'appuie seulement sur les résultats d'immobilisation des espèces métalliques qui jouent un rôle de molécule sonde.^{1,3,6}

Tout d'abord, nous réaliserons la synthèse et la caractérisation de silices greffées par des groupements dithiocarbamates, à partir de ces nouveaux siloxydithiocarbamates. Ensuite, le

comportement en solution aqueuse de ces adsorbants sera étudié tant au niveau de leur stabilité que de leurs propriétés acido-basiques. A travers ces caractérisations l'influence du mode de fonctionnalisation et la substitution du groupement dithiocarbamate seront présentées.

II Préparation des silices fonctionnalisées :

Un gel de silice commercial, kieselgel 60 (noté K60) a été principalement utilisé pour greffer deux types de précurseurs organosilylés portant un groupement dithiocarbamate (Figure 1). Ces précurseurs ont été synthétisés par S. Goubert-Renaudin :^{17,21} le N-alkyldithiocarbamate (appelé précurseur de première génération, noté DTC I) et le N,N-alkylbenzylidithiocarbamate (appelé précurseur de deuxième génération, noté DTC II).

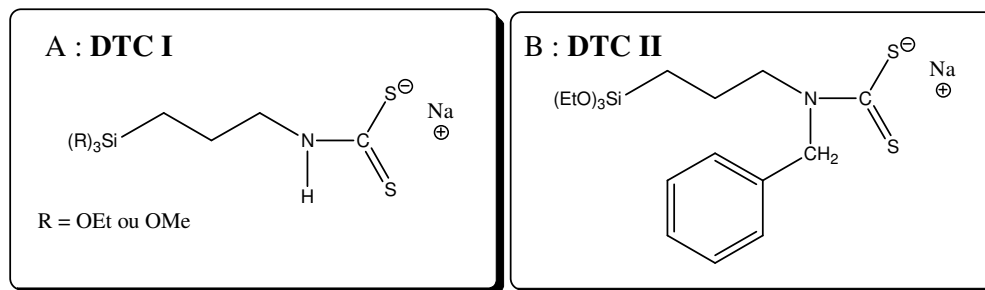


Figure 1 : Représentation des siloxydithiocarbamates
A : N-alkyldithiocarbamate (DTC I)
B : N,N-alkylbenzylidithiocarbamate (DTC II).

II.1 Les greffages des fonctions dithiocarbamates :

II.1.1 Greffage en une étape : Utilisation des précurseurs DTC I et DTC II

L'opération de greffage est classique²² (figure 2) : elle s'opère dans le toluène à reflux après avoir effectué un prétraitement thermique de la silice (afin d'éliminer l'eau physisorbée). Les détails expérimentaux sont donnés au chapitre 5.

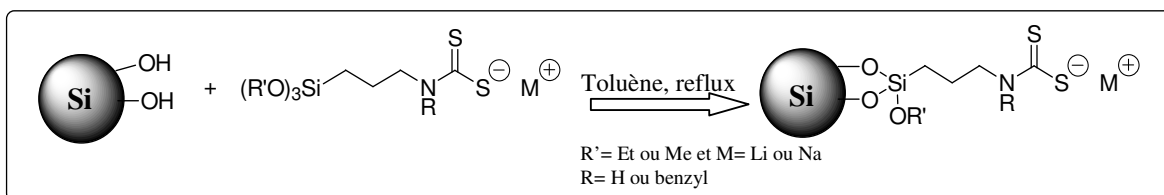


Figure 2 : Schéma de principe du greffage des siloxydithiocarbamates DTC I ou DTC II sur la silice.

Les gels de silices modifiés par ces siloxydithiocarbamates sont notés K60-DTC I et K60-DTC II.

II.1.2 Le mode de greffage en deux étapes :

A des fins de comparaison, une fonctionnalisation en deux étapes a également été effectuée.^{3,6}

Dans une première étape nous avons greffé des groupements aminosilane en particulier l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES) puis un traitement avec le disulfure de carbone CS_2 , a été réalisé. (Figure 3).

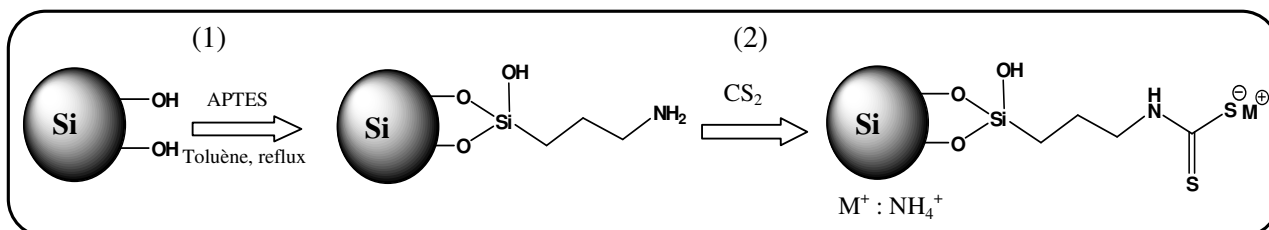


Figure 3 : Schéma de principe de l'obtention de silice dithiocarbamate (via deux étapes)

Cette silice est notée $\text{K60-NH}_2+\text{CS}_2$.

II.2 Les greffages des fonctions amines :

Ces matériaux aminés sont étudiés depuis de nombreuses années.^{20, 22} La silice monoaminée est synthétisée ici à titre de comparaison avec une silice dithiocarbamate dans l'étude du comportement en solution. Ces trois supports mono, bis et tris aminés seront également utilisés lors des essais d'accumulation des espèces métalliques en solution.

Trois organosilanes commercialement disponibles ont été utilisés pour ces greffages : L'aminopropyltriéthoxysilane (APTES, mono-aminé) et deux autres organosilanes polyaminés qui possèdent deux et trois fonctions amines appelés bis-aminées et tris-aminées respectivement. Les formules semi-développées de ces trois organosilanes sont schématisées sur la Figure 4 :

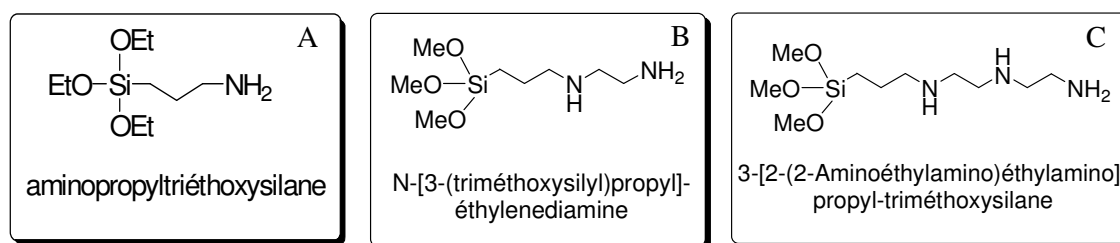


Figure 4 : Formules semi-développées des organosilanes commerciaux (A) mono, (B) : bis et (C) : tris aminés commerciaux.

Le protocole utilisé est similaire à celui du greffage des siloxydithiocarbamates. Les silices aminées obtenues seront notées K60-NH_2 , K60-bisaminées et K60-trisaminées .

III Caractérisations physico-chimiques des silices greffées :

Après la synthèse des différents matériaux, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées dans un premier temps pour confirmer le greffage et obtenir les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux. Ces hybrides ont été caractérisés par l'adsorption / désorption d'azote (analyse B.E.T. à 77K), une analyse élémentaire CHNS-O, des méthodes spectroscopiques infrarouge, RMN du solide ^{13}C et ^{29}Si , et XPS. Toutes ces techniques (principe et protocole) sont décrites dans le chapitre V.

III.1 Caractéristiques des matériaux préparés : porosité et composition

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote (77 K) ont permis d'obtenir la surface spécifique du matériau (A en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), le volume total de pore (V_p en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) et le diamètre de pore moyen (D_p en 10^{-10}m). Ce dernier paramètre est estimé par le calcul suivant :²³

$$D_p = \frac{4V_p}{A} \quad (\text{Équation 1})$$

Les diverses analyses sont réalisées sur le matériau avant et après fonctionnalisation. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Récapitulatif des résultats d'analyses BET sur les différentes silices avant et après greffage.

| Précurseurs | Matériaux | A : Aire spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) | Vp : volume total de pores ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) | Dp : diamètre de pore moyen (10^{-10} m) |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| - | K60 | 435 | 0,80 | 74 |
| APTES | K60-NH ₂ | 308 | 0,47 | 61 |
| APTES et CS ₂ | K60-NH ₂ + CS ₂ | 315 | 0,48 | 61 |
| Bisaminée | K60-bisaminée | 276 | 0,47 | 68 |
| DTC I R'=Et | K60-DTC I | 263 | 0,41 | 62 |
| DTC II R'=Et | K60-DTC II | 302 | 0,37 | 49 |

On constate que les matériaux greffés, quel que soit le précurseur, ont des valeurs d'aire spécifique et des volumes de pores inférieures à la silice non-modifiée. Cette diminution est compatible avec la présence des greffons sur la silice.

Les résultats présentés au tableau 2 illustrent l'influence de la teneur en groupements fonctionnels sur la porosité du matériau K60-DTC I et K60-NH₂

Tableau 2 : Comparaison de la K60-NH₂ et de K60-DTC I en fonction de la quantité de départ des différents greffons.

| Matériaux | quantités initiales | 0 mmol/g | | | 2 mmol/g | | | 5 mmol/g | | |
|---------------------|---------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------|
| K60-NH ₂ | greffées | 0 mmol/g | | | 1,5 mmol/g | | | 1,7 mmol/g | | |
| | | A m ² .g ⁻¹ | Vp cm ³ .g ⁻¹ | Dp 10 ⁻⁵ m | A m ² .g ⁻¹ | Vp cm ³ .g ⁻¹ | Dp 10 ⁻⁵ m | A m ² .g ⁻¹ | Vp cm ³ .g ⁻¹ | Dp 10 ⁻⁵ m |
| | | 435 | 0,80 | 74 | 308 | 0,47 | 61 | 275 | 0,41 | 60 |
| K60-DTC I | quantités greffées | 0 mmol/g | | | 1,3 mmol/g | | | 1,5 mmol/g | | |
| | | A m ² .g ⁻¹ | Vp cm ³ .g ⁻¹ | Dp 10 ⁻⁵ m | A m ² .g ⁻¹ | Vp cm ³ .g ⁻¹ | Dp 10 ⁻⁵ m | A m ² .g ⁻¹ | Vp cm ³ .g ⁻¹ | Dp 10 ⁻⁵ m |
| | | 435 | 0,80 | 74 | 293 | 0,52 | 71 | 263 | 0,41 | 62 |

On observe que plus la quantité de greffon augmente plus la porosité du matériau diminue et ce quelque soit le type de greffon. On notera cependant que les quantités de greffon aminé sont plus importantes sur la silice que celles du greffon DTC I.

Cette différence pourrait être interprétée par divers paramètres tels que les effets stériques, ou la solubilisation du solide DTC I plus difficile dans le toluène que l'APTES sous forme liquide ou encore l'assistance de la fonction amine pouvant catalyser la fonctionnalisation sur les sites silanols.

L'analyse élémentaire CHNS, O doit nous permettre de confirmer ou non la présence des groupements organiques sur le matériau. Par la mesure quantitative des différents éléments présents sur le matériau, s'il y a des groupements aminés, il y aura un signal de l'azote et les quantités d'azote nous permettront de déterminer le nombre de greffon présent sur la silice. De même pour les fonctions dithiocarbamate où le signal de l'azote et du soufre devraient être détectés s'il y a présence de ces fonctions sur le support.

Le taux de greffage (noté Tgreffage) est défini en considérant qu'une molécule d'organosilane possède un atome d'azote. Donc une mole d'organosilane correspond à une mole d'azote pour un siloxydithiocarbamate (DTC I) ou pour l'APTES. Par contre dans le cas d'une silice greffée par des groupements bis ou tris aminés une mole d'organosilane correspondra à 2 ou 3 moles d'azote respectivement. Le calcul du taux de greffage est estimé selon la formule représentée par l'équation 2 et s'appuie sur le pourcentage massique de l'atome d'azote obtenu par l'analyse élémentaire.

$$T_{\text{greffage}}(N) = \frac{N(\% \text{massique})}{N(\text{Masse Molaire})} \div 100 \quad \text{Équation 2}$$

Le Tableau 3 rassemble les pourcentages massiques des éléments organiques présents sur les silices modifiées et sur le monomère DTC I. Le calcul du taux de greffage pour chaque silice analysée est également présenté.

Tableau 3 : résultats des analyses élémentaire CHNS et calcul du taux de greffage pour différentes silices analysées et pour le monomère DTC I. Les silices K60-NH₂, K60-NH₂+CS₂, K60-DTC I et K60-DTC II.

| Matériaux | Pourcentage massique des éléments (%) | | | | Taux de greffage déduit Tgreffage (N) (mmol /g de silice)* |
|--------------------------------------|---------------------------------------|------|------|-------|------------------------------------------------------------|
| | C | H | N | S | |
| K60-NH ₂ | 5.11 | 1.65 | 2.03 | 0 | 1,5 |
| K60-NH ₂ +CS ₂ | 6.03 | 1.63 | 2.03 | 1.93 | 1,5 |
| monomère DTC I | 37.51 | 6.89 | 4.42 | 16.28 | - |
| K60-DTC I | 7.25 | 1.70 | 1.79 | 2.78 | 1,3 |
| K60-DTC II | 13.12 | 1.97 | 1.90 | 4,8 | 1,4 |

**exprimé en fonction de la masse totale.*

L'analyse élémentaire de la K60-NH₂ permet de détecter le signal de l'azote (N). 1,5 mmol de greffon par gramme de silice ont été estimés par le calcul.

L'analyse des silices dithiocarbamatées a permis d'obtenir le signal de l'azote et celui du soufre confirmant ainsi la présence des molécules organiques d'intérêts sur la silice.

Pour la K60-NH₂+CS₂ si on calcule ce taux de greffage en fonction du soufre on trouve un Tgreffage (S) de 0,6 mmol par gramme de silice et si ce taux est calculé à partir de l'azote on obtient un Tgreffage (N) de 1,5 mmol par gramme de silice. Ces différents résultats du taux de greffage pourraient être interprétés par une conversion non-totale de l'amine NH₂ en dithiocarbamate (NH₂+CS₂).

Cette différence de taux de greffage obtenue par le calcul soit à partir de l'élément de l'azote N ou soit avec le soufre S a également été constatée dans le cas des silices K60-DTC I et K60-DTC II. Or nous n'attendions pas ce résultat puisque le greffage des siloxydithiocarbamates (DTC I et DTC II) obtenu en une seule étape évite la conversion incomplète des amines. Il semblerait alors que la présence de la silice interfère sur l'analyse du soufre et que la quantité déduite soit sous estimée. Cette observation a déjà été constatée plusieurs fois au laboratoire lors de l'analyse du soufre au sein d'un réseau silicique pour attester par exemple de la présence des groupements thiolés ou dithiocarbamates sur un réseau silicique. Par conséquent et pour la suite de nos travaux, tous les taux de greffage ont été estimés à partir des résultats obtenus pour l'azote.

Les taux de greffage calculés pour la K60-DTC I et la K60-DTC II sont alors respectivement de 1,3 et 1,4 mmol.g⁻¹. Ces taux de greffage sont plus faibles que ceux obtenus avec la silice aminée K60-NH₂. Cette différence peut être interprétée soit par l'encombrement stérique plus important de la fonction dithiocarbamate (-NRCS₂⁻, avec R=H ou R= un groupement benzylé) par rapport à la fonction amine (-NH₂). Soit par une moins bonne solubilisation des monomères DTC I et DTC II dans le milieu réactionnel. Etant donné les taux de greffage similaires dans les cas d'une silice K60-NH₂ et d'une silice K60-DTC II, la seconde hypothèse semble plus plausible.

Concernant les quantités initiales utilisées et les quantités greffées, nous pouvons remarquer que le greffage n'est pas proportionnel aux quantités initialement présentes dans le mélange réactionnel.

III.2 Méthodes spectroscopiques :

Parmi les différentes méthodes spectroscopiques, nous nous sommes orientés vers l'infrarouge, l'XPS, et la RMN du solide du carbone et du silicium pour la caractérisation des matériaux. Leurs principes et les protocoles opératoires sont décrits dans le chapitre V.

III.2.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette méthode est utilisée ici pour attester le greffage des organosilanes sur la silice et valider l'intégrité des groupements dithiocarbamates avant et après fonctionnalisation. Nous avons réalisé l'analyse des solides après leur synthèse, pour savoir si le greffage des organosilanes a bien eu lieu sur la silice et pour vérifier l'intégrité chimique des fonctions organiques. Pour cela, le mode réflexion diffuse a été utilisé. Cette technique nous permet d'analyser directement les poudres sans préparation de pastille. Les échantillons sont dilués dans une poudre de KBr. Le système est mis sous pression réduite pour s'affranchir du signal de l'eau physisorbée sur les matériaux étudiés. Les analyses sont réalisées dans le moyen infrarouge (entre 1000 et 4 000 cm⁻¹).

III.2.1.1 Signature spectrale des dithiocarbamates :

La littérature nous renseigne sur les bandes vibrationnelles des molécules possédant des fonctions dithiocarbamates. Les données concernent souvent les fonctions dithiocarbamates sous formes complexées et cela en présence d'eau. Certaines équipes caractérisent ces dithiocarbamates lorsqu'ils sont sur support silicique^{4, 6} ou sur résine^{7,8,12,13,14,15} et d'autres obtiennent des spectres où certains signaux sont attribués aux fonctions dithiocarbamates des

alkyldithiocarbamates sous formes complexés^{24, 25, 26, 27, 28, 29} Mais tous ces spectres sont obtenus en présence d'eau physisorbée dont les signaux recouvrent certaines informations. D'où notre intérêt de travailler à pression réduite afin de s'affranchir de cet inconvénient.

La bibliothèque informatique d'Aldrich rassemble quelques informations sur les sels d'alkyldithiocarbamates. La Figure 5 illustre la signature spectrale d'un diéthylthiocarbamate d'ammonium.

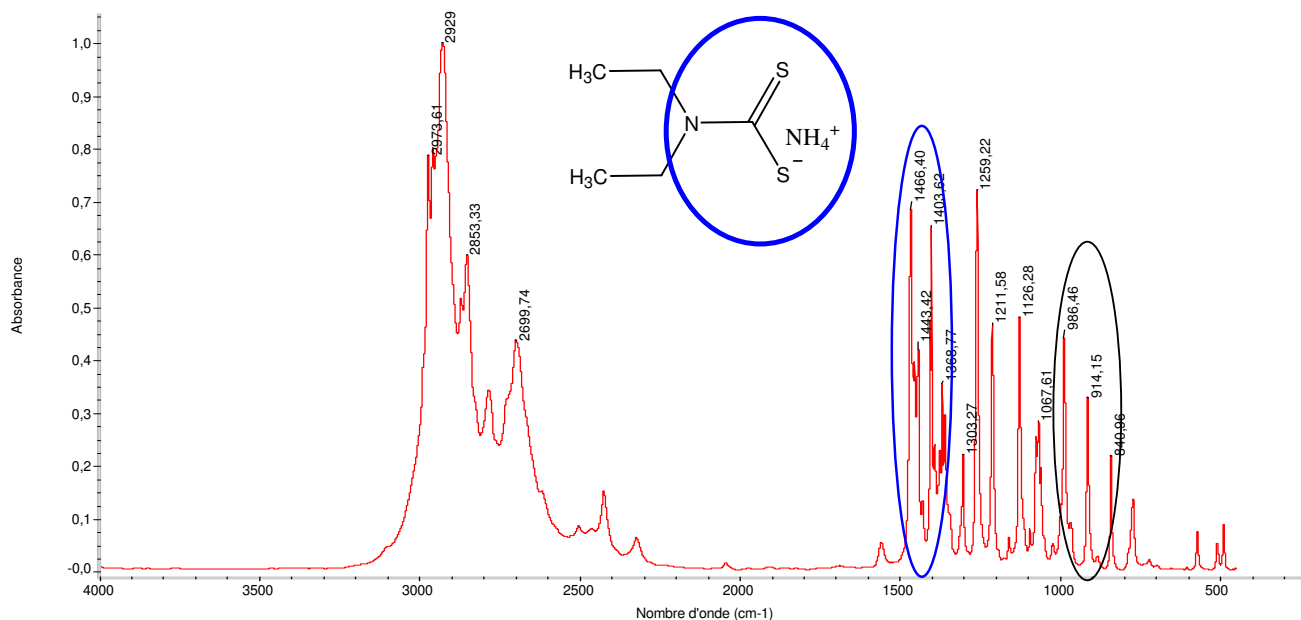


Figure 5 : spectre FTIR d'un diéthylthiocarbamate d'ammonium.³⁰

On constate les signaux caractéristiques de ces fonctions dithiocarbamates dans le cas où l'amine est substituée par deux groupements alkyles :

L'élongation de la liaison CN, ν_{C-N} à 1466 cm^{-1} ,

Les élongations des ν_{C-H} attribuées aux $-CH_3$ et $-CH_2$ des groupements éthyliques entre 2980 et 2850 cm^{-1} .

Et les élongations ν_{CS} entre 915 et 980 cm^{-1} .

Dans notre cas, nous travaillons avec des siloxydithiocarbamates comme précurseurs de greffage. Avant de regarder si nous avons bien eu le greffage des dithiocarbamates sur les silices, nous avons voulu connaître la signature spectrale d'un siloxydithiocarbamate. La Figure 6 représente l'enregistrement spectral du DTC I.

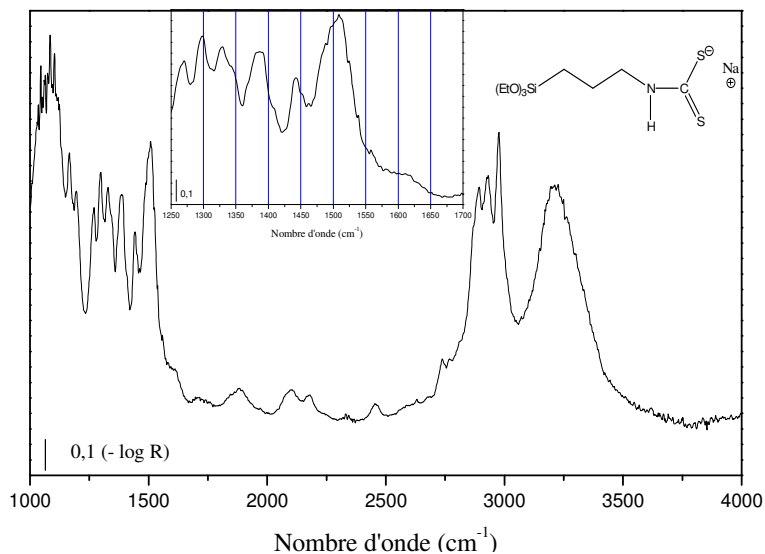


Figure 6: Spectre FTIR obtenu pour le monomère siloxydithiocarbamate DTC I.

On retrouve la signature de la fonction dithiocarbamate comprise entre 1450 et 1550 cm^{-1} incluant une élévation de la liaison $\text{C} \equiv \text{N}$ (ν_{CN}) et la déformation angulaire δ_{CNH} .⁸ L'effet mésomère π possible de la liaison ν_{CN} est représenté par la figure 7.

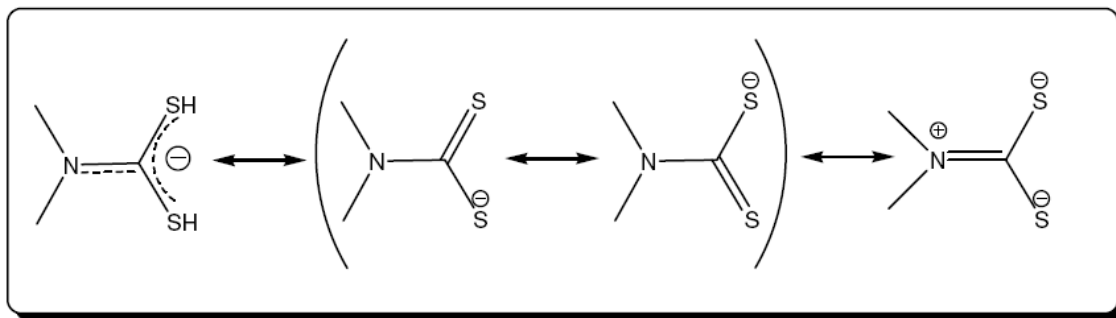


Figure 7 : Schéma de l'effet mésomère de la liaison CN d'un dithiocarbamate²⁸

On constate un signal entre 3000 et 3500 cm^{-1} attribué à l'élongation de la liaison -N-H, (noté ν_{NH}) et un autre situé entre 1450 et 1550 cm^{-1} correspondant à la déformation angulaire δ_{CNH} du siloxydithiocarbamate monoalkylé.

On s'attend aussi à avoir la présence des bandes caractéristiques des liaisons C-S mais celles-ci sont masquées par le signal intense des liaisons Si-O ($< 1250 \text{ cm}^{-1}$) des siloxanes.

On remarque également entre 2870 et 2980 cm^{-1} , les élongations des liaisons $\nu_{\text{C-H}}$ provenant des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$. Rappelons que les siloxydithiocarbamates possèdent trois groupements éthoxy et une chaîne propyle.^{4, 15, 29, 31}

Ces différentes bandes caractéristiques ont permis d'attester l'intégrité chimique de ces précurseurs.

III.2.1.2 Suivi du greffage :

Nous avons voulu vérifier le greffage des siloxydithiocarbamates et des aminoalcoxysilanes sur la silice K60.

La Figure 8 illustre les premiers spectres d'une silice K60 obtenue avant et après greffage. Trois silices sont présentées ici : une silice K60 non modifiée, cette même silice fonctionnalisée soit par des fonctions amines (APTES) soit par des siloxydithiocarbamates de première génération (DTC I).

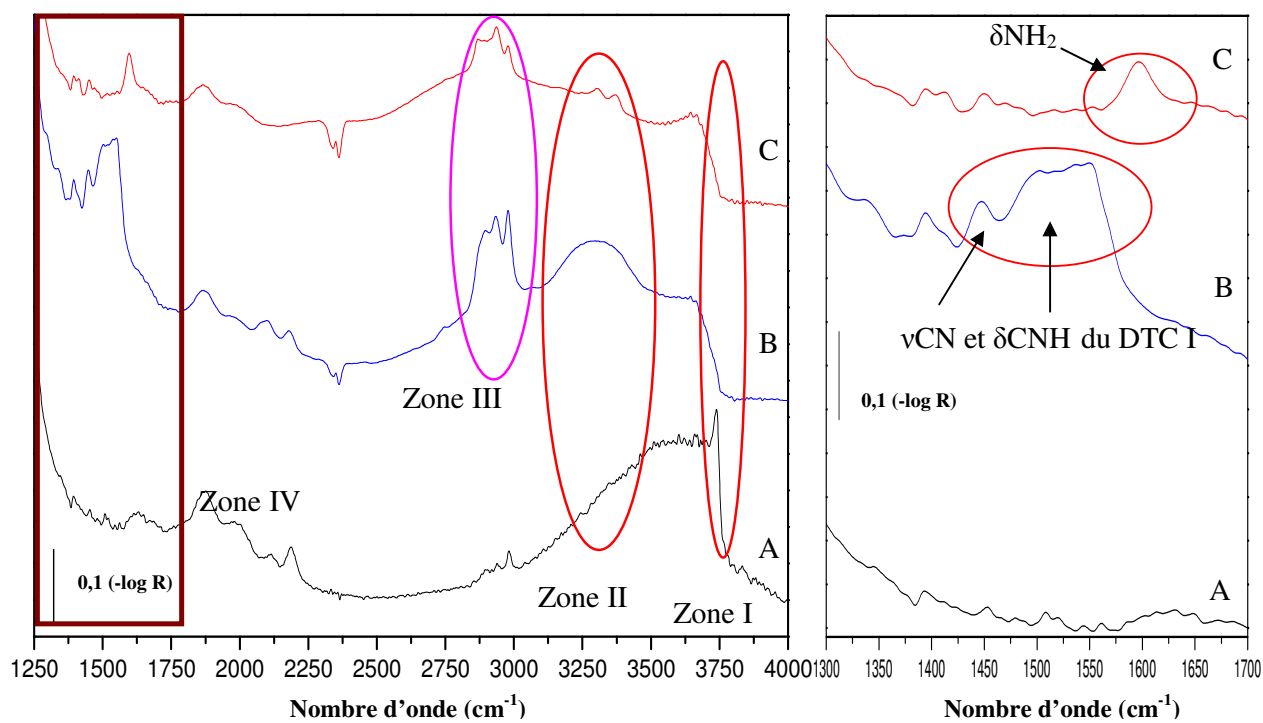


Figure 8 : Spectres FTIR obtenus pour des silices. A : K60 non-modifiée, B : modifiée par le DTC I et C : modifiée par l'APTES. (À gauche). Fenêtre de droite : zoom de 1300 à 1700 cm^{-1}

Le spectre du gel de silice K60 montre une bande à 3739 cm^{-1} caractéristique des silanols libres (Zone I).

Les spectres obtenus après la réaction de la silice avec les précurseurs APTES et DTC I montrent une diminution de la bande à 3739 cm^{-1} (Zone I), sur les deux spectres B et C correspondant aux silices K60-DTC I et K60-NH₂ respectivement. Ces résultats attestent du greffage de l'APTES et du DTC I.

Les bandes vibrationnelles comprises entre 2800 et 3000 cm^{-1} sont caractéristiques des elongations -CH des groupements -CH₂ ($2935 - 2870 \text{ cm}^{-1}$) et des groupements -CH₃

(2980 - 2885 cm^{-1}) (Zone III). La présence des CH_3 peut être expliquée par une hydrolyse incomplète des groupements éthoxy des deux précurseurs. Les bandes des élongations C-H caractéristiques du groupement $-\text{CH}_2$ proviennent soit de la présence des groupements éthoxy, soit de la chaîne propyle.

Pour la K60- NH_2 , On retrouve les signaux des élongations symétrique et asymétrique (zone II) à 3313 et 3370 cm^{-1} et la déformation angulaire caractéristique des $-\text{NH}_2$ à 1600 cm^{-1} (zone IV).^{32, 33}

Pour la K60-DTC I on constate un signal large entre 3100 et 3500 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison $-\text{NH}$. Les énergies vibrationnelles caractéristiques des élongations $\nu\text{C}=\text{N}$ et des déformations angulaires δCNH se situent entre 1450 et 1550 cm^{-1} (zone IV). Ces résultats sont corrélés à la signature spectrale du DTC I (§ III.2.1.1).

L'ensemble de ces bandes atteste du greffage des fonctions dithiocarbamate ($-\text{NHCS}_2^-$) et amine ($-\text{NH}_2$) sur la silice. L'intégrité chimique des fonctions dithiocarbamate est conservée même après passage au reflux dans le toluène du monomère DTC I.

III.2.1.3 Caractérisation des silices fonctionnalisées par des mono et polyaminés :

Plusieurs matériaux siliciques ont été préparés par le greffage de mono, bis et tris aminées. Leurs spectres ont été enregistrés et la Figure 9 représente les quatre enregistrements FTIR obtenus respectivement pour une K60 non modifiée, une K60- NH_2 , une K60-bisaminée et une K60-trisaminée.

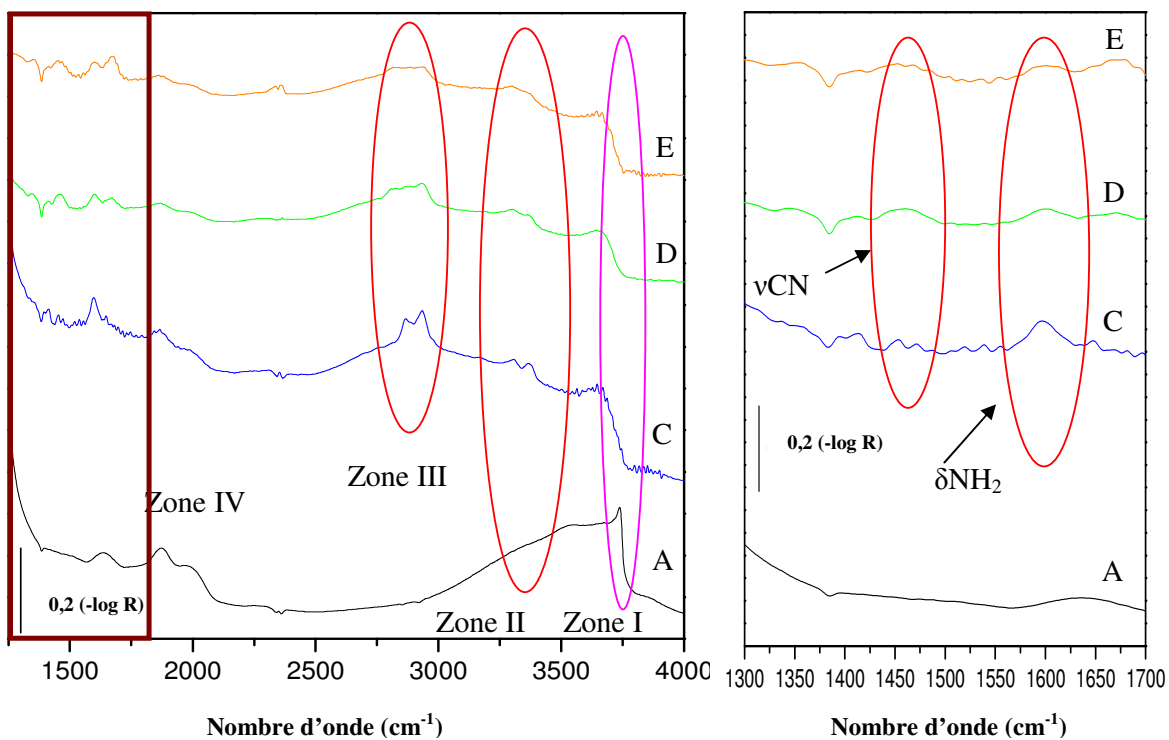


Figure 9 : Spectres FTIR obtenus pour des silices. A : K60 non modifiée, C : K60 modifiée par des fonctions monoaminées (APTES) notée : K60-NH₂, D : K60 modifiée par des fonctions bisaminées noté K60-bisaminée et E : K60 modifiée par des tris aminées notée K60-trisaminée. Agrandissement : Zoom de 1300 à 1700 cm⁻¹.

Le greffage des différents précurseurs est constaté par la diminution de la bande caractéristique des silanols libres à 3739 cm⁻¹ (Zone I).

La présence sur les trois spectres C, D et E de deux bandes entre 3200 et 3400 cm⁻¹, caractéristique des élongations νNH, montre clairement la présence des fonctions amines (zone II).

On remarque également des bandes caractéristiques des νCN à 1470 cm⁻¹ et des δNH₂ à 1596 cm⁻¹ (zone IV). Ces résultats témoignent de la présence des groupements aminés.

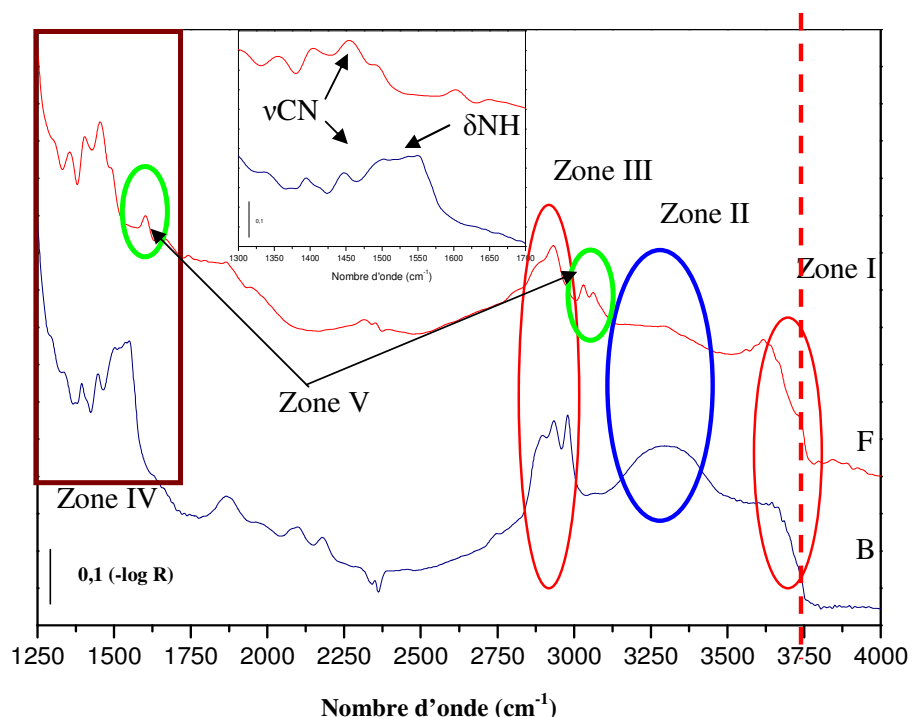
Concernant les spectres D et E on peut constater un élargissement des bandes entre 1400 et 1500 cm⁻¹ qui pourrait être attribué aux δ CNH des bis aminés et tris aminés. Il y a un élargissement plus important sur les spectres D et E qui correspond à une contribution plus grande, ce qui semble être corrélé au nombre de δ CNH qui est plus conséquent sur les bis et les trisaminées.

Les trois spectres C, D et E présentent des bandes caractéristiques des élongations νC-H entre 2800 et 3000 cm⁻¹ provenant des groupements -CH₂ et -CH₃ alkyles et éthoxy (Zone III).

Ces quatre spectres attestent bien du greffage des différents précurseurs aminés sur le matériau.

III.2.1.4 Comparaison d'une silice K60-DTC I et K60-DTC II :

La différence entre les deux siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II, c'est la substitution de l'hydrogène de l'azote par un groupement benzyle. On s'attend à voir une différence sur les élongations νNH et les déformations δCNH . La Figure 10 illustre les spectres de la K60-DTC I et de la K60-DTC II dans le moyen infrarouge.



**Figure 10 : Spectres FTIR de la silice. B : K60-DTC I et F : K60-DTC II.
Agrandissement de la zone IV : zoom entre 1300 et 1700 cm^{-1}**

On remarque une absence de la bande caractéristique des silanols libres à 3740 cm^{-1} sur les deux spectres B et F (Zone I). La présence de signaux a également été observée dans la zone comprise entre 2800 à 3000 cm^{-1} correspondant aux élongations des liaisons -C-H provenant des groupements -CH_2 alkyles, et des groupements $\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ éthyloxy non-hydrolysés (Zone III). Ces observations permettent de confirmer le greffage des deux siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II.

Le spectre de la K60-DTC II est constitué d'une bande à 1465 cm^{-1} attribuée à la bande d'élongation des νCN et l'absence de la déformation angulaire δCNH (zone IV). On remarque en plus pour la K60-DTC II des bandes à 3030 et 3060 cm^{-1} caractéristiques des énergies vibrationnelles des liaisons C-H aromatiques et un signal à 1600 cm^{-1} caractéristique des

liaisons C-C aromatiques (Zone V).

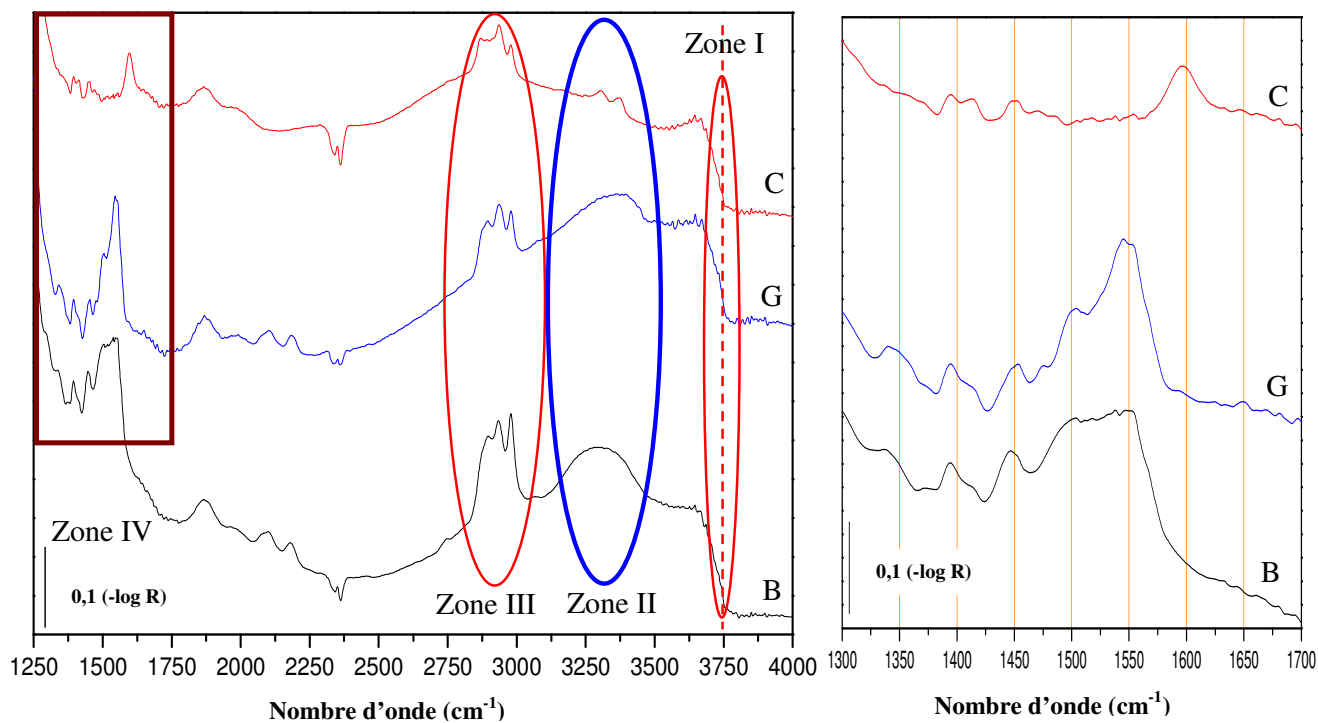
On retrouve bien les caractéristiques du DTC I avec une élancement νNH entre 3100 et 3500 cm^{-1} (Zone II) et la zone de couplage νCN et δCNH entre 1450 et 1550 cm^{-1} (Zone IV). Ces résultats sont corrélés avec la signature spectrale du monomère DTC I (§ III.2.1.1).

On notera la présence de deux absorbances à 2050 et 2150 cm^{-1} qui sera étudiée dans le paragraphe III.2.1.7.

III.2.1.5 Comparaison des silices dithiocarbamatées selon deux voies d'obtention :

L'obtention de silices fonctionnalisées par des fonctions dithiocarbamate nécessite deux étapes de préparation via la fonctionnalisation d'une silice par des aminosilanes, puis le traitement par le disulfure de carbone CS_2 . Nous avons donc décidé de synthétiser ces silices dithiocarbamates qui seront comparées à notre nouvelle voie de préparation par un greffage direct d'un siloxydithiocarbamate DTC I. nous avons également comparé ces adsorbants (K60-DTC I et K60- NH_2+CS_2) à une silice aminée car l'obtention des silices dithiocarbamates en deux étapes engendre une conversion incomplète des amines.^{21, 32}

La figure 11 illustre les spectres obtenus de ces trois silices comparées : la K60- NH_2 , la K60-DTC I et la K60- NH_2+CS_2 .



**Figure 11 : Spectres FTIR obtenus des silices B : K60-DTC I, C : K60- NH_2 et G : K60- NH_2+CS_2 .
Agrandissement : zone de 1300 à 1700 cm^{-1}**

Comme nous l'avons décrit jusqu'à présent nous avons une diminution du signal des bandes des silanols à 3749 cm^{-1} attestant du greffage des précurseurs (Zone I). De même, les elongations νCH des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ (zone III) confirment la présence des organosilanes et plus exactement des groupements alkoxy non hydrolysés et non greffés.

La présence des bandes caractéristiques des elongations νNH sur les trois spectres B, G et C. entre 3000 et 3500 cm^{-1} a été constatée. Seules les bandes des elongations νNH symétrique et νNH asymétrique des amines primaires sont attribuées à la présence de $-\text{NH}_2$ sur la K60- NH_2 (spectre C) (zone II).

On observe une différence entre les spectres de la K60-DTC I et K60- NH_2+CS_2 dans la zone de couplage des elongations de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ et de la déformation angulaire δCNH (Zone IV). Contrairement à la K60-DTC I, on remarque un pic plus intense à 1550 cm^{-1} sur le spectre G de la K60- NH_2+CS_2 . On pourrait penser à une déformation angulaire δCNH plus importante pour la K60- NH_2+CS_2 correspondant à une contribution plus grande de fonction amine. On constate également une légère différence sur la νNH entre 3100 et 3500 cm^{-1} des deux spectres B et G (Zone II).

On peut cependant noter la présence des fonctions dithiocarbamate sur les deux silices dithiocarbamatées où une différence a été constatée dans la zone de 1450 et 1550 cm^{-1} laissant supposer à une conversion incomplète des amines en dithiocarbamates pour la silice obtenue en deux étapes (K60- NH_2+CS_2), ce qui n'est pas le cas pour la K60-DTC I.

III.2.1.6 Effet du traitement thermique post synthèse sur la K60-DTC I:

En général à la suite du greffage un traitement thermique est réalisé pour parfaire la condensation de l'organosilane sur la silice.³⁴ Est-ce qu'après ce traitement nous avons toujours l'intégrité des fonctions dithiocarbamate ?

Pour vérifier cela, nous avons préparé une silice K60-DTC I. Une partie a été analysée directement et une autre a été traitée thermiquement à 130°C pendant 12h avant son analyse. La Figure 12 illustre les spectres d'une silice avec et sans traitement thermique.

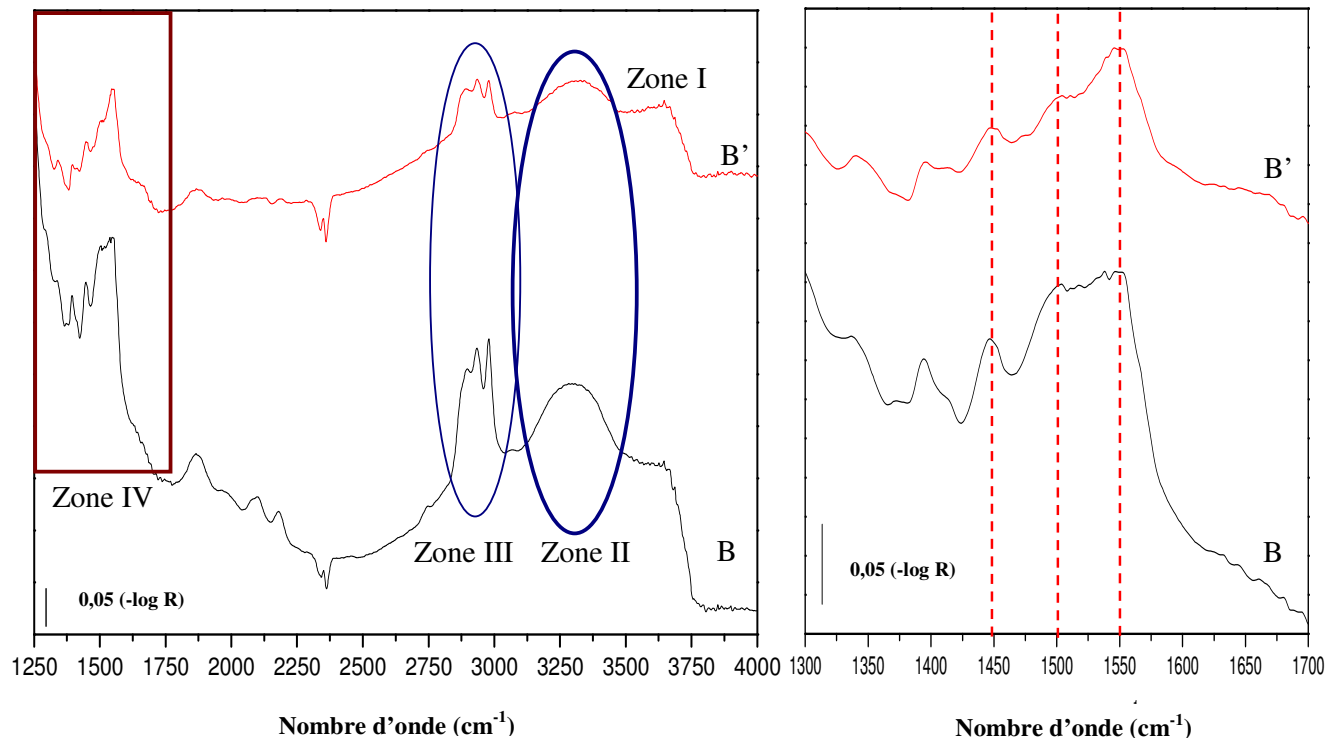


Figure 12 : Spectres FTIR obtenus pour la K60-DTC I (B) : sans traitement thermique et (B') : avec un traitement thermique post-synthèse (130°C pendant 12h). Agrandissement de la zone entre 1300 et 1700 cm^{-1} .

Le spectre B' montre une diminution de l'intensité des signaux caractéristiques des fonctions dithiocarbamate entre 1450 et 1600 cm^{-1} (Zone IV). Le traitement thermique semblerait donc altérer ces fonctions dithiocarbamates. Les spectres obtenus ne nous permettent pas de définir les produits de dégradation.

Les bandes caractéristiques des élongations νCH des groupements $-\text{CH}_2$ et plus particulièrement pour les groupements $-\text{CH}_3$ ainsi que la bande caractéristique de l'élongation νNH diminuent après un traitement thermique (zones II et III).

En raison de ces différents résultats, les matériaux fonctionnalisés par les précurseurs dithiocarbamates DTC I et DTC II n'ont pas été traités thermiquement pour la suite des travaux. Ils ne seront plus que séchés sous vide.

III.2.1.7 Hypothétique présence d'isothiocyanate :

Lors des différentes analyses par spectroscopie infrarouge nous avons constaté la présence de deux bandes de vibrations entre 2150 et 2050 cm^{-1} sur le monomère DTC I, sur les spectres des silices K60-DTC I et K60- NH_2 + CS_2 .

Dans la littérature ces bandes à 2150 et 2050 cm^{-1} correspondent à l'élongation $\nu(\text{R}=\text{C}=\text{N})$ des isothiocyanates.³³

Nous sommes allés vérifier les spectres dans la base de données informatiques Aldrich.³⁰ Un spectre méthylisothiocyanate est donné.

La Figure 13 illustre les spectres d'un méthylisothiocyanate d'un siloxydithiocarbamate DTC I et d'une K60-DTC I.

