



32-660-274-1

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة البليدة

UNIVERSITE DE BLIDA

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : KARIMA BENKHEDDA

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Magister en Chimie Industrielle
Option : Génie des Procédés Organiques

THEME

COMPARAISON DES MECANISMES D'ACTION DE LA 8-
HYDROXYQUINOLEINE ET DE L'AMMONIUM PYRROLIDINE
DITHIOCARBAMATE DANS LA DETERMINATION DES METAUX
LOURDS EN SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE
ELECTROTHERMIQUE EN FLUX CONTINU

Soutenu publiquement le 01 Octobre 1998 devant le Jury:

Président :	M.. S. E. CHITOUR	Professeur (E.N.P)
Examineurs :	M.. B. NEDJMI	Maître de conférences (E.N.S)
	M.. M. SAIT	Maître de conférences (I.N.H)
	M.. D. E. HADJ- BOUSAAD	Maître de conférences (U.B)
Rapporteur :	M.. A. LAGHA	Maître de conférences (U.M. Mammeri Tizi Ouzou)



32-660-274-1



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة البليدة

UNIVERSITE DE BLIDA

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : KARIMA BENKHEDDA

En Vue de l'Obtention du Diplôme de Magister en Chimie Industrielle
Option : Génie des Procédés Organiques

THEME

COMPARAISON DES MECANISMES D'ACTION DE LA 8-
HYDROXYQUINOLEINE ET DE L'AMMONIUM PYRROLIDINE
DITHIOCARBAMATE DANS LA DETERMINATION DES METAUX
LOURDS EN SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE
ELECTROTHERMIQUE EN FLUX CONTINU

Soutenu publiquement le 01 Octobre 1998 devant le Jury:

Président : M.. S. E. CHITOUR

Professeur (E.N.P)

Examineurs : M.. B. NEDJMI

Maître de conférences (E.N.S)

M.. M. SAIT

Maître de conférences (I.N.H)

M.. D. E. HADJ- BOUSAAD

Maitre de conférences (U.B)

Rapporteur : M.. A. LAGHA

Maître de conférences

(U.M. Mammeri Tizi Ouzou)

AVANT-PROPOS

Le travail expérimental de cette étude a été effectué au laboratoire d'absorption atomique, département de chimie analytique de l'université d'Anvers (Belgique).

Que M.A. LAGHA, maître de conférences à l'université Mouloud Mammeri (Tizi Ouzou), trouve ici l'expression de ma vive gratitude pour m'avoir dirigé tout le long de ce travail, et pour ses conseils précieux, qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Qu'il me soit permis d'exprimer M.F. ADAMS, professeur en chimie analytique à l'université d'Anvers, ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a réservé, et pour l'aide financière qu'il m'a accordée durant la réalisation de ce travail dans son laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mme E. IVANOVA docteur en chimie analytique à l'université de Sofia (Bulgarie), pour la sympathie qu'elle m'a témoignée, pour ses conseils et pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée durant la réalisation de ce travail.

J'exprime ma vive gratitude à M.S. E. CHITOUR, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'ALGER, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury.

Je remercie également messieurs D. E. HADJ-BOUSAAD, maître de conférences à l'université de BLIDA, B. NEDJMI maître de conférences à l'ENS (Kouba), et M. SAIT maître de conférences à l'INH (Boumerdès), pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger le présent travail.

Je ne saurais assez remercier mon frère DR A. BENKHEDDA, pour avoir mis à mon entière disposition tout son matériel informatique pour la réalisation technique de cette thèse.

Mes sincères remerciements vont aussi à mon beau frère DR N. BENMESBAH, pour ses encouragements et sa contribution à la réalisation de cette étude

Que Mme N. BOUCHENAFI et M^{lle} H. BELMESKINE me permettent de leur exprimer mon respect et mes remerciements pour leur sincère amitié, qui pour moi, a toujours été un soutien moral certain.

ملخص

في خلال هذا العمل تم تطوير جهاز تحليلي لزيادة تركيز النحاس و المنغنيز و النيكل قصد معايرتهم بالامتصاص الطيفي الذري الالكتروني الحراري .

زيادة تركيز العناصر المذكورة في المحاليل المنخفضة التركيز تم باستعمال ٨-هيدروكسي كينولين (BHQ) و امونيوم بيروليدين ثنائي تيوكربمات (APDC) لتكوين مركبات عقدية يمكن امتزازها على سطح الجدران الداخلي لمفاعل من البولي رباعي الفلور الاتلين.

بمقارنة كلا المركبين تبين ان APDC له خواص افضل لتحديد تركيز النحاس و النيكل بينما يعتبر افضل لتحديد المنغنيز.

دقة هذه الطريقة تم التحقق منها بتحليل مواد مرجعية معروفة التراكيز لهذه العناصر او بطريقة الاضافات المعروفة المحددة لهذه العناصر و تحليلها.

ABSTRACT

A flow injection on line sorption preconcentration system coupled with electrothermal atomic absorptionspectrometry has been developed for the selective determination of trace amount of copper, manganese and nickel.

The determination was achieved by selective complexation of Cu(II), Mn(II) and Ni(II) with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) or 8hydroxyquinoline (8-HQ), sorption of the complexes onto the inner walls of a knotted reactor made from PTFE tubing.

APDC offered better performance characteristics for the preconcentration of nickel and copper, while 8-HQ is the suitable reagent for the preconcentration of manganese.

The accuracy of the proposed method was demonstrated by the analysis of certified materials and by spike recovery.

Key words : Flow injection, on line preconcentration, knotted reactor, Cu, Mn, Ni, electrothermal absorption spectrometry, 8-HQ, APDC, biological samples, sea water.

RESUME :

Un système analytique en injection à flux pour la préconcentration en ligne du cuivre, manganèse et nickel avec la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) ou l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) sur les parois d'un réacteur noué (knotted reactor : KR) en polytétrafluoroéthylène, couplé à la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique a été développé et mis au point.

Les mécanismes d'action des deux réactifs chélateurs ont été étudiés en comparant les performances analytiques offertes par les deux systèmes.

L'APDC offre les meilleures caractéristiques de performance que la 8-HQ pour la préconcentration de Cu et Ni mais pas pour Mn.

La 8-hydroxyquinoléine s'est montrée particulièrement efficace pour la préconcentration de Mn sur les parois du KR.

La justesse et la précision de la méthode ont été vérifiées par l'analyse de matériaux de référence certifiés ou par la méthode des ajouts dosés.

Mots clef : analyse par injection à flux, préconcentration en ligne, réacteur noué, Cu, Mn, Ni, spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, échantillons biologiques, APDC, 8-HQ, eau de mer.

NOTATIONS

AAS : spectrométrie d'absorption atomique.

FAAS : spectrométrie d'absorption atomique avec flamme

ETAAS : spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

GFAAS : spectrométrie d'absorption atomique avec four à graphite.

ICP-ES : spectrométrie d'émission à plasma induit par haute fréquence.

ICP-MS : spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence

FIA : analyse par injection à flux (flow injection analysis).

APDC : ammonium pyrrolidine dithiocarbamate.

8-HQ : 8 hydroxyquinoleine.

KR : réacteur noué (knotted reactor).

PTFE : poly(tétrafluoroethylene).

EDTA : Ethylenediaminetetraacétique.

DDDC : diethylammonium diethyldithiocarbamate.

MIBK : methyl isobutylcetone.

HMDTC : hexamethylene dithiocarbamate.

NaDDC : sodium diethyldithiocarbamate.

DDPA : diethyldithiophosphate d'ammonim.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE I : APPERCU SUR LES METAUX LOURDS	
I.1 INTRODUCTION	3
I.2 EVOLUTION DU CONCEPT DE SPECIATION	3
I.3 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES	4
I.3.1 Cuivre	4
I.3.2 Manganèse	4
I.3.3 Nickel	5
I.4 USAGES ET SOURCES D'EXPOSITION	5
I.4.1 Cuivre	5
I.4.2 Manganèse	5
I.4.3 Nickel	6
I.5 ETUDE TOXICOLOGIQUE	7
I.5.1 Cuivre	7
I.5.1.1 Intoxication aiguë	7
I.5.1.2 Intoxication chronique	7
I.5.2 Manganèse	7
I.5.2.1 Métabolisme	8
I.5.2.2 Intoxication aiguë	8
I.5.2.3 Intoxication chronique	8
I.5.3 Nickel	9
I.5.3.1 Métabolisme	9
I.5.3.2 Intoxication industrielle	9
CHAPITRE II : SPECTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE	
II.1 INTRODUCTION GENERALE	10
II.2 PRINCIPE	10
II.3 APPAREILLAGE	11
II.3.1 Générateurs de photons	11
II.3.1.1 Lampes à cathode creuse	11
II.3.1.2 Lampes spectrales ou tube à décharge	11
II.3.2 Dispositif d'atomisation électrothermique	12
II.3.3 Ensemble optique	12
II.3.3.1 Système optique	13
II.3.3.2 Sélecteur de radiations	13
II.3.4 Dispositif de réception photoélectrique et de mesure	13
II.4 ABSORPTION ATOMIQUE DANS UN FOUR A GRAPHITE	14
II.4.1 Fonctionnement du four à gaphite	14
II.4.2 Etude de la forme du signal d'absorption	15
II.4.2.1 Aspect thermodynamique	15

