

PAULINE MARTIN PAQUET

**DÉTERMINATION DU CHROME PAR
SPECTROMÉTRIE D'IONISATION ASSISTÉE PAR LASER**

Mémoire
présenté
à la faculté des études supérieures
de l'Université Laval
pour l'obtention
du grade de maître ès Sciences (M. Sc.)

Département de chimie
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL

MAI 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33712-X

Canada

RÉSUMÉ

Très souvent les échantillons réels mis à notre disposition à des fins d'analyse sont en très petites quantités. Par conséquent, l'analyse d'éléments à l'état de trace dans des microéchantillons requiert des techniques d'analyse offrant une excellente sensibilité et de très basses limites absolues de détection. Parmi les techniques d'analyse élémentaire qui ont été développées au cours des dernières années, l'ionisation assistée par laser (*LEI*) offre des limites de détection qui restent inégalées pour plusieurs éléments, et son couplage à d'autres techniques rend possible la détermination de contaminants à l'état de trace avec une très grande sensibilité. Ce mémoire traite du couplage de la chromatographie ionique à l'ionisation assistée par laser (*IC-LEI*) dans le but de faire la spéciation du chrome à l'état de trace. Puisque la sélectivité de la technique provient exclusivement de l'excitation laser des atomes d'analyte et que la détection des charges formées n'est pas sélective, il est important d'explorer l'efficacité de toutes les voies d'excitation possibles, autant dans la région de l'UV que du visible. En outre, puisque le talon d'Achille de cette technique demeure l'utilisation d'une flamme acétylène-air comme source d'atomisation, nous avons également travaillé au développement d'une autre technique hybride, le couplage de la fournaise au graphite à l'ionisation assistée par laser (*GF-LEI*), en vue de l'analyse de métaux lourds dans des microéchantillons.

*Grâce à toi Nguyen, j'ai réalisé
l'importance de choisir les
couleurs de ma vie...
Même sous mes pieds, tu feras
toujours parti de mon paysage !
Avec toute ma reconnaissance,
je te dédie ce mémoire...*

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de projet, le Dr Denis Boudreau, de m'avoir choisie comme premier membre de son équipe. Tout au long de ce projet de recherche, son enthousiasme scientifique, ses débordements d'idées géniales, son soutien professionnel et moral, et sa grande reconnaissance ont été pour moi sources de motivation. Je termine ce projet avec une curiosité scientifique plus fertile !!! Merci Denis.

Une grande partie de mon travail a été consacrée au développement et à la conception de montage expérimentaux, cela a pu être réalisé grâce au talent de nombreuses personnes. Un gros merci à M. Jocelyn Tremblay et M. André Bouffard de l'atelier de mécanique pour toutes ces petites et grosses pièces. Merci à M. Jean Laferrière de l'atelier d'électronique du département de chimie pour toutes ces retouches à l'amplificateur. Un merci tout spécial à M. Jean-Eudes Côté, professionnel en chimie analytique, pour sa grande disponibilité, ses prêts précieux et ses judicieux conseils.

Un gros merci à mon collègue de laboratoire Jean-François Gravel. D'une supervision de projet de recherche est née une grande amitié... Merci pour tout et plus spécialement pour ces discussions enrichissantes et ton support autant dans les bons que dans les pires moments.

La supervision d'étudiants en projet de recherche demande beaucoup de temps, mais à deux têtes... deux fois plus d'idées !!! Merci Jean-François (encore !!!), François, Philippe, Simon et Virginie ! Ce fût très plaisant !!!

Il m'est impossible de passer sous silence toute la reconnaissance envers le département de chimie de l'Université du Québec à Rimouski, pour la formation de qualité que j'y ai reçue. Un merci tout spécial à M. Jean-Rock Brindle. À toi aussi Jean-Rock, je dois une grande partie de ma curiosité scientifique !!!

Commencer un nouveau projet dans un nouveau laboratoire, dans un nouvel établissement scolaire et dans une nouvelle ville demande beaucoup d'adaptation. Merci à Virginie, Philippe, Yannick, Marie-Pascale et Sébastien pour m'avoir facilité la tâche. Oncle Amor et tante Gaétane, merci pour vos bons soins, votre gentillesse et votre générosité incommensurable. Merci aussi à mes collègues de longues dates Sophie et Anne... sans vous les filles mes études de maîtrise n'auraient jamais eu autant de piquant !!!

Qui dit nouvelle ville signifie aussi quitter les siens... Merci chers parents, soeurs et frères pour votre confiance et votre épaulement. Antony, Émilie, Vincent et Gabriel, mes petites boules d'amour, vous êtes présents plus que jamais dans mon cœur... merci pour tous ces dessins, ces photos, ces petits mots d'amour... plus d'une fois j'y ai trouvé réconfort. Jean-François, l'amour de ma vie, merci de partager les hauts et les bas de mon état d'esprit. Il n'est pas facile d'appivoiser la distance, merci pour ta compréhension, tes encouragements, ta patience et ton amour inconditionnel... merci aussi à ton Papa pour toutes ces bonnes attentions.

Finalement, j'aimerais remercier le CRSNG, le FCAR, l'IRSST, les Fonds Georges-Élie-Amyot et Arthur-Labrie pour leur apport financier, soit pour l'obtention de bourses d'étude ou de subventions de recherche. Sans sous, il est difficile de se consacrer à la recherche. Merci.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	<i>i</i>
REMERCIEMENTS	<i>ii</i>
TABLE DES MATIÈRES	<i>iv</i>
LISTE DES TABLEAUX	<i>ix</i>
LISTE DES FIGURES	<i>x</i>
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES	<i>xiii</i>

CHAPITRE I

INTRODUCTION	1
1.1 Utilisation des lasers en analyse chimique	2
1.1.1 Comme source de vaporisation	2
1.1.2 Comme source d'excitation	3
1.2 Ionisation assistée par laser	4
1.3 Nécessité de réaliser la spéciation du chrome	6
1.3.1 Chrome trivalent, Cr(III)	6
1.3.2 Chrome hexavalent, Cr(VI)	6
1.3.3 Techniques analytiques utilisées pour la détermination du chrome	7
1.4 Projet de recherche	11

CHAPITRE II

IONISATION ASSISTÉE PAR LASER DANS LA FLAMME	12
2.1 Le mécanisme de l'action laser	12
2.2 Principes de l'ionisation assistée par laser dans une flamme	17
2.2.1 Principe de l'ionisation assistée par laser	17
2.2.2 Génération d'atomes libres	18
2.2.3 Création et détection des charges	20
2.2.4 Diffusion des espèces dans la flamme	23
2.2.5 Efficacité d'ionisation collisionnelle	23
2.2.6 Interférences spectrales	25
2.2.6.1 Interférences par ionisation assistée par laser	25
2.2.6.2 Interférences par ionisation photoinduite	26
2.3 Matériel et méthode	28
2.3.1 Montage expérimental	28
2.3.1.1 Laser excimère	29
2.3.1.2 Lasers à colorant	30
2.3.1.3 Génération de la seconde harmonique	32
2.3.1.4 Système nébuliseur-chambre de nébulisation-brûleur	35
2.3.1.5 Détection, amplification et traitement du signal	35
2.3.2 Protocole opératoire	36
2.4 Résultats et discussion	38
2.4.1 Détermination du chrome par excitation dans l'UV	38
2.4.1.1 Interférence de l'oxyde d'azote	39
2.4.1.2 Distance brûleur-électrode et tension à l'électrode	41
2.4.1.3 Composition du mélange gazeux	41
2.4.1.4 Position du faisceau laser dans la flamme	42
2.4.1.5 Performance analytique	43

2.4.2	Excitation dans le visible	44
2.4.2.1	À deux couleurs	44
2.4.2.2.	À une couleur	48
2.4.2.2.1	Performances analytiques	58

CHAPITRE III

COUPLAGE DE LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE ET DE L'IONISATION

ASSISTÉE PAR LASER 60

3.1	La chromatographie ionique	61
3.1.1	Principe	61
3.2	Matériel et méthode	62
3.2.1	Montage expérimental	62
3.2.1.1	Système chromatographique	63
3.2.1.2	Ionisation assistée par laser	66
3.2.2	Préparation des solutions	67
3.2.2.1	Éluant	67
3.2.2.2	Échantillons	67
3.2.3	Protocole opératoire	68
3.3	Résultats et discussion	68
3.3.1	Composition de l'éluant	68
3.3.2	Le débit d'élution	70
3.3.3	Préparation des échantillons	71
3.3.4	Performances analytiques du couplage <i>IC-LEI</i>	73
3.3.4.1	Chromatogrammes	73
3.3.5	Interférents dans les échantillons réels	77

CHAPITRE IV**COUPLAGE DE LA FOURNAISE AU GRAPHITE À L'IONISATION ASSISTÉE PAR LASER** 80

4.1 Fournaise au graphite	80
4.1.1 Avantages	81
4.1.2 Couplage à diverses techniques de détection	81
4.1.2.1 Couplage à l'ionisation assistée par laser	82
4.1.2.1.1 Efficacité du couplage <i>GF-LEI</i>	83
4.1.2.1.2 Spéciation du chrome par la complexation sélective du chrome trivalent avec le trifluoroacétylacétonate	84
4.2 Matériel et méthode	85
4.2.1 Montage expérimental	85
4.2.1.1 Fournaise au graphite	86
4.2.1.2 L'ionisation assistée par laser	86
4.2.2 Préparation des solutions	88
4.2.2.1 Échantillons de chrome	88
4.2.2.2 Trifluoroacétylacétonate	88
4.2.3 Protocole opératoire	89
4.2.3.1 <i>GF-LEI</i>	89
4.2.3.2 Efficacité de transport de l'échantillon.	89
4.2.3.3 Spéciation du chrome par complexation du Cr(III) avec le tfa	91
4.3 Résultats et discussion	91
4.3.1 Optimisation des paramètres <i>GF-LEI</i>	91
4.3.1.1 Programmation de température	91
4.3.1.2 Débit du gaz porteur	93
4.3.1.3 Répétabilité des injections	93
4.3.2 Efficacité de transport de l'échantillon	94
4.3.3 Performances analytiques	97
4.3.4 Spéciation du chrome par complexation du Cr(III) avec le tfa	97

CHAPITRE V

CONCLUSION _____ *101*

RÉFÉRENCES _____ *104*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Quelques limites de détection obtenues avec l'ionisation assistée par laser. _____	5
Tableau 2.1 : Colorants utilisés pour l'excitation du chrome. _____	32
Tableau 2.2: Longueurs d'onde d'excitation et limites de détection tirées de la littérature pour la détermination du chrome par LEI avec excitation à un photon dans la région de l'UV. _____	38
Tableau 2.3 : Sensibilités relatives du signal <i>LEI</i> du chrome obtenues par excitation à deux couleurs (${}^7S_3 \rightarrow {}^7P_{2-4} \rightarrow {}^7D_{1-5}$). _____	46
Tableau 2.4 : Transitions d'excitation à deux étapes (${}^7S_3 \rightarrow {}^7P_{2-4} \rightarrow {}^7D_{1-5}$) du chrome dans la région entre 425 et 432 nm. _____	55
Tableau 2.5 : Performances analytiques pour la détermination du chrome par ionisation assistée par laser. _____	59
Tableau 3.1 : Comparaison de la composition de l'éluant proposée par Dionex et celle utilisée dans ce travail. _____	68
Tableau 3.2 : Influence du solvant sur le signal <i>LEI</i> à 427,387 nm. _____	69
Tableau 3.3 : Effet de l'ajustement du pH lors de la préparation des échantillons sur la sensibilité des pics de Cr(III) et de Cr(VI) en <i>IC-LEI</i> . _____	73
Tableau 3.4: Performances analytiques du couplage de la chromatographie ionique à l'ionisation assistée par laser pour la spéciation du chrome en solution aqueuse. _____	76
Tableau 4.1 : Programmation de température pour la détermination du chrome dans les solutions aqueuses de l'étude de transfert sur une fournaise au graphite avec correction Zeeman. _____	90
Tableau 4.2 : Programme de température pour la détermination du chrome par <i>GF-LEI</i> . _____	92
Tableau 4.3 : Étude de l'efficacité de transfert avec le petit tube de Téflon. _____	95
Tableau 4.4 : Étude de l'efficacité de transport avec le gros tube de Téflon. _____	96
Tableau 4.5 : Programmation de température pour la spéciation du chrome par la volatilisation du complexe Cr(III)-tfa par <i>GF-LEI</i> . _____	99

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 :	Nature du signal analytique en ionisation assistée par laser (<i>LEI</i>), en fluorescence induite par laser (<i>LIF</i>) et en spectrométrie à ionisation résonante (<i>RIS</i>)._____	4
Figure 2.1 :	Quatre processus importants de l'action laser : (a) pompage, (b) émission spontanée, (c) émission stimulée et (d) absorption._____	13
Figure 2.2 :	Passage d'une radiation à travers (a) une population non inversée et (b) une population inversée._____	15
Figure 2.3:	Développement de l'action laser dans la cavité résonante._____	16
Figure 2.4:	Principe de l'ionisation assistée par laser._____	18
Figure 2.5:	Mécanisme de production d'atomes libres dans une flamme._____	19
Figure 2.6:	Modèle de collecte des charges en ionisation assistée par laser._____	21
Figure 2.7:	Mécanisme de l'ionisation photoinduite : (a) par absorption de deux photons de longueur d'onde différente et (b) par l'absorption de deux photons de même longueur d'onde._____	27
Figure 2.8:	Montage expérimental de l'ionisation assistée par laser dans une flamme._____	29
Figure 2.9:	Schéma général d'un laser à colorant._____	31
Figure 2.10:	Génération optique de la seconde harmonique._____	34
Figure 2.11 :	Système électrode-brûleur utilisé dans notre montage de l'ionisation assistée pas laser dans une flamme._____	36
Figure 2.12:	Schéma d'excitation du chrome à un photon dans l'UV._____	39
Figure 2.13:	Interférence spectrale de l'oxyde d'azote sur le signal du chrome dans la région de 272,651 nm._____	40
Figure 2.14:	Effet de la défocalisation du faisceau laser sur l'interférence spectrale de l'oxyde d'azote (NO)._____	40
Figure 2.15:	Effet de la composition de la flamme acétylène-air sur le signal du chrome ($\lambda = 272,651$ nm, faisceau défocalisé)._____	42
Figure 2.16 :	Effet de la position du faisceau par rapport à l'électrode sur le signal du chrome ($\lambda = 272,651$ nm, faisceau défocalisé)._____	43

Figure 2.17:	Courbe d'étalonnage du chrome par LEI-flamme à $\lambda = 272,651$ nm.	43
Figure 2.18 :	Schéma d'excitation du chrome à deux couleurs dans le visible.	45
Figure 2.19 :	Spectre LEI à deux couleurs du chrome dans la région de 529 - 530 nm (λ_2) alors que la première longueur d'onde est fixée à 427,481 nm.	46
Figure 2.20 :	Courbe d'étalonnage du chrome par LEI-flamme à deux couleurs, 427,481 nm (λ_1) + 529,738 nm (λ_2).	48
Figure 2.21 :	Schéma alternatif d'excitation du chrome à deux couleurs dans le visible.	49
Figure 2.22 :	Spectre LEI du chrome entre 425,00 nm et 426,25 nm (1 seul laser).	51
Figure 2.23 :	Spectre LEI du chrome entre 427,00 nm et 427,50 nm (1 seul laser).	52
Figure 2.24 :	Spectre LEI du chrome entre 428 nm et 432,25 nm (1 seul laser).	53
Figure 2.25 :	Mécanisme d'excitation à un photon assistée par agitation thermique.	54
Figure 2.26 :	Excitation à deux étapes du chrome (à l'aide d'un seul laser) et effet de l'élargissement collisionnel des raies d'absorption.	56
Figure 2.27 :	Excitation à deux étapes du chrome (à l'aide d'un seul laser) et effet du profil spectral du laser à colorant.	57
Figure 2.28 :	Courbe d'étalonnage du chrome par LEI-flamme avec excitation à deux photons (427,381 nm + 427,381 nm).	58
Figure 3.1 :	Schéma du montage expérimental du couplage de la chromatographie ionique à l'ionisation assistée par laser (IC-LEI).	62
Figure 3.2 :	Espèces chimiques de l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique et leurs pKa.	63
Figure 3.3 :	Effet du pH sur l'efficacité de complexation du Cr(III) par le PDCA.	64
Figure 3.4 :	Distribution du chrome hexavalent selon sa concentration et le pH du milieu.	66
Figure 3.5 :	Effet de l'ajustement du pH avant la formation du complexe Cr(III) - PDCA pour 100 ng de Cr(III) et 100 ng de Cr(VI) par IC-LEI.	71
Figure 3.6 :	Effet de l'ajustement du pH après la formation du complexe Cr(III) - PDCA pour 100 ng de Cr(III) et 100 ng de Cr(VI) par IC-LEI.	72
Figure 3.7 :	Chromatogramme de 12,5 ng de Cr(III) et de 12,5 ng de Cr(VI).	74

Figure 3.8 :	Courbe d'étalonnage pour le Cr(III) par IC-LEI.	75
Figure 3.9 :	Courbe d'étalonnage pour le Cr(VI) par IC-LEI.	75
Figure 3.10 :	Chromatogramme de 5 µg de Na, 5 µg de Ca et 5 µg de K, détection par ionisation assistée par laser.	78
Figure 3.11 :	Superpositions des chromatogramme de 5 µg de Na, 5 µg de Ca, 5 µg de K, 100 ng de Cr(III) et 100 ng de Cr(VI).	79
Figure 4.1 :	Couplage de la fournaise au graphite à l'ionisation assistée par laser.	85
Figure 4.2 :	Schéma du mini-brûleur utilisé dans le couplage de la fournaise en graphite et de l'ionisation assistée par laser.	87
Figure 4.3 :	Optimisation de la température d'atomisation pour le chrome par <i>GF-LEI</i> .	92
Figure 4.4 :	Influence du débit de gaz porteur sur le signal <i>LEI</i> du chrome, entre 57 et 502 mL/min.	93
Figure 4.5 :	Injections de 50 ng de Cr(VI) (injections automatisées).	94
Figure 4.6 :	Courbe d'étalonnage pour le chrome par <i>GF-LEI</i> .	97
Figure 4.7 :	Effet de la température d'atomisation sur la rétention du Cr(VI) dans la fournaise au graphite.	98

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

<i>AAS</i> :	spectrométrie d'absorption atomique
<i>AES</i> :	spectrométrie d'émission atomique
cm :	centimètre
coll. :	collaborateurs
°C :	degré Celsius
<i>ETV</i> :	vaporisation électrothermique
eV :	électron Volt
<i>FAAS</i> :	spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme
<i>GF</i> :	fournaise au graphite
<i>HPLC</i> :	chromatographie liquide haute performance
Hz :	Hertz
<i>IC</i> :	chromatographie ionique
<i>ICP</i> :	plasma à couplage inductif
IR :	infrarouge
J :	joule
k :	constante de Boltzmann ($1,3805 \times 10^{-23}$ Joules/Kelvin)
K :	Kelvin
kHz :	kiloHertz
kV :	kiloVolt
λ (lambda) :	longueur d'onde
L :	litre
<i>LEI</i> :	ionisation assistée par laser
m :	mètre
min :	minute
mJ :	millijoule
mg :	milligramme

mL :	millilitre
mm :	millimètre
MS :	spectrométrie de masse
MPI :	ionisation multiphoton
ng :	nanogramme
nm :	nanomètre
ns :	nanoseconde
PDCA :	acide pyridine-2,6-dicarboxylique
pg :	picogramme
S/B :	signal/bruit
tfa :	trifluoroacétylacétonate
µg :	microgramme
un. arb. :	unité arbitraire
UV :	ultraviolet
v/v :	volume/volume

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Au cours des dernières années, la croissance exponentielle du développement technologique s'est reflétée dans tous les domaines de notre vie. Entre autres, depuis l'avènement du laser à rubis en 1960, nous avons été témoins du développement de plusieurs applications de la technologie des lasers. Le laser, acronyme anglais de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, est en fait un générateur d'ondes électromagnétiques, du proche infrarouge aux rayons X, fonctionnant sur le principe de l'émission stimulée d'un rayonnement monochromatique qui permet d'obtenir un faisceau cohérent de très grande puissance et très peu divergent. Il existe plusieurs types de lasers, tels des lasers solides (Nd :YAG, diode), des lasers à gaz (gaz carbonique, azote, excimère), et des lasers à colorant (molécules organiques fluorescentes en solution). Les applications des lasers sont nombreuses et très diversifiées. Les lasers se retrouvent dans les domaines de la métrologie (gyromètre à laser), des techniques audiovisuelles (graveur et lecteur de disques compacts), des télécommunications, des arts (holographie), de la médecine (ophtalmologie, dentisterie, cardiologie, chirurgie), de la télédétection (lidar : sondage de l'atmosphère, senseur pour les déversements de pétrole, pour l'estimation des pigments d'algues marines), de l'usinage (soudage, coupe de métaux), ainsi qu'en analyse chimique.

1.1 Utilisation des lasers en analyse chimique

L'utilisation du laser pour l'analyse chimique est plus récente et a été plus limitée que dans d'autres domaines. En général, les techniques qui ont été développées pour l'analyse élémentaire sont demeurées confinées dans les laboratoires de recherche. En effet, le peu de convivialité des lasers, les coûts élevés d'achat, de fonctionnement et d'entretien, ainsi que le niveau d'expertise requis pour comprendre et utiliser ces appareils expliquaient, au début des années 1970, la réticence des chimistes à développer cette instrumentation difficilement commercialisable. Toutefois, les progrès technologiques tant au niveau de l'informatisation que de l'automatisation, les prix de plus en plus abordables et la mise au point de nouveaux types de lasers, tels que les diodes laser, permettent maintenant d'envisager d'importants développements dans l'utilisation, voire même la commercialisation, de certaines techniques d'analyse exploitant les lasers, soit comme source de vaporisation d'échantillons solides ou comme source d'excitation des analytes.

1.1.1 Comme source de vaporisation

Le laser est couramment utilisé comme source de vaporisation pour des échantillons solides. En effet, l'ablation laser est très intéressante en analyse chimique puisqu'elle ne nécessite pas la mise en solution des échantillons. De cette façon, les risques de contamination associés à cette manipulation sont absents ainsi que le temps associé à la préparation des échantillons. L'irradiance élevée du laser est mise à profit dans certaines applications commerciales d'analyse chimique, entre autres dans la technique *LA-ICP-MS*, où le laser est utilisé comme source d'ablation pour l'analyse directe de solides par spectrométrie de masse à plasma *ICP*.

1.1.2 Comme source d'excitation

Le laser peut aussi être utilisé comme source d'excitation en analyse chimique. L'excellente performance des lasers pour cette application s'explique par deux facteurs principaux. Premièrement, la grande finesse spectrale du laser lui confère une sélectivité inégalée et deuxièmement, son intensité élevée se traduit par une très grande efficacité d'excitation et l'atteinte d'excellentes limites de détection. À l'exception de quelques démonstrations initiales des applications potentielles du laser pour l'analyse de trace, l'émergence de la spectroscopie laser en analyse spectrochimique laser remonte à l'arrivée, en 1975, des lasers colorants synthonisables, qui ont permis l'interaction résonante et sélective avec les atomes et les molécules. Par la suite, de nombreuses techniques de détection spectrométrique ont vu le jour, entre autres l'ionisation assistée par laser dans une flamme (*Laser Enhanced Ionization, LEI*), la fluorescence induite par laser (*Laser Induced Fluorescence, LIF*, ou *Laser-Excited Atomic Fluorescence Spectrometry, LEAFS*), la spectroscopie d'émission à plasma induit par laser (*Laser Inductively Breakdown Spectrometry, LIBS*) ainsi que la spectrométrie à ionisation résonante (*Resonance Ionization Spectrometry, RIS*). Aucune de ces techniques n'a été commercialisée et elles sont toutes à des stades de développement plus ou moins avancés. Elles ont en commun l'excitation des atomes d'analyte par le laser, mais diffèrent quant à la façon de mesurer la population de l'état excité (figure 1.1). En *LIF* et en *RIS*, on mesure les photons émis lors du retour des espèces excitées à un niveau de plus basse d'énergie, tandis qu'en *LEI* et en *LIBS* les atomes excités sont ionisés par le biais de collisions avec des espèces de la flamme (*LEI*) ou excités directement jusqu'au seuil d'ionisation (*RIS*). Ce projet de recherche a porté principalement sur la mise au point d'une technique utilisant l'ionisation assistée par laser pour la détermination du chrome à l'état de trace.

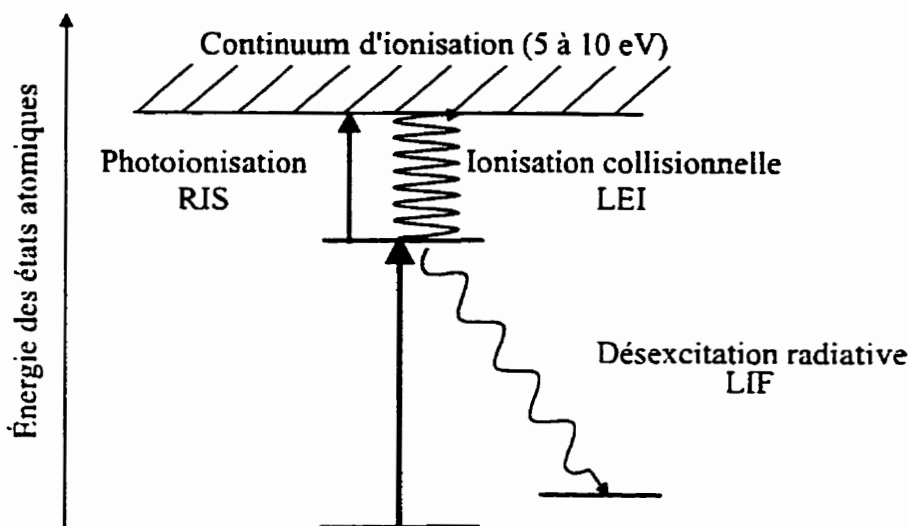


Figure 1.1 : Nature du signal analytique en ionisation assistée par laser (*LEI*), en fluorescence induite par laser (*LIF*) et en spectrométrie à ionisation résonante (*RIS*).

1.2 Ionisation assistée par laser

Initialement, l'ionisation assistée par laser était désignée par le terme « spectrométrie optogalvanique » : (opto : élément du gr. optos « visible » et galvanique : relatif aux courants électriques continus de basses tensions étudiés par Galvani (1737-1798)). En 1976, Travis et ses collaborateurs publiaient le premier article sur la détection optogalvanique des espèces dans la flamme [1]. Cet article, de cinq petits paragraphes, indiquait un rapport signal sur bruit (S/B) supérieur à 20 pour une solution aqueuse de sodium de 2 ng/mL.

En fait, l'ionisation assistée par laser a été développée en vue de l'analyse élémentaire d'échantillons aqueux à matrice simple. Cette technique offre des limites de détection qui restent inégalées pour plusieurs éléments [2]. La limite de détection ultime pouvant être théoriquement atteinte avec cette technique a été évaluée à environ 1 pg/mL, soit environ 1000 atomes si les espèces occupent dans la flamme un volume de 0,1 cm³ [3]. Cette limite

est principalement fixée par le courant de fond engendré par les charges propres à la flamme elle-même. Le tableau 1.1 présente une liste d'éléments, mesurés par plusieurs groupes de recherche, pour lesquels la limite théorique a été atteinte. Lors de ces mesures, l'efficacité de détection de charges et le taux d'ionisation dans la flamme, c'est-à-dire le nombre de paires de charges créées par atome d'analyte présent dans le volume interrogé par les faisceaux laser, approchaient 100%, ce qui a une influence directe sur les limites de détection pouvant être atteintes.

Tableau 1.1 : Quelques limites de détection obtenues avec l'ionisation assistée par laser.

Élément	* λ_1 (nm)	** λ_2 (nm)	Limite de détection (pg/mL)	Référence
Li	670,8	460,3	0,3	[4]
Na	589,0	568,8	0,6	[5]
Mg	285,2	470,3	1	[6]
Cs	455,5	-	4	[7]
Tl	291,8	377,6	8	[8]
Pb	283,3	600,2	1	[9]

* λ_1 : première longueur d'onde d'excitation

** λ_2 : deuxième longueur d'onde d'excitation

On remarque une augmentation du taux d'ionisation thermique d'un atome dans la flamme lorsque cet atome est excité par irradiation laser vers des niveaux électroniques de plus haute énergie, c'est-à-dire plus près du continuum d'ionisation. En effet, les atomes excités par radiation laser ont un potentiel d'ionisation effectif plus bas que les atomes à l'état fondamental. Dans de tels cas, l'ionisation collisionnelle est la voie dominante de l'ionisation des espèces du système [10].

1.3 Le chrome dans l'environnement

La contamination par le chrome (Cr) des sols, des milieux aquifères et de l'air est un problème auquel font face plusieurs pays industrialisés. Ce métal lourd, largement représenté dans les produits industriels et domestiques, existe sous plusieurs formes chimiques, mais se retrouve dans les milieux naturels principalement sous ses degrés d'oxydation les plus stables, soit le Cr(III) et le Cr(VI). Le chrome trivalent et le chrome hexavalent ont des propriétés biologiques et toxicologiques très différentes [11, 12].

1.3.1 Chrome trivalent, Cr(III)

Dans un écosystème non contaminé, on retrouve principalement le chrome sous sa forme trivalente. Le Cr(III) est un nutriment essentiel pour l'humain [13,14]. Absorbé en quantité minime de 50 à 70 µg par jour, il joue un rôle important dans le métabolisme des lipides, des protéines et du glucose [15]. En fait, bien que ses mécanismes d'actions ne soient pas encore très clairs, le rôle du chrome trivalent est bien connu. Il est nécessaire à l'activation de l'insuline [16] et agit au niveau de la régulation du glucose - il est directement relié au facteur de normalisation de la tolérance au glucose [17]. En grande quantité, le chrome trivalent peut être nocif, mais globalement sa toxicité demeure relativement faible. La nature inoffensive du Cr(III) peut s'expliquer par le fait que dans l'environnement biotique il se retrouve habituellement sous forme de complexes aquo-hydroxo de la forme $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_{6-n}]^{n-3}$, et leur taille exclut presque entièrement leur pénétration dans les membranes cellulaires [18].

1.3.2 Chrome hexavalent, Cr(VI)

Contrairement au chrome trivalent, le Cr(VI) est d'origine anthropique et a, à l'état de trace (<5 µg/mL), des antécédents cancérigènes, tératogènes et toxicologiques reconnus. Citons comme exemple des lésions de la peau, des dermatites ou, pire encore, le cancer du poumon, du foie et des reins [19, 20]. Le chrome hexavalent est actuellement classé dans le groupe A des carcinogènes par inhalation par l'organisme américain *EPA* (*Environmental Protection Agency*) [21]. L'inhalation semble être la voie majeure d'exposition au Cr(VI) pour les humains [22]. Le chrome hexavalent est utilisé largement pour le placage au chrome, la galvanisation, le tannage du cuir, dans les peintures industrielles, les encres et pigments, dans les aciéries et dans l'industrie de préservation du bois [20]. Il n'existe pas sous forme purement cationique, mais plutôt sous forme d'oxyanion dans divers composés. La nature toxique des ions Cr(VI), soit HCrO_4^- et $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, est d'une part associée à leur haut potentiel d'oxydation et d'autre part à leur taille relativement petite, ce qui leur permet de pénétrer les membranes cellulaires [23]. Ainsi, la mesure de la concentration totale du chrome ne permet pas d'évaluer avec justesse l'impact réel de cet élément sur la santé des organismes vivants et l'environnement. Il existe un large consensus dans la communauté scientifique sur l'importance de la spéciation et de la distribution de ce contaminant dans l'environnement, afin d'évaluer les risques qu'il représente pour la santé des organismes vivants et des écosystèmes.

1.3.3 Techniques analytiques utilisées pour la détermination du chrome

Le chrome est un sujet d'actualité : au cours de la seule année 1997, au delà de 500 articles scientifiques se rapportaient en partie ou en totalité à cet élément. En effet, cet élément a fait l'objet de nombreuses études utilisant diverses techniques séparatives et différentes techniques de détection. La spéciation du chrome a été effectuée par coprécipitation sélective du Cr(III) [24], par échanges ioniques [25, 26], par voltamétrie [27] ou par électrodéposition [28]. L'extraction par solvant a aussi été utilisée pour séparer les deux

formes de chrome [29]. Notamment, l'extraction sélective basée sur la chélation du Cr(VI) avec l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC), suivie d'une extraction avec le méthylisobutylcétone (MIBK), est une technique séparative courante [30, 31]. D'autre part, l'APDC peut réagir avec le Cr(III) et le Cr(VI) pour former des complexes qui peuvent être préconcentrés et séparés de leurs matrices complexes, telles les eaux usées, par extraction sur une phase solide ou par extraction liquide-liquide [32, 33] ou encore par chromatographie liquide haute performance à phase inversée (RP-HPLC) couplée à différentes techniques de détection [34, 35].

Il existe plusieurs techniques analytiques pour la détermination sélective du Cr(VI), mais seulement quelques-unes permettent la détermination simultanée du Cr(VI) et du Cr(III). La détermination simultanée fait habituellement appel à la complexation du chrome trivalent [36, 37]. Par exemple, la séparation Cr(III)/Cr(VI) a été faite par volatilisation du trifluoroacétylacétonate de Cr(III) dans la fournaise au graphite [38, 39, 40]. La détermination simultanée est souvent réalisée par la chromatographie liquide couplée à diverses techniques de détection. Par exemple, un complexe de chrome trivalent, [Cr(III) - oxalate - acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA)]⁻, est séparé du Cr(VI) par chromatographie liquide à protéine rapide (FPLC) échangeuse d'anions couplée à la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme (FAAS) ou dans la fournaise au graphite (GF-AAS) [41]. D'autres études de spéciation utilisent la chromatographie liquide haute performance (HPLC) en ajoutant dans l'éluant des ions complexants tels EDTA [42] ou l'acétate de tétrabutylammonium (TBAA) [43]. Toutefois, il semble y avoir, dans ce dernier cas, un problème avec la conservation des espèces sous leur forme chimique initiale.

