

Diagnostics chimiques

Pr Isabelle Lampre

Institut de Chimie Physique

UMR 8000 CNRS / Université Paris-Saclay

- Nombreuses espèces générées dans la phase liquide par les processus plasmas
- Comment détecter ces espèces et les quantifier ?
 - Méthodes directes et indirectes
 - Détection de l'espèce (si stable) ou d'une espèce générée après capture (scavenging)
 - Différentes techniques et spectroscopies
 - Dosages redox
 - pHmétrie
 - Absorption UV-visible
 - Fluorescence
 - Résonance paramagnétique électronique
 - ...

- Espèces provenant de l'ionisation et la dissociation du liquide RH
 - e^-_{solv} , RH_2^+ , R^\bullet , H^\bullet
 - Recombinaison – dimérisation : R_2 , H_2 , R^-
- Cas de l'eau : $\text{R} = \text{OH}$
 - e^-_{solv} , H_3O^+ , $\bullet\text{OH}$, H^\bullet
 - Recombinaison – dimérisation : H_2O_2 (HO_2^-), H_2 , $^- \text{OH}$
- Espèces solubilisées issues des gaz (O_2 , N_2)
 - O_2 , O^\bullet , O_3 , N^\bullet , $\bullet\text{NO}$, ...
 - $\text{O}_2^{\bullet-}$, NO_2^- (HNO_2), NO_3^- (HNO_3)

Principales espèces générées dans le liquide

- Espèces provenant de l'ionisation et la dissociation du liquide RH



- Cas de l'eau : $\text{R} = \text{OH}$



Espèces radicalaires instables
à courte durée de vie
très réactives

- Espèces solubilisées issues des gaz (O_2 , N_2)



Espèces stables
à durée de vie longue
moins réactives

- Propriétés macroscopiques de la solution
 - pHmétrie
 - Modification du pH de la solution suite au traitement plasma
 - Génération d'espèces acide / bases
 - Conductimétrie
 - Modification de la conductivité s (en $S\ m^{-1}$) ou résistivité ρ (en $\Omega\ m$) de la solution suite au traitement plasma
 - Génération d'espèces ioniques

- Peroxyde d'hydrogène H_2O_2

- Dosage par KMnO_4

- Réaction : $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$
- Détection visuelle de la couleur pourpre de la solution de KMnO_4 après équivalence
- Possibilité de doser l'excès de KMnO_4 pour affiner la mesure

- Méthode de Fricke (solution de Fe^{2+})

- Réactions : $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{HO}^-$ et $\text{Fe}^{2+} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}^-$
- Détection spectrophotométrique de Fe^{3+} formé, $\varepsilon_{\text{max}}(304 \text{ nm}) = 2174 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 25°C
 - Rem.: si Fe^{2+} initialement présent en solution alors réaction possible avec $\bullet\text{OH}$ formés par plasma

- Peroxyde d'hydrogène H_2O_2

- Méthode iodométrique KI

- Réaction : $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (et $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ si excès de KI)
- Dosage de I_2 par thiosulfate : $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
(ou absorption de I_3^- , $\epsilon_{\text{max}}(351\text{ nm}) = 26400\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ à 25°C)

« H_2O_2 determination by the I_3^- method and by KMnO_4 titration »