II.4.2.2 Aspect cinétique	16
II.4.3 Choix du système de mesure	16
II.4.3.1 Hauteur de pic	17
II.4.3.2 Intégration	17
II.5 MECANISMES D'ATOMISATION DANS UN FOUR A GRAPHITE	17
II.5.1 Processus d'atomisation en milieu simple	18
II.5.1.1 Mécanismes théoriques	18
II.5.1.2 Mécanismes observés	20
II.5.2 Processus d'atomisation en milieu complexe	24
II.5.2.1 Perturbations avec changement de mécanismes	24
II.5.2.2 Perturbations avec changement de mécanismes	25
II.6 PERTURBATIONS	25
II.6.1 Perturbations physico-chimiques	25
II.6.1.1 En phase vapeur	25
II.6.1.2 En phase condensée	25
II.6.2 Perturbations physiques	27
II.6.3 Perturbations spectrales	27
II.6.3.1 Absorptions moléculaires	27
II.6.3.2 Emissions parasites	27
II.7 CORRECTION	28
II.7.1 Traitement thermique "in situ"	28
II.7.2 Traitement chimique "in situ"	28
CHAPITRE III : ANALYSE PAR INJECTION A FLUX (FIA)	
III.1 INTRODUCTION	29
III.2 PRINCIPES ET THEORIE	30
III.3 COMPOSANTES ET CONSTRUCTION	32
III.4 APPLICATIONS	33
III.5 SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE EN INJECTION A FLUX	33
III.6 TECHNIQUES D'INJECTION A FLUX POUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE	34
III.6.1 Systèmes de séparation et préconcentration en analyse par injection à flux	34
III.6.2 Principe de conception des systèmes en injection à flux	36
CHAPITRE IV : TECHNIQUES DE PRECONCENTRATION ET SEPARATION	
IV.1 ATOMISATION ELECTROTHERMIQUE EN PRESENCE D'AGENTS COMPLEXANTS ORGANIQUES	37
IV.1.1 Introduction	37
IV.1.2 Réactifs organiques dans les atomiseurs en graphites	38
IV.1.3 Réactifs organiques dans les atomiseurs métalliques	41
IV.2 PRECONCENTRATION	42
IV.2.1 Introduction	42
IV.2.2 Classification et caractéristiques générales des méthodes de préconcentration	42
IV.2.3 Préconcentration par chélation-extraction par solvants	43

IV.2.3.1 Extraction par solvant- préconcentration en ligne	46
IV.2.4 Préconcentration par sorption	47
PARTIE EXPERIMENTALE	
CHAPITRE V : TECHNIQUES ANALYTIQUES	
V.1 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	53
V.1.1 Instruments et appareillages	53
V.1.2 Réactifs	57
V.1.3 Matériaux de références	57
V.1.4 Contrôle des contaminations	57
V.1.5 Préparation des solutions	57
V.1.6 Digestion des échantillons	58
V.1.7 Méthode de calcul	58
V.2 PROCEDURE ANALYTIQUE	58
V.3 DEVELOPPEMENT DE LA METHODE	63
CHAPITRE VI : RESULTATS ET DISCUSSION	
VI.1 OPTIMISATION DU DESIGN DU MONTAGE ET DES SEQUENCES DE SES OPERATIONS	64
VI.2 MECANISME DE RETENTION DES CHELATES METALLIQUES SUR LES PAROIS DU KR	65
VI.3 INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DU REACTEUR	67
VI.4 CHOIX DES VARIABLES CHIMIQUES ET DES VARIABLES RELATIVES A L'ANALYSE PAR INJECTION A FLUX	69
VI.4.1 Influence et choix du pH de la préconcentration	69
VI.4.1.1 Préconcentration par l'APDC	69
VI.4.1.2 Préconcentration par la 8-HQ	71
VI.4.2 Influence et choix de la concentration des réactifs chélateurs	76
VI.4.2.1 choix de la concentration de l'APDC	76
VI.4.2.2 choix de la concentration de 8-HQ	77
VI.4.3 Influence choix et du débit de l'échantillon	79
VI.4.4 Influence choix et du temps de la préconcentration	82
VI.4.5 Influence du lavage et du temps de lavage	82
VI.4.5.1 Préconcentration par l'APDC	84
VI.4.5.2 Préconcentration par 8-HQ	85
VI.4.6 Elimination des solutions résiduelles	90
VI.4.7 Influence et choix de la longueur du KR	91
VI.4.8 Influence et choix du tube entre le point de mixage, Echantillon- réactif, et la valve	91
VI.4.9 Elution et introduction de l'éluant	93
VI.5 OPTIMISATION DES PARAMETRES ELECTROTHERMIQUES	99
VI.5.1 Optimisation du programme thermique	99
VI.5.2 Mécanismes d'atomisation	104
VI.6 EVALUATION DES INTERFERENCES POTENTIELLES	107

VI.7 PERFORMANCES DU SYSTEME, EN INJECTION AFLUX, PRECONCENTRATION EN LIGNE PAR SORPTION SUR LE KR	115
VI.7.1 Critères de qualité des méthodes d'analyse	115
VI.7.2 Analyse directe	115
VI.7.3 Analyse par injection à flux, préconcentration en ligne	119
VI.7.3.1 Gamme de linéarité	119
VI.7.3.2 Justesse	119
VI.7.3.3 Limite de détection	119
VI.7.3.4 Précision	122
VI.8 DISCUSSION	127
VI.8.1 Influence de la stabilité des complexes sur la sélectivité	129
VI.8.2 Facteurs déterminant la stabilité des complexes	129
VI.9 CONCLUSION	133
CHAPITRE VII : APPLICATIONS	
VII.1 VALIDITE D'UNE METHODE ANALYTIQUE	134
VII.1.1 Méthode de comparaison	134
VII.1.2 Méthode des ajouts dosés	134
VII.1.3 Méthode de dilution	134
VII.2 VERIFICATION DE LA VALIDITE DE LA METHODE PROPOSEE	134
VII.3 RESULTATS DES ANALYSES	137
VII.3.1 Résultats des analyses des échantillons certifiés	137
VII.3.2 Résultats des rendements des ajouts	140
VII.4 CONCLUSION	144
CONCLUSION GENERALE	146
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	149
ANNEXES	154

INTRODUCTION
GENERALE

Une prise de conscience du caractère parfois difficilement réversible des dommages subis par notre environnement, ainsi que leur impact sur la santé humaine, conduisent à une inflation de la sévérité du contrôle et de la surveillance des éléments de notre milieu de vie.

Il est essentiel de pouvoir disposer aujourd'hui de méthodes analytiques rapides et sensibles de dosage des métaux toxiques ou indésirables dans les produits alimentaires, échantillons biologiques (sang, urine,...) et dans les échantillons environnementaux (sédiments, eaux de mer, eaux superficielles...) afin de détecter et limiter toute contamination.

Plusieurs techniques particulièrement celles liées à la spectrométrie atomique ont prouvé leur sensibilité dans la détermination de la majorité des métaux lourds même à l'état de traces et ultratraces dans différents types d'échantillons notamment biologiques, dans le but d'évaluer l'accumulation et/ou la déficience des éléments essentiels ou non essentiels.

La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (FAAS) ou électrothermique (ETAAS) est un domaine de la spectrométrie atomique qui a atteint aujourd'hui une grande maturité par rapport à d'autres techniques spectroscopiques telles que, la spectrométrie d'émission et de masse à plasma induit par haute fréquence (ICP-ES) et (ICP-MS). La spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (FAAS) est une technique rapide, peu coûteuse et relativement libre d'interférences par rapport à sa correspondante électrothermique (ETAAS), par ailleurs moins sensible. La spectrométrie d'émission à plasma (ICP-ES), est une technique actuellement en plein évolution à la recherche de limites de détection comparables à celles obtenues en ETAAS. L'ICP-MS est considérée comme la technique la plus prometteuse qui joint l'avantage des déterminations multi-élémentaires à celui des meilleures limites de détection rivalisant avec ETAAS. Cependant très coûteuse pour des analyses de routine.

Parmi toutes ces méthodes, la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique notamment celle utilisant le four à graphite (GFAAS) a été largement utilisée et s'avère être la méthode de choix pour la détermination d'un grand nombre d'éléments à l'état de traces dans différents domaines, alimentaire, biochimie, toxicologie, pharmaceutique, agriculture,...). Ses caractéristiques les plus intéressantes sont les limites de détection favorables, spécificité, coût relativement bas, possibilités d'utilisation de petites quantités d'échantillons et de contourner le problème des interférences.

Pour les échantillons réels (eau de mer, sang), cependant l'élément analyte est sujet à des interférences fortement dépendantes de la concentration des éléments concomitants, ce qui affecte considérablement la justesse et la précision des différentes techniques analytiques.

La préconcentration et la séparation de l'analyte du reste de la matrice s'avèrent donc, nécessaire afin d'améliorer les performances de ces méthodes. Les techniques de séparation et de concentration sont nombreuses et généralement font intervenir des cycles à plusieurs étapes de, par exemple, chélation, extraction par solvant, séparation de phases et évaporation avant la quantification. Certaines techniques de préconcentration perdent ainsi de leur viabilité car elles nécessitent des temps considérables, opérations assez complexes et souffrent de problèmes de contaminations.

Dans les recherches actuelles vers de plus en plus de sécurité, on observe une augmentation permanente du contrôle et de la surveillance, par exemple, de la qualité des eaux de consommation, des échantillons biologiques et des eaux de mer. Cette tendance conduit automatiquement vers un usage grandissant des mesures en continu.

L'analyse en flux continu (FLA) et la préconcentration en ligne couplée aux différentes techniques analytique et plus particulièrement à la spectrométrie d'absorption atomique avec four à graphite comme moyen d'atomisation semblent répondre aux exigences d'une méthode analytique dans le domaine des ultratrace, en offrant certains avantages par rapport aux procédures manuelles (batch), tels que l'automatisation des opérations, plus grande fréquence d'échantillonnage, ainsi que le travail dans des systèmes fermés, ce qui permet d'assurer une reproductibilité des résultats et une excellente sensibilité.

L'objectif de cette présente étude est l'évaluation de certaines approches d'une procédure analytique en flux continu basée sur la combinaison d'une méthode de préconcentration en ligne et la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (four en graphite pyrolytique). Ainsi que la recommandation de cette technique, basée sur les acquis de cette étude, à l'analyse de trois oligo-éléments dont le cuivre, le manganèse et le nickel à l'état de traces dans les échantillons biologiques et dans l'eau de mer.

CHAPITRE I

APERÇU SUR LES MÉTAUX LOURDS

I.1- INTRODUCTION

Une grande partie des éléments du système périodique possède des propriétés métalliques. Parmi ceux-ci, un grand nombre ne sont présents dans la croûte terrestre et les roches qu'à l'état de traces (<100 ppm). Les activités humaines sont à l'origine de l'accélération des cycles de nombreux éléments. Les sources industrielles les plus importantes pour les métaux lourds sont les industries métallurgiques et l'extraction des minerais, la production de ciment... [1].