La concentration du Cr(III) dans divers échantillons est habituellement déterminée par soustraction entre les mesures de chrome total et de Cr(VI) [44,45]. Il y a des exceptions, puisqu'une méthode simple a été développée pour la spéciation du chrome en solution aqueuse en utilisant une microcolonne d'alumine revêtue de dodécylsulfate de sodium (diamètre interne : 1,5 cm X 5mm). Dans les conditions optimales, le Cr(VI) est retenu sur la colonne et le Cr(III) est élué et déterminé par GF-AAS. Le chrome total est directement

déterminé par *GF-AAS*, tandis que le Cr(VI) est calculé par différence ; les limites de détection atteintes sont de $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le Cr(III) et de $0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le Cr(VI) [46].

En dépit de la bonne performance des méthodes analytiques utilisées, la plupart des analyses de métaux-trace requièrent un prétraitement de l'échantillon, non seulement pour préconcentrer mais aussi pour éviter les interférences avec les éléments coexistants [47]. Toutes ces méthodes de préconcentration occasionnent des manipulations supplémentaires qui peuvent contaminer les échantillons et ainsi introduire des sources d'erreur lors de leur analyse. Pour contrer ces problèmes, on utilise une colonne pour l'adsorption du chrome qui ne nécessite pas de préconcentration préalable lorsque la technique de séparation est couplée à une technique de détection plus sensible. Une microcolonne d'alumine activée couplée à la spectrométrie d'émission atomique à plasma de courant direct (*DPC*) ou à plasma à couplage inductif (*ICP*) [48, 49, 50], ou à la spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme a aussi été utilisée pour la détermination séquentielle du Cr(III) et du Cr(VI) [51].

La chromatographie échangeuse d'ions est beaucoup utilisée pour la séparation du chrome [52, 53, 54, 55, 56]. Cette technique est adéquate pour déterminer simultanément le chrome trivalent et hexavalent dans diverses matrices aqueuses [57, 58, 59]. Cette méthode séparative est aussi très utilisée pour déterminer seulement le Cr(VI). La réaction sélective avec le diphénylcarbazide suivie de la détection par spectrophotométrie est souvent utilisée pour l'analyse de routine du chrome hexavalent [60, 61]. En fait, à la sortie de la colonne, le Cr(VI) forme avec le diphénylcarbazide un complexe coloré qui est ensuite détecté par colorimétrie (spectrométrie UV-visible, 520 nm) [62,63] ou analysé directement par spectrométrie d'absorption atomique [64,65]. La chromatographie ionique a aussi été couplée à la spectrométrie d'émission à plasma de courant direct [66] ou à la chemiluminescence [67]. D'autre part, l'arrivée de la spectrométrie de masse à plasma *ICP* a permis le développement d'une technique hybride avec la chromatographie ionique *IC-ICP-MS* [68, 69, 70].

La spectrométrie d'absorption atomique (*AAS*) [71], la spectrométrie d'émission atomique à plasma *ICP (ICP-AES)* [72, 73] et la spectrométrie de masse à plasma *ICP (ICP-MS)* sont des techniques très sensibles et hautement sélectives, en continuel développement [74, 75]. Particulièrement, les techniques *GF-AAS* et *ICP-MS* sont très utilisées parce qu'elles offrent d'excellentes limites de détection et une grande sélectivité. Toutefois, ces techniques présentent certaines limites quant à la spéciation du chrome. La principale faiblesse de la technique *GF-AAS* provient du fait qu'elle doit être couplée à une technique séparative ; comme la fournaise au graphite ne permet pas l'introduction en continu de l'échantillon, cela implique des manipulations supplémentaires puisque les fractions d'éluat doivent être récoltées et injectées une à une. Pour sa part la méthode *ICP-MS* doit aussi être couplée à une technique séparative et souffre d'interférences isobariques lors de la détermination du chrome. En effet, l'isotope ^{52}Cr , dont l'abondance est de 84 %, est masqué par la molécule $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ présente dans le plasma. Pour la détermination du chrome par *ICP-MS*, on se tourne donc vers le deuxième isotope en importance, ^{53}Cr (9,5 % d'abondance). Pour cette raison, la sensibilité de la technique *ICP-MS* pour le chrome n'est pas aussi bonne que pour les autres éléments [76].

La concentration totale de chrome dans le plasma ou le sérum humain est de l'ordre de 0,10-0,15 ng/mL [77, 78], et la concentration en Cr(VI) dans les échantillons environnementaux peut être encore parfois plus faible que cela. De plus, on ne dispose souvent que d'une quantité réduite d'échantillon (échantillons d'aérosols fractionnés, microinclusions géologiques, liquide amniotique), ce qui augmente encore la difficulté des analyses. Ceci démontre bien l'intérêt pour le développement de nouvelles méthodes ultrasensibles et très sélectives permettant l'analyse d'éléments à l'état de trace, tels le Cr(III) et le Cr(VI).

1.4 Projet de recherche

L'ionisation assistée par laser est une technique d'analyse très sensible et très sélective ; cependant, cette technique a été appliquée jusqu'à maintenant à la détermination du chrome total dans des solutions aqueuses. Ce projet de recherche a porté principalement sur la mise au point d'une technique utilisant l'ionisation assistée par laser pour la détermination du chrome à l'état de trace dans le but de l'appliquer à la spéciation du chrome par le couplage de l'ionisation assistée avec la chromatographie ionique (*IC-LEI*) et avec la fournaise au graphite (*GF-LEI*).

CHAPITRE II

IONISATION ASSISTÉE PAR LASER DANS LA FLAMME

Le développement de nouvelles techniques d'analyse d'éléments à l'état de trace suscite un intérêt grandissant depuis quelques années, un intérêt stimulé à la fois par le resserrement des normes environnementales, qui exigent des limites de détection de plus en plus basses, et par le perfectionnement incessant des moyens techniques mis à notre disposition. Ce perfectionnement repousse constamment les limites de détection qui peuvent être atteintes, en terme de sensibilité et de sélectivité. En particulier, l'avancée technologique des lasers est à l'origine de nouvelles techniques d'analyse permettant d'atteindre des seuils de détection jusqu'à présent inaccessibles. L'ionisation assistée par laser (*LEI*) est une de ces nouvelles techniques d'analyse exploitant le laser comme source d'excitation. Dans ce chapitre, la technique d'ionisation assistée par laser sera décrite et par la suite les résultats obtenus pour la détermination du chrome total en solution aqueuse seront présentés.

2.1 Le mécanisme de l'action laser

Le mécanisme de l'action laser repose sur quatre processus, soit le pompage, l'émission spontanée (fluorescence), l'émission stimulée et l'absorption. Le schéma de la figure 2.1

présente ces processus de façon simplifiée, en considérant seulement deux molécules et deux niveaux d'énergie E_x et E_y [79].

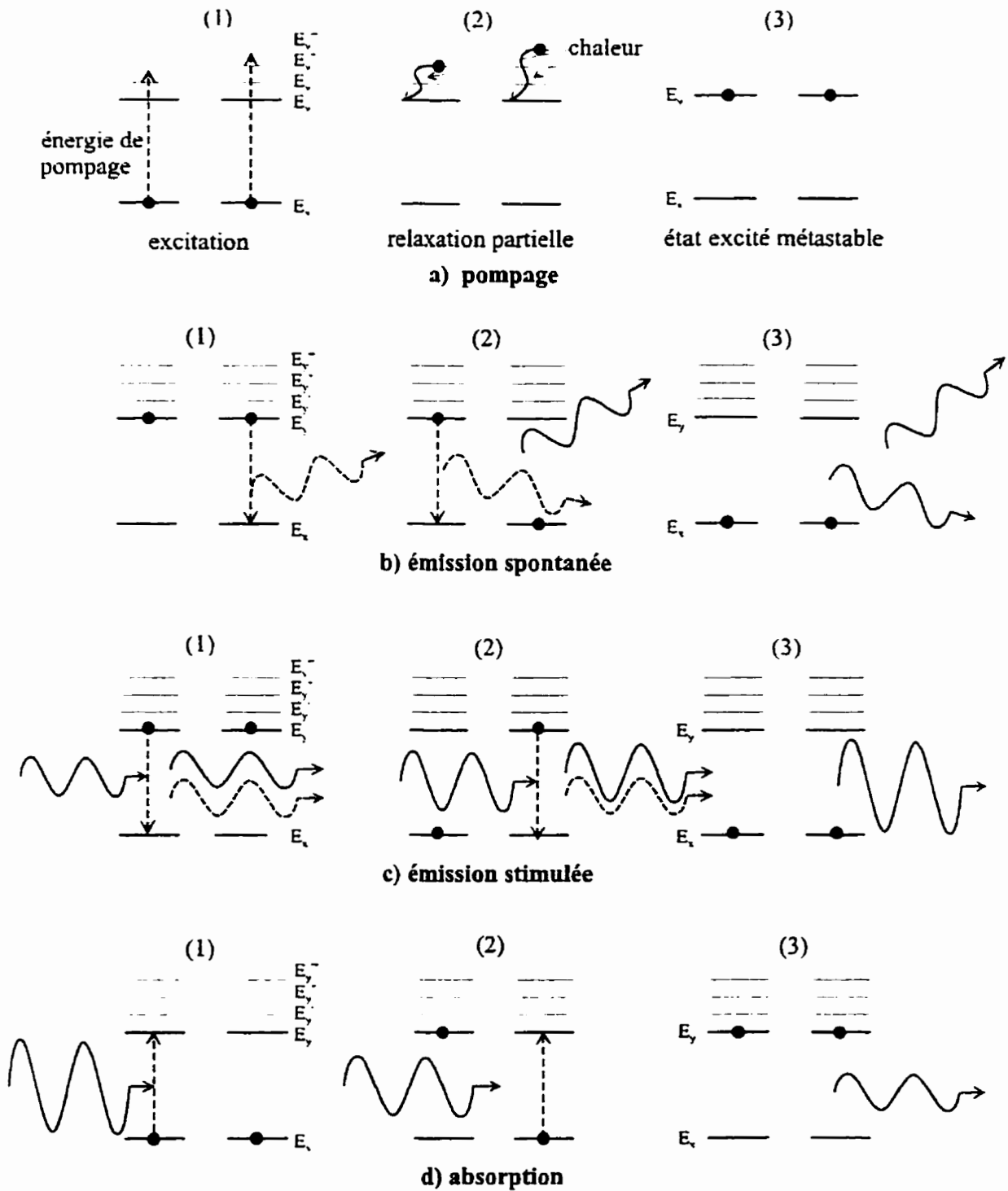


Figure 2.1 : Quatre processus importants de l'action laser : (a) pompage, (b) émission spontanée, (c) émission stimulée et (d) absorption.

Le pompage est un procédé par lequel un milieu actif est excité au moyen d'une décharge électrique, du passage d'un courant électrique, ou encore par l'exposition à une source de radiation intense. Lors du pompage, plusieurs niveaux électroniques et vibrationnels supérieurs du milieu actif peuvent être peuplés. On voit en (a), à la figure 2.1, qu'une molécule est promue au niveau d'énergie E_y'' , alors que l'autre est excitée à un niveau vibrationnel légèrement plus haut, E_y''' . Le temps de vie des états vibrationnels excités étant bref (10^{-13} à 10^{-15} s), les états électroniques excités se retrouvent généralement au niveau vibrationnel le plus bas. Ces espèces sont dites métastables, car elles ne sont pas dans leur état énergétique le plus bas. Ensuite, tel qu'illustré à la partie (b) de cette même figure, les espèces excitées peuvent perdre cette énergie de façon radiative (émission spontanée). La direction et la phase des photons émis de cette manière sont aléatoires. L'effet laser repose principalement sur le mécanisme d'émission stimulée de radiation, illustré en (c). Dans ce processus, la désactivation radiative des espèces excitées est provoquée par un photon d'énergie résonante ($h\nu = E_y - E_x$). Cette interaction amène les espèces excitées à relaxer immédiatement à un niveau de plus basse énergie et à émettre simultanément un photon de même énergie que le photon qui a stimulé ce processus. Ce qui est important dans ce cas, c'est que ce photon est émis dans la même direction et en phase avec le photon qui a provoqué l'émission. Ainsi, on obtient un faisceau de lumière monochromatique, cohérent et dirigé. Le processus d'absorption complète l'émission stimulée, car la radiation provoquant l'émission stimulée peut aussi être absorbée et pomper le milieu actif au niveau métastable. Tel qu'illustré à la partie (d) de la figure 2.1, deux photons d'énergie égale à $E_y - E_x$ sont absorbés pour produire un état excité métastable identique au résultat du processus de pompage en (a).

Pour avoir une amplification de la lumière dans le laser, il est nécessaire que le nombre de photons produits par émission stimulée excède le nombre de photons perdus par absorption. Cette condition est remplie seulement quand le nombre d'espèces à l'état excité excède le nombre d'espèces peuplant le niveau de plus basse énergie, c'est-à-dire lorsqu'il y a inversion de population. Cette situation est provoquée par pompage. La figure 2.2 montre l'effet de l'interaction d'un photon sur une population non inversée et sur une population

inversée [79]. Dans chacun des cas, la population totale est constituée de neuf molécules dans un milieu actif. Dans le système non inversé, trois molécules sont au niveau excité et six sont au niveau de plus basse énergie. Les trois photons qui arrivent sont absorbés par le milieu et produisent ainsi trois espèces excitées additionnelles. L'émission stimulée est aussi présente, mais seulement deux photons sont émis. Ainsi, le faisceau résultant est atténué d'un photon. Dans le cas d'un système inversé, on peut observer une amplification du faisceau parce que l'émission stimulée est plus importante que l'absorption.

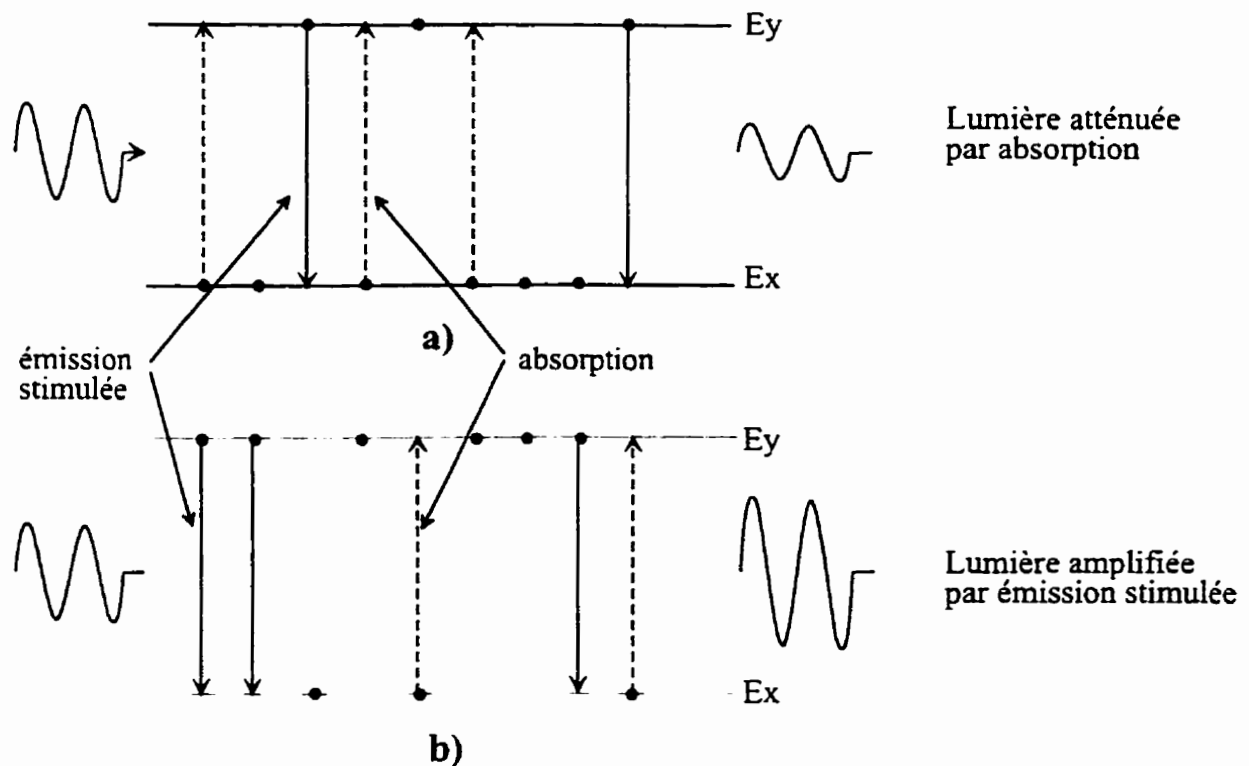


Figure 2.2 : Passage d'une radiation à travers (a) une population non inversée et (b) une population inversée.

Un appareil laser est construit de manière à créer une inversion de population dans un milieu actif (gaz, liquide ou solide) et à amplifier l'émission stimulée de radiation. Pour y arriver, le milieu actif est contenu dans une cavité pourvue de miroirs à chaque extrémité,

dont un est partiellement réfléchissant. Ces miroirs forcent la radiation à effectuer un nombre élevé d'aller-retour, provoquant ainsi son amplification. La géométrie axiale de la cavité favorise l'émission stimulée plutôt que l'émission spontanée. Cette cavité résonante est schématisée à la figure 2.3 [79].

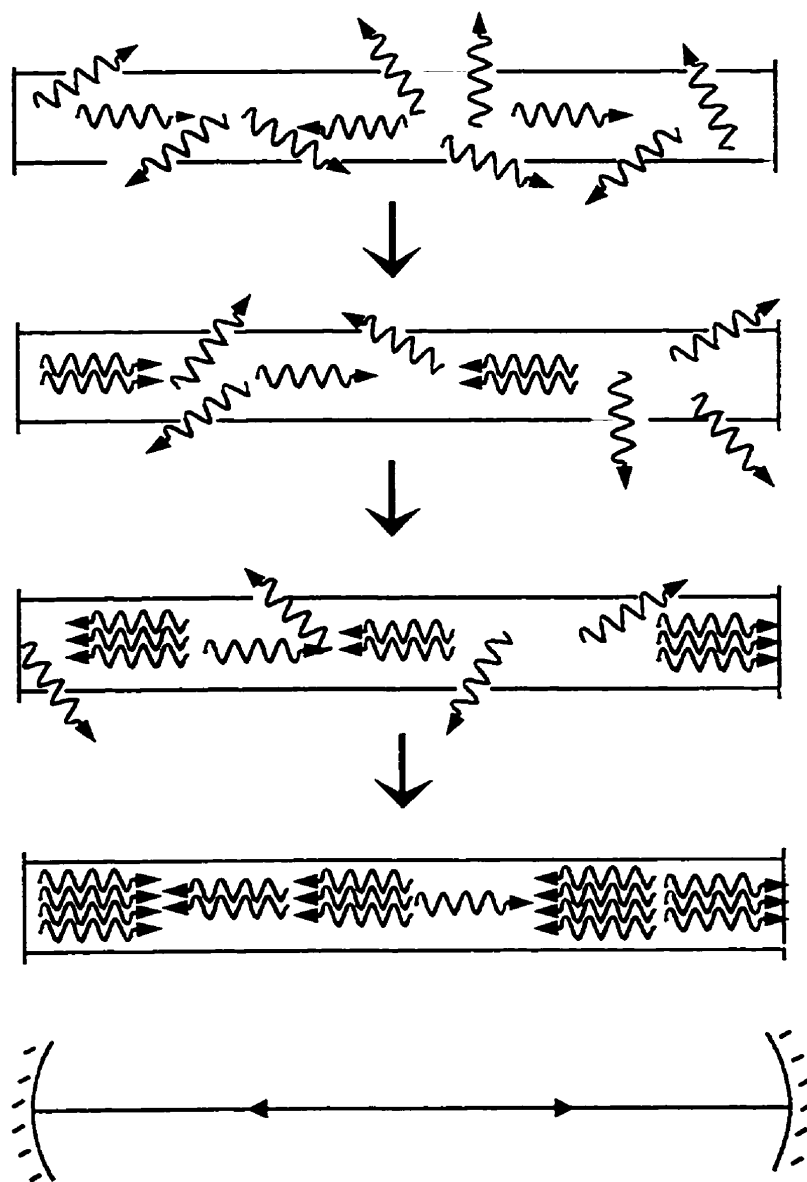


Figure 2.3 : Développement de l'action laser dans la cavité résonante.

2.2 Principes de l'ionisation assistée par laser dans une flamme

L'ionisation assistée par laser possède un qualificatif caché dans son appellation et devrait plutôt être nommée « ionisation collisionnelle assistée par laser ». En effet, le rôle du laser n'est pas d'ioniser, mais plutôt d'exciter sélectivement des atomes dans un réservoir atomique, c'est-à-dire un milieu capable de vaporiser et d'atomiser l'échantillon (en l'occurrence, une flamme acétylène-air). Une fois excitées, les espèces peuvent être ionisées thermiquement. Ainsi, l'ionisation assistée par laser favorise l'ionisation collisionnelle d'un atome dans une flamme en peuplant par irradiation laser un niveau électronique situé près du continuum d'ionisation. Le courant induit par les charges générées est mesuré.

2.2.1 Principe de l'ionisation assistée par laser

L'ionisation assistée par laser a été développée il y a quelques décennies, comme technique d'analyse d'éléments à l'état de trace dans des échantillons aqueux nébulisés dans une flamme acétylène-air. L'ionisation assistée par laser est maintenant considérée plus sérieusement comme technique analytique et a été utilisée avec succès pour l'analyse de plus de 34 éléments [80]. Cette technique d'analyse élémentaire se veut une alternative aux méthodes classiques d'absorption, d'émission et de fluorescence atomiques. Le principe de base de l'ionisation assistée par laser, tel qu'illustré à la figure 2.4, est fort simple : l'excitation par radiation laser (à un ou deux photons) d'un atome habituellement à l'état fondamental vers un état excité situé près du continuum d'ionisation entraîne son ionisation par le biais de collisions. Les charges ainsi créées sont séparées sous l'influence d'un champ électrique appliqué entre une électrode immergée dans la flamme et le brûleur. Les électrons produits à chaque impulsion laser sont recueillis au niveau du brûleur. La sélectivité de l'ionisation assistée par laser est en général excellente, particulièrement lorsqu'une séquence d'excitation à deux photons est utilisée.

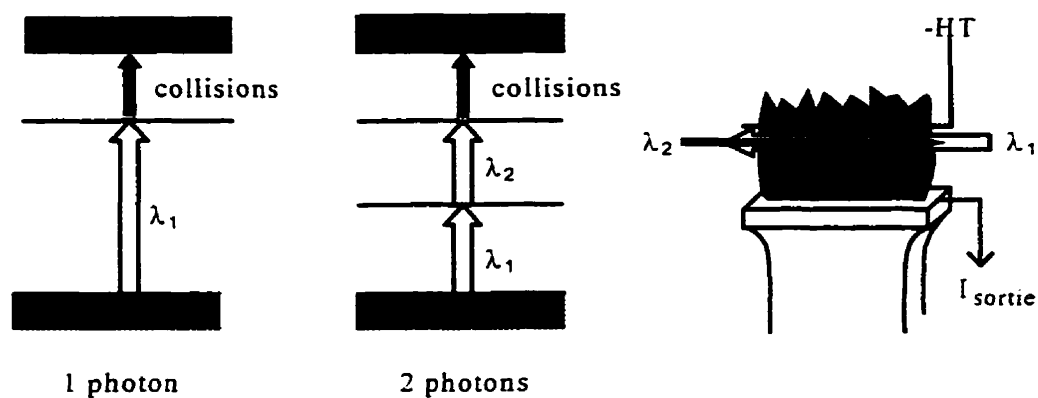


Figure 2.4 : Principe de l'ionisation assistée par laser.

2.2.2 Génération d'atomes libres

Dans la plupart des techniques de spectroscopie atomique, l'analyte doit d'abord être converti sous une forme chimique adéquate de façon à permettre l'absorption de la radiation. Ainsi, dans la technique d'ionisation assistée par laser dans une flamme, les échantillons aqueux sont initialement introduits dans une source de désolvatation et d'atomisation telle qu'une flamme acétylène-air. Ainsi, la conversion de l'analyte en atomes libres s'effectue dans la flamme. En ionisation assistée par laser, les espèces contribuant au signal sont celles présentes dans la zone d'interaction (le volume de la flamme sondée par le laser) sous une forme complètement dissociée, tel que Cr^0 . Le mécanisme permettant le passage d'une solution de l'analyte sous forme ionique solvatée à une vapeur atomique d'atomes libres est détaillé à la figure suivante[81].

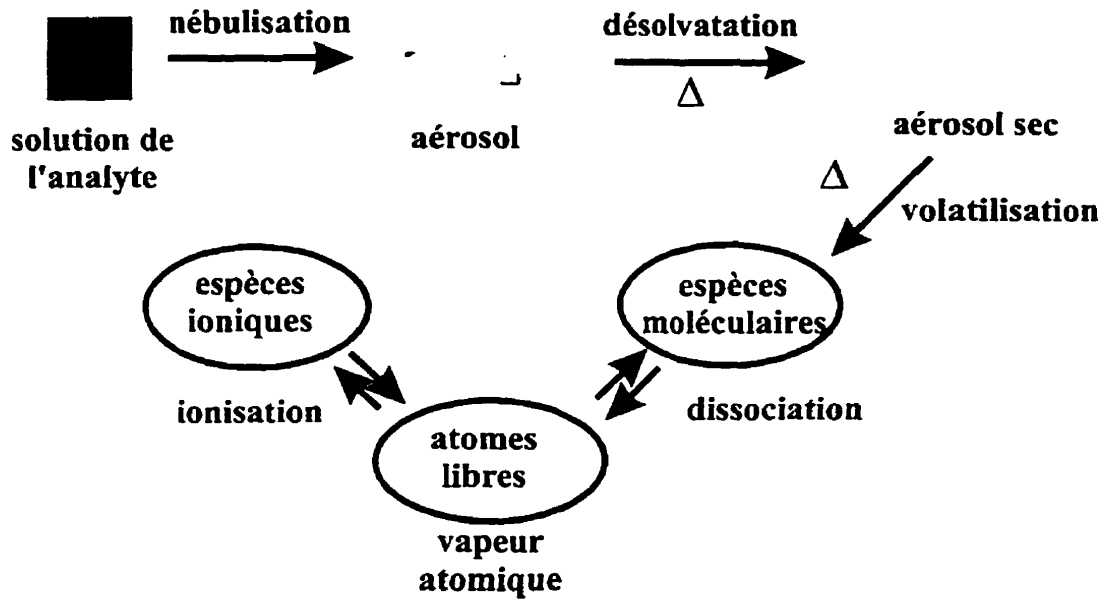


Figure 2.5 : Mécanisme de production d'atomes libres dans une flamme.

L'efficacité de la formation d'atomes libres dans une flamme dépend énormément du système de transport et de nébulisation. La nébulisation produit un aérosol à partir de la solution contenant l'analyte, et le type de nébuliseur employé affecte directement l'efficacité des étapes de désolvatation et de volatilisation de l'échantillon. La désolvatation, pour sa part, provoque la formation d'un aérosol sec de particules solides ou en fusion. La volatilisation consiste en la transformation de l'analyte, encore sous forme moléculaire, de l'état solide ou liquide à l'état gazeux (i.e. $MX_n(s)$ ou $MX_n(l) \rightarrow MX_n(g)$). Si cette étape est incomplète, il en résultera une perte d'atomes d'analyte disponibles, ce qui se traduira en bout de ligne par une réduction du signal analytique. Le phénomène de volatilisation est largement dépendant de la température de la source, de la composition de l'analyte, de la concentration, de la nature du solvant et de la grosseur des particules à être volatilisées.

Dans la flamme, l'analyte peut exister sous forme d'atomes libres, de molécules (sels, oxydes réfractaires) ou d'ions. Les espèces moléculaires et ioniques sont considérées comme étant en équilibre avec les atomes libres, du moins dans certaines régions de la flamme. donc:



La dissociation des espèces moléculaires dépend fortement de l'énergie de dissociation de ces dernières et de la température de la flamme. L'ionisation de l'analyte dépend, quant à elle, de l'énergie d'ionisation de l'espèce et de la température de la flamme. Comme l'énergie d'ionisation du chrome ($\text{Cr}^0 \rightarrow \text{Cr}^+ + \text{e}^-$) est de 6,766 eV, le taux d'ionisation dans la flamme devrait être relativement faible, ce qui favorise la formation d'atomes libres. Cependant, tel que mentionné dans le chapitre précédent, le chrome a tendance à former des oxydes réfractaires dans la flamme. En effet, le pourcentage de chrome atomique est environ de 6,5 % dans une flamme acétylène-air. Cette fraction atomique est beaucoup plus importante dans une flamme plus chaude oxyde nitreux (N_2O)-acétylène, soit 65 % de chrome atomique. Toutefois, ce type de flamme engendre une augmentation excessive du signal de fond en ionisation assistée par laser [10].

2.2.3 Création et détection des charges

L'irradiation laser de la flamme vise l'excitation sélective de l'élément étudié. Comme il a déjà été mentionné, l'étape d'excitation peut être faite avec un laser en pompant les atomes directement du niveau fondamental à un niveau situé près du continuum d'ionisation, ou avec deux lasers, c'est-à-dire avec deux photons de longueurs d'onde identiques ou différentes, en passant par un niveau intermédiaire. Le passage par un état intermédiaire, augmente considérablement la sélectivité de la technique.

À l'équilibre thermique, le taux d'ionisation dans la flamme est égal au taux de recombinaison des espèces. Toutefois, l'excitation laser des atomes d'analyte augmente le taux d'ionisation. Un champ électrique appliqué entre une électrode immergée dans la flamme et la tête du brûleur permet de séparer les charges créées lors du processus d'ionisation et de les détecter. Les particules chargées sont ainsi retirées de la zone d'interaction, ce qui prévient leur recombinaison.

Un modèle simplifié comportant quelques approximations est établi à la figure 2.6 pour illustrer la collecte des charges. La première approximation consiste à attribuer au système une seule dimension, c'est-à-dire que tous les vecteurs, les gradients et les déplacements sont parallèles à l'axe des « x », ce qui simplifie grandement le traitement mathématique. Une tension négative est appliquée à l'électrode (la cathode) alors que la tête du brûleur est mise à la terre (l'anode). Une autre approximation de ce modèle consiste à considérer seulement les charges générées par l'ionisation assistée par laser, donc à négliger les charges résultant de l'ionisation continue des espèces natives à la flamme.

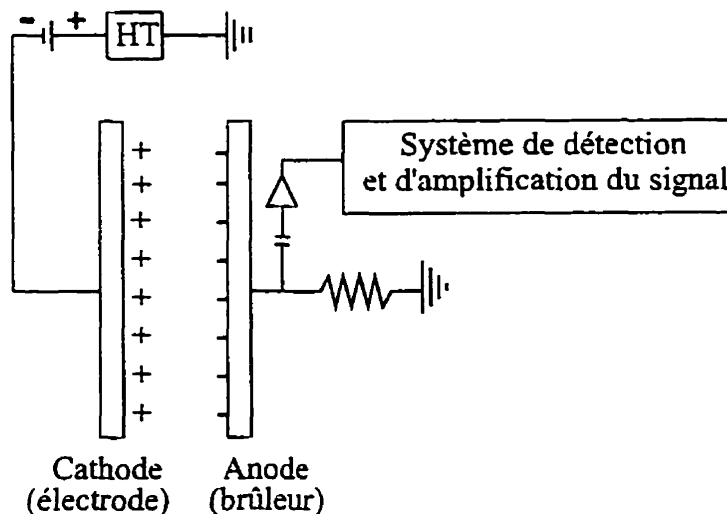


Figure 2.6: Modèle de collecte des charges en ionisation assistée par laser.

Les charges créées sont déplacées par le champ de la position où elles ont été générées vers leur électrode respective. Tel qu'on peut l'observer à la figure précédente, le système de détection est un circuit reliant l'anode et la cathode par la mise à la terre. Les électrons générés à chaque impulsion laser sont dirigés vers un amplificateur à impédance accordée et accumulés par un intégrateur de type « boxcar ».

Sous l'effet du champ électrique, les espèces chargées se déplacent dans la flamme à des vitesses différentes. Les charges positives se dirigent vers la cathode alors que les électrons, qui sont les porteurs exclusifs de charges négatives dans la flamme, se déplacent vers l'anode, où ils seront collectés. Or, la mobilité d'une charge dans la flamme est en grande partie déterminée par sa taille et sa masse. Le déplacement des électrons est plus rapide que celui des charges positives et leur collecte sera également plus rapide. Il y aura donc un surnombre de charges positives entre les électrodes. Cependant, un équilibre d'ionisation collisionnelle et de collecte des charges s'établit dans la flamme et une région d'ions positifs ou « gaine » s'étend à partir de la cathode, ce qui modifie la distribution du champ électrique. Évidemment, dans ces conditions, la flamme a une charge nette positive et le champ dans la flamme n'est plus constant entre les électrodes : il se forme donc un gradient de champ dans la flamme et l'intensité de ce champ décroît de la cathode vers l'anode. Le gradient de champ est directement proportionnel au taux d'ionisation volumique dans la flamme [10].

La tension appliquée à l'électrode a une influence sur la position de la gaine et il est possible de déplacer celle-ci vers l'anode en augmentant le potentiel sur la cathode. Un contrôle peut donc être exercé sur les effets de blindage du champ en appliquant des tensions élevées. Toutefois, il existe une limite à cette augmentation, car une tension trop élevée peut produire un arc électrique entre les électrodes, ce qui peut être très dommageable pour le système de détection. Un arc électrique peut même se produire à bas voltage si le taux d'ionisation dans la flamme est élevé [3].

2.2.4 Diffusion des espèces dans la flamme

Il y a aussi dans la flamme un phénomène de diffusion des espèces qui se définit comme la tendance qu'a une particule, chargée ou non, à migrer d'une zone de haute densité à une zone de plus basse densité. En ionisation assistée par laser, le nuage de particules chargées a tendance à diffuser avec le temps, ce qui provoque une dispersion du signal dans le temps et une baisse d'intensité du signal enregistré. À des valeurs de potentiel appliqué relativement faibles ou encore pour les zones dans la flamme où le champ effectif est faible, la vitesse de collecte des espèces est affectée par la vitesse de la flamme ainsi que par la diffusion des espèces, ce qui a pour effet d'engendrer une baisse de signal. Ces effets se répercutent sur la sensibilité de la technique et donc sur les limites de détection.

