

## AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE EN COTUTELLE

**Madame Luluil MAKUN**

Candidate au Doctorat de Chimie analytique,  
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour  
En cotutelle avec l'Université Mahidol, Bangkok (THAÏLANDE)

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :  
*Développement des méthodes analytiques par spectrométrie de masse pour l'analyse des complexes du fer dans les  
plantes and les bactéries ainsi que pour le dosage du cobalt utilisant des nanoparticules bi-métalliques*

Dirigée par Monsieur RYSZARD LOBINSKI et Madame Atitaya SIRIPINYANOND

le 10 juillet 2023 à h00

Lieu : Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University 272 Rama6 Road, Ratchathewi, Bangkok 10400  
THAILAND  
Salle : C.118 room

### Composition du jury :

M. Ryszard LOBINSKI, Directeur de recherche CNRS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
Mme Atitaya SIRIPINYANOND, Professeur	Mahidol University	Co-directrice de thèse
M. Antonio MOREDA PIÑEIRO, Professeur	University of Santiago de Compostela	Rapporteur
Mme Lena RUZIK, Professeur	Warsaw University of Technology	Rapporteuse
M. Prapin WILAIRAT, Professeur	Mahidol University	Examineur
Mme Fuangfa UNOB, Professeur	Chulalongkorn University	Examinatrice

## Résumé :

L'objectif principal de cette recherche est le développement de méthodes analytiques utilisant une technique de séparation couplée à la spectrométrie de masse pour l'analyse de complexes de fer de faible poids moléculaire et une technique de single-particule ICP MS pour la détection de nanoparticules bimétalliques. Dans la première partie, une méthode utilisant la chromatographie liquide avec spectrométrie de masse à double détecteur, spectrométrie de masse (MS) à haute résolution par électrospray (HRAM) et spectrométrie de masse à couplage inductif (ICPMS), a été développée pour les complexes du fer (Fe) de faible poids moléculaire, appelés 'sidérophore', dans un échantillon d'un sol. La complexité des échantillons étudiés, les faibles concentrations et la labilité des analytes ont posé un défi dans le développement de méthodes pour leur identification et leur quantification. Pour éliminer la matrice, une extraction en phase solide (SPE) a été développée dans des conditions acides pour purifier la majeure partie des complexes  $^{56}\text{Fe}$ -sidérophore et concentrée par évaporation. Les complexes  $^{56}\text{Fe}$ -sidérophore ont été identifiés par chromatographie d'exclusion stérique rapide (FastSEC) - Orbitrap MSn sur la base de la masse moléculaire exacte (+ 1 ppm) et de la fragmentation MS2 ou MS3. Leur capacité à échanger facilement le  $^{56}\text{Fe}$  naturel contre le  $^{58}\text{Fe}$  ajouté a été démontrée par SEC avec détection par l'ICP MS et l'ESI MS. La méthode a été appliquée à l'analyse de tourbe prélevée dans la partie orientale des montagnes pyrénéennes françaises. Dix-neuf sidérophores appartenant à quatre classes différentes ont été identifiés et quantifiés sans avoir besoin d'un standard authentique. Les résultats ont été validés à l'aide de la détection ICP MS du fer en comparant la somme des complexes de fer déterminés par échange isotopique - ESI MS dans chaque pic observé par FastSEC-ICP MS. Dans la deuxième partie du manuscrit, une méthode utilisant la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif -ICP-MS en mode particule unique (SP-ICP-MS) et en mode conventionnel couplée au fractionnement d'écoulement de champ (FIFFF) a été développée. Les conditions de synthèse de nanoparticules bimétalliques (BNP) Ag-Au ont été optimisées pour appliquer celles-ci à la détection colorimétrique basée sur le concept d'agrégation. Les BNP Ag-Au, synthétisés par la réduction par le citrate des ions Ag et Au, ont été utilisées comme capteurs pour la détection du  $\text{Co}^{2+}$ . Pour mieux comprendre la détection colorimétrique du  $\text{Co}^{2+}$  à l'aide de BNP Ag-Au, divers mélanges de solutions ont été étudiés, notamment : (i) uniquement des BNP Ag-Au ; (ii) BNP Ag-Au avec thiosulfate; (iii) BNP Ag-Au avec thiosulfate et éthylènediamine; et (iv) Ag-Au BNPs avec thiosulfate,  $\text{Co}^{2+}$  et éthylènediamine. SP-ICP-MS a été utilisé pour déterminer la taille du noyau, la distribution de taille et la concentration en nombre de particules, ainsi que l'hétérogénéité des particules synthétisées en utilisant diverses concentrations de citrate et un rapport de métal. FIFFF-ICP-MS a également été utilisé pour observer la taille hydrodynamique et le rapport d'intensité du signal de Ag et Au dans les BNP et donc pour étayer les informations obtenues à partir de SP-ICP-MS. La combinaison des techniques proposées dans des conditions appropriées a permis de surveiller la réaction de détection colorimétrique. Les informations supplémentaires du fractogramme fournies par FIFFF-ICP-MS ont également été utiles pour comprendre l'agrégation des BNP due au complexe  $\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$  autour de la surface des BNP. En outre, par rapport à la détection colorimétrique classique, la limite de détection (LOD) pour la détection des ions  $\text{Co}^{2+}$  a été réduite de 20 fois, du niveau ppb au niveau ppt.