Certains éléments métalliques, comme Cu, Zn, Co, Fe, Mn, Ni, Cr, V, Mo, Se, Sn, présents à l'état de traces, sont essentiels pour les organismes ; ils sont nécessaires en quantités minimales. L'augmentation de leurs concentrations dans l'environnement peut aboutir à des phénomènes de toxicité. D'autres éléments ne sont pas nécessaires et ne peuvent produire que des effets toxiques, à cette dernière catégorie appartiennent le plomb, le mercure, cadmium... [1, 2].

I.2- EVOLUTION DU CONCEPT DE SPECIATION

Tous les analystes sont conscients de l'importance de ce concept. Les travaux des 20 dernières années ont clairement démontré que les métaux existent dans l'environnement sous forme ionique libres, engagés dans des complexes inorganique ou organométalliques, chargés ou neutres, ou encore sont intégrés dans des structures moléculaires ou macromoléculaires (acide aminés, protéines, métaloenzymes, métalloporphirines) de poids moléculaires plus élevés. Ces différentes formes chimiques sont en évolution continue au sein des écosystèmes avec des cinétiques de transformation très différentes [3].

Sur le plan toxicologique, il a été également clairement démontré que ce sont les formes chimiques d'un élément qui gouvernent ses propriétés toxicologiques. Sans vouloir passer en revue les différences de toxicité des formes chimiques, on peut très rapidement rappeler que les formes organométalliques du mercure sont beaucoup plus toxiques que les formes inorganiques, que les formes inorganiques du chrome présentent des effets radicalement différents (le Cr (III) n'est pas toxique alors que le chrome (VI) est un cancérigène de classe A), que les formes inorganiques de l'arsenic sont beaucoup plus nocives que ses formes organiques [3, 4].

Dans ce qui suit nous nous intéresserons très particulièrement à l'étude de trois oligo-éléments dont le cuivre, le manganèse et le nickel.

I.3- PROPRIETES PHYSICO –CHIMIQUES

I.3.1- CUIVRE

Le cuivre est un métal dont le poids atomique est de 63.54, rouge brunâtre, ductile et malléable. Il fond à 1083° et bout à 2310°C ; sa densité est de 8.96 g/cm³. Il est inoxydable en absence de l'humidité et possède une excellente conductivité électrique et thermique.

Théoriquement, ce n'est pas un élément de transition, en effet sa configuration électronique est : [Ar] 4s² 3 d⁹. En fait, les électrons de la couche " d " participent aux liaisons.

Son état d'oxydation le plus stable est +2. Les complexes formés à l'état d'oxydation +1 sont de type "s" mais sont peu stables. Par contre les complexes formés à l'état +2 correspondent à une hybridation de type "dsp²" et sont beaucoup plus stables. Ils sont très souvent rencontrés [5].

Selon T. M. Florence [4] ayant discuté la spéciation du cuivre, rapporte que CuCO₃ est l'espèce principalement rencontrée dans les eaux naturelles, la formation des carbonates détermine, au même titre que celle des hydroxydes, la répartition du métal en solution. Les espèces dominantes en solution sont : Cu²⁺, CuCO₃ et Cu (OH)₂.

I.3.2- MANGANESE

Métal de transition très dur de couleur gris acier. Sa température de fusion est de 1244°C, la température d'ébullition est de 2095°C ; sa densité est de 7.21 g/cm³.

La chimie du manganèse est dominée par un comportement de non équilibre. Il a de nombreux états d'oxydation possibles ; les plus courants sont +2 (Mn²⁺), +6 (MnO₄²⁻) et +7. Il ne forme pas de complexes très connus. Mn(H₂O)₆²⁺ est l'espèce prédominante dans l'eau de mer et dans les eaux naturelles, par ailleurs l'oxyde de manganèse (IV) est présumé être la forme la plus stable dans l'eau de mer et dans les eaux naturelles à pH élevé. Des études sur le manganèse ont prouvé que Mn (II) est présent dans l'eau naturelle à pH 8.5 et que cet ion n'est pas en équilibre rédox avec Mn (IV). Cela suggère que Mn (H₂O)₆²⁺ est l'espèce dominante dans les eaux de rivières à pH > 6.3 [5].

I.3.3- NICKEL

Métal de poids atomique 58.69, blanc-bleuâtre, brillant, malléable et ductile. Il fond à 1455°C et bout à 2730°C ; sa densité est de 8.9 g/cm³. C'est un bon conducteur électrique et thermique doué de propriétés magnétiques.

Insoluble dans l'eau, difficilement attaqué par les acides (HCl, H₂SO₄), se dissout lentement dans l'acide nitrique, avec formation d'oxyde d'azote irritant et toxique. Le nickel présente également des propriétés catalytiques dans certaines réactions (hydrogénation, déshydrogénation, oxydation, isomérisation...).

Le nickel est également peu étudié. Il possède deux états d'oxydation, +2 le plus courant et +4. Les études de spéciation de cet élément dans les eaux naturelles sont peu nombreuses, par ailleurs dans l'eau de mer, le nickel peut exister sous plusieurs formes Ni²⁺, NiOH⁺, NiCl⁺, ou NiCl₂ [5].

I.4- USAGE ET SOURCES D'EXPOSITION

I.4.1- CUIVRE

Le cuivre est employé dans diverses industries [6] dont :

- 1- Production d'une grande variété d'alliages ayant de multiples applications :
 - Laiton, contient principalement du cuivre et de l'étain ;
 - Alliages divers avec l'argent, le cadmium, le chlorure, le béryllium, le nickel... ;
 - Bronze, contient principalement du cuivre et de l'étain.
- 2- Industrie électrique.
- 3- Industrie de construction : conduits de gaz...
- 4- Préparation de couleurs dites de bronze composées de cuivre et de zinc.
- 5- Les sels de cuivre sont utilisés comme pesticides.

I.4.2- MANGANESE

Le manganèse est très utilisé dans les industries suivantes [6]:

- 1- Extraction et transport des minerais, les mines de manganèse se trouvent surtout en Russie, aux Indes, en Australie et au Maroc.

- 2- Industrie métallurgique : en sidérurgie, le manganèse sert à enlever au fer ses impuretés (réduire l'oxygène et le soufre). On fabrique l'acier au manganèse à partir des fontes sèches au manganèse (ferro-manganèse). Le manganèse intervient, en outre, dans les alliages avec le cuivre (bronze de manganèse), l'étain et le nickel.
- 3- Soudage : soudure à l'arc à l'aide d'électrodes en fer et manganèse.
- 4- Fabrication des piles sèches : elles sont composées d'un boîtier de zinc, d'un carbone lisse central et de MnO_2 en poudre aux deux extrémités.
- 5- Industrie chimique : comme agent oxydant (permanganates).
- 6- Fabrication et emploi des sels de manganèse comme colorants (en verrerie, céramique) et additifs alimentaires (bétail).

1.4.3- NICKEL

Le nickel trouve son utilisation dans divers domaines [6, 7]:

- 1- Production d'aciers inoxydables et d'autres aciers spéciaux, la présence de nickel dans ces produits améliore leurs propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion et à la chaleur.
- 2- Préparation d'alliages non ferreux (avec le cuivre le chrome l'aluminium, le molybdène), notamment pour la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, d'ustensiles de cuisine et de ménage....
- 3- Revêtement électrolytique des métaux (nickelage) en utilisant les sulfates, chlorures et nitrates de nickel.
- 4- Catalyse en chimie organique (hydrogénation d'huiles et de graisses, polymérisation ou décomposition d'hydrocarbures...).
- 5- Fabrication de :
 - Noyaux magnétiques (aimants, ferrites) ;
 - Batteries alcalines nickel-cadmium ;
 - Pigments minéraux pour émaux et céramiques.

I.5- ETUDE TOXICOLOGIQUE

I.5.1- CUIVRE

Le cuivre est un élément essentiel : il est transporté dans le sérum lié à la céruléoplasmine. C'est un constituant universel des organismes végétaux et animaux. Chez les animaux on le trouve surtout dans les intestins et le cœur. C'est l'élément actif d'un certain nombre d'oxydases et en particulier on le trouve dans l'hémocyanine, composé protéique qui, chez les invertébrés, joue un rôle analogue à celui de l'hémoglobine [5].

Les problèmes soulevés par l'emploi du cuivre dans l'industrie sont :

I.5.1.1- Intoxication aiguë

L'inhalation des fumées de cuivre (par exemple opération de soudage) peut provoquer une irritation des voies respiratoires supérieures. L'exposition aux fumées de cuivre peut aussi engendrer des nausées. Un goût métallique en bouche, une décoloration de la peau et des cheveux. L'ingestion du cuivre (mains souillées) peut entraîner une irritation de tractus gastro-intestinal avec nausées, vomissements et diarrhées [2, 6].

I.5.1.2- Intoxication chronique

- a- Le cuivre produit une coloration verdâtre des téguments, des phanères et des dents ;
- b- Il peut aussi causer une dermite et des troubles trophiques de la muqueuse nasale ;
- c- La pénétration de particules de cuivre dans l'œil a été responsable de cataracte.
- d- On a aussi décrit des lésions pulmonaires résultant de l'exposition répétée à une solution à 1 à 2.5% de sulfate de cuivre neutralisée par de la chaux.

La TLV (A.C.G.I.H. ; 1990) des fumées est de $0.2\text{mg}/\text{m}^3$, celle des poussières de $1\text{mg}/\text{m}^3$.

I.5.2- MANGANESE

Le manganèse fait partie des oligo-éléments nécessaires à l'activation de certaines enzymes de l'organisme (par exemple, une superoxyde dismutase). Le besoin journalier s'élève à environ 4 mg/jour. Toutefois, à doses élevées, il a une double action toxique, locale et systématique [1, 6].