2.2.5 Efficacité d'ionisation collisionnelle

Il est possible de déterminer l'efficacité d'ionisation collisionnelle ζ^i , c'est-à-dire la probabilité qu'un atome excité à un niveau « i » (état excité) par l'absorption d'un photon soit ionisé. L'efficacité d'ionisation collisionnelle peut s'exprimer comme suit :

$$\zeta^i = \frac{\text{nombre d'ions formés}}{\text{nombre d'atomes excités au niveau « i »}}$$

Pratiquement, il est impossible d'écrire cette expression en fonction de paramètres qui permettraient de calculer l'efficacité d'ionisation collisionnelle de façon exacte pour l'élément étudié. Toutefois, le groupe d'Axner et Berglund a estimé l'efficacité d'ionisation collisionnelle de quelques éléments, soit pour une série de niveaux np excités dans une flamme acétylène-air [82]. L'efficacité d'ionisation collisionnelle d'un atome dans un état excité dépend de l'énergie thermique de la flamme (kT) et de la différence d'énergie (ΔE) entre le niveau excité supérieur et le continuum d'ionisation. En effet, l'efficacité d'ionisation collisionnelle devrait être proportionnelle au facteur de Boltzmann

($\exp(-\Delta E/kT)$). Toutefois, expérimentalement, la décroissance de l'efficacité d'ionisation collisionnelle en fonction de la différence en énergie (ΔE) ne suit pas parfaitement les prédictions théoriques. En revanche, le groupe d'Axner et Berglind a démontré que l'efficacité d'ionisation collisionnelle à partir d'états excités diminue en fonction de la différence en énergie (ΔE) selon une équation de la forme de Boltzmann incluant un facteur de compensation relié à ΔE [82] :

$$\zeta^i = f(\Delta E)\exp(-\Delta E/kT)$$

où ΔE est la différence en énergie entre le niveau de supérieur et le seuil d'ionisation (Joules) ;
 k est la constante de Boltzmann ($1,3805 \times 10^{-23}$ Joules/K) ;
 T est à la température de la flamme, 2500 K dans le cas d'une flamme air-acétylène ;
 $f(\Delta E)$ est le facteur de compensation de Boltzmann.

Les expériences d'Axner et Berglind ont démontré que, pour des états excités très près de la limite d'ionisation, c'est-à-dire lorsque $\Delta E \leq kT$, l'efficacité d'ionisation collisionnelle approche 100 %. En réalité, l'efficacité d'ionisation collisionnelle passe par un maximum pour un ΔE donné pour les grandes valeurs de ΔE (dû à une faible valeur du facteur de compensation de Boltzmann) ainsi que pour de petites valeurs de ΔE (nombre quantique élevé et faible probabilité de transition à partir du niveau fondamental).

En posant un facteur de compensation de Boltzmann unitaire ($f(\Delta E)=1$), nous pouvons déterminer la valeur optimale de la différence en énergie par rapport à la limite d'ionisation, ΔE_{opt} , à l'aide de l'équation suivante [10] ;

$$(\Delta E)_{opt} = [3/2 + 9/2(kT) / E_{ion}] kT$$

Étant donné que la limite d'ionisation de la plupart des éléments est d'environ 20-30 kT (pour une flamme acétylène-air ~2500 K), il est facile de déduire, selon l'équation

précédente, que les transitions les plus sensibles et les plus efficaces sont celles où l'état excité de l'atome se retrouve à environ 1,7 kT du continuum d'ionisation, ce qui équivaut à environ 3000 cm^{-1} ou encore 0,4 eV pour une flamme acétylène-air. De cette façon, pour une telle flamme, la probabilité d'ionisation tend vers 100 % lorsque la différence d'énergie tend vers zéro et décroît d'environ deux ordres de grandeur par eV gagné en différence d'énergie [10].

Il est important de noter que peu de résultats expérimentaux sont disponibles quant à l'évaluation de l'efficacité d'ionisation collisionnelle dans une flamme et que les équations de calcul utilisées ont été bâties moyennant certaines approximations, dont l'une n'est valide que pour des éléments pouvant être traités comme des atomes à un électron [10]. Toutefois, les modèles utilisés sont valides pour exprimer des tendances et s'approchent raisonnablement de la réalité. Leur utilisation est donc, dans le cas présent, appropriée.

2.2.6 Interférences spectrales

Différentes interférences viennent limiter les performances de l'ionisation assistée par laser, telles les interférences électriques et les interférences dues à des éléments facilement ionisables. Ces dernières sont plus fréquentes et plus difficiles à contrer puisque qu'elles proviennent d'éléments contenus dans la matrice des échantillons réels.

2.2.6.1 Interférences par ionisation assistée par laser

Les interférences spectrales proviennent de l'excitation et de l'ionisation d'atomes facilement ionisables, autres que ceux de l'analyte. Bien que l'ionisation assistée par laser jouisse d'une sélectivité d'excitation relativement élevée, il existe tout de même une faible probabilité d'interférences spectrales lors de l'excitation. L'ionisation collisionnelle se produisant dans la flamme peut s'appliquer à toutes les espèces présentes. De cette façon,

la détection du signal n'est pas sélective à l'analyte puisque toutes les charges produites, peu importe leur provenance, sont mesurées. Ainsi, les interférences spectrales dues à un élément facilement ionisable influencent le signal analytique. Ces interférences sont plus susceptibles de se produire lorsque les atomes ou molécules sont irradiés avec un faisceau laser de courte longueur d'onde (région de l'UV) et d'énergie suffisante pour produire un ion ($M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$). Cette ionisation physique radiative s'observe chez la plupart des atomes ou molécules, mais peut être minimisée par le contrôle de l'énergie du laser.

Il existe aussi des interférences dues au chevauchement des raies atomiques d'excitation, ou encore le chevauchement de la raie d'excitation de l'analyte avec une portion élargie de la raie d'un interférent. Lorsque la concentration de l'interférent augmente, la bande d'absorption augmente à la fois en intensité et en aire, ce qui a pour effet d'étendre encore plus la zone élargie du pic d'absorption, et de hausser davantage la probabilité d'interférences spectrales. Le sodium est un interférent retrouvé dans les matrices réelles, sa concentration y étant généralement très élevée. On observe donc un élargissement, sur quelques nanomètres, de la base du pic d'absorption de cet interférent.

2.2.6.2 Interférences par ionisation photoinduite

L'ionisation photoinduite d'espèces moléculaires est un phénomène différent de l'ionisation assistée par laser. Contrairement à ce dernier mécanisme, où l'ionisation est induite collisionnellement, l'ionisation photoinduite est produite strictement par le rayonnement laser. L'énergie fournie à l'électron par le laser lui permet d'atteindre directement le continuum d'ionisation, tel que démontré à la figure 2.7.

L'ionisation photoinduite se produit généralement avec des espèces moléculaires ayant un faible potentiel d'ionisation, tel que le sodium (Na : 5,14 eV) et le lithium (Li : 5,39 eV). On parle d'ionisation multiphoton (*MPI*, *multiphoton ionization*) lorsqu'il y a empilement de deux ou plusieurs photons et que les espèces excitées ne passent pas par un niveau

énergétique réel, par l'exemple dans le cas de la photoionisation d'espèces dont l'énergie d'ionisation est relativement élevée (oxydes d'azote et de phosphore [10]), (figure 2.7).

Les phénomènes multiphoton sont dits non-linéaires en raison de leur dépendance exponentielle vis-à-vis le nombre de photons requis pour induire la transition. Les lasers de haute intensité peuvent causer ces transitions non linéaires ou transitions multiphoton en raison de leur irradiance élevée, qui rend possible l'absorption d'un second photon avant qu'il n'y ait eu relaxation. La durée de vie de l'état intermédiaire étant d'environ 10^{-15} s, l'absorption doit survenir à l'intérieur de cette période. Il a été démontré que le flux minimal de photons requis pour l'observation des phénomènes multiphoton est d'environ 10^{20} photons/cm² [83].

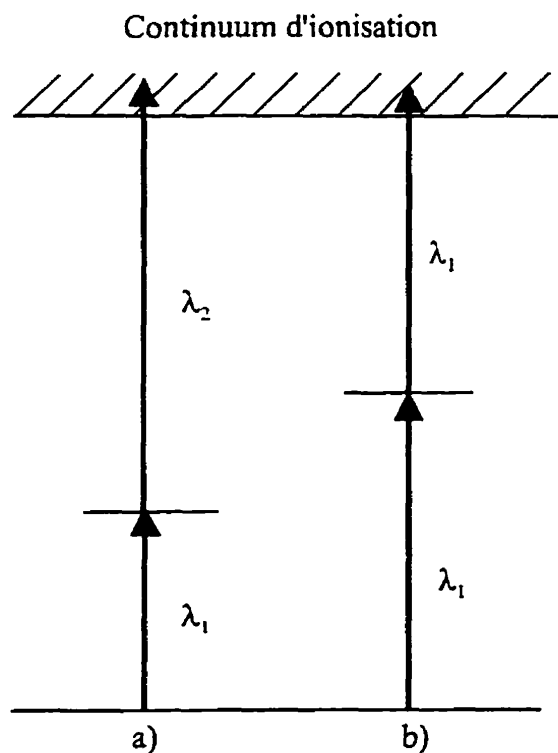


Figure 2.7 : Mécanisme de l'ionisation photoinduite : (a) par absorption de deux photons de longueur d'onde différente et (b) par l'absorption de deux photons de même longueur d'onde.

Le moyen le plus efficace de maximiser le rapport de l'intensité de l'analyte sur l'intensité de l'ionisation multiphoton ($I_{\text{analyte}}/I_{\text{MPI}}$) est de réduire le flux laser. Étant donné que la *LEI* a une dépendance linéaire et que la *MPI* a une dépendance exponentielle envers l'irradiance du laser, une réduction d'un facteur 3 de l'irradiance diminuera d'un facteur 3 l'intensité de la *LEI* et d'un facteur 9 l'intensité de la *MPI*.

La sélectivité de l'analyte versus l'élément décroît lorsqu'il y a présence d'interférents qui gênent la détermination de l'analyte et, par le fait même, la limite de détection. Il est possible de contrer ce genre d'interférence en faisant subir un prétraitement à l'échantillon, tel une chélation de l'interférent, de manière à s'en débarrasser. D'autre part, des études montrent que l'excitation en deux étapes, c'est-à-dire à deux longueurs d'onde différentes, permettrait de réduire de façon significative ces interférences, puisqu'il est peu probable que l'interférent ait une deuxième transition quasi identique à celle de l'analyte [84].

2.3 Matériel et méthode

2.3.1 Montage expérimental

En ionisation assistée par laser dans une flamme, le montage expérimental repose sur un ou deux lasers colorants pompés par un laser excimère. Tel que schématisé à la figure 2.8, les faisceaux des lasers colorants sont amenés à l'aide de prisme dans la flamme où a lieu l'excitation laser. Les distances faisceau-électrode et électrode-brûleur sont optimisées de façon à maximiser le rapport signal/bruit. L'échantillon est introduit sous forme aqueuse, puis désolvaté, vaporisé et atomisé dans la flamme, où les atomes sont excités par un ou deux faisceaux lasers rasant l'électrode. Les particules chargées induites sont recueillies au niveau de la tête du brûleur, amplifiées puis mesurées par un intégrateur de type « boxcar ». Les données sont ensuite numérisées puis transférées vers un ordinateur.

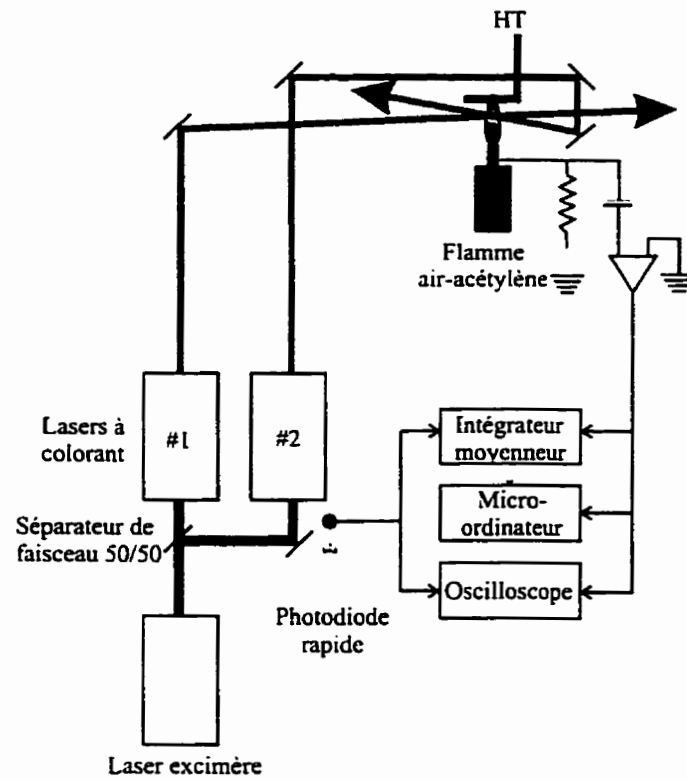


Figure 2.8 : Montage expérimental de l'ionisation assistée par laser dans un flamme.

2.3.1.1 Laser excimère

Le principe du laser excimère repose sur l'interaction d'un atome d'halogène avec un atome de gaz rare. Le gaz rare est excité par une décharge électrique et réagit avec l'halogène pour former un composé appelé excimère (XeCl, ArF, etc.), stable uniquement à l'état excité. L'état fondamental d'un excimère étant instable, il se dissocie donc rapidement après l'émission d'un photon, ce qui favorise l'inversion de population nécessaire à l'émission laser.

Selon la nature des gaz utilisés, un laser excimère typique peut émettre entre 193 et 351 nm. La durée d'impulsion de l'excimère est de 10 à 30 ns à un taux de répétition pouvant aller jusqu'à 1 kHz. Puisque l'excimère émet dans l'UV, il est une source idéale pour pomper optiquement les lasers à colorant.

Un laser excimère XeCl (Lumonics PM-846) a été utilisé dans notre montage expérimental. Le mécanisme d'action de ce laser repose sur la formation de la molécule excitée XeCl, produite sous l'action d'une décharge électrique (20-40 kV) dans un milieu gazeux (Xe + HCl + Ne). Ce laser émet à 308 nm, avec une énergie maximale de 300 mJ par impulsion (20 à 30 ns) et à un taux de répétition maximal de 100 Hz.

2.3.1.2. Lasers à colorant

Les lasers à colorant sont synthonisables sur un domaine spectral compris entre l'infrarouge et l'ultraviolet. Ce sont des lasers à l'état liquide, qui utilisent une solution organique fluorescente pour émettre un rayonnement laser à la longueur d'onde désirée. Plusieurs types de colorants, tels les coumarins, les rhodamines, ou encore les fluorescéines, ont été mis au point afin de couvrir différentes gammes de longueurs d'onde. Le processus de pompage d'un laser à colorant peut être assuré par un autre laser ou encore par une lampe à décharge (*flashlamp*) émettant dans l'UV.

Tel qu'illustré à la figure 2.9, le laser à colorant possède deux cellules, une cellule oscillatrice ou résonante et une cellule d'amplification. Le colorant circule en permanence entre ces deux cellules et un bain réfrigérant afin d'éviter sa dégradation thermique. Une partie du faisceau de l'excimère (20 %) est dirigée à l'aide d'une lame séparatrice vers la cellule oscillatrice. La fluorescence générée dans cette dernière est dirigée vers le réseau qui permet la sélection d'un domaine de longueurs d'onde avec une très grande finesse spectrale. Ce réseau assure la monochromaticité de l'émission stimulée, car l'émission de fluorescence des colorants est généralement assez étendue en longueur d'onde. Le faisceau

sortant du réseau repasse ensuite dans la cellule oscillatrice, où il est amplifié de nouveau. Une fraction du faisceau traverse le coupleur de sortie et est dirigée vers la cellule d'amplification, dans laquelle l'autre fraction du faisceau excimère (80 %) provoque une dernière fois l'amplification par émission stimulée.

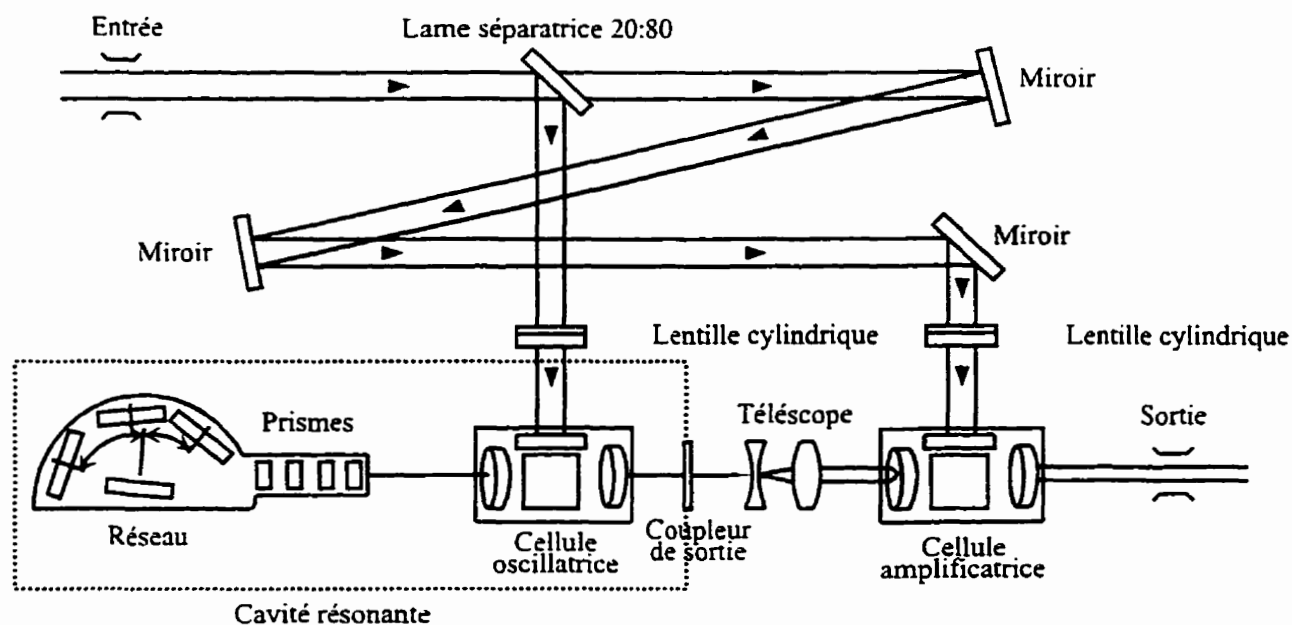


Figure 2.9 : Schéma général d'un laser à colorant.

Deux lasers à colorant ont été utilisés dans notre montage expérimental. Le laser à colorant EPD-330 (Lumonics) a un réseau interne de 2400 lignes/mm. Le réseau du laser à colorant HD-300 (Lumonics) est, pour sa part, interchangeable. Généralement, le réseau de 2400 lignes/mm est en place dans le HD-300, mais un réseau de 1800 lignes/mm est utilisé pour produire un faisceau de longueur d'onde située entre 420 et 440 nm, car l'efficacité du réseau de 2400 lignes/mm subit une baisse importante autour de 425 nm (anomalie de Woods [85]). La durée des impulsions des lasers à colorant est d'environ 12-16 ns et la largeur spectrale de la raie émise est de $0,08 \text{ cm}^{-1}$.

Le choix du colorant est dicté par la longueur d'onde d'excitation de l'élément étudié. Dans ce travail, nous avons utilisé différents colorants (Lambda Physik) qui émettent sur des domaines incluant des longueurs d'onde d'excitation du chrome. Il est à noter que le cristal KDP (Vemo Pioneer) a été utilisé pour doubler la fréquence du Coumarin 540 A. D'autre part, le méthanol de haute pureté (Anachemia) a été utilisé comme solvant pour la préparation des colorants.

Tableau 2.1 : Colorants utilisés pour l'excitation du chrome.

Colorant	Caractéristiques du colorant pompé par un laser excimère XeCl (308 nm)				
	Longueur d'onde d'émission maximale (nm)	Domaine d'émission (nm)	Efficacité du colorant (%)	Concentration (g/L)	Solvant
Stilbène 3	425	412-443	9	0,65	méthanol
Coumarin 120	441	423-462	15	0,82	méthanol
Coumarin 153	540	522-600	15	4,20	méthanol

2.3.1.3 Génération de la seconde harmonique

Puisque les colorants émettent en fluorescence et qu'ils sont excités avec des photons à 308 nm, les longueurs d'onde générées sont inévitablement situées dans la région du visible. En revanche, il est possible de générer de plus courtes longueurs d'onde à partir du faisceau produit par le laser à colorant, par exemple par la génération de la seconde harmonique. Le phénomène de la génération de la seconde harmonique repose sur l'interaction entre le champ électromagnétique de la radiation laser et le nuage électronique des éléments du milieu impliqué.

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un milieu diélectrique, le champ électromagnétique de la radiation induit une polarisation momentanée des électrons de valence des atomes constituant le milieu. L'équation suivante représente la relation entre le degré de polarisation et l'intensité du champ électrique associé au laser:

$$P = \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots$$

où P est le degré de polarisation ;
 E est l'intensité du champ électrique ;
 et α , β et γ sont trois constantes de polarisabilité ($\alpha > \beta > \gamma$).

Dans le cas d'une radiation électromagnétique d'amplitude faible ou moyenne, seul le premier terme de cette équation, α , est significatif. La relation est, dans ce cas, considérée comme linéaire, c'est-à-dire que le degré de polarisation est directement proportionnelle à l'intensité du champ électrique. Toutefois, l'intensité élevée de la radiation laser se traduit par une amplitude du champ électrique local se rapprochant de l'énergie de liaison des électrons du milieu dans lequel le faisceau laser se propage. Dans ces conditions, le second terme gagne de l'importance et la relation entre le degré de polarisation et l'intensité du champ électrique suit un comportement non linéaire.

En ne conservant que les deux premiers termes, l'équation peut être réécrite en termes de fréquence angulaire ω de sorte que

$$P = \alpha E_m \sin \omega t + \beta E_m^2 \sin^2 \omega t .$$

En substituant l'identité trigonométrique $\sin^2 \omega t = 1/2(1 - \cos 2\omega t)$ l'équation peut être exprimé selon :

$$P = \alpha E_m \sin(\omega t) + \frac{\beta E_m^2}{2} [1 - \cos(2\omega t)]$$

où le premier terme correspond au terme linéaire associé au rayonnement de faible intensité et le second terme, significatif uniquement pour une source intense de rayonnement, représente une radiation dont la fréquence est égale au double (2ω) de l'originale. C'est ce phénomène que l'on nomme la génération de la seconde harmonique.

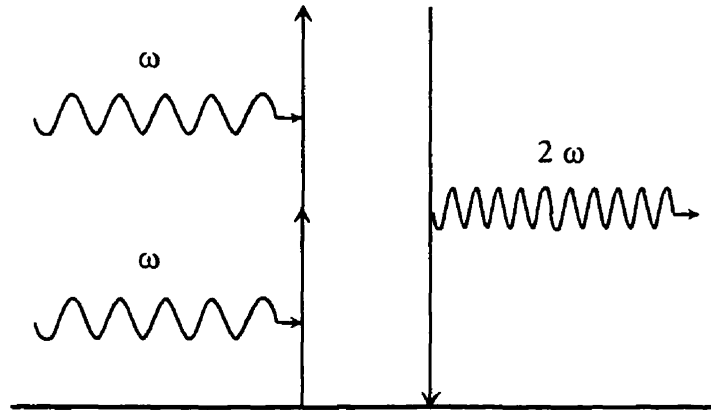


Figure 2.10 : Génération optique de la seconde harmonique.

Le processus de génération de la seconde harmonique étant cohérent, la radiation émise possède des propriétés identiques à celles de la radiation incidente. L'efficacité de conversion dans les conditions optimales est d'environ 20 %. Un filtre passe-bas (laissant passer les basses longueurs d'onde) est placé après le cristal de KDP, afin de bloquer la radiation fondamentale. On peut utiliser ce phénomène pour doubler la fréquence du rayonnement (diviser de moitié de la longueur d'onde) d'un laser à colorant, en faisant passer le faisceau laser dans un cristal anisotrope (sans centre de symétrie) [81]. La radiation émise par le laser à colorant étant souvent dans la région du visible, le doublage de fréquence permet donc de ramener la longueur d'onde dans l'ultraviolet, et même d'obtenir des longueurs d'onde inférieures à la longueur d'onde de pompage. Les cristaux les plus couramment utilisés à cette fin sont le KDP (*potassium dihydrogen phosphate*, KH_2PO_4) et le BBO (*beta-barium borate*, $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$), qui permettent respectivement de doubler les longueurs d'onde entre 540-700 nm et 410-600 nm. Un cristal KDP (Vemo Pioneer) a été

utilisé dans ce travail pour générer un faisceau à 272,651 nm à partir d'un faisceau émis à 545,302 nm par le laser à colorant, pour l'excitation du chrome dans l'UV. La seconde harmonique est isolée dans ce montage à l'aide d'un filtre passe-bas (Corion UG-5-S).

2.3.1.4 Système nébuliseur-chambre de nébulisation-brûleur

La chambre de nébulisation et de mélange des gaz, ainsi que le brûleur (fente de 5 cm) utilisés dans notre montage sont en fait les mêmes que ceux retrouvés dans un spectromètre d'absorption atomique à flamme conventionnel (Perkin Elmer). La tête du brûleur est isolée électriquement du nébuliseur par une bague de Téflon. L'échantillon est introduit dans la flamme sous la forme d'un aérosol produit par un nébuliseur à bille d'impact (Perkin Elmer).

2.3.1.5 Détection, amplification et traitement du signal

L'électrode utilisée pour la collecte des charges induites par *LEI* est immergée dans la flamme. Elle est formée d'un tube d'acier inoxydable (diamètre externe = 0,635 cm) refroidi par circulation d'eau. L'électrode est située à environ 3,0 cm de la tête du brûleur. Un générateur de haute tension (EMI GENCOM INC, modèle 3000R) est utilisé pour appliquer une différence de potentiel entre l'électrode et la tête du brûleur.

Les charges produites à chaque impulsion laser sont recueillies au niveau de la tête du brûleur, puis amplifiées à l'aide d'un amplificateur transimpédance (gain de 2×10^5 V/A). La gain d'amplification doit être très élevé, vu les très faibles courants générés par ionisation assistée par laser ($< 10^{-9}$ ampère). Le système brûleur- électrode est placé dans une cage de Faraday qui a pour but de minimiser les interférences et la capture des radiofréquences générées en grande partie par les décharges électriques dans le laser excimère (figure 2.11).

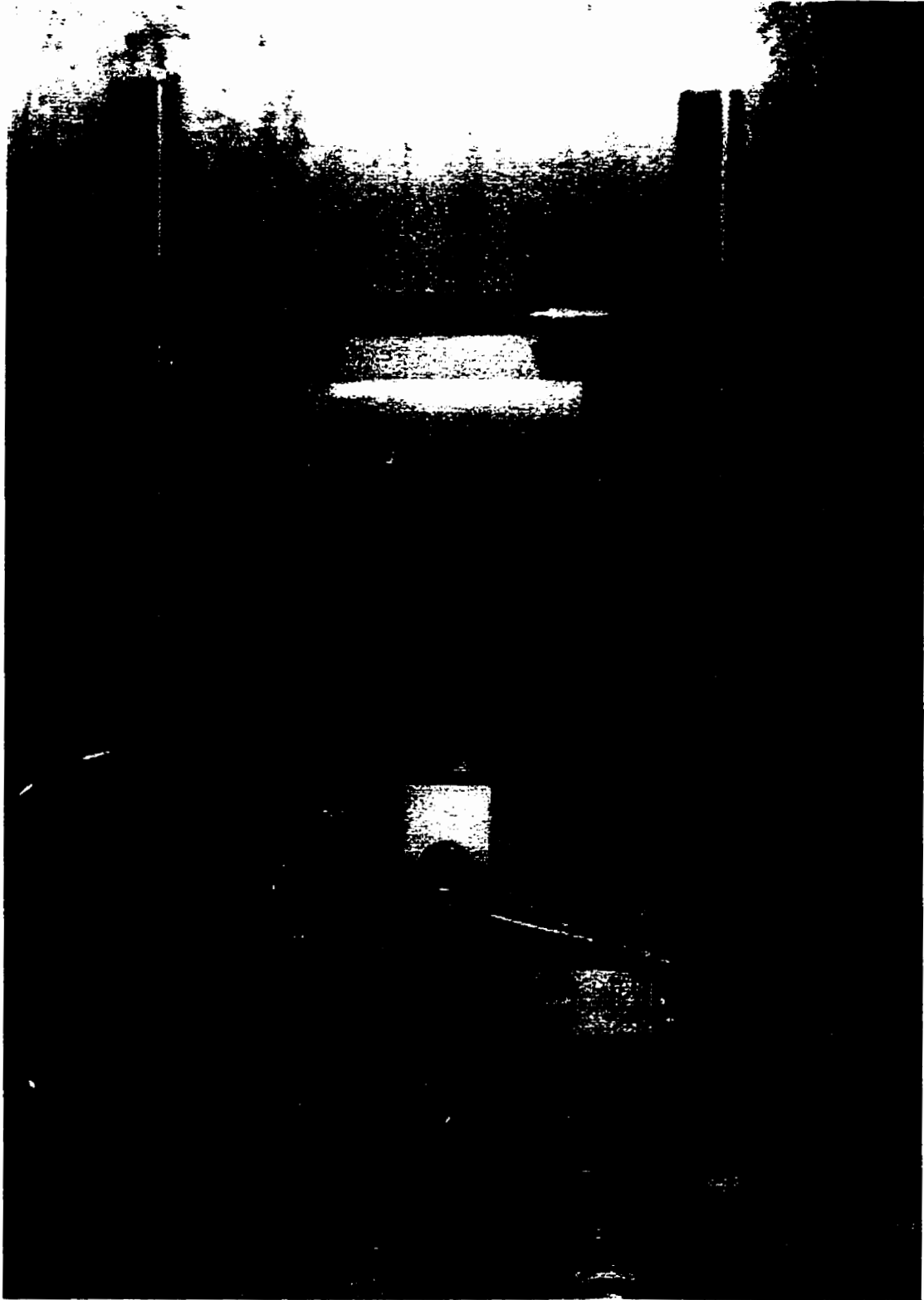


Figure 2.11 : Système électrode-brûleur utilisé dans notre montage de l'ionisation assistée pas laser dans une flamme.

Le signal amplifié est ensuite dirigé vers un intégrateur de type « boxcar » (Stanford Research Systems, modèle SR250). Une photodiode synchronise l'ouverture de la fenêtre d'intégration avec la fréquence d'impulsion de l'excimère.). Un oscilloscope (Hewlett Packard, modèle 54616-B, 500 MHz) permet de régler les paramètres de l'intégrateur et de suivre simultanément le signal de sortie. Le signal est finalement acheminé vers un micro-ordinateur et traité à l'aide de différents logiciels (Labview®, Benchlink Scope®, SpectraCalc®, Microcal™ Origin™).

2.3.2 Protocole opératoire

Toutes les solutions aqueuses analysées ont été préparées en prenant les précautions nécessaires à la détermination d'éléments-trace. Les solutions étalons de chrome ont été préparées à partir d'une solution-mère certifiée de 1004 mg/L (SCP Sciences) et d'eau de qualité HPLC (eau Nanopure® (18 MΩ/cm) Barnstead NANOpureII).

À chaque étude, les solutions étaient analysées en ordre croissant de concentration. De l'eau Nanopure légèrement acidifiée était introduite entre chaque solution d'analyte aspirée pour limiter les effets de mémoire. Le débit d'aspiration de l'échantillon, la fenêtre d'intégration du « boxcar », la position des différentes composantes optiques (KDP, miroirs) et la longueur d'onde du laser à colorant étaient optimisés de manière à obtenir le meilleur rapport signal/bruit pour l'analyte étudié.

2.4 Résultats et discussion

2.4.1 Détermination du chrome par excitation dans l'UV

Le chrome présente plusieurs raies d'absorption dans la région de l'UV. Le tableau 2.2 regroupe les longueurs d'onde d'excitation déjà utilisées pour la détermination de cet élément par ionisation assistée par laser.

Tableau 2.2: Longueurs d'onde d'excitation et limites de détection tirées de la littérature pour la détermination du chrome par LEI avec excitation à un photon dans la région de l'UV.

Longueur d'onde (nm)	Limite de détection (ng/mL)	Référence
272,651	0,9	[86]
278,070	1,5	[85]
298,600	2	[87]
301,492	36	[88]
301,757	2	[86]

Étant donné que la meilleure limite de détection indiquée dans la littérature se situe à 272,651 nm, cette longueur d'onde a été choisie pour la détermination du chrome par LEI dans la région de l'UV. La figure 2.12 présente le diagramme de Grotrian des niveaux impliqués lors de l'excitation du chrome à 272,651 nm [89]. L'excitation laser est faite à partir d'un niveau peuplé thermiquement. Le signal LEI sera donc moins sensible comparativement à une excitation faite à partir de l'état fondamental, puisqu'à partir de l'équation de Boltzmann, on peut calculer que seule une faible fraction du chrome atomique (quelques pour-cent) se retrouve à l'état 5S_2 et peut être excitée à un niveau supérieur par le faisceau laser.

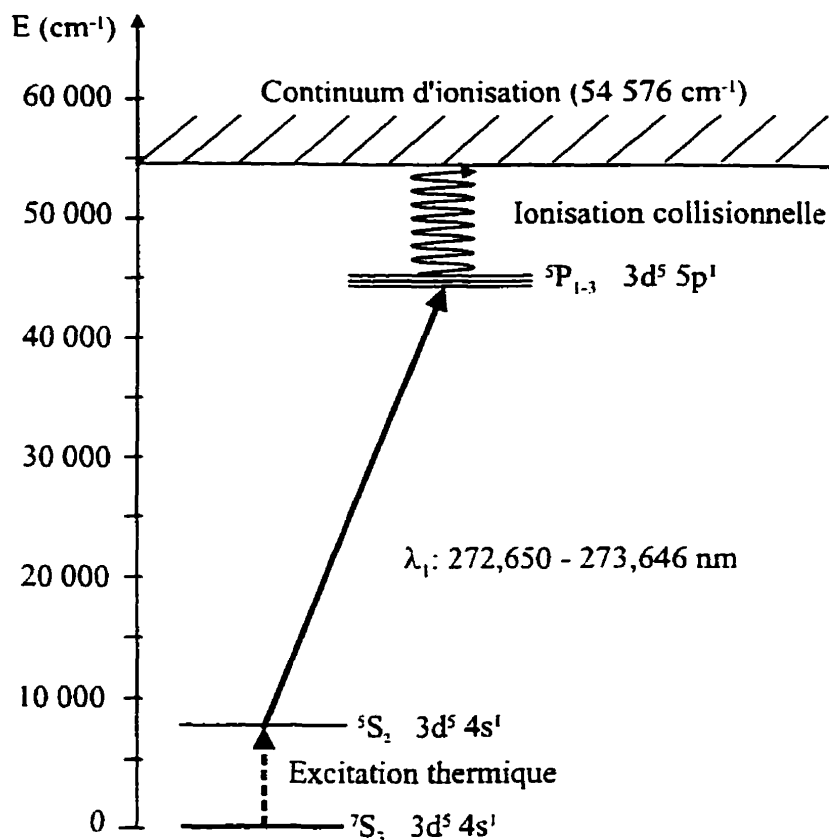


Figure 2.12 : Schéma d'excitation du chrome à un photon dans l'UV.