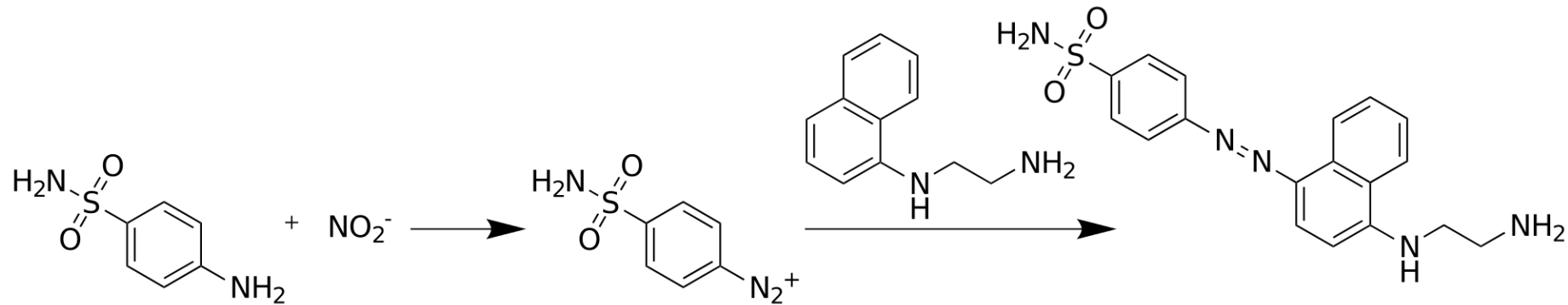
N. V. Klassen et al. *Anal. Chem.* 66 (1994) 2921

Rem.: Toujours avoir la mesure avant traitement

- Ion nitrite NO_2^-

- Méthode de Griess

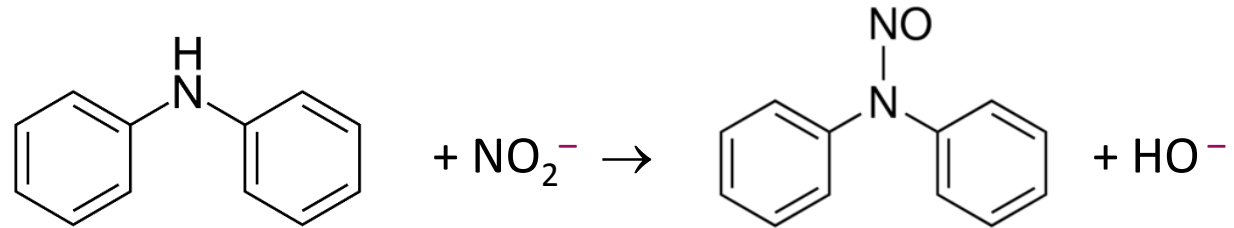
- Réaction : diazotisation d'une amide aromatique en milieu acide, réactif le plus courant = sulfanamide + *N*-(1-naphthyl) ethylenediamine



- Détection spectrophotométrique du colorant azoïque formé ($\lambda = 540 \text{ nm}$)

- Ions nitrite NO_2^-
 - Réactivité avec diphénylamine

- Réaction :



- Détection électrochimique (polarographie impulsionnelle différentielle)

- Réactivité avec la 5 amino-fluorescéine

- Détection fluorescence du composé formé
- Quantification plus délicate (calibration)

- Ions nitrate NO_3^-

- Réduction des ions nitrate en nitrite : $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^-$

- Détection des nitrites

- Spectroscopie IR et FT-IR

- Nombre d'ondes : $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$

« Detection and determination of nitrate and nitrite: a review »

M. J. Moorcroft et al. *Talanta* 54 (2001) 78

« A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples »

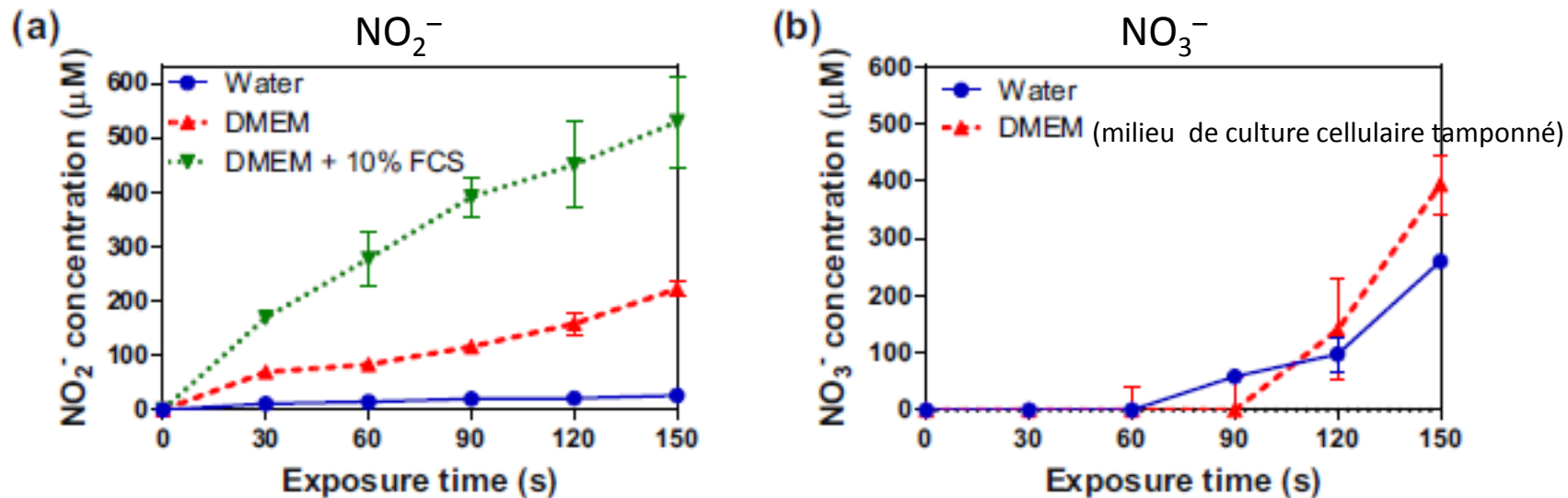
P. Singh et al. *Talanta* 191 (2019) 364