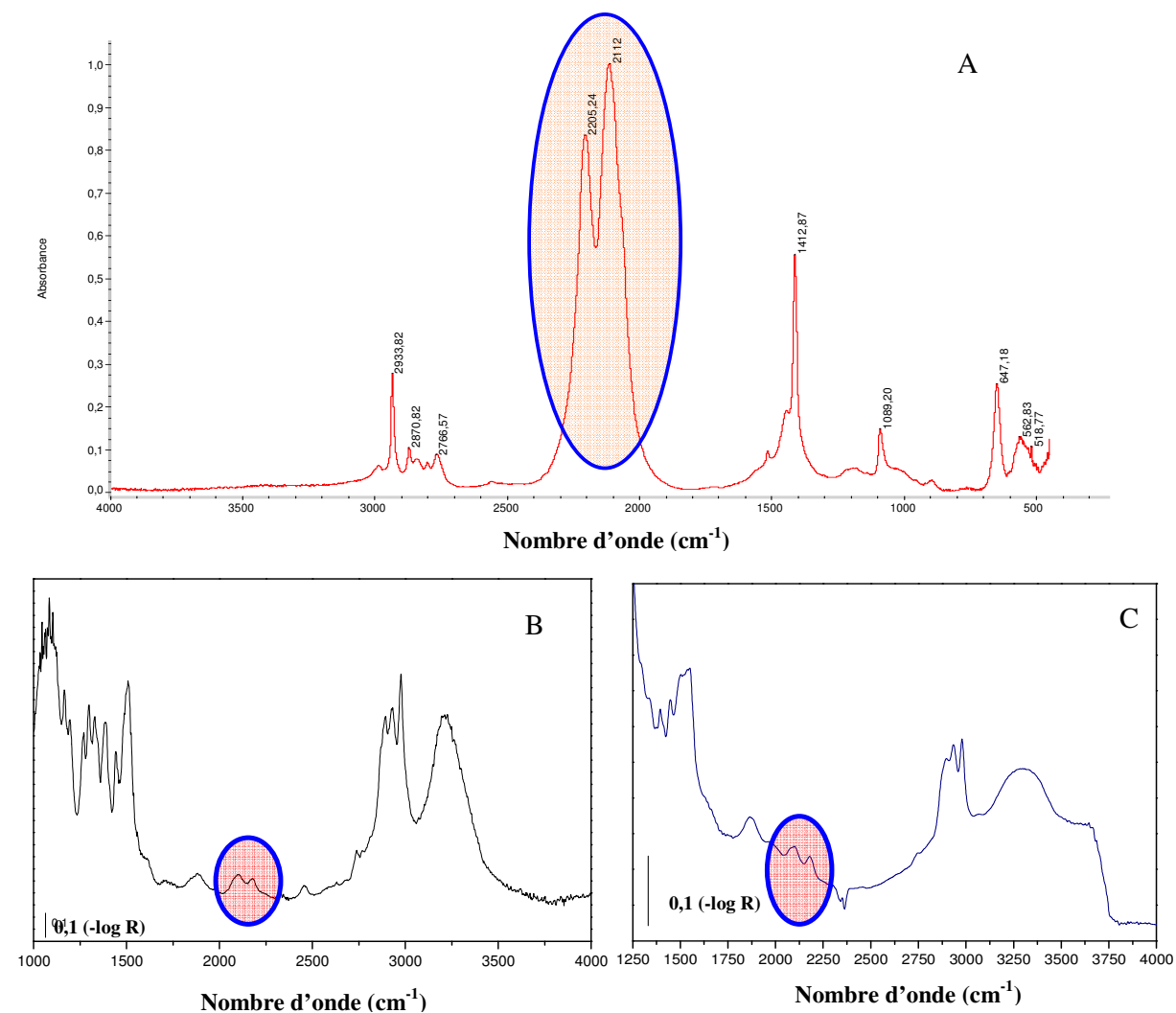


Figure 13 : Spectres FTIR A : un méthylisothiocyanate B : un monomère DTC I et C : la K60-DTC I.

On constate que les absorbances obtenues à 2100 et 2180 cm^{-1} sur le monomère DTC I et sur la silice K60-DTC I sont caractéristiques des énergies vibrationnelles des liaisons $-\text{C}=\text{N}$ des fonctions isothiocyanate.

La présence d'isothiocyanate est généralement constatée lors du passage en solution des dithiocarbamates.²⁴ En effet en milieu aqueux pour des pH supérieurs à 7, les

dithiocarbamates possédant un hydrogène sur l'azote sont susceptibles de se dégrader en isothiocyanate. On pourrait suspecter alors une dégradation des dithiocarbamates avec l'humidité. Le fait d'être en milieu confiné favoriserait la libération du proton labile de l'azote et par conséquent la dégradation de ces fonctions dithiocarbamates en isothiocyanates.

On notera cependant que ces bandes d'isothiocyanates ne sont pas observées sur le spectre d'une silice greffée par le DTC II (Figure 10). La seule différence entre une silice K60-DTC I et K60-DTC II se trouve au niveau de l'azote des fonctions dithiocarbamates où ce dernier est monosubstitué dans le cas du siloxydithiocarbamate DTC I et disubstitué dans le cas du DTC II. La disubstitution de l'azote évite la formation de produit de dégradation sur des silices dithiocarbamates.

Les quantités de ce produit de dégradation sont faibles, et les fonctions dithiocarbamates sont toujours et largement présentes sur le monomère DTC I et sur les silices correspondantes.

III.2.2 Analyse de surface par Spectroscopie de Photoélectrons X : XPS

La spectroscopie XPS permet une analyse des éléments présents à la surface du matériau. Elle a été envisagée comme technique complémentaire à la spectroscopie infrarouge pour attester de la présence des fonctions dithiocarbamate à la surface. Elle est susceptible de caractériser le soufre et son état à la surface, non visible par spectroscopie IR. En effet, le signal des liaisons -CS est confondu dans la large bande caractéristique des liaisons siloxanes Si-O. Aucun travail à notre connaissance ne fait état de la surface de ce type de silices fonctionnalisées par des dithiocarbamates via la spectroscopie XPS.

Un intérêt particulier sera apporté sur les voies d'obtention des dithiocarbamates, l'influence du traitement thermique post-synthèse et l'évolution de ces dithiocarbamates.

Nous avons réalisé l'analyse de différents solides modifiés. Les échantillons sont déposés sur une lamelle de cuivre (autocollante) et pompés sous vide une nuit. Le protocole est décrit dans le chapitre V.

III.2.2.1 Présence des précurseurs sur la silice:

Nous avons voulu savoir si les précurseurs dithiocarbamates sont présents à la surface des gels de silice.

Les spectres illustrés sur la Figure 14 sont obtenus avant et après greffage des organosilanes APTES et DTC I.

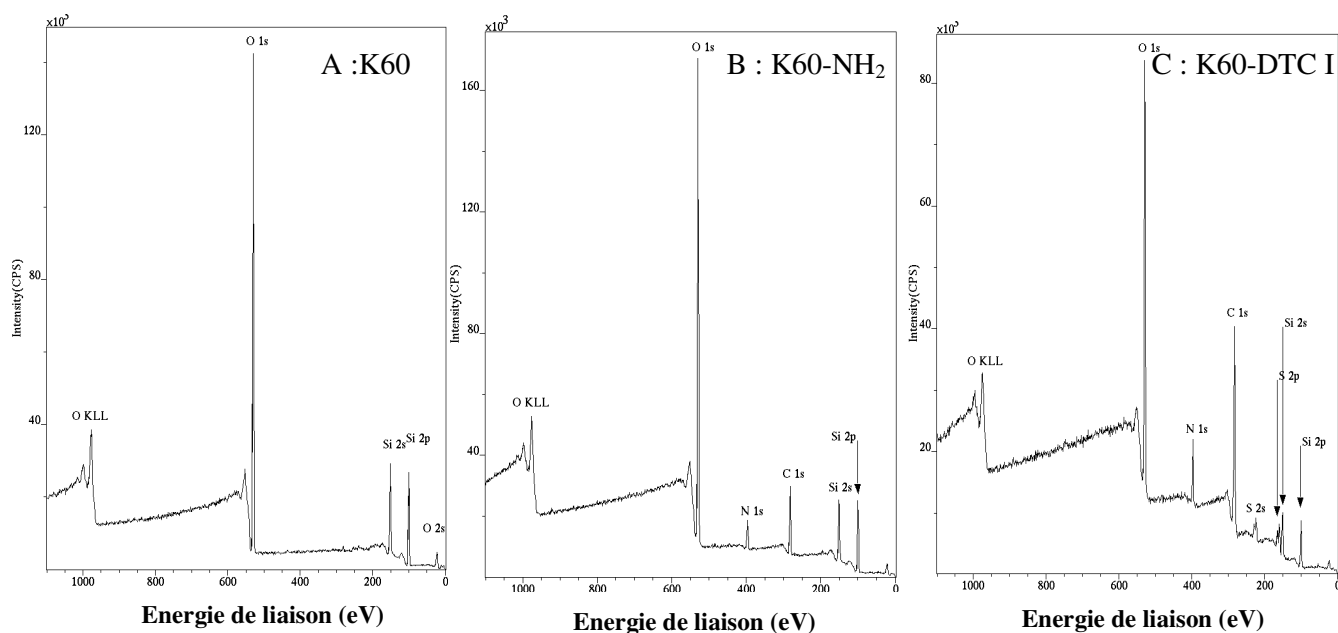


Figure 14 : Spectres globaux XPS de la surface d'une silice A : K60 non modifiée, B K60-NH₂ et C : K60-DTC I.

Les signaux caractéristiques de la silice sont le silicium (2s, 2p) et l'oxygène 1s (Figure 14 A).

On observe après la modification chimique de la silice par l'APTES et le DTC I la présence de nouveaux pics.

On retrouve bien les signaux des différents éléments attendus pour le greffage de l'APTES à savoir le carbone (C 1s) et l'azote (N 1s) (Figure 14. B).

Pour la K60-DTC I : les éléments carbone (C 1s), azote (N 1s) et soufre (2s et 2p) sont présents (Figure 14.C). Nous avons également constaté ces mêmes signaux dans le cas des silices dithiocarbamates greffées par le DTC II et celles obtenues en deux étapes.

Ces différents pics prouvent la présence des organosilanes à la surface de la silice.

Parmi les signaux présentés seuls l'azote 1s et le soufre 2p seront exploités lors des différentes analyses XPS.

III.2.2.2 Comparaison des spectres des deux modes de préparation de silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamates :

On a voulu également savoir si l'on pouvait distinguer des silices dithiocarbamatées obtenues en une ou deux étapes par une analyse XPS. En spectroscopie infrarouge, nous avons constaté une plus grande contribution de δCNH dans le cas des silices dithiocarbamates obtenues en deux étapes, susceptible d'être représentative des amines résiduelles.

Concernant les données bibliographiques sur les fonctions dithiocarbamate, seule l'analyse XPS de groupements dithiocarbamates sous formes de complexes métalliques est présentée.^{35 36}

Nous avons donc comparé les résultats d'analyse de deux silices K60-DTC I et K60-NH₂+CS₂

Cette comparaison s'appuie plus particulièrement sur le signal de l'azote. En spectroscopie infrarouge, on distingue une amine primaire -NH₂ d'une amine secondaire -NHR, mais ceci n'est pas possible par spectroscopie XPS. Par contre, en XPS le pic de l'azote N 1s (centré sur 400,8 eV) peut être le résultat de plusieurs contributions. Pour l'exploitation nous nous sommes basés sur les connaissances antérieures d'une silice K60-NH₂, où le pic de l'azote a été décomposé avec une amine non protonée à 399,5 eV et protonée 401,3 eV^{37, 38, 39, 40}

Les spectres de la K60-DTC I et de la K60-NH₂+CS₂ sont enregistrés et comparés à celui de la K60-NH₂ où le signal de l'azote est connu et présente deux contributions (amine protonée et non protonée).³⁹ La Figure 15 représente les spectres des silices K60-DTC I et K60-NH₂+CS₂ entre 405 et 395 eV, intervalle où nous avons le signal de l'azote N 1s. Le spectre enregistré pour le gel de silice greffé par l'APTES (K60-NH₂) est ajouté pour comparaison.

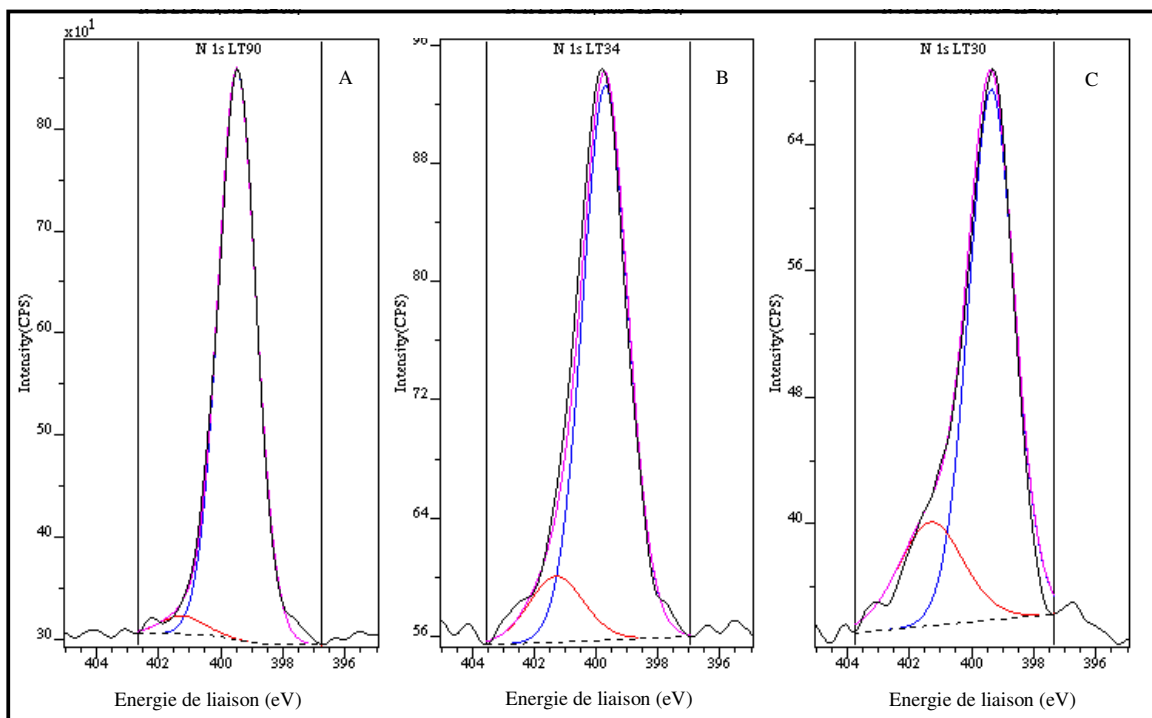


Figure 15 : Décomposition du signal N 1s et ses décompositions pour (A) : une silice dithiocarbamatée (K60-DTC I), (B) : une silice dithiocarbamatée obtenue en deux étapes (K60-NH₂+CS₂) et (C) : une silice aminée (K60-NH₂).

Nous avons réalisé la décomposition du signal de l'azote en s'appuyant sur les données de la littérature. Les décompositions de l'azote s'intègrent correctement par rapport aux différents signaux N 1s représentés sur la Figure 15.

A partir de ces décompositions, leurs rapports atomiques peuvent être déduits selon l'équation 3.

$$\text{Rapport atomique en \%} = \frac{\text{Aire de la composante}}{\text{Aire totale du signal}} \times 100 \quad \text{Équation 3}$$

Les différentes valeurs sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : rapport atomique (en %) des deux composantes du signal de l'azote N 1s pour les trois silices envisagées.

| Matériaux | concentration atomique (en %) | |
|---------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| | composante azote | composante azote protoné |
| | 399,5 Ev | 401,3 Ev |
| K60- DTC I | 98,1 | 1,8 |
| K60-NH ₂ + CS ₂ | 82,9 | 17,1 |
| K60-NH ₂ | 75,2 | 24,9 |

Dans le cas de la K60-DTC I, il y a quasiment pas d'amines protonées. Par contre, on constate que dans le cas de la silice K60-NH₂+CS₂ (B) un épaulement correspondant aux amines protonées. Ce phénomène est accentué dans le cas de la silice K60-NH₂ (C).

Pour des silices K60-NH₂, nous savions qu'un rapport d'environ 30/70 (amines protonées /amines libres) est possible. En effet, une partie des amines interagit avec les silanols libres et forme ainsi des entités NH₃⁺/OSi. Dans notre cas nous avons obtenu un rapport (en %) amine protonée et amine non-protonée de 25 / 75. Ce rapport dépend des transferts de proton entre les amines et les silanols de la silice. Ces résultats sont donc corrélés avec les données de la littérature.^{17, 20, 32, 39}

Pour les silices dithiocarbamatées K60-DTC I un rapport très faible a été obtenu. Ces résultats ont également été constatés pour une K60-DTC II où la contribution de l'amine protonée est confondue dans le bruit de fond. Il n'y a donc pas d'interaction de l'azote du groupement dithiocarbamate avec l'environnement silicique.

Par contre dans le cas d'une K60-NH₂+CS₂, silices dithiocarbamatées obtenues en deux étapes via une amine intermédiaire, nous observons un rapport amine protonée/ amine non-protonée conséquent soit 17/83. Ces résultats peuvent être interprétés par une interaction amine protonée et silanol possiblement due à la conversion non-totale de l'amine.

Donc l'utilisation de siloxydithiocarbamates évite le problème d'autres fonctions susceptibles d'être présentes à la surface de la silice.

Concernant le signal du soufre, seul celui d'une silice dithiocarbamate obtenue en une seule étape est exploitable. Dans le cas de la silice K60-NH₂+CS₂ (deux étapes), l'intensité du signal du soufre est confondue dans le bruit de fond et les données sont inutilisables.

III.2.2.3 Stabilité des fonctions dithiocarbamate :

Nous avons exploité le signal XPS S2p pour caractériser la fonction dithiocarbamate greffée sur la silice et sur l'éventuelle dégradation à l'air et / ou à température ambiante afin de confirmer ou non les observations faites en spectroscopie infrarouge. Pour être complet, nous avons initié l'étude par la caractérisation du monomère.

III.2.2.3.1 Le précurseur siloxydithiocarbamate DTC I

L'objectif est d'avoir le spectre de référence pour l'élément soufre du précurseur possédant la fonction dithiocarbamate tel que l'alkyl-N-siloxydithiocarbamate (DTC I). L'analyse XPS du monomère siloxydithiocarbamate DTC I a été réalisée après synthèse. La Figure 16 illustre le spectre du soufre obtenu pour ce précurseur.

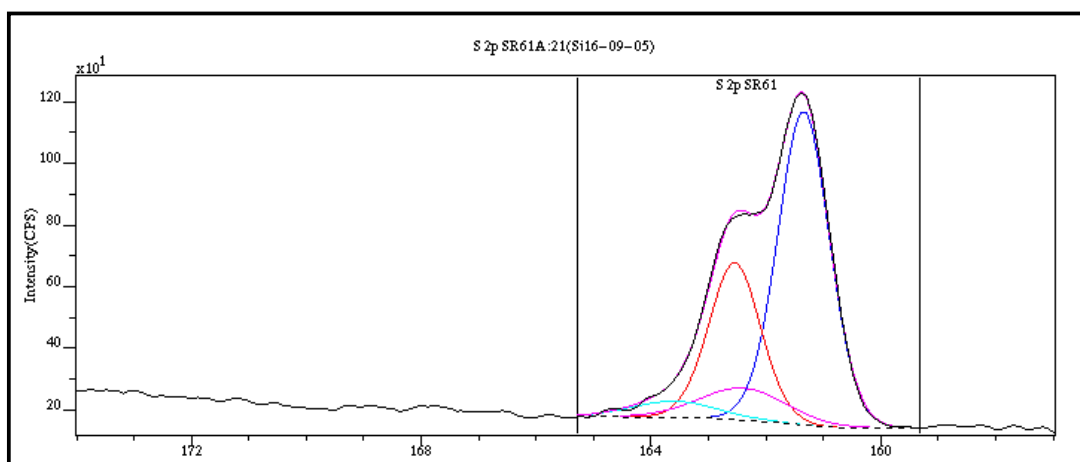


Figure 16 : Spectre XPS du soufre S 2p (1/2, 3/2) du monomère siloxydithiocarbamate DTC I juste après sa synthèse.

Chaque pic du soufre 2p est constitué des composantes 2p 3/2 et 2p 1/2 provenant du couplage spin-orbite. Ces deux contributions sont séparées de 1,2 eV et le rapport des aires est de 0,5.

On reconnaît ses deux composantes $2p\ 3/2$ et $2p\ 1/2$ situées à 161,3 et 162,5 eV respectivement. Ce signal a été attribué à la présence de soufre sous un état d'oxydation $S^{(-II)}$. Ce signal peut être attribué au soufre des fonctions dithiocarbamates de surface.

Morf et col. rapportent un signal d'un sel de dithiocarbamate de sodium $S\ 2p\ 3/2$ à environ 161,6 eV avec la même allure de spectre ce qui semble corrélérer avec les résultats obtenus. Cette énergie correspond donc aux entités $C=S$.⁴¹

On note également la présence d'un doublet minoritaire (14,5% du signal total) situé à 162,4 eV pour la composante $2p\ 3/2$ et 163,7 eV pour $2p\ 1/2$ ce qui traduit d'une légère oxydation en surface, non attribuée.

Le signal correspondant à l'azote est identique au signal obtenu pour les siloxydithiocarbamates greffés sur la silice K60. (Figure 15.A).

III.2.2.3.2 Après quatre jours à température ambiante :

Avant de procéder à une nouvelle analyse, le précurseur dithiocarbamate DTC I a été stocké à température ambiante et à la lumière pendant quatre jours dans un flacon transparent et fermé. Le spectre du signal du soufre est présenté sur la Figure 17.

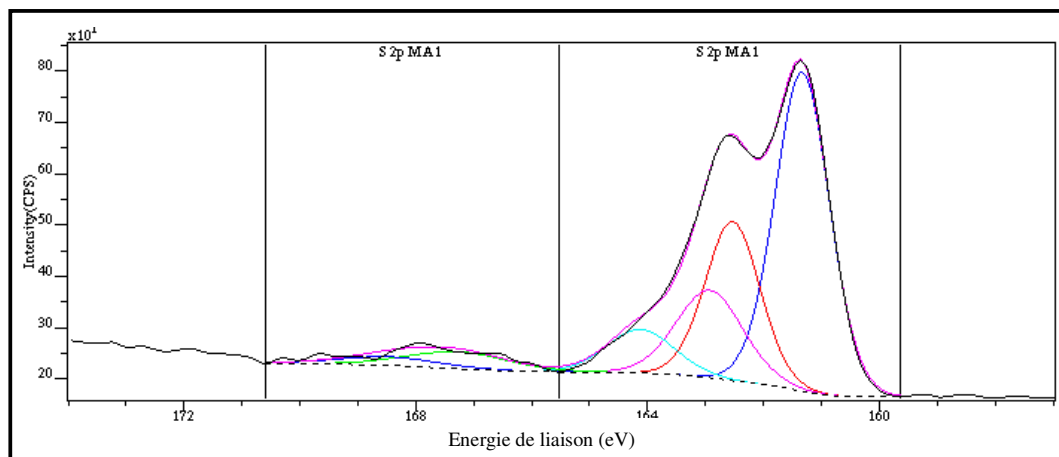


Figure 17 : Spectre XPS du soufre S 2p (1/2, 3/2) du monomère siloxydithiocarbamate DTC I resté à température ambiante dans un flacon fermé pendant quatre jours (monoalkylé).

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une diminution d'environ 35 % du signal du soufre à son état d'oxydation (-II) correspondant aux énergies de liaisons $2p\ 3/2$ à 161,5 eV (l'intensité du soufre passe de 120 à 80 coups : comparaison figures 16 et 17) en considérant les composantes $2p\ 3/2$ et $2p\ 1/2$ séparés de 1,2 eV et un rapport d'intensité de 2. En même temps le deuxième signal de $2p\ 3/2$ à 162,4 eV à un rapport plus important que dans le cas du monomère (Figure 17). Il semblerait donc qu'une forme intermédiaire avec un état

d'oxydation légèrement plus élevé se forme à température ambiante et en présence de lumière.

Une composante minoritaire 2p 3/2 est observée à environ 166,7 eV correspondant à un signal de faible intensité de l'état d'oxydation S^(+VI). Ces résultats montrent une évolution progressive des états d'oxydation des atomes de soufre présents à la surface à température ambiante (et lumière) donc une modification de la fonction dithiocarbamate.

III.2.2.3.3 *Après deux jours à température ambiante et à l'air libre :*

Un autre test a été effectué dans les mêmes conditions que précédemment mais en laissant le flacon à l'air libre. La Figure 18 illustre les spectres du soufre S 2p 3/2 et 2p 1/2 obtenus dans ces conditions de stockage.

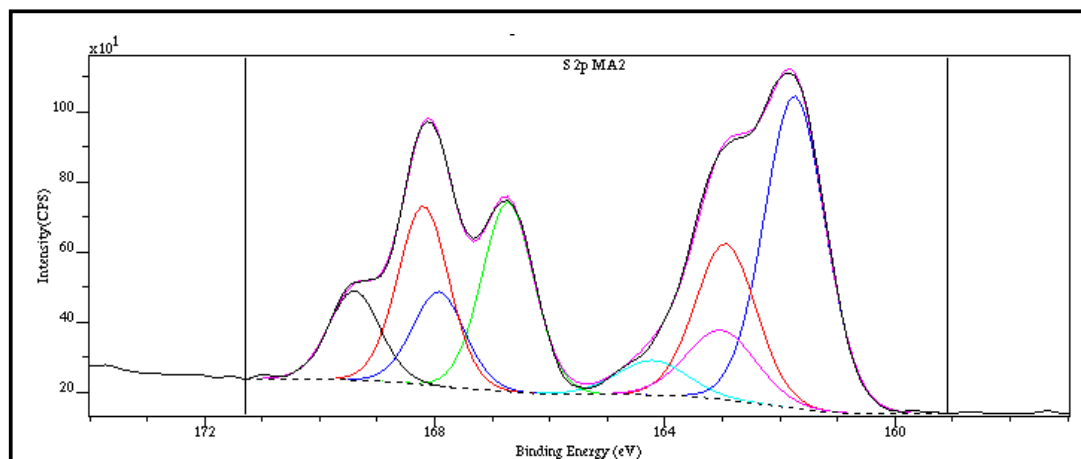


Figure 18 : Spectre XPS du soufre S 2p(1/2, 3/2) du DTC I à l'air ambiant pendant quatre jours.

Il est constaté une forte population de différentes formes du soufre à des états d'oxydations supérieurs pouvant correspondre à des espèces sulfurées sous des formes plus oxydées (2p 3/2 d'environ 166,6 eV et 2p 3/2 à environ 168,2 eV). L'oxygène de l'air semble donc oxyder le soufre de surface.

Une diminution de l'intensité du signal du soufre à l'état d'oxydation -II à 2p 3/2 161,5 eV est également observée.

Les différents résultats ont permis de montrer une certaine instabilité du soufre des fonctions dithiocarbamate des précurseurs utilisés. La température ambiante entraînerait une perte du signal initial 2p 3/2 à 161,5 pour une espèce intermédiaire 2p 3/2 à 162,3 eV (Figure 17). L'oxygène de l'air oxyde les fonctions dithiocarbamate de surface.

Par conséquent il est nécessaire de conserver ces monomères au réfrigérateur pour éviter toute dégradation pouvant provenir de l'air et ou de la température ambiants.

III.2.2.4 Comportement des silices K60-DTC I

Nous avons voulu savoir si la technique XPS permet d'observer l'influence du traitement thermique sur les silices K60-DTC I. Les résultats obtenus seront-ils corrélés aux premières observations obtenues via la spectroscopie IR à savoir une dégradation des fonctions dithiocarbamates. Puis nous avons également voulu connaître l'état de surface d'une silice K60-DTC I après sa synthèse et six mois plus tard (stockage au réfrigérateur).

III.2.2.4.1 *Influence du traitement thermique :*

Lors de la caractérisation par spectroscopie infrarouge, il a été montré une dégradation possible des gels de silice greffés par des siloxydithiocarbamates DTC I.

Un gel de silice greffé par le N-alkyldithiocarbamate (K60-DTC I) a été analysé par XPS. Une partie de celui-ci a subi un traitement post-synthèse de 12h à 130°C et la seconde partie n'a pas été traitée. La Figure 19 illustre les spectres XPS du signal soufre obtenus entre 157 et 176 eV.

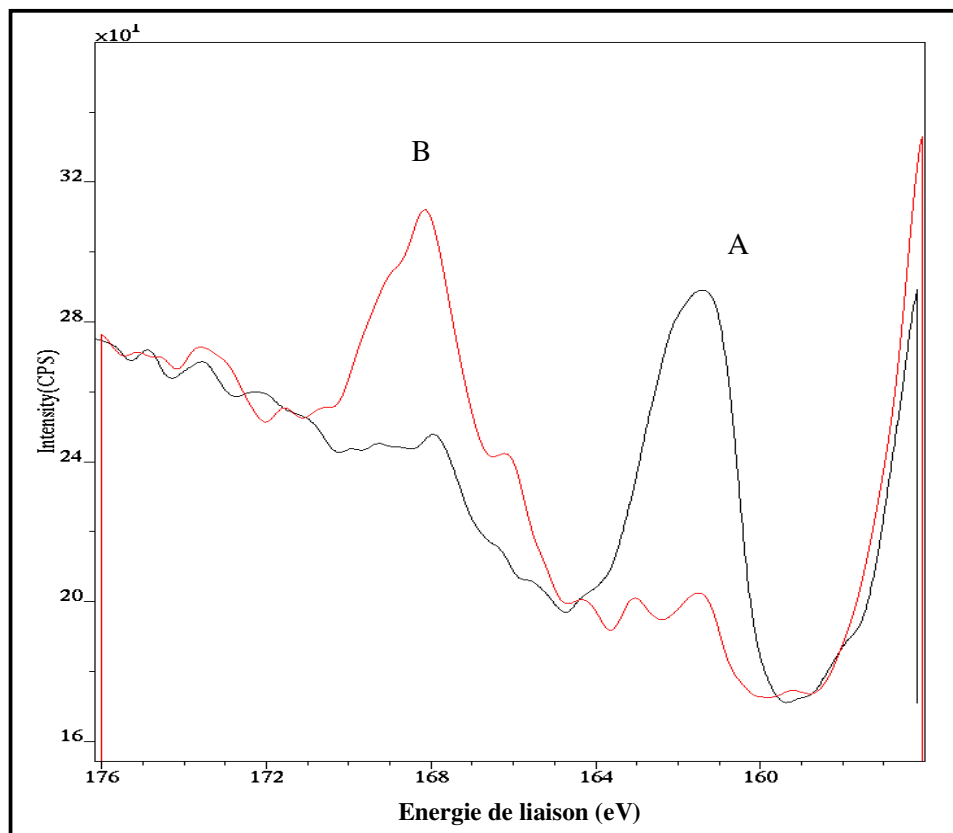


Figure 19 : Spectre XPS du soufre S 2p (3/2, 1/2) d'une K60-DTC I : (A) sans traitement et (B) avec traitement thermique post-synthèse.

On observe deux spectres avec des énergies de liaison du soufre différentes.

Pour le spectre sans traitement thermique, (A) un signal S 2p 3/2 à 161,5 eV est présent. Ce signal correspond au signal obtenu avec le monomère DTC I d'un soufre à un état d'oxydation -II (Figure 16).

Le spectre obtenu après traitement thermique (B) est constitué d'un signal S 2p 3/2 à 168 eV correspond à un soufre possédant un état oxydé +VI.

Les spectres et les composantes obtenus pour le soufre 2p ont permis de montrer une perte importante du signal correspondant au soufre S^(-II) assimilée aux fonctions dithiocarbamate présentes à la surface du matériau. Dans un même temps la présence du signal du soufre 2p dans son état d'oxydation (+VI) a été constatée. Cette analyse, certes de surface, a permis de confirmer les premiers résultats obtenus par spectroscopie infrarouge, où le traitement thermique post-synthèse sur ces matériaux, entraîne une perte du soufre à son état initial importante et une oxydation du soufre restant. Ces résultats sont à prendre avec précautions car l'analyse XPS nous permet d'obtenir que des résultats sur la surface du matériau et cela de façon qualitative.

III.2.2.4.2 Vieillessement de ces matériaux :

Le vieillissement du matériau a également été suivi par une analyse de surface XPS, l'intérêt de la technique était d'évaluer les formes du soufre susceptibles d'être présentes.

Pour cela nous avons réalisé le passage d'une même silice K60-DTC I après sa synthèse et 6 mois plus tard (stockée au réfrigérateur). La Figure 20 illustre les spectres XPS pour le soufre de cette silice K60-DTC I.

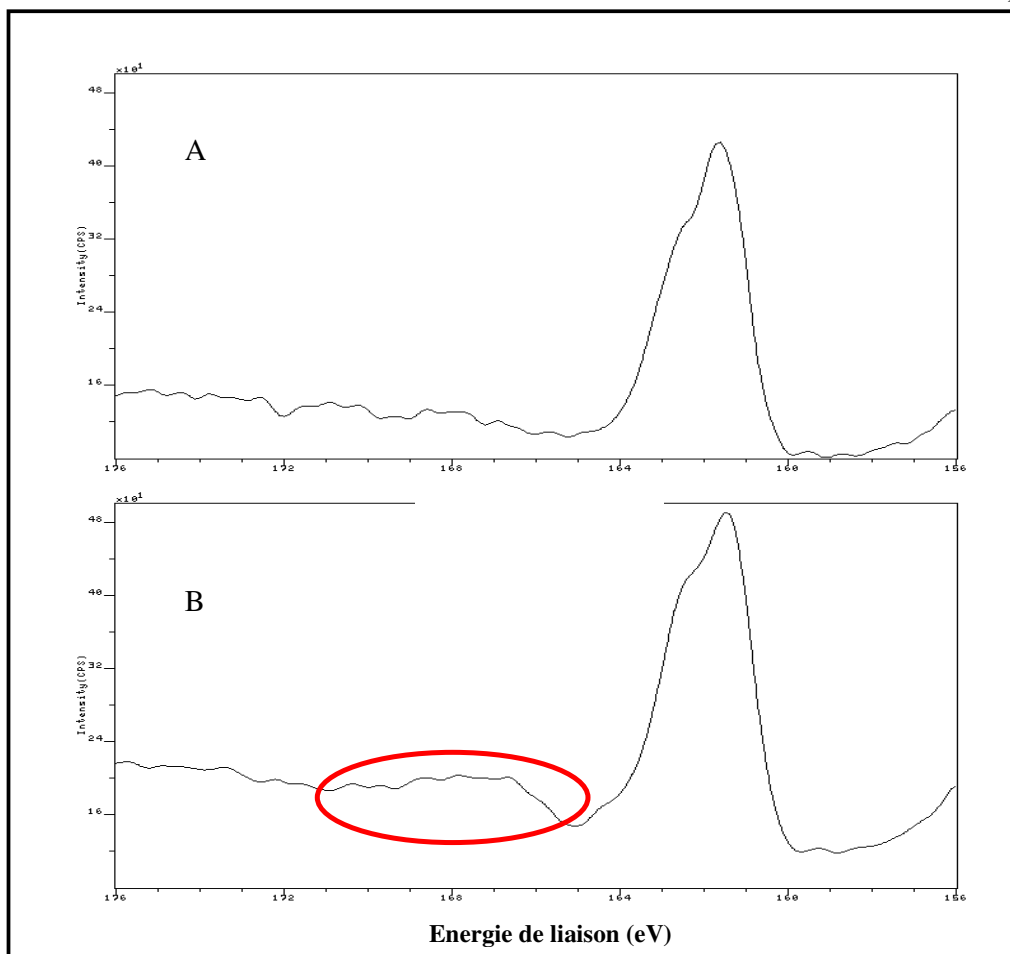


Figure 20 : Spectres XPS du soufre 2p (3/2 et 1/2) d'une silice K60-DTC I. A : après synthèse et B : même matériau après six mois.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence la présence du soufre 2p 3/2 sous différents états d'oxydations. En effet, même si l'intensité du soufre 2p 3/2 à 161,5 eV diminue, ces valeurs ne peuvent pas être pris en compte. L'analyse de ce même échantillon après six mois peut être influencée, par la sensibilité de l'appareillage ainsi que par le nouveau prélèvement de l'échantillon qui sont des paramètres qui peuvent varier.

Le spectre (B) expose quant à lui un autre état d'oxydation à 2p 3/2 166,5 eV et 2p 1/2 à 168,2 eV. Ces signaux permettraient de mettre en évidence le passage à des états d'oxydations plus élevés.

Ces différents spectres XPS ont permis de nous renseigner sur les divers groupements organiques greffés sur les matériaux. Les résultats obtenus apportent des informations de surface du matériau et ne reflètent donc qu'une partie du support sans prendre en compte le reste du matériau. Néanmoins des indications supplémentaires ont été apportées sur le comportement surfacique du matériau et sont corrélées avec les précédentes techniques

analytiques utilisées pour caractériser les matériaux. Ainsi l'utilisation des nouveaux siloxydithiocarbamates permet d'éviter la présence d'amines résiduelles classiquement rencontrées lors de l'obtention de silice dithiocarbamate via deux étapes de préparation. L'analyse XPS nous a permis de mettre en évidence la dégradation des siloxydithiocarbamates à l'air ambiant et confirme la dégradation des fonctions dithiocarbamate après un traitement thermique à 130°C.

III.2.3 RMN du carbone ^{13}C et du silicium ^{29}Si :

La RMN ^{13}C à l'état solide est une méthode analytique souvent utilisée pour déterminer la présence et la nature chimique des groupements organiques au sein des matériaux fonctionnalisés. La RMN ^{29}Si à l'état solide permet quant-à-elle de déterminer le rapport T/Q où T est un silane possédant un groupement organique fonctionnel R et trois groupements alkoxy. Q représente les liaisons Si-O-Si au sein du système silicique. L'utilisation des techniques de polarisation croisée (CP) et de l'angle magique (MAS) permet d'améliorer la sensibilité de l'analyse RMN du solide du carbone et du silicium. La zone spectrale balayée est comprise entre 0 et 220 ppm pour le carbone et entre - 150 et 0 ppm pour le silicium.

Nous avons utilisé cette technique d'une part pour attester la présence des greffons siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II et d'autre part pour évaluer l'intérêt du traitement thermique post synthèse. La description de cette technique et le mode opératoire utilisé sont présentés dans le chapitre V.

III.2.3.1 Présence des siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II sur les silices :

D'après la simulation informatique sur le logiciel Chemoffice, les siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II ont des spectres RMN ^{13}C comme illustrés sur la Figure 21.

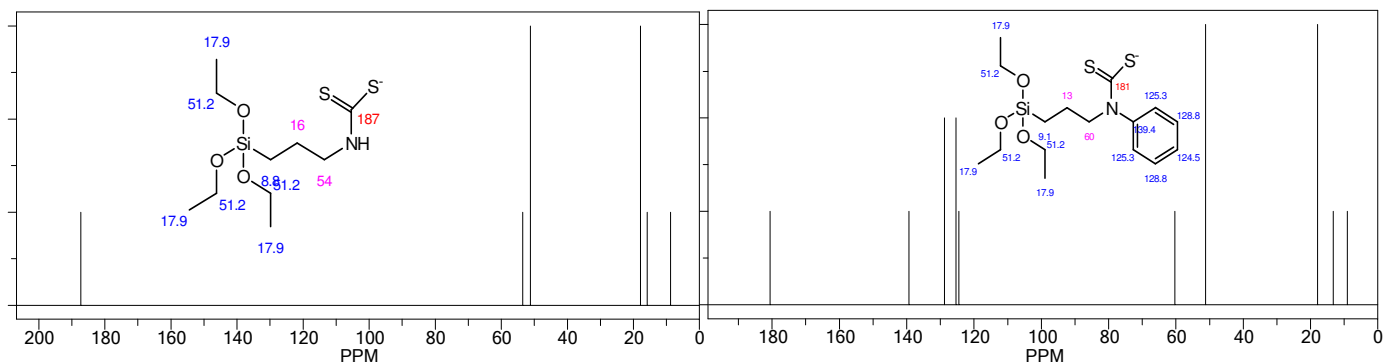


Figure 21 : Simulation informatique des spectres RMN ^{13}C { ^1H } des siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II obtenus par le logiciel Chemoffice : Chemdraw Ultra 7.0.

Les spectres obtenus par RMN ^{13}C CP MAS d'une silice K60-DTC I et K60-DTC II sont représentés par la Figure 22.

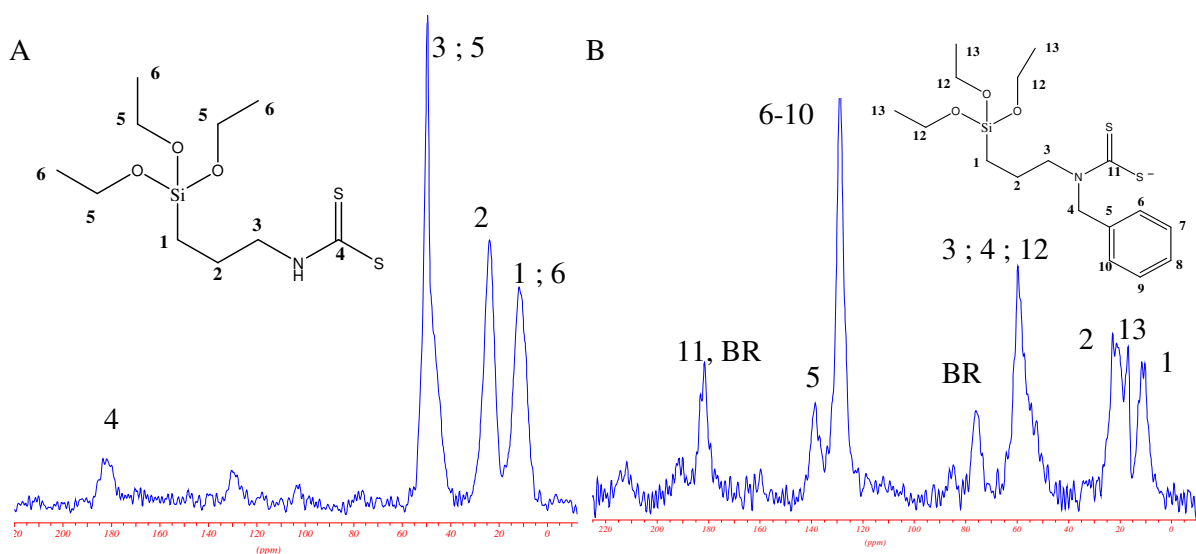


Figure 22 Spectres RMN ^{13}C CP-MAS. A : K60-DTC I et B : K60-DTC II. (BR : bande de rotation). Zone spectrale étudiée de 0 à 220 ppm.

On retrouve sur le spectre de la K60-DTC I (A) les bandes caractéristiques de la chaîne propyle C1, C2 et C3 avec des signaux à 10, 25 et 47 ppm respectivement. Le signal du carbone de la fonction dithiocarbamate C4 sort à 180 ppm.

Le spectre de la K60-DTC II possède la même signature spectrale avec en plus la série des carbones du groupement benzyle (C4 à C10)

En s'appuyant sur les simulations obtenues avec le logiciel Chemoffice, nous retrouvons bien les différentes bandes caractéristiques des siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II.

Les spectres A et B permettent d'attester de la présence des différentes bandes caractéristiques des siloxydithiocarbamates.

III.2.3.2 Effet du traitement thermique sur la fonctionnalisation des siloxydithiocarbamates DTC I et DTC II :

Nous avons voulu savoir si le traitement thermique post-synthèse de 130°C pendant 12h réalisé sur les matériaux dithiocarbamates K60-DTC I et K60-DTC II pouvait influencer le greffage.

Des analyses RMN du silicium²⁹Si MAS+DEC ont été réalisées sur les K60-DTC I et K60-DTC II avec et sans traitement thermique (130°C, 12h). La zone spectrale est comprise entre -150 et 0 ppm. Le silicium de type T_n est un silicium lié par trois oxygènes et un carbone et n représente dans notre cas le nombre de groupement éthoxy ayant réagit. Le silicium de type Q_n est un silicium lié à quatre oxygènes et n le nombre de groupement Si-O-R ayant réagit (formation de liaison siloxane dans notre cas).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Pourcentages d'atomes de silicium provenant de l'organosilane (% T) et des silanols du réseau silicique (% Q) obtenus pour K60-DTC I et K60-DTC II avec et sans traitement thermique.

| Matériaux | traitement thermique | Pourcentage (%) | | | | | | | |
|------------|----------------------|-----------------|----|----|---------------------------|----|----|----|---------------------|
| | | T1 | T2 | T3 | total de T (organosilane) | Q2 | Q3 | Q4 | total de Q (silice) |
| K60-DTC I | non | 1 | 4 | 3 | 8 | 0 | 32 | 60 | 92 |
| K60-DTC I | oui | 0 | 5 | 3 | 8 | | 18 | 72 | 92 |
| K60-DTC II | non | 1 | 10 | 3 | 14 | 5 | 26 | 55 | 86 |
| K60-DTC II | oui | 0 | 3 | 8 | 11 | 2 | 24 | 63 | 89 |

On obtient des pourcentages de silicium de type T (organosilane) plus importants dans le cas des silices K60-DTC II. Cette observation peut être interprétée par des quantités de DTC II sur la silice plus importante que celles de DTC I pour des mêmes quantités initiales utilisées lors de la réaction de greffage. Ces résultats sont corrélés avec les analyses BET et élémentaires.

Le traitement thermique post-synthèse réalisé sur les silices K60-DTC I et K60-DTC II permet d'augmenter légèrement le pourcentage des sites Q.

La figure 23 illustre les spectres de la K60-DTC I et de la K60-DTC II avant et après traitement thermique.

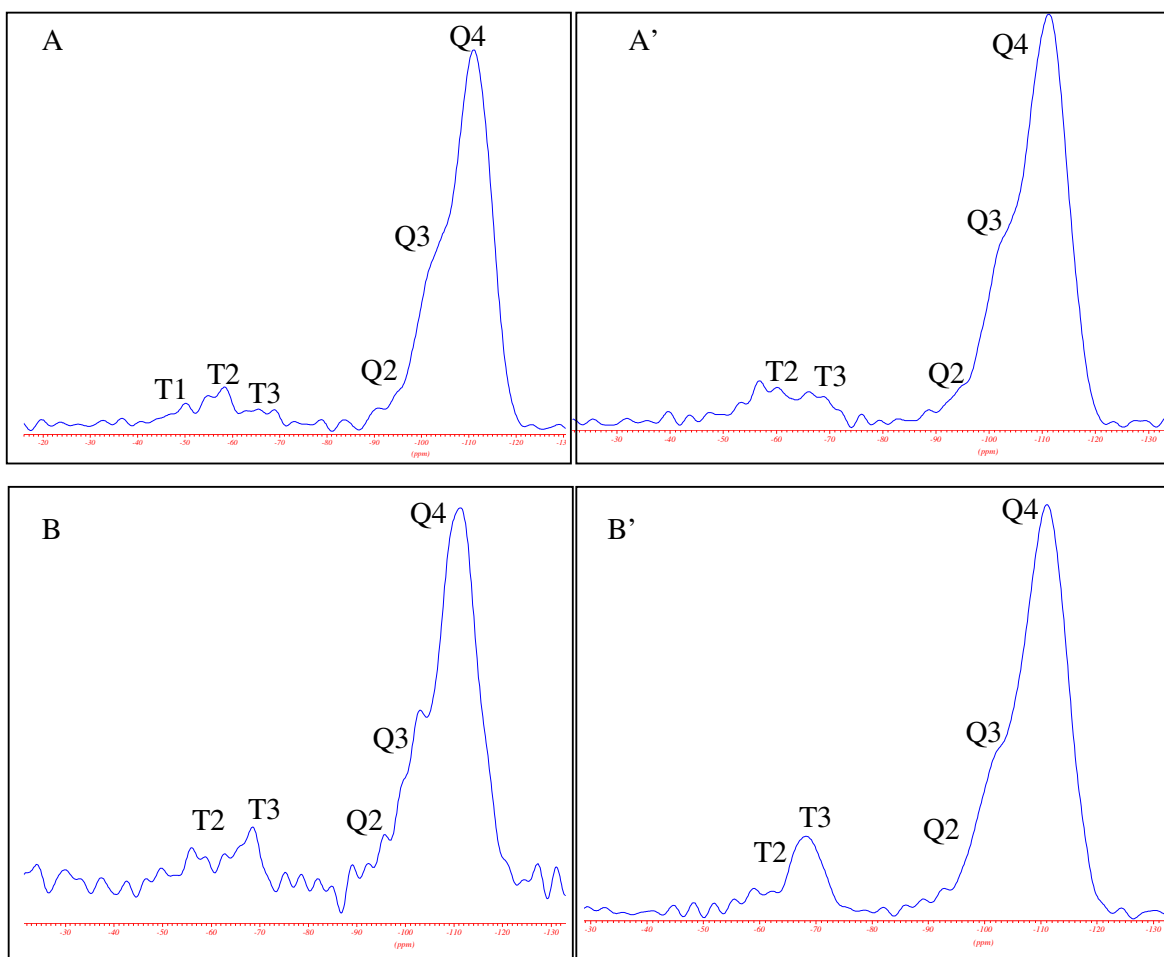


Figure 23 : Spectres RMN ^{29}Si MAS+DEC A : K60-DTC I avant traitement thermique et A' après traitement thermique, B K60-DTC II avant traitement thermique et B' : après traitement thermique.

Les spectres présentent une allure similaire avec quelques différences notées après un traitement thermique. En effet, on constate diminution des signaux T1 (-49,5 ppm) et T2 (-58,3 ppm) et une augmentation du signal T3 (-66,8 ppm). Dans un même sens nous obtenons un signal Q4 (-110,7 ppm) plus important après le chauffage des matériaux et une diminution des signaux Q3 (-102,2 ppm) et Q2 (-95,5 ppm).

Le traitement thermique n'améliore que très peu la condensation des monomères sur la silice.

III.3 Conclusion :

Les résultats ont permis de démontrer que l'on pouvait fonctionnaliser les gels de silice avec des groupements dithiocarbamates via deux processus différents : soit en deux étapes suivant le protocole classique de la littérature soit en une seule étape par l'utilisation de nouveaux précurseurs siloxydithiocarbamates DTC I ou DTC II. Les caractérisations physico-

chimiques ont permis de démontrer la présence et le greffage de ces différents organosilanes. Ces différentes techniques ont pu mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de ces précurseurs DTC I et DTC II pour l'obtention de silices dithiocarbamatées en évitant la conversion non-totale des amines en fonctions dithiocarbamate. La spectroscopie infrarouge nous a permis de mettre en évidence la dégradation de la fonction dithiocarbamate après l'étape de traitement thermique, confirmée par les analyses de surface XPS. De plus, la technique spectroscopique FTIR nous a permis de démontrer la présence d'un produit de dégradation du monomère DTC I avant et après le greffage de façon qualitative, non présent avec les monomères DTC II. Il sera néanmoins nécessaire de comprendre leur comportement en solution car leur utilisation nécessite des contacts avec des milieux aqueux pour l'extraction des ions métalliques. Pour se faire des comparaisons avec la silice K60-NH₂ ont été réalisées pour essayer de comprendre leur devenir en solution. Cette étude sera présentée dans le paragraphe suivant.