2.4.1.1 Interférence de l'oxyde d'azote

Un balayage de longueur d'onde autour de 272,651 nm (figure 2.13) révèle de fortes interférences attribuées à l'ionisation multiphoton (MPI) de l'oxyde d'azote (NO). Ce composé est présent dans la flamme et présente des raies d'absorption entre 135 et 160 nm [90]. Puisque l'ionisation de l'oxyde d'azote résulte de la superposition de deux photons, le signal du NO est donc proportionnel au carré de l'intensité du laser. L'interférence du NO peut être réduite en défocalisant le faisceau pour en diminuer l'irradiance, c'est-à-dire l'énergie par unité de surface. Cette défocalisation est réalisée à l'aide d'un petit télescope constitué d'une lentille divergente et d'une lentille convergente placé à la sortie du cristal KDP.

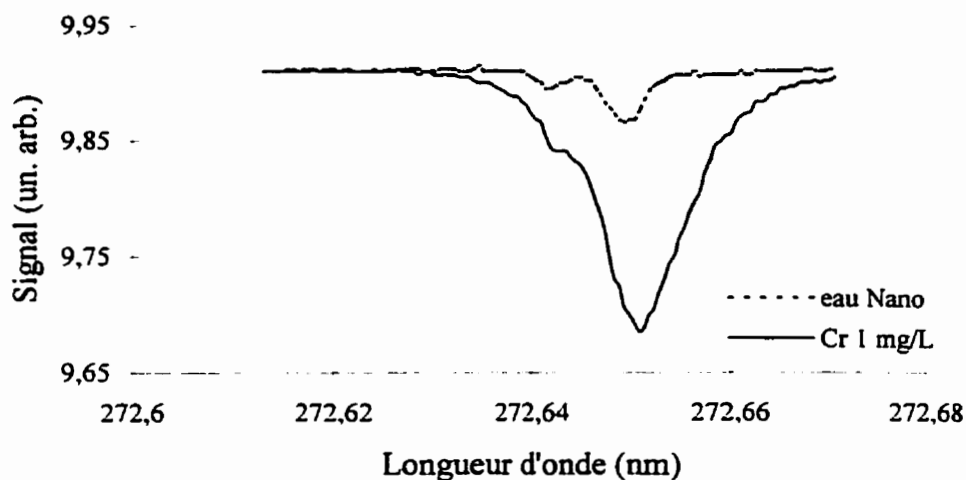


Figure 2.13 : Interférence spectrale de l'oxyde d'azote sur le signal du chrome dans la région de 272,651 nm.

La défocalisation du faisceau provoque une diminution de l'intensité du signal du chrome (figure 2.14). En revanche, le signal du NO est pratiquement inexistant. Il est donc possible de réduire, voire même d'éliminer l'interférence de l'ionisation multiphoton du NO lors de la détermination du chrome dans cette région spectrale en défocalisant le faisceau laser au prix d'une plus faible sensibilité pour l'analyte.

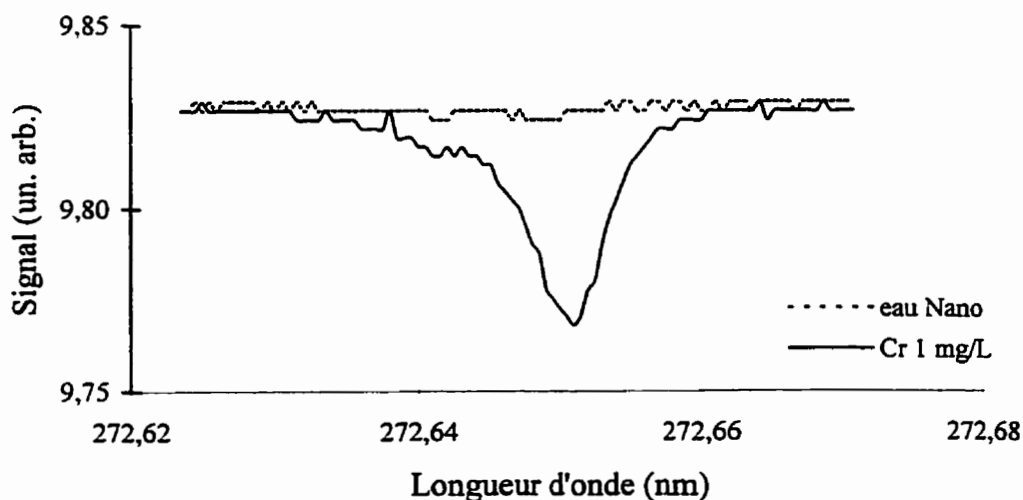


Figure 2.14 : Effet de la défocalisation du faisceau laser sur l'interférence spectrale de l'oxyde d'azote (NO).

2.4.1.2 Distance brûleur-électrode et tension à l'électrode

Une étude effectuée avec le thallium présente une bonne linéarité jusqu'à 1 mg/L lorsque la distance entre le brûleur et l'électrode du montage expérimental se situe entre 1,5 et 2,5 cm. En fait, la distance brûleur-électrode affecte la diffusion des espèces dans la flamme, mais à faible concentration (< 1 mg/L) cela n'a aucun effet sur la détection des charges [10]. L'étude effectuée avec le thallium a aussi démontré que le signal analytique est proportionnel à la tension appliquée à l'électrode, alors qu'aucun gain en intensité du signal n'est observé pour des tensions supérieures à 1000 V. D'ailleurs, l'augmentation de la tension au-delà de 1000 V augmente le signal de fond et le bruit qui lui est associé. Donc, la distance brûleur-électrode dans notre montage expérimental a été fixée à 2,5 cm et la tension appliquée à l'électrode à -1000 V.

2.4.1.3 Composition du mélange gazeux

La composition de la flamme acétylène-air a été étudiée afin de déterminer le mélange gazeux optimal pour la détermination du chrome par *LEI*-flamme à 272,650 nm (faisceau défocalisé). La deuxième bande de la figure 2.15, soit pour le mélange acétylène-air 2 :25, correspond à une flamme stoechiométrique. À la simple observation de cet histogramme, on constate que plus la flamme est riche en acétylène, plus la quantité de chrome détectée augmente. L'augmentation de la concentration de carburant dans la flamme maximise la consommation d'oxygène et se traduit par une oxydation moins importante du chrome dans la flamme. Cependant, pour un mélange air-acétylène plus riche que 4 :25, la flamme devient blanche en raison de la quantité importante de carbone formé, qui est chauffé à très haute température. Dans ces conditions, la concentration des charges augmente démesurément et un arc électrique peut se former entre les électrodes et endommager l'amplificateur. Pour cette raison, nous avons travaillé donc avec un mélange combustible acétylène-air de 4 : 25. Toutefois, on peut présumer qu'en l'absence de cette contrainte,

une flamme encore plus riche en carburant donnerait un meilleur signal pour l'ionisation du chrome.

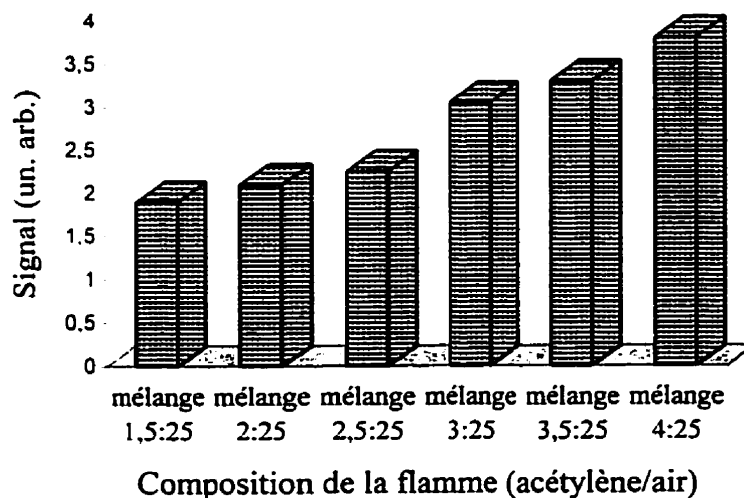


Figure 2.15 : Effet de la composition de la flamme acétylène-air sur le signal du chrome ($\lambda = 272,651$ nm, faisceau défocalisé).

2.4.1.4 Position du faisceau laser dans la flamme

La position du faisceau laser dans la flamme a aussi une influence sur le signal de l'analyte étudié. Afin de déterminer la position maximale du faisceau d'excitation par rapport à l'électrode, la hauteur du faisceau a été variée à partir de la position rasant l'électrode en l'éloignant jusqu'à ce que le signal analytique ne soit plus discernable par rapport au signal de fond de la flamme (figure 2.16).

À la lumière de ces résultats, on constate que le signal est maximal lorsque le faisceau laser est introduit dans la flamme en rasant l'électrode. À cette position, la collecte des charges s'avère plus efficace parce que les ions se forment très près de l'électrode, ce qui diminue la probabilité de recombinaison des espèces.

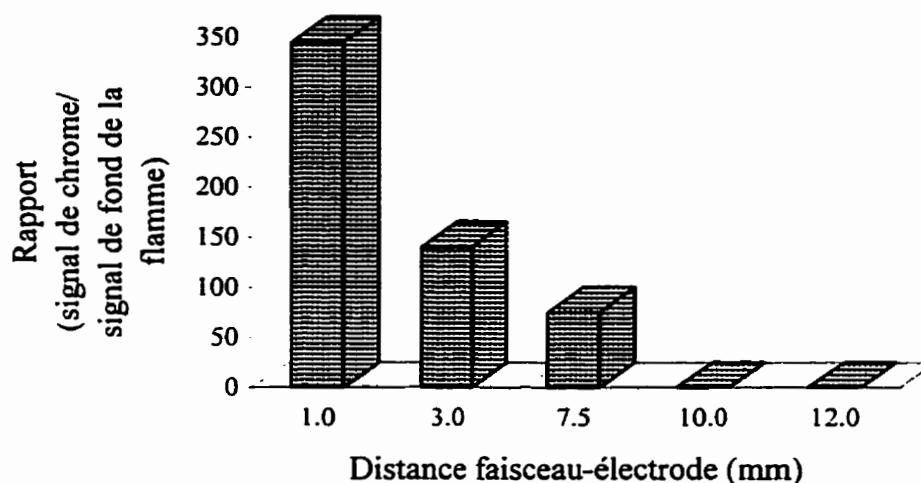


Figure 2.16 : Effet de la position du faisceau par rapport à l'électrode sur le signal du chrome ($\lambda = 272,651$ nm, faisceau défocalisé).

2.4.1.5 Performance analytique

Dans les conditions optimales présentées ci-dessus, l'ionisation assistée par laser du chrome dans la région de l'UV à 272,651 nm présente une courbe d'étalonnage de bonne linéarité sur un domaine s'étendant jusqu'à 100 ng/mL (figure 2.17).

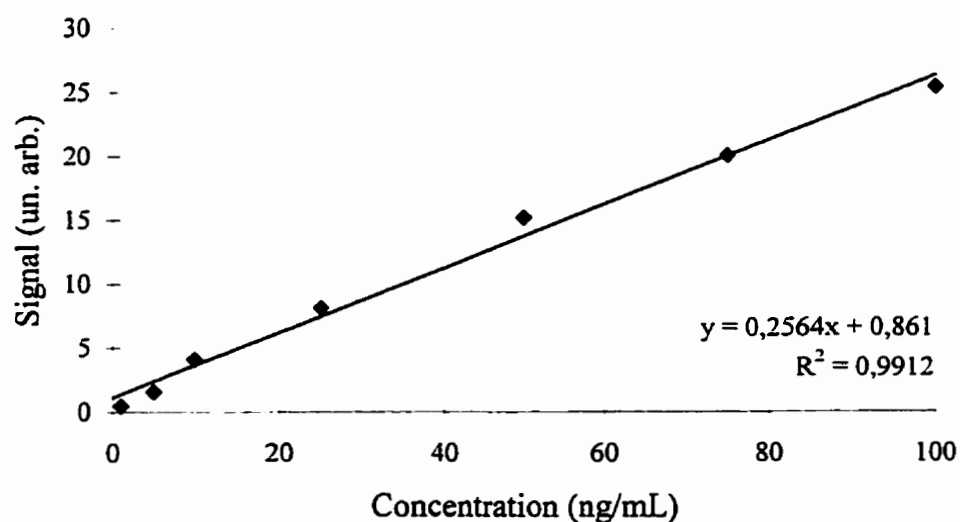


Figure 2.17 : Courbe d'étalonnage du chrome par LEI-flamme à $\lambda = 272,651$ nm.

La limite de détection est définie selon ($3s/S$), soit trois fois l'écart-type du signal d'un blanc divisé par la sensibilité, qui est évaluée à partir de la pente de la courbe d'étalonnage dans sa partie linéaire. La limite de détection obtenue dans ces conditions est de 11 ng/mL. Tel que mentionné au tableau 2.2, le groupe de Axner a obtenu une limite de détection de 0,9 ng/mL à cette longueur d'onde d'excitation. Un ordre de grandeur nous sépare donc de la meilleure limite de détection retrouvée dans la littérature. Toutefois, les travaux de ce groupe ne semblent pas avoir été gênés par l'interférence spectrale de l'oxyde d'azote, du moins leur article n'en fait pas mention.

Dans notre cas, on peut supposer qu'en l'absence de l'ionisation multiphoton du NO, une focalisation plus accentuée du faisceau laser se traduirait par une plus grande sensibilité, ce qui permettrait d'atteindre de plus basses limites de détection. D'autre part, une alternative à la défocalisation du faisceau laser serait de régler le laser à une longueur d'onde légèrement supérieure à 272,651 nm. Ceci n'a pas été expérimenté, mais en se référant à la figure 2.13, on peut évaluer que le signal *LEI* du chrome à 272,656 nm serait d'environ 0,15 unité (contre un signal d'environ 0,07 unité à 272,651 nm lorsque le faisceau est défocalisé (figure 2.14)), alors que l'interférence du NO serait négligeable. Cependant, la probabilité d'induire l'ionisation multiphoton étant plus élevée dans l'UV que dans le visible, il est important d'étudier la possibilité de déterminer le chrome par *LEI* avec excitation dans le visible.

2.4.2 Excitation dans le visible

2.4.2.1 À deux couleurs

Dans le visible, à l'aide de 2 photons de longueurs d'onde différentes (ou deux couleurs), il existe plusieurs façons d'amener le chrome à un état excité capable d'être ionisé thermiquement par une flamme acétylène-air. Par exemple, le groupe d'Axner a utilisé des mécanismes d'excitation à deux couleurs, la première à une longueur d'onde située entre

425 et 429 nm et la deuxième entre 527 et 533 nm [91]. Le diagramme d'énergie des niveaux impliqués dans ces mécanismes d'excitation est présenté figure 2.18. Le continuum d'ionisation du chrome est à $54\,576\text{ cm}^{-1}$, soit environ 6,8 eV. Le photon situé entre 425 et 429 nm excite le chrome de l'état fondamental (7S_3) à des états ${}^7P_{2-4}$ situés entre $23\,305\text{ cm}^{-1}$ et $23\,498\text{ cm}^{-1}$ et le deuxième photon amène le chrome à un état ${}^7D_{1-5}$ entre $42\,253\text{ cm}^{-1}$ et $42\,262\text{ cm}^{-1}$, soit à environ 1,6 eV du continuum d'ionisation.

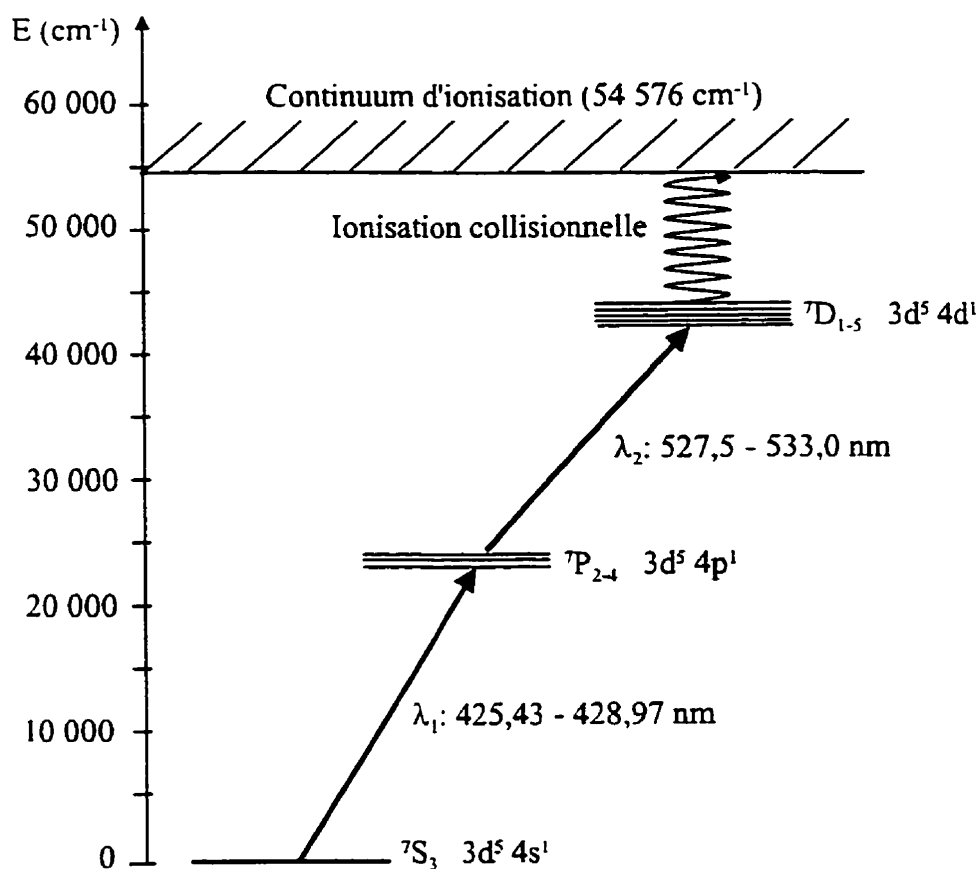


Figure 2.18 : Schéma d'excitation du chrome à deux couleurs dans le visible.

Nous avons étudié en détail ces combinaisons à deux couleurs pour la détermination du chrome par *LEI*. Le tableau suivant présente la sensibilité relative du signal *LEI* du chrome obtenue avec ces combinaisons photoniques. La combinaison la plus sensible est $425,433\text{ nm } (\lambda_1) + 532,838\text{ nm } (\lambda_2)$, mais la combinaison $428,481\text{ nm } (\lambda_1) + 529,738\text{ nm } (\lambda_2)$ montre aussi une bonne sensibilité.

Tel que constaté au tableau précédent, la deuxième étape d'excitation est réalisée par des longueurs d'onde d'excitation relativement rapprochées. Étant donnée la finesse spectrale des lasers à colorant, ces maxima sont facilement observables. En effet, le spectre *LEI* du chrome à deux couleurs dans la région de 529-530 nm (λ_2) alors que la première longueur d'onde est fixée à 427,481 nm, le démontre très bien (figure 2.19).

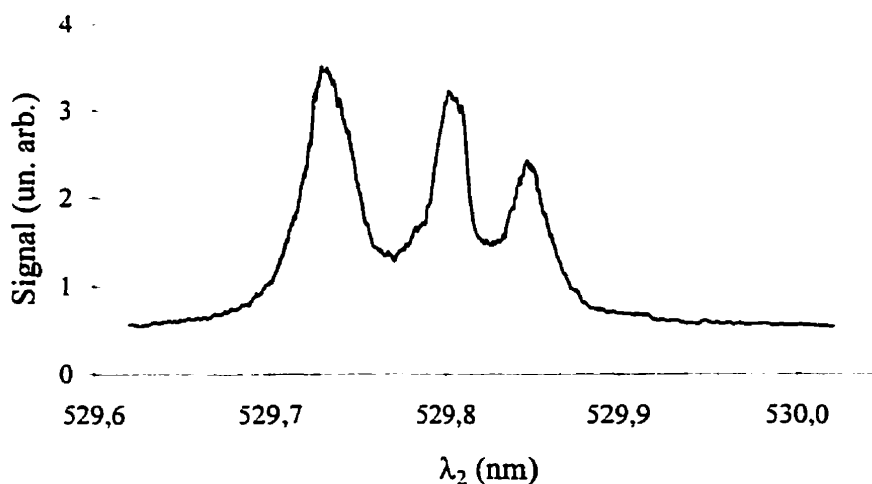


Figure 2.19 : Spectre LEI à deux couleurs du chrome dans la région de 529-530 nm (λ_2) alors que la première longueur d'onde est fixée à 427,481 nm.

2.4.2.1.1 Performance analytique

Pour fin de comparaison avec les résultats du groupe de Axner, les performances analytiques de l'ionisation assistée par laser pour la détermination du chrome ont été évaluées pour la combinaison 427,481 nm (λ_1) + 529,738 nm (λ_2). On retrouve la courbe d'étalonnage à la figure 2.20.

Tableau 2.3 : Sensibilités relatives du signal *LEI* du chrome obtenues par excitation à deux couleurs (${}^7S_3 \rightarrow {}^7P_{2-4} \rightarrow {}^7D_{1-5}$).

λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	Niveau intermédiaire		Niveau supérieur		Sensibilité (ng/mL) ⁻¹
		Configuration et terme	Énergie (cm ⁻¹)	Configuration et terme	Énergie (cm ⁻¹)	
428,973	527,602	3d ⁵ 4p ⁷ P ₂	23 305,01	3d ⁵ 4d ⁷ D ₁	42 253,42	0,15
428,973	527,571	3d ⁵ 4p ⁷ P ₂	23 305,01	3d ⁵ 4d ⁷ D ₂	42 254,52	0,16
428,973	527,523	3d ⁵ 4p ⁷ P ₂	23 305,01	3d ⁵ 4d ⁷ D ₃	42 256,26	0,16
427,481	529,846	3d ⁵ 4p ⁷ P ₃	23 386,35	3d ⁵ 4d ⁷ D ₂	42 254,52	2,39
427,481	529,797	3d ⁵ 4p ⁷ P ₃	23 386,35	3d ⁵ 4d ⁷ D ₃	42 256,26	3,23
427,481	529,738	3d ⁵ 4p ⁷ P ₃	23 386,35	3d ⁵ 4d ⁷ D ₄	42 258,37	3,46
425,433	532,974	3d ⁵ 4p ⁷ P ₄	23 498,84	3d ⁵ 4d ⁷ D ₃	42 256,26	3,77
425,433	532,914	3d ⁵ 4p ⁷ P ₄	23 498,84	3d ⁵ 4d ⁷ D ₄	42 258,37	5,25
425,433	532,838	3d ⁵ 4p ⁷ P ₄	23 498,84	3d ⁵ 4d ⁷ D ₅	42 261,06	5,35

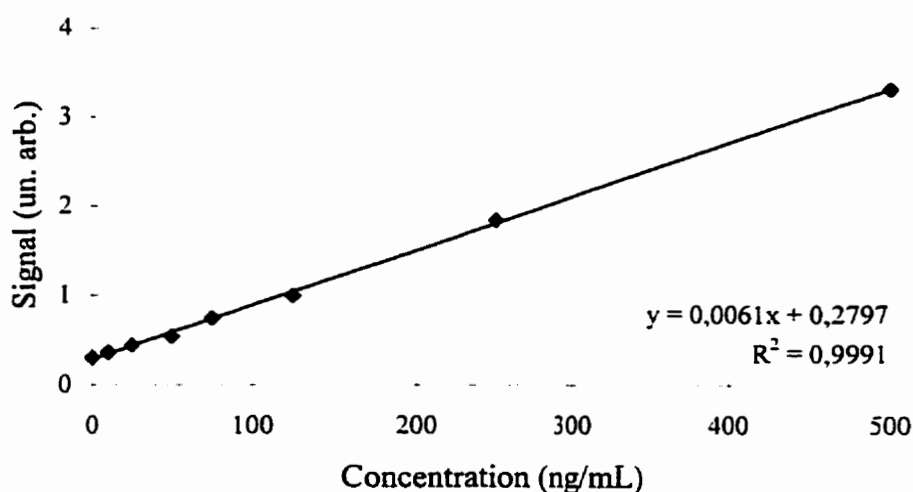


Figure 2.20 : Courbe d'étalonnage du chrome par LEI-flamme à deux couleurs, 427,481 nm (λ_1) + 529,738 nm (λ_2).

Dans ces conditions, nous avons obtenu une courbe d'étalonnage pour le chrome présentant une excellente linéarité sur un domaine s'étendant jusqu'à 500 ng/mL et peut-être même au delà de cette concentration. La limite de détection atteinte lors de cette étude est de 2 ng/mL, ce qui est identique à celle obtenue par le groupe d'Axner dans les même conditions [91].

Les performances analytiques ont aussi été déterminées pour la combinaison la plus sensible, soit 425,433 nm (λ_1) + 532,838 nm (λ_2). Dans ces conditions, une limite de détection de 2 ng/mL a aussi été atteinte.

2.4.2.2. À une couleur

Nous avons vu à la figure 2.18 que la configuration excitée $3d^54p^1$ donne naissance aux états ${}^7D_{1-5}$ situés aux environs de $42\,000\text{ cm}^{-1}$. De plus, nous avons vu précédemment, à la section 2.2.5, que l'intensité du signal *LEI* est inversement proportionnelle à l'écart énergétique entre l'état excité supérieur et le continuum d'ionisation. Par conséquent, il est

important d'explorer la possibilité d'exciter le chrome à partir des états ${}^7P_{2-4}$ ($3d^5 4p^1$) vers des états d'énergie encore plus élevée. La seule autre possibilité qui existe dans le visible est l'excitation des états ${}^7P_{2-4}$ ($3d^5 4p^1$) vers les états ${}^7D_{1-5}$ ($3d^4 4s^1 5s^1$) situés aux alentours de $46\,500\text{ cm}^{-1}$ (figure 2.21). Ces états sont à environ $0,75\text{ eV}$ du continuum d'ionisation, soit moins de la moitié de l'écart pour les états ${}^7D_{1-5}$ ($3d^5 4d^1$).

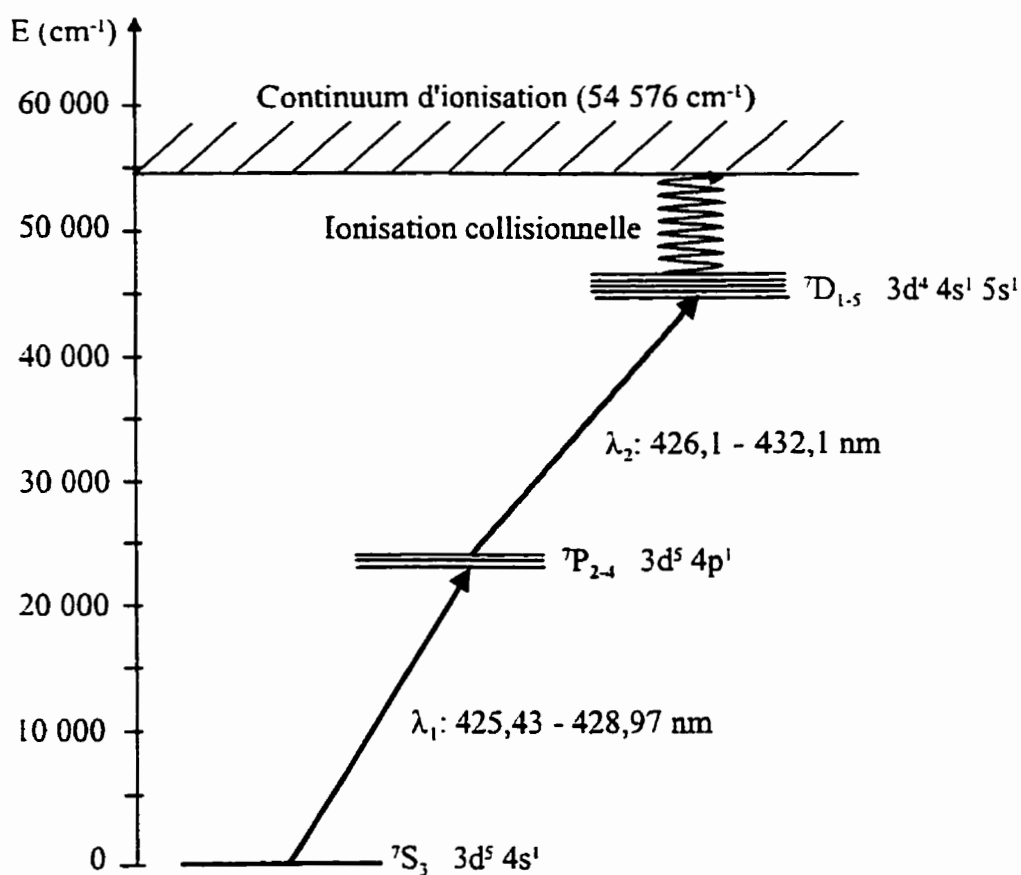


Figure 2.21 : Schéma alternatif d'excitation du chrome à deux couleurs dans le visible.

On remarque dans le schéma d'excitation ci-dessus que les longueurs d'onde des deux étapes d'excitation sont très rapprochées. En l'occurrence, les lasers à colorant peuvent être alimentés par la même teinture (Stilbène 3, Lambda Physik). Cependant, seulement un

laser à colorant dans notre montage nous permet d'exploiter cette région spectrale puisque, tel que mentionné à la section 2.3.1.2, l'anomalie de Woods coïncide avec ce domaine de longueur d'onde lorsqu'on utilise un réseau de 2400 traits/mm. Ainsi pour générer des photons laser entre 420 et 440 nm on ne peut utiliser que le HD-300, qui est doté d'un réseau de 1800 lignes/mm.

Parce que les longueurs d'ondes des deux étapes d'excitation sont très rapprochées, on a envisagé la possibilité d'induire cette excitation à deux couleurs en utilisant un seul laser à colorant et en misant sur l'élargissement collisionnel des raies d'absorption dans la flamme. Cette possibilité a donc été explorée en balayant la région spectrale située entre 425 et 432 nm et les régions d'intérêt sont présentées aux figures 2.22, 2.23 et 2.24.

Ce balayage révèle la présence de plusieurs raies d'excitation qui, pour la majorité, correspondent à des transitions entre les états 7S_3 ($3d^6$) \rightarrow ${}^7P_{2-4}$ ($3d^54p^1$) \rightarrow ${}^7D_{1-5}$ ($3d^54s^15s^1$). Le tableau 2.4 regroupe les caractéristiques de toutes les transitions entre ces états [88]. Certaines de ces transitions correspondent à l'excitation directe entre l'état fondamental 7S_3 et les états ${}^7D_{1-5}$ par l'empilement de deux photons de même énergie, alors que les autres semblent être le résultat, soit de l'excitation à une étape 7S_3 ($3d^54s^1$) \rightarrow ${}^7P_{2-4}$ ($3d^54p^1$), soit ${}^7P_{2-4}$ ($3d^54p^1$) \rightarrow ${}^7D_{1-5}$ ($3d^44s^15s^1$). Pour expliquer ces dernières, il faut écarter d'emblée l'hypothèse d'un véritable mécanisme d'excitation à un seul photon. En effet, les états ${}^7P_{2-4}$ sont trop éloignés du seuil d'ionisation pour qu'un signal *LEI* d'intensité aussi élevée soit mesuré. De même, les écarts entre ${}^7P_{2-4}$ et ${}^7D_{1-5}$ (> 2 eV) et entre 7S_3 et ${}^7P_{2-4}$ (~ 3 eV) sont trop considérables pour que la seule agitation thermique dans la flamme ($kT \sim 0,2$ eV) puisse peupler de façon efficace les états ${}^7P_{2-4}$ et ${}^7D_{1-5}$ (figure 2.25).

