

## RÉSUMÉ

Les éléments métalliques sont nécessaires au fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Leur détermination même lorsqu'ils sont présents à l'état de trace dans ces milieux est essentielle non seulement pour mieux comprendre ces environnements, mais aussi pour leur surveillance du fait de leur impact potentiel sur la santé humaine et des écosystèmes marins. Leur analyse est généralement effectuée en laboratoire avec des instruments coûteux et une étape préalable de traitement de l'échantillon par extraction sur phase solide (SPE) est requise pour extraire et préconcentrer les analytes d'intérêts. Cependant, les supports de SPE classiques conduisent à l'extraction simultanée de plusieurs métaux. Pour combler ce manque de spécificité, les polymères à empreintes ioniques (IIP) qui ont la capacité de reconnaître un ion donné ont été développés. En effet, la synthèse d'un IIP repose sur la formation de complexes entre un ion empreinte et des monomères-ligands judicieusement choisis, puis sur la polymérisation autour des complexes après ajout d'un agent réticulant, donnant ainsi un polymère ayant des cavités spécifiques après élimination des ions empreintes.

Si les IIP ont déjà fait leur preuve en SPE, ils peuvent aussi fonctionnaliser la surface de capteurs, afin d'analyser les éléments métalliques sur site. Ceci constituait l'objectif du projet SURIMI (ANR-18-CE04-0010) dans lequel s'est inscrite cette thèse. Ainsi, le développement d'un capteur basé sur l'imagerie par résonance des plasmons de surface (SPRi) avec une surface fonctionnalisée par différents IIP spécifiques de chacun des ions ciblés pour pouvoir quantifier in situ et simultanément plusieurs ions métalliques (Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) et Hg(II)) était visé. Cela nécessitait tout d'abord de développer les différents IIP et d'évaluer leurs performances en SPE puis de développer une méthode robuste pour déposer plusieurs plots d'IIP de faible épaisseur, homogènes et bien localisés sur la surface du capteur SPRi.

Dans ce travail, des IIP spécifiques de Cu(II) et Cd(II) ont été développés. Suite à une étude bibliographique, plusieurs synthèses ont été réalisées par polymérisation en bloc en utilisant l'ion cible ou un ion analogue comme ion empreinte et en variant plusieurs paramètres, tels que la nature du monomère-ligand, le temps de complexation entre les ions empreintes et les monomères, ainsi que la nature et la quantité de solvant. Pour chaque IIP, un polymère non imprimé a été synthétisé en l'absence d'ion empreinte pour servir de polymère de contrôle. Après broyage, tamisage et élimination des ions empreintes, les particules de polymères ont été introduites dans des cartouches de SPE et différents protocoles d'extraction ont été testés afin d'optimiser les conditions de percolation de l'échantillon, pour que les ions cibles se fixent sur le polymère, de lavage pour éliminer les ions interférents retenus par des interactions non spécifiques plus faibles que celles mises en jeu avec les ions cibles dans les cavités, et d'éluion des ions cibles. Pour les IIP les plus prometteurs, les capacités et volumes de fin de fixation ont été déterminés avec les conditions SPE optimisées. Différentes eaux minérales et de mer ont été extraites sur l'IIP puis analysées en spectrométrie à plasma à couplage inductif avec succès, illustrant le fort potentiel de ces IIP en SPE.

Ensuite, une étude bibliographique sur l'utilisation de polymères à empreintes dans le domaine des capteurs a été effectuée en se focalisant plus particulièrement sur leurs méthodes de dépôt. Beaucoup de tests ont été réalisés afin de déposer les IIP développés précédemment en SPE avec les différentes méthodes décrites dans la littérature. C'est la méthode de polymérisation de l'IIP induite par le plasmon qui s'est avérée être la plus prometteuse ; elle a permis de contrôler l'épaisseur du film de polymère de quelques dizaines de nm ainsi qu'une localisation facile des plots sur la puce SPRi.

## MOTS CLÉS

Polymère à empreintes ioniques, extraction sur phase solide, cuivre, cadmium, ICP-MS, eaux environnementales.

## ABSTRACT

Metallic elements are crucial to the functioning of aquatic ecosystems. Their determination even when present at trace levels in these environments is essential not only to better understand these environments, but also for monitoring purposes because of their potential impact on human and marine ecosystem health. Their analysis is generally performed in a laboratory with expensive instruments and a preliminary step of sample treatment by solid phase extraction (SPE) is required to extract and preconcentrate the analytes of interest. However, classic SPE sorbents lead to the simultaneous extraction of several metals. To overcome this lack of specificity, ion-imprinted polymers (IIP) which have the ability to recognize a given ion have been developed. Indeed, the synthesis of an IIP is based on the formation of complexes between a template ion and judiciously selected monomers-ligands and on the polymerization around the complexes after the addition of a cross-linking agent, thus giving a polymer possessing specific cavities after elimination of the template ions.

Even if IIPs have already proved their merits in SPE, they can also be used to functionalize the surface of sensors for on site analysis of metallic elements. This was the objective of the SURIMI project (ANR-18-CE04-0010) in which this doctoral thesis was included. More precisely, it aimed to develop a sensor based on surface plasmon resonance imaging (SPRi) with a surface functionalized by different IIPs specific to each of the targeted ions, in order to quantify in situ and simultaneously several metal ions (Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Hg(II)). Thus, it was necessary first to develop the different IIPs and to evaluate their performances in SPE, and then to develop a robust method allowing to deposit several IIP spots of small thickness, homogeneous and well localized on the surface of the SPRi sensor.

In this work, IIPs specific to Cu(II) and Cd(II) have been developed. After a bibliographic study, several syntheses were performed by bulk polymerization, using the target ion or an analogous ion as the template ion and varying several parameters, including the nature of the monomer-ligand, the complexation time between the template ions and the monomers, and the nature and quantity of solvent. For each IIP, a non-imprinted polymer was synthesized in the absence of template ion to serve as control polymers. After grinding, sieving and template removal, the polymer particles were introduced into SPE cartridges and different extraction protocols were tested to optimize the conditions for sample percolation so that the target ions are retained on the polymer, washing to eliminate interfering ions retained by non-specific interactions weaker than those involved with the target ions in the cavities, and elution of the target ions. For the most promising IIPs, the capacities and breakthrough volumes were determined with the optimized SPE conditions. Different mineral and sea waters were successfully extracted on the IIP and analyzed by inductively coupled plasma-mass-spectrometry, illustrating the high potential of these IIPs in SPE.

Then, the state-of-the-art on the use of imprinted polymers in the field of sensors was studied with a particular focus on their deposition methods. Many tests were carried out to deposit the IIPs previously developed in SPE with the various methods described in the literature. The plasmon-triggered polymerization of IIPs turned out to be the most promising method; it allowed the control of the thickness of the polymer film by a few tens of nm as well as an easy localization of the spots on the SPRi chip.

## KEYWORDS

Ion imprinted polymer, solid-phase extraction, copper, cadmium, ICP-MS, environmental waters.