IV Comportement des matériaux en solution aqueuse :

Dans un premier temps, nous avons préparé et caractérisé des gels de silices fonctionnalisés par des siloxydithiocarbamates. Ces solides, en vue de leur application, seront ensuite utilisés dans des milieux aqueux. Il était intéressant de connaître le devenir de ces matériaux en solution. Nous savons que la silice est stable pour des valeurs de pH comprise entre 2 et 8.⁴² La présence des greffons dithiocarbamates peut-elle entraîner une instabilité du matériau en solution ? En effet, les dithiocarbamates sont instables en solution aqueuse soit dans des conditions acides^{43, 44, 45, 46,} ou basiques. Halls explique pour des milieux acides la dégradation en amine et libération de disulfure de carbone. En milieu basique, il y a formation d'isothiocyanate pour les formes dithiocarbamates monoalkylées. D'après la littérature, une dégradation de ce précurseur en amine et disulfure de carbone, ou en isothiocyanate est alors possible selon le pH du milieu.^{24, 47} Le comportement en solution de ces dithiocarbamates greffés sur des matériaux siliciques n'a jamais été étudié à notre connaissance. Alors comment se comportent les fonctions dithiocarbamates greffées sur une silice ? Un premier test a été réalisé où une certaine quantité de K60-DTC I a été dispersée dans de l'eau ultrapure. Un pH basique de 9,5 a été mesuré. Cette valeur de pH est très étonnante car nous savons que le pKa des fonctions dithiocarbamate est compris entre 3,3 et 5,2 selon la substitution et les conditions.⁸ Si l'on mesure ce pH basique c'est qu'il y a des espèces basiques en solution. Nous avons donc étudié la stabilité de ce type de matériau K60-DTC I par le suivi du silicium et du soufre présent en solution après la mise en contact du matériau dans une solution aqueuse à différents pH. La réactivité en solution de la fonction dithiocarbamate a été étudiée au travers de dosage acide/base. Ces différents résultats ont été comparés aux silices aminées (K60-NH₂) déjà étudiée et à une silice non-modifiée.

Enfin des informations complémentaires seront apportées via les spectroscopies infrarouge et XPS sur le solide K60-DTC I après son passage en solution. Ces techniques nous permettront-elles de déterminer la présence ou non des fonctions dithiocarbamates et les espèces présentes à la surface du matériau ?

IV.1 Les éléments suivis en solution : le silicium et le soufre

Sur la base des résultats connus la mise en solution d'une silice K60-NH₂ entraîne un pH basique local et le relargage d'organosilanes en solution. Une étude sur la stabilité des matériaux a été réalisée sur l'hypothèse d'une dégradation possible des silices

dithiocarbamatées impliquant la formation d'amines. En effet, s'il y a présence d'espèces basiques dans une solution d'eau ultra pure, celles-ci ne peuvent provenir que du matériau et donc du relargage d'espèces à caractère basique telles que des amines. Par conséquent nous avons décidé de suivre la libération de silicium (élément présent dans les organosilanes) et du soufre susceptible d'être présents en solution (provenant de l'organosilane siloxydithiocarbamate). Dans le cas du silicium une autre source potentielle à pH basique (>9) est la dissolution du réseau silicique.

Toutes les solutions ayant été en contact avec le solide seront analysées par ICP-AES.

IV.1.1 Suivi du silicium

IV.1.1.1 Silices dans une solution d'eau ultra pure :

Le suivi du relargage du Si a été réalisé sur trois types de supports :

Une K60-DTC I comparée aux K60 non modifiée et K60-NH₂.

Une quantité précise de matériau est dispersée dans un volume de solution préalablement déterminé pour chacun des essais où un rapport solide sur solution $R = 2,5\text{g.L}^{-1}$. Le système est mis sous agitation magnétique en réacteur fermé. Tout au long de l'expérience le pH a été mesuré. Le pH de la solution avec une silice non modifiée est de 7, celui des solutions avec les deux autres matériaux est compris entre 9,5 et 10,5. A différents temps t un volume de la solution est prélevé et filtré. Le filtrat est ensuite analysé par ICP-AES. Le protocole est détaillé dans le chapitre V.

La Figure 24 représente les quantités de silicium libérées en solution au cours du temps pour les trois matériaux envisagés. Sur cette figure est indiquée les quantités de silicium maximums provenant du greffon DTC I et du greffon APTES si l'on considère les greffons qui sont relargués sous leur forme initiale (groupements éthoxy des organosilanes non hydrolysés).

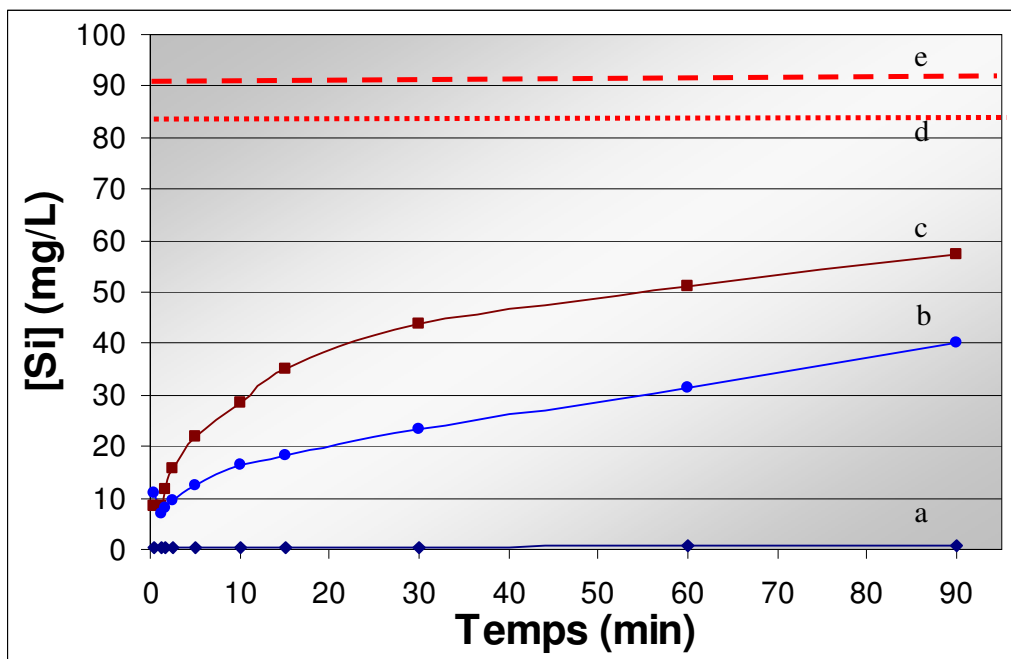


Figure 24 : Variation de la quantité de silicium passée en solution au cours du temps après dispersion du matériau en solution (a) : K60 (b) : K60-DTC I et (c) : K60-NH₂, (d) : quantités de silicium initiales provenant du greffon APTES (1,3mmol/g de silice) et (e) : quantités de greffon initiales provenant du DTC I si relargage total du greffon du matériau (1,2mmol/g). Conditions expérimentales : 500 mg de matériaux dans 200mL d'eau ultra pure, réacteur fermé agitation magnétique.

On observe une quantité de silicium relarguée faible pour la silice K60 non modifiée. Avec des pH de 9,9 et 10,5 respectivement pour la K60-NH₂ et la K60-DTC I, des quantités de silicium plus importantes sont relarguées en solution.

La silice K60-NH₂ libère des quantités de silicium plus importantes que la K60-DTC I. au temps $t = 2$ min il y a 16 mg.L^{-1} de silicium qui sont libérés, au temps $t = 1$ heures il y a 50 mg.L^{-1} . D'après les travaux de M. Etienne, nous savons que la valeur de pH, imposée par la silice K60-NH₂, entraîne la libération des groupements APTES et une dégradation du réseau silicique (du au caractère basique de la solution).^{20,22}

Dans le cas d'une silice K60-DTC I, il y un relargage de silicium mais des quantités moins importantes. Par exemple au temps $t = 2$ min il y a 10 mg.L^{-1} de silicium (Si) qui sont libérés, au temps $t = 1$ heure il y a 30 mg.L^{-1} .

Si l'on considère que l'origine du silicium en solution ne provient que des greffons, alors les quantités de silicium libérées représentent 18 % pour les greffons DTC I et 33% pour les greffons aminés après 10 minutes en solution.

Quelque soit le temps de contact (< 24 h) et dans l'hypothèse que le relargage proviendrait du greffon on atteint jamais la quantité de silicium qui correspond à la quantité

totale des greffons sur le matériau soit 84 mg.L^{-1} dans le cas de la K60-DTC I et 91 mg.L^{-1} dans le cas de la K60-NH₂

IV.1.1.2 Silices dispersées dans des solutions tampons :

Le même protocole a été suivi dans une gamme de pH où la silice du réseau silicique ne peut être dissoute. Deux pH de 4,7 et 7 ont été testés. Pour cela un tampon acétate ($\text{pK}_a = 4,76$) ainsi qu'un tampon phosphate ($\text{pK}_{a2} = 7,2$) ont été utilisés. Ce relargage a également été suivi dans une solution diluée HNO₃ (10^{-1} M) soit un pH = 1. Les silices utilisées sont la K60-DTC I comparée à la K60-NH₂ et à la K60 non modifiée.

Les résultats sont illustrés par la Figure 25 et ont été obtenus dans les mêmes conditions que le suivi dans l'eau ultrapure (§IV.1.1.1).

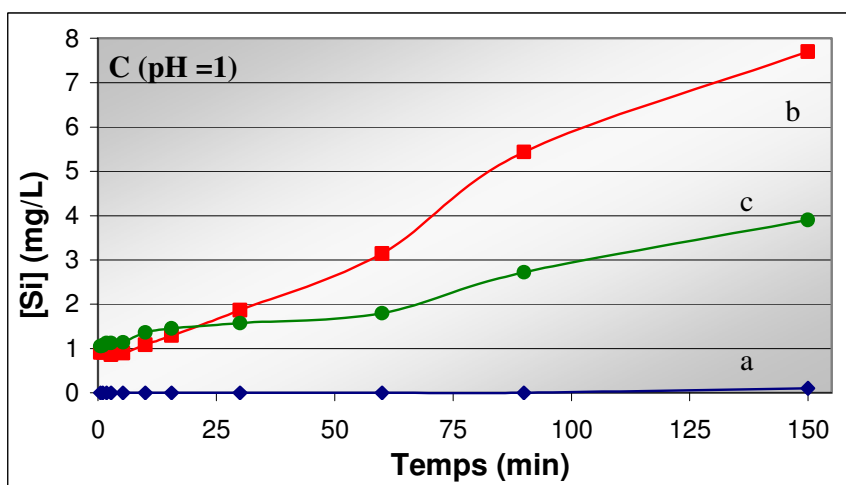
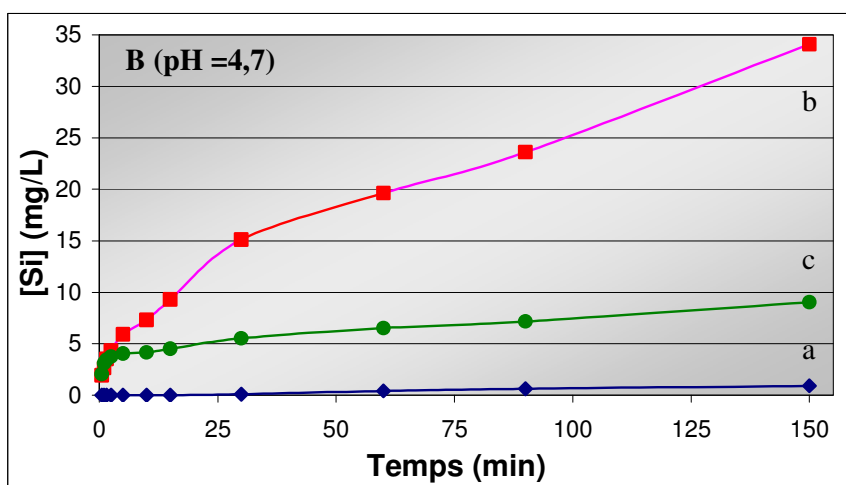
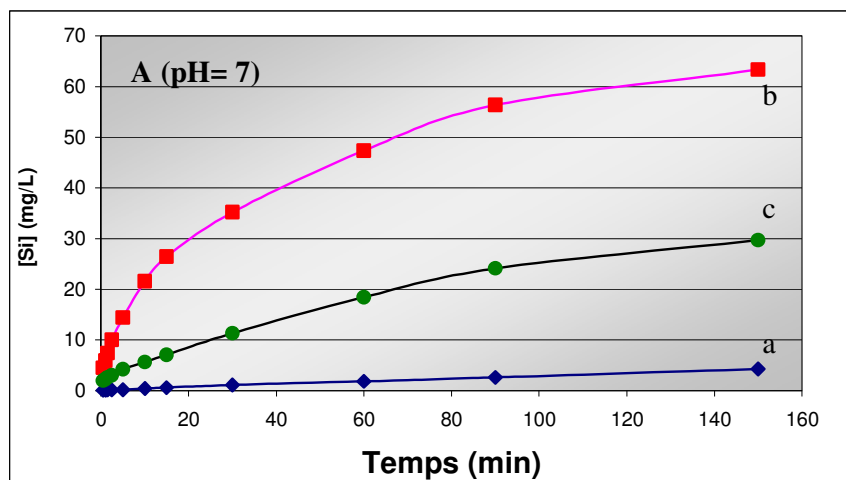


Figure 25 : Variation de la quantité de silicium passée en solution au cours du temps. a : K60 non modifiée, b : K60-NH₂ et c : K60-DTC I. A : milieu tamponné pH 7, B : milieu tamponné pH 4,7 et C : milieu acide pH 1.

Conditions expérimentales : 500 mg de matériaux dans 200mL d'une solution tampon. Le système est fermé et sous agitation magnétique. Prélèvement à un temps t déterminé. Solutions filtrées et analysées.

Quelque soit le pH, nous obtenons toujours les mêmes allures de courbes. La K60-NH₂ relargue le plus de silicium.

La K60-DTC I est intermédiaire à la K60 non modifiée et la K60-NH₂.

Dans le cas d'une silice non modifiée, plus la valeur du pH croît et plus les quantités de silicium relarguées en solution augmentent.⁴²

En revanche, la silice modifiée par des groupements aminés se dégrade à pH 7 et à pH 4,7. Cette libération pour une silice est toujours plus importante que la K60 seule ou la K60-DTC I. M Etienne et coll. ont aussi observé ce phénomène qu'ils ont expliqué.²⁰ Cette libération de silicium semble être due à une concentration locale élevée de groupements aminés imposant un pH basique et entraînant par la suite la dégradation du réseau silicique.^{20, 22}

pH 7 et 4,7 ; il y a également un relargage de silicium pour la K60-DTC I. La présence d'un milieu aqueux et/ou d'un milieu confiné seraient-ils susceptibles d'entraîner la dégradation des fonctions dithiocarbamate en amine et disulfure de carbone ? Cette présence d'amine favoriserait-elle le même phénomène que les silices K60-NH₂ mais bien moindre ?

IV.1.2 Soufre : Suivi du relargage du soufre en solution :

Parallèlement au suivi du silicium, nous avons réalisé celui du soufre pour une silice dithiocarbamatée (K60-DTC I).

La Figure 26 illustre cette libération de soufre à différents pH pour cette K60-DTC I. Les concentrations de soufre initiales provenant des greffons DTC I sont de 192 mg.L⁻¹ en considérant une quantité greffée de 1,2 mmol sur un gramme de silice.

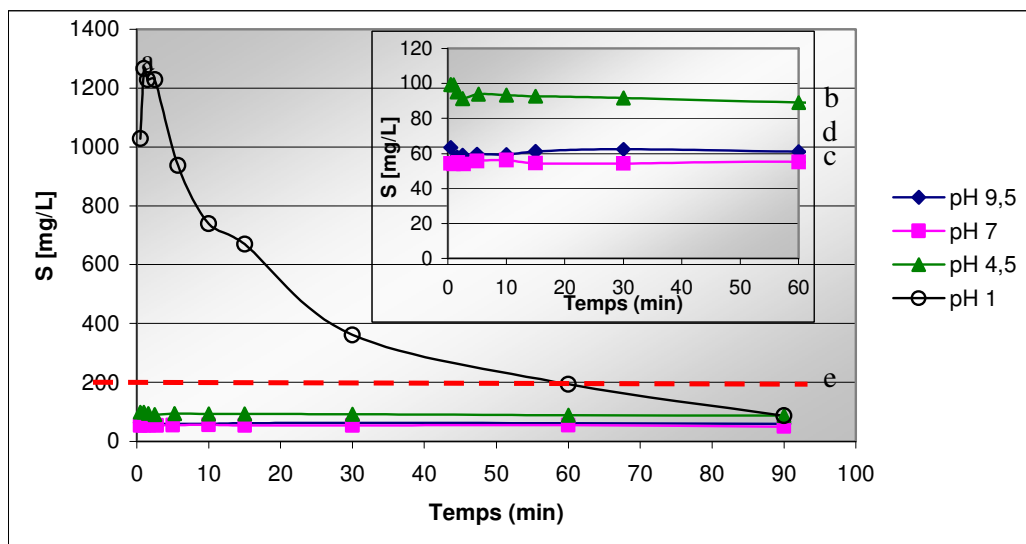


Figure 26: Variation de la quantité de soufre relarguée par la K60-DTC I en solution à différents pH. a : pH 1 ; b : pH 4,5 ; c : pH 7 ; d : pH 9,5 e : quantité maximale de soufre provenant des greffons.

Conditions expérimentales : 500 mg de matériaux dans 200mL d'eau ultra pure milliQ® et solutions tampons. Le système est fermé et sous agitation magnétique.

Les quantités de soufre relarguées varient en fonction du pH. Plus le pH diminue plus les concentrations de soufre en solution augmentent.

A pH 7 (tamponné) et à pH 9,5 (imposé par le matériau), les valeurs obtenues sont relativement similaires avec 55 et 60 mg.L^{-1} de soufre respectivement à $t = 10$ min. Ces quantités de soufre en solution correspondent à une perte de 29 et 32 % par rapport aux quantités initiales sur le matériau avant leur mise en solution.

A pH 4,5 (tamponné) les concentrations de soufre en solution augmentent et représentent 50 % des quantités initialement présentes sur le matériau.

Même si ces valeurs numériques sont à prendre avec précaution les différents essais réalisés donnent la même allure de courbe. Sur les temps faibles, fort relargage de soufre en solution puis après diminution de soufre en solution.

A pH 1, les quantités de soufre relarguées sont très importantes et sont très largement supérieures aux quantités maximales initiales de soufre présentes sur le matériau. Ces résultats peuvent être dus à un phénomène de relargage du soufre (en présence d'un acide oxydant HNO_3) au sein du système analytique qui entraînerait une surestimation du soufre à chaque passage d'un nouvel aliquot de la solution étudiée.

Pour ces valeurs de pH, si le réseau silicique est relativement stable, c'est le groupement dithiocarbamate qui est instable.⁴³ Celui-ci se dégrade en amine qui est ensuite protonée et

libère dans un même temps en solution du disulfure de carbone (CS_2), qui a tendance à disparaître au cours du temps par évaporation.

IV.1.3 Comparaison des K60-DTC I et K60-DTC II :

Nous avons précédemment constaté par spectroscopie infrarouge que le monomère DTC I et la silice K60-DTC I présente une légère instabilité et sont susceptibles de se dégrader en isothiocyanate, ce qui n'est pas le cas du DTC II. Nous avons voulu comparer les matériaux K60-DTC I et K60-DTC II en solution. Est-ce que les quantités de silicium relarguées avec la K60-DTC II seront-elles identiques à celles de la K60-DTC I ?

Le suivi du relargage du silicium a été réalisé à deux pH 7 et 4,5. Les essais ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment (§ IV.II.2) et les résultats sont illustrés sur la Figure 27.

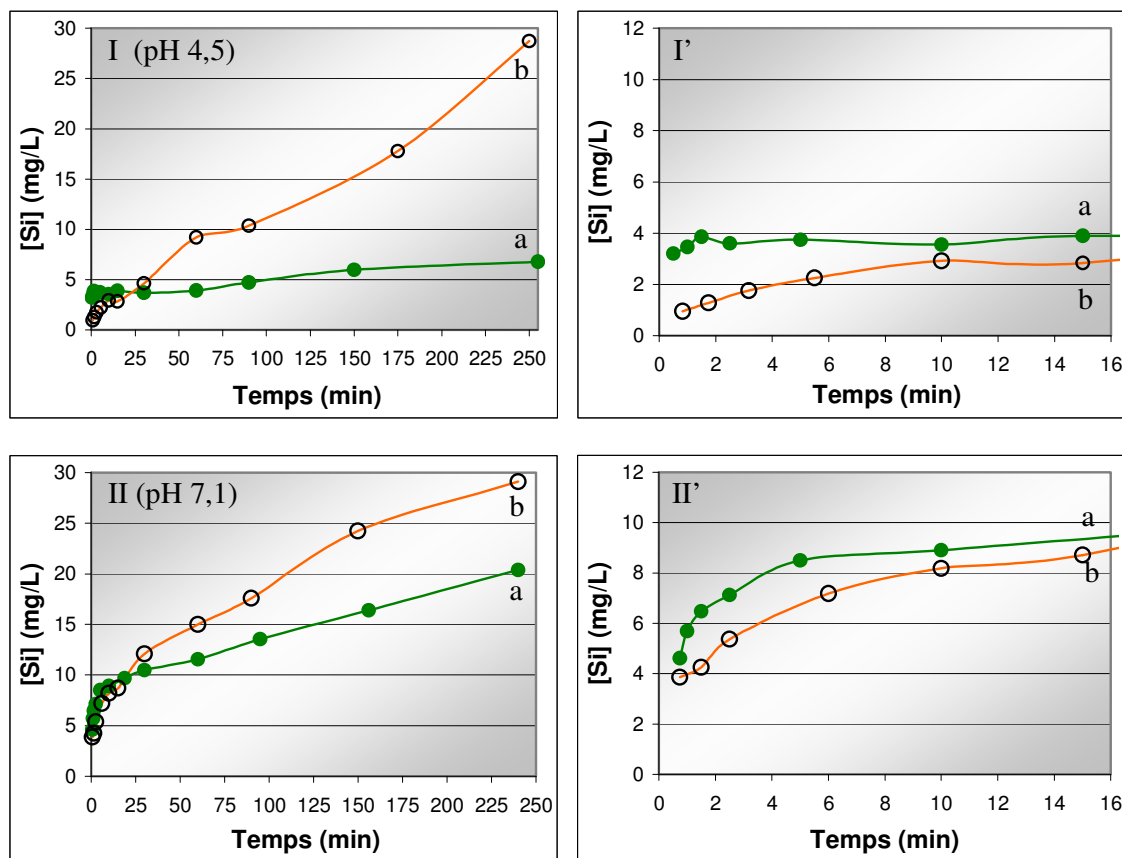


Figure 27 : Variation de la quantité de silicium passée en solution au cours du temps. a : K60-DTC I, b : K60-DTC II. I : milieu tampon pH 4,5 et I' Zoom entre 0 et 16min. II : milieu tampon pH 7.

Conditions expérimentales : 500 mg de matériaux dans 200 mL d'une solution aqueuse. Système fermé et sous agitation magnétique. Prélèvement à un temps t déterminé, solutions filtrées et analysées.

La libération du silicium en solution a été constatée pour les deux matériaux greffés par

des fonctions dithiocarbamate.

Des quantités plus importantes sont relarguées dans le cas de la K60-DTC II pour des temps de contact en solution supérieurs à 20 minutes. Il semblerait donc que la disubstitution de l'azote n'améliore pas la stabilité du matériau en solution.

Par contre pour des temps de contacts inférieurs à 20 minutes (Fenêtre des temps qui correspond à l'application recherchée), une libération légèrement plus importante pour la K60-DTC I a été constatée. La K60-DTC II relargue moins de silicium pour les temps courts, ce qui pourrait être interprété par un caractère plus hydrophobe du dithiocarbamate disubstitué (DTC II) et donc une solubilisation dans le milieu plus lente que son homologue monoalkylé.

IV.2 Dosage acide-base :

Lorsque l'on disperse une silice modifiée par des siloxydithiocarbamates en solution aqueuse, on observe une augmentation du pH avec une valeur comprise entre 9,5 et 10,5. D'après Aspila et coll., les fonctions dithiocarbamate sont des bases moyennement faibles et possèdent un pKa de 3,4 qui varie selon la substitution de l'azote.⁴⁸ Donc la seule explication pour ces valeurs de pHs élevés, c'est qu'il y a un passage d'espèces basiques en solution et compte tenu de la faible basicité des fonctions greffées, une forte suspicion de la dégradation des matériaux a été émise.

Nous avons donc mis en place des dosages acides pour essayer de mieux comprendre et d'identifier les espèces.

IV.2.1 Comparaison du titrage acido-basique K60-NH₂ et K60-DTC I

Les titrages acides de ces deux silices modifiées K60-NH₂ et K60-DTC I ont été réalisés avec une solution d'HCl (10⁻²M) sous atmosphère inerte pour éviter la carbonatation.

La Figure 28 représente la courbe de titrage de la K60-DTC I comparée à celle d'une K60-NH₂. Les résultats sont présentés en fonction de la quantité d'HCl ajouté et non en fonction du volume.

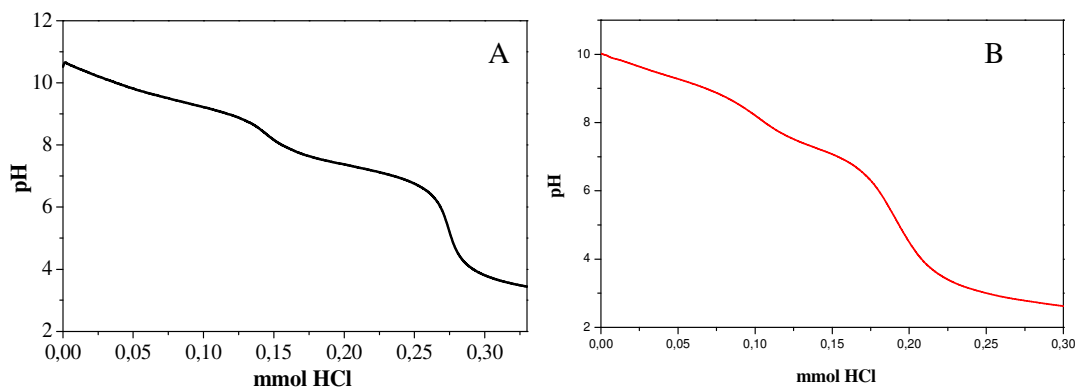


Figure 28 : Courbes de titrage acide-base de gels de silice greffés. A : par des groupements DTC I, B : par des groupements amines.

Conditions analytiques : 100 mg de matériau dispersés dans 40 mL d'eau ultra pure milliQ (3.10^{-3} M de greffons) sous agitation magnétique en réacteur fermé et sous argon. Titrage par une solution d'HCl 10^{-2} M, débit d'ajout : $0,03 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Deux sauts de pH ont été observés sur la K60-DTC I (figure 27.A). On s'attendait normalement à obtenir qu'un seul saut, correspondant à la protonation du dithiocarbamate (pK_a autour de 3). Or nous n'observons pas la courbe attendue. Les deux sauts correspondent à des valeurs de pK_a de 9,4 et de 7,3. Nous retrouvons ces caractéristiques dans le cas d'une silice aminée pour des taux de greffages similaires. Deux sauts avec des valeurs de pK_{a1} de 9 et pK_{a2} de 7,4. Les travaux de M Etienne ont montré que le titrage par une solution acide de ce matériau K60-NH₂ présente deux sauts de pH correspondant à des groupements aminés (-NH₂) et zwitterioniques (-NH₃⁺ et -SiO⁻), Figure 28(B).²⁰

La K60-DTC I posséderait alors des groupements amines. Des hypothèses sont alors posées sur une dégradation d'une partie des fonctions dithiocarbamate en amine. Soit une réaction entre les silanols (acides faibles) et les dithiocarbamates (bases faibles) en milieu confiné générant ainsi des espèces secondaires à caractère basique que sont les amines. Soit l'ajout de l'acide entraîne une dégradation rapide des dithiocarbamates en amines et disulfure de carbone.

Ces hypothèses répondraient ainsi au profil de courbe obtenu pour cette silice K60-DTC I relativement similaire à la courbe de titration d'une silice K60-NH₂.

IV.2.2 Titrage acido-basique d'un sel de dithiocarbamate :

Afin d'essayer d'expliquer ce comportement non attendu de ces fonctions dithiocarbamates greffées sur une silice. Nous avons réalisé le titrage du diéthylammonium de diéthylthiocarbamate solubilisé dans une eau ultra pure, par une solution d'HCl (10^{-2} M). D'après la littérature nous savons que la fonction dithiocarbamate est une base relativement

faible avec un pKa de 3,4.^{8, 48, 49} La Figure 29 illustre le titrage d'un sel de dithiocarbamate et plus exactement le diéthylammonium diéthylthiocarbamate.

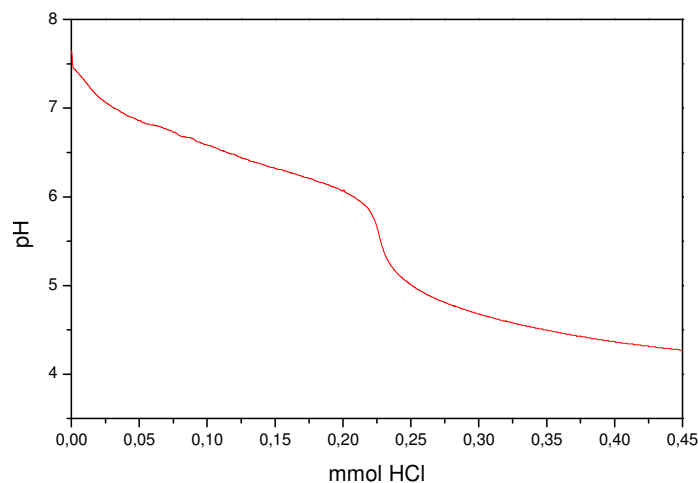
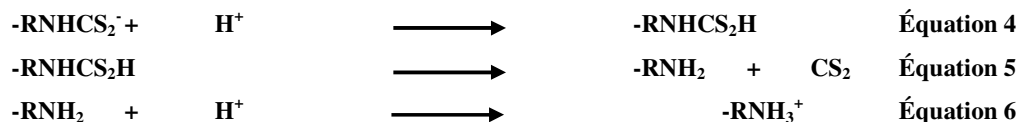


Figure 29 : Courbes de titrage acido-basique du diéthylammonium diéthylthiocarbamate
 Les conditions analytiques : 27mg d'ADDTC dispersés dans 40 mL d'eau ultrapure milliQ® ($3.10^{-3}M$) sous agitation magnétique en réacteur fermé et sous argon, titrés par une solution d'HCl $10^{-2}M$. vitesse d'ajout $0,03mL.min^{-1}$

On observe un seul saut de pH. 0,23 mmol d'HCl sont consommés ce qui correspond dans nos conditions d'analyses à deux protons engagés (quantités d'ADDTC solubilisée : 0,12 mmol). Un pKa de 6,5 est obtenu, alors que l'on s'attend à un pKa d'environ 3,3.

En milieu acide le dithiocarbamate ($-NHCS_2$) est protoné logiquement, puis la protonation entraîne l'acide dithiocarbamique correspondant, forme instable qui se dégrade en NH_2 et CS_2 puis l'amine est ensuite rapidement protonnée. Si les deux étapes se font avec des vitesses différentes on aurait du voir deux sauts de pH correspondant aux deux pKa et au total deux protons engagés. Or nous n'avons qu'un seul saut de pH ce qui signifie que ces réactions se font simultanément et on obtient un pKa correspondant à la demi somme des deux pKa. Le mécanisme proposé est le suivant et déjà avancé par certains auteurs :^{43, 50, 51.}



Ensuite, nous avons changé la vitesse de l'ajout du réactif titrant pour savoir s'il était possible de distinguer ces deux étapes de protonation, et dans quel sens la vitesse de l'ajout d'acide est-elle susceptible d'influencer le titrage du sel de diéthylthiocarbamate. La Figure 30 illustre les différentes courbes de titrage à $0,03$; $0,1$ et $5 mL.min^{-1}$

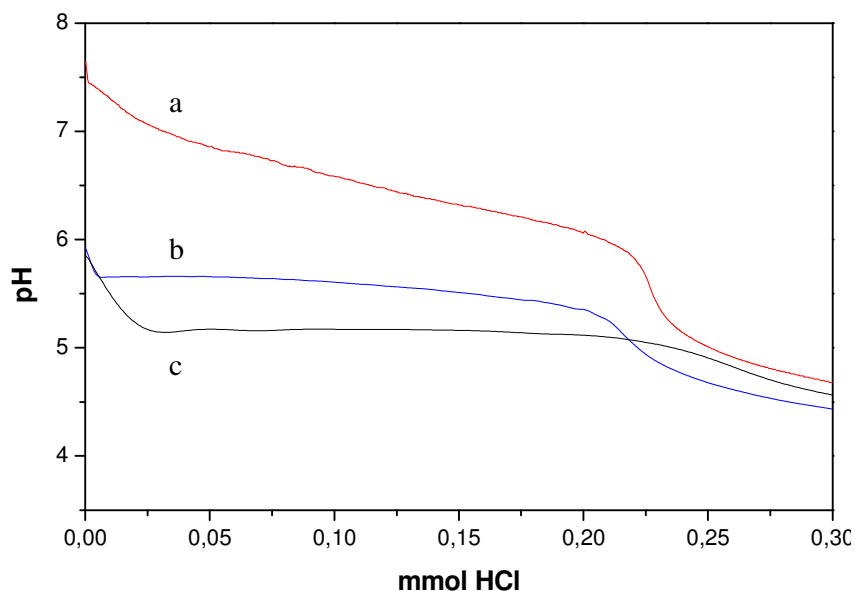


Figure 30 : Courbes de titrage acido-basique du diéthylammonium diéthylthiocarbamate à différentes vitesses d'ajout d'HCl. A : 0,03 ; B : 0,1 et C : 5 mL.min⁻¹
 Les conditions analytiques : 27 mg d'ADDTC dispersés dans 40 mL d'eau ultrapure milliQ® (3.10⁻³M) sous agitation magnétique en réacteur fermé et sous argon, titrée par une solution d'HCl 10⁻²M.

Quelque soit la vitesse d'addition d'HCl, le titrage de ce diéthylthiocarbamate requiert deux protons. Le volume équivalent est indépendant de la vitesse d'addition de l'acide, si ce n'est que le pH à mi-équivalence qui est d'autant plus bas que le titrage (la vitesse d'ajout de l'acide) est rapide.

Ceci peut s'expliquer par le caractère particulier du titrage qui implique en premier lieu la protonation d'une base assez faible (le dithiocarbamate), suivi de sa dégradation par une perte de CS₂, générant ainsi une amine correspondante (base plus forte) qui est titrée aussitôt.

Ces trois courbes permettent de mettre en évidence une réaction limitante (équation 5). En effet plus on ajoute de l'acide plus on favorise la protonation du dithiocarbamate et par conséquent plus l'on tend vers le pKa des dithiocarbamates. Et donc, la réaction de protonation des dithiocarbamates (équation 4) est plus rapide que la protonation de l'amine (équation 6). Inversement si on diminue la vitesse d'ajout de l'acide, la réaction de dégradation (équation 5) donnant l'amine correspondante est favorisée et la protonation de l'amine peut avoir lieu (équation 6).

IV.2.3 Titration du siloxydithiocarbamate de première génération (DTC I) :

Le siloxydithiocarbamate diffère d'un sel de dithiocarbamate par la présence de motifs silylés ($R-Si-(OEt)_3$). Est-ce que l'on aura une courbe de titrage similaire à une silice modifiée K60-DTC I (deux sauts de pH) ou bien aurons-nous une allure de courbe semblable à un sel de dithiocarbamate (1 saut de pH) ?

La Figure 31 illustre le titrage du siloxydithiocarbamate DTC I par une solution d'HCl ($10^{-2}M$). Les conditions sont identiques à la Figure 29.

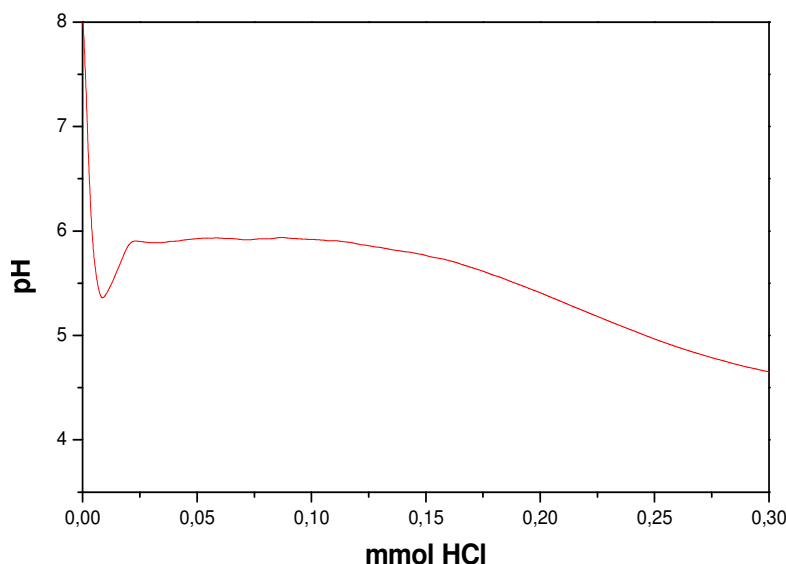


Figure 31 : Courbe de titrage acido-basique du précurseur siloxydithiocarbamate (DTC I).
Conditions analytiques : 37,1 mg de monomère dispersés dans 40 mL d'eau milliQ® ($3.10^{-3}M$) sous agitation magnétique en réacteur fermé sous argon. $[HCl]=10^{-2}M$, débit d'ajout de $0,03 mL.min^{-1}$.

Un seul saut de pH a été enregistré correspondant à 0,2 mmol d'HCl soit 1,7 proton consommé. Si on se base sur les équations précédemment présentées ceci ne correspond qu'à 85 % des greffons dosés.

On remarque un artefact qui s'expliquerait par une accumulation des protons dans le milieu en début de réaction de protonation.

Ce dosage permet de conclure que le siloxydithiocarbamate semble se comporter de la même façon qu'un sel de dithiocarbamate en solution et non comme la silice modifiée avec ses deux sauts de pH. Le mécanisme avancé repose sur les équations 4 à 6 et sur les résultats avancés en 1969 par Joris et coll.⁵⁰

IV.2.4 Discussions des résultats observés avec la K60-DTC I

Le titrage de ces fonctions dithiocarbamates greffés sur la silice montre deux sauts de pH. Or nous venons de constater que le dosage du dithiocarbamate comme celui du monomère de départ ne conduit qu'à un seul saut. La seule différence entre le monomère de départ DTC I et la silice modifiée K60-DTC I est la présence de particules de silice sur lesquelles des sites silanols libres sont présents au voisinage des greffons. Donc une contribution des sites silanols lors du titrage acido-basique pourrait être envisagée.

Pour permettre une discussion plus aisée nous rappelons la figure 27.B.

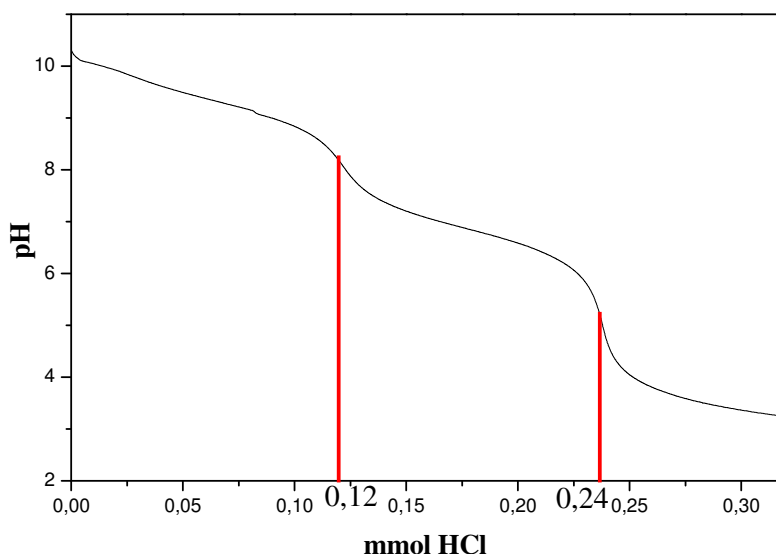


Figure 28 : Titrage acide d'une silice K60-DTC I (1,2 mmol/g de DTC I greffés)
 Conditions opératoires : 100 mg de silice dispersés dans une solution (40mL), [HCl]= 10^{-2} M ajouté avec un débit de $0.03 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le premier saut correspond à la consommation de 1,2 mmol d'HCl soit un proton consommé. Le pH de la 1/2 équivalence est à 9,5 ce qui correspond au pKa d'une amine. On peut avancer qu'à ce moment là des amines libres sont dosées.

D'où proviennent ces amines ?

Soit elles sont en solution (relargage de l'organosilane dithiocarbamate et décomposition en amine et disulfure de carbone), soit elles sont sur le support silicique et là encore intervient la dégradation de la fonction dithiocarbamate.

Elles peuvent provenir de la réaction entre une base faible (DTC I) et un acide faible (silanols résiduels) qui sont proches (dû au milieu confiné de la silice). La réaction est présentée sur la Figure 32.

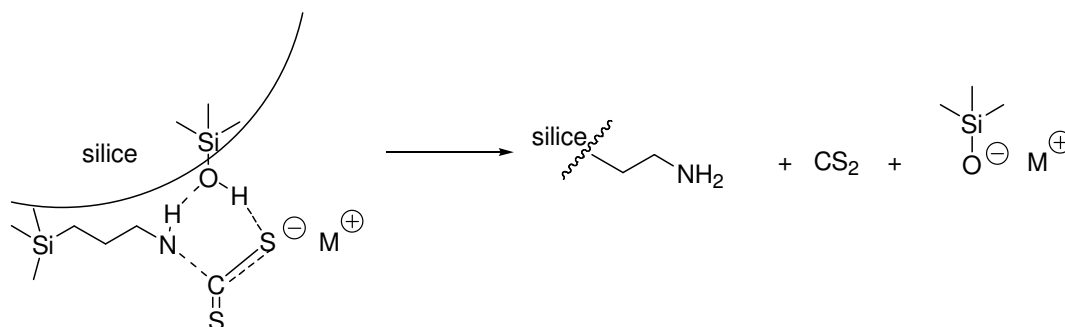


Figure 32 : Schéma de réaction possible entre les fonctions DTC I et les silanols libres donnant les amines correspondantes.

On obtient donc des amines (équation 7) susceptibles d'être protonées (équation 9) et dont un certain nombre de ces groupements peut être relargué en solution (équation 8). Ces amines libérées imposent le pH basique de la solution (Figure 33).

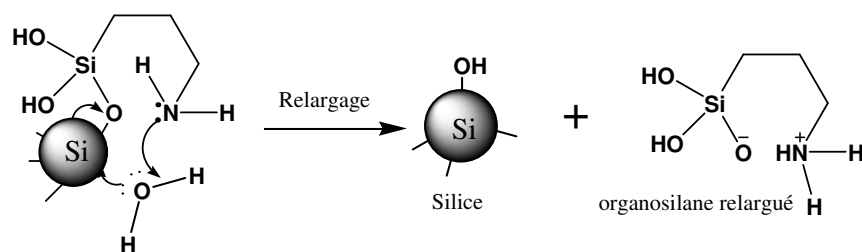


Figure 33 : Schéma de principe du relargage d'un organosilane aminé en solution.

Ensuite ces groupements aminés en solution sont protonés lors du titrage. (Équation 9)

Les équations suivantes résument les étapes possibles de protonation des amines libres (correspondant au premier saut de pH) :



La deuxième équivalence est à 0,24 mmol ce qui correspond à la consommation d'un autre proton. Soit au total deux protons consommés. Le pH de cette demi-équivalence est de 7,3. Deux choses peuvent alors se passer :

- Soit le dosage des fonctions dithiocarbamate encore présentes sur le solide (équation 10). Nous savons qu'il reste encore des quantités importantes de greffons sur la silice (cf dosage du soufre et du silicium où les quantités relarguées en solution étaient largement inférieures à celles présentes sur le solide). Néanmoins cette possibilité est peu probable car l'ajout à une vitesse lente d'une solution d'acide tend vers une dégradation totale de la fonction dithiocarbamate en solution (équation 11) et c'est alors l'amine correspondante qui est titrée.

- Soit la protonation du silanol (équation 12) en interaction avec l'amine (transfert de proton entre la base faible et l'acide faible) ce qui donne l'espèce $\text{SiO}^-\text{NH}_3^+$ (SiOH/SiO^- pKa 6,8.⁵²)



IV.3 Analyse de la silice K60-DTC I après passage en solution :

Après avoir étudié les espèces du silicium et du soufre présentes en solution et réalisé le titrage acide base de la K60-DTC I, nous nous sommes intéressés au solide après son passage en solution. Deux techniques spectroscopiques infrarouge à réflexion diffuse et XPS ont été privilégiées pour savoir si après un passage en solution aqueuse la K60-DTC I présente des signatures spectrales différentes.

IV.3.1 Analyse de spectroscopie infrarouge :

Des spectres IR de réflexion diffuse ont été réalisés sur une silice K60-DTC I avec différents temps de contact en solution (15 min, 30 min et 4h). Le protocole d'acquisition des spectres est identique à celui décrit chapitre V et la partie expérimentale de préparation (mise en solution et appareillage) est détaillée dans ce même chapitre. La Figure 34 illustre les spectres enregistrés et comparés à cette même silice avant son passage en solution.

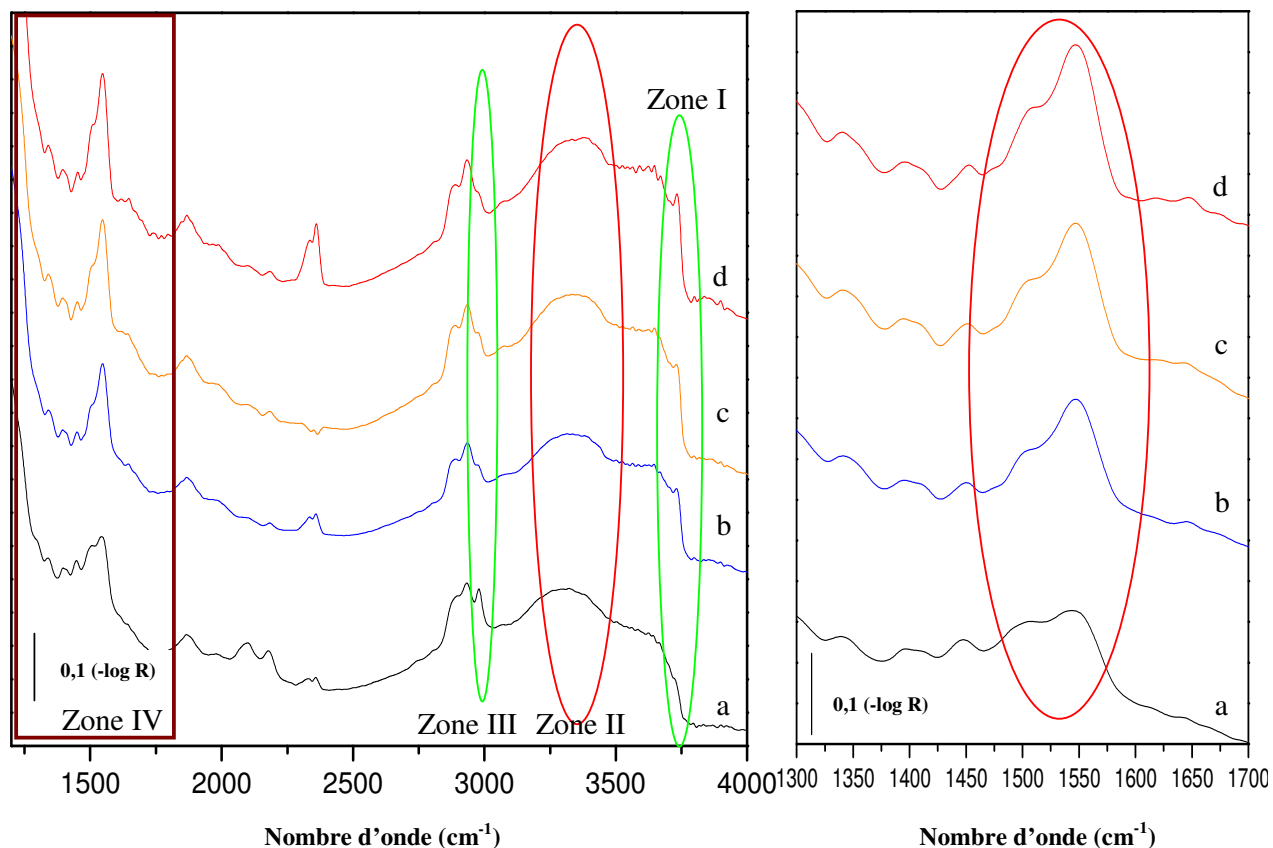


Figure 34 : Spectres FTIR obtenus pour une silice K60-DTC I a : avant passage en solution, b : après 15 min (b), 30min (c) et 4h en solution dans l'eau ultrapure Q (d). Zoom de la zone IV entre 1300 et 1700 cm^{-1} .

On retrouve les bandes caractéristiques qui attestent de la présence des greffons DTC I :

- Diminution de la bande à 3739 cm^{-1} (Zone I) sur le spectre (a), correspondant aux silanols libres (Si-OH).
- Les bandes vibrationnelles comprises entre 2800 et 3000 cm^{-1} sont caractéristiques des elongations -CH des groupements $-\text{CH}_2$ ($2935 - 2870 \text{ cm}^{-1}$) et des groupements $-\text{CH}_3$ ($2980 - 2885 \text{ cm}^{-1}$) (Zone III).
- Signal large entre 3100 et 3500 cm^{-1} correspond à l'elongation de la liaison -NH (zone II).

Après passage dans H_2O le signal des silanols libres à 3739 cm^{-1} apparaît. Plus le temps de contact en solution est important et plus son intensité augmente. Cette bande atteste de la formation de silanols libres sur le matériau. Ce qui peut être interprété par une libération de

greffons en solution.

Les bandes caractéristiques des $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ entre 2800 et 3000 cm^{-1} diminuent après le passage en solution du matériau. Cette perte de signal est plus conséquente pour les elongations νCH_3 . Ceci peut s'expliquer par l'hydrolyse des groupements éthoxy des greffons non condensés avec la surface de la silice. Cette diminution peut également être reliée au départ des greffons.