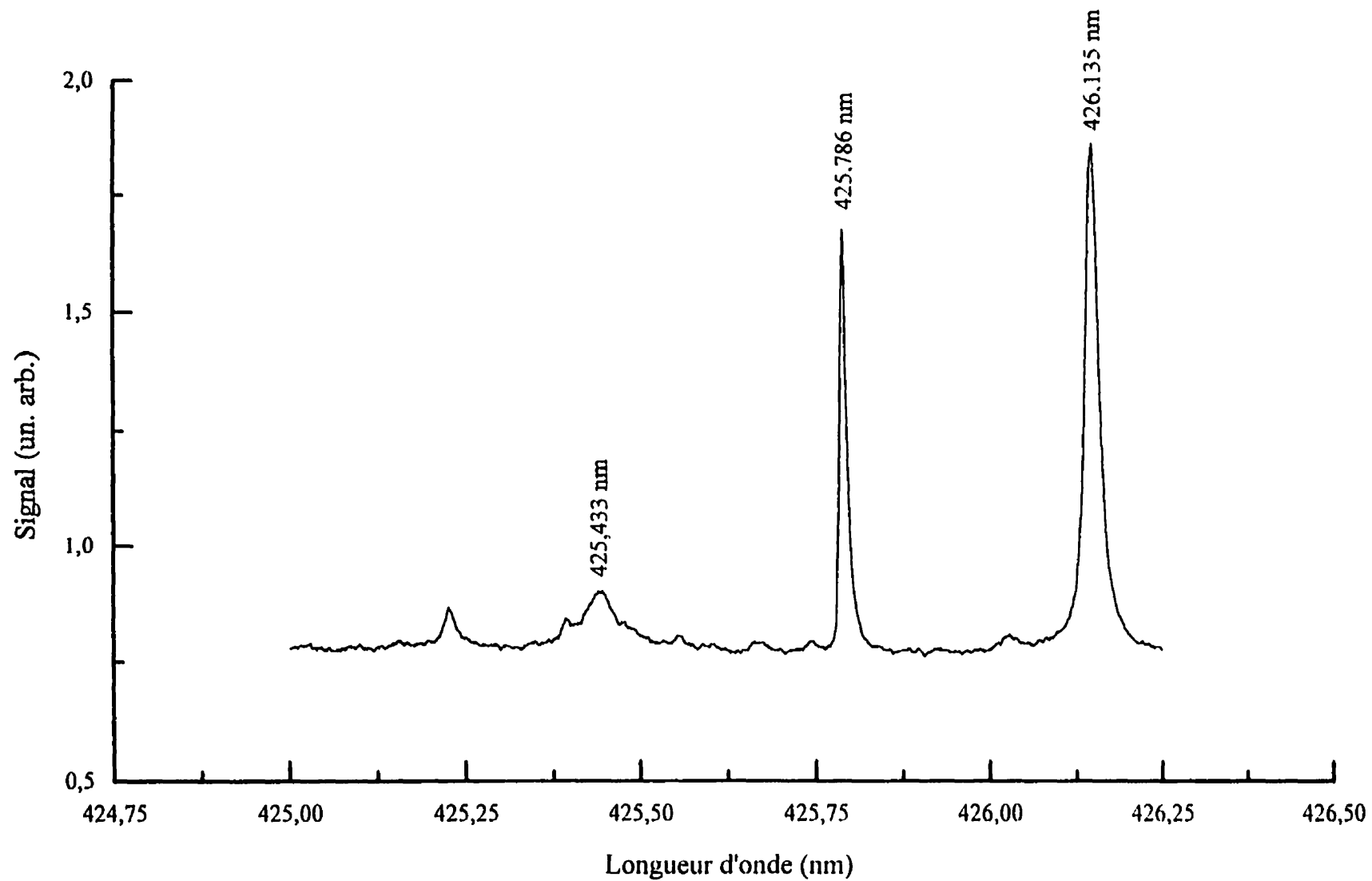


Figure 2.22 : Balayage de longueur d'onde pour le chrome entre 425,00 nm et 426,25 nm (1 seul laser).

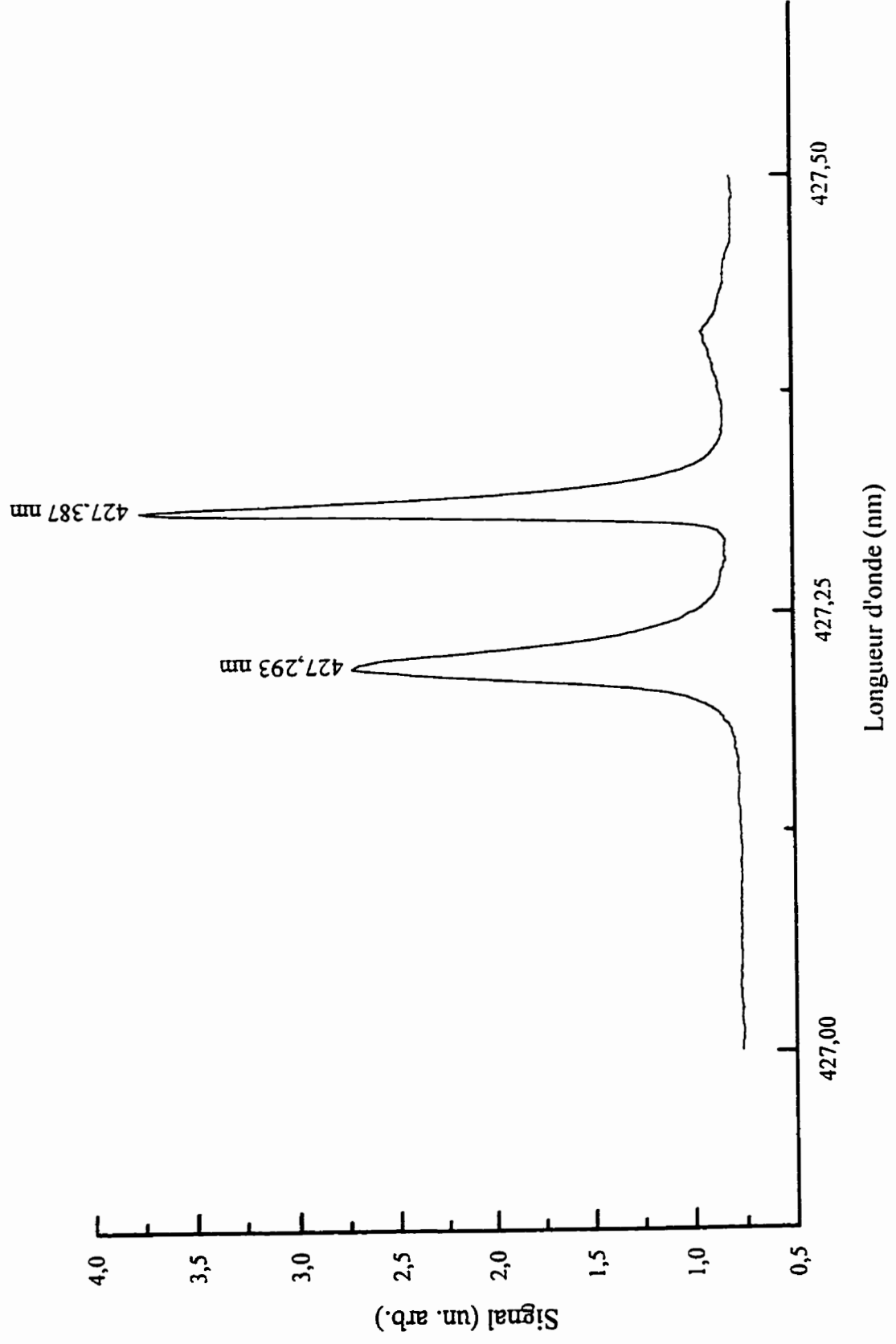


Figure 2.23 : Balayage de longueur d'onde pour le chrome entre 427,00 nm et 427,50 nm (1 seul laser).

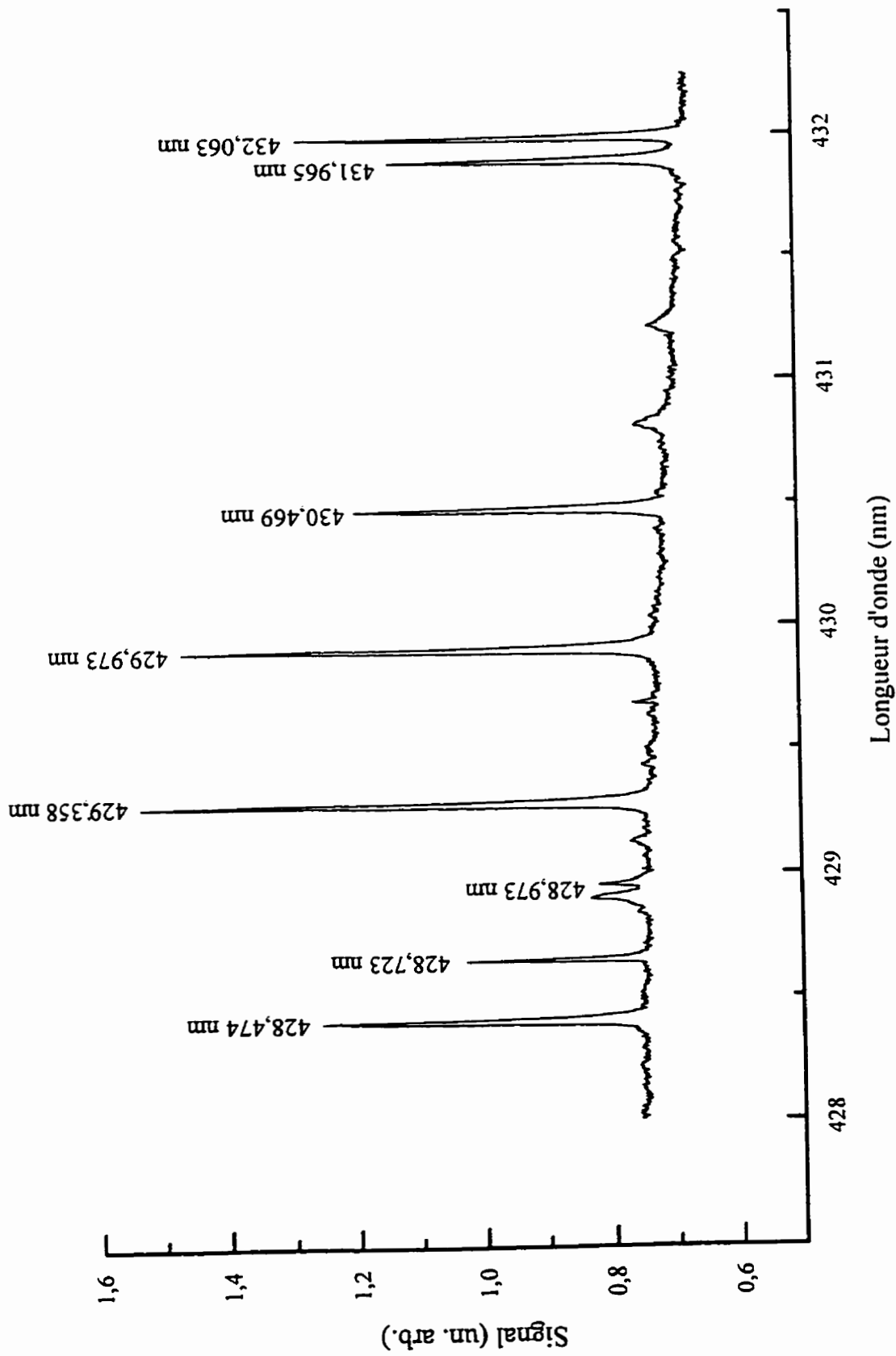


Figure 2.24 : Balayage de longueur d'onde pour le chrome entre 428,00 nm et 432,25 nm (1 seul laser).

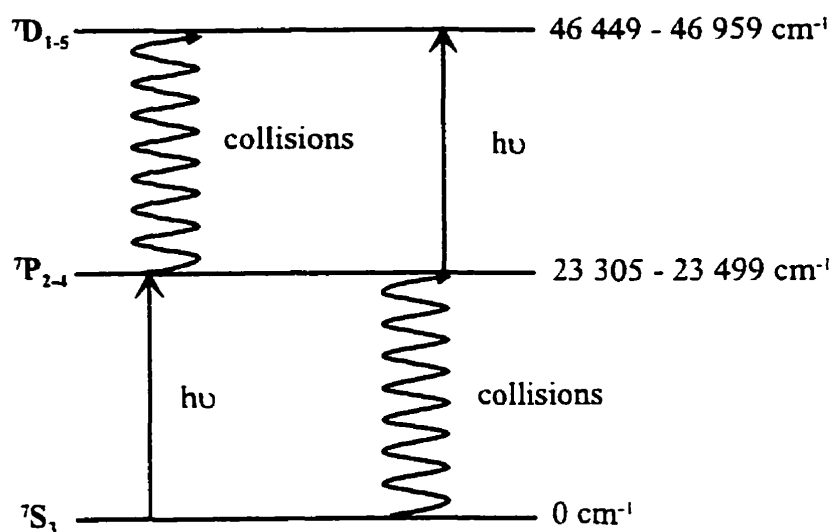


Figure 2.25 : Mécanisme d'excitation à un photon assistée par agitation thermique.

Une hypothèse beaucoup plus plausible est l'excitation des deux transitions par le même laser. Deux mécanismes peuvent être proposés. Premièrement, l'excitation résonante ${}^7S_3 \rightarrow {}^7P_4$ (lorsque la longueur d'onde du laser est ajustée à la longueur d'onde de la transition, par exemple à 425,433 nm) peut être suivie d'une excitation, par le même laser et des photons de même longueur d'onde, de l'état 7P_4 vers l'état 7D_5 mais à une énergie légèrement au-delà de celle de l'état 7D_5 , tel que schématisé à la figure 2.26 (a). Ceci peut se produire lorsque la raie d'absorption correspondant à cette transition est élargie dans la flamme par des collisions entre les atomes de chrome et d'autres espèces (élargissement de type Doppler ou Stark [81]). Ce comportement a déjà été observé pour le strontium par l'équipe d'Omenetto [92].

Tableau 2.4 : Transitions d'excitation à deux étapes ($^7S_3 \rightarrow ^7P_{2-4} \rightarrow ^7D_{1-5}$) du chrome dans la région entre 425 et 432 nm.

* λ (nm)	Transition	Probabilité de transition ($\times 10^8 s^{-1}$)	Type d'excitation	$E_{supérieure}$ (cm^{-1})	** ΔE (cm^{-1})	Transition	Probabilité de transition ($\times 10^8 s^{-1}$)	Type d'excitation	$E_{supérieure}$ (cm^{-1})	** ΔE (cm^{-1})
425,433	$^7S_3 - ^7P_4$	0,315	résonante	23498,84	0	$^7P_4 - ^7D_3$	-	quasi-résonante	46637,21	+360,47
425,433	$^7S_3 - ^7P_4$	0,315	résonante	23498,84	0	$^7P_4 - ^7D_4$	0,025	quasi-résonante	46783,06	+214,62
425,433	$^7S_3 - ^7P_4$	0,315	résonante	23498,84	0	$^7P_4 - ^7D_3$	0,066	quasi-résonante	46958,98	+38,7
425,786	$^7S_3 - ^7D_3$	=	<u>multiphotonique</u>	46958,98	-38,7	$^7P_4 - ^7D_2$	0,066	résonante	46958,98	0
426,135	$^7S_3 - ^7P_4$	0,315	quasi-résonante	23498,84	+10,36	$^7P_4 - ^7D_4$	0,047	résonante	46783,06	0
427,293	$^7S_3 - ^7P_4$	0,307	quasi-résonante	23386,35						
427,387	$^7S_3 - ^7D_4$	=	<u>multiphotonique</u>	46783,06						
427,481	$^7S_3 - ^7P_3$	0,307	résonante	23386,35	0	$^7P_3 - ^7D_2$	-	quasi-résonante	46524,84	+247,86
427,481	$^7S_3 - ^7P_3$	0,307	résonante	23386,35	0	$^7P_3 - ^7D_3$	0,061	quasi-résonante	46637,21	+135,49
427,481	$^7S_3 - ^7P_3$	0,307	résonante	23386,35	0	$^7P_3 - ^7D_4$	0,047	quasi-résonante	46783,06	-10,36
428,474	$^7S_3 - ^7P_2$	0,316	quasi-résonante	23305,01	+27,19	$^7P_4 - ^7D_2$	=	résonante	46637,21	0
428,723	$^7S_3 - ^7D_1$	=	<u>multiphotonique</u>	46637,21						
428,973	$^7S_3 - ^7P_2$	0,316	résonante	23305,01	0	$^7P_2 - ^7D_1$	0,18	quasi-résonante	46448,60	+161,42
428,973	$^7S_3 - ^7P_2$	0,316	résonante	23305,01	0	$^7P_2 - ^7D_2$	0,076	quasi-résonante	46524,84	+85,18
428,973	$^7S_3 - ^7P_2$	0,316	résonante	23305,01	0	$^7P_2 - ^7D_3$	-	quasi-résonante	46637,21	-27,19
429,358	$^7S_3 - ^7P_4$	0,315	quasi-résonante	23498,84	-214,62	$^7P_4 - ^7D_4$	0,025	résonante	46783,06	0
429,758	$^7S_3 - ^7D_1$	=	<u>multiphotonique</u>	46524,84						
429,973	$^7S_3 - ^7P_3$	0,307	quasi-résonant	23386,35	-135,49	$^7P_3 - ^7D_3$	0,061	résonante	46637,21	0
430,469	$^7S_3 - ^7D_1$	=	<u>multiphotonique</u>	46448,60						
430,547	$^7S_3 - ^7P_2$	0,316	quasi-résonante	23305,01	-86,84	$^7P_2 - ^7D_2$	0,076	résonante	46524,84	0
431,965	$^7S_3 - ^7P_2$	0,316	quasi-résonante	23305,01	-161,42	$^7P_2 - ^7D_1$	0,18	résonante	46448,60	0
432,061	$^7S_3 - ^7P_3$	0,307	quasi-résonante	23386,35	-247,86	$^7P_3 - ^7D_2$	-	résonante	46524,84	0
432,063	$^7S_3 - ^7P_4$	0,315	quasi-résonante	23498,84	-360,47	$^7P_4 - ^7D_3$	=	résonante	46637,21	0

*Les longueurs d'onde soulignées sont observées expérimentalement

** Voir explication dans le texte

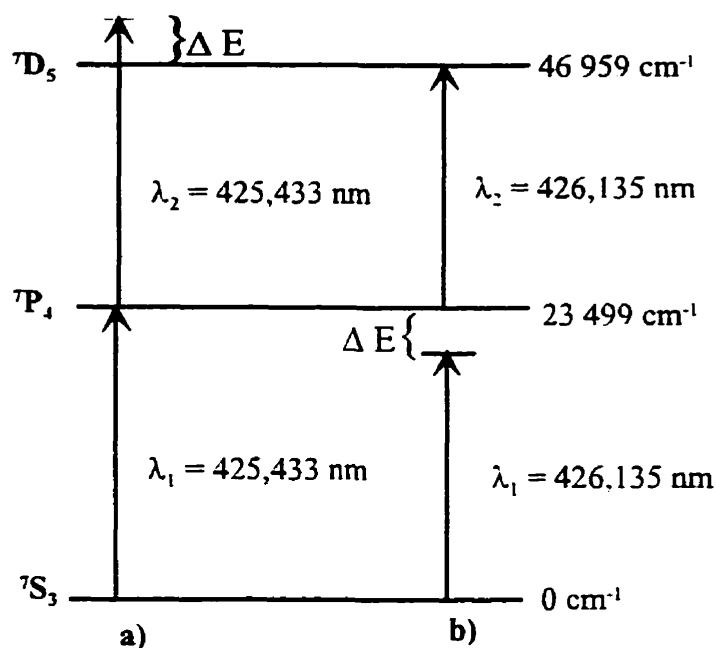


Figure 2.26 : Excitation à deux étapes du chrome (à l'aide d'un seul laser) et effet de l'élargissement collisionnel des raies d'absorption.

Deuxièmement, la longueur spectrale de la lumière émise par le laser à colorant n'est pas négligeable (environ $0,08 \text{ cm}^{-1}$ à 540 nm). Il est donc très possible que l'excitation en deux étapes par le même laser résulte de l'excitation résonante des deux transitions (figure 2.27), l'une d'elles à la longueur d'onde nominale du laser, l'autre à une longueur d'onde différente mais à l'intérieur de l'enveloppe spectrale du laser.

Il est très difficile de déterminer laquelle de ces hypothèses, également plausibles, est la plus valable dans le cadre de ce travail. Dans les deux cas, une excitation entre les états ${}^7S_3 (3d^6) \rightarrow {}^7P_{2-4} (3d^5 4p^1) \rightarrow {}^7D_{1,5} (3d^5 4s^1 5s^1)$ donnera naissance à trois raies d'excitation, la première à λ_1 (${}^7S_3 \rightarrow {}^7P_4$), la deuxième à λ_2 (${}^7P_4 \rightarrow {}^7D_5$) et une troisième raie entre les deux précédentes et correspondant à l'excitation à deux photons ${}^7S_3 \rightarrow {}^7D_5$.

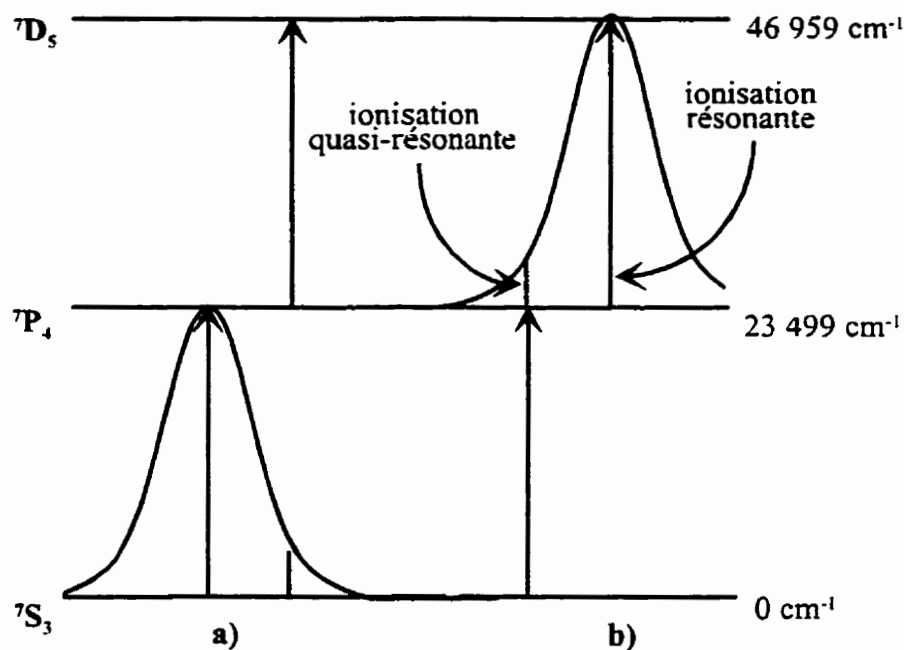


Figure 2.27 : Excitation à deux étapes du chrome (à l'aide d'un seul laser) et effet du profil spectral du laser à colorant.

Cette approche, l'excitation en deux étapes par un seul laser a, à la fois des avantages et des inconvénients. Puisqu'un seul laser à colorant est requis, cela simplifie le montage expérimental et nous avons donc moins d'ajustements techniques à faire (alignement du laser, alignement des faisceaux laser dans la flamme). De plus, la consommation du colorant et les coûts en équipement sont moindres. En revanche, l'une ou l'autre des transitions est excitée avec très peu d'énergie (celle qui est quasi-résonante), ce qui se traduit par une moins grande intensité du signal *LEI*. De plus, puisqu'il est très difficile de saturer la transition quasi-résonante, le rapport signal/bruit sera plus faible.

On peut présumer que l'utilisation d'un deuxième laser à colorant possédant un réseau de 1800 traits/mm serait un atout considérable. En effet, les deux niveaux pourraient alors être excités plus efficacement, ce qui permettrait peut-être l'atteinte de meilleures performances analytiques.

2.4.2.2.1 Performances analytiques

Parmi les raies répertoriées dans le tableau 2.4 lors du balayage de longueur d'onde avec un laser pour le chrome (figure 2.22, 2.23 et 2.24), la raie la plus sensible est située à 427,387 nm et correspond à l'excitation à deux photons de l'état fondamental 7S_3 à l'état excité 7D_4 . On obtient avec cette raie une courbe d'étalonnage présentant une bonne linéarité sur un domaine s'étendant au moins jusqu'à 500 ng/mL (figure 2.28).

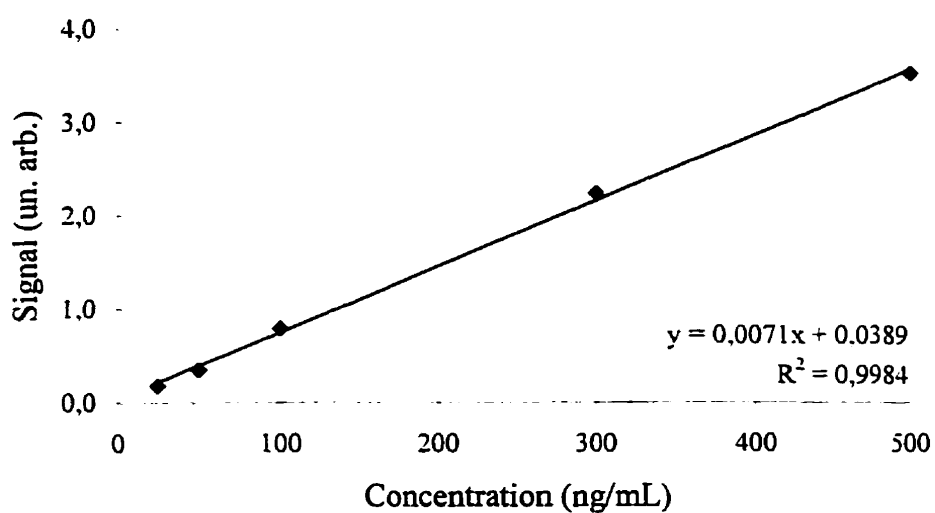


Figure 2.28 : Courbe d'étalonnage du chrome par LEI-flamme avec excitation à deux photons (427,387 nm + 427,387 nm).

On obtient dans ces conditions expérimentales, une limite de détection de 0,5 ng/mL (tableau 2.5), inférieure d'un facteur 4 à celles que nous avons obtenues par excitation du chrome à deux couleurs et près de 2 fois mieux que la plus basse limite de détection rapportée dans la littérature [91].

Tableau 2.5 : Performances analytiques pour la détermination du chrome par ionisation assistée par laser.

Excitation	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	Limite de détection (ng/mL)	
			Ce travail	Axner et coll.
à 1 photon (UV)	272,651	-	11	0,9 [86]
à 2 étapes, 2 lasers (visible)	425,433	532,838	2	-
	427,481	529,738	2	2 [91]
à 2 étapes, 1 laser	427,387	427,387	0,5	-

CHAPITRE III

COUPLAGE DE LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE ET DE L'IONISATION ASSISTÉE PAR LASER

Tel que présenté au second chapitre, l'ionisation assistée par laser (*LEI*) présente une bonne sensibilité pour le chrome. Entre autres, une limite de détection de 0,5 ng/mL a été atteinte pour une excitation à 2 photons à 427,387 nm. Cette limite de détection se compare à celle obtenue avec des techniques courantes pour la détermination des métaux traces, en particulier l'absorption atomique par vaporisation électrothermique (*GF-AAS*). En contrepartie, pour plusieurs composés moins réfractaires, les limites de détection obtenues par *LEI* sont souvent meilleures que les limites de détection atteintes avec *GF-AAS*. Un des avantages de l'ionisation assistée par laser dans une flamme est de permettre l'introduction de l'échantillon en continu. Ainsi, pour effectuer la spéciation du chrome en milieu aqueux, la chromatographie ionique à l'ionisation assistée par laser (*IC-LEI*) pourrait permettre l'atteinte d'excellentes performances analytiques.

3.1 La chromatographie ionique

La chromatographie ionique est une technique relativement récente qui a fait ses débuts en 1975 [93]. Au point de vue de ses composantes, elle est apparentée à la chromatographie liquide à haute performance (*HPLC*). En revanche, elle diffère de cette dernière au niveau du principe de la séparation et des méthodes de détection. En chromatographie ionique, la phase mobile est constituée d'un milieu aqueux ionique et la phase stationnaire joue le rôle d'échangeur d'ions. La détection est souvent faite à l'aide de méthodes électrochimiques spécifiques basées sur la reconnaissance des espèces chargées. La chromatographie ionique a été couplée à de nombreuses techniques de détection, telles que la spectrométrie UV-visible [61, 62], la spectrométrie d'absorption atomique dans une flamme ou par fournaise au graphite [41, 59, 60, 63], la spectrométrie d'émission à plasma de courant direct [65], la chemiluminescence [66] et la spectrométrie de masse à plasma *ICP* [67, 68, 69]. Les applications actuelles de la chromatographie ionique s'étendent bien au-delà de l'analyse de cations ou d'anions, qui lui a mérité ses premiers succès ; elle est utilisée notamment pour séparer et déterminer quantitativement diverses espèces polaires, organiques ou inorganiques [94].

3.1.1 Principe

Le principe de la chromatographie ionique est fort simple. Les ions ou composés polaires présents dans l'échantillon sont entraînés par la phase mobile et séparés selon la force de leur interaction avec les sites ioniques de la phase stationnaire. Plus la densité de charge d'un soluté est grande, plus il est retenu par la phase stationnaire. L'éluant contient un ion (contre-ion) ayant une plus grande affinité que l'analyte vis-à-vis les groupements chargés de la colonne. La différence entre les coefficients de distribution des anions présents dans l'échantillon provoque la séparation en cours d'éluion. Ce processus d'échange est lent comparativement à ceux qui régissent les autres types de chromatographie.

3.2 Matériel et méthode

3.2.1 Montage expérimental

La figure ci-dessous présente le montage expérimental du couplage de la chromatographie ionique à l'ionisation assistée par laser (*IC-LEI*).

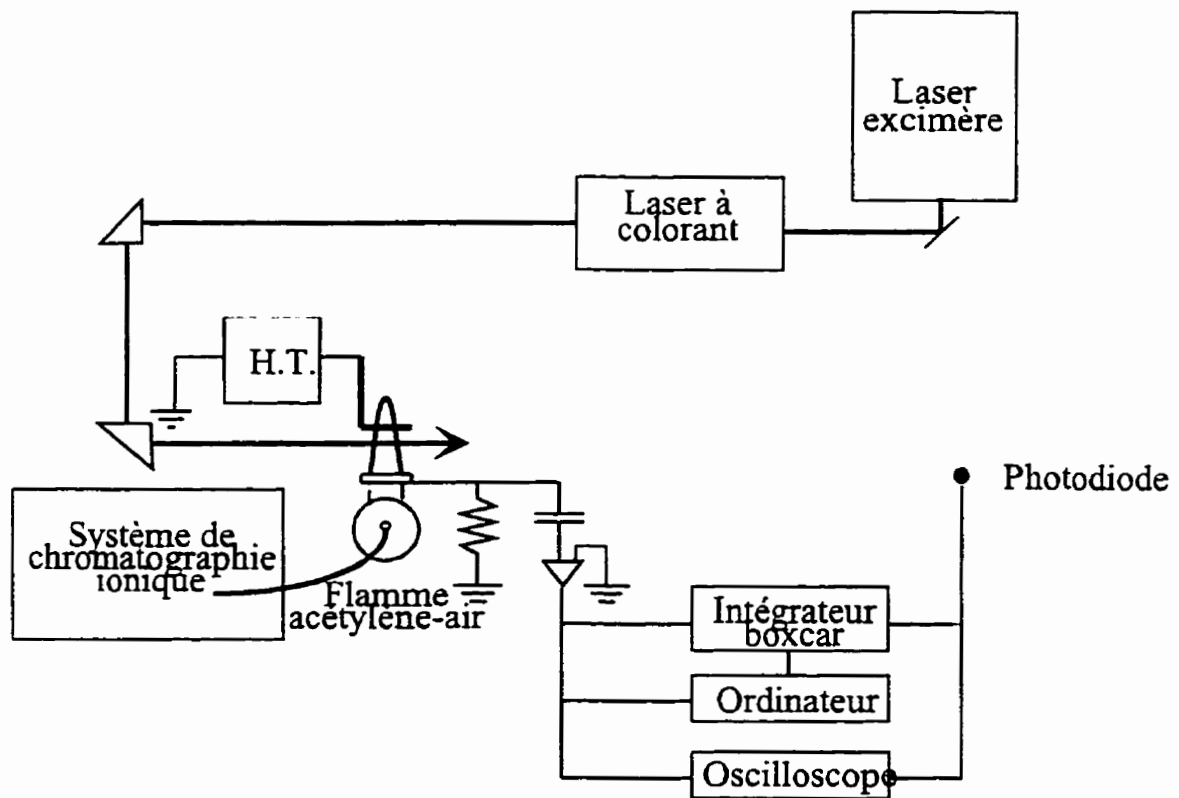


Figure 3.1: Schéma du montage expérimental du couplage de la chromatographie ionique à l'ionisation assistée par laser (*IC-LEI*).

3.2.1.1 Système chromatographique

La séparation du chrome a été faite par chromatographie ionique sur un système AI-450 de la compagnie Dionex (Sunnyvale). Ce système est essentiellement composé d'une série de tubulures (tubes Thermoflare^{md}) qui transportent les liquides sous pression à travers les colonnes. Pour réaliser la spéciation du chrome, nous avons utilisé une colonne de garde CG5 (4 X 50 mm) et une colonne analytique CS5 (4 X 250 mm), tel que proposé par Dionex [95]. La colonne de garde est composée des mêmes matériaux que la colonne analytique. Outre la longueur, ces colonnes se distinguent par la taille des particules de matière inerte qui les composent. Les particules composant la précolonne sont plus grosses, ce qui a pour effet d'offrir moins de résistance au passage de l'éluant. De plus, étant donné sa taille réduite et la taille des particules, la précolonne contient une moins grande quantité de phase stationnaire et est donc moins dispendieuse. Les réactions indésirables (oxydation, dégradation) causées par certaines molécules se feront dans cette précolonne, protégeant ainsi la colonne analytique qui est beaucoup plus onéreuse.

La colonne utilisée pour réaliser ce projet peut faire à la fois des échanges cationiques et anioniques. La séparation du chrome est basée, dans ce cas-ci, sur des échanges anioniques. Avant d'être introduit dans la colonne par l'intermédiaire d'une boucle d'injection de 100 μL , on forme le complexe entre le Cr(III) et l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique (PDCA). Le PDCA est un ligand doublement chargé à un pH supérieur à 4,51 [96].

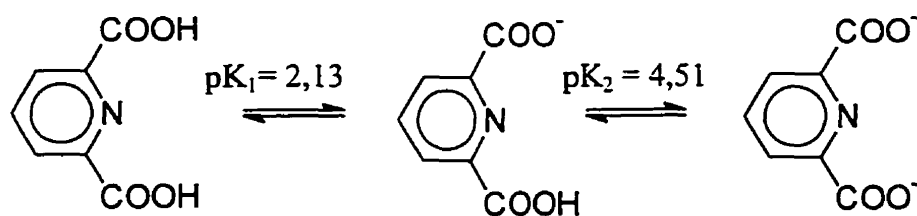


Figure 3.2 : Espèces chimiques de l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique et leurs pKa.

Le premier équilibre possède un pKa de 2,13, alors que le second a un pKa de 4,51 à 25°C et à 0,5 de force ionique. Le PDCA forme des complexes anioniques avec les métaux. À pH inférieur à 6, deux molécules de PDCA complexeront une molécule de Cr(III) pour former un complexe monovalent chargé négativement, $[\text{Cr(III)(PDCA)}_2]^-$. Cette formation de complexe se fait lors de la préparation des échantillons et est préférable à la cinétique très lente des échanges de ligands avec la colonne pour le Cr(III). Le contrôle du pH lors de la formation du complexe est très important (figure 3.3 [95]). Premièrement, à pH supérieur à 6, il y a inhibition de la formation de complexe Cr(III)-PDCA, alors qu'on observe à pH inférieur à 6 la conversion marquée des ions chromate en ions dichromate.