Attention aux interférences liés à la présence d'autres espèces

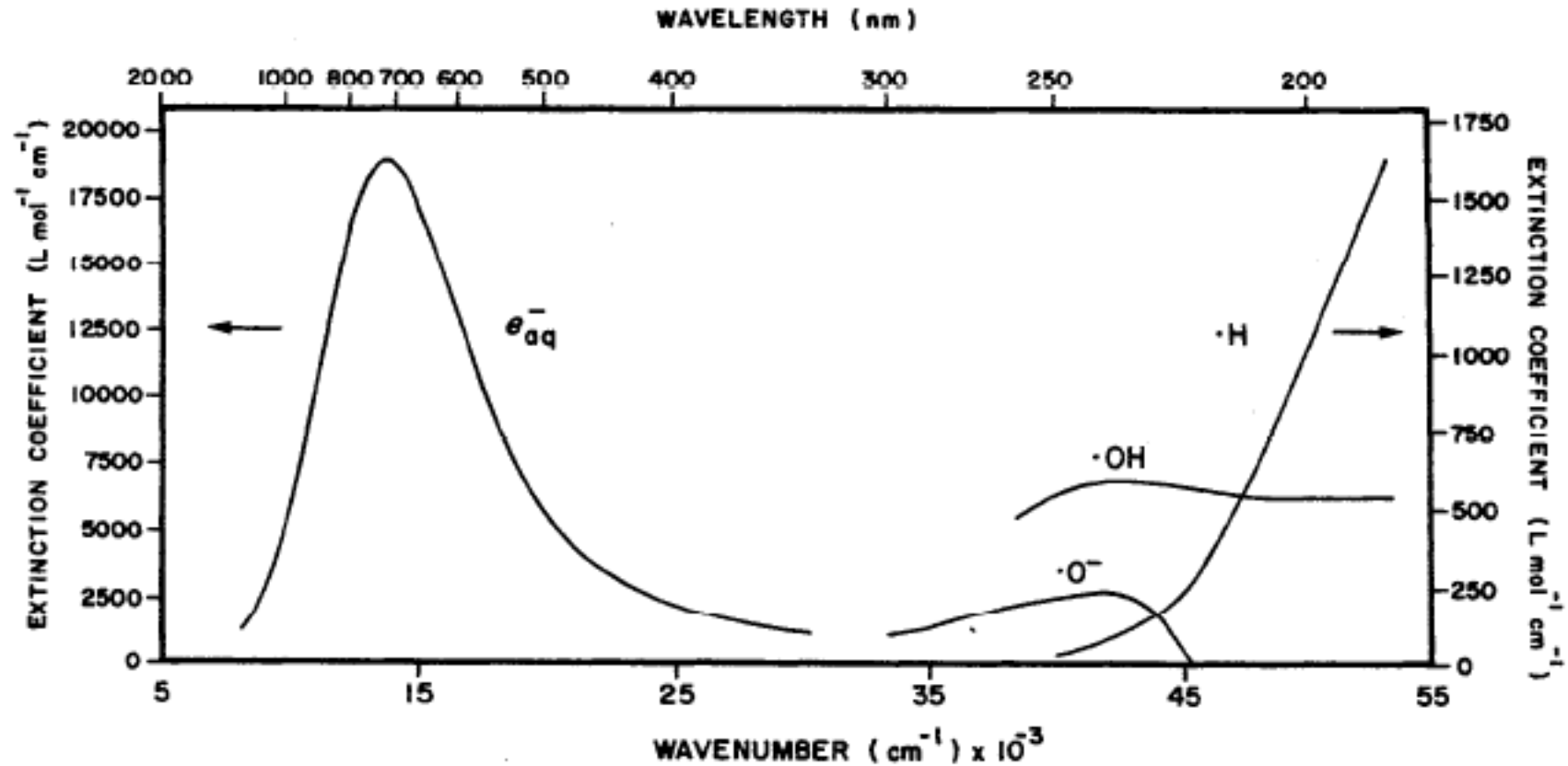
Détection des espèces stables

- Ions nitrite NO_2^- / nitrate NO_3^-
 - Exemple : détection par la méthode de Griess (kit colorimétrique)
 - J. Chauvin et al. *Sci. Rep.*7 (2017) 4562

Variation de la concentration en nitrite et nitrate dans différents milieux en fonction du temps d'exposition à un plasma He