I.5.2.1- Métabolisme

En milieu industriel, la principale voie d'entrée du manganèse dans l'organisme est la voie pulmonaire. L'excrétion se fait surtout par voie biliaire, le foie étant d'ailleurs le principal site d'accumulation. Il se fixe également dans les reins et le cerveau. L'excrétion urinaire est faible, sauf en cas d'administration d'agents chélateurs. La concentration du manganèse urinaire est généralement inférieure à 3 µg/l. Dans le sang, le manganèse est principalement localisé dans les globules rouges où sa concentration est 25 fois plus élevée que dans le sérum. La concentration du manganèse dans le sang total est généralement inférieure à 1 µg/100 ml et celle dans le sérum inférieure à 0.1 µg/100 ml.

I.5.2.2- Intoxication aiguë

Cela se traduit par :

- a- Brûlures des voies digestives avec vomissements sanglants;
- b- En cas d'inhalation, pneumonie chimique, observée parmi les travailleurs dans les mines de manganèse, les usines fabriquant du ferro- manganèse.

I.5.2.3- Intoxication chronique

On peut noter :

- a- Stomatite érythémato-ulcéreuse, rhénite avec épistaxis, syndrome pulmonaire obstructif.
- b- Lésions nerveuses :
- c- Instabilité émotionnelle ;
- d- Troubles de la mémoire ;
- e- Sensation de fatigue et besoins de sommeil ;
- f- Psychose maniaco-dépressive....

La TLV pour le manganèse inorganique et ses dérivés est de 5 mg/m³ et de 1 mg/m³ pour les fumées (A.C.G.I.H, 1990) [6].

I.5.3- NICKEL

I.5.3.1- Métabolisme

Le nickel n'est pas un toxique cumulatif. La majorité de la quantité absorbée principalement par voie respiratoire mais aussi par voie orale et cutanée est rapidement excrétée. L'excrétion s'effectue principalement par voie urinaire avec demi-vie entre 17 et 36 heures. Aussi, les concentrations de nickel dans l'urine et le plasma constituent des indicateurs valables de l'exposition récente aux dérivés solubles du nickel [6, 7].

I.5.3.2- Intoxication industrielle

- a- Un problème important posé par l'emploi des sels de nickel dans l'industrie est leur capacité de produire une dermatite. Cette lésion appelée "gale de nickel" apparaît surtout chez les travailleurs occupés aux opérations de nickelage.
- b- L'allergie respiratoire est rare. Des cas d'asthme associés à l'inhalation de sels de nickel ont cependant été rapportés.
- c- Le nickel, sous certaines formes, est cancérigène. Une augmentation du risque de cancer des fosses nasales et des poumons a été décelée chez les travailleurs d'usine. Le risque cancérigène semble associé à une exposition aux composés peu solubles tels que bisulfure de nickel (Ni_3S_2) et l'oxyde de nickel (NiO).

L'A.C.G.I.H (1990) a proposé une TLV de 1 mg/m^3 pour le nickel métal et 0.1 mg/m^3 pour les composés solubles.

A. C. G. I. H : American Conference Of Governmental Industrial Hygienists 1990.

TLV : Threshold Limit Values.

La détection de ces éléments dans divers échantillons, nécessite l'emploi de méthodes analytiques de haute sensibilité. La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique nous semble être la méthode de choix.

CHAPITRE II

SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE

II.1- INTRODUCTION GENERALE

L'histoire de la spectrométrie d'absorption atomique comme moyen d'analyse quantitative élémentaire débute avec les travaux de A. Walsh en 1955 [8]. Il introduit la lampe à cathode creuse comme source de lumière, l'atomiseur en flamme et le système optique modulé.

En 1961 L'vov [9] publia le premier système électrothermique avec un four en graphite, avec une amélioration de la sensibilité par rapport à la flamme. La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (ETAAS) permet la détermination de la majorité des éléments métalliques avec des sensibilités et des limites de détection de 20 à 100 fois meilleures que celles obtenues avec les techniques conventionnelles de flammes sans préconcentration. Certains éléments peuvent être déterminés à des concentrations de $1\mu\text{g/l}$.

Cette augmentation de la sensibilité est attribuée au fait que les atomes restent présents plus longtemps dans le faisceaux lumineux. Un autre avantage de l'absorption atomique électrothermique est que les volumes injectés sont de l'ordre de microlitres ce qui est un facteur d'une grande importance en microanalyse [10].

II.2- PRINCIPE

Le principe de l'absorption atomique est basé sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergies quantifiés dans lequel il se trouve. Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées.

Les atomes à la température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamentale. Le passage à l'état excité se fait par apport d'énergie électromagnétique. Chaque atome ne peut absorber qu'un photon de fréquence caractéristique de l'atome (lui permettant de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur). L'absorption atomique consiste donc en la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur [11-13].

II.3- APPAREILLAGE

L'exposé des principes permet de définir les constituants essentiels d'un appareil de spectrométrie d'absorption atomique. Il comprend :

- Un générateur de photons ou source d'émission ;
- Un générateur d'atomes ou source d'atomisation ;
- Un ensemble optique comprenant un sélecteur de radiations ;
- Un dispositif de réception photoélectrique et de mesure

II.3.1- GENERATEURS DE PHOTONS

Ils sont essentiellement constitués d'émetteurs de raies dont l'une, centrée sur la raie d'absorption, et est isolée par un monochromateur. Si le spectre émis est celui de l'élément à analyser, il comprend les fréquences convenables, en particulier celle de la raie de résonance.

Les qualités requises pour de telles sources sont : la stabilité d'émission dans le temps, une luminance élevée pour le spectre de l'élément avec un fond continu faible, une durée de vie de plusieurs centaines d'heures et un coût peu élevé [14].

Deux types de lampes répondent à ces caractéristiques :

II.3.1.1- Lampe à cathode creuse

Elle est formée d'une cathode (cavité cylindrique) et d'une anode, placées dans une atmosphère gazeuse pure (néon, argon), sous pression. Une tension de 400 à 500 V entre anode et cathode provoque une décharge électrique utilisée à la fois pour la vaporisation (bombardement cathodique) du métal constituant la cathode et pour l'excitation des vapeurs produites. La décharge lumineuse se concentre à l'intérieur de la cavité.

Ces lampes sont actuellement les plus utilisées, elles peuvent émettre les raies caractéristiques d'un élément ou de plusieurs selon que la cathode creuse est constituée d'un seul ou de plusieurs éléments [11, 14].

II.3.1.2- Lampes spectrales ou tubes à décharge

Ces lampes ont été surtout utilisées pour l'analyse des éléments alcalins (Li, Na, K, Rb) et volatils (Hg, Cd) ; toutefois elles tendent à disparaître au profit des cathodes creuses [14].

II.3.2- DISPOSITIF D'ATOMISATION ELECTROTHERMIQUE

Ces dispositifs conduisent à un signal évoluant rapidement au cours du temps habituellement très court, pendant lequel la prise d'essai subit le processus d'atomisation. Ils sont le plus souvent adaptés à la microanalyse, la prise d'essai pouvant être liquide (de quelques dizaines de microlitres) ou solide (de l'ordre du milligramme).

Le moyen d'atomisation le plus utilisé sont des fours chauffés par effet joule, constitués de tubes creux de sections appropriées en matière réfractaire présentant une résistance au courant électrique suffisante. Ils sont disposés pour que leurs axes coïncident avec celui du faisceau lumineux émis par la source (fig. II.1). Ils sont maintenus dans une atmosphère inerte (argon, azote), destinée à éviter leur destruction par oxydation lorsqu'ils sont portés à haute température. Ils peuvent être en tantale, platine ou plus souvent en graphite, en graphite gainé de métal ou recouvert d'un dépôt de métal ou de carbure [13, 14].

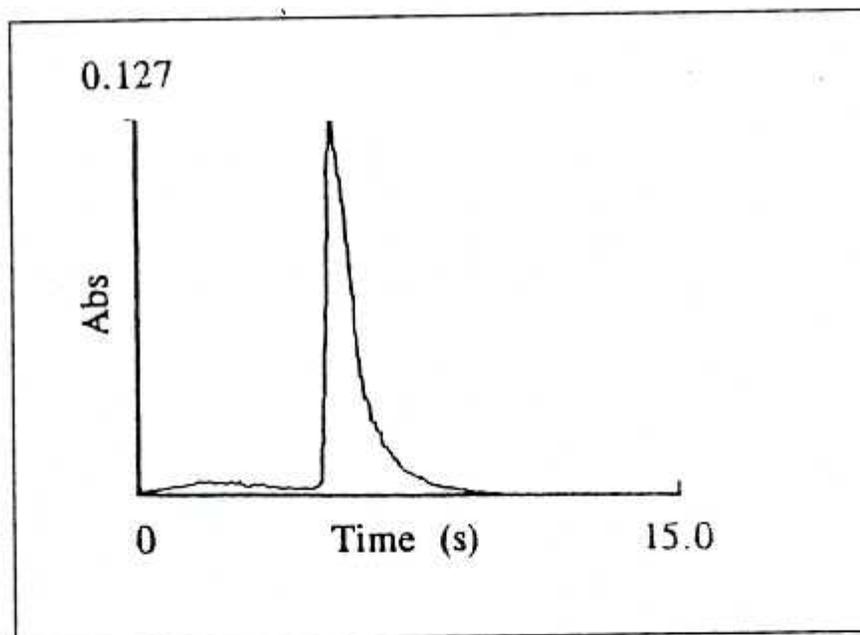


Fig.(II.1) : Schéma d'un four à graphite[13].

II.3.3- ENSEMBLE OPTIQUE

Il comporte :

- Un système optique d'entrée ;
- Un sélecteur de radiations.

II.3.3.1- Système optique

Il est destiné à concentrer le flux énergétique émis par la source de sorte que la majeure partie du faisceau traverse le dispositif d'atomisation et soit concentré à l'entrée du sélecteur de radiations. Il se place entre la source d'émission et la source d'atomisation. Il peut être à simple ou à double faisceau (faisceau de compensation). Ce dernier permet de compenser les fluctuations de la source d'émission et du récepteur photoélectrique [9-13].

II.3.3.2- Sélecteur de radiations

C'est la partie de l'appareil qui permet d'isoler une radiation ou un ensemble de radiations dans le spectre complexe émis par la source de raies.