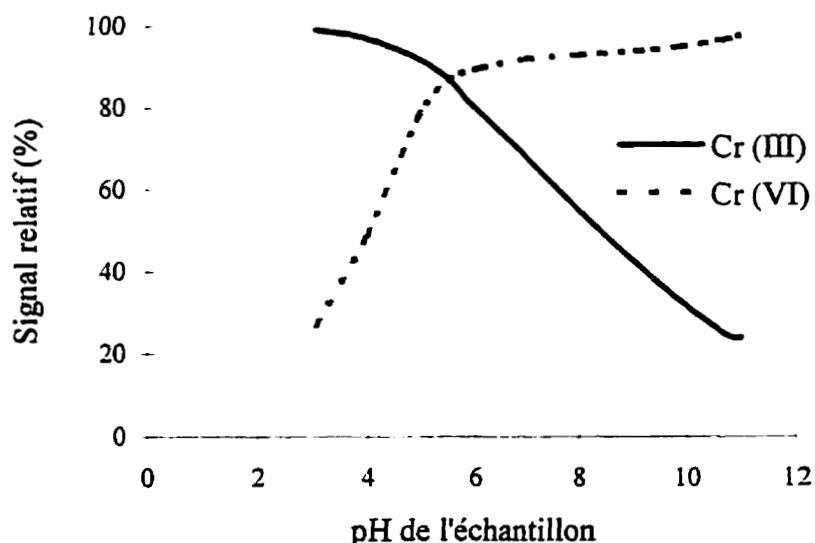
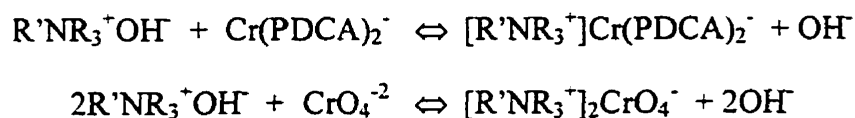


Figure 3.3 : Effet du pH sur l'efficacité de complexation du Cr(III) par le PDCA.

La préservation des états d'oxydation est le plus gros défi que pose la spéciation du chrome. La forme prédominante du Cr(VI) en solution acide est HCrO_4^- , un oxydant fort. Il est réduit en Cr(III) en présence de matière organique, d'oxyde d'azote et de soufre. Inversement, le Cr(III) en solution légèrement alcaline sera oxydé en Cr(VI) en présence d'oxydant tel que le fer (III), le manganèse oxydé ou l'oxygène dissous. Le Cr(III) précipite

sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à pH situé 4 et 12. Le Cr(VI) demeure en solution, peu importe le pH du milieu et, à pH supérieur ou égal à 6,5, il existe principalement sous la forme CrO_4^{2-} , qui est moins réactive que l'anion HCrO_4^- [97, 98] (figure 3.4 [62]).

Les ions chromate ne forment pas de complexe avec le PDCA. La spéciation du chrome peut donc être obtenue par les espèces $[\text{Cr}(\text{III})(\text{PDCA})_2]^-$ et du CrO_4^{2-} par échange anionique. La colonne de séparation CS5 contient une résine avec des sites positifs permettant l'adsorption des anions ou des complexes anioniques. Pour les échanges anioniques, cette résine fait appel à des groupements amines quaternaires. L'échange d'anions $\text{Cr}(\text{PDCA})_2^-$ et CrO_4^{2-} avec l'hydroxyle du résidu est caractérisé par les équations suivantes [79] :



Plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il est retenu, et l'ion chromate, en raison de sa plus grande densité de charge, est plus fortement retenu que le complexe anionique Cr(III)-PDCA. De plus, l'encombrement stérique du complexe aura aussi pour effet de diminuer le temps d'élution, car les sites anioniques de la colonne lui sont moins accessibles. D'après les équations mentionnées ci-haut, la concentration en OH^- influence également la rétention. Plus le pH augmente, plus la rétention des anions dans la colonne est favorisée et plus le temps d'élution augmente. Étant donné que la rétention de l'ion CrO_4^{2-} dépend du carré de la concentration en OH^- , cette espèce subit davantage de variations en terme d'élution pour une même variation de pH que le complexe Cr(III)-PDCA.

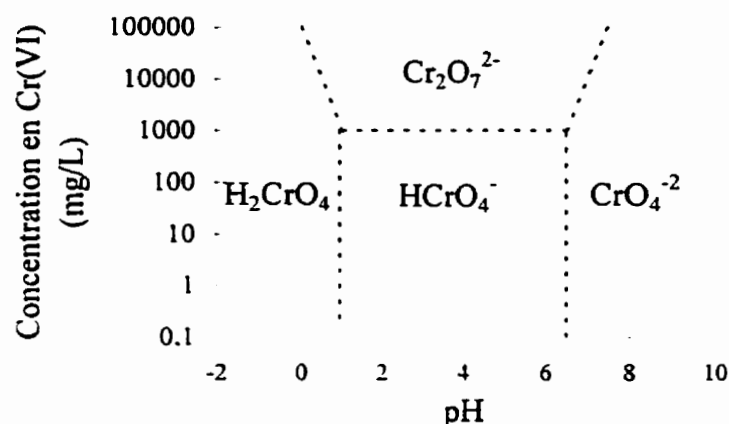


Figure 3.4 : Distribution du chrome hexavalent selon sa concentration et le pH du milieu.

3.2.1.2 Ionisation assistée par laser

L'ionisation assistée par laser a déjà fait l'objet d'une description détaillée au chapitre précédent. L'excitation du chrome est réalisée dans le visible à l'aide d'un seul laser à colorant émettant à 427,387 nm. La composition de la flamme, la tension appliquée à l'électrode de même que la distance entre l'électrode et la flamme et la fenêtre de l'intégrateur ont été réglés de façon à optimiser le rapport signal sur bruit (S/B).

Dans ce montage expérimental, l'éluat sortant du système chromatographique est directement introduit dans le nébuliseur du système LEI à l'aide d'un tube Thermoflare^{md}. Le débit d'aspiration de l'échantillon dans la flamme est réglé à environ 3,5 - 4 mL/min, ce qui est plus élevé que le débit d'élution du système chromatographique. De cette façon, on s'assure que tout l'éluat est introduit dans la chambre de nébulisation, et que la qualité de l'aérosol produit n'est pas affectée par une surpression au niveau du nébuliseur.

3.2.2 Préparation des solutions

3.2.2.1 Éluant

L'éluant-mère est composé de 20 mM de phosphate d'ammonium dibasique ((NH₄)₂HPO₄, Réactif ACS, MAT), 20 mM d'acide 2,6-pyridinedicarboxylique (PDCA, 99 %, Aldrich), 100 mM d'iodure d'ammonium (NH₄I, Réactif ACS, MAT) et 500 mM d'acétate d'ammonium (NH₄C₂H₃O₂, SigmaUltra minimum 98 %, Sigma). Le pH de cette solution est ajusté à 6,8 avec de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH, 28,0-30,0 %, J. T. Baker). L'eau utilisée dans les solutions est de l'eau Nanopure® (18 MΩ/cm) filtrée sur un système Millipore Barnstead NANOpureII. L'éluant servant à l'élution chromatographique correspond à une dilution aqueuse 1:10 de l'éluant-mère.

3.2.2.2 Échantillons

Les échantillons analysés dans cette expérience ont été préparés à partir de solutions étalons primaires. Les solutions de Cr(III) étaient faites à partir d'un étalon d'absorption atomique de 1000 µg/L (Cr(III) (2-5 % HCl), SCP Science). En fait, toutes les solutions d'étalonnage ont été préparées à partir d'étalon d'absorption atomique de 1000 µg/L (Na, Ca, K (2-5 % HNO₃), SCP Science), à l'exception de l'étalon de Cr(VI) 1000 µg/L, qui lui a été préparé en laboratoire par la dilution de dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇, étalon primaire, pureté 100,01 % Anachemia) en milieu aqueux acidifié à 3% avec de l'acide nitrique (HNO₃ 69-71%, haute pureté, BDH). L'eau utilisée dans les solutions était de l'eau nanopure® (18 MΩ/cm) filtrée sur un système Millipore Barnstead NANOpureII.

La préparation des échantillons consistait à mélanger 10 mL d'éluant-mère (solution tamponnée à pH 6,8) à 10 mL d'étalon-mère (pH 1,7) contenant 10 ng/mL de Cr(III) et 10 ng/mL de Cr(VI). Cette solution, à un pH d'environ 6,3, était amenée à ébullition pendant une minute. De retour à la température de la pièce, cette solution était complétée à un volume de 100 mL avec de l'eau Nanopure en prenant soin d'ajuster le pH de cette solution

à 6,8 avec de l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH , 28,0-30,0 %, J. T. Baker). Les solutions étalons ont été préparées par dilutions successives avec de l'éluant 10 % à partir de cet étalon-mère.

3.2.3 Protocole opératoire

Avant d'être introduit dans la colonne, l'éluant était filtré (45 μm , Millipore) puis dégazé pendant toute la durée de l'expérimentation par un barbotage d'hélium. Toute substance introduite dans la boucle d'injection était également filtrée (45 μm Millipore et porte-filtre pour seringue, Fisher Scientific). Après chaque échantillon introduit en tête de colonne, la boucle d'injection était rincée avec environ 5 mL d'eau Nanopure.

L'enregistrement des chromatogrammes (signal *LEI* en fonction du temps) a été réalisé en utilisant le même logiciel d'acquisition de données que celui utilisé pour l'ionisation assistée par laser dans la flamme, soit Labview®. Il en est de même pour les données, qui ont été traitées à l'aide des mêmes logiciels énumérés dans le chapitre deux, soit Microcal™ Origin™, SpectraCalc© et Microsoft Excel.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Composition de l'éluant

La composition de l'éluant utilisé pour effectuer la spéciation du chrome par chromatographie ionique couplée à l'ionisation assistée par laser était inspirée de la méthode TN24 proposé par Dionex, tel que retrouvé au tableau 3.1. Ce protocole a été développé spécifiquement pour la détection par spectrométrie UV-visible. Par conséquent,

on retrouve dans l'éluant des éléments facilement ionisables, entre autres plus de 400 mg/L de sodium (Na).

Tableau 3.1 : Comparaison de la composition de l'éluant proposée par Dionex et celle utilisée dans ce travail.

Concentration (mM)	Éluant proposé par Dionex TN 24	Éluant utilisé dans ce travail
2	PDCA	PDCA
2	Na ₂ HPO ₄	(NH ₄) ₂ HPO ₄
10	NaI	NH ₄ I
50	CH ₃ CO ₂ NH ₄	CH ₃ CO ₂ NH ₄
2,8	LiOH	NH ₄ OH

Tel que mentionné auparavant, les éléments facilement ionisables affectent le signal en ionisation assistée par laser. Dans ce cas-ci, l'éluant proposé par Dionex présentait un signal de fond très intense pour l'excitation multiphoton dans le visible à 427,387 nm. En fait, même une concentration de 1000 ng/mL de chrome dans l'éluant était difficilement détectable. On présume que cette interférence serait encore plus sévère dans l'UV, où on a observé une photoionisation importante d'éléments comme le sodium et le lithium (section 2.2.6.2). Il était donc essentiel de remplacer les sels de sodium par des sels non-alcalins, c'est-à-dire par des sels d'un élément qui ne s'ionise pas aussi facilement (en l'occurrence l'ammonium).

La contribution de chacun des composés constituant l'éluant modifié au signal de fond a été étudiée et on a trouvé que la principale contribution provenait de l'iode (NH₄I) ainsi que du PDCA. Des essais ont été faits dans le but de séparer le Cr(III) et le Cr(VI) en éliminant le NH₄I ou le PDCA de l'éluant modifié. Cette étude a démontré que ces composants sont essentiels à l'obtention d'une bonne séparation, puisqu'ils jouent tous deux le rôle de contre-ion, en ayant plus d'affinité avec la colonne que le complexe [Cr(III)PDCA]⁻ et le CrO₄²⁻. Les autres composants de l'éluant servent, quant à eux, à tamponner la solution.

Bien que l'éluant composé des sels d'ammonium génère un signal *LEI* à la longueur d'onde utilisé pour la détermination du chrome (427,387 nm), il ne gêne pas la détermination du chrome. En fait, on peut voir au tableau suivant que la limite de détection obtenue pour le chrome est identique, peu importe le solvant, eau ou éluant.

Tableau 3.2 : Influence du solvant sur le signal *LEI* à 427,387 nm.

Solvant	sensibilité ($\times 10^4$ ng/mL) ⁻¹	écart-type sur signal de fond, n = 100	écart-type sur une solution de Cr, 500 ng/mL, n = 100	Limite de détection (ng/mL)
eau	75	0,001	0,03	0,5
éluant	87	0,001	0,02	0,5

n : nombre de valeurs à partir duquel l'écart-type a été calculé.

3.3.2 Le débit d'éluion

Le débit d'éluion a été optimisé afin d'obtenir une bonne séparation chromatographique. Le débit a été étudié sur un domaine s'étendant de 1 à 2 mL/min. Lorsque le débit était à 1 mL/min, la pression dans la colonne était faible (4 800-5 500 kPa) et l'éluion des différentes formes de chrome était extrêmement lente. À l'opposé, lorsque le débit était à 2 mL/min (10 300-11 000 kPa), l'éluion était plus rapide et la séparation demeurait excellente, mais la pression dans la colonne devenait plus importante, ce qui pourrait être néfaste pour cette dernière. On a donc fait un compromis en ajustant le débit à 1,5 mL/min et, dans ces conditions, la séparation Cr(III)/Cr(VI) était adéquate, le temps d'éluion était raisonnable avec une pression dans la colonne de 7000-7600 kPa.

3.3.3 Préparation des échantillons

Pour la préparation échantillons de chrome, Dionex propose d'ajuster le pH des échantillons à 6,8 avant d'effectuer la complexation Cr(III)-PDCA [95]. Pourtant, on sait que Cr(III) précipite sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à pH situé entre 4 et 12. En effet, lorsque la solution de 10 mg/L de Cr(III) a été amenée à un pH de 6,8, nous avons observé la formation d'un précipité. Ainsi, si le pH est ajusté avant complexation, la concentration de Cr(III) en solution diminue. La quantité de chrome trivalent qui précipite n'étant pas complexée avec le PDCA, elle n'est donc pas séparée par chromatographie ionique, mais plutôt retenue par le filtre lors de l'introduction de l'échantillon dans la boucle d'injection. Dans ce cas, c'est-à-dire lorsque le pH de l'échantillon était ajusté avant complexation, le pic de Cr(III) était beaucoup plus petit que celui du Cr(VI) (figure 3.5).

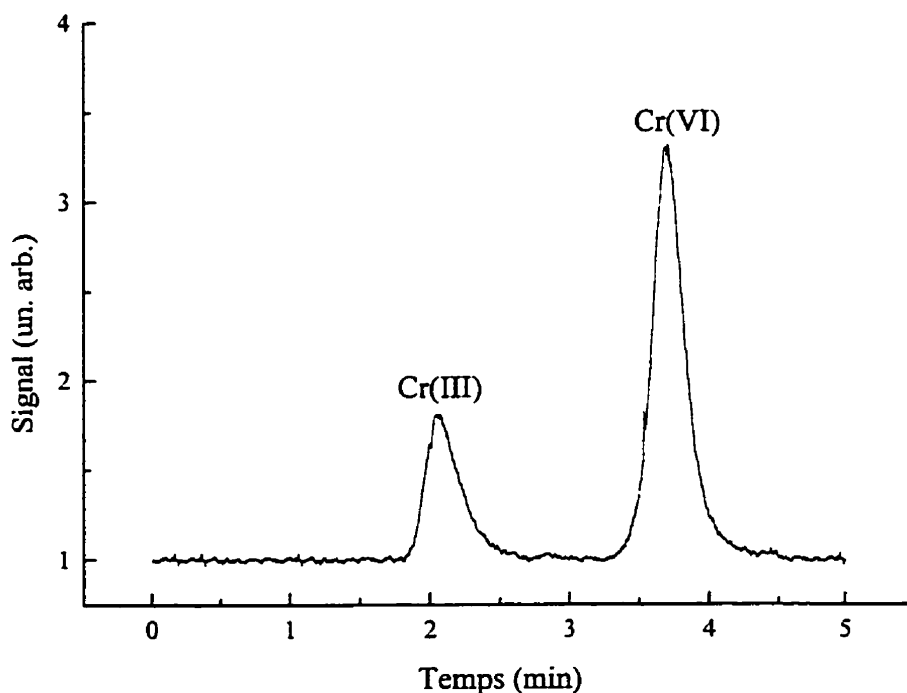


Figure 3.5 : Effet de l'ajustement du pH avant la formation du complexe Cr(III)-PDCA pour 100 ng de Cr(III) et 100 ng de Cr(VI) par IC-LEI.

D'autre part, lors du mélange initial de 10 mL d'une solution de 10 mg/L de Cr(III) à 10 mL d'éluant de réserve (pH 6,8), la précipitation de Cr(OH)_3 n'a pas été observée, même si la solution était à un pH d'environ 6,3. La complexation a donc été réalisée dans ces conditions, et le pH de la solution finale a été ajusté après la formation du complexe. Les pics chromatographiques obtenus pour une solution équimolaire de Cr(III) et Cr(VI) sont d'aires pratiquement égales, lorsque le pH de l'échantillon est ajusté après complexation (figure 3.6). De plus, les ions chromates ne semblent pas être influencés par cette modification de l'ajustement du pH, puisque le pic de Cr(VI) est équivalent dans les deux cas.

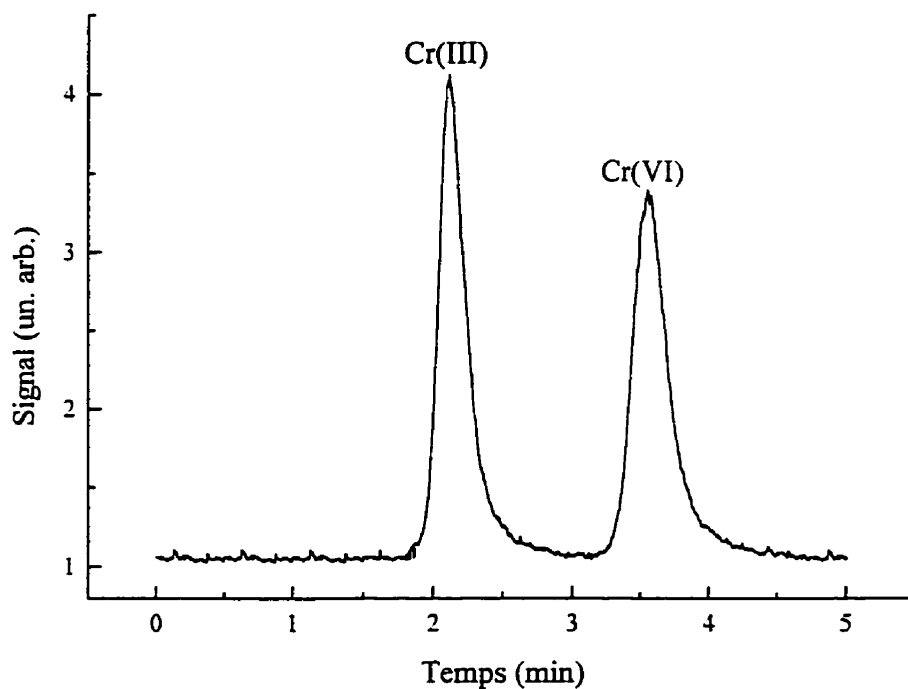


Figure 3.6 : Effet de l'ajustement du pH après la formation du complexe Cr(III)-PDCA pour 100 ng de Cr(III) et 100 ng de Cr(VI) par IC-LEI.

Le rapport idéal de l'aire des pics chromatographiques pour une solution équimolaire de Cr(III) et Cr(VI) devrait être de 1 : 1. Le tableau 3.3 montre les rapports de sensibilité Cr(III) :Cr(VI) en fonction de l'ajustement du pH. Lorsque le pH est ajusté après la

complexation, le rapport de sensibilité Cr(III) : Cr(VI) est plus près de 1 :1 que lorsque l'ajustement du pH est fait avant complexation. La préparation des échantillons a donc été faite en apportant cette modification à la méthode TN24 de Dionex.

Tableau 3.3 : Effet de l'ajustement du pH lors de la préparation des échantillons sur la sensibilité des pics de Cr(III) et de Cr(VI) en IC-LEI.

Ajustement du pH de l'échantillon	Rapport de sensibilité Cr(III) : Cr(VI)
Avant complexation	1 : 2,7
Après complexation	1 : 0,95

3.3.4 Performances analytiques du couplage IC-LEI

3.3.4.1 Chromatogrammes

Un chromatogramme typique d'un échantillon synthétique mixte Cr(III)/ Cr(VI) est présenté à la figure 3.7. On y voit que le complexe $[\text{Cr(III)-PDCA}]^-$ a moins d'affinité pour la colonne que CrO_4^{2-} et est donc moins fortement retenu par la phase stationnaire. Ainsi, le premier pic (2,1 minute) correspond au Cr(III) tandis que le second (3,6 minute) est celui du Cr(VI).

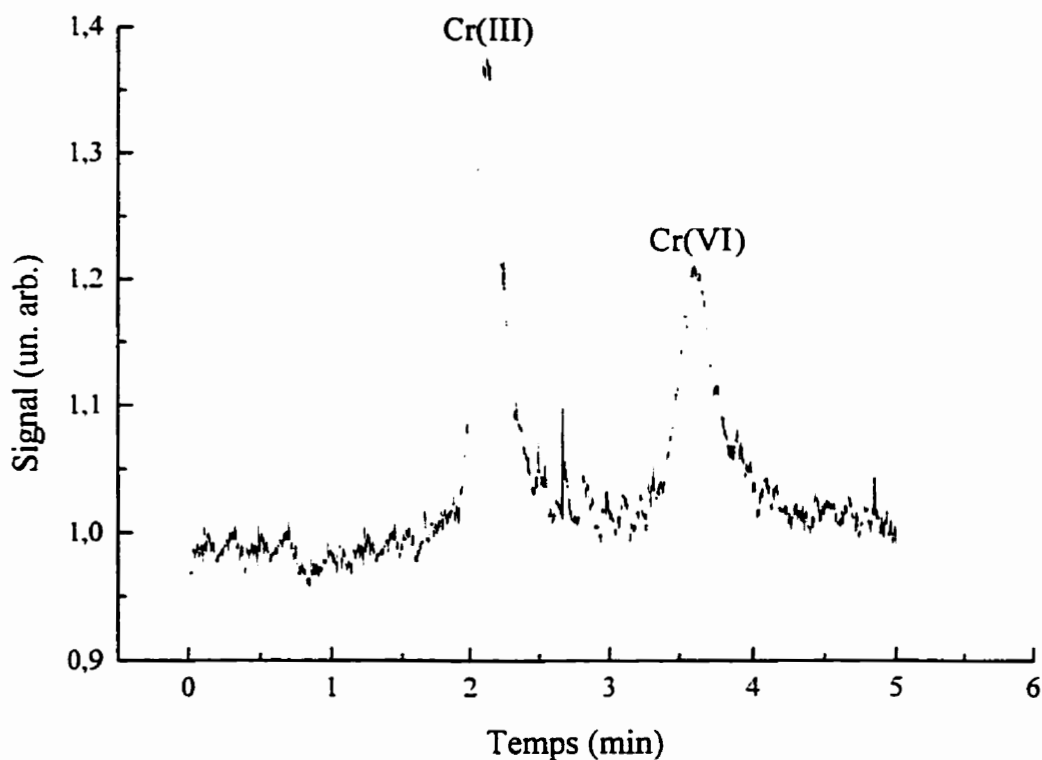


Figure 3.7 : Chromatogramme de 12,5 ng de Cr(III) et de 12,5 ng de Cr(VI).

Des courbes d'étalonnage ont été établies pour le Cr(III) et le Cr(VI) à des concentrations de 1 à 1000 ng/mL (figures 3.8 et 3.9). Les aires des pics des chromatogrammes ont été intégrées après soustraction de la ligne de base, puis exprimées en unités de concentration. Les courbes d'étalonnage de ces espèces montrent un domaine de linéarité s'étendant au-delà de 1 000 ng/mL avec un excellent coefficient de corrélation ($> 0,99$).

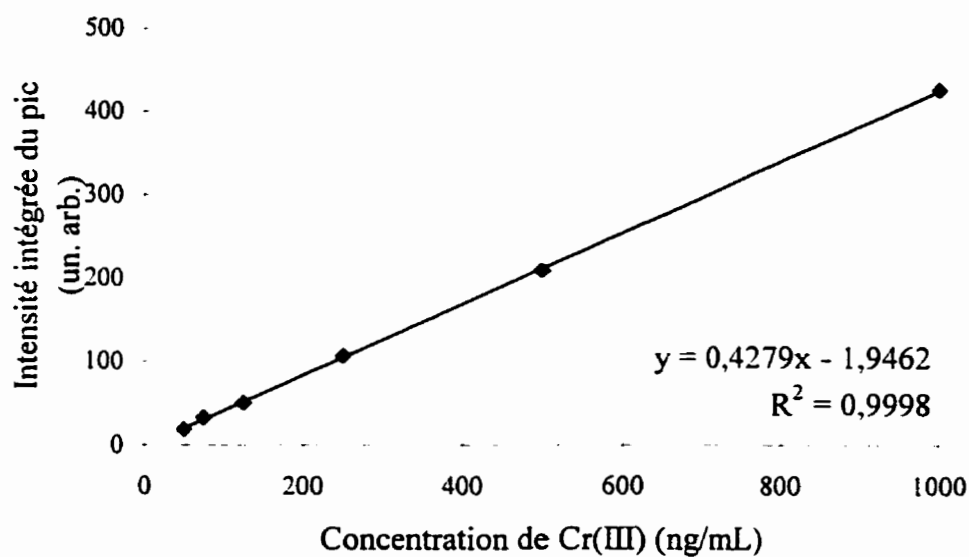


Figure 3.8 : Courbe d'étalonnage pour le Cr(III) par IC-LEI.

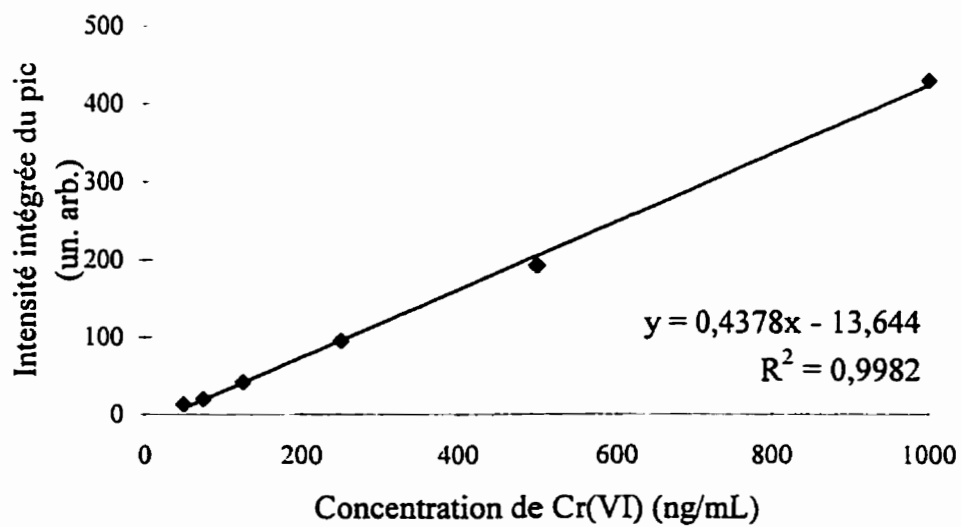


Figure 3.9 : Courbe d'étalonnage pour le Cr(VI) par IC-LEI.

Le tableau suivant présente les performances analytiques obtenues lors de la spéciation du chrome à l'aide du couplage de la chromatographie ionique et de l'ionisation assistée par laser. Les limites de détection sont très rapprochées, soit 5 ng/mL pour le Cr(III) et 4 ng/mL pour le Cr(VI), ce qui correspond respectivement à des limites de détection absolues de 500 et 400 pg. Les limites de détection obtenues par spectrométrie UV-visible et rapportées dans la note technique de Dionex sont de 25 ng et 2,5 pg respectivement pour le Cr(III) et le Cr(VI). Cet écart est dû aux absorptivités différentes des deux espèces en solution [95]. Le couplage *IC-LEI* permet donc d'atteindre une meilleure limite de détection pour le Cr(III), mais est moins sensible que la spectrométrie UV-visible pour le Cr(VI).

Tableau 3.4: Performances analytiques du couplage de la chromatographie ionique à l'ionisation assistée par laser pour la spéciation du chrome en solution aqueuse.

Élément	Domaine de linéarité (nm)	Limite de détection (ng/mL)	Limite de quantification (ng/mL)	Écart-type _{blanc} (n = 10)
Cr(III)	25-1000	5	7	0,6566
Cr(VI)	25-10000	4	5	0,4981

n : nombre de valeurs à partir duquel l'écart-type a été calculé.

Le principal facteur limitant semble être les fluctuations du signal de fond dues à l'instabilité de la flamme. En effet, à faible concentration, le signal est dominé par les charges provenant de la flamme et de l'éluant. Il faudra donc, afin d'atteindre de plus basses limites de détection, atténuer la contribution du signal de fond, soit en filtrant le signal au niveau électronique, soit en modifiant la géométrie de la flamme afin de réduire son volume sans pour autant trop affecter sa capacité d'atomisation.

Un autre moyen d'augmenter la puissance de détection de la technique serait d'augmenter le taux de répétition du laser (les performances analytiques du tableau 3.4 ont été obtenues pour un taux de répétition de 10 Hz). En effet, en augmentant le taux de répétition de l'excimère, on augmente le nombre de points recueillis pendant l'élution des analytes, et le rapport signal/bruit (S/B), si les fluctuations affligeant le signal sont de nature aléatoire, devrait s'améliorer selon la racine carrée du nombre de points ($n^{1/2}$). Toutefois, nous n'avons pas observé une amélioration du rapport S/B en passant d'un taux de répétition de 10 à 50 Hz. Cela s'explique par le fait que lorsqu'on augmente le taux de répétition de l'excimère, la température de la solution de colorant change, ce qui entraîne un changement de l'indice de réfraction de la solution. L'alignement optique du laser est donc modifié et l'énergie des impulsions lasers diminue. Il est donc nécessaire de réaligner le laser à colorant à chaque changement du taux de répétition. Cette constatation n'a pu être mise à profit, puisque nous ne disposions plus du système chromatographique lorsque nous avons trouvé la réponse à cette énigme.

3.3.5 Interférents dans les échantillons réels

Les performances analytiques du couplage de la chromatographie ionique à l'ionisation assistée par laser ont été déterminées pour des solutions idéales, c'est-à-dire pour des solutions préparés en laboratoire avec des réactifs de haute pureté. La réalité en est toute autre. Les échantillons d'eau de pluie ou encore les eaux de lixiviation des sols peuvent contenir des éléments facilement ionisables, tels que le sodium (Na), le calcium (Ca) et le potassium (K). Comme il en a été discuté à la section 2.2.6, ces éléments pourraient interférer sur la détection du chrome par ionisation assistée par laser. Afin de déterminer si ces trois éléments gênent la quantification des espèces du chrome, des solutions de 50 mg/L de chacun de ces éléments ont été étudiées (figure 3.10).

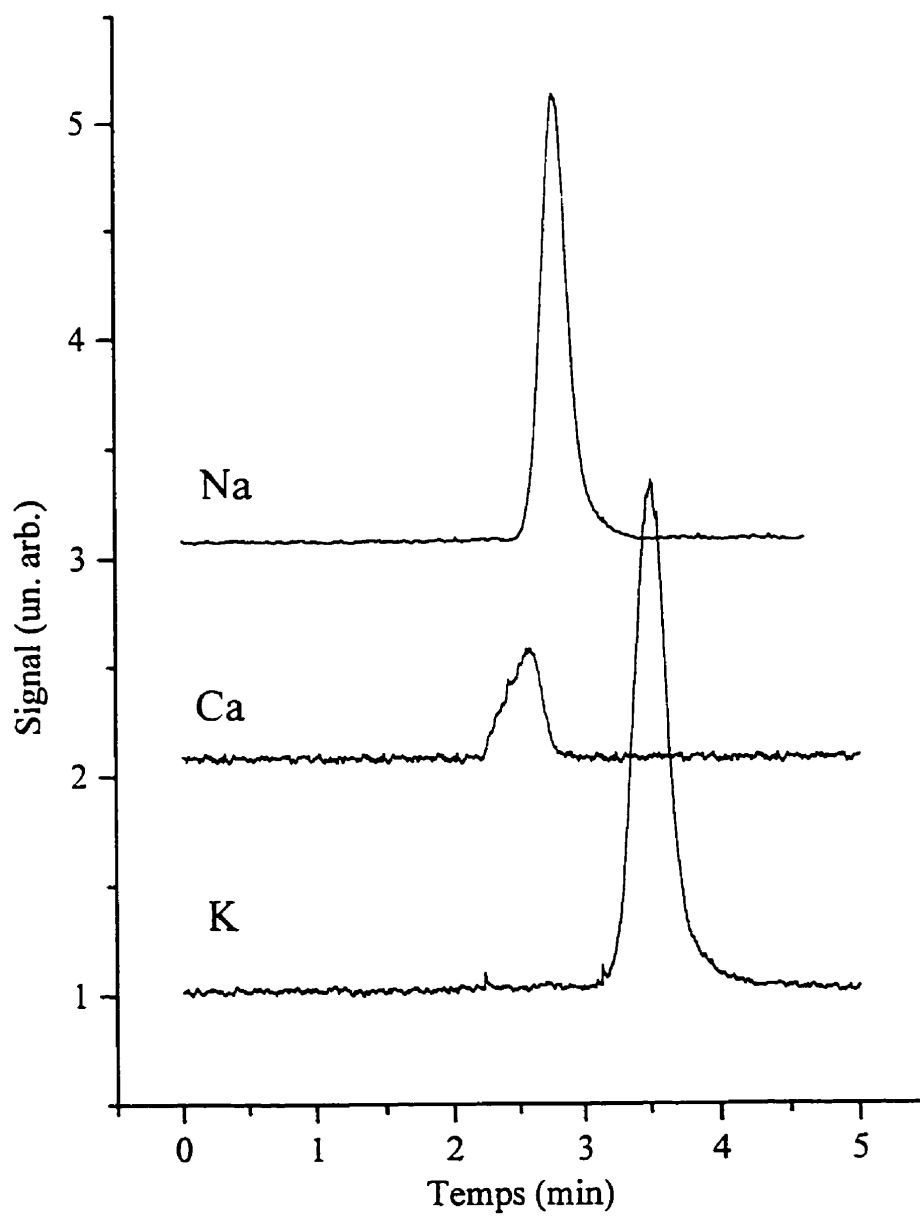


Figure 3.10 : Chromatogrammes de 5 µg de Na, 5 µg de Ca et 5 µg de K, avec détection par ionisation assistée par laser.