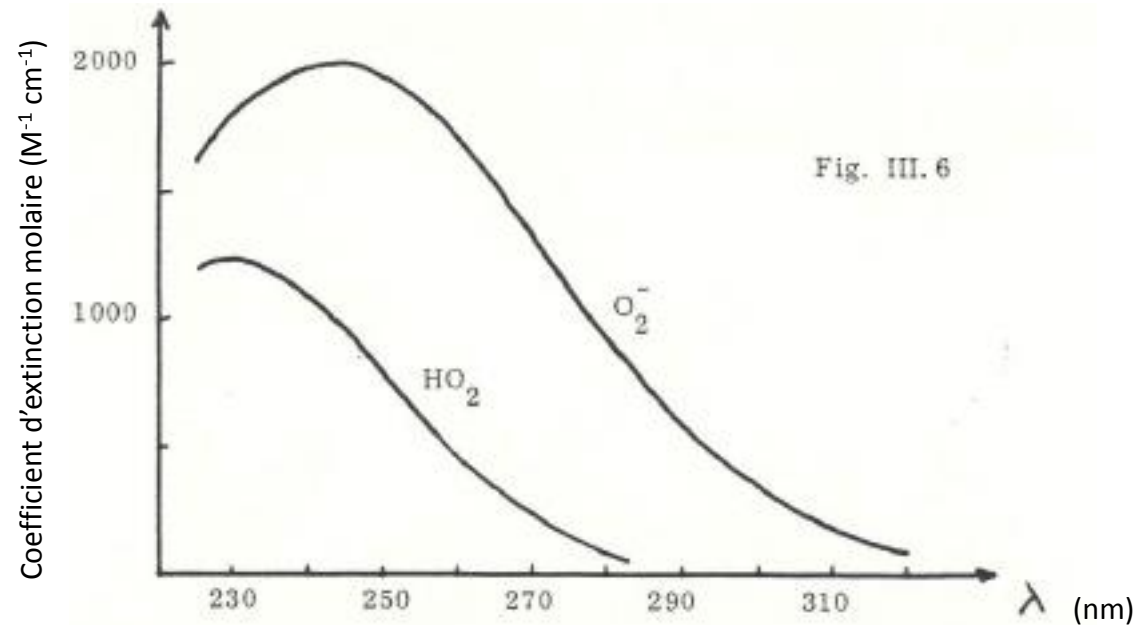


- Propriétés optiques : absorption UV-visible



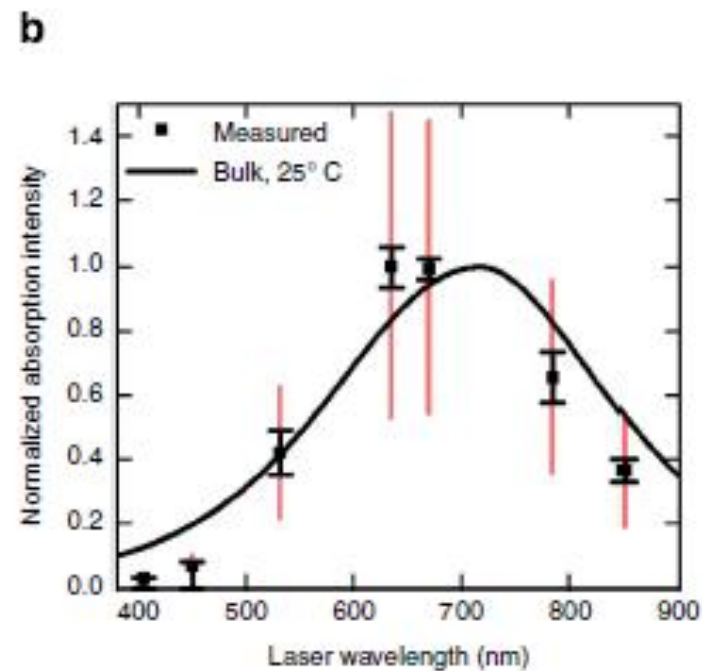
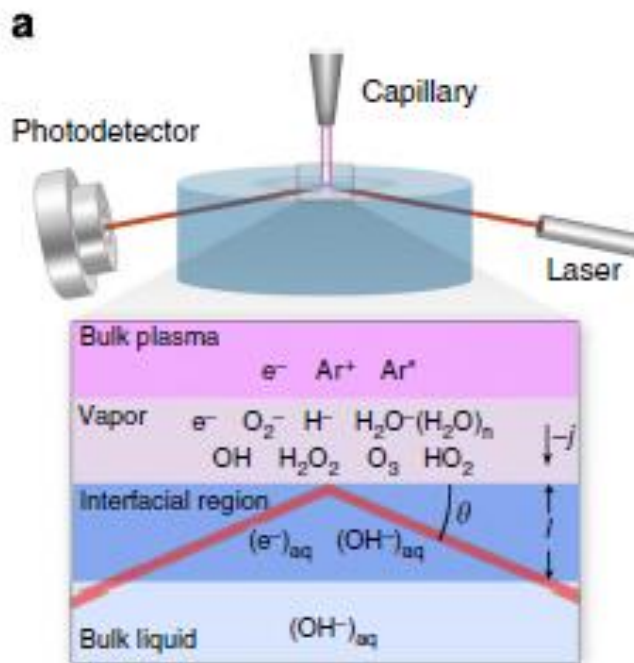
G. V. Buxton et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1988) 17, 513

