

Développement de polymères à empreintes ioniques pour l'extraction sélective des lanthanides dans les échantillons environnementaux

Manel MOUSSA

L'analyse des lanthanides présents à l'état de trace dans des matrices environnementales complexes requiert souvent une étape de purification et de préconcentration. L'extraction sur phase solide (SPE) est la technique la plus utilisée dans le domaine du traitement de l'échantillon. Afin d'apporter de la sélectivité à cette étape, ce travail de thèse a consisté à développer des polymères à empreintes ioniques (*Ion Imprinted Polymer*, IIP) pour l'extraction sélective des lanthanides (Ln^{3+}) dans des échantillons environnementaux. Deux approches de synthèse des IIP ont été évaluées. La première approche, dite de piégeage, consiste à utiliser des ligands des ions lanthanides qui n'ont pas de fonction vinyle, en présence ou en absence d'autres ligands qui ont des fonctions vinyloxy. Ces premiers sont alors piégés de manière non covalente dans le réseau de polymère. La deuxième approche, dite d'immobilisation chimique, met en œuvre lors de la synthèse des IIP uniquement des ligands qui ont des fonctions vinyloxy et qui sont alors immobilisés par liaisons covalentes au sein de la matrice polymère.

En premier lieu, des IIP ont été préparés selon l'approche de piégeage en utilisant le 5,7-dichloroquinoline-8-ol (DCQ). Pour la première fois, la perte du ligand, supposé piégé, durant les étapes d'élimination de l'ion empreinte et de sédimentation qui font suite à l'étape de polymérisation a été démontrée en HPLC-UV. Cette perte non répétable a entraîné un manque de répétabilité des cartouches SPE ainsi obtenues et il a donc été impossible d'avoir des profils d'extraction similaires sur deux IIP préparés dans les mêmes conditions. Cela a permis de démontrer pour la première fois que cette approche de synthèse pour des IIP destinés à la SPE n'était pas adéquate.

Ensuite, des IIP ont été synthétisés par immobilisation chimique en utilisant l'acide méthacrylique comme monomère fonctionnel. La répétabilité des étapes de synthèse et d'extraction a été démontrée. Une sélectivité pour l'ensemble des lanthanides a été obtenue. Après optimisation du protocole SPE afin d'exacerber cette sélectivité en éliminant toutes les interactions non spécifiques pouvant exister entre les ions Ln^{3+} et les supports solides, des applications avec des échantillons réels (eau du robinet et eau de Seine) ont été faites avec succès.

Enfin, des IIP obtenus par immobilisation chimique d'acide méthacrylique et de 4-vinylpyridine comme monomères fonctionnels ont été synthétisés avec comme ion empreinte soit un lanthanide léger (Nd^{3+}) soit un lanthanide lourd (Er^{3+}). Des sélectivités identiques de ces IIP pour l'ensemble des lanthanides ont été obtenues dans les deux cas. En revanche, cette sélectivité a pu être modulée soit pour les lanthanides légers soit pour les lourds en changeant la nature et le pH de la solution de lavage utilisée dans le protocole SPE

Mots clés : lanthanides, polymères à empreintes ioniques, extraction sur phase solide, eaux naturelles