La figure 3.11, représente la superposition des chromatogrammes du Na, Ca, K et de Cr(III) et Cr(VI). On y voit distinctement le chevauchement partiel des pics du Ca et du Cr(III), ainsi que l'interférence presque totale de K sur le pic de Cr(VI). Le sodium quant à lui sort exactement entre les deux pics de chrome. Le calcium et le potassium semblent donc être des interférents potentiels quant à la détermination du chrome trivalent et du chrome hexavalent par *IC-LEI*. Toutefois, la concentration des interférents que nous avons utilisée est beaucoup plus élevée que celle retrouvée habituellement dans les échantillons environnementaux. Afin d'évaluer la sévérité de l'interférence du calcium et du potassium, il faudrait injecter des solutions de concentrations comparables à celles retrouvées dans les échantillons aqueux environnementaux. Également, la variation de la concentration des contre-ions Γ et PDCA^{2-} pourrait permettre d'obtenir une meilleure séparation des interférents et des analytes. Cependant, cette partie du travail n'a pu être réalisée puisque le système chromatographique n'était à notre disposition que pour un temps limité.

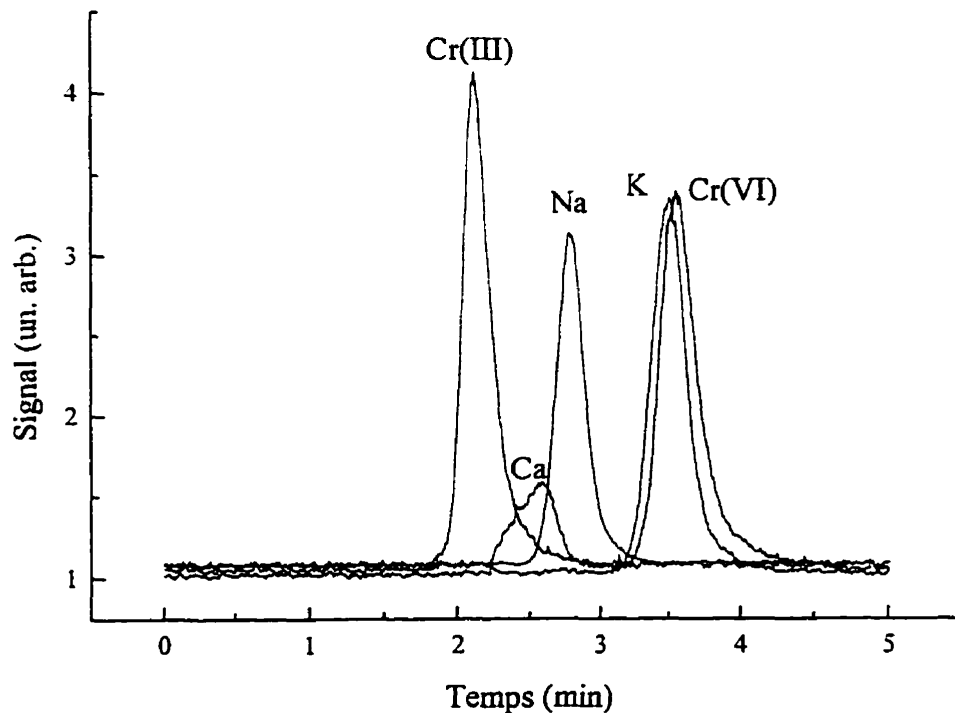


Figure 3.11 : Superposition des chromatogramme de 5 μg de Na, 5 μg de Ca, 5 μg de K, 100 ng de Cr(III) et 100 ng de Cr(VI).

CHAPITRE IV

COUPLAGE DE LA FOURNAISE AU GRAPHITE ET DE L'IONISATION ASSISTÉE PAR LASER

En ionisation assistée par laser, la flamme est essentielle à l'ionisation collisionnelle des atomes d'analyte. Cependant, elle est une source d'atomisation relativement peu efficace, surtout dans le cas d'éléments réfractaires comme le chrome, le tungstène, le strontium, etc. Le couplage de l'ionisation assistée par laser (*LEI*) à une source d'atomisation plus efficace, telle que le four au graphite (*GF*), laisse entrevoir la possibilité d'atteindre de meilleures limites de détection et permet d'envisager l'analyse directe d'éléments à l'état de trace dans des microéchantillons liquides ou solides. En particulier, cette technique hybride permettra de déterminer la spéciation du chrome dans de très petits échantillons solides par volatilisation sélective du complexe Cr(III)-trifluoroacétylacétonate.

4.1 Fournaise au graphite

La fournaise au graphite, ou atomiseur électrothermique, est le plus répandu des atomiseurs sans flamme ni nébuliseur permettant de s'affranchir des problèmes liés à la mise en solution des échantillons. L'élément chauffant de la fournaise au graphite est constitué

d'un tube de graphite chauffé par le passage d'un courant électrique. Le cylindre de graphite pur, d'un diamètre interne de 3 à 4 mm, mesure environ 5 cm de long. Les extrémités du tube entrent en contact avec une paire d'électrodes en graphite, celles-ci étant insérées dans des contacts de métal refroidis par un courant d'eau froide. Un trou dans la paroi du tube permet l'injection manuelle ou automatisée de quelques microlitres de solution au moyen d'une micropipette. Il est également possible de déposer quelques milligrammes de solide par les ouvertures latérales du tube. De l'argon circule à l'intérieur et à l'extérieur du tube pour éviter l'oxydation de l'analyte et du tube de graphite. Afin d'éviter toute perte par projection, la température est augmentée graduellement afin de sécher, calciner et finalement atomiser l'échantillon. Cette technique permet d'atomiser totalement l'échantillon en 3 ou 4 secondes, de manière reproductible.

4.1.1 Avantages

La fournaise au graphite est fréquemment utilisée en spectrométrie d'absorption atomique. Elle se prête bien à l'atomisation de très petits échantillons et ne nécessite pas une introduction en continu d'échantillon. Contrairement au milieu réactif que constitue la flamme, l'environnement inerte de la fournaise au graphite minimise la formation d'éléments réfractaires. De plus, la température et le temps de résidence élevés ainsi que le confinement de l'échantillon dans un petit volume sont des caractéristiques propres à la fournaise au graphite, qui permettent l'atteinte de limites de détection inaccessible à la plupart des autres instruments d'analyses disponibles commercialement.

4.1.2 Couplage à diverses techniques de détection

Le couplage de l'atomisation électrothermique à la spectrométrie d'absorption atomique (*ET-AAS*) a été réalisé pour la première fois en 1956 par Boris V. L'vov. Depuis ce temps, la fournaise au graphite a également été couplée à d'autres techniques de détection. Ces

différents couplages avaient pratiquement toujours pour but l'atteinte de plus basses limites de détection par le biais de l'exploitation de la haute efficacité d'atomisation de la fournaise au graphite. Citons comme exemples le couplage avec les techniques *ICP-MS* ou *ICP-AES* (*ETV-ICP-MS*) [99], avec la spectrométrie de fluorescence atomique par laser (*GF-LEAFS*) [100] et avec l'ionisation assistée par laser (*GF-LEI*) [101, 102].

4.1.2.1 Couplage à l'ionisation assistée par laser

Les avantages de la fournaise au graphite, soit l'efficacité d'atomisation, le temps de résidence élevé, l'environnement inerte et le confinement de l'échantillon dans un petit volume, seraient très utiles en *LEI*. Cependant, il est impossible de mesurer l'ionisation assistée par laser directement dans la fournaise au graphite, en raison de la faible section efficace de collision de l'argon et de l'intense courant thermoionique émis par les parois du tube au moment du chauffage. En revanche, on peut utiliser la fournaise comme source d'atomisation et avoir recours à une mini-flamme pour assurer l'ionisation collisionnelle. Le couplage de la fournaise au graphite à l'ionisation assistée par laser (*GF-LEI*), réalisé par Winefordner et son équipe [80], consiste à transférer par un flux de gaz l'échantillon atomisé par la fournaise vers une mini-flamme dans laquelle les atomes d'analytes sont excités par irradiation laser, ionisés thermiquement puis détectés par une électrode plongée dans la flamme. Cette technique d'analyse a été utilisée récemment pour l'analyse de métaux lourds à l'état de traces dans des sédiments [103] et des aérosols atmosphériques [104], et pour l'analyse directe de microéchantillons solides [105]. Dans ce dernier cas, les auteurs ont atteint une limite de détection pour l'indium de 10^{-12} g/g dans un échantillon de 10 mg, une puissance de détection qu'aucune autre technique d'analyse ne peut encore approcher. Ces résultats laissent entrevoir, pour le couplage de la fournaise au graphite à l'ionisation assistée par laser, la détermination de métaux lourds à l'état de trace dans de très petits échantillons avec une excellente sensibilité.

4.1.2.1.1 Efficacité du couplage *GF-LEI*

La quantité de charges créées par l'ionisation d'une mole d'analyte est donnée par la constante de Faraday ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$), et l'intensité du signal obtenu, I , par *GF-LEI* peut être exprimée de la façon suivante :

$$I = (96\,485\text{ W}_a / A_a) \varepsilon_v \varepsilon_t \varepsilon_a \varepsilon_p \varepsilon_d$$

où W_a est la masse, en gramme, de l'analyte dans l'échantillon ;
 A_a est la masse atomique de l'analyte (g mol^{-1}) ;
 ε_v est l'efficacité de vaporisation ;
 ε_t est l'efficacité de transport entre la fournaise et la flamme ;
 ε_a est l'efficacité d'atomisation (ou la fraction d'atome libre, β) de l'analyte dans la flamme ;
 ε_p est l'efficacité de sonde du laser ;
 et ε_d est l'efficacité de détection.

L'équipe de Winefordner a défini plus explicitement chacun de ces termes [101]. L'efficacité de sonde du faisceau laser, ε_p , représente la fraction des atomes d'analyte soumise au faisceau laser ; elle est fonction de la fraction de la flamme couverte entièrement par le faisceau laser (qui, dans le cas d'une mini-flamme, peut être unitaire), du taux de répétition du laser et de la vitesse de la flamme (ε_p sera toujours inférieur à 1 pour les lasers pulsés). L'efficacité de vaporisation de la fournaise, ε_v , est fonction du programme de température établi pour l'analyte étudié et plus particulièrement des temps de montée. L'efficacité d'atomisation, ε_a , est fonction des conditions d'utilisation de la flamme (composition, température) ainsi que de la nature de l'analyte et de sa propension à former des espèces réfractaires ; ce paramètre peut être retrouvé dans les tables théoriques ou encore déterminé expérimentalement. L'efficacité de détection, ε_d , réunit l'efficacité de la collecte des charges par l'électrode et l'efficacité d'ionisation induite par laser dans la flamme. Il a été établi théoriquement que ce paramètre approche l'unité lorsque l'impulsion

laser sature optiquement la transition et que l'écart en énergie entre l'état excité et le seuil d'ionisation est inférieur à l'énergie thermique disponible dans la flamme ($kT \approx 0,2$ eV).

L'efficacité de transport, ϵ_t , dépend fortement du montage expérimental et doit être déterminée expérimentalement. Comme l'échantillon doit être extrait d'une source portée à des températures excédant souvent 2000°C , il est évident qu'une optimisation du dispositif de transport de l'échantillon doit être faite afin de minimiser les pertes d'analyte par condensation, qui affligent, à des degrés divers, toutes les techniques hybrides impliquant le couplage de la fournaise au graphite à des techniques de détection externes.

4.1.2.1.2 Spéciation du chrome par la complexation sélective du chrome trivalent avec le trifluoroacétylacétonate

Arpadjan et Krivan ont étudié la possibilité de déterminer la spéciation du chrome directement dans la fournaise au graphite, en formant un complexe volatil entre le Cr(III) et le trifluoroacétylacétonate et en utilisant le ^{51}Cr comme radiotraceur [37]. Cette complexation repose sur l'addition d'un mélange de trifluoroacétylacétonate, d'hydroxyde de tétraméthylammonium et d'acétate de sodium 0,5 M (1 :2 :2) à un échantillon d'eau ou d'urine - la concentration de Cr(VI) dans l'urine est un bon indicateur de l'exposition humaine aux composés de chrome hexavalent [106]. Les auteurs ont noté que le complexe était expulsé quantitativement de la fournaise au graphite à partir de 400°C , tandis que le Cr(VI) y demeurait jusqu'à 1200°C . Entre 400° et 1200° C, le Cr(III) était expulsé de la fournaise avec un taux de récupération de $96 \pm 1\%$. À une température de 400°C , celle-ci devait être maintenue pendant 300 s pour que l'expulsion du complexe soit optimale. Ils ont obtenu le même résultat avec un tube de graphite muni d'une plate-forme de L'vov ou avec un tube sans plate-forme mais recouvert de tungstène.

4.2 Matériel et méthode

4.2.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est illustré à la figure 4.1. L'échantillon est vaporisé et atomisé dans un four en graphite dont l'une des fenêtres a été remplacée par un adaptateur auquel est rattaché un tube de transfert en Téflon. Ce tube permet de transférer, à l'aide d'un flux d'argon, l'échantillon une fois vaporisé vers la flamme miniature acétylène-air, où a lieu l'ionisation assistée par laser.

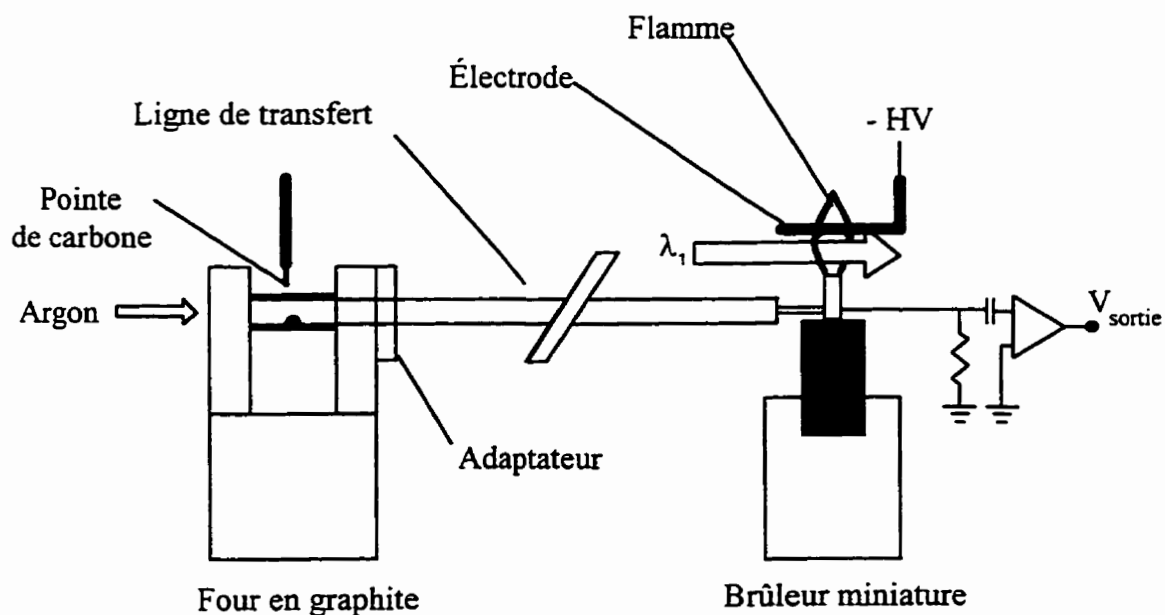


Figure 4.1 : Couplage de la fournaise au graphite à l'ionisation assistée par laser.

4.2.1.1 Fournaise au graphite

La fournaise utilisée est une HGA-500 de Perkin Elmer ayant subi quelques modifications. Entre autres, une des fenêtres a été modifiée de manière à recevoir un tube de Nylon (diamètre externe = 0,635 cm et diamètre interne = 0,476 cm) amenant le gaz porteur à la fournaise. L'autre fenêtre a aussi été modifiée pour recevoir le tube de Téflon qui assure le transport de l'échantillon vers la mini-flamme. Deux tubes de transfert ont été utilisés dans ce montage, soit un ayant les mêmes dimensions que le tube de Nylon et un autre plus grand (diamètre externe = 1,30 cm et diamètre interne = 1,00 cm). Les tubes de transfert mesurent environ 1,25 mètres de long. À l'extrémité du tube, un adaptateur conique en Téflon permet l'union avec le capillaire central du mini-brûleur. Cet adaptateur est conçu de manière à ce que l'échantillon soit acheminé le plus efficacement possible vers la mini-flamme. D'autre part, un pointeau de carbone est utilisé pour boucher le trou d'injection lors de l'atomisation. Les injections sont faites à l'aide d'un autoéchantillonneur (AS-40, Perkin Elmer).

4.2.1.2 L'ionisation assistée par laser

Le schéma du brûleur miniature utilisé dans cette étude se retrouve à la figure 4.2. Ce brûleur produit une mini-flamme cylindrique à l'intérieur de laquelle un courant d'argon est injecté au moyen d'un capillaire central. Le gaz porteur et l'échantillon vaporisé dans la fournaise au graphite sont introduits dans la flamme par ce capillaire central, fait d'acier inoxydable (diamètre externe = 3,02 mm et diamètre interne = 2,38 mm). L'acétylène et l'air sont prémélangés dans une chambre de mélange de gaz (Perkin Elmer) et émergent entre le capillaire central et un tube externe (diamètre externe = 6,35 mm et diamètre interne = 4,52 mm). Le débit des gaz est contrôlé par des débitmètres à bille calibrés pour chacun des gaz. Un champ électrique (tension de 950 V) est appliqué entre une électrode immergée dans la flamme et l'embout du tube capillaire. L'électrode est formée d'un tube d'acier inoxydable dans lequel circule de l'eau en continu de manière à assurer son

refroidissement. Les électrons produits à chaque impulsion laser sont recueillis au niveau du tube capillaire puis le courant est amplifié et enregistré.

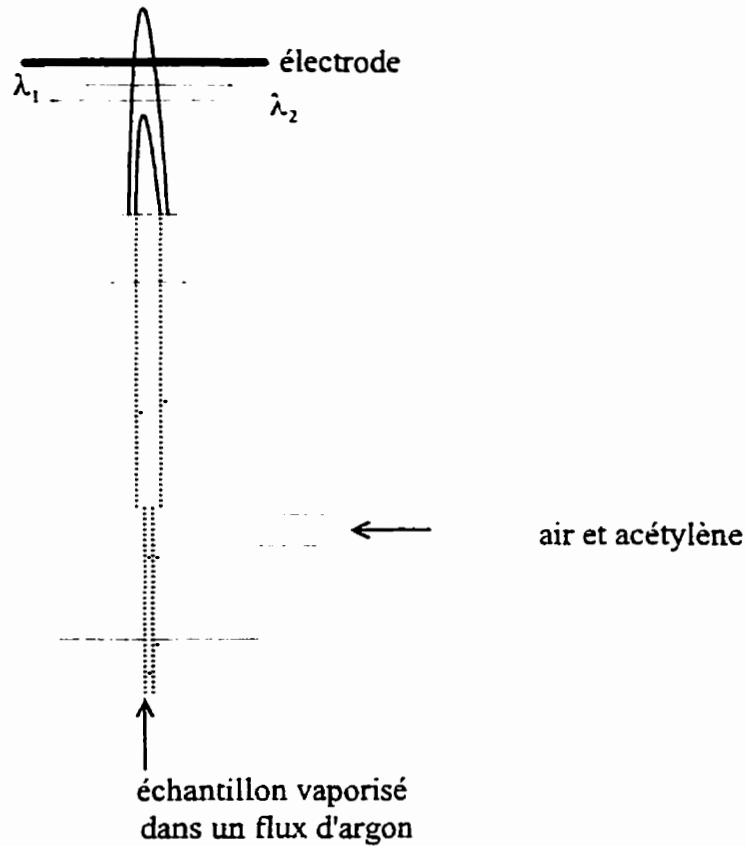


Figure 4.2 : Schéma du mini-brûleur utilisé dans le couplage de la fournaise en graphite et de l'ionisation assistée par laser.

Comparativement au brûleur laminaire utilisé en *LEI*-flamme, la mini-flamme produit par ce brûleur est beaucoup plus petite (environ de la grosseur du feu d'une allumette). Ce brûleur miniature possède de nombreux avantages comparativement au brûleur acétylène-air conventionnel [80]. Par exemple, il induit un courant de fond beaucoup plus faible. De plus, son faible volume permet de conserver l'échantillon vaporisé par le four en un nuage plus dense, et la section réduite de la flamme maximise son recouvrement par le faisceau laser.

4.2.2 Préparation des solutions

4.2.2.1 Échantillons de chrome

Les échantillons analysés ont été préparés à partir de solutions étalons primaires. Les solutions de Cr(III) étaient faites à partir d'un étalon d'absorption atomique de 1000 µg/L (Cr(III) (2-5 % HCl), SCP Science). En fait, la totalité des solutions d'étalonnage sont faites à partir d'étalons d'absorption atomique de 1000 µg/L (Na, Ca, K (2-5 % HNO₃), SCP Science), à l'exception de l'étalon de Cr(VI) 1000 µg/L, qui lui était préparé en laboratoire par la dilution du dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇, étalon primaire, pureté 100,01 % Anachemia) en milieu aqueux acidifié à 3% avec l'acide nitrique (HNO₃ 69-71 %, haute pureté, BDH). L'eau utilisée dans les solutions était de l'eau nanopure® (18 MΩ/cm) filtrée sur un système Millipore Barnstead NANOpureII.

4.2.2.2 Trifluoroacétylacétonate

Le trifluoroacétylacétonate était préparé par un mélange composé de 5 mL de 1,1,1, trifluoro-2,4-pentadione (trifluoroacétylacétonate (tfa) 98 %, CH₃COCH₂COCF₃, Aldrich), 10 mL d'une solution 0,5 M d'acétate d'ammonium (NH₄C₂H₃O₂, SigmaUltra minimum 98 %, Sigma) et 10 mL d'une solution 25% (v/v) d'hydroxyde de tétraméthylammonium, (NH₄C₂H₃O₂•5H₂O, Sigma Chemical Co., MO, USA) dans le méthanol haute pureté (CH₃OH, Anachemia). L'acétate d'ammonium a été substitué à l'acétate de sodium proposé dans les travaux d'Arpadjan et Krivan puisque, comme il a été discuté au chapitre 3, le sodium produit un signal de fond très intense en ionisation assistée par laser, ce qui peut nuire à la détection du chrome. Cette solution doit être conservée au réfrigérateur et doit reposer au moins une heure à la température de la pièce avant d'être utilisée.

4.2.3 Protocole opératoire

4.2.3.1 *GF-LEI*

Les tubes de graphite utilisés étaient des tubes avec plate-forme de L'vov. À chaque injection, le tube de Téflon était enlevé pendant l'étape de séchage pour éviter la condensation d'eau dans celui-ci, et le pointeau de carbone était retiré du trou d'injection pendant cette opération afin de faciliter l'évaporation.

L'excitation du chrome a été réalisée dans le visible à l'aide d'un seul laser à colorant émettant à 427,387 nm. La composition de la flamme, la tension appliquée à l'électrode de même que la distance entre l'électrode et la flamme et la fenêtre de l'intégrateur étaient réglés de façon à optimiser le rapport signal sur bruit (S/B). L'enregistrement du signal *LEI* se faisait avec le même logiciel d'acquisition de données que celui utilisé pour l'ionisation assistée par laser dans la flamme, soit Labview®. Il en est de même pour les données, elles étaient traitées à l'aide des mêmes logiciels énumérés dans les chapitres deux et trois, soit Microcal™ Origin™, SpectraCalc© et Microsoft Excel.

4.2.3.2 Efficacité de transport de l'échantillon.

L'efficacité de transport de l'échantillon a été étudiée en se basant sur les travaux de Schmertmann et son équipe [107]. Un système de piège a été confectionné à l'aide de deux cylindres de verre, reliés entre eux par un tube de verre traversant des bouchons de caoutchouc. La première section du piège, le tube A, recevait le capillaire interne du mini-brûleur par l'intermédiaire d'un autre tube de caoutchouc. Environ 1 g de coton non chirurgical blanchi (Lakeside Cotton Curity, Kendall) était introduit dans chaque section du piège. Par la suite, 10 injections de 20 µL de Cr(VI) 1000 mg/L étaient effectuées de la même façon qu'une simple analyse *LEI*, mais en recueillant toutefois l'échantillon dans le piège. Chacune des ouates ont été digérées séparément avec 70 mL d'acide nitrique (HNO₃

69-71 %, haute pureté, BDH) dilué par un facteur 2 (v/v), pendant 30 minutes dans un bain maintenu à 70°C. Le digestat a été filtré sur Büchner (filtre 1, Whatman) et le volume de cette solution a été complété à 100 mL avec de l'eau Nanopure. Pour sa part, le tube de transfert a été rincé avec 5 X 6 mL d'acide nitrique, puis rincé à l'eau Nanopure. Cette solution était aussi complétée à 100 mL avec de l'eau Nanopure. Finalement, les adaptateurs en Téflon ont été nettoyés avec 10 mL d'eau acidifiée à 7,3 %, alors que la tige du brûleur et l'adaptateur en acier inoxydable ont été nettoyés avec de l'eau Nanopure. Ces manipulations ont été répétées 5 fois pour les deux tubes de transfert étudiés ainsi que pour les blancs.

La détermination du chrome dans ces solutions a été faite avec un spectromètre d'absorption atomique à fournaise au graphite (*GF-AAS*) avec correction par effet Zeeman (4100 ZL, Perkin Elmer), selon le programme de température retrouvé au tableau 4.1. L'étalonnage a été fait avec des solutions de 5 à 25 ng/mL et la limite de détection est de 0,5 ng/mL. La longueur d'onde utilisée pour ces mesures était 357,9 nm.

Tableau 4.1 : Programmation de température pour la détermination du chrome dans les solutions aqueuses de l'étude de transfert sur une fournaise en graphite avec correction Zeeman.

Étapes	Température (°C)	Temps de montée (s)	Durée du plateau (s)
Séchage 1	110	1	20
Séchage 2	130	5	30
Combustion	1500	10	20
Atomisation	2300	0	5
Nettoyage	2400	1	2

4.2.3.3 Spéciation du chrome par complexation du Cr(III) avec le tfa

Tel que décrit dans l'article d'Arpadjan et Krivan, la formation du complexe Cr(III)-tfa se fait par le simple mixage d'une même quantité du mélange tfa et d'échantillon aqueux. Ces solutions sont analysées par *GF-LEI* selon le protocole décrit à la section 4.2.3.1. Une étape supplémentaire est ajoutée au programme de température proposé par les auteurs pour permettre la mise en place du pointeau de carbone et du tube de transfert avant l'expulsion du complexe Cr(III)tfa.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Optimisation des paramètres *GF-LEI*

4.3.1.1 Programmation de température

La détermination d'éléments à l'état de traces par la volatilisation d'échantillons réels dans un four en graphite passe nécessairement par l'optimisation des températures de séchage, de pyrolyse et de volatilisation des échantillons. Dans le cas d'échantillons réels, il faudrait également considérer l'utilisation de gaz mixtes et de modificateurs de matrice pour favoriser la volatilisation sélective de la matrice ou de l'analyte. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé des échantillons synthétiques à matrice simple préparés en laboratoire. Par conséquent, seules les étapes de séchage et d'atomisation ont fait l'objet d'une optimisation. On retrouve au tableau 4.2 le programme de température résultant de cette optimisation.

Tableau 4.2 : Programme de température pour la détermination du chrome par GF-LEI.

Étapes	Température (°C)	Temps de montée (s)	Durée du plateau (s)
Séchage	250	20	40
Mise en place du tube de transfert et du pointeau de carbone	30	1	30
Atomisation	2400	0	10
Nettoyage	2600	1	2

On voit à la figure 4.3, qu'au delà de 2400 °C, le signal *LEI* pour le chrome n'augmente pas, tout simplement parce qu'à cette température tout le chrome a été atomisé. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer l'atomisation à plus haute température, puisque cela aurait pour effet de diminuer la durée de vie du tube de graphite sans pour autant améliorer le signal analytique.

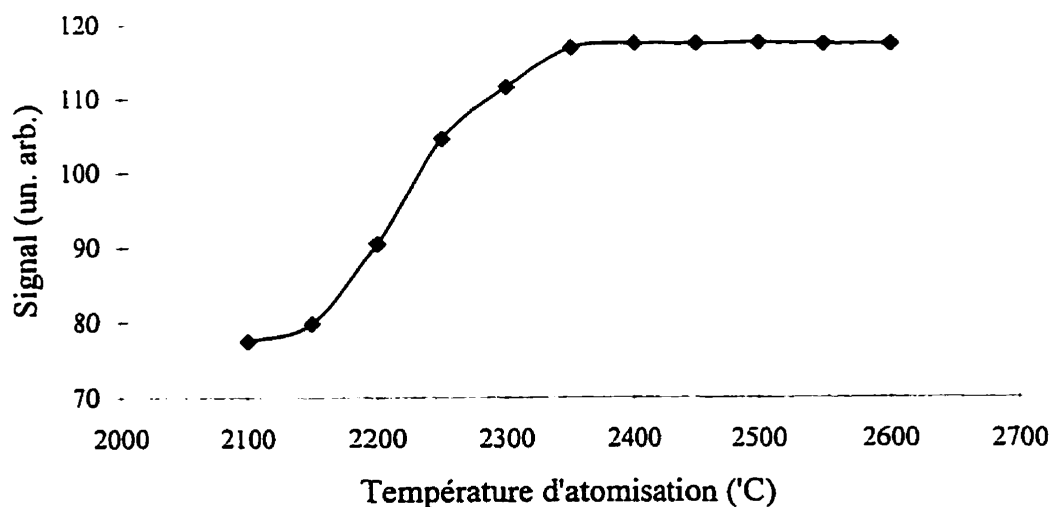


Figure 4.3 : Optimisation de la température d'atomisation pour le chrome par GF-LEI.

4.3.1.2 Débit du gaz porteur

Le débit du gaz porteur doit aussi être optimisé de manière à obtenir le meilleur signal analytique. Le profil du débit de gaz porteur a été étudié sur un domaine s'étendant de 57 à 502 mL/min (figure 4.4). On constate que le signal le plus intense a été obtenu pour un débit de 281 mL/min, et nous avons utilisé ce débit pour la suite des mesures.

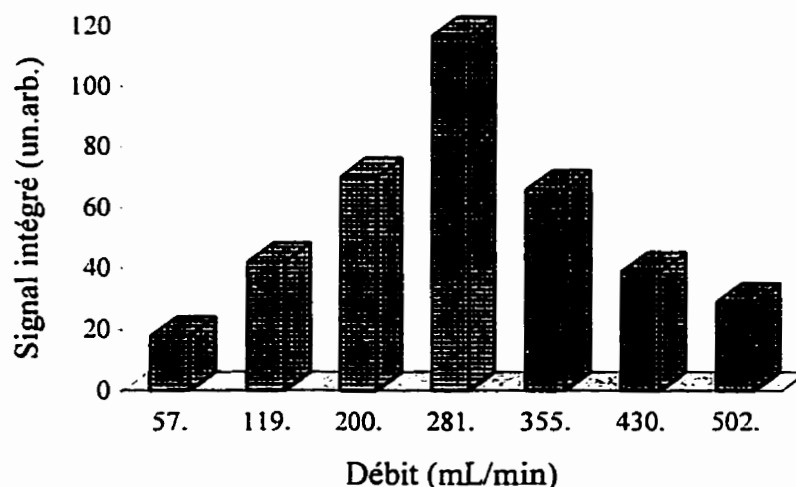


Figure 4.4 : Influence du débit de gaz porteur sur le signal *LEI* du chrome, entre 57 et 502 mL/min.

4.3.1.3 Répétabilité des injections

Puisque que les injections étaient effectuées par un autoéchantillonneur, la répétabilité des injections est très satisfaisante. On peut voir à la figure 4.5 des injections de 50 ng de chrome pour lesquelles on a calculé un écart quadratique moyen de 5,5 %. Cette répétabilité avait aussi été observée pour des injections successives et manuelles de 200 pg de thallium [108].

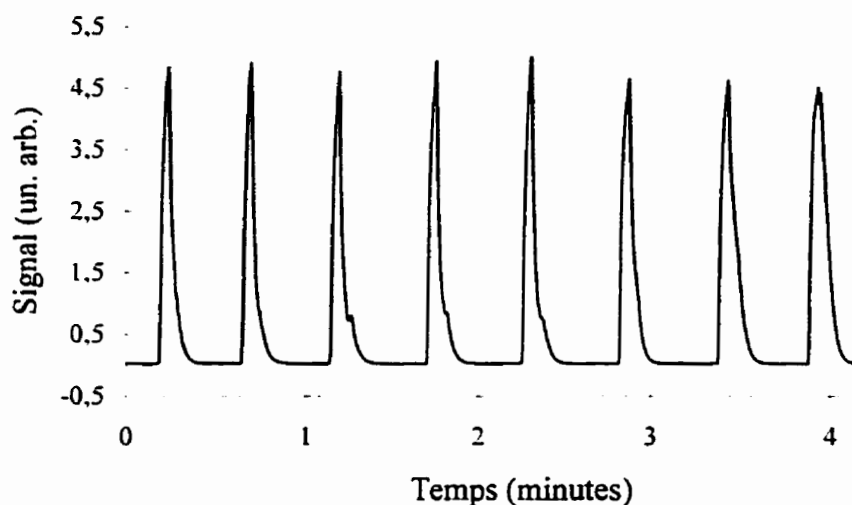


Figure 4.5 : Injections de 50 ng de Cr(VI) (injections automatisées).