En spectrométrie d'absorption atomique (AAS), les sélecteurs de radiations sont classiquement constitués, soit de monochromateurs à prismes ou à réseaux, soit de filtres interférentiels.

Certains spectromètres comportent un dispositif de compensation ou de correction d'absorptions non spécifiques. Les corrections les plus fréquemment utilisées sont celle à l'aide d'une lampe au deutérium ou par effet Zeeman [14].

II.3.4- DISPOSITIF DE RECEPTION PHOTOELECTRIQUE ET DE MESURE

La plupart des appareils comportent un photomultiplicateur d'électrons ayant un rendement quantique convenable. Néanmoins, si on veut optimiser la mesure, il convient de choisir un photomultiplicateur ayant un rendement quantique maximale dans le domaine spectral considéré. Le signal électrique fourni par le photomultiplicateur d'électrons est ensuite traité par un amplificateur accordé sur la fréquence de modulation de la lumière émise par la source.

Dans le cas des systèmes à faisceaux de compensation, les signaux correspondant aux deux faisceaux sont discriminés puis comparés dans le système de mesure [11-14].

II.4- ABSORPTION ATOMIQUE DANS UN FOUR EN GRAPHITE

II.4.1- FONCTIONNEMENT DU FOUR A GRAPHITE

Le générateur d'atomes est un tube graphite appelé "four" dans lequel sont injectés quelques dizaines de microlitres d'échantillon. Le four est chauffé selon un cycle programmé utilisant le plus fréquemment quatre étapes à temps et températures variables [14-16].

1. Dans une première étape, un séchage, au cours duquel l'échantillon est désolvaté, et est effectué à la température d'ébullition du solvant et permet son évaporation. Cette étape est très importante car elle conduit à la formation d'un sel solide qui doit être réparti de façon homogène à l'intérieur du tube.
2. Une deuxième étape dite de décomposition dont les fonctions sont multiples permet de décomposer le sel de l'élément étudié, de chasser les anions, de détruire les matières organiques et d'extraire plus facilement l'élément du film solide formant un dépôt au fond du four. Donc cette étape de l'analyse sert à simplifier le plus possible la matrice. Il existe une température maximale pour cette étape au-delà de laquelle il y a perte d'atomes par volatilisation.
3. Une étape d'atomisation à haute température est ensuite effectuée, au cours de laquelle la combinaison chimique dans laquelle l'élément est engagé (sel, oxyde, composé double), est vaporisée puis dissociée à l'état d'atomes neutres susceptibles d'absorber les radiations de résonance émises par la cathode creuse correspondante.
4. Une dernière étape à la température maximale a pour but d'éliminer tout résidu éventuel dans le four, puis refroidissement de l'élément chauffant.

L'ensemble de ce programme thermique est réalisé sous atmosphère inerte ou réductrice afin d'éviter une oxydation rapide du four. Différents gaz vecteurs (argon, azote, hélium, hydrogène) ont été étudiés. Le débit du gaz n'est pas critique (1l/min dans le cas des tubes en graphite). Par contre, la nature du gaz vecteur peut avoir une importance. L'hydrogène étant réducteur devrait faciliter la réduction des oxydes mais les expériences montrent, qu'au contraire les signaux mesurés sont souvent plus faibles qu'avec un gaz inerte. C'est l'argon qui est le plus utilisé à défaut d'azote [11, 17].

Le flux gazeux peut être ralenti ou interrompu lors de l'atomisation afin d'éviter la perte des atomes.

II.4.2- ETUDE DE LA FORME DU SIGNAL D'ABSORPTION

L'échantillon étant en début de cycle et le système n'étant pas étanche, car les vapeurs ne restent pas confinées dans le tube mais diffusent à travers la paroi du tube où sont entraînées par le courant protecteur ou bien encore, disparaissent par condensation sur les parties froides (extrémités du tube par exemple). On a en fonction du temps, une variation de la concentration des atomes dans l'espace absorbant ; par suite le signal a l'allure d'un pic plus ou moins étroit, (fig. II.2), selon le four et la matrice accompagnatrice [18, 19].

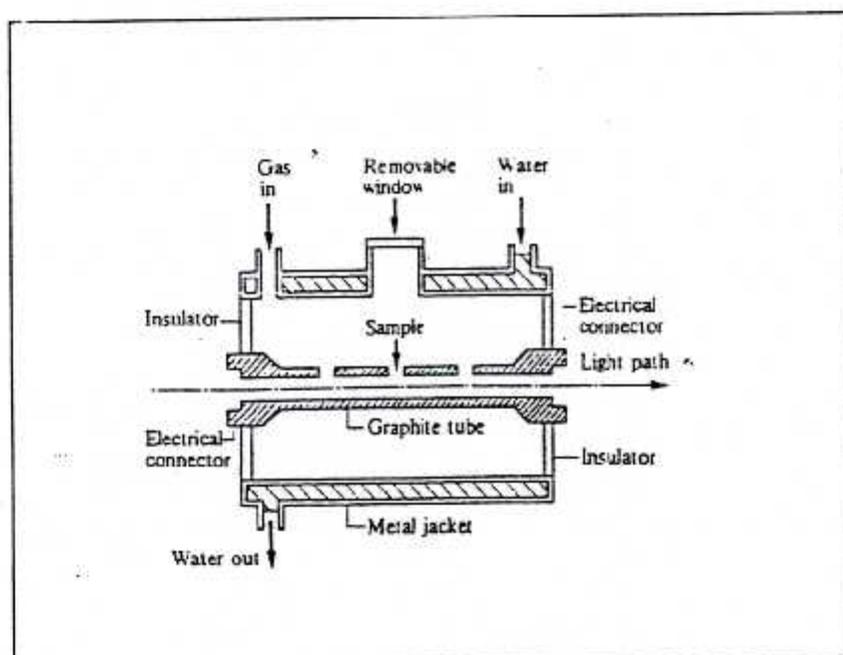


Fig.(II.2) : Forme du signal en GFAAS.

La forme du signal est régit par deux aspects :

II.4.2.1- Aspect thermodynamique

Celui-ci a surtout pour but de connaître les espèces mises en jeu pour arriver à la formation du signal. Est-ce volatilisation directe par décomposition ou réduction par le graphite, puis volatilisation ? [18, 19].

II.4.2.2- Aspect cinétique :

L'aspect thermodynamique s'il expose les mécanismes, n'explique en aucune manière l'allure des courbes d'absorption qui sont déterminées dans une large mesure par les cinétiques d'apparition des atomes dans l'espace absorbant.

Soit N_0 le nombre total d'atomes de l'élément à déterminer contenu dans la totalité de l'échantillon, N le nombre d'atomes dans le four à l'instant t , t_1 la durée de volatilisation totale et t_2 la durée de séjour.

On montre que si l'on suppose la volatilisation constante, le nombre d'atomes N à chaque instant est représenté par :

$$\text{- Si } t < t_1 : \quad N = N_0 \frac{t_2}{t_1} (1 - e^{-t/t_2}) \quad (1)$$

$$\text{- Si } t > t_1 : \quad N = N_0 \frac{t_2}{t_1} (1 - e^{-t_1/t_2}) e^{-(t-t_1)/t_2} \quad (2)$$

Le nombre d'atomes N est maximal quand tout l'échantillon est atomisé, c'est à dire quand $t = t_1$, soit :

$$N_{\max} = N_0 \frac{t_2}{t_1} (1 - e^{-t_1/t_2}) \quad (3)$$

II.4.3- CHOIX DU SYSTEME DE MESURE

L'absorption se présente sous forme d'un signal transitoire, on peut soit travailler en mesurant la hauteur de pic, soit en intégrant l'absorption pendant toute sa durée.

II.4.3.1.- Hauteur de pic

La valeur maximale de l'absorption (sommet du pic) correspond à l'instant où l'atomisation de la totalité de l'échantillon s'achève.

Si on choisit $t_2 \gg t_1$, c'est à dire une volatilisation rapide, on a :

$$1 - e^{-t_1/t_2} \approx t_1/t_2 \quad \text{d'où } N_{\max} \approx N_0$$

Cela souligne l'importance de la vitesse de montée en température à l'étape d'atomisation, qui doit être aussi élevée que possible. Si l'on travaille en hauteur de pic puisque celle-ci sera proportionnelle à la concentration de l'élément dosé, la variation du signal étant

très rapide, il importe de choisir un système de lecture bien adapté, avec des constantes de temps très courtes. En outre, la rapidité des régimes thermiques, ne permettant pas toujours d'atteindre les équilibres, accroît parfois l'influence des effets chimiques des interférants.

Dans la pratique, avec les montages commerciaux, en particulier les tubes, la condition $t_2 \gg t_1$ n'est pas vérifiée ; la valeur du rapport t_1/t_2 étant souvent proche de l'unité. Pour l'accroître on interrompt le flux gazeux pendant l'atomisation et on réduit les pertes par diffusion en choisissant un graphite imperméable (graphite pyrolitique).

II.4.3.2- Intégration

Une autre manière d'opérer consiste non plus à mesurer la hauteur de pic mais à intégrer tout le signal S en fonction du temps :

$$S = \int N dt \text{ à intégrer entre } 0 \text{ et } t_3; \text{ avec } t_3 \text{ le temps d'intégration}$$

L'intégration des équations (1) et (2) conduit à la conclusion que si le temps t_3 d'intégration est suffisant, soit $t_3 > t_1 + 4 t_2$, on a alors la relation $S \approx N_0 t_2$. La quantité mesurée est donc indépendante du temps de volatilisation et ne dépend que du temps de résidence des atomes dans le tube de graphite qui est une constante du four ; l'intégration est plus avantageuse par rapport à la hauteur de pic, car elle est plus sensible dans la majorité des cas, offre un domaine de linéarité plus grand et permet de travailler avec des quantités de matrice variables et d'éliminer tous les effets dus à des modifications de l'atomisation par la matrice [9-13].

Les spectromètres modernes offrent cette possibilité d'intégration.