Dans la zone comprise entre 1300 et 1700 cm^{-1} , Les bandes caractéristiques des elongations νCN et des déformations angulaires δCNH sont présentes et se situent entre 1450 et 1550 cm^{-1} (zone IV) pour le spectre a. Après le passage dans l'eau, une diminution du signal des énergies d'absorptions correspondantes à la fonction dithiocarbamate de la νCN et δCNH entre 1470 et 1550 cm^{-1} est constatée sur les spectres b, c et d. Ces résultats sembleraient mettre en évidence la décomposition de certaines fonctions dithiocarbamates en amines. Sur ces mêmes spectres plus le temps de contact en solution est long, plus le signal à 1550 cm^{-1} augmente. Cette bande témoigne d'une contribution de fonction amine (cf spectre d'une $\text{K60-NH}_2+\text{CS}_2$, figure 11)

IV.3.2 Analyse de surface par spectroscopie XPS :

Nous avons pu constater par le dosage du silicium et du soufre en solution du relargage d'une partie des greffons dithiocarbamates. La spectroscopie infrarouge nous a permis de confirmer ce relargage de DTC I en solution par une augmentation des sites silanols libres sur le solide après passage dans l'eau. L'XPS permet d'apporter des informations sur la surface de la silice comme nous avons pu le voir précédemment lors de la caractérisation des solides. Ici nous nous focaliserons sur l'azote N 1s et le soufre S 2p pour attester de la présence ou non des greffons dithiocarbamates. Cette technique pourra-t-elle-nous confirmer le relargage du greffon et peut-elle nous apporter des informations complémentaires sur la présence d'amines à la surface du matériau après un passage en solution aqueuse ?

Dans le cas de l'azote nous savons que cet élément peut se décomposer en deux contributions protonées et non protonées, ce que nous ne pouvons pas distinguer par spectroscopie infrarouge. S'il y a présence d'amine comme suspectée en spectroscopie infrarouge. Ces deux contributions protonée et non protonée devraient être présentes et correspondent aux entités $-\text{NH}_3^+\text{SiO}^-$ et $-\text{NH}_2$.

Des spectres XPS d'une silice K60-DTC I avant le passage en solution et après sa dispersion

dans une solution aqueuse à deux temps différents ont été obtenus. Les spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions que précédemment (§ III.2.2) et le détail est présenté dans le chapitre V. La Figure 34 représente le spectre de la K60-DTC I avant passage en solution aqueuse, après mise en solution pendant 15 minutes et 2 heures.

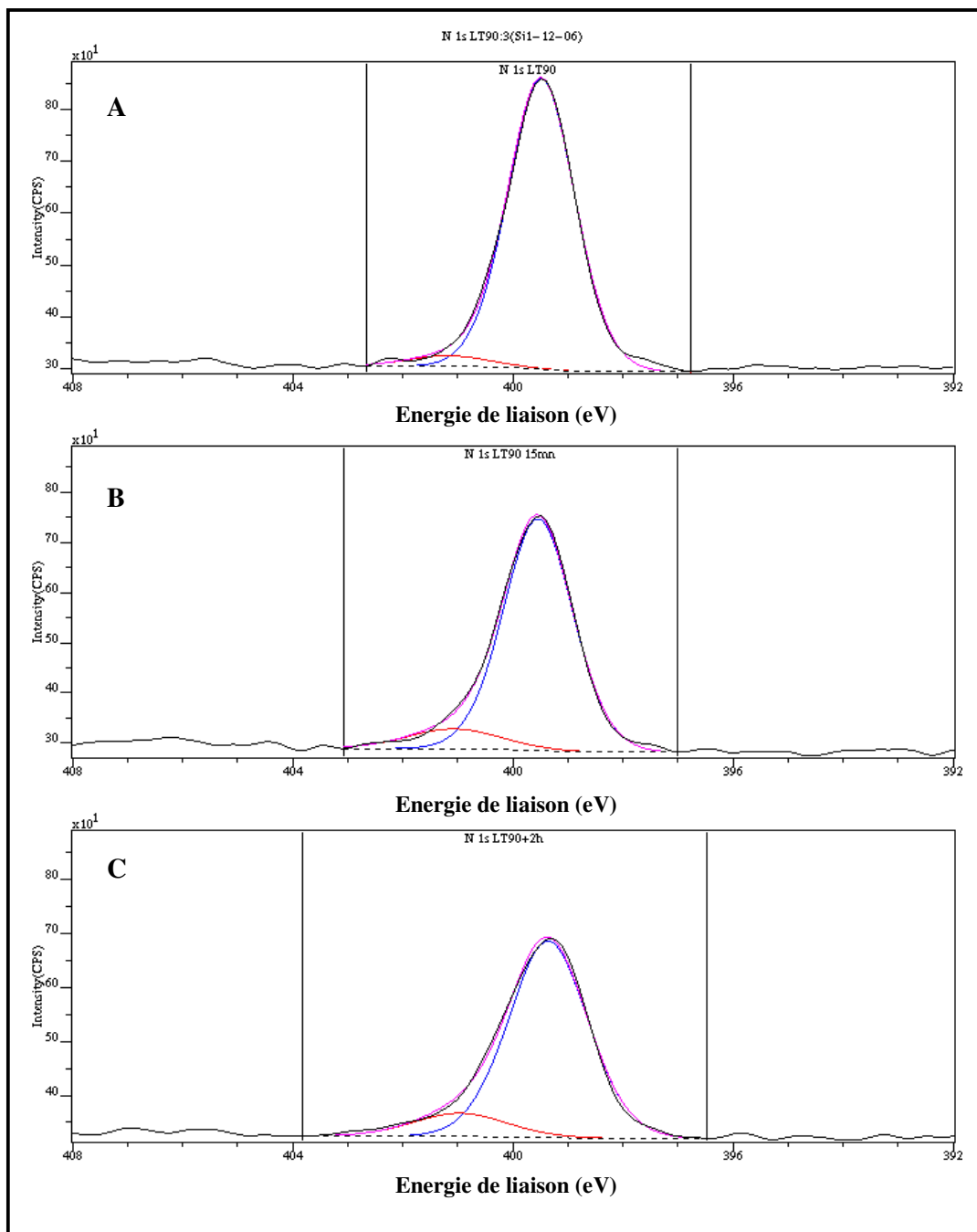


Figure 35: Spectres XPS N 1s et de leur décomposition. A : K60-DTC I avant passage en solution, B : après 15 min dans l'eau, C : après 2 heures en solution.

Les résultats ont permis de mettre en évidence une évolution du spectre de l'azote en solution. En effet, il a été constaté une diminution de l'intensité de la première composante de l'azote à 399,5 eV correspondant aux amines non protonées et une augmentation de la contribution de l'azote protonée à 401,3 eV. La mise en solution du matériau engendre une population d'amines protonées plus importante. Au plus le matériau reste en solution au plus cette population augmente. Ces amines protonées sont issues de l'interaction amine-silanol. Or nous avons vu précédemment que dans le cas d'une silice K60-DTC I cette composante des amines protonées n'est pas présente (§ III.2.2.2). Ces résultats confirment la présence d'amines sur le matériau après le passage en solution de la silice K60-DTC I. Une diminution de l'intensité totale du signal semble montrer une perte de greffon à la surface de la silice.

Nous avons également enregistré les spectres du soufre pour ce même matériau avant et après passage en solution. La Figure 35 représente les décompositions du soufre obtenues.

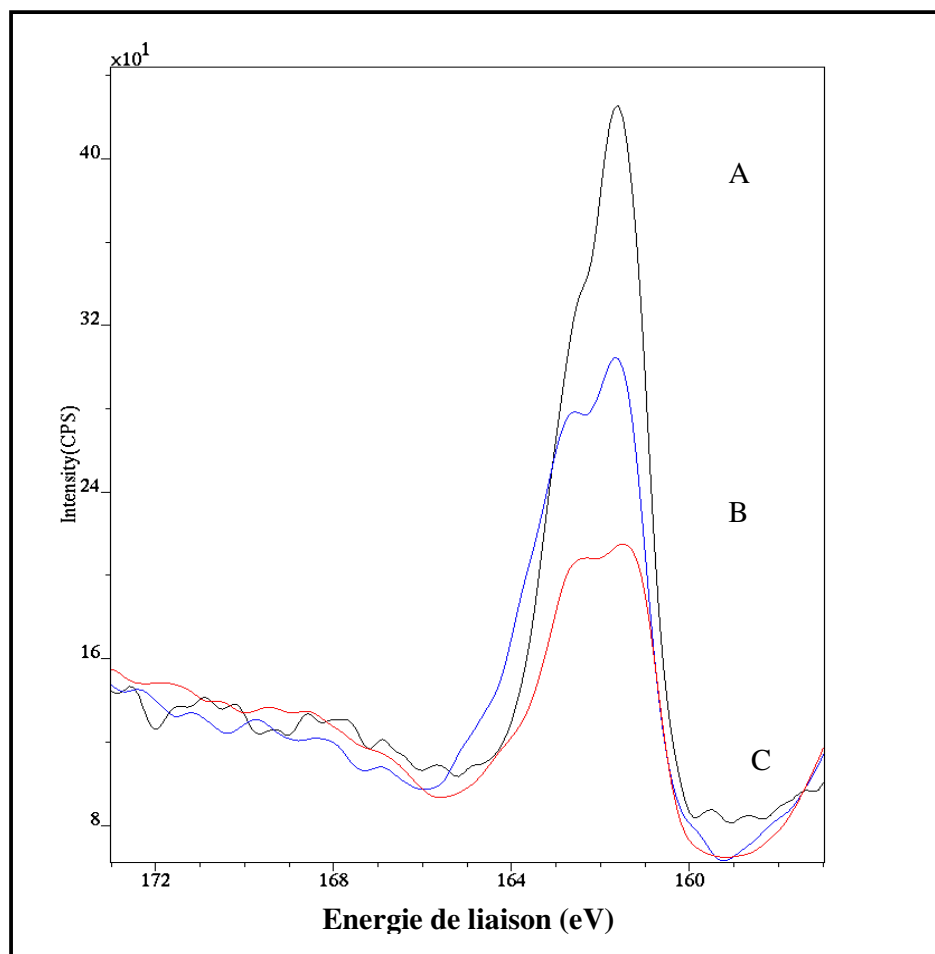


Figure 36 : Spectres S 2p XPS d'une silice dithiocarbamatée (K60-DTC I) avant passage en solution (A), après 15 min dans l'eau (B) et après deux heures en solution (C).

Après la mise en solution de la K60-DTC I, on observe une évolution des intensités du signal du soufre.

Après 2 heures de mise en solution de la K60-DTC I, les intensités correspondantes à $2p_{3/2}$ à 161,5 eV et $2p_{1/2}$ à 162,7 eV diminuent. On remarque également une légère apparition d'une nouvelle composante $2p_{3/2}$ située à environ 167,8 eV qui correspond la formation d'espèces plus oxydées (S^{VI}).

IV.4 Conclusion :

Dans cette partie nous avons étudié tout d'abord le comportement des silices K60-DTC I en solution. Le relargage du silicium et celui du soufre ont été suivis par ICP-AES. Des quantités de silicium sont libérées en solution soit 10 % des quantités initiales provenant du groupement DTC I au bout de 2 minutes et 35 % après 1 heure. Ces résultats ont permis de conclure à un relargage partiel des fonctions dithiocarbamate en solution. Plus le pH de la solution augmente et plus les quantités de silicium libérées sont importantes. Concernant les quantités de soufre en solution, les allures des courbes obtenues montrent une libération de soufre en solution (inférieure aux quantités qui sont sur le matériau), par conséquent ceci atteste le relargage d'une partie des greffons en solution.

La basicité des solutions lors de la dispersion du matériau K60-DTC I, nous a amenés à réaliser un titrage acido-basiques pour connaître les espèces présentes. Ces dosages nous ont permis d'une part d'attester de la présence d'amines (sur le matériau et en solution) produit de décomposition des fonctions dithiocarbamate. Ces amines sont rapidement protonées correspondant à premier saut de pH. D'autre part le deuxième saut de pH est attribuable au dosage des silanolates en interaction avec des amines protonées. Le dosage d'une K60-DTC I semble similaire à celui d'une silice K60-NH₂ où l'influence du milieu confiné et des silanols résiduels du support silicique intervient. Ce qui n'est pas le cas lors du dosage d'un alkyldithiocarbamate et d'un siloxydithiocarbamate où un seul saut de pH a été constaté.

Une dégradation de la fonction dithiocarbamate en amine et le relargage de groupements fonctionnels en solution ont été suspectés. Les spectroscopies infrarouge et XPS nous ont apporté des informations complémentaires. L'analyse infrarouge d'une silice K60-DTC I après son passage en solution montre un signal à 3749 cm⁻¹ correspondant aux élongations des silanols libres présents sur le matériau. Ce signal est d'autant plus important que le temps passé en solution est grand. Ce résultat atteste d'un relargage d'organosilanes en solution. Il

semble également qu'une partie des fonctions dithiocarbamates encore présente sur le matériau se décompose en amine. En effet un signal à 1550 cm^{-1} plus conséquent augmente en fonction du temps passé en solution. Cette bande serait attribuable aux amines résiduelles sur le matériau après un séjour en solution. Les spectres XPS obtenues pour les éléments azote et soufre attestent d'une perte d'organosilanes après le passage en solution. De plus le signal de l'azote montre que la composante des amines protonées augmente après le passage en solution ce qui laisse supposer la présence d'amines en interactions avec des silanols, ce qui n'est pas le cas pour une silice dithiocarbamate avant passage en solution. Ces résultats confirment donc la présence d'amine sur le matériau.

Ces techniques permettent néanmoins de constater la présence des fonctions dithiocarbamate sur le support silicique et ce même après de long temps en solution (2h ou 4h).

Même si une partie des greffons DTC I est relarguée et /ou dégradée en amine, il semble que pour l'application recherchée à savoir des temps courts de contact en solution, les quantités présentes sur le matériau soient suffisantes pour la séquestration d'espèces métalliques. C'est ce que nous essayerons d'examiner dans le chapitre IV.

-
- ¹ D.E. Leyden, G.H. Luttrell, **Preconcentration of trace of metals using chelating groups immobilized via silylation**, *Anal. Chem.*, **1975**, 47(9), 1612.
- ² J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, **Immobilized dithiocarbamate groups on silica: chemisorption of some cations from ethanolic solution**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1994**, 87, 33.
- ³ M. E. Mahmoud, **Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives**, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 398, 297.
- ⁴ K.A. Venkatesan. G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, **Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface**. *Colloids and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, 180(3), 277.
- ⁵ K.A. Venkatesan. G. Srinivasan, P.R. Vasudeva Rao, **Removal of complexed mercury by dithiocarbamate grafted on mesoporous silica**, *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2003**, 256(2), 213.
- ⁶ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, **Characterization of surface modification, thermal stability, and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized dithiocarbamate derivatives**, *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, **2004**, 27(11), 1711.
- ⁷ Zs. Horvath, R.M. Barnes, **Characterization of functional group complexation of a poly(dithiocarbamate) chelating resin**, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 725.
- ⁸ C.F. Yeh, S.D Chyueh, W. S. Chen, J.D. Fang, C. Y. Liu, **Application of dithiocarbamate resin-metal complexes as stationary phases in gas chromatography**, *J. of Chromatography*, **1993**, 630, 275.
- ⁹ H. Emteborg, D.C. Baxter, M. Sharp, W. Frech, **Evaluation, mechanism and application of solid_phase extraction using a dithiocarbamates resin for the sampling and determination of mercury species in humic-rich natural waters**, *Analyst*, **1995**, 120, 69.
- ¹⁰ A.W. Trochimczuk, B.N. Kolarz, **Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanylthiourea and dithiocarbamate groups**, *European Polymer Journal*, **2000**, 36, 2359.

-
- ¹¹ A. Denizli, K. Kesenci, Y. Arica, E. Piskin, **Dithiocarbamate-incorporated monosize polystyrene microspheres for selective removal selective removal of mercury ions**, *Reactive & Functional Polymers*, **2000**, 44, 235.
- ¹² P.K. Roy, A.S. Rawat, P.K. Rai, **Synthesis, Characterisation and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions**, *Talanta*, **2003**, 59, 239.
- ¹³ A. McClain, Y.L. Hsieh, **Synthesis of polystyrene-supported dithiocarbamates and their complexation with metal ions**, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 218.
- ¹⁴ S. Tiwari, A. Bajpai, **Metal ion extraction by dithiocarbamate function supported on polyacrylamide**, *React. & Funct. Polym.*, **2005**, 64, 47.
- ¹⁵ R. Say, E. Birlik, A. Denizli, A. Ersoz, **Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/ organosmectite composites**, *Appl. Clay Sci.*, **2006**, 31, 298.
- ¹⁶ J.F. Dingman, K.M. Gloss, E.A. Milano, S. Siggia, **Concentration of heavy metals by complexation on dithiocarbamate**, *Anal. Chem.*, **1974**, 46(6), 774.
- ¹⁷ S. Goubert-Renaudin, Synthèse, **Caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame**, Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I, **2007**.
- ¹⁸ B.V. Zhmud, J. Sonnefeld, **Aminopolysiloxane gels : production and properties**, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1996**, 195, 16.
- ¹⁹ M. Gimpel, K. Unger, **Hydrolytically stable chemically bonded silica supports with metal complexating ligands : synthesis, characterization and use in high-performance ligand-exchange chromatography (HPLEC)**, *Chromatographia*, **1982**, 16, 117.
- ²⁰ M. Etienne, **Approche analytique et électrochimique du comportement en solution de silices mésoporeuses organiquement modifiées**, Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I, **2001**.
- ²¹ S. Goubert-Renaudin, R. Schneider, A. Walcarius, **Synthesis of new dithiocarbamate-based organosilanes for grafting on silica**, *Tetrahedron Letters*, **2007**, 48, 2113
- ²² E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, **Chapter 4 : Quantification of silanol**

number, in **Characterization and chemical modification of the silica surface**, ed E.S.B.V., Amsterdam, **1995**, 79.

²³ S.J. Gregg, K.S.W. Sing, **Adsorption, Surface Area and Porosity**, 2nd Ed. Academic press, London UK 1982, 113.

²⁴ D.J. Halls, **The properties of dithiocarbamates**, *Mikrochimica Acta*, **1969**, 1, 62.

²⁵ R. Mattes, L. Zhengyan, M. Thunemann, H. Schnöckel, **Molecular structure, vibrational spectra and normal coordinate analysis of S-methyl dithiocarbamate**, *J. Molecular Structure*, **1983**, 99, 119.

²⁶ Y. Yang, B. Zuo, J. Li, G. Chen, **Studies on the stability of four-membered ring chelates. Part V. The stability of dialkylé dithiocarbamate chelates**, *Spectrochim. Acta Part A*, **1996**, 52A(14), 1915.

²⁷ E. T. G. Cavalheiro, M. Ionashiro, G. Marino, S.T. Breviglieri, G. O. Chierice, **Correlation between I.R. spectra and thermal decomposition of cobalt (II), nickel (II), copper(II) and mercury (II) complexes with piperidinedithiocarbamate and pyrrolidinedithiocarbamate**, *Transition metal Chemistry*, **2000**, 25, 69.

²⁸ V. Alverdi, L. Giovagnini, C. Marzano, R. Seraglia, F. Bettio, S. Sitran, R. Graziani, D. Fregona, **Characterization studies and cytotoxicity assays of Pt(II) and Pd(II) dithiocarbamate complexes by means of FT-IR, NMR spectroscopy and mass spectroscopy**, *J. of Inorg. Biochem.*, **2004**, 98, 1117.

²⁹ A. Goelcue, **Transition metal complexes of propanolol dithiocarbamate : synthesis, characterization, analytical properties and biological activity**, *Transition metal Chemistry*, **2006**, 31(3), 405.

³⁰ Bibliothèque informatique de Sigma-Aldrich, INRS

³¹ S. Singhal, A.N. Garg, K. Chandra, **Thermal decomposition of transition metal dithiocarbamates**, *J. of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2004**, 78, 941.

³² A. Labrosse, **Synthèse et caractérisation de silices pures et organiquement modifiées. Propriétés complexantes en milieux aqueux**, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, **1998**.

³³ N.B Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, **Introduction to Infrared and Raman**

spectroscopy, 3rd edition,

³⁴ E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, **Chapter 8:**, ed E.S.B.V., Amsterdam, **1995**,

³⁵ G. Polzonetti, C. Preti, G. Tosi, **X-ray photoelectron spectroscopy of some cobalt(II) dithiocarbamates**, *Polyhedron*, **1986**, 5(12), 1969.

³⁶ R. Payne, R.J. Magee, **Chemical shifts in transition metal dithiocarbamates from infrared and x-ray photoelectron spectroscopies**, *Chemical Physics Letters*, **1982**, 93(1), 103.

³⁷ K. M. R. Kallury, U. J. Krull, M. Thompson, **X-ray photoelectron spectroscopy of silica surfaces treated with polyfunctional silanes**, *Anal Chem.*, **1988**, 60(2), 169.

³⁸ E. Metwalli, D. Haines, O. Becker, S. Conzone, C. G. Pantano, **Surface characterizations of mono-, di- and tri-aminosilane treated glass substrates**, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 298, 825.

³⁹ C. Perruchot, M.M. Chehimi, M. Delamar, F. Fievet, **Use of aminosilane coupling agent in the synthesis of conducting, hybrid polypyrrole-silica gel particles**, *Surface and interface analysis*, **1998**, 26(9), 689.

⁴⁰ C. Perruchot, M.M. Chehimi, D. Mordenti, M. Briand, M. Delamar, **The role of a silane coupling agent in synthesis of hybrid polypyrrole-silica gel conducting particles**, *J. of Mater. Chem.*, **1998**, 8(10), 2185.

⁴¹ P. Morf, F. Raimondi, H.G. Nothofer, B. Schnyder, A. Yasuda, J.M. Wessels, T.A. Jung, **Dithiocarbamates : functional and versatile linkers for the formation of self assembled monolayers**, *Langmuir*, **2006**, 22(2), 658.

⁴² R.K. Iler, **The Chemistry of silica**, Wiley-Interscience Publication, New York, **1979**

⁴³ S.J. Joris, K.I. Aspila, C.L. Chakrabarti, **Decomposition of monoalkyl dithiocarbamates**, *Anal. Chem.*, **1970**, 42(6), 647.

⁴⁴ R. R. Scharfe, V. S. Sastri, C. L. Chakrabarti, **Stability of metal dithiocarbamate complexes**, *Anal. Chem.*, **1973**, 45(2), 413.

⁴⁵ E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de S. Sierra, J. D. Franco, A. Schutz, **Mechanisms of acid decomposition of dithiocarbamates. 1. Alkyldithiocarbamates**, *Journal of Organic*

Chemistry, **1998**, 63, 1598.

⁴⁶ E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de Sierra, Mechanisms of acid decomposition of dithiocarbamates. 2. Efficiency of the intramolecular general acid catalysis, **Mechanisms of Acid Decomposition of Dithiocarbamates. 2. Efficiency of the Intramolecular General Acid Catalysis**, *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, 1807.

⁴⁷ J. I. Garcia, E. Humeres, **Mechanisms of Acid Decomposition of Dithiocarbamates. 4. Theoretical Calculations on the Water-Catalyzed Reaction**, *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 2755.

⁴⁸ K.I. Aspila, C.L. Chakrabarti, V.S. Sastri, **Substituent effects on acid dissociation constants of N,N-substituted dithiocarbamic acids** *Anal. Chem.*, **1973**, 45, 363.

⁴⁹ G.D. Thorn, R.A. Ludwig, **The dithiocarbamates and related compounds**, Elsevier, Amsterdam, **1962**.

⁵⁰ S.J. Joris, K.I. Aspila, C.L. Chakrabarti, **Monobasic or dibasic character of dithiocarbamic acids**, *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 1441.

⁵¹ K.I. Aspila, S.J. Joris, C.L. Chakrabarti, **Determination of the acid dissociation constant for diethyldithiocarbamic acid. Primary and secondary salt effects in the decomposition of diethyldithiocarbamic acid**, *The Journal of Physical Chemistry*, **1970**, 74(20), 3625.

⁵² P. Schindler, H.R. Kamber, **Acidity of silanols groups**, *Helv. Chim. Acta.*, **1968**, 51, 1781.

Chapitre IV

**Etude de l'accumulation
d'espèces métalliques du
cobalt(II) et du nickel(II) en
modes statique et dynamique**

CHAPITRE IV :

Etude de l'accumulation d'espèces métalliques cobalt et nickel en modes statique et dynamique.

I Introduction :

Les dithiocarbamates ($-NCS_2^-$) complexent diverses espèces métalliques telles que le mercure, le cuivre, le cobalt et le nickel.^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8} En solution, ils sont, par exemple, utilisés comme agent d'extraction et/ou de préconcentration dans les domaines de l'analyse chromatographique et spectroscopique (ICP-AES ou ICP-MS)^{2, 3, 4, 5, 6, 7, 8} Afin de s'affranchir des étapes d'extraction liquide-liquide et de la manipulation des solvants, ces dithiocarbamates peuvent être immobilisés sur différents supports tels que les polymères,^{9, 10, 11, 12, 13} les résines^{14, 15, 16, 17, 18} ou les silices^{19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26} par imprégnation ou greffage. Sous cette forme, ils permettent un enrichissement des métaux plus aisé avant leur analyse.

Dans notre cas, nous avons choisi la silice comme support et sa fonctionnalisation par deux nouveaux précurseurs silylés développés au laboratoire. Maintenant que nous connaissons mieux le comportement de ces matériaux en solution, nous pouvons étudier le piégeage du Co^{II} et le Ni^{II} à partir de solutions diluées.

Dans une première partie, nous avons évalué cette aptitude de piégeage en mode statique (particules en suspension). L'objectif était de savoir si ces adsorbants sont susceptibles d'accumuler tous les ions Co^{II} et Ni^{II} présents dans les échantillons. L'effet des différents paramètres expérimentaux sur les processus de fixation (pH, concentration des espèces métalliques) a été étudié et nous avons suivi la cinétique de cette fixation. Nous avons comparé les performances de ces nouveaux adsorbants avec d'autres matériaux synthétisés et commercialisés.

L'étude concernant les concentrations de Co^{II} et Ni^{II} extrêmement faibles a posé le problème de la quantification avec les appareils classiquement utilisés, les quantités d'espèces métalliques restant trop petites dans les solutions en équilibre avec le solide. Nous avons du avoir recours à la désorption des espèces métalliques préalablement piégées par nos supports pour en déterminer les quantités séquestrées. Diverses solutions de désorption ont été testées dans le but d'obtenir le relargage de la totalité du Co^{II} et du Ni^{II} préalablement piégés.

Pour l'application recherchée, une cartouche sera remplie avec la silice modifiée, cartouche au travers de laquelle devra percoler le liquide. Il est donc nécessaire de savoir si les résultats de l'étude en mode statique sont transposables au mode dynamique. L'étude en solution a été menée principalement sur des échantillons synthétiques de Co^{II} et Ni^{II} . Les résultats obtenus seront-ils aussi transposables pour une matrice urinaire ? C'est ce que nous proposons d'examiner dans la seconde partie de ce chapitre.

II Accumulation de Co^{II} et Ni^{II} en mode « statique »

Les nouveaux gels de silices dithiocarbamatés obtenus par greffage mono-étape seront étudiés comme support d'adsorption de Co^{II} et Ni^{II} en mode statique, ce que l'on appelle aussi « réacteur fermé ». Ce mode consiste à mettre en contact le solide avec une solution contenant les espèces d'intérêt pendant un temps défini. L'analyse de la solution d'équilibre est réalisée après filtration. Toutes les fixations des ions métalliques réalisées seront notées comme une « adsorption » sur le support. Cette adsorption est un phénomène de complexation entre les analytes et les sites de complexation du matériau utilisé.

Dans un premier temps, le nickel est choisi comme élément test d'accumulation sur les supports puis, dans une seconde phase, les travaux sont élargis au mélange des deux espèces métalliques qui nous intéressent Co^{II} et Ni^{II}. L'influence du pH sur la séquestration de ces éléments métalliques, la variation des concentrations de ces ions, ainsi que la vitesse des processus de fixation sont étudiées. Le pouvoir de complexation de ces adsorbants est comparé à ceux de matériaux préalablement synthétisés ou commerciaux. Enfin, après avoir choisi le meilleur support d'adsorption, nous regarderons sa possible aptitude à séquestrer d'autres espèces métalliques.

II.1 Essais avec les ions nickel :

II.1.1 Mode opératoire :

Pour mener les expériences en réacteur fermé, nous nous sommes placés dans un contexte particulier où les quantités de Co^{II} et Ni^{II} sont en large défaut par rapport au nombre de fonctions dithiocarbamates présentes. Le protocole utilisé reposant sur la mise en solution d'une quantité d'adsorbant connue dans une solution diluée est précisément décrit dans le chapitre V (masse d'adsorbant, volume des solutions et concentrations des espèces métalliques). On gardera toujours le même rapport masse de silice modifiée /volume de solution (noté R solide/solution) égal à 2,5g.L⁻¹.

L'adsorption des ions métalliques est étudiée dans une gamme de pH 4 - 8,5 (valeurs de pH rencontrées pour les urines humaines). Pour éviter toute variation de pH lors de l'introduction du solide, les solutions aqueuses sont préparées à partir d'une solution tampon acétate d'ammonium (CH₃CO₂NH₄) / acide acétique (CH₃CO₂H). Après un temps donné de contact, le mélange réactionnel est filtré. Le filtrat (la solution d'équilibre) est analysé par CLHP en

phase inverse en présence de PAN et en utilisant la technique de commutation de colonne. Puis, de la différence avec la quantité d'ions introduite initialement, on en déduira les quantités d'ions métalliques fixées sur le solide. Les résultats sont exprimés en % d'adsorption (équation 1).

$$\frac{[\text{Concentration initiale} - \text{Concentration résiduelles}]}{\text{Concentration initiale}} \times 100 \quad \text{Équation 1}$$

II.1.2 Les différents supports :

Quatre types de gels de silice amorphe modifiés ont été testés :

- Un gel de silice greffé par des fonctions monoaminées, noté K60-NH₂
- Un gel de silice greffé par des fonctions dithiocarbamate obtenu en deux étapes, noté K60-NH₂+CS₂.
- Un gel de silice greffé par des fonctions dithiocarbamate obtenu en une étape avec le précurseur dit de première génération (DTC I), noté K60-DTC I
- Un gel de silice greffé par des fonctions dithiocarbamate obtenu en une étape avec le précurseur dit de deuxième génération (DTC II), noté K60-DTC II

II.1.3 Fixation du nickel :

L'étude de la fixation du nickel a été réalisée à partir d'une solution à 10⁻⁵M (pH de 6,1) et l'analyse est réalisée après 2 heures de contact silice-solution. Les résultats exprimés en pourcentage d'adsorption pour les quatre adsorbants considérés sont représentés sur la Figure 1.

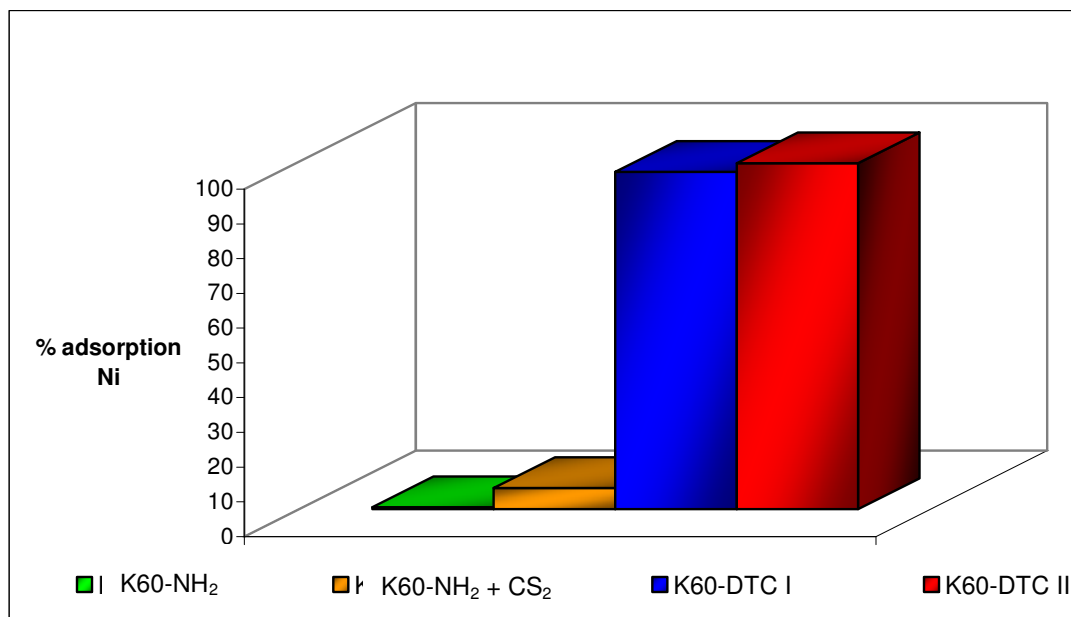


Figure 1 : Aptitude de fixation du Ni^{II} par les supports K60-NH₂, K60-NH₂+CS₂, K60-DTC I et K60-DTC II

Conditions opératoires : 25mg de matériau dans 10mL de solution de Ni^{II} à 10⁻⁵M à pH 6,1
temps d'agitation : 2h (agitation magnétique)

Au vue des résultats, ces adsorbants peuvent être classés en deux groupes :

➤ Un groupe peu performant pour la séquestration de Ni^{II} : la silice dithiocarbamate obtenue en deux étapes (K60-NH₂+CS₂) séquestre seulement 6,0 ± 0,5 % de Ni^{II}. La silice aminée (K60-NH₂) quant à elle adsorbe moins de 1,0 ± 0,5 % dans ces mêmes conditions.

➤ Par contre, les gels de silices greffés avec les siloxydithiocarbamates ont une grande aptitude à séquestrer le nickel : plus de 97 ± 0,5 % du nickel sont séquestrés sur le support K60-DTC I et 99 ± 0,5 % en utilisant la K60-DTC II. Il semblerait que l'efficacité de la fixation des métaux soit légèrement supérieure sur le matériau K60-DTC II.

Les faibles pourcentages de séquestration obtenus avec la silice dithiocarbamate obtenue en deux étapes (K60-NH₂ + CS₂) peuvent s'expliquer par la présence d'amines résiduelles (faible de taux de conversion). Ces résultats sont corrélés aux très faibles quantités séquestrées sur la silice K60-NH₂. À pH 6, les fonctions amine sont sous forme protonées (-NH₃⁺), car les pKa de l'amine varient entre 9,2 et 10,8 selon la substitution de l'azote.¹⁵ Cette protonation explique donc la faible aptitude des fonctions amines à séquestrer Ni^{II} à cette valeur de pH.

Les matériaux K60-DTC I et K60-DTC II sont prometteurs et nous ont amenés à les étudier pour l'accumulation simultanée du Ni^{II} et du Co^{II}.

II.2 Accumulation de deux espèces métalliques Co^{II} et Ni^{II} sur K60-DTC I et K60-DTC II :

Des essais comparatifs sont réalisés sur les deux types de supports K60-DTC I et K60-DTC II (cf. Figure 1) avec un mélange des deux espèces métalliques Co^{II} et Ni^{II} à une concentration équimolaire. Les résultats ont été regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Quantités de Ni^{II} et Co^{II} adsorbées (exprimées en %) sur K60-DTC I et K60-DTC II à pH 6,1 (n=5).

Conditions analytiques utilisées : 25 mg de matériau dispersés dans 10mL de solution tamponnée et contenant 10⁻⁵M de Ni^{II} et Co^{II}. Temps de contact : 2h sous agitation magnétique.

| Matériaux | % d'adsorption | |
|-------------------|--------------------|-------------------|
| | Cobalt | Nickel |
| K60-DTC I | 99,5 ± 0,5 | 98,0 ± 0,5 |
| K60-DTC II | 100,0 ± 0,5 | 99,0 ± 0,5 |

Une accumulation quasi-totale voire totale du Co^{II} et Ni^{II} sur les deux matériaux dithiocarbamatés a été observée. Ces données confirment les essais réalisés avec une seule espèce métallique.

II.2.1 Influence du pH

Nous avons voulu étudier l'influence du pH sur la séquestration du Co^{II} et du Ni^{II} sur les deux matériaux K60-DTC I et K60-DTC II.

Dans un premier temps nous avons réalisé l'accumulation de ces espèces à pH non contrôlé. Dans ces conditions, les valeurs de pH sont comprises entre 9,5 et 10,5. Ces valeurs de pH élevées s'expliquent par la dégradation de la fonction dithiocarbamate et le relargage d'amine en solution (cf. Chapitre III).

A de telles valeurs de pH, il peut y avoir compétition entre la complexation des ions métalliques par les groupements dithiocarbamates et la précipitation de ces espèces sous forme d'hydroxydes. Dans nos conditions, avec des concentrations en ions métalliques de l'ordre de 10⁻⁵M, le pH de début de précipitation est d'environ 9 pour ces deux espèces (Ks Co(OH)₂ et Ks Ni(OH)₂ respectivement de 1,3x10⁻¹⁵ et 6x10⁻¹⁶).

Pour éviter tout problème dû à la précipitation et pour pouvoir travailler dans une plus large gamme de pH nous avons choisi un tampon pour obtenir une gamme de pH appropriée.

Rappelons que l'application visée, c'est un milieu urinaire dont la gamme de pH est comprise entre 4 et 8. Nos matériaux seront-ils capables de séquestrer quantitativement les analytes d'intérêt dans cette gamme de pH ? Les expériences sont menées sur les adsorbants K60-DTC I et K60-DTC II et leurs résultats sont comparés à ceux obtenus avec une silice K60-NH₂

Le protocole opératoire est identique aux essais précédents (cf. chapitre V). Le pH est contrôlé avant et après l'introduction du solide. Pour chaque pH et pour les trois solides, les quantités fixées sont rassemblées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Quantités de Ni^{II} et de Co^{II} adsorbées (exprimées en % d'adsorption) en fonction du pH sur les trois matériaux K60-DTC I, K60-DTC II et K60-NH₂.

Conditions analytiques utilisées : 25 mg de matériau dispersés dans 10mL de solution tamponnée et contenant 600 µg.L⁻¹ de Ni^{II} et Co^{II} (soit 10µM). Temps de contact : 2h sous agitation magnétique.

| pH de la solution initiale de Co ^{II} et Ni ^{II} | % Adsorption ≤ 0,5 | | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|------------------|------------------|-----------------------------|------------------|------------------|
| | K60-DTC I | | | K60-DTC II | | | K60-NH ₂ | | |
| | pH après ajout de la silice | Ni ^{II} | Co ^{II} | pH après ajout de la silice | Ni ^{II} | Co ^{II} | pH après ajout de la silice | Ni ^{II} | Co ^{II} |
| 4,0 | 4,0 | 96 | 99 | 4,0 | 99 | 100 | 4,0 | 0 | 0 |
| 5,0 | 5,1 | 97 | 97 | 5,1 | 99 | 100 | 5,1 | 0 | 0 |
| 6,0 | 6,2 | 95 | 98 | 6,4 | 99 | 99 | 6,1 | 0,5 | 0 |
| 7,0 | 7,2 | 96 | 98 | 7,4 | 100 | 100 | 7,2 | 0,5 | 1 |
| 8,0 | 7,9 | 95 | 97 | 7,7 | 100 | 100 | 7,9 | 9 | 11 |
| pH non tamponné : 6,9 | 10,2 | 96 | 98 | 10,1 | 99 | 100 | 10,8 | 34 | 38 |

Nous observons une adsorption quasi-totale sur les gels de silice K60 greffés par des dithiocarbamates de génération I et II aux différents pH. Les quantités adsorbées sont supérieures à 95 % pour la K60-DTC I et supérieures à 99 % pour la K60-DTC II.

Le support aminé ne séquestre pas ces espèces métalliques pour ces mêmes valeurs de pH. Seule une faible adsorption pour les valeurs de pH supérieures ou égales à 8 est observée.

Pour l'analyse réalisée à pH 10,2 (pH imposé par le matériau en solution), nous avons observé une coloration du matériau et une disparition de 30 à 38 % des espèces métalliques Co^{II} et Ni^{II} en solution dans le cas d'une silice aminée. Cette disparition est supérieure à 96 % pour les

silices fonctionnalisées par des dithiocarbamates. Les valeurs numériques doivent être cependant prises avec précaution puisqu'il y a aussi eu formation d'hydroxydes métalliques.

Les résultats semblent une fixation légèrement supérieure avec le support greffé par les siloxydithiocarbamates de deuxième génération (DTC II) avec plus de 99 et 100 % d'adsorption du Ni^{II} et Co^{II} respectivement, par rapport au support K60-DTC I.

Nous avons voulu tester l'effet de la force ionique. Pour cela nous avons décidé de travailler avec deux concentrations de tampon (10⁻¹M et 10⁻²M). Après expérimentation, Les quantités fixées respectivement pour les trois matériaux et pour les différents pH sont identiques. Il ne semble pas y avoir d'influence de la force ionique sur la séquestration des ions Co^{II} et Ni^{II} dans la gamme de force ionique étudiée.

II.2.2 Test en milieu urine artificielle :

Pour vérifier que ce système (K60-DTC II) est adaptable à l'application visée et en se rapprochant au mieux des conditions urinaires, nous avons réalisé une étude similaire d'adsorption dans une solution artificielle d'urine.

L'urine artificielle est une solution très chargée en espèce ionique. Une concentration de 600 µg.L⁻¹ ou de 60 µg .L⁻¹ de chaque élément Co^{II} et Ni^{II} y a été ajoutée. La préparation de cette solution d'urine artificielle s'appuie sur l'article de Wielders et coll. ²⁷ et elle est présentée en détail dans le chapitre V. Le pH de cette solution est de 6,5. Les autres conditions opératoires (temps et mode d'agitation, le rapport R solide/solution) sont identiques à celles des tests précédents. Le Tableau 3 rassemble les quantités de Co^{II} et Ni^{II} adsorbées sur la K60-DTC II.

Tableau 3 : Quantités de Ni^{II} et de Co^{II} adsorbées (en % d'adsorption) sur une K60-DTC II dans une urine artificielle.

Conditions analytiques utilisées : 50 mg de matériau dispersés dans 20 mL d'une solution d'urine synthétique et contenant du Ni^{II} et Co^{II}

| concentration | pH mesuré avant / après ajout du solide | Adsorption en % ≤ 0,5 | |
|------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------|-------|
| | | Ni | Co |
| 600 µg.L ⁻¹ | 6,4 / 6,5 | 99,0 | 100,0 |
| 60 µg.L ⁻¹ | 6,4 / 6,5 | 99,0 | 99,5 |

Ces essais ont été réalisés plusieurs fois ($n = 4$) et à deux concentrations différentes. Les résultats préliminaires sur l'urine synthétique dopée en concentration équimolaire de Co^{II} et du Ni^{II} ont permis de constater une disparition de plus de 99 % des espèces métalliques de la solution. Ceci est donc prometteur pour les applications sur les urines.

II.3 Variation des quantités de Co^{II} et de Ni^{II} dans le milieu réactionnel :

Les premiers essais d'accumulation du Co^{II} et du Ni^{II} sont réalisés avec des concentrations en espèces métalliques à 10^{-5}M . Il est nécessaire de savoir si le matériau K60-DTC II séquestre quantitativement ces ions métalliques dans la gamme de concentration susceptible d'être rencontrée lors de la surveillance biologique (de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (travailleurs non-exposés) à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ (personnes exposées)). Nous avons aussi voulu vérifier que tous les ions pouvaient être piégés lorsque l'on est en présence de solutions de concentrations inférieures (de l'ordre de $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$) et supérieures (jusqu'à 10mg.L^{-1}). Les résultats obtenus dans les conditions opératoires identiques aux précédentes sont regroupés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Quantités de Co^{II} et du Ni^{II} fixées sur la K60-DTC II en fonction leurs concentrations initiales.

Conditions analytiques : 25mg de matériau en suspension dans 10mL de solution à pH 6, 2h sous agitation magnétique.

| Eléments | Concentrations initiale [C] | | Concentrations dans les solutions à l'équilibre | % d'adsorption |
|----------|-----------------------------|----------------|-------------------------------------------------|----------------|
| | $\mu\text{g.L}^{-1}$ | M | | |
| Co | 1.10^4 | $8,33.10^{-4}$ | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | 100 |
| Ni | | | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | 100 |
| Co | 5000 | $8,33.10^{-5}$ | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | $> 99,99$ |
| Ni | | | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | $> 99,99$ |
| Co | 500 | $8,33.10^{-6}$ | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | $> 99,9$ |
| Ni | | | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | $> 99,9$ |
| Co | 50 | $8,33.10^{-7}$ | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | > 99 |
| Ni | | | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | > 99 |
| Co | 5 | $8,33.10^{-8}$ | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | > 90 |
| Ni | | | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | > 90 |
| Co | 0,5 | $8,33.10^{-9}$ | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | < n.d. |
| Ni | | | $< 0,5\mu\text{g.L}^{-1}$ | < n.d. |

n.d. non déterminable car LQ égale à la concentration initiale.

Dans la gamme de concentrations comprise entre 1.10^{-4} mg.L⁻¹ et 500 µg.L⁻¹, le Co^{II} et le Ni^{II} sont piégés à plus de 99,9 %.

Concernant les faibles concentrations (< 500 µg.L⁻¹), la sensibilité des techniques utilisées est telle que l'on ne peut pas quantifier avec précision la disparition des espèces en solution, où 99% des espèces ont disparues de façon quantitative. Et plus l'on se rapproche des limites de quantification des appareillages, plus la quantification des espèces non présentes dans la solution résiduelles diminue.

Même si les résultats semblent montrer une bonne capacité d'accumulation de ces espèces métalliques sur le support K60-DTC II dans une large gamme de concentrations. Les limitations des techniques analytiques posent un vrai problème. Par conséquent nous nous proposerons de résoudre cela par la désorption.

II.4 Vitesse d'accumulation du Co^{II} et Ni^{II} sur les matériaux greffés siloxydithiocarbamates I et II :

Les différentes mesures des quantités de Co^{II} et Ni^{II} adsorbées par la K60-DTC II ont permis après 2 heures de contact de vérifier le fort pouvoir séquestrant de ces fonctions dithiocarbamate présentes sur le support dans une large gamme de concentrations (0,5 µg.L⁻¹ à 10 mg.L⁻¹) et pour des valeurs de pH comprises entre 4 et 8. Nous avons voulu savoir si cette fixation quantitative est effective en moins de deux heures.

Afin de connaître la cinétique d'accumulation des espèces métalliques sur nos supports dithiocarbamatés, des essais sont réalisés en mesurant les quantités fixées de Co^{II} et de Ni^{II} à différents temps après leur mise en suspension. Les expériences sont menées jusqu'à 24 heures où, à chaque temps t, un prélèvement de la solution est effectué, filtré puis analysé. Deux supports siliciques DTC I et DTC II sont comparés dans les mêmes conditions de réaction. La Figure 2 illustre les vitesses d'accumulation des espèces métalliques uniquement sur la période de 2 heures sachant que l'équilibre semble être atteint.

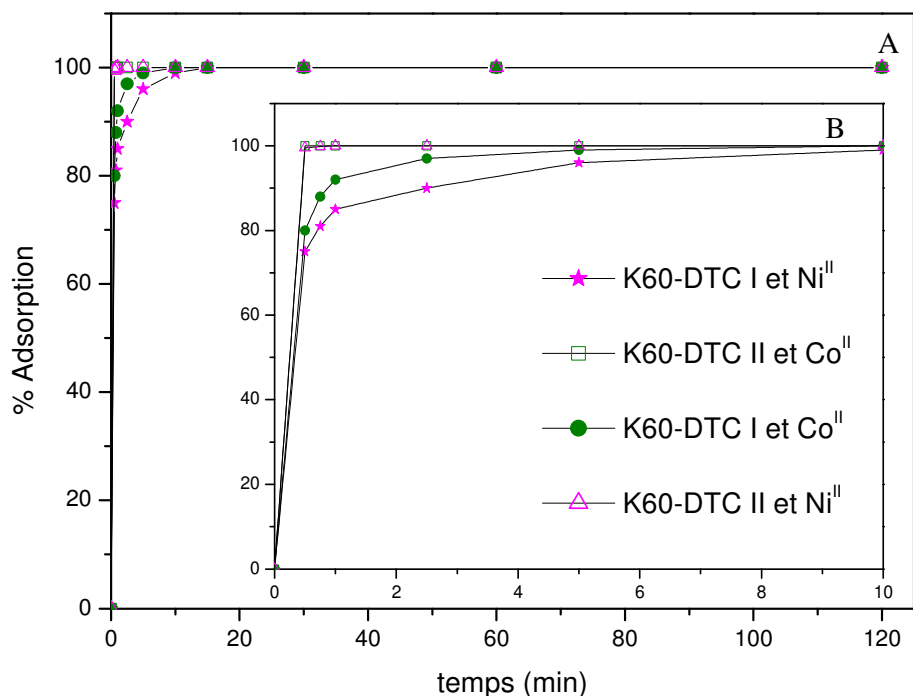


Figure 2 : Vitesses de fixation du Co^{II} et du Ni^{II} sur les silices K60-DTC I et K60-DTC II (A) pendant 120 minutes. (B) Zoom entre 0 et 10 min

Conditions utilisées : 500 mg de matériaux dispersés dans 200 mL de solution ; $[\text{M}^{\text{II}}] = 600 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 6,1.
Prélèvement : 10 mL ; filtration sur filtre millipore 0,22 μm .

L'observation de ces courbes permet de constater une accumulation supérieure à 99,9 % en moins de 15 minutes quelle que soit l'espèce métallique.

Il y a une différence de comportement entre la silice K60-DTC I et la K60-DTC II pour des temps courts. On constate (Figure 2. B) une adsorption supérieure à 99,9 % en moins de 45 secondes avec la silice K60-DTC II et 99 % en 10 minutes pour la K60-DTC I.

D'autres expériences ont été réalisées avec la silice K60-DTC II ($[\text{M}^{\text{II}}] = 600 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 4, 5, 7 et 8 ; $[\text{M}^{\text{II}}] = 60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH=6). Il a également été observé des vitesses d'accumulation toujours inférieures à une minute avec des quantités adsorbées > 99% (courbes obtenues similaires à celles de la K60-DTC II présentées sur la Figure 2) quelles que soient les concentrations de départ en Co^{II} et Ni^{II} et le pH du milieu.

En résumé, le support K60-DTC II possède de meilleures vitesses de fixation des ions métalliques présents en solution que la K60-DTC I. Ceci pourrait être interprété par une vitesse de fixation plus rapide que la vitesse de dégradation de la fonction dithiocarbamate en solution dans le cas de la silice K60-DTC II. Par conséquent et en adéquation avec l'application recherchée qui nécessite un temps de contact court du soluté sur le solide inséré

dans une cartouche, notre choix d'utiliser ce monomère dithiocarbamate de deuxième génération semble être plus judicieux.

II.5 Comportement des matériaux K60-DTC I et K60-DTC II 6 mois après leur préparation.

Nous avons voulu savoir si le comportement de fixation des matériaux reste le même après avoir été stocké 6 mois au réfrigérateur.