4.3.2 Efficacité de transport de l'échantillon

L'efficacité de transport de l'échantillon, tel qu'indiqué au début de ce chapitre, doit être déterminée expérimentalement. Lors de mesures exploratoires, une équipe de recherche avait évalué le taux de transfert d'échantillons de césium de la fournaise jusqu'à la mini-flamme à 30-40 % [109]. La presque totalité des pertes d'analyte se produisait par condensation de l'aérosol sur les parois des premiers centimètres du tube de transfert. Riter et coll. ont, quant à eux, rapporté que l'efficacité de transport pour le couplage *GF-LEI* était de 17 % pour le magnésium [102]. Ils indiquent que 8 % de la masse d'analyte adhère sur la paroi interne du tube de transfert alors que 24 % diffuse à travers le tube de graphite. Les autres pertes, qui représentent environ 50 % de l'analyte, n'ont pas été expliquées. Une autre étude, effectuée par Schmertmann [107] et son équipe, indique, pour un débit de gaz porteur de 500 mL/min, que l'efficacité de transport dans le couplage *GF-ICP-AES* est de 30 % à 70 % pour la plupart des éléments. Toutefois, ils ont déterminé une efficacité de transport de seulement 4,2 % pour le chrome.

Suivant la méthode proposée par Schmertmann et discutée à la section 4.1.2.1.2, nous avons dans un premier temps effectué l'analyse de l'efficacité de transport avec un petit tube de Téflon (diamètre externe = 0,63500 cm et diamètre interne = 0,47625 cm). Des blancs de ouate et des blancs de méthode (avec de l'eau Nanopure acidifiée) ont été effectués et les résultats obtenus n'ont montré aucune concentration significative de chrome dans ces blancs. Par la suite, l'injection de 200 µg de chrome en 10 injections de 20 µL de chrome 1000 mg/L a été effectuée. Chaque composante entre la fournaise et le capillaire du mini-brûleur a été traitée individuellement de manière à déterminer la quantité de chrome qui pouvait y adhérer (tableau 4.3).

Tableau 4.3 : Étude de l'efficacité de transfert avec le petit tube de Téflon (valeur moyenne sur 5 essais).

	Adaptateur 1	Tube de transfert	Adaptateur 2	Capillaire	Ouate A	Ouate B	Chrome récupéré
Masse moyenne de chrome (µg)	2,08	41,40	0,03	0,11	1,84	0	45,46
Écart-type (µg)	0,34	19,62	0,01	0,09	0,73	0	20,77
% moyen de Cr	1,0	21	0,01	0,05	0,9	0	23
Erreur relative (%)	0,2	10	0,01	0,04	0,4	0	11

La ouate A contenait une certaine quantité de chrome, qui représentait cependant un très faible pourcentage du chrome total injecté, soit 0,9 %. Ce pourcentage est relativement inférieur au résultat de Schmertmann. Cette différence peut être expliquée par le fait que nous avons travaillé à un débit plus faible et que l'échantillon se condensait probablement davantage sur les parois du tube. D'autre part, la plus grande partie de ces pertes semblait se produire au niveau du tube de transfert. En effet, on y a retrouvé plus de 20 % du chrome initial. Finalement, nous avons noté que seulement 23 % du chrome injecté a été récupéré. Il y a donc, comme l'avait noté Riter et coll., une quantité considérable de

chrome qui n'est pas retrouvée. Le chrome atomique peut également diffuser dans le tube en graphite ; cependant, nous n'avons pas observé d'effet mémoire pour le chrome pour une température d'atomisation de 2400 °C. D'autre part, le débit mesuré à la sortie de la fournaise était quelque peu inférieur à celui à l'entrée, ce qui nous indiquait que l'étanchéité du tube n'était pas parfaite, particulièrement au niveau du trou d'injection et du pointeau, qui est façonné et mis en place manuellement. La présence de chrome sur le pointeau après quelques injections indique d'ailleurs qu'une partie de l'analyte s'échappe par cet orifice.

Cette étude a été répétée avec le tube de Téflon de plus grand diamètre (diamètre externe = 1,30 cm et diamètre interne = 1,00 cm) (tableau 4.4). Les résultats sont semblables à ceux obtenus avec le petit tube de Téflon, quoique le pourcentage total de chrome récupéré ait été un peu plus élevé. Également, la quantité d'analyte qui atteint la flamme (ouate A) est plus faible avec ce tube et il semble qu'une plus grande quantité de chrome adhère aux parois du tube de transfert. Ceci s'explique probablement par le fait que le tube possède une surface de contact plus grande. À la lumière de ces résultats, le tube de plus petit diamètre a été utilisé pour la suite des mesures.

Tableau 4.4 : Étude de l'efficacité de transport avec le gros tube de Téflon (valeur moyenne sur 5 essais).

	Adaptateur	Capillaire	Tube de transfert	Ouate A	Ouate B	Chrome récupéré
Masse moyenne de chrome (μg)	0,03	0,13	58,00	0,48	0	58,64
Écart-type (μg)	0,04	0,07	5,70	0,18	0	5,98
% moyen de Cr	0,01	0,06	29	0,2	0	29
Erreur relative (%)	0,02	0,03	3	0,1	0	3

4.3.3 Performances analytiques

Dans les conditions optimales, nous avons établi une courbe d'étalonnage, caractérisée par une excellente linéarité entre 0 et 2,5 ng. Cet étalonnage ayant été réalisé par la dilution successive d'une solution de 100 ng/mL de chrome, le domaine couvert par cette étude ne représente pas le domaine de linéarité de la technique. Puisque le système de détection utilisé est semblable à celui présenté au chapitre 2, on peut s'attendre à ce que la linéarité s'étende sur plusieurs ordres de grandeur.

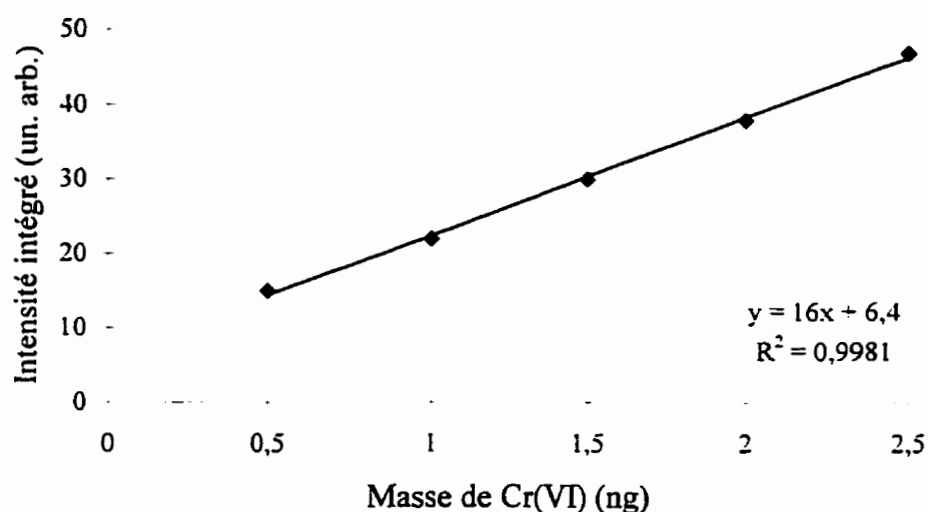


Figure 4.6 : Courbe d'étalonnage pour le chrome par *GF-LEI*.

La limite de détection absolue calculée est de 0,2 ng. Celle-ci est essentiellement limitée par l'efficacité de transport de l'échantillon. Si on considère l'efficacité de transport de 0,9 % déterminée expérimentalement, la limite de détection réelle pour le chrome est de 2 pg, ce qui est très acceptable, au stade actuel du développement de cette technique.

4.3.4 Spéciation du chrome par complexation du Cr(III) avec le tfa.

Tel que mentionné dans la première partie de ce chapitre, Arpadjan et Krivan ont effectué la spéciation du chrome via la complexation du métal trivalent avec le trifluoroacétylacétonate, [Cr(III)tfa]. Ce complexe, facilement préparé par le mélange 1 : 1 (v/v) d'échantillon aqueux et de trifluoroacétylacétonate, est, selon eux, quantitativement expulsé de la fournaise au graphite à 400°C pendant 300 secondes tandis que le Cr(VI) demeure quantitativement dans la fournaise jusqu'à 1200°C.

La figure 4.9 montre l'effet de la température d'atomisation sur la rétention dans la fournaise du Cr(VI) en présence du chélate trifluoroacétylacétonate, mesuré par *GF-LEI*. Ces résultats montrent que le Cr(VI) est retenu quantitativement dans la fournaise jusqu'à 1400°C et confirment les observations d'Arpadjan et Krivan.

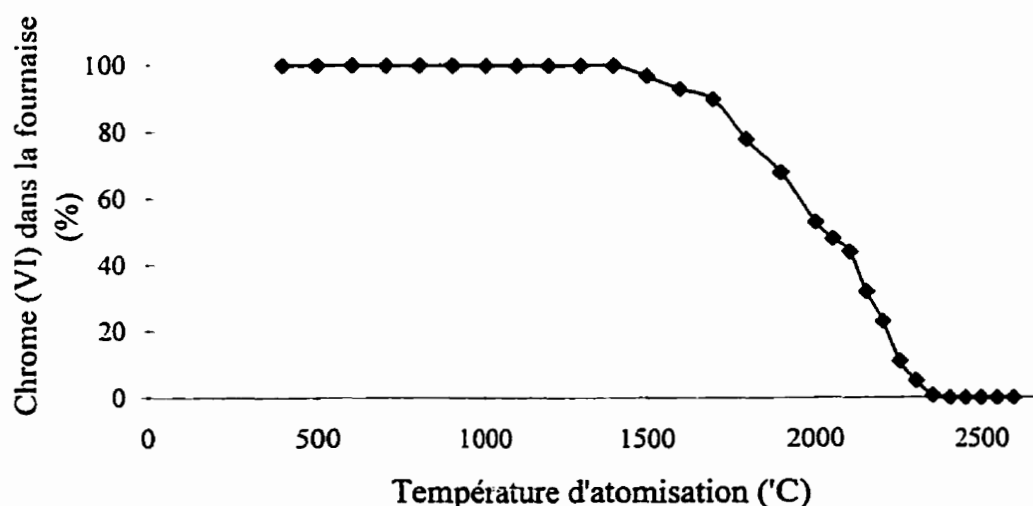


Figure 4.7 : Effet de la température d'atomisation sur la rétention du Cr(VI) dans la fournaise au graphite.

Le programme de température proposé par les auteurs pour la séparation des deux formes de chrome a été adapté pour l'analyse par *GF-LEI*. En effet, deux étapes ont été ajoutées, la

première afin de boucher le trou d'injection et mettre en place le tube de transfert, et la deuxième pour permettre de bien séparer les signaux *LEI* provenant de la volatilisation du complexe Cr(III)-tfa et de l'atomisation du Cr(VI). On retrouve ce programme de température au tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Programmation de température pour la spéciation du chrome par la volatilisation du complexe Cr(III)-tfa par *GF-LEI*.

Étapes	Température (°C)	Temps de montée (s)	Durée du plateau (s)
Séchage	250	20	40
Mise en place du tube de transfert et du pointeau de carbone	30	1	30
Volatilisation [Cr(III)tfa]	400	1	300
Séparation des signaux	200	1	10
Atomisation du Cr(VI)	2400	0	10
Nettoyage	2600	1	2

Avec la configuration actuelle du montage expérimental et les conditions expérimentales décrites précédemment, nous n'avons pas été en mesure de séparer quantitativement le Cr(III) et le Cr(VI). En effet, des échantillons de Cr(III) mélangés à la solution de tfa et analysé par *GF-LEI* sont caractérisés par 2 pics, un à 400°C et un autre à 2400°C. La solution de tfa seule donne, quant à elle, un faible signal à 400°C. Ces résultats indiquent donc que le complexe est formé, puisqu'il y a un signal analytique à 400°C, mais ils indiquent aussi qu'il n'est pas formé complètement, puisqu'on observe un signal à 2400°C. La durée de l'étape de volatilisation du complexe ne semble pas être en cause, puisque le signal s'étend environ sur les 50 premières des 300 secondes allouées à cette étape. L'effet de la température de volatilisation sur l'efficacité d'éjection du complexe a été étudié sur la

plage de température n'affectant pas l'atomisation du Cr(VI), soit entre 400 et 1300°C. On a observé une légère augmentation de l'intensité du pic du complexe avec l'augmentation de la température de volatilisation ainsi qu'une faible diminution du pic à 2400°C. À aucun moment la formation du complexe n'a sembler être complète.

La dynamique de formation du complexe Cr(III)-tfa n'est pas évoquée dans les travaux d'Arpadjan et Krivan, si ce n'est que ce complexe est facilement formé par le simple mélange de l'échantillon et du tfa. Même si aucune mention n'y est faite de l'influence des temps de réaction, de la température et du pH, ces paramètres doivent sûrement influencer l'efficacité de complexation. Il est également possible que les échantillons analysés soient trop concentrés par rapport à la concentration de tfa utilisée. La seule modification au protocole proposée par Arpadjan et Krivan est la substitution de l'acétate d'ammonium à l'acétate de sodium. L'ammonium, étant une base faible, défavorise peut-être la formation du complexe. En définitive, une étude plus approfondie de la dynamique de formation du complexe Cr(III)-tfa est requise.

CHAPITRE V

CONCLUSION

Une des retombées les plus intéressantes de ces travaux a été l'identification, pour le chrome, d'un nouveau schéma d'excitation en deux étapes dans le visible à l'aide d'un seul laser. L'excitation dans le visible présente des avantages majeurs pour la détermination du chrome par LEI, à savoir l'absence d'interférences provenant de transitions multiphoton de l'oxyde d'azote dans cette région spectrale, et surtout la possibilité d'amener le chrome près du seuil d'ionisation à partir du niveau fondamental, plutôt qu'à partir d'un état peuplé thermiquement, comme c'est le cas pour une excitation dans l'UV. La limite de détection atteinte dans ces conditions est de 0,5 ng/mL, soit la moitié de la plus basse limite de détection rapportée jusqu'à présent dans la littérature. Outre une excellente sensibilité, cette approche simplifie considérablement le montage expérimental nécessaire. Cependant, cette simplicité est obtenue au prix de l'insaturation d'au moins une des transitions impliquées, et il est indéniable que l'utilisation de ce schéma d'excitation et de deux sources laser permettraient d'atteindre une sensibilité considérablement plus élevée.

Le couplage de l'ionisation assistée par laser à la chromatographie ionique a révélé la possibilité d'éliminer, par séparation chromatographique, la contribution au signal analytique d'éléments facilement ionisables présents dans la matrice des échantillons. Cependant, cette étude a également démontré l'influence marquée que peut avoir la

composition de la phase mobile sur le signal de fond en LEI, et en particulier la susceptibilité de cette technique à la présence d'éléments facilement ionisables. Les alcalins et alcalino-terreux ne jouent aucun rôle dans l'élution des espèces si la séparation chromatographique repose sur un échange anionique, et ces éléments peuvent être remplacés par d'autres espèces (l'ammonium, en l'occurrence); toutefois, d'autres espèces (l'iode et l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique), qui sont essentielles à la séparation des analytes, contribuent également au signal de fond des chromatogrammes. Ces contributions aux fluctuations du signal analytique s'avèrent être la limite principale à la puissance de détection qui est actuellement atteinte avec cette technique hybride. Malgré cela, des limites de détection de 500 et 400 pg ont respectivement été obtenues pour le Cr(III) et le Cr(VI).

Le couplage de l'ionisation assistée par laser à la fournaise au graphite a mis en évidence la grande puissance de détection qui pourra être obtenue par cette technique hybride, mais également le défi considérable que représente la mise au point d'une interface entre la fournaise au graphite et une source externe d'atomisation et de détection des atomes d'analyte, dans le but d'exploiter les excellentes performances de la fournaise au graphite comme source de volatilisation de microéchantillons. Le rôle de cette interface est d'extraire le nuage d'atomes produit dans un milieu maintenu à une température excédant 2000° C et de l'acheminer vers la flamme dans laquelle les atomes d'analyte sont détectés, tout en minimisant les pertes d'échantillons par condensation, redéposition ou diffusion. L'efficacité de transport du montage expérimental mis au point dans ce projet de recherche est légèrement inférieure à 1 %, et des progrès à ce niveau devront absolument être réalisés avant que cette technique ne puisse être appliquée à l'analyse d'échantillons réels. Cependant, malgré les infimes quantités d'échantillons qui parviennent à la mini-flamme, les performances analytiques obtenues à ce stade du développement de la technique sont très prometteuses : la répétabilité de la technique d'une injection à l'autre est excellente (5,5 % RMS pour 10 injections) et une limite de détection de 0,2 ng a été déterminée pour un volume d'injection de 25 µL, ce qui représente une masse de 2 pg de chrome au niveau de la flamme. Une limite de détection inférieure à la centaine de

femtogrammes est attendue, après une étude plus approfondie des facteurs qui affectent la transfert de l'échantillon volatilisé vers la mini-flamme, et après l'optimisation de l'efficacité de transport du chrome jusqu'à des niveaux déjà atteints par d'autres groupes de recherche pour d'autres éléments.

RÉFÉRENCES

- [1] J. C. Travis, R. B. Green, R. A. Keller, P. K. Schenck and G. G. Luther, *J. Am. Chem. Soc.*, **26** (1976) 8517.
- [2] O. Axner et H. Rubinsztein-Dunlop, *Spectroch. Acta*, **44B** (1989) 835.
- [3] J. C. Travis, G. L. Turk et R. B. Green, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 1006A.
- [4] N. Omenetto, B. W. Smith et L. P. Hart, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **324** (1986) 683.
- [5] G. C. Turk, J. R. Devoe et J. C. Travis, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 643.
- [6] G. A. Petrucci, R. G. Badini et J. D. Winefordner, *J. Anal. Spectrom.*, **7** (1992) 481.
- [7] V. I. Chaplygin, Y. Y. Kuzyakov, O. A. Novodvorsy et N. B. Zorov, *Talanta*, **34** (1987) 191.
- [8] N. Omenetto, T. Berthould, P. Cavalli et G. Rossi, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 1256.
- [9] A. G. Marunkov, T. V. Reutova et N. V. Chekalin, *J. Anal. Chem.*, **41** (1987) 539.
- [10] J. C. Travis and G. C. Turk, *Laser-Enhanced Ionization Spectrometry- Chemical Analysis*, vol. 136, John Wiley & Sons, Inc., 1996, p. 334.
- [11] M.T. Florence, in G. E. Batley (Ed.), *Trace Element Speciation : Analytical Methods and Problems*, CRC press, Boca Raton, FL, 1989, p.319.
- [12] S.E. Fendorf et R. J. Zasoski, *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) 79.
- [13] E. Frieden, *J. Chem. Educ.*, **62** (1985) 917.
- [14] H. Matusiewicz, J. Fish, et T. Malinski, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 2264.
- [15] Conseil National de Recherche du Canada, *Les Effets du Chrome dans l'Environnement Canadien*, 1977.
- [16] J. Da Silvaand et R. William, *The Biological Chemistry of the Elements, the Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press, Oxford, NY, 1991, p. 541.
- [17] R. A. Anderson, *Sci. Total Environ.*, **86** (1989) 75.
- [18] S. De Flora et K. E. Wetterhahn, *Life Chem. Reports*, **7** (1989) 169.

- [19] J. M. Ottaway et G. S. Fell, *Pure Appl. Chem.*, **58** (1986) 1701.
- [20] R. W. Bell et J. C. Hipfner, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **47** (1997) 905.
- [21] Environmental Protection Agency, U.S. (United States Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System Database, Washington, D. C., 1995.
- [22] L. W. Creelman, A. M. Winer et Y. Cohen, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **3** (1993) 116A.
- [23] J. Da Silva and R. William, *The Biological Chemistry of the Elements, the Inorganic Chemistry of Life*, Clarendon Press, Oxford, NY, 1991, p. 541.
- [24] L. Chuecas et J. P. Riley, *Anal. Chim. Acta*, **35** (1966) 240.
- [25] J. F. Ponkow, D. P. Leta, J. W. Lin, S.E. Out, W. P. Shum et G. E. Janauer, *Sci. Total Environ.*, **7** (1977).
- [26] G. L. Ou-Yang et J.-F. Jen, *Anal. Chem. Acta*, **279** (1993) 329.
- [27] M. Boussemart et C.M.G. Van den Berg, *Anal. Prod.*, **28** (1991) 68.
- [28] G. E. Batley et J. P. Matousek, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 1570.
- [29] R. K. Mugo et K. J. Orians, *Anal. Chim. Acta*, **271** (1993) 1.
- [30] M. J. Fishman, D. E. Erdmann et J. R. Garbarino, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 104R.
- [31] M. Sperling, X. Yin et B. Welz, *Analyst*, **117** (1992) 629.
- [32] G. Schwedt, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **295** (1979) 382.
- [33] C. M. Andrie et J. A. C. Broekaert, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346** (1993) 653.
- [34] C. M. Andrie, N. Jakubowski et J. A. C. Broekaert, *Spectroch. Acta*, **52B** (1997) 189.
- [35] J.-F., Jen, G.-L. Ou-Yang, C.-S. Chen, et S.-M. Yang, *Analyst*, **118** (1993) 1281.
- [36] Y. Suzuki, *Ind. Heath*, **24** (1986) 23.
- [37] Y. Suzuki, *J. Chromatogr.*, **415** (1987) 317.
- [38] S. Arpadjan et V. Krivan, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2611.

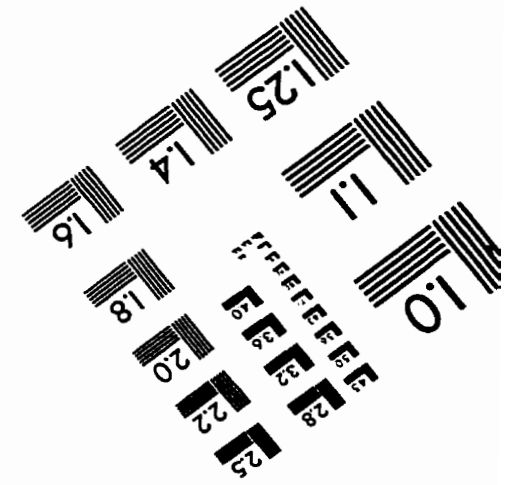
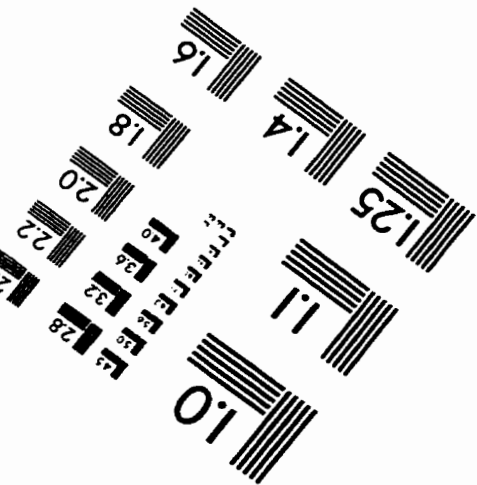
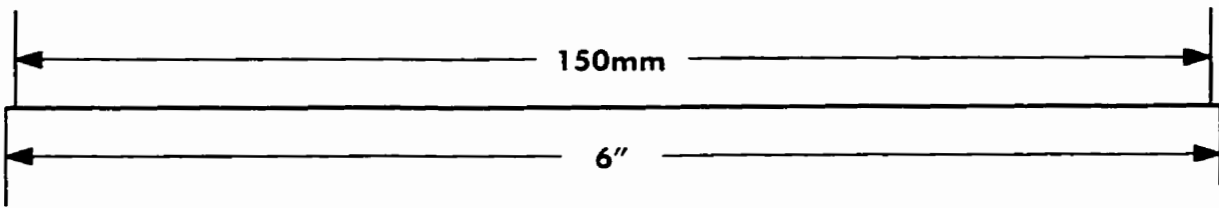
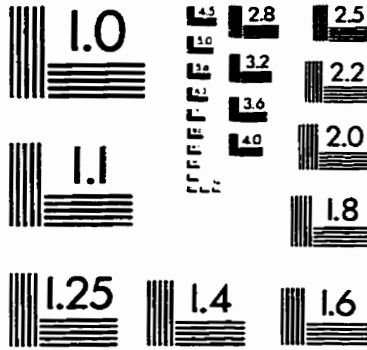
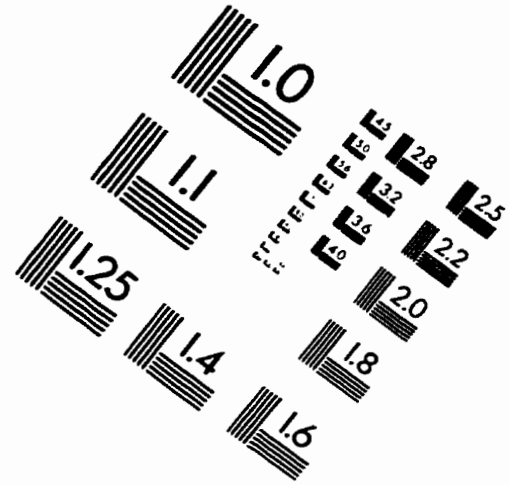
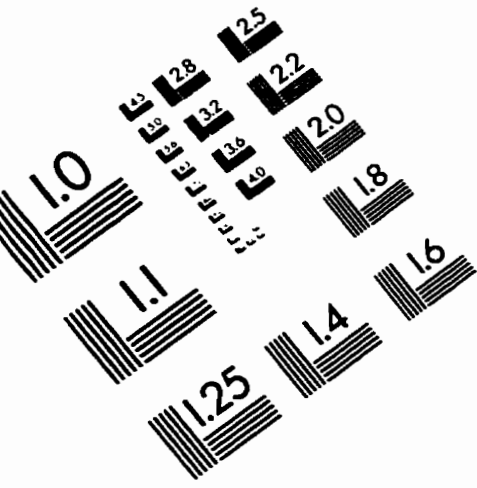
- [39] K. Dungs, H. Fleischhauer et B. Neidhart, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **322** (1985) 280.
- [40] K. S. Subramanian, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 11.
- [41] R. Milašič et J. Útupar, *Analyst*, **119** (1994) 627.
- [42] I. S. Krull, D. Bushee, R. N. Savage et S. B. Smith Jr, *Anal. Lett.*, **15** (1982) 267.
- [43] A. Syty, R. G. Christensen et T. C. Rains, *Atomic Spectrosc.*, **7** (1986) 89.
- [44] L. A. Heringer Donmez et W. E. Kalenberger, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **84** (1989) 110.
- [45] A. R. Chakraborty et R. K. Mishra, *Chemical Speciation and Bioavailability*, **4** (1992) 131.
- [46] J. L. Manzoori, M. H. Sorouaddin et F. Shemirani, *Talanta*, **42** (1995) 1151.
- [47] Yu. A. Zolotov et N.M. Kuzmin, *Preconcentration of Trace Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [48] S. Ahmad, R. C. Murthy et S.V. Chandra, *Analyst*, **115** (1990) 287.
- [49] A. G. Cox, et C. W. McLeod, *Anal. Chim. Acta*, **179** (1986) 487.
- [50] A. G. Cox, I. G. Cook et C.W. Mc Leod, *Analyst*, **110** (1985) 331.
- [51] M. Sperling, S. Xu et B. Welz, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 3101.
- [52] D. Naranjit, Y. Thomassen et J. C. Van Loon, *Anal. Chim. Acta*, **110** (1979) 307.
- [53] H. G. Beere et P. Jones, *Anal. Chim. Acta*, **293** (1994), 237.
- [54] F. A. Byrdy, L. K. Olson, N. P. Vela, et J. A. Caruso, *J. Chromatogr. A*, **712** (1995) 311.
- [55] M. J. Powell, D. W. Boomer, et D. R. Wiederin, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2474.
- [56] M. Pansar-Kallio, et P. K. G. Manninen, *Anal. Chim. Acta*, **318** (1996), 335.
- [57] H. C. Mehra et W.T. Frankenberger, *Talanta*, **36** (1989) 889.
- [58] D. Molina et M.T. Abell, *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.* **48** (1987) 830.
- [59] T. Williams, P. Jones et L. Ebdon, *J. Chromatogr.*, **482** (1989) 361.

- [60] J. Posta, H. Berndt, S. Luo et G. Schaldach, *Anal. Chem.*, **55** (1993) 2590.
- [61] Ministry of Environment and Energy. Method HEXCR-E3056A, Determination of Hexavalent in Waters, Landfill Leachates and Industrial Effluents, 1993.
- [62] Dionex Technical Note, No 26, Dionex, Sunnyval, CA, 1990.
- [63] E. Pobozy, M. Trojanowicz et P. R. Worsfold, *Anal. Lett.*, **25** (1992) 1373.
- [64] State of California. Method 425, Determination of total and Hexavalent Chromium Emissions from Stationary Source, 1990.
- [65] E. J. Arar et J. D. Pfaff, *J. Chromatogr.*, **546** (1991) 335.
- [66] I. T. Urasa, et S. H. Nam, *J. Chromatogr. Sci.*, **27** (1989) 30.
- [67] B. Gammelgaard, O. Jons et B. Nielsen, *Analyst*, **117** (1992) 637.
- [68] D. W. Boomer, M. J. Powell et J. Hipfner, *Talanta*, **37** (1990) 127.
- [69] R. Roehl et M. M. Alforque, *Atomic Spectrosc.*, **11** (1990) 211.
- [70] M. J. Powell, D. W. Boomer et D. R. Wiederin, *Anal. Chem.*, **67** (1995) 2474.
- [71] J. Posta, H. Berndt, S. Luo et G. Schaldach, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 2590.
- [72] J. J. Giglio, J.H. Mike et D.W. Mincey, *Anal. Chim. Acta*, **254** (1991) 109.
- [73] S. R. Roychowdhury et J. A. Koropchak, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 484.
- [74] S. C. K. Shum, R. Neddersen et R. S. Houk, *Analyst*, **117** (1992) 577.
- [75] R. S. Houk et S. J. Jiang, *J. Chromatogr. Libr.*, **47** (1991), 101.
- [76] O. Axner et H. Rubinsztein-Dunlop, *Applied Optics*, **32** (1993) 867.
- [77] J. Versieck et R. Cornelis, Trace Element in Human Plasma or Serum, CRC, Boca Raton, Flam., 1987.
- [78] E.G. Offenbacher, H. J. Dowling, C. J. Rinko et F. X. Pi-Sunyer, *Clin. Chem.*, **32** (1986) 1383.
- [79] D. A. Skoog et J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4^e édition, Saunders College publishing, Forth Worth, 1992.

- [80] B. W. Smith, G. A. Petrucci, R. G. Badini et J. D. Winefordner. *Anal. Chem.*, **65** (1993) 118
- [81] J. D. Ingle et S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1988.
- [82] O. Axner et T. Berglind, *Appl. Spectros.*, **43** (1989) 940.
- [83] D. H. Parker, *Laser Ionisation Spectrometry and Mass Spectrometry*, dans ultrasensitive Laser Spectroscopy, par D. S. Kliger éditeur, 1983, p.238-239.
- [84] O. Axner, *Physica Scripta*, **33** (1986) 429.
- [85] Lumonics Sales Notes, Dye Laser Note 2, Canada.
- [86] O. Axner, I. Magnusson, J. Peterson et S. Sjöström, *Appl. Spectrosc.*, **41** (1987) 19.
- [87] J. C. Travis, G. C. Turk et R. B. Green, *ACS Symp. Ser.*, **85** (1978) 91.
- [88] O. Axner, I. Lindgren, I. Magnusson et H. Rubinztein-Dunlop, *Anal. Chem.*, **57** (1979) 776.
- [89] Stanley Bashkin et John A. Stoner jr; *Atomic Energy-level & Grotrian Diagrams Vol III: Vanadium I - Chromium XXIV*, North-Holland Publishing Company, New York (1981).
- [90] W. G. Mallard, J. H. Miller et K. C. Smyth, *J. Chem. Phys.* **76** (1992) 3483.
- [91] O. Axner et H. Rubinsztein-Dunlop, *Appl. Optics*, **32** (1993) 867.
- [92] N. Omenetto, L. P. Hart, B. W. Smith et G. C. Turk, *Optics Communications*, **62** (1987) 86.
- [93] F. Rouessac et A. Rouessac, *Analyse chimique- Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes*, 2^e édition, MASSON, Paris Milan Barcelone, 1994.
- [94] J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 335A.
- [95] Technical Note 24, Dionex Corp., Sunnyvale, CA Juillet 1991.
- [96] L. Blanchette, *Séparation et dosage des lanthanides par chromatographie ionique et activation neutronique*, Mémoire de Maîtrise, Novembre 1994
- [97] R. Barlett et B. James, *J. Environ. Qual.*, **8** (1979) 31.
- [98] J. V. Zatka, *J. Am. Ind. Hyg. Assoc.*, **46** (1985) 327.

- [99] G. Zaray et T. Kantor, *Spectrochim. Acta*, **50B** (1995) 489.
- [100] J. Enger, Y. Malmsten, P. Ljungberg et O. Axner, *Analyst*, **120** (1995) 635.
- [101] B. W. Smith, G. A. Petrucci, D. Boudreau, D. J. Robie, R. G. Badini et J. D. Winefordner, Analytical Applications of Laser-Excited Fluorescence and Ionization, dans *Advanced Laser Technology for Chemical Measurements*, Santa Fe, NM, USA (1992).
- [102] K. L. Riter, W. L. Clevenger, L. S. Mordoh, B. W. Smith, O. I. Matveev et J. D. Winefordner, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11** (1996) 393.
- [103] Y. Cheam, J. Lechner, R. Desrosiers, J. Azcue, F. Rosa et A. Mudroch, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355** (1996) 336.
- [104] H. Beissler, G. A. Petrucci, K. Bächmann, U. Panne, P. Cavalli et N. Omenetto, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355** (1996) 345.
- [105] N. V. Chekalin et I. I. Vlasov, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** (1992) 225.
- [106] D. L. Tsalev et Z. K. Zaprianov, *Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice*, CRC Press : Boca Raton, FL, 1984, vol I.
- [107] S. M. Schmertmann, S. E. Long et R. F. Browner, *J. Anal. Atom. Spectro.*, **2** (1987) 687.
- [108] S. Letarte, Progrès en spectroscopie d'ionisation assistée par laser appliquée au dosage du chrome et du thallium dans les solutions aqueuse, Rapport de projet de recherche, Université Laval, Avril 1997.
- [109] D. Boudreau, G. A. Petrucci, B. W. Smith et J. D. Winefordner (données non publiées).

IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc
 1653 East Main Street
 Rochester, NY 14609 USA
 Phone: 716/482-0300
 Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc., All Rights Reserved