II.5- MECANISME D'ATOMISATION DANS UN FOUR A GRAPHITE

D'après son article, L'vov [19] a fait allusion au très grand nombre de publications qui ont été consacrées à l'étude des processus d'atomisation en ETAAS durant ces dernières décennies. Plusieurs approches basées sur la thermodynamique, la cinétique ou sur l'identification des produits finaux par analyse par diffraction des rayons X, spectroscopie moléculaire ou spectrométrie de masse ont été utilisées pour l'étude de ces phénomènes.

II.5.1- PROCESSUS D'ATOMISATION EN MILIEU SIMPLE

II.5.1.1- Mécanismes théoriques

Un mécanisme probable de formation des atomes absorbants ne peut être établi que si l'on parvient à déterminer l'espèce chimique de l'élément qui produit directement ces atomes par simple vaporisation et éventuellement dissociation. On nomme précurseurs ces espèces chimiques par lesquelles passe l'atomisation d'un élément donné.

Dans les atomiseurs électrothermiques, et pour diverses raisons, il ne semble pas, que l'équilibre thermodynamique puisse toujours être atteint.

Si M est le métal dosé, A un anion quelconque (simple tel un halogène, ou complexe) et MO un oxyde quelconque (monoxyde ou autre, MO_y). Les principales possibilités d'atomisation des éléments sont les suivantes [18]:

1- A partir de leur sels (sans décomposition en oxydes) :

* Directement par vaporisation-dissociation,



Ce cas concerne certains halogénures non hydrolysables (alcalins) ou volatilisée avant transformation en oxydes. La température de dissociation ne doit pas être trop supérieure au point de sublimation ou d'ébullition du sel.

* Après transformation en un autre sel (par réduction par exemple)

2- A partir de leurs oxydes :

* Par vaporisation-dissociation, les oxydes dont les énergies de dissociation sont supérieures à leurs chaleurs de vaporisation,



Les molécules gazeuses d'oxydes (comme celles des halogénures peuvent très bien sortir de l'atomiseur avant d'être dissociées, occasionnant des pertes de l'élément dosé lors du prétraitement thermique par vaporisation dissociative.

Inversement, les oxydes dont les énergies de dissociation sont inférieures à leurs chaleurs de vaporisation sont simultanément vaporisés et dissociés, il s'agit d'une dissociation à l'état solide :



* Par réduction jusqu'à un oxyde inférieur (monoxyde par exemple). On revient ensuite aux cas précédents.

3- A partir de leurs métaux :

* Par réduction-vaporisation, les oxydes peuvent être réduits par le carbone du tube jusqu'à l'état élémentaire (métal libre, solide ou liquide) :



Le métal doit ensuite passer à l'état de vapeur :



Une autre possibilité de réduction par l'oxyde de carbone qui n'est pas très soutenue. Malgré l'atmosphère inerte, il s'en forme grâce à l'oxygène apporté sous forme d'impuretés dans le gaz de balayage. Il est à noter que souvent c'est CO qui réduit et non pas C [18]:



* Par réduction dissociative, l'énergie libérée par la formation de CO dans la réaction (7) peut produire le métal à l'état gazeux :



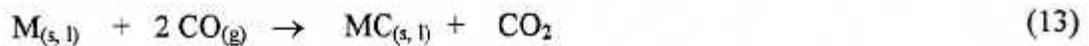
Par analogie avec la thermodissociation, il s'agit ici d'une chimi-dissociation.

4- A partir de leurs carbures :

* La réduction des oxydes de certains métaux va jusqu'au carbures :



A températures élevées, il y a aussi carburation directe du métal :



Les carbures vaporisent par dissociation en les éléments constitutifs,



Dans certains cas, des atomes absorbants peuvent donc être produits par ce processus [15].

II.5.1.2- Mécanismes observés

II.5.1.2.1- Méthodes d'études

On fait appel à la méthode de programmation variables :

- 1- Variation continue des températures, méthode très peu exploitable en pratique.
- 2- Variation discontinue de la température (point par point), les courbes de la fig.(II.3) sont les courbes types obtenues par cette méthode :

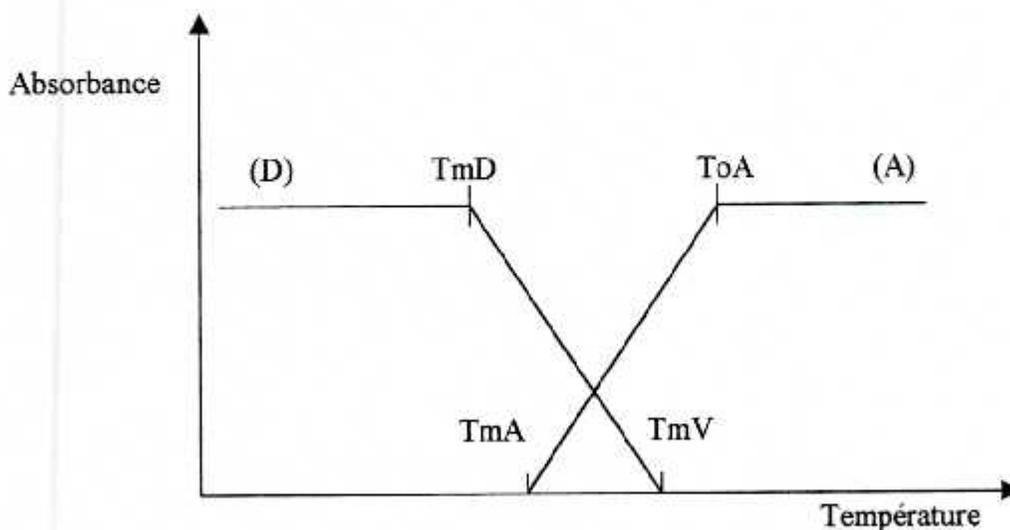


Fig.(II.3) : Décomposition et atomisation : programmation thermique.

La courbe (D) de cette figure représente la courbe de décomposition (prétraitement thermique à températures variables et atomisation à température constante) ; TmD est la température maximale de décomposition. TmV est la température minimale de volatilisation totale (cette courbe ne représente que la volatilisation des différentes espèces chimiques de l'élément, mais ne sont éventuellement atomisés que celles qui subsistent). Si l'on passe les températures critiques de certaines de ces espèces (points de transition, de fusion, de décomposition, de sublimation...) sans incident, il est clair que l'élément est présent sous une autre forme. Cette courbe donne donc des informations sur les produits de décomposition et permet quelques fois de les identifier.

La courbe A est la courbe d'atomisation (prétraitement thermique à température constante et atomisation à températures variables). TmA est la température minimale d'atomisation. Dissociation et réduction étant endothermique, l'absorption croît presque linéairement (la réduction des oxydes ne s'effectue pas seulement durant le préchauffage mais aussi lors de l'atomisation à haute température). ToA est la température optimale d'atomisation ; la densité d'atomes est alors maximale. Cette courbe permet souvent, de trouver le mécanisme d'atomisation [11].

L'objet des courbes de programmation variable est avant tout l'établissement des paramètres essentiels du programme électrothermique (TmD et ToA) dans une matrice donnée en vue des applications.

Dans leurs travaux, Sturgeon et al. [18] et L'vov [19] ont proposé des mécanismes d'atomisation de plusieurs éléments. En effet, leurs résultats étaient en bon accord avec les prédictions basées sur les lois de la thermodynamique.

L'influence du composé de l'élément à déterminer a été discuté dans plusieurs rapports [18-20]. Nous donnerons dans ce qui suit quelques exemples [11]:

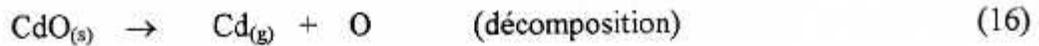
II.5.1.2.2- Exemples

1- Cadmium : on a montré que le mécanisme change radicalement avec le sel utilisé :

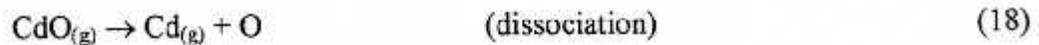
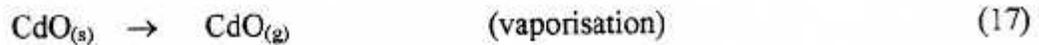
Nitrate : l'atomisation est maximale peu après les points de sublimation de CdO ; ce dernier est le précurseur :



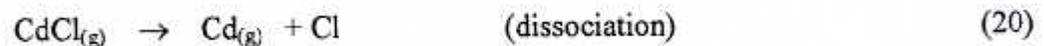
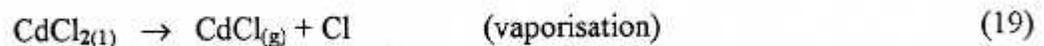
* Soit par décomposition (Cd étant gazeux à cette température)



* Soit par dissociation :



Chlorure : la température d'atomisation est à rapprocher de la température d'ébullition de CdCl_2 . Par conséquent, $\text{CdCl}_{(g)}$ proviendrait de la vapeur de $\text{CdCl}_{2(l)}$ plutôt que de la pré-dissociation de $\text{CdCl}_{2(g)}$:



Le cadmium est atomisé, ici, en prédominance à travers le sel.

2- **Cuivre** : tant sous la forme de nitrate ou de chlorure, plusieurs précurseurs sont admissibles :

Nitrate :



En première position se trouve le métal dont le point de fusion est du même ordre que la température maximale de décomposition d'où le processus suivant :



Cette réduction peut s'arrêter à Cu_2O qui perd son oxygène :



Il peut ne pas y avoir de réduction de l'oxyde, on a alors :



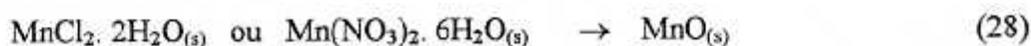
Chlorure :



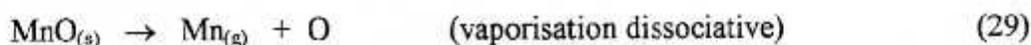
et on se ramène alors au cas des nitrates

3- Manganèse :

chlorure ou nitrate conduisent aux monoxydes :



$\text{MnO}_{(s)}$ se vaporise en prédominance par dissociation :



L'atomisation peut aussi avoir lieu à travers un sel, comme c'est le cas pour le potassium, dont le chlorure n'est pas hydrolysable. On a montré que les pertes par volatilisation débutent de la température de fusion de KCl et l'atomisation au voisinage de son point de sublimation d'où le mécanisme suivant :



Une étude comparative rapportée par Pinta [11] rassemblant les résultats obtenus par ce dernier et ceux obtenus par Sturgeon et al. [18], montre en général, que l'accord est bon et que les mécanismes généraux peuvent être considérés comme acquis. Ces auteurs, en mesurant les températures d'apparition des précurseurs au moyen d'un oscilloscope de haute sensibilité, montrent que la température d'apparition des atomes est considérée comme la température minimale d'atomisation (TmA).