La Figure 3 illustre les courbes d'accumulation du Co^{II} et du Ni^{II} sur K60-DTC I et K60-DTC II à pH 6,1 en fonction du temps et pour des concentrations en espèces métalliques de $600 \mu\text{g.L}^{-1}$. Le protocole opératoire est le même que § II.4.

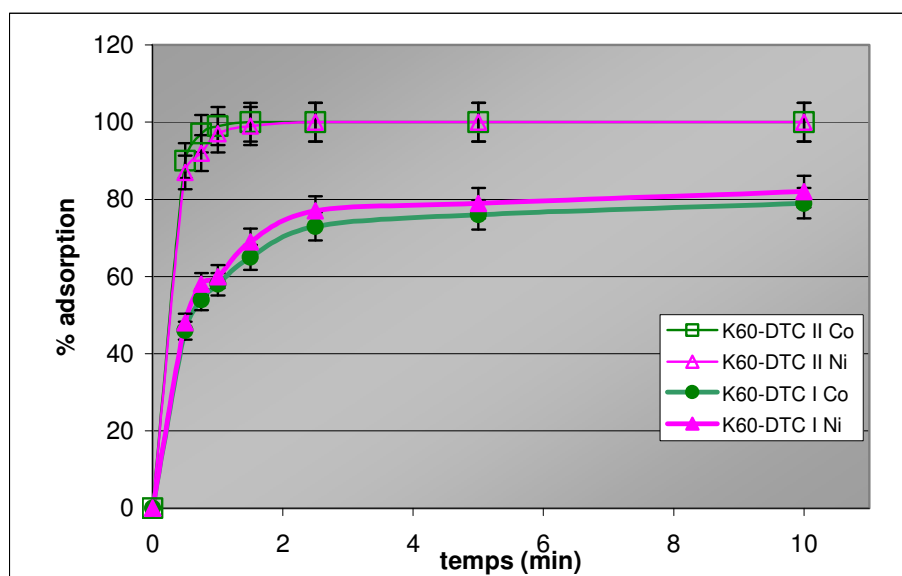


Figure 3 : Evolution du pourcentage d'adsorption du Co^{II} et du Ni^{II} au cours du temps pour les K60-DTC I et K60-DTC II après 6 mois de stockage.

Conditions utilisées : 500 mg de matériaux dispersés dans 200 mL de solution ; pH = 6 ; $[\text{M}^{\text{II}}] = 600 \mu\text{g.L}^{-1}$.
Prélèvement : 10 mL ; filtration sur filtre millipore 0,22 μm .

Dans le cas d'une K60-DTC II, le vieillissement du matériau semble peu altérer ses capacités et sa vitesse d'accumulation. La cinétique reste rapide et 99,9 % des quantités sont adsorbées pour les deux ions. Nous notons cependant que le maximum de fixation est atteint après 1 minute 30 au lieu de 45 secondes comme cela était le cas pour le matériau fraîchement préparé.

Dans le cas de la silice K60-DTC I, il est constaté une cinétique de séquestration beaucoup plus lente et non totale. Même après 10 minutes de contact, un palier est atteint où

seulement 80 % du Co^{II} et du Ni^{II} sont adsorbés. Ce résultat est probablement dû à une dégradation des fonctions dithiocarbamate monoalkylé.^{28, 29, 30}

Encore une fois, le support K60-DTC II se confirme être un adsorbant de choix pour l'application recherchée.

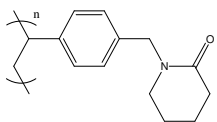
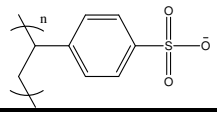
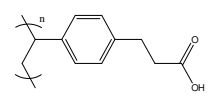
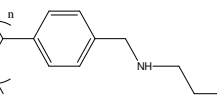
II.6 Comparaison avec différents supports synthétisés ou commerciaux:

Pour le moment, les études se sont limitées à la comparaison de la K60-DTC II avec la K60-DTC I et une silice aminée K60-NH₂. Nous avons élargi l'étude à d'autres supports préparés au laboratoire ou commercialisés.

Les matériaux choisis sont des polymères fonctionnalisés utilisés pour l'extraction sur phase solide (SPE). Les fonctions envisagées sont des groupements amine (-NH₂), ammonium quaternaire (QMA), iminodiacétate (IC-Chélate,Na), sulfonate (IC-Na et IC-H), ainsi que quatre autres supports de chez Phenomenex[®].

Les adsorbants synthétisés au laboratoire possèdent des fonctions amine (mono, bis et tris), des dithiocarbamates (obtenus en deux et en une étape (DTC I et DTC II). un dernier échantillon correspondant à une résine dithiocarbamatée Sumichelate Q-10 R obtenue auprès d'une société japonaise Sumitomo chemical Co. Tous ces différents supports sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : différents supports synthétisés et commerciaux utilisés pour les essais d'accumulation du Ni^{II} et du Co^{II}

| Nom des supports fonctionnalisés | | support | fonctions |
|------------------------------------------|-----------------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| matériaux synthétisés au laboratoire | | | |
| K60-DTC II (A) | | silice | benzyl-alkyl,N,N-dithiocarbamate |
| K60-DTC I (B) | | | N-dithiocarbamate |
| K60-NH ₂ (C) | | | mono-aminée |
| K60-bisamine (D) | | | bisaminée |
| K60-trisamine (E) | | | trisaminée |
| K60-NH ₂ +CS ₂ (F) | | | N-dithiocarbamate |
| Sumichelate Q10R broyée (G) | | polymère | dithiocarbamate |
| solides commerciaux (capacité) | | | |
| Waters | QMA (H) | polymère | ammonium quaternaire |
| | NH ₂ (I) | | mono amine |
| Alltech | C-chelate (J) (0,4meq/mL) | | iminodiacétate (Na) |
| | IC-Na (K) (2 meq/mL) | | sulfonate (Na) |
| | IC-H (L) (2 meq/mL) | | acide sulfonique (H) |
| Phenomenex | strata XAW (M) (0,6meq/mL) | |  |
| | strata X (N) | |  |
| | strata XCW (O) (0,74meq/mL) | |  |
| | strata X-C (P) (1meq/mL) | |  |

L'immobilisation conjointe de Co^{II} et Ni^{II} a été réalisée pendant un temps de contact de 2 heures sur les différents supports préalablement décrits. Les résultats sont illustrés sur la Figure 4.

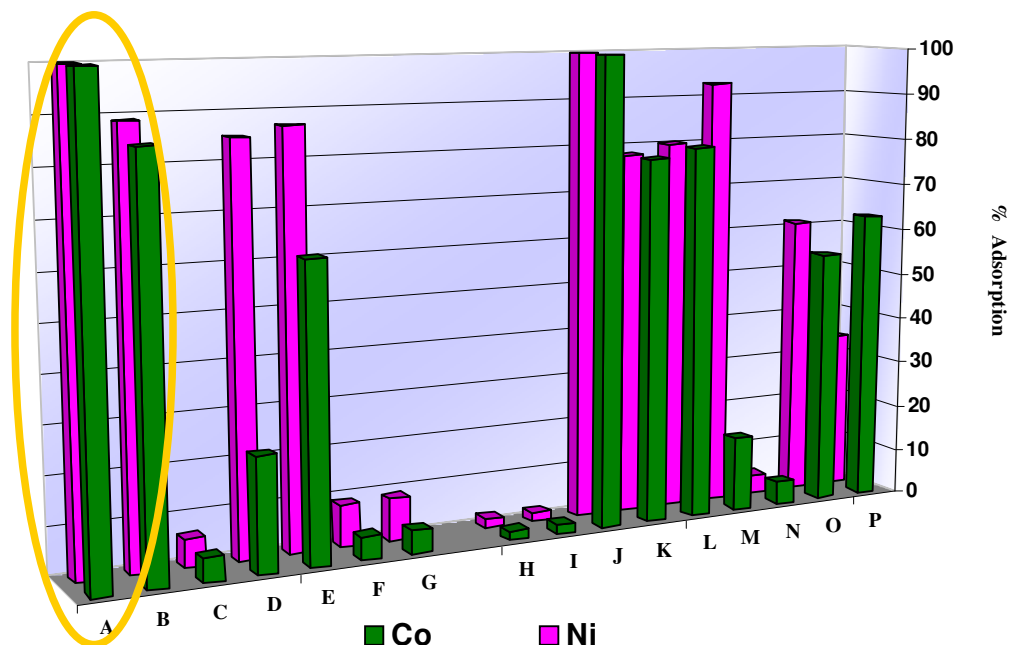


Figure 4 : Accumulation du Co^{II} et du Ni^{II} en réacteur fermé avec un temps de contact de 2h sur divers supports

Conditions expérimentales : 50 mg de matériau dispersés dans 20 mL de solution tamponnée (tampon acétate 10^{-1}M , $\text{pH}=6$) dopée à 10^{-5}M en Co^{II} et du Ni^{II} , agitation magnétique. La solution résiduelle est récupérée, filtrée et analysée.

Trois comportements des supports se distinguent dans ces conditions d'accumulation :

➤ Des adsorbants qui séquestrent peu ou pas le Co^{II} et le Ni^{II} . Il s'agit d'une silice aminée (C), de la silice dithiocarbamatée obtenue en deux étapes (F), de la résine dithiocarbamatée (G), des polymères ammonium quaternaire (H), mono-aminé (I) et strata-X (N). Les pourcentages d'adsorption sont inférieurs à 10.

➤ Un groupe séquestrant moyennement ou moyennement fort les espèces d'intérêt. Il concerne les polymères strata-XCW (O), sulfonate (K), sulfonique (L), et une silice K60-DTC I (B). Les pourcentages d'adsorption sont compris entre 55 et 89 %

Dans ce groupe, on peut inclure certains supports sélectifs vis-à-vis du cobalt ou du nickel. Les silices bis (D) et tris (E) aminées ainsi que le polymère strata-XAW (M) sont sélectifs vis-à-vis du nickel(II). Le polymère strata-XC (P) présente, lui, une affinité pour le cobalt(II).

➤ Un dernier groupe où les quantités séquestrées sont totales : la silice dithiocarbamate (A) et le polymère IC-Chélate (J).

L'adsorption des ions Co^{II} et Ni^{II} est quasi nulle sur les supports aminés (commerciaux ou synthétisés). Ces résultats confirment les précédents travaux réalisés sur la silice K60-NH₂. Cependant nous avons pu observer que plus le nombre de fonction amine augmente plus la séquestration des ions métalliques croît. (**E** > **D** > **C**).

L'utilisation de silices dithiocarbamatées obtenues en deux étapes (**F**) ou d'une résine dithiocarbamate (**G**) présente des résultats médiocres. Ces faibles quantités adsorbées sont probablement dues à la présence d'amines résiduelles dans un cas (**F**) et à une dégradation des fonctions dithiocarbamate de surface (oxydation du soufre visualisé par analyse XPS) dans un autre cas (**G**). Ces phénomènes ont été décrits dans la thèse de S Goubert-Renaudin.³¹

Les deux matériaux qui se distinguent sont : le support K60-DTC II (**A**) et le support polymérique IC-Chelate (**J**). Les résultats permettent de constater une adsorption quantitative des ions métalliques Co^{II} et Ni^{II} . Sur l'IC-chélate, des mesures de cinétiques et des essais en colonne mériteraient d'être réalisés pour une utilisation possible.

II.7 Adaptabilité à d'autres ETM :

Afin d'élargir l'approche, nous avons évalué la capacité du matériau K60-DTC II à immobiliser divers autres Eléments Traces Métalliques (ETM) qui pourraient être suivis en médecine professionnelle ainsi que leur cinétique de fixation.

Les conditions opératoires sont identiques à celles utilisées précédemment (solution diluée, rapport solide/solution $R=2,5\text{g.L}^{-1}$). Les solutions préparées sont des mélanges de :

➤ Cadmium (Cd^{II}), cuivre (Cu^{II}), cobalt (Co^{II}) manganèse (Mn^{II}), nickel (Ni^{II}) et plomb (Pb^{II}) avec des concentrations de $120\ \mu\text{g.L}^{-1}$

➤ Chrome (Cr^{III}), béryllium (Be^{II}) et cobalt (Co^{II}) avec des concentrations de $100\ \mu\text{g.L}^{-1}$.

La préparation a été effectuée en milieu tampon pH = 6. Le tableau 6 rassemble les résultats obtenus par ICP-AES ; l'annexe VII regroupe les limites de détection en ICP-AES pour chacun de ces ETM.

Tableau 6 : Quantités et cinétiques d'accumulation de différents éléments sur le matériau K60-DTC II.

Conditions opératoires : 375mg de matériaux en suspension dans 150 mL, pH = 6,1

Série A : Cd, Co, Cu, Mn, Ni et Pb à 120 $\mu\text{g.L}^{-1}$ Série B : Be, Co, Cr à 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$

| séries | éléments* | [C]initiale ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | % d'adsorption | | | |
|--------|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------|--------|----------|------|
| | | | T=30s | T=1min | T=1min30 | T=2h |
| A | Cadmium (Cd^{II}) | 120 | 89 | 92 | 100 | 100 |
| | Cuivre (Cu^{II}) | 122 | 94 | 96 | 100 | 100 |
| | Cobalt (Co^{II}) | 121 | 86 | 88 | 100 | 100 |
| | Manganèse (Mn^{II}) | 119 | 70 | 72 | 99 | 99 |
| | Nickel (Ni^{II}) | 122 | 70 | 74 | > 99 | > 99 |
| | Plomb (Pb^{II}) | 122 | > 98 | > 98 | > 98 | > 98 |
| B | Chrome (Cr^{III}) | 87 | 6 | 10 | 20 | 47 |
| | Béryllium (Be^{II}) | 95 | 21 | 29 | 40 | 98 |
| | Cobalt (Co^{II}) | 99 | 92 | 98 | 100 | 100 |

Les résultats indiquent une séquestration quantitative pour toutes les espèces envisagées sauf pour le Cr^{III} où seulement 47 % sont fixés après 2 heures de contact.

Au niveau des cinétiques de fixation, toutes les espèces sont adsorbées en moins de 1 minute 30 sauf pour le béryllium et le chrome. La séquestration quasi-totale du béryllium est obtenue après 2 heures.

II.8 Conclusion :

Les silices greffées par les siloxydithiocarbamates (DTC I et II) présentent de meilleures aptitudes de séquestration qu'une silice aminée, qu'une silice dithiocarbamate obtenue en deux étapes ou que d'autres supports commercialement disponibles à une exception près. La totalité des ions Co (II) et Ni(II) est piégée dans nos conditions par ces deux nouveaux matériaux (solutions diluées et R solide/solution = 2,5g.L⁻¹). Un léger avantage est constaté pour les matériaux K60-DTC II. Ceci est confirmé quelle que soit la valeur de pH entre 4 et 8 et dans une gamme de concentration allant de 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ à 1.10⁴ $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Des essais dans une urine artificielle confirment le pouvoir complexant des matériaux greffés par ces monomères siloxydithiocarbamates tout en conservant des cinétiques

d'accumulation très rapides. L'adaptabilité semble possible pour l'application visée à savoir l'utilisation de cartouche en milieu urinaire.

Lorsque les silices K60-DTC I et K60-DTC II ont vieilli, les quantités fixées de Co^{II} et Ni^{II} restent inchangées pour la K60-DTC II : la totalité des ions présents en solution sont piégés. La cinétique de fixation est légèrement ralentie. Par contre, la silice K60-DTC I ne fixe plus la totalité des ions cobalt et nickel.

Ces matériaux greffés par le DTC II semblent être aussi un bon support de séquestration pour d'autres espèces métalliques.

Il reste à confirmer ces résultats pour une gamme de concentrations du Co^{II} et du Ni^{II} $< 500 \mu\text{g.L}^{-1}$. Même si pour des concentrations $< 50 \mu\text{g.L}^{-1}$ l'adsorption quantitative des espèces d'intérêts est fortement suspectée ; l'analyse des concentrations résiduelles en Co^{II} et Ni^{II} dans cette gamme de concentration ne nous permet pas d'évaluer la quantitativité de l'accumulation (limite de quantification de l'appareillage atteinte). Cela implique donc le recours à une étape de désorption des ETM piégés par le matériau pour connaître avec exactitude la quantité d'espèces métalliques séquestrées par le solide.

III Désorption des espèces accumulées du support K60-DTC II en « mode statique ».

L'objectif de cette partie est de déterminer un milieu de désorption capable d'extraire quantitativement les ions métalliques du support fonctionnalisé par des groupements dithiocarbamates DTC II. Rappelons que le « mode statique » se caractérise par la simple remise en suspension du matériau dopé dans un milieu désorbant le tout au sein d'un récipient ou réacteur clos. Il n'y a pas de percolation.

III.1 Mise au point des conditions opératoires :

III.1.1 Choix de la solution de désorption :

La désorption de nombreux métaux de leur support de séquestration est très largement étudiée.

Cette désorption est appliquée :

- soit pour déterminer les faibles concentrations séquestrées (non quantifiables en solution résiduelles)
- soit dans l'objectif de régénérer et de récupérer les matériaux selon l'application recherchée.²³

Selon la fonction présente sur le support la stratégie appliquée pour préparer la solution de désorption sera différente.

En général, lorsque les groupements complexants sont protonables, le recours à un milieu acide favorise la désorption. Des solutions acides (de 10^{-2} à plusieurs moles par litre) sont alors souvent utilisées à diverses concentrations comme désorbants avec ou sans agitation et selon le support.²⁴

D'autres agents de désorption tel que l'acide thiourique,¹⁴ le chlorure de sodium,¹³ en solution et modes d'agitation tels que l'agitation ultrasonique, ou encore la digestion thermique.¹⁸ peuvent également être utilisés. Dans la plupart des cas, c'est une solution d'acide nitrique (HNO_3) qui est utilisée à des concentrations plus ou moins importantes.¹⁰

Les fonctions dithiocarbamate sont des groupements complexants protonables, par conséquent la base de ce travail reposera donc sur l'utilisation d'un milieu acide.

Après avoir préalablement dopés les matériaux par des espèces métalliques, les adsorbants sont ensuite mis en suspension dans une solution de désorption (R solide / volume = 2,5g.L⁻¹). Le protocole précis est décrit dans le chapitre V. Tous les résultats seront présentés en % de désorption (équation 2)

$$\frac{[C]_{\text{mesurée après désorption}}}{[C]_{\text{fixée sur le matériau}}} \times 100 \quad \text{Équation 2}$$

Dans un premier temps l'acide nitrique (HNO₃) a été testé à 0,1 M (temps de contact 2h), aucune quantité supérieure aux limites de quantification de l'appareillage pour le cobalt et le nickel n'a été désorbée du support. Par conséquent, nous avons décidé de travailler avec des concentrations plus élevées (1 M et 2 M) et pour deux temps de contact. Les résultats sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Quantités de Co^{II} et Ni^{II} désorbées (exprimée en %) du support K60-DTC II avec une solution HNO₃. (Nombre d'essais réalisés n=3).

Conditions expérimentales : accumulation : 25 mg de silice K60-DTC II dopée en Ni^{II} et Co^{II} ([Ni] = [Co] = 10⁻⁵M), désorption : solide mis en solution dans 10 mL d'HNO₃.

| [HNO ₃] | % de désorption ± 5 | | | |
|---------------------|---------------------|----|------|-----|
| | 2 h | | 24 h | |
| | Co | Ni | Co | Ni |
| 1 M | 1 | 5 | 8 | 80 |
| 2 M | 5 | 46 | 12 | 121 |

La désorption est non totale pour les deux espèces métalliques sur le support K60-DTC II. Seulement 8 % du cobalt et 80 % du nickel sont désorbés après 24 h en utilisant une solution molaire de HNO₃ et seulement 12 % de cobalt sont désorbés avec une solution 2M. Logiquement, en augmentant la concentration de l'acide nitrique, on constate un accroissement des quantités désorbées. Cette différence est plus marquée pour le nickel et on arrive même à une valeur anormalement élevée (121 %), dont l'explication sera donnée plus tard.

Rappelons que l'on souhaite désorber le Ni^{II} et le Co^{II} en totalité. Nous allons donc explorer d'autres milieux de désorption. Cette désorption doit être réalisée avec des temps courts toujours dans la perspective de l'application cartouche.

Dans un premier temps, nous avons décidé d'utiliser d'autres acides tels que l'acide chlorhydrique, l'acide sulfamique et l'acide thiourique¹⁴ puis dans un second temps un sel tel que le chlorure de sodium.¹³ Nous avons également testé des réactifs possédant soit des

propriétés de complexation vis-à-vis de ces ions métalliques (exemple le PyridylAzoNaphтол (PAN)) soit des propriétés oxydantes vis-à-vis de la fonction dithiocarbamate telle que l'eau oxygénée. Le tableau 8 regroupe les résultats obtenus avec ces différentes solutions de désorption, comparés au milieu HNO₃.

Tableau 8 : Désorption du Co^{II} et Ni^{II} (exprimée en %) du support K60-DTC II à partir de différentes solutions désorbantes.

Conditions expérimentales 25 mg de silice K60-DTC II dopées avec une concentration équimolaire de Ni^{II} et Co^{II} à 10⁻⁵M, mis en solution dans 10 mL d'une solution de désorption.

| Désorbants (concentration) | 4h sous agitation | |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------|-----|
| | % désorption ± 5 | |
| | Co | Ni |
| HNO ₃ (2 M) | 10 | 105 |
| HCl (2 M) | 0 | 15 |
| NaCl (2 M) | 0 | 3 |
| Acide sulfamique (2 M) | 3 | 23 |
| H ₂ O ₂ (2 M) | 21 | 96 |
| Acide thiourique 5% / HCl (0,1 M) | 0 | 0 |
| PAN 5.10 ⁻⁴ M (MeOH/H ₂ O) (50 : 50) | 0 | 0 |
| PAN 5.10 ⁻⁴ M (MeOH/H ₂ O) (50 : 50) pH 9 | 0 | 0 |

Exceptés les milieux HNO₃ et H₂O₂, on remarque que les autres solutions de désorption permettent le relargage de peu ou pas d'espèces métalliques.

Le milieu HNO₃ permet de désorber environ 10 % de Co^{II} et l'utilisation de H₂O₂, 20 %. L'eau oxygénée permet donc de désorber deux fois plus de cobalt.

95% du Ni sont désorbés avec H₂O₂ (2 M), cela correspond à des quantités désorbées similaires avec celles obtenues avec une solution HNO₃ (2 M).

La désorption du Co(II) est plus importante en présence d'H₂O₂, qu'avec HNO₃, concernant celle du nickel, elle est équivalente.

Par la suite, plusieurs concentrations de peroxyde d'hydrogène ont été utilisées (2 M, 5 M et 10 M). Les valeurs supérieures à 2 M, n'ont pas donné lieu à des rendements de désorption significativement plus élevés. Le tableau 9 regroupe les résultats de désorption obtenus avec le peroxyde d'hydrogène (2 M) avec différents temps de contact du solide dopée dans la solution.

Tableau 9 : Pourcentage de désorption du Co^{II} et du Ni^{II} d'un gel de silice fonctionnalisé par le groupement dithiocarbamate benzylé (DTC II) après différents temps de contact avec des solutions de H₂O₂ (2 M).

Conditions expérimentales : accumulation : 250 mg de K60-DTC II dans 100 mL de Co^{II} et Ni^{II} à 10⁻⁵M pendant 2h sous agitation magnétique. Filtration et séchage du solide dopé. (Nombre d'essais n = 3)

Désorption 100 mg de solide dopé à 10⁻⁵M en Co^{II} et Ni^{II} dans 40 mL de solution H₂O₂ 2M sous agitation magnétique. Prélèvement et filtration sur filtre millipore 0,22 µm aux différents temps.

| Temps de contact | | 4h | 24h | 48h |
|------------------|----|----|-----|-----|
| % désorption ± 5 | Co | 21 | 70 | 102 |
| | Ni | 96 | 104 | 113 |

Les résultats semblent indiquer une très bonne désorption de Ni^{II} du support pour des temps au moins égaux à 24 h. Après 48 h, la désorption est quantitative pour le Co^{II}, et anormalement supérieures pour le Ni^{II}. Même si nous obtenons une désorption quantitative, les temps de contact nécessaires sont trop longs pour le contexte recherché (application cartouche).

Nous avons procédé à un mélange HNO₃/ H₂O₂ pour conjuguer leur effet (H₂O₂ 2 M / HNO₃ 1 M) et on obtient une désorption quantitative au bout de 24 heures. Ce mélange permet de diminuer le temps de désorption par deux. Est ce que le mode d'agitation et/ou la température seraient susceptibles d'accélérer le processus de désorption ?

III.1.2 Influence de la température et du mode d'agitation :

Différents modes d'agitation ont été testés : magnétique (utilisation d'un barreau aimanté en téflon dans la solution), mécanique (utilisation d'un banc d'agitation) et les ultrasons.

Nous avons également regardé l'influence de la température de l'ambiante, à 180°C (la digestion thermique.¹⁸).

Dans un premier temps, nous avons réalisé des essais par digestion thermique et avec le milieu H₂O₂ (2M). Les résultats sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Résultats de désorption (exprimés en %) obtenus par digestion thermique à différentes températures sur un support K60-DTC II, dopée en Co^{II} et Ni^{II} 10⁻⁵M.

Conditions expérimentales : accumulation : 500 mg de K60-DTC II dans 200 mL de CoII et NiII à 10⁻⁵M pendant 2h sous agitation magnétique. Filtration et séchage du solide dopé.

Désorption : 50mg de solide dopée dans 10 mL d'H₂O₂ (2 M) pendant 10 minutes dans un four pour digestion thermique.

| | | Température de chauffage | | |
|------------------|----|--------------------------|-------|-------|
| | | 100°C | 150°C | 180°C |
| % désorption ± 5 | Co | 86 | 102 | 98 |
| | Ni | 105 | 114 | 108 |

A 100°C, les résultats semblent indiquer une bonne désorption du nickel (105% désorbés) ; par contre, ce n'est pas le cas pour le Co avec seulement 86 % de désorption.

A partir de 150°C, la désorption est très bonne pour les deux éléments. Les résultats sont similaires lorsque l'on augmente la température (10 minutes ont suffi).

Nous avons ensuite testé différents modes d'agitation. Le tableau 11 présente les quantités désorbées pour le Co^{II} et le Ni^{II} en fonction de différents milieux (agitation et concentration des désorbants utilisés).

Tableau 11 : Quantités de Ni et Co désorbées (exprimées en %) du support K60-DTC II suivant les différents modes d'agitation et différents milieux utilisés.

Mode opératoire : 50 mg de K60-DTC II initialement dopé avec 10⁻⁵M en ions métalliques dans 20 mL de solution de désorption. Temps de contact pour désorption = 4 heures.

| milieux de désorption (temps de contact solide/solution 4h) | | agitation | % Désorption ± 5 | |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------|------------------|-----|
| | | | Co | Ni |
| A | H ₂ O ₂ 2 M | magnétique | 21 | 96 |
| B | H ₂ O ₂ 2 M | ultrasons* | 63 | 100 |
| C | H ₂ O ₂ 2 M / HNO ₃ 0,1 M | mécanique | 11 | 47 |
| D | H ₂ O ₂ 2 M / HNO ₃ 1 M | mécanique | 69 | 99 |
| E | H ₂ O ₂ 2 M / HNO ₃ 1 M | magnétique | 83 | 117 |

temps réellement considéré : (4 x 45 min)

On observe que l'ajout de l'acide nitrique dans le milieu de désorption H₂O₂ permet d'accroître les quantités désorbées (Tableau 11. A et E).

Si nous comparons le mode d'agitation magnétique (Tableau 11.A) à celui des ultrasons (Tableau 11.B), les quantités désorbées sont plus importantes avec l'agitation ultrasonique. Parallèlement, l'agitation magnétique (Tableau 11.D) permet une désorption plus rapide des deux espèces métalliques que l'agitation mécanique (Tableau 11.E) avec un même milieu de désorption.

Les résultats montrent des quantités désorbées différentes selon le mode d'agitation utilisé et les concentrations des solutions de désorption.

Parmi les différents paramètres, il apparaît que la digestion thermique est le moyen le plus efficace pour la désorption (Tableau 10). Néanmoins, si l'on souhaite obtenir une désorption à température ambiante, le mélange H_2O_2 (2 M) + HNO_3 (1 M) sous agitation magnétique est le mieux adapté.

III.2 Cinétique de désorption :

Le choix du milieu de désorption le plus adéquat a été réalisé avec des temps de contact de 4 heures. Quel est le temps de contact minimum nécessaire pour une désorption quantitative ? Quatre heures sont-elles suffisantes ou faut-il des temps de contact encore plus longs ? Il est important d'avoir des temps courts en vue de l'application cartouche.

La figure 5 illustre l'évolution des pourcentages désorbés de Co^{II} et de Ni^{II} en fonction du temps sur le support K60-DTC II préalablement dopé. Les conditions opératoires précises sont décrites dans le chapitre V.

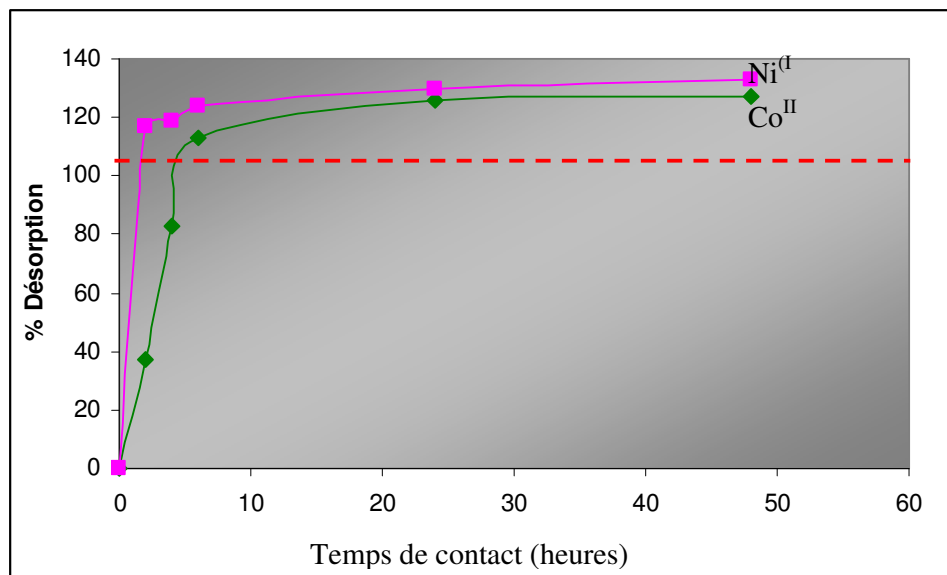


Figure 5: Quantités de Co^{II} et de Ni^{II} désorbées du support K60-DTC II en fonction du temps.

Milieu de désorption H₂O₂ 2M + HNO₃ 1M, agitation magnétique.

Milieu d'accumulation : Co^{II} Ni^{II} 10⁻⁵M ; temps de contact 2h, agitation magnétique.

Dans ces conditions opératoires, on observe un maximum de désorption après 24 heures de contact pour le Co^{II} comme pour le Ni^{II}. On remarque également que le nickel est désorbé plus rapidement que le cobalt.

Avec le milieu H₂O₂ 2M et HNO₃ 1M, on arrive à désorber les deux espèces préalablement accumulées. Malheureusement cela nécessite des temps de contact relativement longs au moins 24 heures en tenant compte de cette surestimation.

III.3 Surévaluation de la désorption :

Comme nous l'avons précédemment observé et signalé des valeurs de désorption supérieures à 100% sont observées. Plusieurs hypothèses permettraient d'expliquer cette surestimation des quantités désorbées :

- Une contamination accidentelle du milieu par le contenant (nature des flacons) :

Des essais de désorption du support silice K60-DTC II non dopés par les ions métalliques ont été réalisés et comparés à des expériences avec la silice K60-DTC II dopée. Ces manipulations ont eu lieu dans des flacons en verre et en plastique. Aucune contamination n'a été observée, la surestimation ne proviendrait donc pas du matériel.

- Un effet de matrice :

La dispersion du solide en solution est-elle susceptible d'influencer le milieu et donc l'analyse du Co^{II} et du Ni^{II} ? Nous avons réalisé des séries de désorption en milieu H_2O_2 2M / HNO_3 1M. Des analyses par ajouts dosés ont été réalisées pour vérifier s'il y avait oui ou non un effet de matrice. Les résultats des analyses des solutions après contact avec des matériaux dopés en Co^{II} et Ni^{II} et non dopés ont été comparés avec une solution de désorption contenant le Co^{II} et le Ni^{II} . Aucun effet de matrice n'a été observé.

- Une surestimation des quantités de Co^{II} et Ni^{II} accumulés par unité de masse de silice :

Nous avons besoin d'une grande quantité de silice dopée pour réaliser les différents tests de désorption à partir d'un même échantillon dopée. Pour préparer les silices dopées en Co^{II} et Ni^{II} , une masse précise de solide K60-DTC II est dispersée dans une solution d'ions métalliques (pH 6). Après deux heures de mise en suspension du solide dans la solution, le tout est filtré et séché.

Lors de l'adsorption, on a montré que toutes les quantités de Co^{II} et de Ni^{II} sont piégées par le matériau. Soit par exemple pour 1 g de matériau mis en contact avec une solution d'un volume de 400 ml à une concentration équimolaire de Co^{II} et Ni^{II} de 10^{-5}M , une quantité égale à $4 \cdot 10^{-6}$ moles est accumulée respectivement en Co^{II} et Ni^{II} . Si cette adsorption a été réalisée, on a alors taux d'accumulation de $4 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ de Co^{II} ou de Ni^{II} . Or nous avons observé un relargage du silicium du à la dégradation du matériau en solution (Cf Chap. 3 : III.4) et ce d'autant plus que le temps de contact est long. Le calcul précédent ne tient pas compte de cette perte masse du matériau. Les concentrations de Co^{II} et Ni^{II} piégées sont donc de ce fait supérieures à $4 \mu\text{moles} \cdot \text{g}^{-1}$ puisque après filtration et séchage, la masse de silice est inférieure à un gramme. En reportant les quantités désorbées par rapport à $4 \mu\text{moles}$ et non la valeur supérieure, ceci a pour conséquence de surestimer le pourcentage de désorption. On explique ainsi les valeurs présentées dans les différents tableaux et courbes supérieures à 100 %.

Pour s'affranchir de cette erreur, nous avons mis au point un nouveau protocole, via un mode de centrifugation. Au lieu de préparer une grande quantité de silice dopée et de prendre des petites quantités pour faire les différents essais. Nous proposons pour chaque future expérience de désorption de réaliser l'adsorption et la désorption sur une même quantité de solide. Seule la solution après adsorption est remplacée par un même volume de solution de désorption. Ainsi il n'y a pas de variation au niveau de la masse initiale d'adsorbant. Nous

avons obtenu après 24 h en solution une désorption quantitative pour les deux éléments cobalt et nickel.

III.4 Variation des concentrations de Co^{II} et Ni^{II}

L'objectif ici est de savoir si la désorption est toujours totale dans les conditions retenues, quelle que soit la concentration en Co^{II} et Ni^{II} séquestrée. D'après les précédents résultats (Cf tableau 4) via l'analyse directe de la solution résiduelle par la méthode des restes, seules les concentrations supérieures à 50µg.L⁻¹ étaient quantifiables. La désorption en mode statique devrait nous permettre de connaître le taux d'accumulation des faibles concentrations (< 50 µg.L⁻¹). La gamme de concentrations envisagée est comprise entre 0,5 et 500 µg.L⁻¹. Pour éviter la surestimation des pourcentages de désorption, nous utilisons le protocole opératoire via la centrifugation. Au lieu de filtrer et sécher le solide après accumulation, l'ensemble solide-solution est centrifugé et la solution surnageante est remplacée avec précaution par le mélange de désorption. Ce mode opératoire a été mis en place parce que nous savons que dans ces gammes de concentrations, les ions Co^{II} et Ni^{II} sont toujours totalement piégés.

Tout le protocole opératoire est décrit dans le chapitre V. Pour les valeurs de 5 et 0,5 µg.L⁻¹, nous avons eu recours à une préconcentration. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 12.

**Tableau 12 : Quantités de Co^{II} et Ni^{II} désorbées (% de désorption) du support K60-DTC II préalablement dopés avec 4 concentrations différentes (500 ; 50 ; 5 et 0,5 µg.L⁻¹ respectivement). Mode opératoire de l'adsorption : Rs= 2,5 ; temps de contact =2h à pH=6
Mode opératoire de désorption : solution d'H₂O₂ 2M HNO₃ 1 M. Temps de contact 24h ; R solide/solution = 2,5g.L⁻¹**

| Eléments | [C] initiale en Co et Ni utilisée pour l'adsorption | | [C] des espèces dans la solution de désorption | | % désorption |
|----------|-----------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------|----------------------|--------------|
| | µg.L ⁻¹ | M | µg.L ⁻¹ | M | |
| Co | 500 | 8,3.10 ⁻⁶ | 497 | 8,3.10 ⁻⁶ | 99 ± 5 |
| Ni | | | 489 | 8,2.10 ⁻⁶ | 97 ± 5 |
| Co | 50 | 8,3.10 ⁻⁷ | 48 | 8.10 ⁻⁷ | 96 ± 5 |
| Ni | | | 51 | 8.6.10 ⁻⁷ | 103 ± 5 |
| Co | 5 | 8,3.10 ⁻⁸ | 4,5 | 7,6.10 ⁻⁸ | 95 ± 10 |
| Ni | | | 4,7 | 7,8.10 ⁻⁸ | 93 ± 10 |
| Co | 0,5 | 8,3.10 ⁻⁹ | n.d. | n.d. | n.d. |
| Ni | | | n.d. | n.d. | n.d. |

n.d. non déterminable car LQ égale à la concentration initiale pour les méthodes HPLC et ICP-AES utilisées.

Les valeurs de désorption observées sont proches des 100 % ; ce protocole semble éviter la surestimation précédemment décrite.

Ici on peut conclure à une désorption quantitative pour la gamme de plus faibles concentrations de Co^{II} et Ni^{II} comprise entre 5 et 500 µg.L⁻¹ avec les précautions d'usages (5µg.L⁻¹).

Pour l'accumulation à 5 et 0,5 µg.L⁻¹, nous avons réalisé une préconcentration d'un facteur 10, mais ce facteur n'est pas suffisant pour l'analyse des solutions initiales à 0,5 µg.L⁻¹, qui nécessite une dilution par 10 de la solution de désorption pour l'analyse par CLHP.

III.5 Conclusion :

Dans cette partie, nous avons cherché à mettre en place un protocole de désorption du Co^{II} et du Ni^{II} en mode statique préalablement piégés par l'adsorbant K60-DTC II. Cette étape de désorption est nécessaire pour connaître les quantités exactes de Co^{II} et Ni^{II} piégées sur le support. L'analyse des solutions via la méthode des restes n'étant plus adaptée pour des concentrations en ions métalliques inférieures à 50 µg.L⁻¹. Tout d'abord une solution de

désorption a été élaborée. Au final c'est le mélange H_2O_2 2 M HNO_3 1 M sous agitation magnétique qui nous a permis d'obtenir une désorption totale du cobalt et du nickel et de montrer que pour des concentrations inférieures à $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ tout le Co^{II} et le Ni^{II} était bien séquestré sur le support K60-DTC II. Cependant la désorption de ces deux espèces nécessite des temps longs de contact (24 heures). La désorption en mode statique nous permet donc de connaître les quantités désorbées dans une plus large gamme de concentration entre $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ et 1mg.L^{-1} .

IV Accumulation et désorption du Co^{II} et du Ni^{II} en mode dynamique :

L'objectif de cette partie de l'étude est de voir si l'on peut transposer les conditions opératoires développées en mode statique à l'application au mode dynamique à savoir le piégeage des espèces par percolation au travers d'une cartouche contenant le matériau adsorbant.

En accumulation, il est nécessaire de savoir si on séquestre quantitativement le Co^{II} et le Ni^{II} dans une large gamme de concentration de 0,5 à 500 µg.L⁻¹ correspondant au domaine susceptible d'être rencontré dans le cadre de la surveillance biologique. En mode statique, nous avons vu qu'il fallait au moins un temps de contact d'1 minute 30 pour que le piégeage soit total. Ces temps de contact seront-ils suffisants en mode dynamique ou des temps plus courts pourront-ils être envisagés ?

En désorption, le mélange H₂O₂ 2 M - HNO₃ 1 M est-il adaptable en mode dynamique ? Quel sera alors le volume de solution de désorption nécessaire pour obtenir une désorption quantitative ? Les temps de contact seront-ils suffisamment longs pour permettre de désorber tout le Co^{II} et Ni^{II} ?

IV.1 Préparation et principe d'utilisation de la cartouche :

Un protocole de conditionnement des cartouches a été mis en place puis différents paramètres ont été étudiés tel que le volume de percolation, l'aptitude de préconcentrer sur cartouche.

Nous utilisons des cartouches sur le modèle vendu pour l'extraction sur phase solide (SPE : Solid Phase Extraction). Elles sont remplies avec 50 mg de matériau dithiocarbamaté (ici K60-DTC II) disposé entre deux frittés, comme illustré par la figure 6. (Le remplissage des cartouches a été réalisé manuellement).

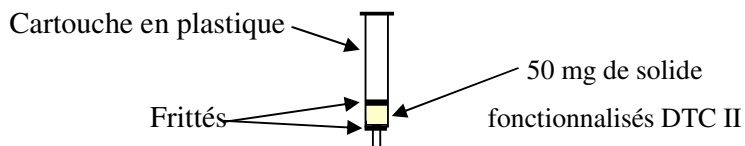


Figure 6 : Modèle de cartouche utilisé pour l'étude en mode dynamique.

Avant toute utilisation, on devra procéder au conditionnement de la cartouche. Ce conditionnement est souvent employé pour préparer la phase adsorbante, et réalisé par le passage de méthanol puis par un rinçage à l'eau ultra pure. Ce protocole est valable pour un support greffé alkyle.

➤ L'étape d'accumulation consiste dans le passage d'une solution aqueuse contenant les analytes d'intérêt. La solution récupérée est analysée pour savoir quelle quantité a été séquestrée sur le solide (analyses par la méthode des restes) soit par HPLC soit par ICP-MS selon le domaine de concentration pour connaître les concentrations de Co^{II} et Ni^{II} dans la solution de désorption. Ensuite on procède à un lavage avec de l'eau ultra pure. La solution récupérée sera également analysée.

➤ L'étape de désorption consiste en la percolation d'un certain volume d' H_2O_2 2M - HNO_3 1M sur la cartouche. Cette solution après passage est analysée.

IV.2 Influence du volume de percolation :

Il est tout d'abord nécessaire de connaître le volume de solution maximal qui peut être percolé sur la cartouche pour conserver une adsorption quantitative. Ce volume est appelé volume de claquage (volume de fin de fixation).

Des essais ont été réalisés avec différents volumes de solution (1, 2, 5, 10 et 20 mL) et pour deux concentrations de Co^{II} et Ni^{II} de 50 et 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (à pH 6). Des pistons de seringues en plastique servent à pousser le liquide au travers de la cartouche. Les solutions en sortie de cartouche sont analysées par CLHP (commutation de colonne et PAN). Les résultats sont exprimés en pourcentages d'adsorption (cf : équation 1). Le tableau 13 ci-dessous regroupe les différents résultats.

Tableau 13 : Détermination du volume de claquage pour une cartouche 50 mg de matériau K60-DTC II.Conditions opératoires : pH 6 (tampon $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$).

| Volumes (mL) | | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 |
|--------------------------|----------|---------------------------|------|------|------|------|
| concentration initiale | éléments | % d'adsorption $\leq 0,5$ | | | | |
| 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | Co | 99,9 | 99,9 | 99,3 | 98,5 | 96,0 |
| | Ni | 99,4 | 99,4 | 99,6 | 97,7 | 92,8 |
| 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ | éléments | % d'adsorption ≤ 1 | | | | |
| | Co | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| | Ni | 97 | 99 | 94 | 98 | 96 |

Compte tenu :

- du remplissage manuel des cartouches
- de l'hétérogénéité du matériau
- du passage de la solution effectuée elle aussi de façon manuelle

Pour des concentrations de $50\mu\text{g.L}^{-1}$, on s'aperçoit que toute la quantité de Co^{II} et Ni^{II} est piégée quelque soit le volume percolé. Le volume de claquage est donc supérieur à 20 mL.

Pour des solutions dix fois plus concentrées, le piégeage est quantitatif pour les volumes de 1 à 10 mL. Lors du passage d'une solution de 20 mL, on ne piège plus que 93 % de Ni^{II} (problème de capacité de la cartouche).

Pour la suite des manipulations, on travaillera avec des volumes de percolation ne dépassant pas 20 mL lorsque les concentrations seront \leq à $250\mu\text{g.L}^{-1}$. Par contre pour des concentrations $>$ à $250\mu\text{g.L}^{-1}$, le volume percolé ne dépassera pas 10 mL.

IV.3 Aptitude de préconcentration de la cartouche :

Pour une quantité de Co^{II} et Ni^{II} séquestrée en mode dynamique (sur la cartouche), nous avons voulu étudier l'effet de la variation du rapport solide-solution dans l'étape de désorption. En mode statique, protocole que l'on conservera ici, le rapport solide sur solution a été maintenu constant et égal à $2,5\text{g.L}^{-1}$. Si pour des rapports plus grands la désorption reste totale, on pourra envisager la cartouche comme support de préconcentration (système SPE).

Deux quantités de Co^{II} et Ni^{II} sont déposées à partir de solutions de 50 et de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ($V = 20 \text{ mL}$). Le solide après immobilisation des espèces métalliques est sorti de la cartouche. Les particules sont mises en suspension durant 24 heures dans une solution H_2O_2 2 M HNO_3 1 M. Un facteur de préconcentration (F_p) a été déduit des rapports des volumes de percolation et de désorption.

$$F_p = \frac{V_{\text{percolation}}}{V_{\text{désorption}}} = \frac{20}{V_{\text{désorption}}} \quad \text{Équation 3.}$$

Les résultats sont regroupés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Pourcentages de désorption en fonction du facteur de préconcentration F_p .
Protocoles utilisés : accumulation en mode dynamique $V = 20 \text{ mL}$ $\text{pH} = 6$, 50mg de solide dans la cartouche avec $R = 2,5 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Désorption en mode statique : solution H_2O_2 2M - HNO_3 1 M pendant 24h.

| [C] _{ions initiales} ($\mu\text{g.L}^{-1}$) | Quantités déposées (μg) | V désorption (mL) (V adsorption 20 mL) | Facteur préconcentration (F_p) | éléments | désorption | | |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| | | | | | [C] _{désorbée} en $\mu\text{g.L}^{-1}$ (en M) | quantités désorbées (μg) | % désorption (± 10) |
| 50 | 1 | 10 | 2 | Co | 95 ($1,6.10^{-6}$) | 0,95 | 95 |
| | | | | Ni | 103 ($1,7.10^{-6}$) | 1,03 | 103 |
| | | 5 | 4 | Co | 201 ($3,3.10^{-6}$) | 1,01 | 101 |
| | | | | Ni | 193 ($3,2.10^{-6}$) | 0,97 | 96 |
| 5 | 0,1 | 4 | 5 | Co | 24 ($4,0.10^{-7}$) | 0,96 | 97 |
| | | | | Ni | 28 ($4,6.10^{-7}$) | 1,12 | 111 |

Pour 1 μg déposé, nous avons réalisé deux tests avec respectivement 10 mL et 5 mL de solution de désorption soit des rapports (masse de solide sur volume de solution) égaux à 5 mg.mL^{-1} et 10 mg.mL^{-1} .

Pour 0,1 μg accumulé, deux tests ont été réalisés avec respectivement 4 mL et 2 mL de solution de désorption soit des rapports R solide/solution égaux à 12,5 mg.mL^{-1} et 25 mg.mL^{-1} .

Tous les essais montrent une désorption quantitative des deux espèces métalliques.

L'ensemble de ces données montrent que ces cartouches peuvent être utilisées comme support de préconcentration.

IV.4 Désorption des espèces accumulées en mode dynamique :

Pour l'application recherchée, il semble intéressant que la désorption se fasse en mode dynamique. Cela diminue les manipulations en évitant de sortir le solide de la cartouche et entraînant des risques de perte de solide ou de contamination.

IV.4.1 Détermination du volume de désorption

La solution de désorption est toujours un mélange H_2O_2 2 M HNO_3 1 M. Un volume défini de cette solution sera percolé au travers de la cartouche. D'après les résultats obtenus en mode statique, le processus de désorption nécessite des temps de contact longs (24 heures) alors que le processus de fixation est court (1 minute 30).

On cherche ici à savoir si la désorption en mode dynamique permettra de récupérer tous les analytes préalablement fixés dans des temps plus courts et raisonnable pour l'application visée.

Quatre cartouches de K60-DTC II sont préparées où diverses quantités de Co^{II} et Ni^{II} sont préalablement déposées respectivement 0,5 ; 1 ; 2,5 et 5 μg . Pour chacune de ces quantités piégées on souhaite connaître quel est le volume minimal à faire passer sur la cartouche pour obtenir une désorption totale. Pour cela, nous avons fait passer successivement 1 mL de la solution de désorption avec un nombre maximum de 10 passages soit 10 mL de solution de désorption au final. En général, pour les applications sur le terrain, le volume de percolation ne dépasse jamais 10 ml pour des raisons d'ordre pratique. De plus, il s'agit du volume de claquage pour les concentrations supérieures à $500 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; par conséquent et afin d'éviter la dilution des analytes d'intérêt, nous avons choisi de ne pas dépasser ce volume lors de désorption. Les résultats de ces essais sont exposés et présentés sur la figure 7 où quatre graphiques avec des volumes de percolation différents et une désorption de 10 passages successifs de 1 mL.