- Propriétés optiques : absorption UV-visible



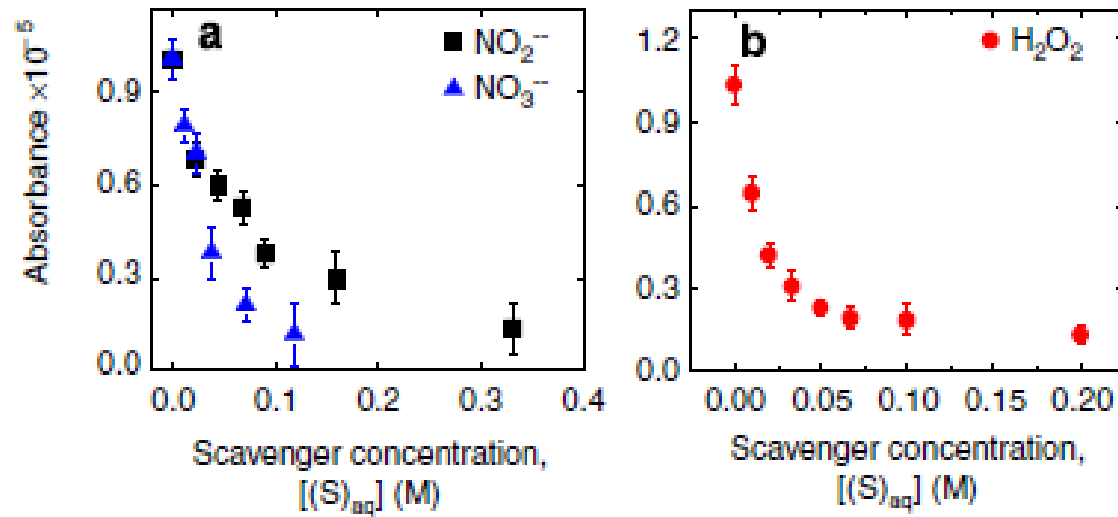
C. Ferradini et J. Pucheault, *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*, 1983, Masson, Paris

- Spectre d'absorption de l'électron solvaté
 - Génération par plasma et détection de l'électron solvaté
 - P. Rumbach et al, *Nature Comm.* 6 (2015) 7248

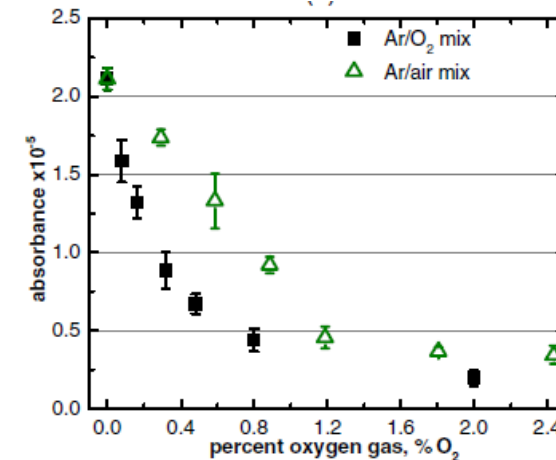


- Spectre d'absorption de l'électron solvaté
 - Génération par plasma et détection de l'électron solvaté
 - P. Rumbach et al, *Nature Comm.* 6 (2015) 7248 / *J. Phys D: Appl. Phys.* 48 (2015) 424001

Effet de capteurs en solution



Influence de l'environnement gazeux



- Méthode de capture

- Ajout d'un soluté S « capteur » qui va réagir avec l'espèce d'intérêt R^\bullet et former un produit stable facilement détectable (et quantifiable)



- Capacité de capture : $k_s[S]$ (s^{-1})