Les mêmes auteurs ont déterminé par une méthode explicitée, l'énergie d'activation de la séquence ultime d'atomisation. Le résultat est corrélé avec les valeurs connues des énergies de dissociation de l'halogénure ou de l'oxyde métallique et de la chaleur de vaporisation du métal, pour en déduire le mécanisme.

En définitif, si le chlorure n'est pas hydrolysable ou s'il est vaporisé (point de fusion) avant l'hydrolyse, l'atomisation passe bien sûr par la dissociation du sel.

Si au contraire le sel est décomposé (ou hydrolysé) avant sa vaporisation, son oxyde est formé. Le choix est alors pratiquement limité à deux voies seulement : dissociation de l'oxyde ou carbo-réduction avec subséquente vaporisation du métal obtenu.

Enfin, une simple décomposition thermique du sel peut directement aboutir sinon aux atomes absorbants, du moins aux précurseurs. C'est le cas des métaux précieux dont les sels sont thermodynamiquement instables et décomposés en métal à l'état solide ou liquide. L'atomisation est alors une simple vaporisation du métal [11].

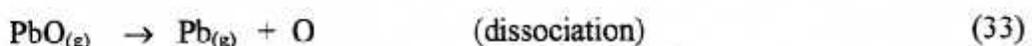
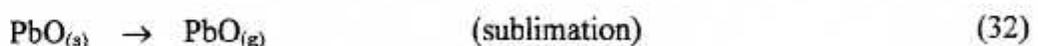
II.5.2- PROCESSUS D'ATOMISATION EN MILIEU COMPLEXE

Deux types de perturbations sont observées selon que le mécanisme d'atomisation est le même qu'en milieu simple ou différent.

II.5.2.1.- Perturbations avec changement de mécanismes

En présence de tiers éléments, le précurseur n'est plus le même qu'en milieu simple. A une température donnée, le nombre total d'atomes produits n'est plus le même. Autre précurseur signifiant réaction d'atomisation autre, il s'ensuit que la vitesse d'atomisation diffère aussi. Le résultat est une dépression ou une exaltation de l'absorbance mesurée.

On a montré, par exemple, que la présence de calcium, d'aluminium ou de fer diminuent notablement la température optimale d'atomisation de Pb révélant ainsi un changement de mécanisme. Dans ces matrices le plomb est atomisé via son monoxyde :



Il y a dépression dans les trois cas.

Pour le cadmium en présence des mêmes éléments (calcium, aluminium et fer), les températures minimales et surtout optimales d'atomisation changent radicalement. La volatilisation du chlorure étant empêchée (probablement par la formation d'une combinaison moins volatile), il est transformé en oxyde [18].

II.5.2.2- Perturbations sans changement de mécanismes

On peut penser que si le précurseur est le même, le nombre total d'atomes produits ne doit pas changer, ça ne peut être que la vitesse d'atomisation qui change. En effet, l'aluminium semble faciliter la réduction des oxydes de chrome et en résulte une exaltation du signal du chrome par l'aluminium.

Le même effet est produit par l'aluminium, sur la détermination du nickel, les précurseurs semblent être toujours les mêmes qu'en milieu simple, à savoir le métal, et peut être aussi le monoxyde.

II.6- PERTURBATIONS

II.6.1- PERTURBATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET CHIMIQUES

Beaucoup de chercheurs se sont penchés sur la question de savoir dans quelle phase (solide, liquide ou gazeuse) ces perturbations se produisent t-elles ? on a retenu finalement que les perturbations physico-chimiques et chimiques sont :

II.6.1.1- En phase vapeur

- Interaction de dissociation
- Interaction d'ionisation.

II.6.1.2- En phase condensée

- Interaction de volatilisation.

L'étude de *l'interaction de dissociation* n'est pas très avancée, néanmoins on a remarqué que l'absorbance du Tellure (Te) est exaltée par le cuivre en augmentant le degré de dissociation de Te_2 .

L'interaction d'ionisation, même si elle a été signalée pour certains éléments tels que le césium et le rubidium, elle est peu prononcée et ne perturbe pas les analyses.

En définitif, les perturbations par les milieux analysés semblent affecter essentiellement la volatilisation.

L'interaction de volatilisation consiste en une différence de volatilité ou de vitesse de volatilisation d'un élément en présence d'un autre ou de plusieurs autres éléments. De telles interactions peuvent être expliquées par :

1- **Conversion thermochimique** avec les composants de la matrice de l'échantillon, que le composant soit naturel ou ajouté on a :

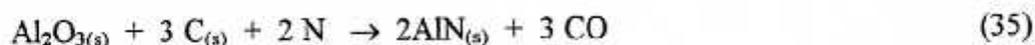


Où A et B sont des anions, M_1 l'analyte et M_2 un métal étranger (ou l'hydrogène).

2- **Combinaison thermochimique** :

* Avec le carbone de l'atomiseur, selon l'élément il peut se former des carbures métalliques, intermétalliques ou des composés volatils (cas du nickel).

* Avec les gaz dans l'atomiseur, si l'azote est le gaz vecteur, par exemple, il peut y avoir formation de nitrures. C'est le cas de l'aluminium, du barium et du titane d'après Sturgeon et al. [18], le carbone interviendrait dans la réaction suivante :



Dans ce cas le remplacement de l'azote par l'argon s'impose.

* Avec les composants de la matrice de l'échantillon pour former :

• des oxydes doubles type,



Où :

M_1 : métal dosé

M_2 : élément étranger, souvent métallique.

- des combinaisons interéléments type,



II.6.2- PERTURBATIONS PHYSIQUES

Sont représentées principalement par l'absorption parasite qui est une perte de lumière sur les particules solides de fumées lors de la mesure. Ceci se traduit par des pics anormalement forts ou multiples. Ce problème est évité en faisant une correction de fond simultanée. Cette correction est la plus efficace et doit avoir lieu à la même longueur d'onde et simultanément.

II.6.3- PERTURBATIONS SPECTRALES

II.6.3.1- Absorptions moléculaires

Autre type d'absorption non spécifique, mais plus répétable que l'absorption parasite. C'est le cas pour les halogénures alcalins qui produisent des spectres d'absorption moléculaire dans la gamme 190 à 380 nm. Les sels communs, sulfates et nitrates, ne doivent pas donner d'absorptions moléculaires, étant décomposés :



II.6.3.2- Emissions parasites

Grâce à la modulation, l'émission continue des espèces chimiques présentes dans l'atomiseur est arrêtée au niveau de l'amplification. Cependant, le détecteur (photomultiplicateur) reçoit tous les signaux, alternatifs ou continus, il y a donc risque de saturation de ce détecteur par des espèces chimiques très émissives. A cela s'ajoute l'émission des parois du tube portées à haute température.

II.7- CORRECTION

Les moyens de correction spécifiques de la méthode sont les suivants :

II.7.1- TRAITEMENT THERMIQUES "IN SITU "

Trois cas se présentent ;

1. Volatilisation de la matrice avant atomisation de l'analyte, il y a intérêt à éliminer tout ou une partie de la matrice pour éviter la formation de combinaisons et la modification de la volatilisation respectivement avant et pendant l'atomisation. Les traitements thermiques et chimiques sont des moyens de correction communs aux perturbations physico-chimiques et aux absorptions non spécifiques qu'il est difficile de dissocier.
2. Atomisation de l'analyte avant volatilisation de la matrice, cette opération inverse de la précédente, n'est en fait guère praticable : une matrice réfractaire retarde la volatilisation d'un élément de telle manière qu'elle est quasi simultanée.
3. Covolatilisation de l'analyte et de la matrice. Il est conseillé de procéder à un prétraitement chimique. A défaut d'éliminer la matrice, au moins faut-il rendre la vaporisation de l'analyte plus sélective en déplaçant leurs températures critiques. La covolatilisation produit surtout des absorptions non spécifiques.

II.7.2- PRETRAITEMENT CHIMIQUE "IN SITU"

Il consiste à convertir en d'autres espèces chimiques de volatilités différentes, soit l'élément à doser, soit les constituants majeurs de la matrice (ou les deux).

Les objectifs de ce prétraitement sont :

1. Simplification de la matrice ; pour volatiliser d'avantage la matrice avant d'atomiser l'analyte ou éviter la covolatilisation, soit en faisant passer l'analyte par un précurseur moins volatil donc diminuer la volatilité de l'analyte, soit en augmentant la volatilité de la matrice.
2. La modification de la matrice, et peut s'effectuer par ajout de produits chimiques à l'échantillon. Les modificateurs de matrice les plus fréquemment utilisés sont : $MgNO_3$, l'acide ascorbique, $Ni(NO_3)_2$, $(NH_4)_2HPO_4$, $CaCO_3$... (1).

Un bon modificateur de matrice permet de réduire les interférences spectrales, il réduit aussi les pertes par volatilisation ainsi que les interférences en phase vapeur (10).

CHAPITRE III

ANALYSE PAR INJECTION A FLUX

III.1- INTRODUCTION

Une importante automatisation des procédures a été introduite dans certains aspects de la chimie analytique. Cette automatisation ne concerne pas seulement la manipulation des échantillons (substitution des procédures manuelles), mais aussi certaines caractéristiques de performance telle que justesse, précision et limites de détection peuvent être améliorées [21].

Durant les deux dernières décennies, un nombre considérable de travaux de recherches ont été conduits dans le but de développer des analyseurs automatiques : des analyseurs sur batch (auto-sampler) ou des analyseurs en flux continu.