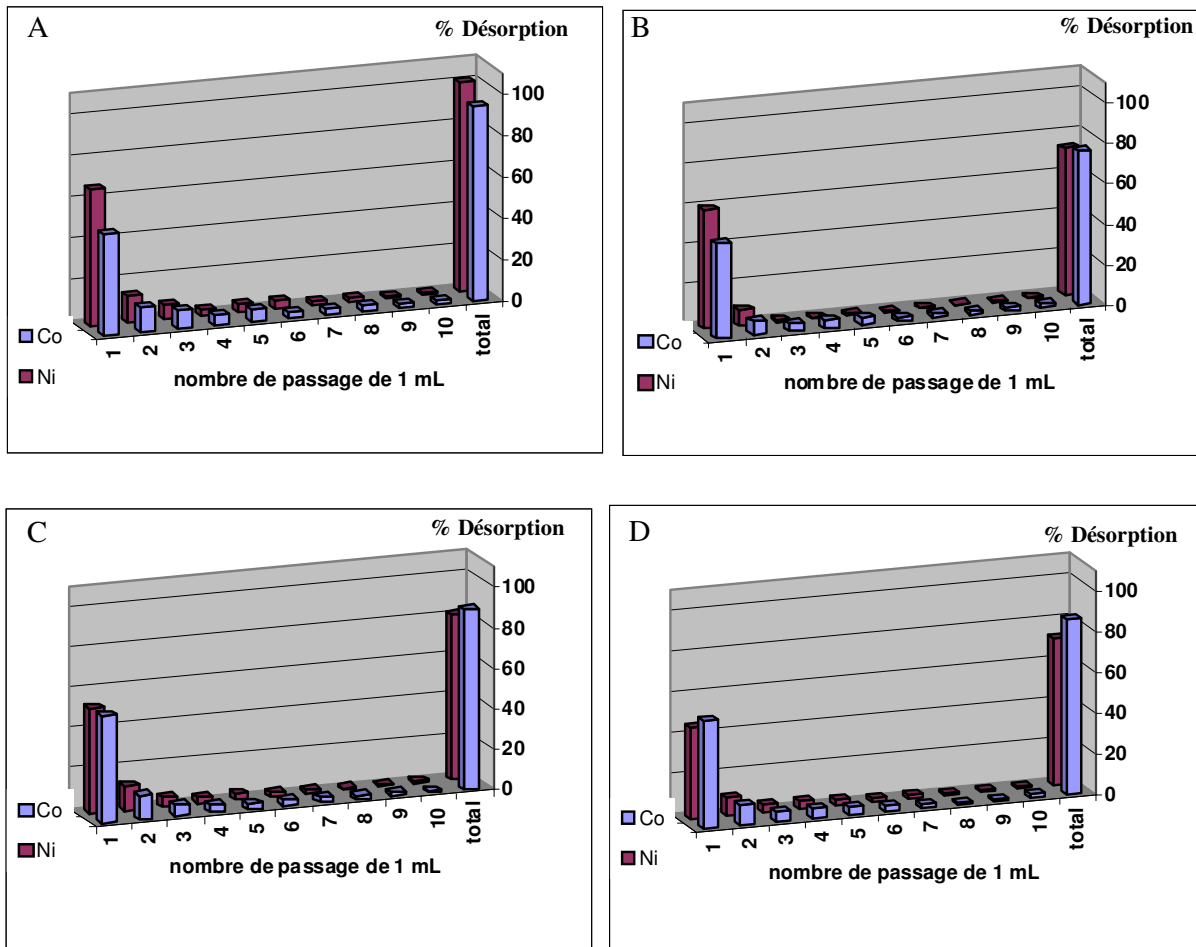


Figure 7 : Histogrammes illustrant les quantités de Co(II) et Ni(II) désorbées (mL par mL) en mode dynamique.

Protocole d'accumulation : Cartouches de 50 mg de silice K60-DTC II. Percolation d'une solution de Co^{II} et Ni^{II} à $500 \mu\text{g.L}^{-1}$ (pH 6) volumes percolés : A : 1mL, B : 2 mL, C : 5 mL et D 10 mL

Protocole de désorption : une solution de H_2O_2 (2 M) HNO_3 (1 M) utilisée. 10 passages successifs de 1mL.

Ces histogrammes montrent, et ce quelle que soit la quantité déposée initialement, que le premier passage de 1 mL de solution de désorption permet de désorber les quantités les plus importantes. Mais cette désorption est non totale, avec moins de 55 % et moins de 65 % de Co^{II} et de Ni^{II} désorbés respectivement. Dix passages successifs de la solution H_2O_2 2M - HNO_3 1 M permettent d'améliorer la désorption et d'atteindre des valeurs comprises entre 70 et 100 % en fonction de la quantité déposée initialement.

IV.4.2 Désorption séquentielle :

La désorption totale n'a pas été observée malgré le passage rapide de 10 fois 1 ml de solution désorbante (sauf pour la quantité de 0,5 µg). Nous avons voulu savoir si cette désorption pouvait être totale lorsque le volume de la solution de désorption reste plus longtemps en contact avec le matériau. Pour cela, nous nous sommes orientés vers une désorption séquentielle. Après avoir déposé les quantités de Co^{II} et Ni^{II}, nous avons fait percoler 10 fois un volume de 1 mL de la solution de désorption avec un temps de latence entre deux passages. Deux milieux d'accumulation sont utilisés : une solution tamponnée (pH 6) et une urine synthétique (Cf. chapitre V). Trois quantités de Ni^{II} et Co^{II} sont déposées. L'étape de désorption est réalisée avec une solution H₂O₂ 2 M HNO₃ 1 M. La procédure séquentielle est réalisée comme suit soit un passage de 1 ml de la solution de désorption au travers de la cartouche, on attend une heure puis un deuxième millilitre est percolé, on attend une heure, ensuite un troisième millilitre est percolé et ainsi de suite jusqu'à 10 passages.

Tableau 15 : Essais de désorption réalisés en mode séquentielle sur la silice K60-DTC II après accumulation de Co^{II} et Ni^{II} à pH 6 et à partir d'une solution d'urine artificielle.

Protocole d'accumulation : trois quantités déposées 0,02 ; 0,1 et 1 µg. soit 20 mL percolés à trois concentrations 1 ; 5 et 50 µg.L⁻¹.

Protocole de désorption séquentielle : une solution de désorption H₂O₂ 2 M HNO₃ 1 M est utilisée ; 10 passages de 1 mL avec Δt = 1 h.

| quantités déposées µg | % Désorption (± 10) | | | |
|---------------------------------------------|---------------------|------------|--------------------|------------|
| | pH 6 | | Urine artificielle | |
| | Co | Ni | Co | Ni |
| 0,02 (20mL*1 µg.L ⁻¹) | 93 | 111 | 69 | 110 |
| 0,1 (20mL*5 µg.L ⁻¹) | 89 | 115 | 81 | 107 |
| 1 (20mL*50µg.L ⁻¹) | 83 | 100 | 89 | 104 |

Pour le pH 6, les résultats montrent une importante désorption pour le nickel avec une surestimation pour les faibles concentrations. Cette désorption séquentielle est plus faible pour le cobalt.

Pour les tests en milieu urine artificielle, une désorption quantitative semble être obtenue pour le nickel, par contre elle n'est pas totale pour le cobalt. Quelle que soit la matrice de départ, la désorption semble similaire.

Si l'on compare les quantités désorbées de nickel en mode séquentiel et celles obtenues précédemment (présentées sur les histogrammes figure 7) ; on peut remarquer une désorption plus importante pour le nickel même si pour le cobalt la désorption reste autour de 80 %. Globalement, la désorption est améliorée.

Ce protocole séquentiel a été préféré pour la suite des travaux. Ces résultats mériteraient d'être approfondis pour essayer d'optimiser la désorption du cobalt.

IV.5 Comparaison de la K60-DTC II et de la Kit6-DTC II :

Notre travail de thèse est inscrit dans une Action Concertée Initiative (ACI : Diagnostic métaux-urine). Parallèlement à notre étude sur des gels de silices amorphes, le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse (LMPC) a exploré la possibilité d'utiliser des matériaux mésoporeux à structure régulière. Parmi ces matériaux synthétisés, la silice Kit-6 à structure cubique (décrite chapitre V) présente moins de perte de charge pour une utilisation en mode dynamique (cartouche) que la K60. Il nous a donc paru intéressant d'observer son comportement après sa fonctionnalisation par le DTC II et d'y réaliser l'adsorption de Co^{II} et de Ni^{II} .

Deux quantités sont déposées sur les cartouches. Soit la percolation d'un volume de 20 mL d'une solution de Co^{II} et Ni^{II} à $5\mu\text{g.L}^{-1}$, soit par le passage d'un volume de 10 mL d'une solution de Co^{II} et Ni^{II} à $500\mu\text{g.L}^{-1}$. Nous avons vérifié que tout le Co^{II} et le Ni^{II} était adsorbé.

Nous avons observé une adsorption localisée sur la kit-6-DTC II qui a lieu essentiellement sur la partie supérieure de la silice et non dans l'ensemble du matériau comme c'est le cas pour l'adsorbant non-organisé K60-DTC II. (Figure 8). Ceci peut s'expliquer par une diffusion de matière à travers ce réseau silicique organisé plus rapide que dans des systèmes amorphes.

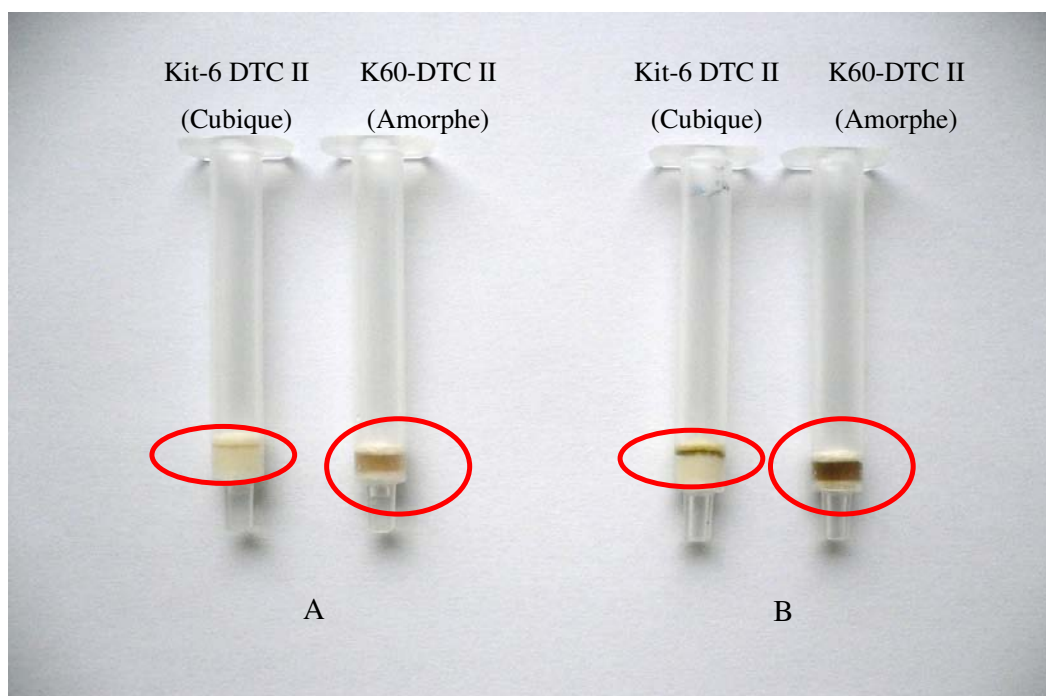


Figure 8: Photographie comparant les cartouches Kit-6-DTC II et K60-DTC II après percolation d'une solution de Co^{II} et Ni^{II} .

A : 20 mL à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$

B : 10 mL à $500 \mu\text{g.L}^{-1}$

Nous avons également réalisé une désorption de ces supports avec 7 passages successifs de 1 mL. Les résultats sont regroupés dans le tableau 16.

Tableau 16 : Comparaison du % de la désorption de la Kit-6-DTC II et de la K60-DTC II.

Protocole d'accumulation : deux quantités déposées $0,1\mu\text{g}$ (20ml à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$) et $5\mu\text{g}$ et (10mL à $500 \mu\text{g.L}^{-1}$)

Protocole de désorption séquentielle : La désorption a été effectuée par la percolation de 7 fois 1ml d'une solution d' H_2O_2 (2 M) / HNO_3 (1 M).

| quantités déposées μg | % de désorption (± 10) | | | |
|----------------------------------------|------------------------------|-----|--------------|----|
| | K60-DTC II | | Kit-6-DTC II | |
| | Co | Ni | Co | Ni |
| 0,1 | 91 | 100 | 111 | 99 |
| 5 | 74 | 81 | 80 | 96 |

Pour la Kit-6-DTC II: Une désorption quantitative est constatée pour les faibles quantités accumulées de cobalt et nickel. Dans le cas de la plus grande quantité, seule la désorption du nickel est totale.

On constate que lorsque l'on utilise la structure organisée kit-6, la désorption du nickel est totale quelles que soient les quantités déposées et meilleure qu'avec le support non

organisé K60-DTC II. Ceci pourrait aussi s'expliquer par la diffusion facilitée des solutions au sein du réseau organisé. Comme déjà observé dans d'autres travaux,^{32, 33, 34} les structures mésoporeuses organisées permettent d'augmenter les transferts de matière et ainsi une accessibilité plus facile aux sites réactionnels. Ces tests ont été réalisés en fin de projet, une étude systématique et plus approfondie mériterait d'être réalisée sur ces structures siliciques organisées.

IV.6 Conclusion :

Nous avons constaté que l'accumulation en mode statique est transposable au mode dynamique et ce quel que soit l'élément. Une adsorption quantitative de 100 % est obtenue à condition d'être en dessous du volume de claquage.

Nous avons déterminé un volume de claquage de 10 mL lorsque les concentrations déposées sont supérieures à $250 \mu\text{g.L}^{-1}$ et un volume de claquage de 20 mL lorsque les concentrations sont inférieures ou égales à $250 \mu\text{g.L}^{-1}$.

En ce qui concerne la désorption, trois modes ont été envisagés : une désorption réalisée par le passage successif et rapide de plusieurs volumes de 1 mL. Un mode séquentiel reposant également sur le passage de plusieurs volumes de 1 mL avec un temps d'attente entre chaque volume percolé d'une heure, et une désorption en statique après avoir récupéré le solide. La solution de désorption est toujours un mélange H_2O_2 2 M - HNO_3 1 M. Parmi les deux modes de désorption dynamique, le mode séquentiel semble améliorer la désorption quantitative du Ni^{II} , mais pour le Co^{II} quel que soit le mode de désorption le maximum désorbé est 85 %.

Une optimisation et une réadaptation du protocole de désorption devrait être envisagées pour obtenir une désorption quantitative quel que soit l'élément. (Temps plus long de contact ou changement de la composition du mélange).

L'aptitude de la cartouche à préconcentrer les analytes d'intérêt a été démontrée.

Une comparaison de deux supports siliciques greffés avec le DTC II a été réalisée. Dans ce travail, il a été mis en évidence une adsorption quantitative sur les deux matériaux avec des transferts de matière beaucoup plus rapide pour des silices à structure régulière.

V Adaptabilité du support K60-DTC II à l'analyse en milieu urinaire

V.1 L'urine : une matrice complexe

L'urine par définition est un liquide, clair et ambré, limpide, qui se forme dans le rein, séjourne dans la vessie et est évacuée par l'urètre. Par ce fluide biologique, l'organisme élimine l'eau et des déchets provenant essentiellement du métabolisme des matières azotées (urée, acide urique...). Sa complexité est due à la présence de nombreuses substances organiques et minérales. Elle est composée à 95 % d'eau, de molécules organiques et de minéraux. Les principaux composés rencontrés sont présentés dans le tableau 17.

Tableau 17: Principaux composés organiques et minéraux présents dans une urine humaine.³⁵

| composés organiques | composés minéraux |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Urée | sodium |
| acide urique | chlore |
| acide hippurique | phosphates |
| créatinine (produit de dégradation des muscles) | carbonates |
| urobiline (pigment biliaire, colore l'urine) | sulfates |
| catabolite inactifs de médicaments. | oligoéléments* incluant Co, Ni, Cu, Zn... |

**annexe VII : exemple de Métallogramme Atomique Urinaire*

Toutes ces substances sont présentes à des concentrations plus ou moins importantes selon l'individu et son environnement, ce qui fait de l'urine une matrice complexe et unique pour chaque Homme.

En raison de cette complexité et lorsque l'on doit réaliser des analyses dans cette matrice, nous avons recours à la préparation de pools pour simuler au mieux « tous » les cas pouvant être rencontrés. Les pools sont composés d'un mélange d'urines qui proviennent de plusieurs personnes.

Toutes ces substances organiques présentes dans l'urine (diversité par la nature et la quantité) pourraient former des complexes avec le Co^{II} et le Ni^{II} entraînant une possible compétition avec les ligands DTC II greffés sur la silice. De même, la présence plus ou moins

importante d'espèces inorganiques pourraient gêner l'accumulation du Co^{II} et Ni^{II} sur le support en venant réagir avec les fonctions DTC II.

V.2 Essais avec un pool urinaire :

Le pool urinaire testé ici est préparé avec un mélange de trois urines humaines. Cet échantillon est ensuite percolé sur deux cartouches. Dans un cas avec un volume de 2 mL et dans l'autre cas 5 mL sont percolés sur la seconde cartouche. L'analyse par ICP-MS de ce pool révèle des concentrations de $1,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Co^{II} et Ni^{II} respectivement avant le passage de cette solution sur la cartouche. La désorption a été réalisée en mode séquentiel en faisant percoler 7 fois 1 mL avec un temps d'attente d'une heure entre chaque millilitre. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 18 où l'analyse des solutions a été réalisée soit par la méthode des restes soit par la méthode de désorption séquentielle.

Tableau 18 : Quantités adsorbés et désorbés sur la cartouche contenant 50 mg de silice K60-DTC II

Protocole d'accumulation : passage de 2 et 5mL d'un pool urinaire

Protocole de désorption séquentiel : solution H_2O_2 2 M HNO_3 1 M ; 7 fois 1mL avec un Δt (1h).

| volume percolés | | 2ml | | | 5ml | | |
|-----------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------|
| Eléments | [C] _{initiale} $\mu\text{g.L}^{-1}$ | analyses des quantités fixées | | | analyses des quantités fixées | | |
| | | méthode des restes | méthode de désorption séquentielle | | méthode des restes | méthode de désorption séquentielle | |
| | | [C] adsorbée $\mu\text{g.L}^{-1}$ | [C] désorbée $\mu\text{g.L}^{-1}$ | % désorption | [C] adsorbée $\mu\text{g.L}^{-1}$ | [C] désorbée $\mu\text{g.L}^{-1}$ | % désorption |
| Co | 1,2 | n.d. | 2,9 | 120 | n.d. | 6,9 | 115 |
| Ni | 1,1 | n.d. | 19,7 | - | n.d. | 21,5 | - |

Les limites de quantification de l'appareillage ICP-MS et déterminées pour la matrice urinaire ne nous permettent pas de mesurer par la méthode des restes les quantités adsorbées sur le support. En effet la matrice urinaire fortement chargée en sels réduit les performances analytiques de l'appareil avec des limites de quantification de l'ordre de $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le nickel et de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le cobalt. Les analyses des solutions résiduelles issues de l'accumulation ont été réalisées mais la détermination des quantités séquestrées n'a pu être obtenue (n.d.).

L'analyse des solutions issues de la désorption séquentielle nous permet de constater que tout est désorbé pour le cobalt.

Par contre pour le nickel, des quantités plus importantes que celles déposées ont été désorbées (Neuf fois plus lors de la percolation de 2 ml et quatre fois plus lors du passage de 5 mL). Nous nous sommes interrogés sur cette forte concentration en nickel. Une hypothèse concernant une pollution du matériel que l'on utilise (cartouche en plastique et fritté) a été émise. Pour affirmer ou infirmer cela nous avons réalisé un essai de désorption en mode séquentielle reposant sur le même protocole que précédemment. La désorption a été réalisée sur une cartouche contenant notre matériau mais sans qu'il y ait eu une étape d'accumulation. L'analyse par ICP-MS révèle une concentration de nickel de l'ordre de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ce problème de pollution n'altère en aucun l'analyse du cobalt. Des essais de désorption en statique de la silice K60-DTC II pendant 48 heures ont également été réalisés sans la présence de cette concentration. Cette pollution proviendrait donc soit du contenant plastique soit des frités utilisés pour maintenir l'adsorbant. Une réorientation sur un autre type de contenant pour l'analyse des faibles concentrations de nickel sera donc nécessaire.

Compte tenu de toutes ces difficultés d'analyse rencontrées (pollution et interférent) influençant l'analyse dans ce domaine de très faibles concentrations, nous avons envisagé les mêmes manipulations avec le dopage du pool urinaire en Co^{II} et Ni^{II} .

V.3 Essais à partir d'un pool urinaire dopé en Co^{II} et Ni^{II} :

L'objectif est de travailler avec de plus grandes concentrations et donc de s'affranchir des problèmes liés aux limites de quantification de l'appareillage. Dans un même temps, les concentrations utilisées ici sont susceptibles de représenter le cas d'une personne exposée.

Nous avons dopé le pool urinaire avec une solution de Co^{II} et Ni^{II} . Les concentrations sont déterminées par une analyse en ICP-MS qui montre qu'il y a $48 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cobalt et $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de nickel. Les mêmes protocoles (opérateur et analyse) ont été suivis. Les résultats d'adsorption et de désorption sont présentés dans le tableau 19.

Tableau 19 : accumulation et désorption d'un pool urinaire dopé en Co^{II} et Ni^{II} , exprimés en % d'adsorption et de désorption.

Protocole d'accumulation : Passage de 2 volumes de 2mL et 5mL d'une solution de Co^{II} et Ni^{II} à 48 et 50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivement. pH du pool urinaire 6,6*.

Protocole de désorption : solution H_2O_2 2 M - HNO_3 1 M avec 7 fois 1mL avec un $\Delta t = 1\text{h}$.

| éléments | urine dopée [C _{initiale}] ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | volume déposé | Adsorption (± 5) | Désorption (± 5) |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| | | | analyse par méthode des restes : % Adsorbés | analyse par désorption séquentielle : % Désorbés |
| Co | 48 | 2ml | 83 | 93 |
| Ni | 50 | | 63 | 102 |
| Co | 48 | 5 ml | 71 | 89 |
| Ni | 50 | | 41 | 105 |

Les résultats mettent en évidence une adsorption non-totale du cobalt et du nickel présents dans le pool urinaire dopé. Seulement 83 % de Co^{II} et 63 % de Ni^{II} sont adsorbés pour des faibles quantités préalablement déposées. Ces quantités adsorbées sont encore moindres lorsque l'on augmente les quantités déposées sur la cartouche où seulement 71 % de Co^{II} et 41 % de Ni^{II} sont adsorbés. Ces résultats sont moins quantitatifs que ceux obtenus en solution synthétique (pH tampon 6) ou dans une urine artificielle avec 100 % des quantités séquestrées. La différence entre une urine synthétique et une urine humaine est la présence de molécules organiques et des métaux plus nombreux à des concentrations importantes selon l'élément (Cf. annexe VI).

Cette adsorption incomplète du Co^{II} et Ni^{II} peut être due :

- soit à la présence dans le milieu urinaire de substances organiques (enzymes ou autres) susceptibles d'interagir le cobalt et le nickel,
- soit à la présence de plus grande quantité d'autres métaux (Cf annexe VI) qui viendraient se complexer également avec les fonctions DTC II.

Pour essayer de palier les fortes concentrations d'espèces métalliques, nous avons alors réalisé un test avec une cartouche contenant des quantités deux fois plus importantes de silice modifiée (soit 100 mg de K60-DTC II). Une quantité de 0,1 μg a été déposée. Les résultats montrent qu'il n'y a toujours que 80 % de Co^{II} et 60 % de Ni^{II} séquestrés. Nous pouvons conclure ici que même en ayant multiplié par deux le nombre de groupement fonctionnel DTC II, la séquestration n'est pas meilleure. Des quantités de matière plus importantes

seraient-elles nécessaires pour obtenir une séquestration totale ou serait-elle due à des interactions au sein de la matrice urinaire qui ralentiraient la cinétique de fixation ?

On notera que la désorption séquentielle est quantitative et non influencée par la matrice urinaire. Tous les ions Co^{II} et Ni^{II} ont été désorbés après le passage de 7 ml de la solution H_2O_2 2 M et HNO_3 1 M.

Donc l'accumulation du cobalt et du nickel n'est pas totale en milieu urinaire. Après une étape de lavage, la désorption des espèces métalliques de la cartouche quant à elle est réalisée. La désorption est totale ou quasi-totale (> 90 %) et similaire aux précédents résultats.

V.4 Association d'une phase apolaire au support K60-DTC II :

Pour essayer de pallier à l'influence possible des substances organiques présentes dans le milieu urinaire. Une première approche est envisagée, en incorporant une deuxième phase à caractère hydrophobe.

La phase C_{18} (cartouche SPE, waters) ainsi qu'un disque d'extraction (Empore 3M) sont utilisés. Les molécules organiques peuvent être retenues sur ces phases apolaires, et éviter ainsi une compétition possible. Les cartouches sont préparées avec 100mg de matériaux et leur mode de préparation est présenté figure 9.

Cartouches :

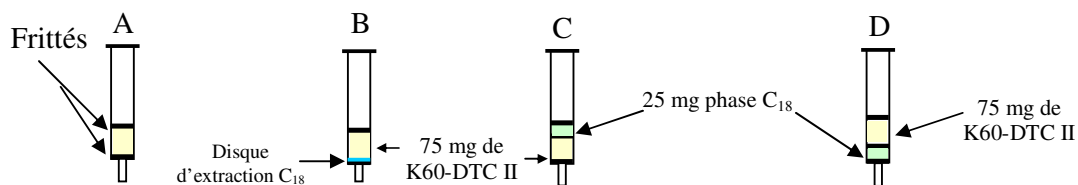


Figure 9 : Préparation des différentes cartouches diphasiques.

Pour éviter l'analyse des échantillons aux concentrations en Co^{II} et Ni^{II} près des limites de quantification de l'appareillage utilisé, nous avons travaillé avec des urines dopées de l'ordre de $65 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les différents résultats sont présentés dans le tableau 20.

Tableau 20 : Accumulation d'une urine dopée sur 4 cartouches et désorption des cartouches (exprimées en % d'adsorption et désorption).

A : cartouche de 100 mg de K60-DTC II,

B : disque d'extraction (Empore 3M) C₁₈ et 75 mg de K60-DTC II,

C : 25 mg de C₁₈ et 75 mg de K60-DTC II en haut de cartouche,

D : même quantité que C mais les deux phases sont inversées sur la cartouche

Protocole d'accumulation : Percolation de 2 mL d'un pool urinaire dopé avec une concentration de Co^{II} et Ni^{II} équimolaire de 65 µg.L⁻¹.

Protocole de désorption séquentielle : une solution H₂O₂ 2M 1 HNO₃ M. 7 passage de 1mL avec un Δt = 1h.

| Urine dopée (M ²⁺ = 65 µg.L ⁻¹) | | % Adsorption ± 10 | | % Désorption ± 10 | |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------------------------------------|------------|
| | | analyse par la méthode des restes | | analyse par la méthode de désorption séquentielle | |
| composition de la cartouche | | Co | Ni | Co | Ni |
| A | K60-DTC II seule | 78 | 62 | 87 | 106 |
| B | 75mg / disque d'extraction : K60-DTC II/C₁₈ | 75 | 64 | 73 | 112 |
| C | 75/25 mg: K60-DTC II/C₁₈ | 71 | 49 | 84 | 115 |
| D | 25/75 mg: C₁₈/K60-DTC II | 40 | 70 | 78 | 120 |

L'ajout d'un disque d'extraction C₁₈ dans la cartouche (figure 9. B) n'améliore pas l'accumulation du Co^{II} et Ni^{II} avec 75 et 64 % de quantités adsorbées respectivement. Ces résultats sont similaires aux essais réalisés avec la K60-DTC II seule.

L'utilisation d'une phase C₁₈ en amont de la K60-DTC II (figure 9. C) engendre des quantités de cobalt adsorbées de 71 %, similaires à celles obtenues sans phase C₁₈, et des quantités adsorbées pour le nickel plus faibles (49 %).

Lorsque l'on utilise à l'inverse une phase C₁₈ en aval, de la silice K60-DTC II (figure 9. D), on obtient des résultats similaires pour l'adsorption du Ni^{II} (70 %), et une diminution des quantités adsorbées pour le Co^{II} avec seulement 40 % adsorbées.

L'utilisation d'une phase C₁₈ n'améliore pas l'adsorption quantitative du Co^{II} et Ni^{II} présentes dans la matrice urinaire quelle que soit sa position dans la cartouche. Les processus de fixation des ions cobalt et nickel sur les gels de silices dithiocarbamates sont plus complexes en milieu urinaire.

Des temps de contact plus importants seraient-ils nécessaires pour permettre une adsorption quantitative ?

VI Conclusion :

L'approche en mode statique nous a permis de constater que le support K60-DTC II est un support de séquestration bien adapté pour l'accumulation conjointe du Co^{II} et Ni^{II} . Cette adsorption est quantitative dans la gamme de pH comprise entre 4 et 8, pH rencontrés pour les urines et dans le domaine de concentration compris entre $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ et 10mg.L^{-1} . De plus, les cinétiques de fixation sur le support sont très rapides (inférieures à 1 minute).

Tous ces résultats obtenus en statique sont transposables au mode dynamique (cartouche). L'adsorption est également quantitative pour des concentrations comprises entre 1 et $500 \mu\text{g.L}^{-1}$. Lors de la percolation des diverses solutions aqueuses ou d'urine artificielle nous avons définis deux volumes de claquage correspondant à un volume maximal chargé sur la cartouche. Soit 20 mL pour les concentrations inférieures à $250 \mu\text{g.L}^{-1}$ et 10 mL pour des concentrations supérieures. Pour l'application recherchée les volumes d'urines qui seront déposés sur la cartouche seront toujours inférieurs.

Concernant l'étude de la désorption, les résultats permettent d'obtenir une désorption quantitative en mode statique avec des temps de contact plus importants (24 heures). En mode dynamique, elle est quasi-quantitative quelles que soient les concentrations de nickel. Pour le cobalt, elle est totale seulement lorsque les quantités déposées sont faibles. Par conséquent, une réadaptation du protocole devra être envisagée pour parfaire cette désorption des deux espèces métalliques dans des temps plus courts et pour une désorption totale des deux espèces. L'utilisation d'une digestion thermique semble être une voie de recours pour diminuer ce temps de désorption nécessitant néanmoins de casser la cartouche. En effet un premier test a été réalisé et permet de désorber la totalité des espèces à partir d'une solution H_2O_2 2M après dix minutes de digestion thermique (150°C). Une autre éventualité consisterait à un changement dans le mélange de la solution de désorption.

Le milieu urinaire ne permet pas la fixation quantitative des espèces métalliques. Seulement 70 et 80 % respectivement de Co^{II} et Ni^{II} sont adsorbés. Une optimisation devra être réalisée pour obtenir une adsorption totale. Pour améliorer l'étape d'adsorption de l'urine, un prétraitement de l'échantillon urinaire pourrait être envisagé. Une acidification de l'urine puis la centrifugation avant son passage sur la cartouche pourraient être envisagées pour éliminer les substances interférentes. L'augmentation des quantités de matériaux (en hauteur de lit plus importante) pour pallier aux fortes concentrations d'espèces métalliques

susceptibles d'être présentes dans une urine humaine et permettre un temps plus long de passage pour favoriser les processus de fixation serait une possibilité.

-
- ¹ A. Hulanicki, **Complexation reactions of dithiocarbamates**, *Talanta*, 1967, 14, 1371.
- ² Y. Shijo, K. Takada, N. Uehara, **Determination of metal ions by high-performance liquid chromatographic separation of their pyrrolidinedithiocarbamate**, *Ana. Sc.*, **1993**, 9, 315.
- ³ V. Gonzalez Rodriguez, J.M. Castro Romero, J.M. Fernandez Solis, J. Perez Iglesias, H.M. Seco Lago, **Simultaneous determination of copper, cobalt, and nickel by HPLC, and solvent extraction with diethyldithiocarbamic acid as reagent**, *Anal. Lett.*, **1994**, 27, 1399.
- ⁴ J. N. King, J. S. Fritz, **Determination of cobalt, copper, mercury, and nickel as bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate complexes by high-performance liquid chromatography**, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 703.
- ⁵ R.A. Nickson, S.J. Hill, P.J. Worsfold, **Solid phase techniques for the préconcentration of trace metals from natural waters**, *Analytical Proceedings Including Analytical Communication*, **1995**, 32(9), 387
- ⁶ P.J. Newman, A.T. Voelkel, D.R. MacFarlane, **Analysis of Fe, Cu, Ni and Co in fluoride glasses and their precursors**, *J. Non-cryst solids*, **1995**, 184, 324.
- ⁷ I. Narin, M. Soylak, **Enrichment and determinations of nickel (II), cadmium Cd(II), copper Cu(II), cobalt Co(II) and lead Pb(II) ions in natural waters, table salts, tea and urine sample as pyrrolidine dithiocarbamate chelates by membrane filtration-flame atomic absorption spectrometry combination**, *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 493(2), 205.
- ⁸ C.K. Sekhar, S.N. Chary, K.C. Tirumula, V. Aparna, **Determination of trace metals in sea water by ICP-MS after matrix separation**, *Acta Chim Slov.*, **2003**, 50, 409.
- ⁹ P. K. Roy, A. S. Rawat, P.K. Rai, **Synthesis, characterisation, and evaluation of polydithiocarbamate resin supported on macroreticular styrene-divinylbenzene copolymer for the removal of trace and heavy metal ions**, *Talanta*, 2003, 59, 239.
- ¹⁰ A. Denizli, K. Kesenci, Y. Arica, E. Piskin, **Dithiocarbamates-incorporated monosize polystyrene microspheres for selective removal of mercury ions**, *React Funct Polym*, **2000**, 44, 235.
- ¹¹ A. McClain, Y.-L. Hsieh, **Synthesis of Polystyrene-supported dithiocarbamates and their complexation with Metal ions**, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 218.
- ¹² S. Tiwari, A. Bajpai, **Metal ions by dithiocarbamate function supported on polyacrylamide**, *React. Funct. Polym.*, **2005**, 64, 47.
- ¹³ R. Say, E. Birlik, A. Denizli, A. Ersoz, **Removal of heavy metal ions by dithiocarbamate-anchored polymer/organosmectite composites**, *Appl. Clay Sci.*, **2006**, 31, 298.

-
- ¹⁴ H. Emteborg, D.C. Baxter, M. Sharp, W. Frech, **Evaluation, mechanism and application of solid-phase extraction using a dithiocarbamate resin for sampling and determination of mercury species in humic-rich natural waters**, *Analyst*, **1995**, 120, 69.
- ¹⁵ C.F. Yeh, S.D. Chyueh, W.S. Chen, J.D. Fang, C.Y. Liu, **Application of dithiocarbamate resin-metal complexes as stationary phases in gas chromatography**, *J. Chromatogr.*, **1993**, 630, 275.
- ¹⁶ A.W. Trochimczuk, B.N. Kolarz, **Synthesis and chelating properties of resins with methylthiourea, guanlythiourea and dithiocarbamate groups**, *Eur. Polym. J.*, **2000**, 26, 2359.
- ¹⁷ J.F. Dingman, K.M. Gloss, E.A. Milano, S. Siggia, **Concentration of heavy metals by complexation on dithiocarbamate resins**, *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 774.
- ¹⁸ Z. Horvath, R.M. Barnes, **Characterization of functional group complexation of a poly(dithiocarbamate) chelating resin**, *Anal. Chem.*, **1986**, 58, 725.
- ¹⁹ P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra, **Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions**, *Talanta*, **2004**, 62, 1005.
- ²⁰ D.E. Leyden, G.H. Lutrell, **Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation**, *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1612.
- ²¹ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, **Cobalt-extraction on dithiocarbamate grafted on silica gel surface**, *Colloid surface A*, **2001**, 180, 277.
- ²² J. G. P. Espinola, J. M. P. de Freitas, S. F. de Oliveira, C. Airoidi, **Immobilized dithiocarbamate groups on silica : chemisorption of some cations from ethanolic solution**, *Colloid surface A*, **1994**, 87, 33.
- ²³ M. E. Mahmoud, **Selective solid extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives**, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 398, 297.
- ²⁴ M. E. Mahmoud, M. M. El-Essawi, E. M. I. Fathallah, **Characterization of surface modification thermal stability, and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized dithiocarbamate derivatives**, *J Chromatogr. & Related Technologies*, **2004**, 27, 1711.
- ²⁵ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, **Removal of complexed mercury by dithiocarbamate grafted on mesoporous silica**, *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, **2003**, 256, 213.
- ²⁶ K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao, **Removal of complexed mercury from aqueous solutions using dithiocarbamate grafted on silica gel**, *Sep. Sci. Technol.*, **2002**, 37, 1417.
- ²⁷ J.P.M. Wienders, C.J.K. Mink, **Analysis of vanillylmandelic acid, homovanillic acid and 5-hydroxyindoleacetic acid in human urine by high-performance liquid chromatography and fluorometry**, *J. Chromatogr.*, **1984**, 310(2), 379.
- ²⁸ S.J. Joris, K.I. Aspila, C.L. Chakrabarti, **Decomposition of monoalkyl dithiocarbamates**, *Anal. Chem.*, **1970**, 42(6), 647.

- ²⁹ E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de S. Sierra, J. D. Franco, A. Schutz, **Mechanisms of acid decomposition of dithiocarbamates. 1. Alkyldithiocarbamates**, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 1598.
- ³⁰ E. Humeres, N. A. Debacher, M. M. de S. Sierra, **Mechanisms of acid decomposition of dithiocarbamates. 2. efficiency of the intramolecular general acid catalysis**, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 1807.
- ³¹ S. Goubert-Renaudin, **Synthèse, Caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame**, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, **2007**.
- ³² A. Walcarius, M. Etienne, J. Bessiere, **Rate of access to the binding site in organically modified silicates. 1. amorphous silica gels grafted with amine or thiol groups**, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 2757.
- ³³ A. Walcarius, C. Delacote, S. Sayen, **Electrochemical probing of mass transfer rates in mesoporous silica-based organic-inorganic hybrids**, *Electrochim Acta*, **2004**, 49, 3775.
- ³⁴ A. Walcarius, M. Etienne, C. Delacote, **Uptake of inorganic HgII by organically modified silicates : influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes** *Anal. Chim. Acta*, **2004**, 508(1), 87.
- ³⁵ Sources : Internet et Quid 2006.

Chapitre V

Partie expérimentale : Matériel et Méthodes

CHAPITRE V – PARTIE EXPERIMENTALE :

MATERIEL ET METHODES

I Techniques employées pour la caractérisation des silices modifiées

Les diverses techniques analytiques utilisées lors de cette thèse sont présentées dans ce chapitre, il s'agit des isothermes d'adsorption / désorption d'azote, de l'analyse élémentaire et des spectroscopies IR, RMN et XPS. Elles nous ont permis de caractériser le solide à sec ou après le passage en solution lors de la dispersion du matériau ou encore lors de l'étude d'accumulation des espèces métalliques sur l'adsorbant.

I.1 Isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K : Analyse BET (Brunauer, Emmett, Teller)

I.1.1 Principe de l'analyse BET :

Cette analyse repose sur l'adsorption de gaz à la surface d'un solide poreux. Elle est, ici, utilisée pour caractériser la porosité des différentes silices avant et après greffage. Cette technique nous permettra de déterminer l'aire spécifique des silices, la taille de leurs pores ainsi que leur volume poreux total.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, solides et gaz dans notre cas. Les phénomènes d'adsorption sont dus à des forces d'interactions faibles (force de Van Der Waals, liaison hydrogène). Compte tenu du caractère exothermique de la physisorption, celle-ci est favorisée par une diminution de la température. L'adsorption est thermodynamiquement réversible par conséquent une diminution de la pression du gaz au-dessus du solide ou par chauffage permet la désorption.

Pour caractériser l'adsorption d'un gaz sur un adsorbant, on mesure la quantité de gaz adsorbée par le solide ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) en fonction de la pression relative, qui représente la pression d'équilibre du gaz P par rapport à sa pression de vapeur saturante P_0 (P/P_0) à une température donnée.

La partie de l'isotherme enregistrée à de faibles pressions, où P/P_0 est compris entre 0,05 et 0,15 correspond à la formation d'une monocouche d'azote à la surface du matériau. Le recours à l'équation de Brunauer – Emmett – Teller (BET) conduit alors à la surface spécifique du solide poreux ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).¹

L'adsorption de la seconde couche de molécules gazeuses et le remplissage des micropores s'effectuent à des pressions relatives plus élevées et jusqu'à $P/P_0 = 0,4$.

Pour $P/P_0 > 0,4$, l'isotherme traduit l'adsorption multicouche ainsi que la condensation capillaire du gaz dans les mésopores et une partie des macropores du matériau. Plus la pression relative augmente, et plus la proportion des pores remplis par l'azote augmente jusqu'à saturation où $P/P_0 = 1$.

A chaque structure poreuse d'un solide correspond une isotherme caractéristique, l'IUPAC en recense 6 types, présentés sur la figure 1.

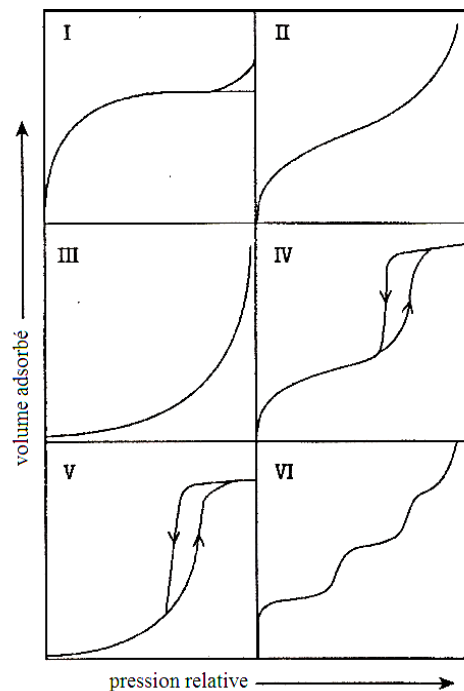


Figure 1 : Classification des six types isothermes d'adsorption définie par l'IUPAC

Dans le cas des matériaux siliciques, on peut rencontrer les isothermes de types I à V en fonction de la nature de la silice et du gaz adsorbé. Les silices mésoporeuses se caractérisent le plus souvent par des isothermes de type IV. L'apparition d'une hystérèse sur les isothermes d'adsorption des matériaux mésoporeux à des pressions supérieures à 0,4 est due au fait que le processus d'adsorption-désorption est non réversible : la quantité d'adsorbat sur la branche de la désorption est toujours plus grande que l'adsorption.

L'importance de cette technique est de toujours pouvoir travailler dans les mêmes conditions pour pouvoir comparer les matériaux choisis.

En général, la fonctionnalisation de la silice conduit à une diminution de la surface spécifique, de la taille des pores et du volume poreux total du matériau, mais n'affecte pas la forme de l'isotherme de la silice.

I.1.2 Mode opératoire :

L'appareil utilisé au laboratoire est un Coulter SA3100. Le gaz sonde employé lors de notre étude est l'azote. Une isotherme d'adsorption et de désorption de N₂ est obtenue. Les mesures sont réalisées à 77 °K, température d'ébullition de l'azote.

L'aire spécifique, le volume total de pore et la distribution des tailles de pores des différents matériaux ont été estimés à partir des isothermes d'adsorption/désorption de N₂ à la température d'ébullition de l'azote liquide (77,35 K). La taille des pores a été évaluée à partir de la méthode de Gurvitsch² :

$$D = 4 V_p / A \quad \text{Équation 1}$$

où D est le diamètre de pore moyen (Å), V_p le volume de pore (cm³/g) et A l'aire spécifique (m²/g).

Avant chaque analyse les cellules en verre sont dégazées pour éliminer les traces de solvants. Puis une masse précise de solide est déposée dans la cellule. L'échantillon est dégazé pendant 12 h sous vide poussé pour éliminer toutes traces de solvant susceptibles d'être présentes sur le solide à analyser.

L'analyse est ensuite réalisée à une température de 60°C. L'annexe I représente les spectres des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote réalisés sur une silice avant (K60) et après greffage (K60-DTC I).

I.2 Analyse élémentaire CHNS-O:

L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition centésimale d'une substance. Les données exploitées sont des pourcentages massiques des éléments C, H, N, S, O présents dans l'échantillon. Cette technique a été employée afin de déterminer le taux de greffage des organosilanes sur la silice.

I.2.1 Principe :

L'échantillon est placé dans une capsule en étain, subit une combustion à haute température (940°C) en présence d'un catalyseur anhydre tungstique (WO_3) et sous courant d'oxygène pendant un temps très court. Selon les éléments présents dans l'échantillon, la décomposition génère du CO_2 (g), H_2O (g), SO_2 (g) et des oxydes d'azote NO_x (g). Ces derniers sont réduits en diazote par passage sur des copeaux de cuivre (qui servent également à piéger l'oxygène en excès). Le montage est balayé en permanence par un courant d'hélium permettant aux produits de combustion d'être transportés vers l'analyseur : la chromatographie en phase gazeuse.

I.2.2 Mode opératoire :

L'analyseur élémentaire FTA / Thermofinnigan Flash 1112 et Eager 300 du service d'analyse élémentaire de l'Université H. Poincaré - Nancy I a été utilisé.

Une prise d'essai de 1,5 mg est réalisée. Chaque résultat est une moyenne de deux analyses. Seule l'analyse des quatre éléments C, H, N et S est prise en compte dans le cas de nos matériaux silicatés.

Le catalyseur : l'anhydride tungstique (WO_3) en présence d' O_2 , Température de combustion : 940°C.

Les conditions d'analyses CPG : T°C du four : 65°C, débit d'Hélium : 140 L/min ; et colonne analytique de 2m remplie avec porapack.

I.3 Spectroscopie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique nous permet d'identifier les silices avant et après greffage des organosilanes et d'attester de l'intégrité chimique des groupements fonctionnels.

I.3.1 Principe:

La spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de sonder les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux à analyser.

Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences caractéristiques de chaque groupement moléculaire.

Parmi les diverses techniques de spectroscopie infrarouge, nous avons choisi la réflexion diffuse (DRIFT) souvent utilisée pour l'analyse de poudres. Cette technique consiste à envoyer un rayonnement I.R. sur l'échantillon qui en absorbe une partie du rayonnement et l'autre partie est réfléchiée dans différentes directions de l'espace. La lumière est donc diffusée par l'échantillon. Les rayons de réflexion diffuse qui sont générés sont collectés. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon via l'utilisation de différents miroirs (ces derniers sont réglés de telle façon à obtenir une énergie maximale pour l'enregistrement des spectres). On mesure un rapport d'intensité noté $R = I/I_0$ (Réflectance). Les spectres sont enregistrés en unité de pseudo-absorbance ($-\log R$) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

La technique de réflexion diffuse permet une préparation plus rapide de l'échantillon puisque celui-ci est mélangé avec un solide non absorbant (KBr) sans aucun autre conditionnement (comme le pastillage), ce qui permet en plus de ne pas modifier l'état de surface des poudres.

I.3.2 Protocole opératoire :

Les spectres sont enregistrés par un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer System 2000. La durée d'acquisition des spectres est d'environ 3 minutes (20 balayages), et la résolution de 4 cm^{-1} .

Les différents échantillons sont des mélanges de poudres d'adsorbant et de KBr (référence).

Une cellule est utilisée pour recevoir l'échantillon sous forme de poudre. Elle permet de réaliser l'analyse sous vide et ainsi de s'affranchir de l'eau physisorbée initialement présente sur les différentes silices étudiées et pouvant interférer.

Pour le moyen infra rouge de 900 à 4000 cm^{-1} :

Les échantillons sont préparés à 10% dans une poudre de KBr, soit 30mg d'analyte dans 270mg de KBr. Un échantillon de référence (KBr seul) est passé avant et après pompage sous vide poussé. L'échantillon est mis sous vide pendant 30 minutes. Le pompage sous vide permet d'éliminer les traces de vapeurs d'eau.

I.4 Spectroscopie de Photoélectrons X : XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Cette technique a ici été mise en œuvre pour l'analyse des silices fonctionnalisées par les différents groupements organiques et plus exactement sur l'état de surface des différents matériaux.

I.4.1 Principe de la technique :

La spectroscopie de photoélectron X est une technique d'analyse de surface, non destructive et semi-quantitative, basée sur l'interaction des photons avec la matière. L'échantillon est irradié par un rayonnement monochromatique de photons d'énergie $h\nu$. L'énergie d'un photon peut alors être absorbée par un électron d'un atome du solide, provoquant ainsi son éjection hors du matériau avec une énergie cinétique E_c . L'appareillage permet la mesure précise de ces énergies cinétiques, qui permet de remonter à l'énergie de liaison du (photo)électron dans le matériau. Le spectre obtenu correspond à l'intensité en fonction de l'énergie de liaison. L'expérience doit être conduite sous un vide poussé, environ 10^{-8} Torr, de façon à ce que le photoélectron éjecté conserve son énergie cinétique constante, mais aussi afin de préserver la surface de l'échantillon de toute contamination extérieure.

Cette technique renseigne sur les éléments présents à la surface de l'échantillon (couches superficielles avec une profondeur comprise entre 0,3 et 3 nm), car à chaque atome de la classification périodique (sauf l'hydrogène) correspondent des valeurs d'énergies de liaison propres (dont l'énergie cinétique est comprise entre 0 et 1500 eV). Elle apporte également des indications sur l'environnement chimique des atomes, puisque le déplacement chimique des signaux, de quelques eV, permet de déterminer leur degré d'oxydation. De manière générale, plus le degré d'oxydation d'un élément est grand, et plus l'énergie de liaison associée est importante.

Ainsi l'analyse du spectre obtenu permet de remonter à la spéciation d'un élément chimique à la surface de l'échantillon. Des états de valence, de coordination ou de degré d'oxydation différents peuvent entraîner un déplacement chimique, c'est-à-dire une variation de l'énergie de liaison. Il faut que l'énergie soit suffisante pour promouvoir un électron d'un niveau initial jusqu'au niveau du vide afin de l'éjecter du solide. L'électron est alors émis avec une certaine énergie cinétique. On collecte l'énergie des électrons émis et le spectre de la photoémission reporte le nombre d'électrons par valeur d'énergie collectée.

La relation de conservation de l'énergie est appliquée :

$h\nu + E_i(N) = E_{\text{cin}} + E_f(\mathbf{k}, N-1)$ avec $E_i(N)$ l'énergie totale du système initial à N électrons et $E_f(N-1)$, celle du système final à $N-1$ électrons. E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron émis. Les spectres sont donnés en fonction de l'énergie de liaison E_L qui est reliée à l'énergie cinétique par la relation suivante :

$$h\nu = E_{\text{cin}} + E_L$$

I.4.2 Protocole opératoire :

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre Kratos Axis Ultra. La source de rayon X monochromatique, constituée d'une anode d'aluminium, permet l'émission des radiations d'énergie 1486,6 eV (raie $K_{\alpha 1,2}$ de l'aluminium). L'échantillon est déposé sur une fine lamelle de cuivre autocollante, puis le système est conditionné sous vide pour éviter les interactions inélastiques des électrons avec l'atmosphère, dans le souci de conserver toute leur énergie. Les résultats et les composantes des spectres sont obtenus via le programme associé.

I.5 Résonance Magnétique Nucléaire : RMN du solide

I.5.1 Principe :

La spectrométrie RMN est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation (spin nucléaire) et une absorbance différente. Sous l'action d'un champ magnétique externe et uniforme, le noyau atomique peut prendre différentes orientations. A ces différentes orientations, correspondent divers niveaux d'énergie : l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur, l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire. La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur. La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que $\Delta E = h\nu$. Lorsque la transition à lieu, il y a résonance du noyau.