Constante de vitesse de réaction k_s élevée et $[S]$ suffisamment en excès

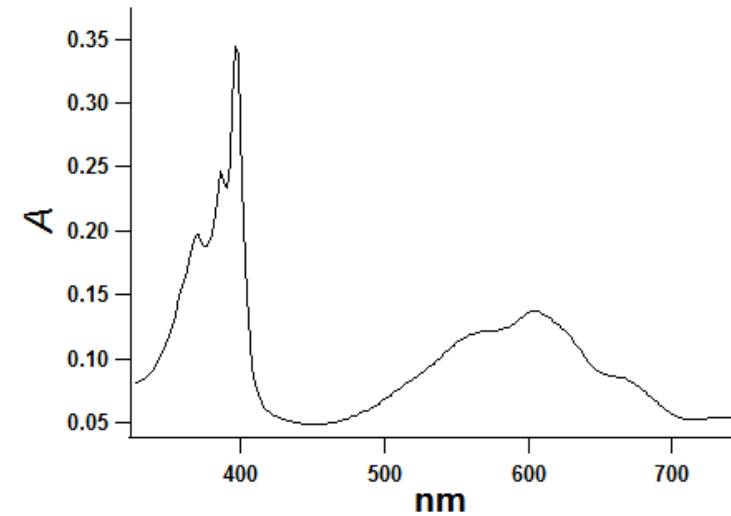
$\Rightarrow [R^\bullet]$ pour un « temps donné » $t = 1/(k_s[S])$

- Choix de S : sélectivité du radical, résistance au traitement plasma

- Influence sur les autres espèces

- Electron solvaté
 - Réduction du Méthylviologène (MV^{2+})
 - Réaction : $MV^{2+} + e^-_{solv} \rightarrow MV^{\bullet+}$
 - $E^\circ(MV^{2+}/MV^{\bullet+}) = -0,45 V_{ENH}$
 - Radical cation $MV^{\bullet+}$ stable
 - Détection spectrophotométrique
 - $\varepsilon(396nm) = 42100 M^{-1}cm^{-1}$
 - $\varepsilon(606 nm) = 13700 M^{-1}cm^{-1}$

Spectre d'absorption de $MV^{\bullet+}$



- Ion hydroxyl $\bullet\text{OH}$

- PNDA (*para*-nitrosodiméthylaniline)

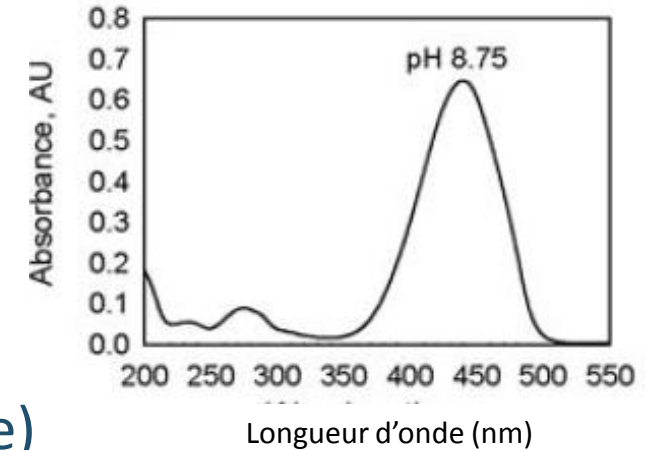
- Réaction : $\text{PNDA} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{PNDA-OH}$ $k = 1,25 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
- Détection absorption PNDA ($\epsilon_{\text{max}}(446 \text{ nm}) = 32280 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

- 4-hydroxybenzoate ou 2-hydroxybenzoate (/acide salicylique)

- Réaction : $(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \bullet\text{OH} \rightarrow (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$
- Détection : HPLC avec détection électrochimique

- Acide téréphtalique ou coumarine

- Réaction : hydroxylation
- Détection fluorescence



- Ion hydroxyl $\bullet\text{OH}$
 - 5,5-diméthyl-1-pyrroline N-oxyde (DMPO) piègeur
 - Réaction : $\text{DMPO} + \bullet\text{OH} \rightarrow \text{DMPO-OH}$
 - Détection EPR

Rem.: EPR technique pour les radicaux à « longue » durée de vie

Nécessite des piègeurs spécifiques pour les radicaux $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$, $\text{O}_2\bullet^-$...

- Nombreuses espèces générées dans la phase liquide par les processus plasmas
- Différentes techniques pour les détecter et quantifier
 - Dosages redox
 - pHmétrie
 - Absorption UV-visible
 - Fluorescence
 - Résonance paramagnétique électronique
 - ...
- Attention au choix et aux interférences possibles