Dans notre cas nous utilisons la RMN du solide sur les supports siliciques. Pour améliorer la sensibilité de l'analyse, différentes techniques sont utilisées :

La technique de polarisation croisée (Cross Polarization, CP) couplée à l'angle magique (Magic Angle Spinning, MAS) a été développée suite aux difficultés rencontrées dans les mesures de RMN du solide. La nature des interactions physiques présentes élargissent les raies et les font se chevaucher. Ces interactions ne participent pas de la même manière dans

un liquide, car elles sont moyennées du fait du mouvement brownien. Le mode CP (Cross Polarization) a également été utilisé pour augmenter le rapport Signal/Bruit. Cette technique consiste à transférer l'aimantation des protons (noyaux abondants) vers les atomes de carbones (noyaux rares) via un couplage dipolaire entre ces deux noyaux. D'autre part, la polarisation croisée permet d'amplifier le signal des spins rares tel que ^{29}Si par l'application d'un second champ de radiofréquence à la fréquence des spins rares correspondants.

La mise en rotation de l'échantillon à un angle particulier, dit angle magique, ($54,7^\circ$) permet de moyennner ces interactions et ainsi rétrécir le signal. Le couplage de ces deux techniques a permis le développement de la RMN du solide.³

I.5.2 Protocole opératoire :

La RMN du silicium et du carbone a ainsi pu être réalisée sur les échantillons de silices modifiées par les siloxydithiocarbamates.

Les analyses de RMN CP MAS ^{13}C sur nos échantillons solides ont été réalisées par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée de Mulhouse sur un spectromètre Bruker Avance II opérant à 300 MHz.

Les spectres ^{13}C ont été acquis sur un spectromètre grâce à une expérience de polarisation croisée ^1H - ^{13}C avec rotation à l'angle magique. Une sonde CPMAS 7 mm a été utilisée et la fréquence de rotation de l'échantillon est de 4 kHz. Le $\pi/2$ proton est de 4 μs , le temps de contact de 2 ms, le temps de recyclage est de 35 s.

En ce qui concerne le ^{29}Si , ce sont des expériences réalisées toujours en rotation à l'angle magique, avec une fréquence de rotation égale à 4 kHz, une sonde 7 mm et avec le même appareil que pour le ^{13}C à une impulsion avec découplage des protons (MAS+Dec). Afin d'obtenir des résultats quantitatifs, elles ont été faites avec un angle d'impulsion de $\pi/6$ correspondant à une durée d'impulsion de 1,9 μs avec un temps de recyclage de 60s.

Les spectres RMN carbone et silicium d'une silice K60-DTC II sont présentés en annexe II.

II Analyse des solutions

II.1 Analyse par ICP-AES

ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy)

Elle a été utilisée dans le cadre de ce travail pour l'analyse du silicium relargué en solution au cours du temps. Cette technique a également été choisie pour l'analyse des espèces métalliques Co, Ni, Pb, Cu, Cd, Mn, Be, lors de l'étude d'accumulation des espèces métalliques sur les adsorbants. Cette technique permet de mesurer des concentrations dans une large gamme avec des limites de quantification variant selon l'élément et la sensibilité de l'appareil utilisé. De plus, par le choix approprié des longueurs d'onde, elle permet également de doser plusieurs éléments lors d'une même analyse.

II.1.1 Principe :

La spectroscopie atomique d'émission est une méthode d'analyse élémentaire et quantitative d'un élément en solution aqueuse et repose sur les transitions énergétiques des atomes. L'échantillon est soumis à une décharge électrique, il s'ensuit une excitation électronique des atomes ou des ions, lesquels émettent une radiation électromagnétique dans le visible et l'ultraviolet.

Un atome possède différents niveaux d'énergie possibles. Une raie spectrale résulte d'une transition électronique d'un niveau à un autre.

Tout d'abord il y a l'étape « d'excitation » où une quantité d'énergie Q est transférée à un atome (à l'état fondamental stable X) par collision avec une autre particule. Cet atome est alors « excité » X^* : un électron est éjecté sur un niveau d'énergie supérieure, suite à l'absorption de l'énergie.

Ensuite il y a l'étape « d'émission » qui correspond à la relaxation de l'état excité X^* à son état fondamental X , l'atome excité étant instable. A chaque transition électronique correspond l'émission d'une énergie sous la forme d'un rayonnement lumineux (émission de photon) dont la fréquence est spécifique à l'élément et de la transition considérés.

A une transition d'énergie E_i à un niveau E_0 correspond l'émission d'un photon de fréquence ν transportant l'énergie $h.\nu$ (où h est la constante de Planck) :

$$E_i - E_0 = h.\nu = h.c / \lambda$$

La spectroscopie d'émission atomique repose sur ce principe et consiste en l'examen de ces différentes raies d'émissions propres à l'élément étudié.

II.1.2 L'appareillage

Un ICP-AES est constitué (figure 5) :

- D'une source constituée des éléments suivants :

un générateur de courant alternatif haute fréquence

le solénoïde d'induction couplé au générateur

la torche, qui est un ensemble de tubes concentriques, en quartz, où circulent différents flux d'argon et le nébulisat.

L'ensemble de régulation des débits d'argon

Le dispositif de nébulisation de la solution à étudier.

Le nébulisat est produit par un ensemble d'éléments :

Une pompe péristaltique, permettant d'obtenir un débit de solution indépendant de sa viscosité.

Le nébuliseur ici un Meinhard de type concentrique.

Une chambre de nébulisation (de type cyclonique) permettant d'éliminer les grosses gouttelettes pour obtenir un aérosol le plus fin et homogène possible.

Le gaineur d'aérosol qui a pour rôle de gainer l'aérosol par un courant d'argon avant son passage dans l'injecteur.

- Un dispositif dispersif (monochromateur ou polychromateur) pour analyser le rayonnement émis par l'échantillon

- Un ensemble électronique/informatique pour la gestion des spectromètres et l'exploitation des résultats.

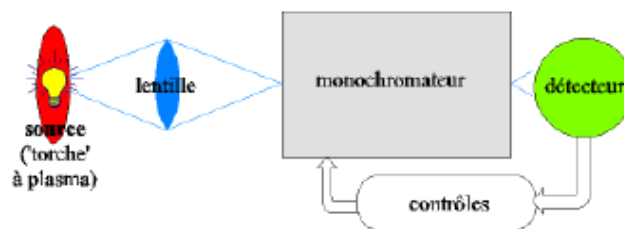


Figure 2 : Schéma de principe d'un appareillage d'analyse par émission : source/dispersion/émission.

Si la longueur d'onde est propre à un élément, l'aire du signal enregistré est, quant à elle, liée à la quantité des atomes de celui ci.

II.1.3 Protocole opératoire :

Les analyses ont été effectuées aux Laboratoires du LCPME et de l'INRS sur deux appareils : un Jobin-Yvon Ultima et un Spectro-ciros respectivement.

Chaque élément est caractérisé par l'émission de raies de longueur d'onde qui lui sont propres et un même atome peut émettre à différentes longueurs d'ondes. La présence des différentes espèces dans le plasma conduit à l'émission de radiations polychromatiques

Dans le cas du silicium, la longueur d'onde la plus sensible choisie est $\lambda_{Si} = 251,062$ nm, dans celui du nickel, la longueur d'onde choisie est $\lambda_{Ni} = 227,616$ nm et pour le cobalt ; $\lambda_{Co} = 238,292$ nm.

Préparation des droites de calibration selon la gamme de concentration étudiée soit $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ à 1mg.L^{-1} pour chaque élément à analyser. Les échantillons à analyser doivent se trouver dans cette gamme, si cela n'est pas le cas, ils sont dilués. Un volume de 5 mL est nécessaire pour leur analyse. La gamme de sept solutions étalons utilisée (volume 50 ml) est réalisée dans la même matrice que les échantillons à analyser.

Les solutions d'étalonnage sont d'abord aspirées dans le plasma par ordre de concentration croissante lorsque cela est possible.

Les solutions de blanc et les solutions d'essai sont alors introduites dans le plasma pour mesure d'émission, en intercalant à intervalle régulier (au plus tous les 10 échantillons) le point bas de la courbe (ϵ_{a0}) et un étalon de contrôle de la dérive.

➤ Protocole opératoire de l'analyse du silicium et du soufre en solution :

L'analyse du silicium et du soufre au cours du temps s'appuie sur le mode opératoire comme suit.

Une quantité précise de matériau est dispersée dans un volume de solution préalablement déterminé. Pour chacun des cas le rapport silice/solution est de $2,5\text{g.L}^{-1}$.

Le système est mis sous agitation magnétique en réacteur fermé. A différents temps t un volume de la solution est prélevé et filtré sur filtre millipore ($22\mu\text{m}$). Le filtrat est ensuite analysé par ICP-AES pour déterminer les quantités de silicium (et de soufre à titre indicatif). Le pH de la solution est mesuré à $t=5\text{min}$ et $t=1\text{h}$.

Les solutions aqueuses sont soit une eau ultra pure (pH imposé par le matériau), soit des solutions aqueuses tamponnées. (7 avec un tampon phosphate 10^{-2}M , 4,5 avec un tampon acétate (10^{-2}M) et 1 avec HNO_3 10^{-1}M)

II.2 Analyse par ICP-MS :

Nous avons utilisé cette technique, pour l'analyse d'échantillon urinaire, beaucoup plus sensible que l'ICP-AES.

ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectroscopy)

II.2.1 Principe de l'ICP-MS :

Cette technique est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et un spectromètre de masse quadripolaire pour séparer ces ions en masse. L'échantillon est amené jusqu'à la torche à plasma par une pompe péristaltique. Au contact avec l'argon, l'échantillon est alors nébulisé, puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures atteignent 6000 à 8000 °C (Cf ICP-AES). L'échantillon est alors atomisé puis ionisé dans sa totalité sous forme de cations monovalents. Une interface composée de deux cônes de nickel et d'une série de lentilles permet de stopper les photons et de focaliser les ions pour les amener au quadripôle pour la séparation en masse. Cette séparation est effectuée pour chaque ion en fonction du rapport masse atomique/charge. Le faisceau ionique est amené sur un détecteur de type multiplicateur d'électrons. L'ensemble du système est dirigé par informatique

II.2.2 Appareillage :

Schématiquement un ICP-MS comprend quatre parties importantes :

- ✓ Un système d'introduction de l'échantillon couplé à un générateur d'ions, en l'occurrence une torche à plasma à très haute température.
- ✓ Une interface et un système de focalisation des ions, un séparateur de masse de type quadripôle
- ✓ Un détecteur d'ions.

La figure 3 illustre l'assemblage de ces quatre parties, dont les caractéristiques sont détaillées en dessous.

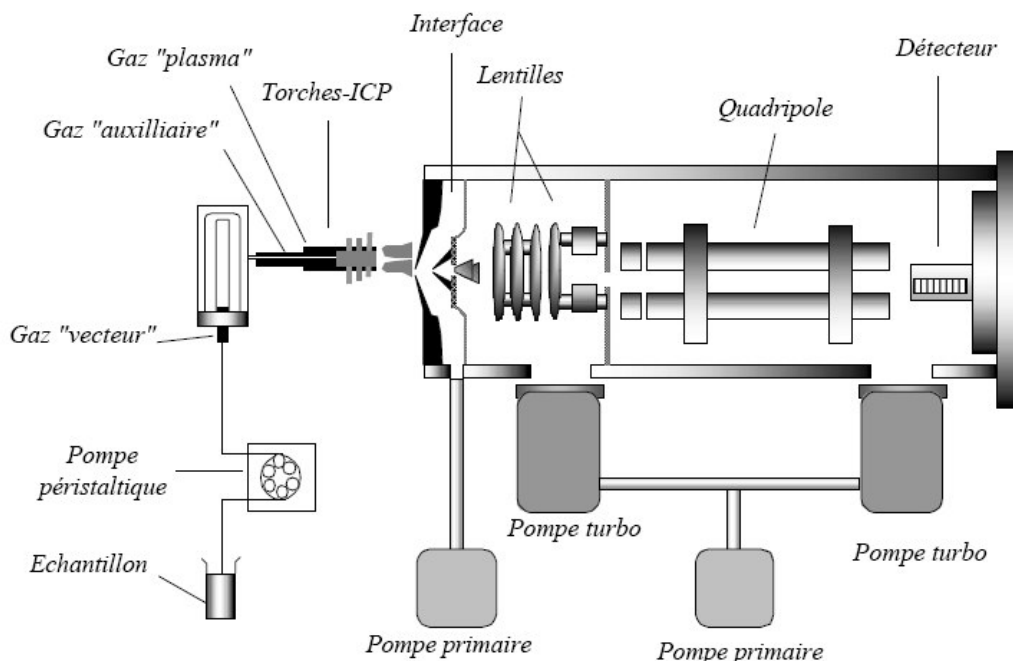


Figure 3 : Schéma de principe d'un ICP-MS

II.2.3 Mode opératoire :

L'appareil utilisé est un Perkin-Elmer Sciex Elan 6000. Les analyses ont été réalisées par le laboratoire SBSI à l'INRS.

II.3 Analyse par la chromatographie en phase liquide :

Les méthodes chromatographiques ont été mises en œuvre au cours de cette thèse afin, de doser des espèces métalliques Co et Ni en solution.

II.3.1 Historique

La chromatographie est une technique analytique dont les premières expériences, datent de 1903. Elle permet la séparation ou la purification d'un ou plusieurs composés d'un mélange en vue de leur identification et de leur quantification.

La forme moderne de la CLHP est arrivée dans les laboratoires industriels à la fin des années 70, bien après la chromatographie sur couche mince ou celle en phase gazeuse. Ses performances ont permis des analyses impossibles auparavant. Les exigences de qualité étant de plus en plus strictes, cette méthode s'est rapidement répandue dans de nombreuses

industries chimiques, parachimiques, cosmétiques, pharmaceutiques... Ce marché considérable a entraîné des développements rapides et aujourd'hui la chromatographie en phase liquide est une des principales méthodes d'analyses dans les industries. Elle atteint un haut degré de fiabilité et de performance. La CLHP permet de réaliser assez facilement des séparations et des analyses qui seraient difficiles ou impossibles par d'autres techniques chromatographiques.⁴ En raison de son coût inférieur aux techniques spectroscopiques (AAS, ICP-AES), elle reste ainsi accessible (rapport qualité-prix) à de nombreux laboratoires d'analyses.

Les molécules des produits à séparer (Solutés) sont mises en solution dans un solvant. Ce mélange est introduit dans la phase mobile liquide (éluant). Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire contenue dans un tube (inerte chimiquement) appelé colonne chromatographique. Ces interactions provoquent des échanges qui aboutissent à la séparation souhaitée.

La phase mobile est poussée par une pompe sous haute pression, et parcourt ainsi en permanence le système chromatographique. Le mélange, dissout dans un solvant, est chargé dans une vanne d'injection, puis par commutation de la vanne, est transporté à travers le système chromatographique, par la poussée de la phase mobile. Les composés en solution se répartissent suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. Conformément à la théorie de la séparation, le signal enregistré à la sortie du **détecteur** approprié a la forme de **pics** dont chacun d'eux représente un constituant du mélange à séparer. La mesure de la surface du pic est reliée à la concentration de la substance analysée. Chaque pic représente un soluté caractérisé par le temps de rétention et l'intensité (en aire), l'ensemble de ces pics constitue un chromatogramme. La figure 4 schématise l'instrumentation d'une CLHP.

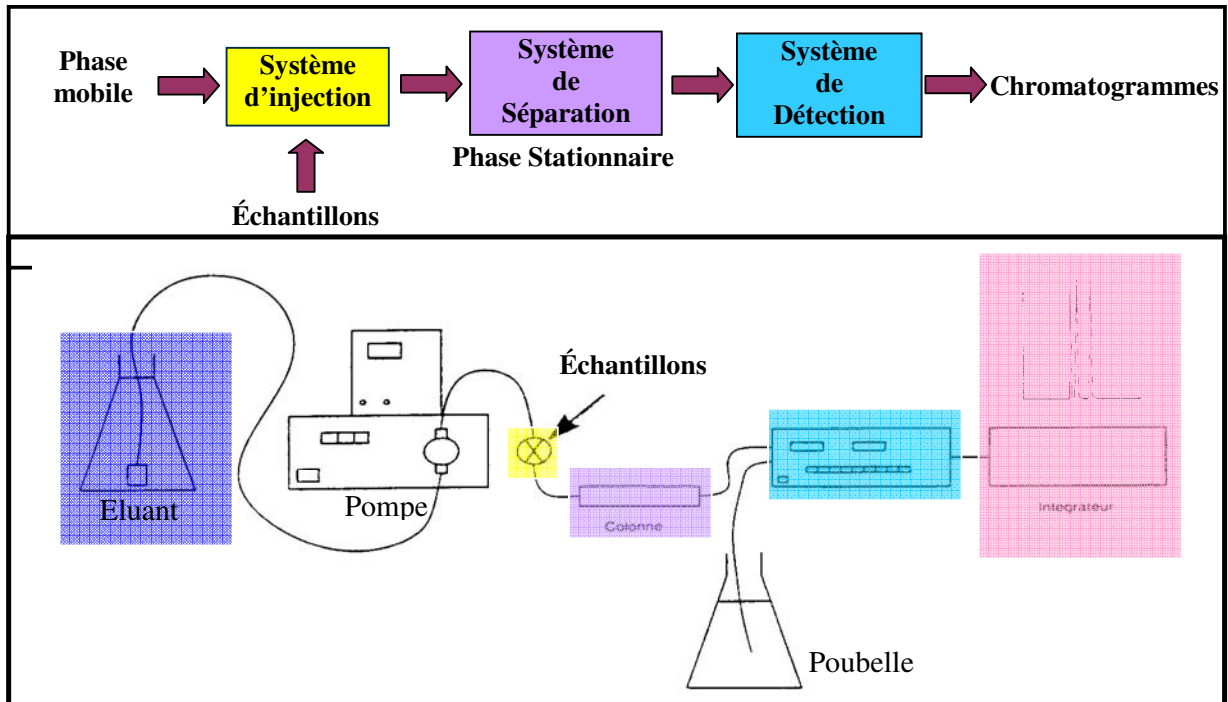


Figure 4 : Schématisation d'un système chromatographique CLHP.

II.3.2 Notions générales de la technique CLHP:

La chromatographie en phase liquide est une méthode physico-chimique basée sur des différences d'interactions entre soluté, phase mobile et phase stationnaire). Trois types d'affinités sont présentés (figure 5) :

- Entre le soluté et la phase mobile
- Entre le soluté et la phase stationnaire
- Entre les phases stationnaire et mobile

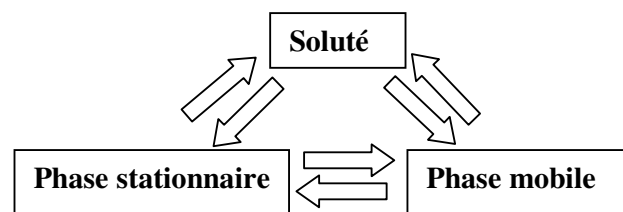


Figure 5 : Schématisation des interactions possibles

Le temps de rétention t_R d'un soluté est fonction de son affinité avec l'éluant d'une part, et avec la phase stationnaire, d'autre part. A un instant t , le soluté est à la concentration C_m

dans la phase mobile et à la concentration C_s dans la phase stationnaire. Le rapport de ces deux concentrations est appelé **coefficient de partage K**.

$$K = \frac{C_s}{C_m} \quad \text{Équation 2}$$

Le coefficient de partage est fonction de trois types d'affinités : Entre le soluté et la phase mobile, le soluté et la phase stationnaire et entre la phase stationnaire et la phase mobile.

Le temps de sortie de soluté plus communément appelé **temps de rétention t_R** , est caractéristique du constituant, pour des conditions d'analyse données. La surface d'un pic est fonction de la quantité de constituant dont il est la trace.

Le temps 0 est le temps de début d'injection, et le temps mort t_m est le temps que met une molécule, n'ayant aucune affinité avec la phase stationnaire, pour parcourir la distance injecteur-détecteur. La figure 6 ci-dessous illustre un pic de chromatogramme et ses caractéristiques.

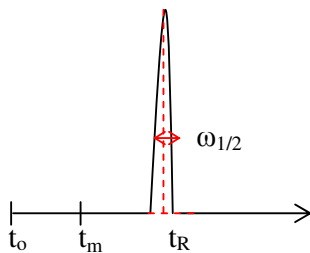


Figure 6 : représentation schématique d'un pic de chromatogramme et ses caractéristiques.

La largeur d'un pic est caractéristique de l'efficacité de la séparation. L'efficacité est mesurée par le nombre de plateaux théoriques N_{th} :

$$N_{th} = 5,54 \times (t_R / \omega_{1/2})^2$$

Avec $\omega_{1/2}$ largeur du pic à mi-hauteur, exprimée en unité de temps.

Si dans certaines conditions, deux constituants sortent à des temps proches, leurs pics risquent de se chevaucher. En optimisant les conditions analytiques, il est possible d'améliorer l'allure du chromatogramme. Le paramètre de **résolution R** quantifie la qualité de cette séparation. La figure 7 illustre la résolution de deux pics de chromatogramme A et B.

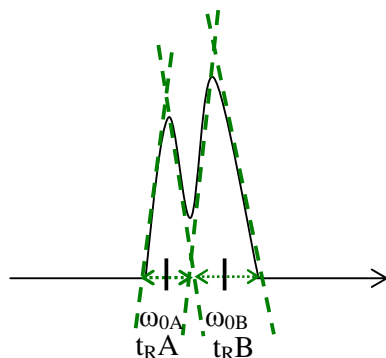


Figure 7 : Deux pics de chromatogramme A et B et leur résolution.

$$R = 2 \times \frac{[t_R B - t_R A]}{[\omega_{0B} + \omega_{0A}]}$$

Avec t_R , temps de rétention des deux pics contigus et ω_0 , largeur de ces pics à leur base.

- | | |
|------------------|------------------------------|
| Si $R < 1$ | la résolution est mauvaise |
| Si $1 < R < 1,5$ | la résolution est acceptable |
| Si $R > 1,5$ | la résolution est bonne |

II.3.3 Les différents principes de séparation en chromatographie liquide:

Les différents types d'interactions font la diversité des méthodes CLHP, parmi lesquelles la chromatographie ionique, la chromatographie échangeuse de ligand, la chromatographie en phase normale ou la chromatographie en phase inverse. Ces différents types de chromatographie sont résumés dans le tableau 1.

Un ouvrage de Rosset et coll.⁵ expose les différents types de chromatographies liquides et leurs caractéristiques. Une revue des différentes théories et méthodologies de la chromatographie en phase liquide, a été publiée par Dorsey et coll.⁶ Elle rassemble un grand nombre de publications et présente de nouvelles approches sur le traitement des données issues de la chromatographie.

Tableau 1 : Différents types de chromatographie et leurs principes de séparation.

| Phase stationnaire | principe de séparation | caractéristiques de la phase stationnaire | principe de fixation et de l'élution |
|--------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| solide | adsorption (phase normale) | adsorbant solide polaire | phénomène de surface : formation de liaisons spécifiques entre les composants et la surface adsorbante (liaisons H, et de VanDerWaals). |
| | adsorption (phase inverse) | molécules ou groupes à caractères hydrophobes greffées sur de la silice | interactions hydrophobes et élution (par diminution de polarité) de la phase mobile |
| | échange d'ions | résine porteuse de groupements chargés anionique ou cationique | interactions électrostatiques avec les composants de charge opposée |
| | exclusions (filtration sur gel) perméation | solide poreux | les composants de diamètre supérieur à celui des billes du support sont « exclus » et ceux de diamètre inférieur y diffusent et sont freinés. |
| | affinité | support sur lequel est greffée une molécule (Ligand) spécifiquement reconnue par un des composants de l'échantillon à analyser | déplacement de l'équilibre de liaison molécule/ligand greffé sur phase stationnaire en faveur de l'équilibre molécule/molécule tiers dans la phase mobile |

II.3.4 La chromatographie sur phase inverse principe:

Dans ce type de chromatographie, la silice est greffée avec des chaînes alkyles (pour la majorité des cas) lui conférant ainsi un caractère hydrophobe. Selon la force éluante de la phase mobile (polarité), les solutés seront plus ou moins retenus au sein de la colonne.

- Si l'on utilise une phase mobile très polaire, les solutés à caractère hydrophobes vont établir des interactions durables avec la phase stationnaire hydrophobe entraînant une rétention sur le support.
- Si on augmente la proportion d'un solvant organique apolaire (donc à caractère hydrophobe) dans la phase mobile, les molécules hydrophobes pourront alors aussi interagir avec la phase mobile occasionnant un partage du soluté entre phase mobile et phase stationnaire avec compétition entre les deux et par conséquent diminution de la rétention. Une séparation des substances d'intérêts est alors réalisée selon leur degré d'affinité par l'une et l'autre phase.

A une concentration donnée de solvant organique, l'hydrophobicité de la phase mobile devient plus importante que celle de la phase stationnaire, les molécules hydrophobes seront

alors désorbées du support et éluées. Le caractère plus apolaire de la phase mobile favorisera donc la désorption et l'éluion au travers de la colonne chromatographique.

La phase mobile utilisée est généralement constituée d'un mélange eau/ solvant organique en proportion variable selon la séparation souhaitée. (avec ou sans addition de sels)

II.3.5 Protocole utilisé pour la technique CLHP sur phase inverse et utilisant l'ADDTC :

Le complexant diéthylammonium de diéthylthiocarbamate ($C_9H_{22}N_2S_2$, ADDTC) a une masse molaire de $222,42 \text{ g.mol}^{-1}$ et une pureté 99%. (DTC diéthylammonium = ADDTC)

II.3.5.1 Préparation des échantillons :

Des échantillons témoins sont préparés à partir de solutions standards $NiSO_4$ et $CoSO_4$ à 1000 mg.L^{-1} (à 2% dans l'acide nitrique (Pureté : 99,99%) que l'on utilise pour les analyses en ICP-MS.

La dernière dilution est opérée dans un mélange méthanol/eau (10:90 ; v/v). Les complexes $Co(DDTC)_2$ et $Ni(DDTC)_2$ sont préparés juste avant analyse.

II.3.5.2 Préparation des solutions d'ADDTC :

Les solutions d'ADDTC sont préparées par la dispersion d'une masse précise d'ADDTC dans du méthanol. La concentration en ADDTC des solutions mères est de $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

II.3.5.3 Appareillage utilisé pour ADDTC :

L'appareillage CLHP est constitué d'une pompe Shimadzu LC-9A, d'un système d'injection Rhéodyne, d'un détecteur UV-Vis Shimadzu SPD-6A.

Deux dispositifs d'injection sont possibles :

- Soit d'une boucle de $25\mu\text{L}$, assurant un volume reproductible, précis et introduit l'échantillon sans perturbation de débit, que nous employons pour analyser les solutions de concentrations en espèces métalliques supérieures à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$.
- Soit une précolonne de concentration (description plus détaillée § III.4), pour analyser des concentrations plus faibles inférieures à $50 \mu\text{g.L}^{-1}$.

L'adaptabilité du dispositif d'analyse nous permet ainsi de travailler dans une large gamme de concentration (1 à $1000\mu\text{g.L}^{-1}$).

Les paramètres de l'appareillage sont rassemblés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Les paramètres de l'appareillage utilisés

| appareils | paramètres | valeurs |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------|
| pompe | Débit | 0,5 mL.min ⁻¹ |
| | Pression | 135 bars |
| Détecteur UV-visible | Longueur d'onde retenue (λ) | 326nm |
| | Absorbance (Abs) | 0,005 |

Concernant les paramètres d'injection ils seront fixes lors de l'utilisation de la boucle d'injection de 25 μ L. Dans le cas de l'utilisation de la minicolonne le volume injecté sera variable et l'optimisation de l'utilisation de la préconcentration en ligne est étudiée dans le paragraphe suivant. La phase mobile et la solution du complexant ADDTC sont diluées et préparées quotidiennement. La phase mobile est dégazée à l'hélium afin d'en éliminer l'oxygène dissout.

II.3.5.4 Principe de la technique SPE :

Cette technique sera étudiée et utilisée lors du développement de la première méthode analytique.

L'extraction sur phase solide (SPE) d'un échantillon a pour but d'isoler des analytes en faisant percoler la matrice complexe sur un matériau contenu dans une cartouche. Cette démarche effectuée avant l'analyse de l'échantillon par diverses techniques telles que la CLHP, la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG), l'Electrophorèse Capillaire (EC) ou encore la spectroscopie AAS ou l'ICP-AES, permet de pallier à l'absence de sélectivité de la technique analytique, ou le manque de sensibilité.⁷ Ainsi l'extraction sur phase solide permet de dépolluer l'échantillon avant son analyse, de concentrer les substances d'intérêts, et d'effectuer une préséparation afin de préserver le matériel d'analyse utilisé.

Les molécules ciblées sont retenues par des interactions reposant sur les mêmes principes que la chromatographie liquide. L'étape d'élution est généralement précédée d'un ou plusieurs lavages visant à éliminer les espèces indésirables de la matrice (figure 8).

- Etape **1** : La cartouche est conditionnée par la percolation de solvants de forces éluantes décroissantes.
- Etape **2** : L'échantillon est poussé ou aspiré au travers du solide. Les molécules cibles sont retenues.

- Etape **3** : Certaines des autres espèces n'ayant pas d'affinités avec la phase solide et initialement présentes dans la matrice sont éliminées. Des lavages permettent l'éluion des espèces interférentes de la matrice sans modifier la rétention des molécules d'intérêts.
- Etape **4** : Dans une dernière étape les molécules cibles sont éluées. Le choix du solvant est important.

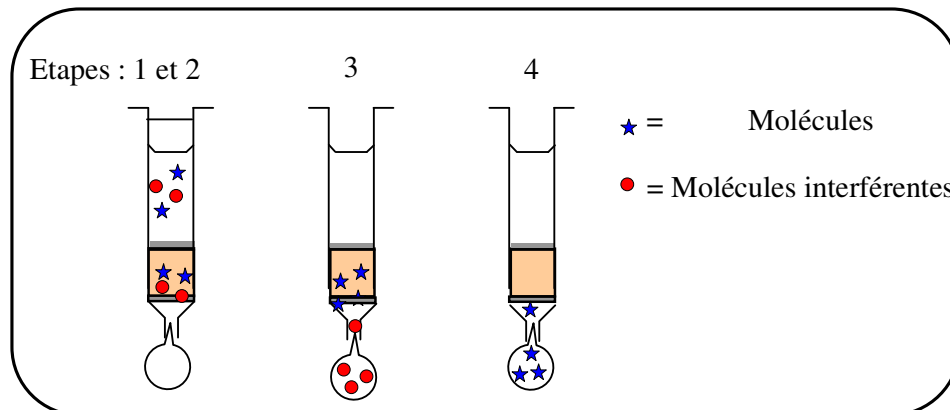


Figure 8 : Schématisation du principe en 4 étapes d'un système SPE

II.3.5.5 Principe de la SPE en ligne :

L'automatisation de l'extraction sur phase solide est réalisée au sein du système chromatographique. Une mini colonne remplace la boucle d'injection (Figure 9).

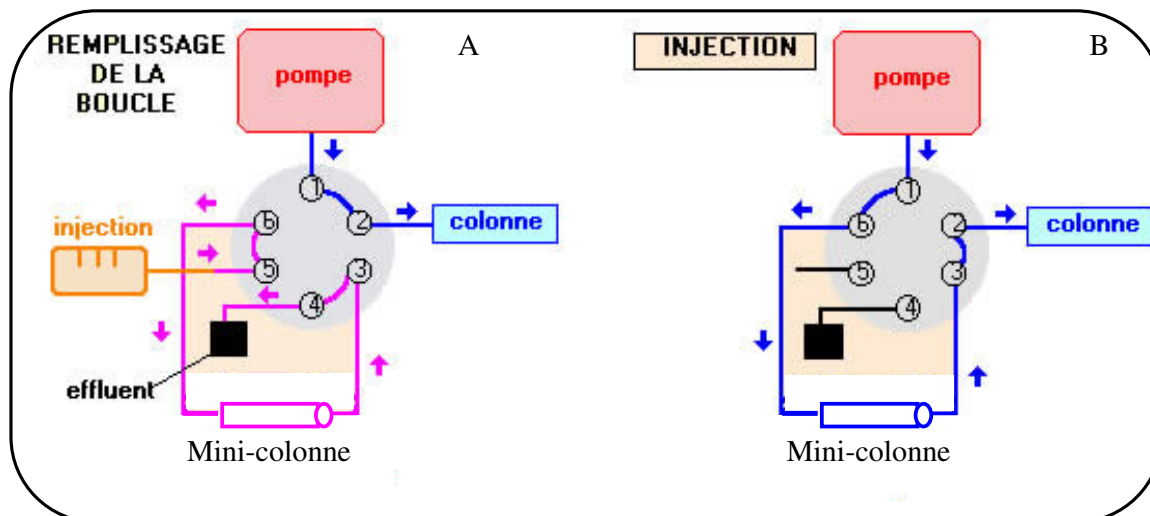


Figure 9 : schématisation de la vanne de commutation à 6 valves du système d'injection incluant ici le système SPE en ligne. L'échantillon est chargé (position A) puis injecté dans le système chromatographique (position B).

II.3.6 Mode opératoire pour la technique RP-HPLC hétéromodale avec l'utilisation du PAN :

Parmi les méthodes sur phase inverse, la technique en mode hétéromodal⁸ (phase polaire et apolaire), plus communément commutation de colonne, a été utilisée avec le PAN comme agent de complexation.

II.3.6.1 Principe de la commutation de colonne :

Le principe consiste à utiliser les propriétés des phases stationnaires des colonnes chromatographiques afin de réaliser la purification en ligne des échantillons. Pour ce faire, un nombre variable de colonnes de purification est introduit dans le système, ainsi qu'un nombre variable de vannes de commutation permettant la communication entre elles.

II.3.6.2 Appareillages utilisés

Le matériel HPLC utilisé était constitué d'une pompe chromatographique (Modèle LC9A, Shimadzu, Kyoto, Japon), d'une vanne de commutation de colonne automatisée à 6 ports (Modèle 7000, Rhéodyne), d'un injecteur manuel (Modèle 7125, Rhéodyne, Berkeley, CA, USA) équipé d'une boucle d'injection de 25 μ L, et d'un détecteur UV-visible (Modèle

SM4000, Milton Roy, UK). Un préfiltre était placé entre la vanne d'injection et les différentes colonnes analytiques. Le signal de sortie était raccordé à un intégrateur (Chromojet, Waters, France) et à un ordinateur muni d'un logiciel d'intégration Shimadzu Class VP4.

Un pH-mètre (modèle 20, Accumet, Denver, USA) combiné à une électrode en verre a été utilisé pour la réalisation des solutions tampons.

II.3.6.3 Préparation des colonnes analytiques préalablement étudiées

Les deux colonnes désignées par C₄ et CN (chapitre II, § IV), sont des tubes en acier inoxydable de 50 mm x 3,2 mm, remplis avec une phase Kromasil C₄ (particules sphériques de 5µm, Macherey-Nagel, Düren, Allemagne) colonne nommée C1, et avec une Nucleosil 100 CN (particules sphériques de 5µm, Macherey-Nagel, Düren, Allemagne) colonne nommée C2.

A noter que pour les travaux d'optimisation lors de la sélection de colonnes les plus appropriées pour la séparation des analytes, les phases stationnaires utilisées (Kromasil C₁, C₈ et C₁₈ ainsi que la Nucleosil diol) proviennent de Macherey-Nagel, et la Lichrosorb NH₂ de chez Merck. Toutes ces colonnes sont remplies au laboratoire avec un protocole utilisant une pression de 4.10⁷ Pa avec un mélange de 95% d'éthanol, 2-propanol, et toluène (ratio de volume 1:1:1) comme solvant de préparation, suivi du méthanol et de l'eau pour améliorer la mise en place de cette phase au sein de la colonne.

II.3.6.4 Protocole de commutation de colonne et paramètres utilisés :⁹

Après injection et élution de l'échantillon complexe sur une première colonne, la fraction d'éluant contenant la substance d'intérêt est dirigée vers une seconde colonne analytique (ou de purification) par l'intermédiaire d'une vanne de commutation ; Les fractions inintéressantes étant dirigées et éliminées vers la "poubelle". Il en résulte une purification et une concentration du composé recherché.¹⁰ Selon la complexité de la matrice cette opération peut être répétée sur une seconde colonne, voire troisième colonne de purification. Pour ce faire, divers paramètres doivent être optimisés : nombre de colonnes, nature des phases stationnaires et des phases mobiles, dimensions des colonnes, etc.

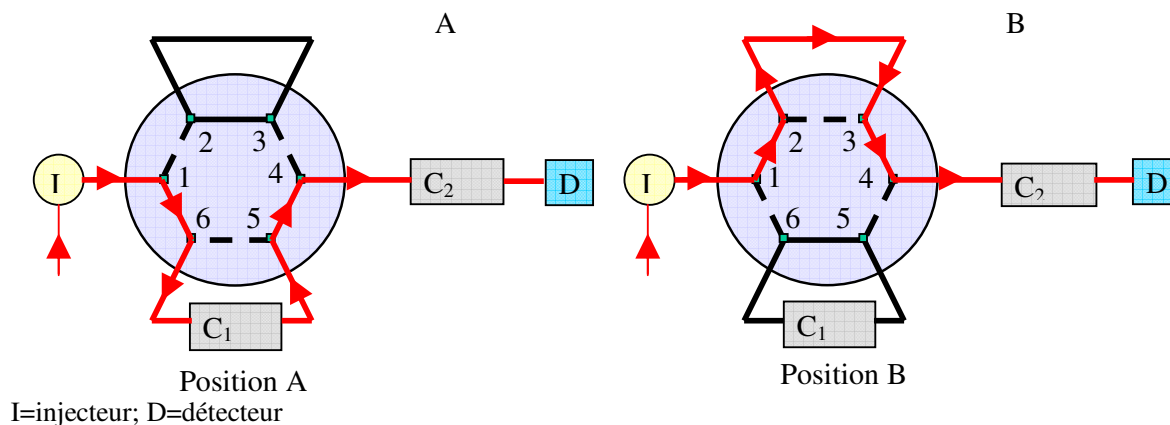


Figure 10 : Schéma de principe de la commutation de colonne avec les deux positions possible de la vanne de commutation. (A) : position 1 avec C1 et C2 en série ; (B) : position 2 avec C1 en attente.

II.3.6.5 Protocole opératoire pour l'analyse des échantillons :

➤ Composition de la phase mobile :

Phase aqueuse : tampon pH 4,5 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) ajustée avec CH_3COOH (1 M)

Phase organique : THF/ CH_3CN /MeOH (5:45:10; v/v/v)

Tensioactif: Tween40 (10^{-3}M)

Mélange phase aqueuse/phase organique (40:60)

➤ Phase stationnaire :

Colonne C_1 = Kromasil C_4 et colonne C_2 = Nucléosil CN (longueur, tailles des particules et le remplissage des colonnes sont présentés dans le chapitre V)

Détection visible avec une longueur d'onde $\lambda=565 \text{ nm}$.

➤ La procédure analytique utilisée :

Un blanc négatif (une solution contenant le PAN sans les ions métalliques) est passé en début et en fin de journée d'analyses. Un étalon externe contenant une solution connue de Co et Ni est également analysé en début de manipulation comme référent et pour s'assurer de la stabilité du système analytique.

Les échantillons analytiques étalons sont préparés par l'addition de 100µL d'une solution acide de Co^{II} et Ni^{II} (HNO_3 0,01 M) dans 880 µL d'un mélange méthanol-eau (50:50, v/v). La formation des complexes métalliques est réalisée par l'ajout de 20 µL d'une solution de PAN à 10^{-2}M . Le PAN est ajouté en excès dans le milieu par rapport aux analytes. Pour une formation optimum des chélates, les échantillons sont basifiés avec une solution à 2M de K_2CO_3 (5 µl) ($\text{pH} > 6,5$). Après 10 min de réaction à température ambiante, la solution contenant les métaux sous forme de chélates est injectée dans le système chromatographique avec une boucle de 25 µL.

La phase mobile est éluée en mode isocratique avec un débit de $0.6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (l'éluant est dégazé par ultrasons et protégé sous courant d'hélium avant utilisation). Les temps de rétention sont vérifiés quotidiennement avec un étalon externe. La longueur d'onde est fixée à 565nm.

II.4 Analyses pH-métriques :

La pH-métrie est une technique de choix pour étudier les complexes dont le ligand est l'anion de l'acide faible, pour lesquels l'interaction cation métallique-ligand est en compétition avec l'interaction proton-ligand. Les analyses pH-métriques ont été employées pour caractériser les silices fonctionnalisées par les groupements dithiocarbamates. Le caractère acido-basique de ces fonctions permet leurs analyses.

Les analyses ont été effectuées avec un pH-mètre Metrohm 691 et les mesures de pH sont obtenues via un système d'acquisition automatique et à une burette automatique permettant d'ajouter les solutions d'acides avec une vitesse d'ajout choisie.

Protocole opératoire des titrages acide-base :

100 mg de silice fonctionnalisée sont mis en suspension dans 40 mL d'une solution d'eau milliQ. Le système est ensuite mis sous agitation magnétique.

La suspension est placée dans un réacteur fermé et sous atmosphère inerte pour éviter la carbonatation du système.

Le dosage direct par une solution d'acide chlorhydrique 10^{-2}M permet la protonation des différents sites réactifs. Cette protonation est réalisée à différents débits d'ajout d'acide.

III Synthèse du monomère siloxy-N,N-alkylbenzyldithiocarbamate DTC II

III.1 Protocole opératoire :

La synthèse de ce monomère a été réalisée à partir de l'un des protocoles décrit dans la thèse de S. Renaudin-Goubert. ¹¹

Dans un premier temps, il est nécessaire de réaliser la préparation des amines silylées N,N-disubstituées **3** qui sont des organosilanes possédant une amine secondaire non disponibles commercialement. Comme représenté sur la figure 11. Dans notre cas seul un groupement benzyle est utilisé pour la préparation de ces amines silylées secondaires.

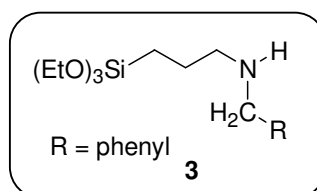


Figure 11 : Représentation d'une amine silylée secondaire.

L'obtention de cette molécule se fait par la transformation du 3-aminopropyltrialcoxysilane **1** en imine correspondante **2**. Ensuite l'imine est réduite en amine silylées **3** à l'aide de borohydrure de sodium, NaBH₄. L'amine secondaire obtenue réagira avec le CS₂ pour donner le siloxydithiocarbamate de deuxième génération (DTC II), comme décrit sur la figure 12 ci-dessous.

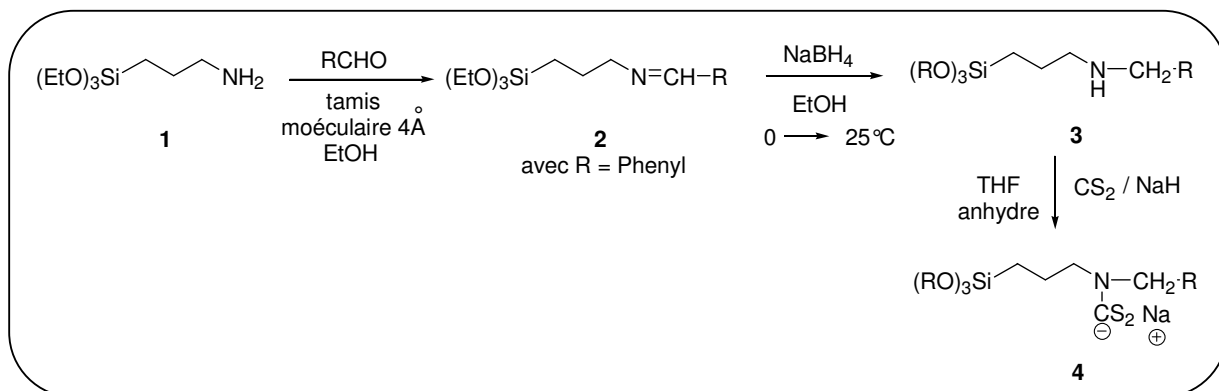


Figure 12 : Représentation des réactions permettant l'obtention du DTC II via l'amine secondaire silylée à partir de l'organosilane aminée (primaire).

III.1.1 Synthèse des imines silylées (2) :

Pour la transformation de l'amine primaire en imine différents précurseurs aldéhydes peuvent être utilisés, seul le benzaldéhyde a été utilisé dans notre cas.

✓ Protocole opératoire

Dans un ballon tricol (préalablement mis à l'étuve) muni d'un réfrigérant et sous azote, 10 mL d'éthanol anhydre et un tamis moléculaire (1,5 g) y sont déposés. Ensuite l'APTES (1) (10 mmol) est ajouté via une seringue et solubilisé dans le solvant. Puis le benzaldéhyde (1') (10 mmol) est additionné à son tour. La réaction est exothermique. Le mélange réactionnel est porté au reflux sous azote pendant 12 heures. Le mélange est ensuite filtré sur fritté. Le filtrat contenant l'imine (2) correspondante est isolé par évaporation du solvant sous pression réduite. L'équation réactionnelle est présentée sur la figure 13.

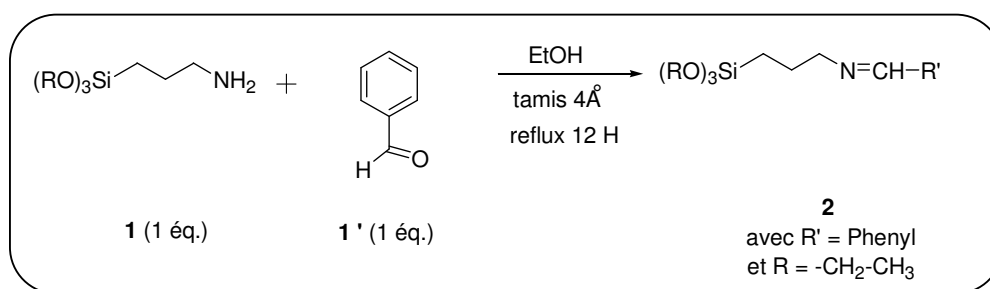


Figure 13 : Equation de réaction permettant l'obtention de l'imine à partir d'une amine primaire silylée et du benzaldéhyde.

L'imine obtenue, avec un rendement de 98 %, est une huile de couleur jaune pâle (2).

III.1.2 Réduction des imines : synthèse des amines secondaires (3) :

L'imine est réduite pour donner l'amine secondaire correspondante comme décrit sur la figure 14.

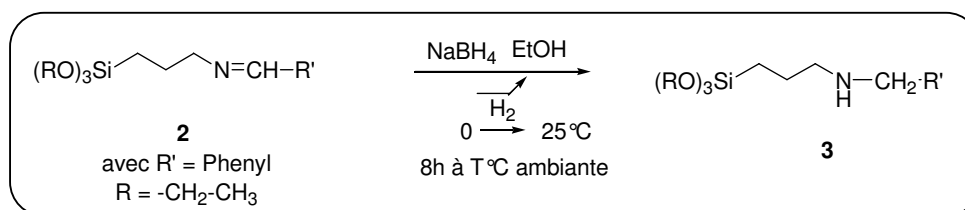


Figure 14 : Equation de réaction représentant la réduction de l'imine en amine secondaire

✓ Protocole opératoire

Le borohydrure de sodium (21 mmol) est ajouté à l'imine (**2**) (10 mmol) qui est solubilisée au préalable dans 15 mL d'éthanol anhydre, Ce mélange est réalisé sous atmosphère inerte et à une température de 0°C. La réaction est exothermique et s'accompagne d'un dégagement gazeux de dihydrogène. Le mélange réactionnel est maintenu à température ambiante et sous agitation magnétique pendant 8 heures. Ensuite il est évaporé sous pression réduite. Le dichlorométhane est ajouté pour permettre l'élimination des sels de bore avec un lavage rapide de la phase organique à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée puis évaporée sous pression réduite.

L'amine secondaire silylée (**3**) est obtenue sous la forme d'une huile jaune pâle (Rendement 90%).

III.1.3 Synthèse du siloxydithiocarbamate DTC II (**4**) :

Parmi les différentes bases utilisées, nous nous sommes orientés sur les hydrures. La figure 15 représente l'obtention du DTC II à partir de l'amine secondaire et du traitement par le disulfure de carbone en présence d'une base.

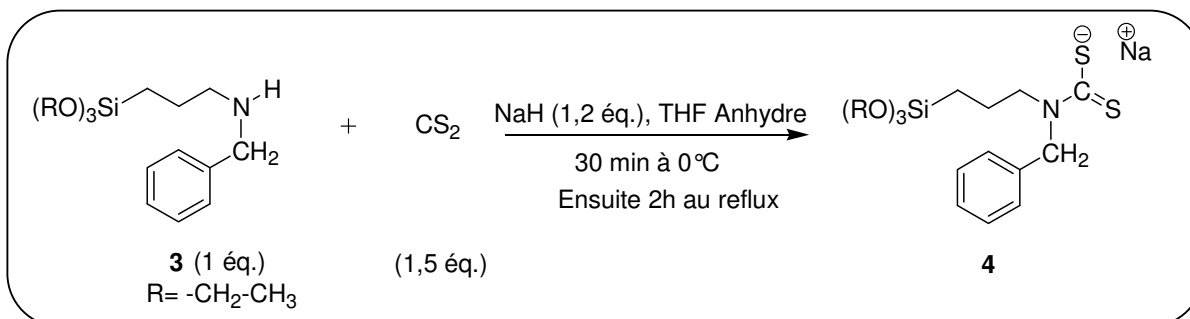


Figure 15 : Equation de réaction représentation l'obtention du siloxydithiocarbamate (DTC II) par traitement de l'amine secondaire correspondante avec le disulfure de carbone.

✓ Protocole opératoire :

Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une entrée d'azote, une suspension de NaH (12 mmol) préalablement dégraissée dans 20 mL de THF anhydre, est refroidie à 0°C. Ensuite l'aminopropyltrialcoxysilane N,N-disubstitué (**3**) (10 mmol) et le CS_2 (15 mmol) y sont ajoutés goutte à goutte. Une effervescence du milieu réactionnel est observée, due à la libération du dihydrogène, et une coloration jaune apparaît. Après 30 minutes sous agitation à

0°C, le mélange est porté au reflux pendant 2 heures. Le siloxydithiocarbamate de deuxième génération (DTC II) est isolé par évaporation sous vide.

Les monomères siloxydithiocarbamates sont des solides jaunes-orangés (rendement 92%) (4).

Caractérisation des molécules synthétisées

Les différentes étapes de réactions ont été caractérisées par la réalisation de spectres RMN ¹H. Ces spectres ont permis de vérifier l'obtention des différents produits.

Les spectres obtenus des différents produits corrént avec les précédents travaux de S. Goubert-Renaudin. Les différents spectres ainsi que leurs déplacements chimiques sont présentés dans l'annexe III.

IV Fonctionnalisation des silices par des groupements aminés et dithiocarbamates

Divers types de silices ont été fonctionnalisés lors de cette étude :

✓ **Une silice amorphe commercialisée par Merck : Kieselgel K60**

Une silice chromatographique commercialisée par la société Merck. Son mode de préparation exact est inconnu.

✓ **Une silice mésostructurée Kit-6 synthétisée par le Laboratoire de Matériaux à Porosité Controlée (LMPC) de Mulhouse.**

Cette silice est synthétisée par le procédé sol-gel. La Kit-6 est préparée d'après un mode opératoire dérivé de la synthèse décrite par Kleitz et al.¹².

Toutes les caractéristiques de ces silices sont en annexes IV.

IV.1 Fonctionnalisation par des groupements aminés :

Deux millimoles d'organosilane (APTES) et 10 mL de toluène anhydre sont utilisés par gramme de silice à fonctionnaliser. La silice est préalablement placée toute une nuit à l'étuve à 130°C pour éliminer les traces d'eau. Dans un ballon équipé d'un réfrigérant, l'organosilane est additionné à la silice préalablement mise en suspension dans le toluène anhydre. Après 4 h au reflux, le solide est filtré, rincé avec du toluène et séché à l'étuve à 130°C pendant 12 h (étape de condensation, finalisation du greffage). La silice ainsi obtenue est conservée dans un dessiccateur et sous vide.

IV.2 Fonctionnalisation par des groupements dithiocarbamate :

Les études ont porté sur un gel de silice amorphe commercial (K60) et une silice mésoporeuse organisée à structure cubique (Kit-6) synthétisée par le LMPC de Mulhouse.

Deux protocoles ont été employés.

IV.2.1 Synthèse en deux étapes :

Le protocole ci-après est basé sur la procédure expérimentale décrite par Mahmoud.¹³

Première étape : On réalise le greffage de 2 mmol d'APTES par gramme de silice selon le protocole de préparation décrit pour la fonctionnalisation des silices par des amines. Après

4 heures au reflux, la silice est filtrée, rincée avec du toluène et séchée à l'étuve une nuit à 130°C. (Voir IV.1)

Deuxième étape : Cette silice aminée est ensuite traitée avec un large excès de CS₂, pendant 8 h de reflux en présence de toluène, une base NH₄OH est ensuite ajoutée par le haut du reflux et le mélange est laissé sous argon toute une nuit. Le lendemain la silice est filtrée, rincée au toluène puis séchée sous vide.

IV.2.2 Synthèse en une étape par greffage des monomères DTC I et DTC II

Le protocole de préparation de ces silices modifiées en une étape repose sur le même protocole que la préparation des silices aminées (§ IV.1).

La quantité de monomère utilisée est de 2 mmol par gramme de silice, au reflux du toluène soit 10 ml de solvant par gramme de silice à fonctionnaliser. Après 4 heures de reflux, la silice est filtrée, rincée avec du toluène (2 fois).

Ensuite soit la silice est traitée thermiquement à 130°C pendant 12h, comme pour le greffage de l'APTES (§ IV.1), soit la silice est séchée directement sous vide avec une pompe à palette et un piège à azote. (Pour étudier l'influence du traitement thermique sur ces adsorbants).

V Préparation des solutions pour l'accumulation du Co et Ni :

V.1 Préparations des solutions tamponnées comprise entre pH 4 et 8:

Les solutions aqueuses tamponnées sont obtenues à partir d'un tampon acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) (1M) et de son acide conjugué (CH_3COOH) (1M). Une gamme de pH a ainsi été préparée dans laquelle l'adsorption des ions métalliques a pu être étudiée.

A travers les différentes étapes de préparation (mise en solution des ions métalliques, dispersion du matériau en solution), une étude pH métrique a été réalisée. Ce suivi nous a permis de suivre l'influence des différents éléments ajoutés au système.

V.2 Préparation d'une urine artificielle :

Le mode de préparation de l'urine artificielle est présenté ci-dessous et il s'appuie sur l'article de Wielders et al.¹⁴

Protocole pour obtenir un litre d'urine artificielle :

Soit 20g d'urée, 2g de créatinine, 10 g de chlorure de sodium, 1,7 g de sulfate de potassium, 1,2g de sulfate de magnésium hepta hydraté ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 2,3g de $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et 1,4g de KH_2PO_4 .

Cette urine artificielle a été dopée en acide hippurique à $0,8\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ et en acide urique à $0,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Les solutions sont conservées à -20°C .

V.3 Protocole opératoire de l'adsorption en mode statique :

V.3.1 Mode statique

Dans un réacteur fermé, une masse de silice préalablement pesée (25mg) a été dispersée dans une solution aqueuse (10 mL) contenant une concentration initiale connue en espèces métalliques. Le batch a été mis sous agitation magnétique pendant une durée de 2 heures. Après ce temps t d'agitation, le mélange a été filtré sur des filtres millipores (ou centrifugé dans le cas où le support a été récupéré). Le filtrat (solution restante) a été dosé pour connaître les quantités résiduelles des espèces métalliques présentes en solution avant l'ajout du matériau. En comparant avec la solution de départ, appelé « blanc positif », les quantités séquestrées sur le support ont été déterminées. (Le rapport solide/solution est toujours identique $R_{\text{adsorption}} = R_{\text{désorption}} = 2,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

V.3.2 Mode dynamique :

L'adsorption en mode dynamique est le passage d'un volume connu d'une solution contenant les analytes d'intérêts sur une cartouche. Au préalable un conditionnement de la cartouche est réalisé avec 2 mL de méthanol et 2mL d'eau ultrapure, pour préparer la silice.

La cartouche est remplie par l'adsorbant ici la K60-DTC II. 50mg de matériaux y sont disposés.

Après chaque passage des solutions d'intérêts un volume de 2ml d'eau ultrapure est percolé. Ensuite l'étape de désorption suit.

V.4 Protocoles de désorption :

V.4.1 Méthode 1 : Désorption mode statique :

Au préalable, une étape d'adsorption des espèces métalliques est réalisée : une quantité de 100 mg de silice K60-DTC II est dispersée dans une solution de 40 mL dopée en Ni et Co à des concentrations équimolaires connues. Après deux heures en solution, le solide est filtré, séché est mis sous étuve puis sous vide. On obtient ainsi un solide dopé coloré (l'intensité de la coloration est fonction des quantités séquestrées sur le support).

L'étape de désorption consiste à prendre 50 mg de ce solide préalablement dopé, puis le disperser dans une solution 20 mL de désorption H_2O_2 (2M) + HNO_3 (1M) pendant un temps de 6h (le rapport solide/solution est toujours identique $R_{\text{adsorption}} = R_{\text{désorption}} = 2,5\text{g.L}^{-1}$). Ces étapes sont réalisées minutieusement et en réacteur fermé.

Pour éviter une surestimation des quantités séquestrées une étude d'adsorption et désorption via la centrifugation du solide a été réalisé où seuls le volume de la solution d'adsorption est remplacé par le même volume d'une solution de désorption. Dans ce protocole, il n'y a pas de perte de masse du solide.

➤ Protocole de désorption via une préconcentration pour les faibles concentrations :

Cependant pour les faibles concentrations en ions métalliques ($< 5\mu\text{g.L}^{-1}$ ($8,3.10^{-8}\text{M}$)) la quantification des espèces adsorbées sur le matériau est délicate et nécessite une étape de préconcentration, car pour ces faibles valeurs de concentration les limites de quantification et de détection des techniques d'analyses utilisées (ICP-AES et HPLC) sont rapidement atteintes. Donc pour nous permettre de quantifier cette concentration, nous avons effectué une étape de préconcentration. En effet, en utilisant un volume plus faible de désorption nous avons préconcentré les analytes d'intérêts (V_{initial} 100mL et V_{final} 10 ml).

V.4.2 Méthode 2 désorption en mode dynamique :

V.4.2.1 Mode par passage successifs :

Après la percolation d'un volume connu de solution contenant les analytes d'intérêts, une solution de désorption est percolée au travers de la cartouche. Un volume de 1mL puis le passage successif de ce même volume est réalisé 10 fois jusqu'à atteindre un volume total de désorption de 10 mL.

V.4.2.2 Mode par passages successif avec un temps de latence entre chaque passage

Ce mode de désorption repose sur le même principe que précédemment sauf qu'un temps de latence d'une heure est présent entre chaque passage.

V.4.2.3 Protocole de désorption par digestion thermique :

Les digestions thermiques sont réalisées avec l'appareillage MarsXpress. C'est un système de réaction accélérée par micro-ondes. Il permet la minéralisation, la dissolution, l'hydrolyse ou le séchage d'une large gamme de matières. Le MarsXpress utilise l'énergie micro-onde pour chauffer les échantillons. Les composés tels que l'eau ou autres liquides polaires absorbent l'énergie micro-onde rapidement. Un échantillon placé dans un réacteur transparent aux micro-ondes avec un liquide polaire ou ionique (habituellement de l'acide) est susceptible de s'échauffer très rapidement et d'avoir une élévation de pression lui permettant d'être minéralisé ou dissous dans un temps très court.

Les contenants utilisés pour le four micro-ondes sont des tubes en téflon nommés réacteur. Ils sont disposés dans un carrousel et de façon équilibrés (cf comme pour la centrifugation).

Un programme est sélectionné.

Dans notre cas le solide, préalablement pesé, est dispersé dans une solution de 6 mL dont 5mL d' HNO_3 suprapur 65% (VWR-Merck) et 1 mL H_2O_2 20 % (Aldrich). Attendre quelques minutes avant de reboucher le réacteur, la pré-minéralisation évite les risques d'explosion. On charge le carrousel puis ce dernier est disposer dans le four micro-ondes. Ensuite un programme est sélectionné. Une puissance de 1200 watt est utilisée, une rampe de 15 minutes de montée en température puis un palier de 15 minutes de la température choisie (100, 150 ou 180 °C dans nos essais. le surnageant est dilué dans 5 ml d'eau ultra pure, refroidi et analysé par ICP-MS.

V.5 Techniques analytiques utilisées :

Les techniques utilisées pour le dosage des différentes solutions sont :

La CLHP sur phase inverse préalablement développée au laboratoire et reposant sur la chélation des espèces métalliques par le PAN. (Décrite § II.3)

L'ICP-AES qui nous permettra ainsi de vérifier et valider la méthode. Cependant pour des raisons analytiques un volume de 5 ml par échantillon a été nécessaire dans le cas de cette dernière technique. (Décrite § II.1) Le rapport 25mg de solide dans 10mL de solution ($2,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) restera constant mais a été augmenté pour obtenir un volume de solution plus important lors des différentes analyses. Au préalable l'augmentation du rapport S/V a été évaluée.

L'ICP-MS sera également utilisé pour l'analyse des solutions urinaires, lorsque cette technique nous était accessible.

-
- ¹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, **Adsorption of gases in multimolecular layers**, *J.A.C.S.*, **1938**, 60, 309.
- ² S.J. Gregg, K.S.W. Sing, **Adsorption, surface area and porosity**, 2ND ed. *Academic press, London*, **1982**, 113.
- ³ Legrand A.P., **Introduction à la résonance magnétique nucléaire haute résolution dans les solides : principe, possibilités, limitations**, *J. Chim. Phys.*, **1987**, 10, 1204.
- ⁴ S. Lindsay, **High Performance Liquid Chromatography**, *Analytical Chemistry by open learning*, Edition 2, Chichester (G.B), John Wiley & Sons, **1992**.
- ⁵ R. Rosset, M. Caude, A. Jardy, **Chromatographie en phase liquide et supercritique**, édition Masson, Paris, **1991**.
- ⁶ J.G. Dorsey, **Liquid chromatography : theory and methodology**, *Anal. Chem.*, **1992**, 64(12), 353.
- ⁷ V.Camel, **Review: Solid phase extraction of trace elements**, *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, **2003**, 58(7), 1177.
- ⁸ L. Mondello, A.C. Lewis, K.D. Bartle, **Multidimensional Chromatography**, *Edit. Wiley*, **2002**
- ⁹ K.A. Ramsteiner, **Systematic approach to column switching** *J. Chromatogr.*, **1988**, 456, 3.
- ¹⁰ P. Simon, M. Lafontaine, T. Nicot, **Trace determination of urinary 3-hydroxybenzo[a]pyrene by automated column-switching high-performance liquid chromatography** *J Chromatogr. B*, **2000**, 748, 337.
- ¹¹ S. Goubert-Renaudin, **Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame**, *Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy I*, **2007**.
- ¹² F. Kleitz, S. H. Choi et R. Ryoo. **Cubic Ia3d large mesoporous silica : synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes**, *Chem. Commun.* **2003**, 2136.
- ¹³ M. E. Mahmoud, **Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives**, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 398, 297.
- ¹⁴ J.P.M. Wielders, C.J.K. Mink, **Analysis of vanillylmandelic acid, homovanillic acid and 5-hydroxyindoleacetic acid in human urine by high-performance liquid chromatography and fluorometry**, *J. Chrom.*, **1984**, 310(2), 379.

**CONCLUSION
GENERALE
Et
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVES

Le but ultime de ce travail de thèse était la mise au point d'une méthode de piégeage et d'analyse quantitative de métaux cancérigènes ou fortement soupçonnés de l'être (Ni, Co), dans les urines, permettant de s'affranchir du transport de l'échantillon sous forme liquide. L'approche proposée est basée sur l'extraction solide/liquide des ions métalliques par complexation sur des matériaux hybrides organo-minéraux à base de silice à grande surface spécifique, le transfert de la seule phase solide contenant les métaux recueillis vers le laboratoire et leur analyse après désorption. Les phases importantes du travail concernaient (I) la synthèse et caractérisation d'adsorbants capables de préconcentrer efficacement les analytes, (II) l'étude de leur comportement en solution aqueuse et l'évaluation des processus d'immobilisation et de désorption en prenant en compte les paramètres expérimentaux susceptibles de les influencer, et (III) le développement d'une méthode analytique souple permettant leur analyse quantitative. L'application ultime visée concerne le diagnostic de l'exposition aux métaux lourds.

Dans un premier temps, il était nécessaire de pouvoir disposer d'une technique analytique réactive pour le dosage des ions métalliques, applicable lors des études de fixation et de désorption de ces espèces impliquant les adsorbants préalablement synthétisés. Pour cela, nous avons optimisé une méthode de chromatographie liquide en phase inverse utilisant le diéthylthiocarbamate comme agent de complexation des ions métalliques pour former des complexes à caractère hydrophobe pouvant interagir avec les phases stationnaires et mobiles. Pour améliorer les limites de quantification nous avons utilisé une précolonne analytique. Cette technique nous a permis de préconcentrer les analytes d'intérêts (en injectant des volumes plus importants) sans saturer la colonne analytique. Néanmoins, la présence d'un pic parasite au même temps de rétention que le complexe du nickel, spécialement gênant pour

l'analyse de faibles concentrations ($< 10\mu\text{g.L}^{-1}$), nous a forcé à réorienter l'approche en faisant appel à un autre complexant (PAN) et à la technique de commutation de colonne. Ceci a permis d'aboutir à la séparation sélective des différents complexes du cobalt et du nickel en ayant recours à deux phases stationnaires distinctes. Après une optimisation des différents paramètres d'élution et de la préparation des échantillons, des limites de quantification de l'ordre de $1\mu\text{g.L}^{-1}$ ont pu être atteintes sans prétraitement des analytes avant injection dans le système chromatographique (tels que l'extraction liquide-liquide, ou le chauffage de l'échantillon...). Cette méthode nous a permis d'analyser en routine le cobalt et le nickel lors des divers essais d'accumulation et de désorption des adsorbants.

En parallèle les matériaux adsorbants ont été préparés par greffage d'organosilanes sur des gels de silice. Le choix de la fonction organique s'est orienté sur les dithiocarbamates. En général, ce type de matériaux s'obtient en deux étapes successives, dans un premier temps le greffage de fonction amine via l'utilisation d'aminopropyltriéthoxysilane, suivi d'une seconde phase où l'amine est traitée par le CS_2 . Néanmoins cette voie utilisée depuis de nombreuses années s'avère incomplète au niveau de la conversion des amines en dithiocarbamates. Dans le cadre de notre thèse nous avons eu recours à de nouveaux précurseurs siloxydithiocarbamates (DTC I et DTC II) permettant l'obtention de ces matériaux en une seule étape et évitant ainsi la présence d'amines résiduelles au sein du solide final et en conservant l'intégrité chimique de la fonction organique. Le DTC II se distingue du DTC I par la présence d'un groupement benzyle substituant du proton sur l'azote de la fonction dithiocarbamate.

Les caractérisations physico-chimiques de ces matériaux ont permis de tirer les conclusions suivantes. Le greffage des précurseurs DTC I et DTC II se traduit par une diminution de la porosité du matériau, souvent proportionnelle à la quantité d'organosilane présente à la surface de la silice. L'intégrité chimique des groupements fonctionnels greffés a pu être mise en évidence par spectroscopie infrarouge, RMN du solide ^{13}C et ^{29}Si , et confirmée par XPS. Ces techniques ont également montré une évolution possible de ces fonctions au cours du temps, notamment une oxydation d'autant plus prononcée que le temps de contact à l'atmosphère et la température étaient élevés.

Les différentes techniques ont en outre permis de comprendre le comportement de ces matériaux et leur devenir en solution aqueuse. Une fois en suspension, K60-DTC impose une basicité au milieu, traduisant une possible dégradation de la fonction dithiocarbamate greffée sur silice. Sur base de caractérisations spectroscopiques et de titrages pH-métriques, il est

apparu que ces groupements pouvaient se dégrader en libérant du CS₂ en solution et en générant des fonctions amines au sein du matériau. Ceci conduit donc à un relargage progressif des groupements basiques en solution et, par conséquent, à une instabilité chimique du matériau qui se traduit par un passage en solution d'organosilanes. Cette réaction est dépendante du pH et la dégradation reste cependant moins marquée que pour des silices fonctionnalisées par des groupements amine. Aussi, le greffon DTC II semble un peu moins sensible à la dégradation.

La fixation des espèces métalliques Co(II) et Ni(II) sur ces matériaux à partir de solutions diluées a ensuite été étudiée, dans un premier temps en mode statique (dispersion de l'adsorbant en solution dans un réacteur fermé) puis en mode dynamique (cartouche). Les résultats obtenus ont mis en évidence une excellente aptitude d'accumulation (adsorption quantitative), dans une large gamme de pH incluant les pH urinaires ainsi que dans une urine synthétique. Ainsi en comparant ces nouveaux adsorbants à ceux obtenus en deux étapes ou aux silices aminées (mono, bis et trisaminées), ou encore à des supports commerciaux, il s'est avéré que leur capacité d'extraction des métaux étaient plus importantes avec d'excellentes cinétiques de piégeage pour les deux espèces recherchées, ne nécessitant pas forcément l'utilisation de système silicique à structure régulière. De plus une adaptabilité possible à d'autres éléments (As, Cd, Mn, Cu, Pb,...) a été démontrée. Les vitesses d'accumulation de la K60-DTC I et de la K60-DTC II sont très rapides. En fonction des résultats obtenus, le support K60-DTC II a été préféré à K60-DTC I car il présentait de meilleures performances. Le mode dynamique a permis de montrer que l'accumulation par simple passage de la solution analytique sur la cartouche permettait d'atteindre des taux de piégeage supérieurs à 95 % quelque soit le volume percolé. Par contre, la désorption a nécessité l'application de conditions expérimentales assez dures, difficilement applicables in situ par simple « lavage » de la cartouche par une solution appropriée. Des tentatives de désorption séquentielle (passages de volume de solution espacés dans le temps) en mode dynamique ont été réalisées, permettant d'améliorer un peu l'efficacité de cette approche in situ sans pour autant parvenir à une désorption totale. Dans une autre approche une comparaison de deux matériaux siliciques amorphe (K60) et organisé (Kit-6) greffés par le DTC II (utilisés sur cartouche) a permis de mettre en évidence une vitesse de transfert de matière plus importante dans le cas des silices organisés (due à une meilleure accessibilité aux sites réactionnels) que ce soit pour l'adsorption ou la désorption.

Finalement, l'adaptabilité au milieu urinaire réel s'est avérée possible, avec cependant des rendements de séquestration des espèces métalliques non quantitatifs. La présence de substances organiques ou la compétition avec d'autres molécules perturbent donc la fixation de Co^{II} et Ni^{II} sur le support, bien que nous soyons parvenus à atteindre des quantités séquestrées supérieures à 75 %.

Tous les résultats ont permis de montrer la faisabilité de ce support à séquestrer des espèces métalliques en statique ou en flux. Cependant des efforts restent à faire pour optimiser au mieux le processus de fixation dans des matrices urinaires. Ainsi après ces travaux de laboratoire, une phase d'application du support sera réalisée en milieu industriel afin de valider le dispositif en situation de "terrain".

ANNEXES

ANNEXE I :
ISOTHERME D'ADSORPTION ET DESORPTION
D'AZOTE (BET)

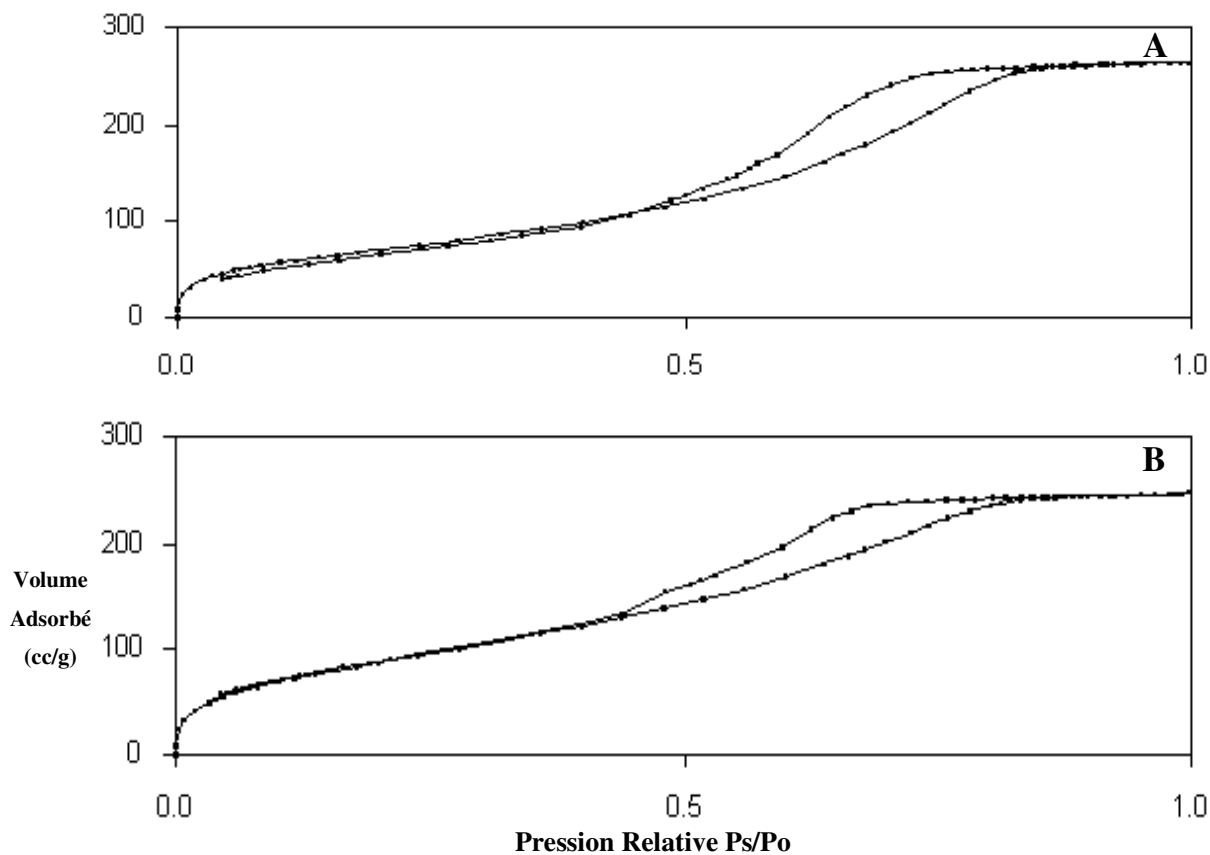


Figure 1 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote réalisés à 60°C pour une silice K60 (A) et pour une silice K60-DTC II (B).

ANNEXE II : SPECTRES RMN CARBONE ET SILICIUM D'UNE SILICE K60-DTCII

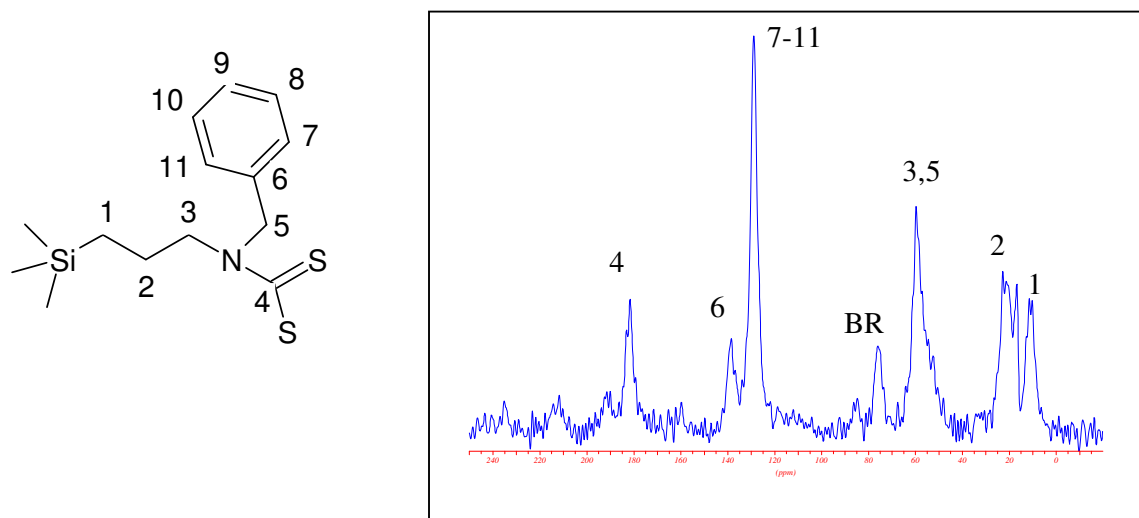


Figure 2 : spectre RMN CP MAS ^{13}C (BR bande de rotation).

Rapport T/Q ~ 14/86

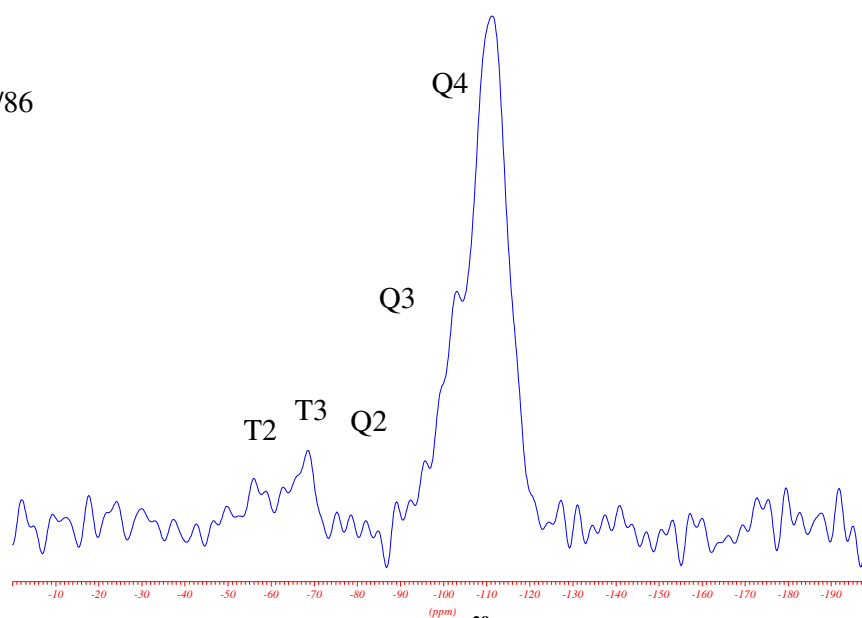


Figure 3 : spectre RMN MAS + DEC du silicium ^{29}Si d'une silice K60-DTCII.

ANNEXE III

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés au service commun de RMN de l'Université Henri Poincaré - Nancy I, sur un spectromètre BRUKER : AC200 à 200 et 50 MHz. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au pic résiduel du solvant ou par rapport à l'étalon interne (TMS : Tétraméthylsilane : $\delta_{\text{H}} = 0$ ppm). La multiplicité des signaux RMN est décrite comme suit : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, m : multiplet.

Imines silylées (2) :

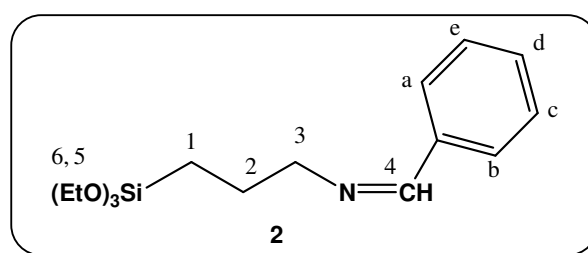


Figure 4 : imine silylée

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8,3 (s, 1H₄), 7,8-7,6 (m, 2H_{a,b}), 7,5-7,3 (m, 3H_{c,d,e}), 3,8 (q, 6H₅), 3,6 (t, 2H₃), 1,9-1,7 (m, 2H₂), 1,2 (t, 9H₆), 0,7 (t, 2H₁).

Amines secondaires silylées (3) :

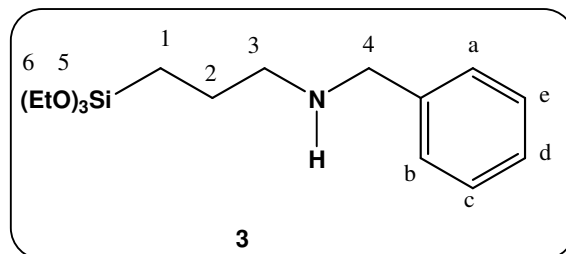


Figure 5 : Amine secondaire silylée

RMN proton ^1H (200 MHz, CDCl_3) : $\delta = 7,4-7,1$ (m, 5H_{a,b,c,d,e}), 3,8 (q, 6H₅), 2,6 (t, 2H₃), 1,7-1,5 (m, 2H₂), 1,2 (t, 9H₆), 0,6 (t, 2H₁).

N-N, alkylbenzylthiocarbamates (4)

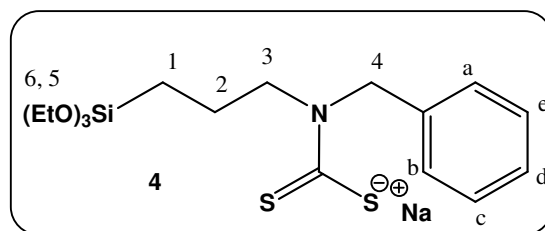


Figure 6 : siloxydithiocarbamate de deuxième génération (DTC II)

RMN du proton ^1H (200 MHz, dms o-d_6) : δ (ppm) = 7,5-7,2 (m, 5H $_{\text{a,b,c,d,e}}$), 5,4 (m, 2H $_4$), 3,9 (q, 2H $_3$), 3,8 (q, 6H $_5$), 1,5(m, 2H $_2$), 1,2 (t, 9H $_6$), 0,5 (t, 2H $_1$).

ANNEXE IV

Protocole opératoire pour l'obtention des silices cubiques organisées nommée Kit-6 :

➤ Réactifs utilisés

La composition du gel est : 1 TEOS : 1,32 BuOH : 0,017 P123 : 1,84 HCl : 194,5 H₂O et a été obtenue avec ces différents réactifs.

Source de réactif : - Eau distillée
- Acide chlorhydrique (HCl, Riedel de Haën, 37 %)
- Pluronic P123 (P123, BASF)
- Butanol (BuOH; Riedel de Haën; 99,8 %)
- Tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich, \geq 98 %)

➤ Préparation du gel : (pour X g de produit sec non calciné)

Protocole de préparation :

Dans un flacon en PP de 500 mL, diluer 9,45 mL de HCl concentré dans 217 mL d'eau distillée (Δ attention porter des gants).

Ajouter directement dans le flacon 6 g de P123 (tensioactif). Fermer le flacon et le placer dans un bain d'huile préalablement chauffé à 35 °C. Agiter la solution fortement (500 tr/min) jusqu'à complète dissolution du tensioactif (~ 3-4 h).

Ajouter en une seule fois 7,41 mL de butanol à la solution (2) et refermer le flacon.

Ajouter 13,81 mL de TEOS en une seule fois à la solution (3) et refermer le flacon. Continuer d'agiter cette solution pendant 24 h à 500 tr/min à 35°C.

Placer le flacon contenant la solution obtenue (4) à l'étuve à 100°C sans agitation pendant 24 h.

Remarques importantes :

La température du bain d'huile doit être contrôlée très précisément à 35 °C \pm 1° C. Si la température atteint 37 °C, la synthèse ne se fait plus. Il est donc important d'utiliser un équipement adéquat soit un agitateur chauffant équipé d'un thermo-régulateur électronique soit un agitateur chauffant « modifié » contrôlé par un régulateur de température équipé d'une thermo-sonde (sonde de type K).

Récupération du produit : - Filtration sur Büchner
- Lavage intensif à l'eau distillée

- Séchage du solide obtenu à l'étuve à 70 °C pendant une nuit

Calcination : Chauffage à l'air avec une montée en 4 h jusqu'à 500 °C puis un palier pendant 6 h à cette température.

➤ Caractéristiques de ces matériaux :

✓ **Le gel de silice amorphe K60 :**

Aire spécifique : 457 m²/g

Volume poreux : 0,81 mL/g

Taille de pore moyen : 70 Å

Taille moyenne des particules : 118 μm (agrégats).

✓ **Le gel de silice mésostructuré Kit-6**

Contrairement à la silice commerciale K60, les différents lots de Kit-6 est synthétisée en laboratoire. En conséquence, leurs caractéristiques (aire spécifique et volume poreux notamment) peuvent légèrement varier d'une synthèse à l'autre. Ici, les valeurs présentées sont celles propres à deux matériaux ayant été utilisés au cours de ce travail de thèse.

Caractérisations réalisées par diffraction au rayon, microscopies électroniques à balayage et transmission, et analyse de surface BET :

- DRX (0.5 à 10° 2θ. Les 2 premiers pics correspondent aux réflexions (211) et (220))

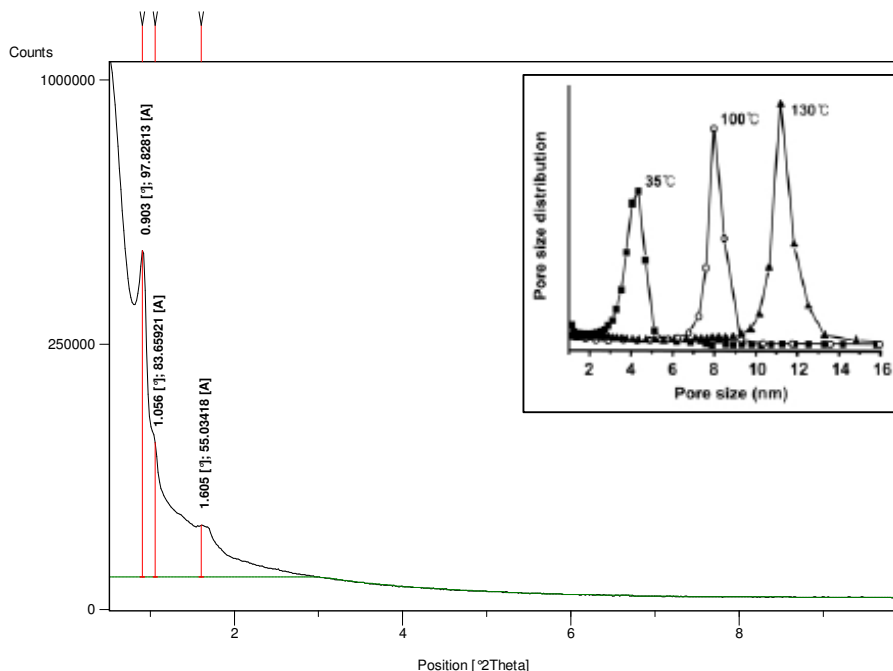


Figure 7 : Caractérisation de la silice structurée Kit-6 par DRX (cubique) (Figure fournie par le LMPC).

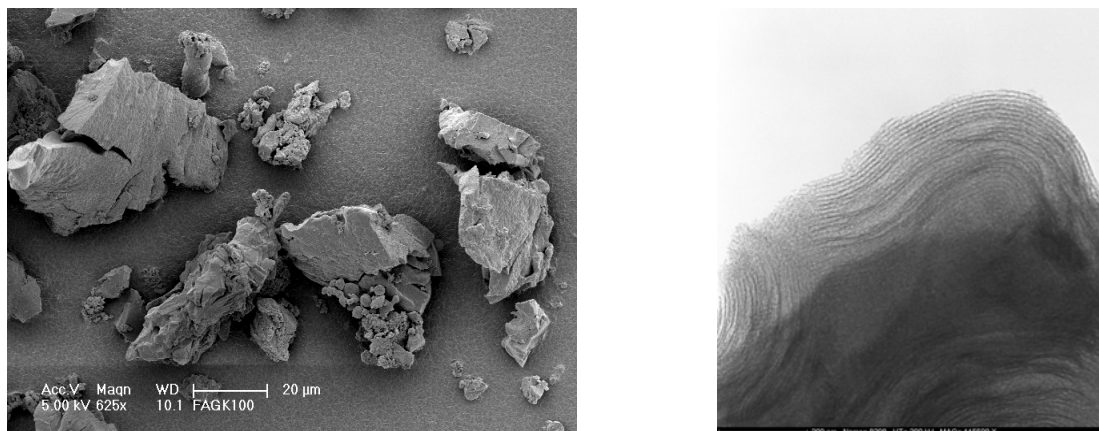


Figure 8 : Caractérisation MEB (blocs ressemblant à de la silice mésoporeuse commerciale) et MET (Espacement entre franges : 10.1 nm). (Figures fournies par le LMPC).

- Surface BET de 850 m²/g et taille de pore de 75 Å (BJH désorption)

Autres remarques : La température de vieillissement à l'étuve peut-être comprise entre 35 et 130°C ce qui influe directement sur la taille des pores (c.f. graphique ci-dessous). On peut également ajouter du NH₄F (0,035M par rapport à 1M de TEOS) pour augmenter la taille des pores. Dans tous les cas, la taille de la maille ne change pratiquement pas et est de ~ 220 – 240 Å.

| Matériaux | % Massique des éléments | | | | Taux de greffage (mmol/g) |
|--------------|-------------------------|-----|-----|-----|------------------------------|
| | C | H | N | S | |
| Kit-6-DTC II | 14,0 | 2,0 | 2,1 | 5,9 | 1,5 |

ANNEXE VI

Composition d'une urine et exemple d'un métallogramme urinaire :

Il existe certains composants anormaux de l'urine : L'Hémoglobine, les Hématies, les protéines. D'après Coen Van Croon, il décrit à travers son ouvrage « L'elixir de la vie » une liste des diverses substances que contient l'urine :

Les substances non organiques dans l'urine : bicarbonate, chlorure, phosphore, soufre, bromure, fluorure, iodure, rhodanide, potassium, natron, calcium, magnésium, fer, cuivre, zinc, cobalt, sélénium, arsénium, plomb, mercure.

Les substances azotées : azote, urée, créatine, créatinine, guanidine, choline, carnitine, pipéridine, spermidine, tryptamine, acide aminolévulinique, bilirubine, etc.

Les acides aminés : alanine, carnosine, glycine, histidine, leucine, lysine, méthionine, phénylalanine, sérine, tyrosine, valine, hydroxyproline, galactosylhydroxylyzine, xylosylsérine, etc.

Les protéines et enzymes : albumine, haptoglobine, transferrine, immunoglobulines IgG, IgA, IgM, et lactadehydrogénase, gamma-glutamyl-transférase, alpha amylase, uropepsinogène, lysozyme, beta-N-acétylglucosaminidase, urokinase, protéase, etc.

Les hydrates de carbone (glucides) : arabinose, xyloséribose, fucose, rhamnose, kétopentose, glucose, galactose, mannose, fructose, lactose, saccharose, fucosylglucose, raffinose, etc.

Les substances dépourvues d'azote : large assortiment d'acides organiques.

Les vitamines et Hormones : thiamine (vitamine B1), riboflavine, (vitamine B2), vitamine B6 (sous la forme d'acide 4-pyridoxique), acide nicotinique, vitamine B12, biopérine, acide ascorbique (vitamine C), et gonadotropine, corticotropine, prolactine, hormones lactogènes, oxytocine, vasopressine, thyroxine, sérotonine, catécholamines (adrénaline, noradrénaline, dopamine), insuline, érythropoïétine, corticostéroïdes (aldostérone, corticostérone, cortisone), testostérone, progestérone, œstrogène, etc...

Tableau 1 : Exemple d'un métallogramme atomique urinaire (MAU) référence obtenu en 2003. Ce MAU rassemble différents macro et oligo-éléments métalliques présents dans une urine humaine. Fourchette de concentrations donnée pour chaque substance.

| <u>Macroéléments principaux (ppm)</u> | | | | | |
|----------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| <u>Na (1500-4000)</u> | <u>K (1000-2000)</u> | <u>P (400-800)</u> | <u>Ca (150-300)</u> | <u>Mg (50-80)</u> | |
| <u>Macroéléments secondaires (ppm)</u> | | | | | |
| <u>Si (3-9)</u> | <u>B (0,7 – 1,5)</u> | <u>Br (1,5 - 3)</u> | <u>Rb (0,4 – 0,8)</u> | <u>Sr (0,2 -0,6)</u> | |
| <u>Oligo-éléments (ppb)</u> | | | | | |
| <u>Li (20 – 30)</u> | <u>Be (0,05 – 0,1)</u> | <u>Al (100 – 300)</u> | <u>Sc (0,3 – 0,6)</u> | <u>V (20 – 50)</u> | <u>Cr (50 – 70)</u> |
| <u>Mn (1 – 3)</u> | <u>Fe (30 – 80)</u> | <u>Co (1- 3)</u> | <u>Ni (3 – 7)</u> | <u>Cu (30 – 90)</u> | <u>Zn (500 – 800)</u> |
| <u>Ga (0,05 – 0,1)</u> | <u>Ge (1 – 3)</u> | <u>As (50 – 300)</u> | <u>Se (50 – 80)</u> | <u>Y (0,3 – 0,9)</u> | <u>Mo (25 – 35)</u> |
| <u>Ru (0,05 – 0,1)</u> | <u>Rh (0,02 – 0,05)</u> | <u>Pd (0,02-0,05)</u> | <u>Ag (0,5-2)</u> | <u>Cd (1 – 5)</u> | <u>Pr (0,5 – 1)</u> |
| <u>In (0,05 – 0,1)</u> | <u>Sn (5-10)</u> | <u>Sb (5-10)</u> | <u>Cs (3-7)</u> | <u>Ba (5-15)</u> | <u>Ce (1-3)</u> |
| <u>Nd (1-3)</u> | <u>Sm(0,3-0,6)</u> | <u>Eu (0,7-1,4)</u> | <u>Gd (2-4)</u> | <u>Tb (0,5-1)</u> | <u>Ho (0,5-1)</u> |
| <u>Tm (0,05-0,1)</u> | <u>Yb (0,4-0,8)</u> | <u>Lu (0,01-0,03)</u> | <u>Hf (0,1-0,3)</u> | <u>Ta (0,01-0,03)</u> | <u>Er (1-3)</u> |
| <u>W (0,3-0,8)</u> | <u>Re (0,01-0,05)</u> | <u>Os (0,05-0,1)</u> | <u>Ir (0,005- 0,01)</u> | <u>Pt (0,01-0,03)</u> | <u>U (0,01-0,03)</u> |
| <u>Au (0,3-0,7)</u> | <u>Hg (3-15)</u> | <u>Ti (0,005-0,05)</u> | <u>Pb (10-60)</u> | <u>Bi (0,1-0,3)</u> | <u>Th (0,01-0,03)</u> |
| <u>Si (3-9)</u> | <u>B (0,7- 1,5)</u> | <u>Br (1,5-3)</u> | <u>Rb (0,4-0,8)</u> | <u>Sr (0,2-0,6)</u> | <u>Sr (0,2-0,6)</u> |

Résumé de thèse :

L'objectif principal de la thèse concerne la mise au point d'une méthode de piégeage et d'analyse quantitative de métaux cancérigènes ou susceptibles de l'être dans les urines, en permettant de s'affranchir du transport de l'échantillon sous forme liquide. Parmi les éléments traces métalliques (ETM), nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux espèces du cobalt et du nickel. L'approche présentée repose sur l'extraction solide/liquide des ions métalliques par complexation sur des matériaux mésoporeux hybrides organo-minéraux à grande surface spécifique. Les matériaux adsorbant sélectionnés sont des silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamate. Après avoir préparé ces supports par greffage au moyen de nouveaux précurseurs siloxydithiocarbamate, les matériaux fonctionnels ont été caractérisés par diverses techniques physico-chimiques et leur comportement en solution a été étudié. Il en ressort que les interactions entre ces fonctions dithiocarbamate et la surface de la silice peuvent conduire à une perte des greffons en milieu aqueux surtout pour des séjours prolongés en solution. Néanmoins, ces solides ont pu être exploités avec succès pour l'immobilisation quantitative des espèces Co^{II} et Ni^{II} à partir de solutions diluées (de 1 à $500 \mu\text{g.L}^{-1}$), et ce dans la gamme de pH susceptible d'être rencontrée en milieu urinaire. Cette étude a nécessité la mise au point d'une méthode analytique de routine pour la détermination simultanée et quantitative de ces éléments en solution. Il s'agit de la chromatographie haute performance pour laquelle les meilleurs résultats ont été obtenus au moyen la technique dite de commutation de colonne. Les opérations d'adsorption se sont révélées être rapides, ce qui a permis d'opérer efficacement lors de la mise en œuvre de cartouches au travers desquelles les échantillons ont été percolés. Des efforts ont également été consentis de manière à définir les conditions optimales de désorption en vue de l'analyse quantitative des analytes précédemment accumulés.

Mots Clefs : Matériaux hybrides, gels de silice, siloxydithiocarbamates, PAN, CLHP, commutation de colonne, complexation, cobalt et nickel.

ABSTRACT

The main object of the thesis concerns the development of a trapping method for quantitative analysis of carcinogenic - or likely to be - metal ions in urine, allowing to avoid sample transport in a liquid form. Among the metal ions a trace levels, we have been particularly interested in cobalt and nickel species. The approach presented here is based on solid/liquid extraction of metal ions by complexation on mesoporous organic-inorganic hybrid materials with large specific surface areas. The selected adsorbents are silica gels functionalised with dithiocarbamate groups. After their preparation by post-synthesis grafting using new siloxydithiocarbamate precursors, the functionalized silica gels have been characterized by various physico-chemical techniques and their behaviour in solution has been investigated. It shows that interactions between dithiocarbamate moieties and the silica surface can lead to a loss of grafted groups in the external solution, especially for extended periods in aqueous medium. However, these hybrids have been successfully used for quantitative sequestration of Co^{II} and Ni^{II} from dilute solutions (1 to $500 \mu\text{g L}^{-1}$), within the pH range likely to be encountered in urinary environment. This study has also involved the development of an analytical method for the simultaneous and quantitative determination of these elements in solution. This was based on high performance liquid chromatography for which the best results were obtained using the switching column technique. Adsorption operations have proven to be very fast, which has allowed operating effectively in the implementation of cartridges through which the samples have been percolated. Efforts have also been made to define the optimal conditions for desorption, which was then applied to the quantitative analysis of analytes previously accumulated in the cartridge.

Keywords: Organic-Inorganic hybrid, silica gels, siloxydithiocarbamates, PAN, HPLC, switching column, complexation, cobalt et nickel.

Résumé de thèse :

L'objectif principal de la thèse concerne la mise au point d'une méthode de piégeage et d'analyse quantitative de métaux cancérogènes ou susceptibles de l'être dans les urines, en permettant de s'affranchir du transport de l'échantillon sous forme liquide. Parmi les éléments traces métalliques (ETM), nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux espèces du cobalt et du nickel. L'approche présentée repose sur l'extraction solide/liquide des ions métalliques par complexation sur des matériaux mésoporeux hybrides organo-minéraux à grande surface spécifique. Les matériaux adsorbant sélectionnés sont des silices fonctionnalisées par des groupements dithiocarbamate. Après avoir préparé ces supports par greffage au moyen de nouveaux précurseurs siloxydithiocarbamate, les matériaux fonctionnels ont été caractérisés par diverses techniques physico-chimiques et leur comportement en solution a été étudié. Il en ressort que les interactions entre ces fonctions dithiocarbamate et la surface de la silice peuvent conduire à une perte des greffons en milieu aqueux surtout pour des séjours prolongés en solution. Néanmoins, ces solides ont pu être exploités avec succès pour l'immobilisation quantitative des espèces Co^{II} et Ni^{II} à partir de solutions diluées (de 1 à $500 \mu\text{g.L}^{-1}$), et ce dans la gamme de pH susceptible d'être rencontrée en milieu urinaire. Cette étude a nécessité la mise au point d'une méthode analytique de routine pour la détermination simultanée et quantitative de ces éléments en solution. Il s'agit de la chromatographie haute performance pour laquelle les meilleurs résultats ont été obtenus au moyen la technique dite de commutation de colonne. Les opérations d'adsorption se sont révélées être rapides, ce qui a permis d'opérer efficacement lors de la mise en œuvre de cartouches au travers desquelles les échantillons ont été percolés. Des efforts ont également été consentis de manière à définir les conditions optimales de désorption en vue de l'analyse quantitative des analytes précédemment accumulés.

Mots Clefs : Matériaux hybrides, gels de silice, siloxydithiocarbamates, PAN, CLHP, commutation de colonne, complexation, cobalt et nickel.

ABSTRACT

The main object of the thesis concerns the development of a trapping method for quantitative analysis of carcinogenic - or likely to be - metal ions in urine, allowing to avoid sample transport in a liquid form. Among the metal ions a trace levels, we have been particularly interested in cobalt and nickel species. The approach presented here is based on solid/liquid extraction of metal ions by complexation on mesoporous organic-inorganic hybrid materials with large specific surface areas. The selected adsorbents are silica gels functionalised with dithiocarbamate groups. After their preparation by post-synthesis grafting using new siloxydithiocarbamate precursors, the functionalized silica gels have been characterized by various physico-chemical techniques and their behaviour in solution has been investigated. It shows that interactions between dithiocarbamate moieties and the silica surface can lead to a loss of grafted groups in the external solution, especially for extended periods in aqueous medium. However, these hybrids have been successfully used for quantitative sequestration of Co^{II} and Ni^{II} from dilute solutions (1 to $500 \mu\text{g L}^{-1}$), within the pH range likely to be encountered in urinary environment. This study has also involved the development of an analytical method for the simultaneous and quantitative determination of these elements in solution. This was based on high performance liquid chromatography for which the best results were obtained using the switching column technique. Adsorption operations have proven to be very fast, which has allowed operating effectively in the implementation of cartridges through which the samples have been percolated. Efforts have also been made to define the optimal conditions for desorption, which was then applied to the quantitative analysis of analytes previously accumulated in the cartridge.

Keywords: Organic-Inorganic hybrid, silica gels, siloxydithiocarbamates, PAN, HPLC, switching column, complexation, cobalt et nickel.