Les appareils les plus performants, étaient peu nombreux, assez complexes et/ou à coût élevé et par conséquent ne jouissait pas d'une grande popularité. Parmi ces derniers, les analyseurs en flux continu basés sur la segmentation des courants de réactifs et d'échantillons par des courant d'air (segmented flow analysis : SFA). Cette dernière possède plusieurs inconvénients tels que la nécessité de contrôler les bulles d'air dans les conduites, la variation de la vitesse du courant et la pression des bulles varient en fonction du matériau constituant les conduites (tubes), irrégularité du flux....

Le premier article sur l'analyse par injection de flux (FIA) a été publié par Ruzicka et Hansen [22] dans lequel le nom de la méthode a été introduit. Un peu plus tard les mêmes auteurs [23] définissent FIA comme une méthode dont les informations sont liées à un gradient de concentration formé à partir d'un fluide injecté dans une zone bien définie, dispersé dans un courant porteur continu, non segmenté par un courant d'air.

La figure (III.1), montre une comparaison schématique entre FIA et SFA l'analyse en flux continu classique (segmentée).

Durant les vingt dernières années FIA a enregistré des développements extraordinaires et a été acceptée comme une technique versatile pour la manipulation des solutions et traitement des informations. FIA a permis une amélioration certaine dans les méthodologies chimiques dirigées vers une mécanisation et l'automatisation des opérations de routine [24-26].

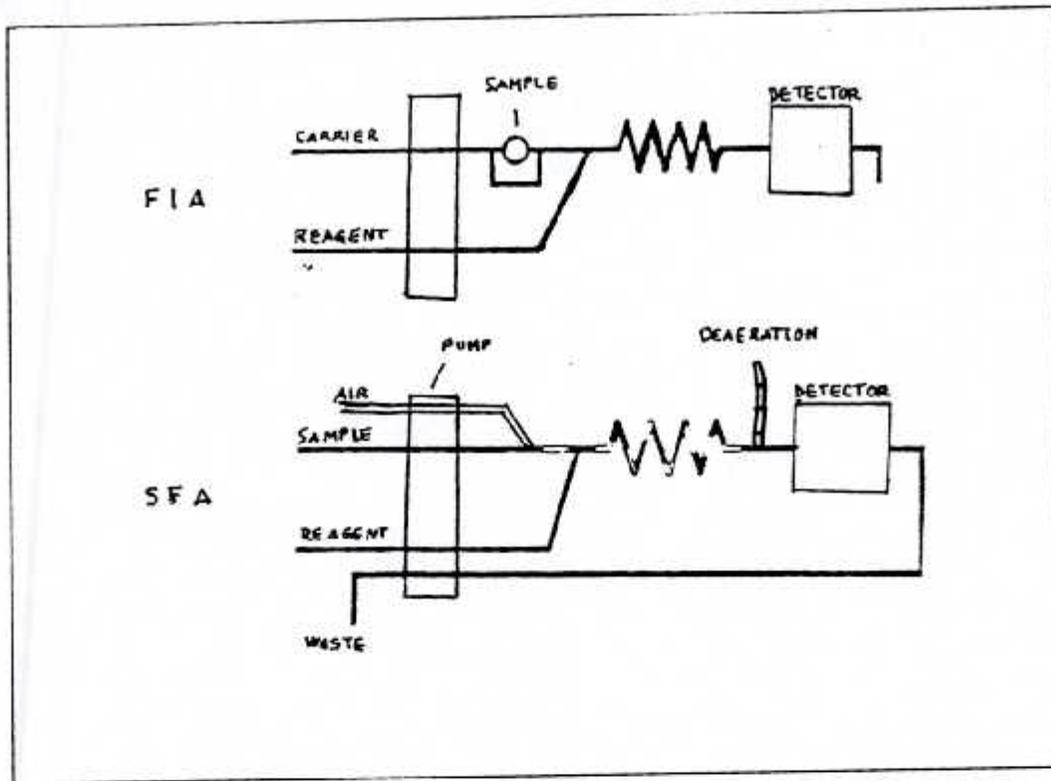


Fig.(III.1) : Comparaison entre FIA et SFA [23].

III.2- PRINCIPES ET THEORIES

Les trois principes de FIA sur lesquels est basée la technique sont indiqués par Ruzicka et Hansen [23] et par Fang [27] sont :

- 1- Injection de l'échantillon ;
- 2- Contrôle de la dispersion de la zone d'injection de l'échantillon ;
- 3- La périodicité du mouvement de la zone injectée du point d'injection jusqu'au détecteur.

Cette technique présente les caractéristiques essentielles suivantes :

- a- L'échantillon est injecté ou inséré directement dans le flux.
- b- Le courant n'est pas segmenté par des bulles d'air ce qui représente la différence fondamentale avec l'analyse en flux continu classique (SFA).
- c- Des processus physico-chimiques ont lieu en même temps que le transport.

- d- La dispersion partielle de l'analyte durant le transfert peut être manipulée en contrôlant les caractéristiques géométriques et hydrodynamiques du système.
- e- Lorsque le signal est détecté, ni un équilibre physique ni un équilibre chimique n'est atteint
- f- Les opérations doivent être reproductibles car les mesures sont faites dans des conditions de non équilibre.

Le gradient de concentration de la zone d'échantillon est déterminé par le processus de dispersion. Le concept de la dispersion est la base même de l'analyse par injection à flux, FIA.

En absence de réactions chimiques, l'expansion de la dispersion est exprimée seulement en termes de la variation de la concentration de l'analyte injecté, due uniquement aux processus physiques. Cette variation est dépendante du temps après l'injection et des coordonnées radiales et axiales. La mesure ou la quantification de l'analyte dans le fluide donne un signal analytique.

Le coefficient de dispersion est défini comme:

$$D = C_0 / C_p \quad (40)$$

Où C_0 est la concentration initiale de l'analyte dans la solution injectée et C_p est la concentration au maximum du pic (signal analytique).

En général D décroît avec, la diminution de la longueur et du diamètre du tube (dans lequel ont lieu les différents processus), du coefficient de diffusion moléculaire et avec l'augmentation du volume injecté, la fluctuation du courant et la température. Le débit n'a pas d'effet bien défini sur la variation de D .

Les techniques en FIA peuvent être classées d'après le coefficient de dispersion D :

- a- Les systèmes avec une dispersion limitée ($D < 3$) sont utilisés quand on a affaire avec la mesure d'un paramètre de l'analyte directement, en l'absence de tout autre phénomène que celui de transport. Ces systèmes exigent un important débit, un grand volume d'échantillon et un réacteur de faible diamètre et longueur.

La satisfaction de ces exigences permet d'acquérir une grande fréquence d'échantillonnage et de hautes sensibilités.

- b- Les systèmes analytiques à dispersion moyenne ($3 < D < 10$) sont conçus pour des études faisant intervenir d'autres processus en plus de celui de transport (généralement réactions chimiques). Le mélange partiel entre l'échantillon injecté et le courant contenant le réactif peut être obtenu en utilisant des tubes relativement long, faibles débits, plusieurs canaux avec divers points de mixage, etc.... L'échantillonnage et la sensibilité sont généralement plus faibles que pour les systèmes précédents.
- c- Les systèmes à grande dispersion ($D > 10$) sont caractérisés par un degré de mixage assez élevé entre l'échantillon et le réactif, ayant pour conséquence un gradient de concentration bien défini et plus important. Ces systèmes comprennent aussi une chambre de mixage avec agitateur ou un long tube servant de réacteur.

La courbe réponse en FIA est le résultat de deux processus, le processus physique de la dispersion de l'échantillon dans le courant entraîneur et le processus chimique de la réaction.

Les études sur la dispersion accompagnée de réactions chimiques, dans les systèmes en FIA, ont été conduites sur les mêmes bases qu'en génie de la réaction chimique et en chromatographie liquide. Les théories de ces deux domaines ont été adaptées à la théorie de FIA, surtout la théorie classique des écoulements dans les conduites tubulaires dans le but de développer des expressions mathématiques pour la largeur des pics en fonction du temps de séjour et de conversion fractionnelle de l'analyte en produits détectables [27].

III.3- COMPOSANTES ET CONSTRUCTION

Un système FIA consiste fondamentalement en quatre parties essentielles :

1. Une unité de propulsion, qui produit le courant d'un ou de plusieurs solutions, soit contenant un réactif dissout ou agissant seulement comme porteur(s). Cette fonction est souvent assurée par une pompe péristaltique.
2. Un système d'injection, qui permet l'insertion reproductible ou l'introduction, dans le courant, d'un volume d'échantillon bien défini sans l'interrompre. Une valve rotative est l'outil le plus utilisé pour l'injection d'échantillon.

3. Un tube à travers lequel l'opération de transport s'effectue, avec ou sans processus additionnels (réaction chimique). Cela peut être assuré par des tubes rectilignes (linéaires), en spirales ou noués (knotted reactor : KR), qui peuvent être simples ou avec garnissages de matériaux chimiquement actifs, ou avec une chambre de mixage.
4. Un détecteur, qui transforme certaines propriétés de l'analyte en un signal transitoire.

Plusieurs techniques de détection ont été utilisées en combinaison avec FIA, particulièrement les méthodes optiques tel qu'il est montré dans le tableau (III.1).

Plusieurs montages ont été proposés, dans la littérature relative à la FIA, en vue de pouvoir l'associer à diverses méthodes et applications [28-41].

III.4- APPLICATIONS

Les applications pratiques de FIA ont concerné des domaines très variés tels que l'environnement, l'industrie alimentaire, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique. Les échantillons sont très variés : air, eau, sédiments, sang, cheveux, plantes, sols, fertilisants, pétrole, aciers, etc... [28-41]

III.5- SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE EN INJECTION A FLUX:

Les premiers articles sur l'injection à flux continue, combinée avec la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme remontent à 1979 (FI-FAAS) [42]. Cette combinaison a offert beaucoup d'avantages par rapport à la méthode conventionnelle tels que la possibilité d'analyse des solutions visqueuses (sang, sérum), ce qui donne un signal plus important et une nette amélioration de la précision [43-48].

Une extension rapide a été enregistrée quant à l'application des techniques en FI couplées à l'AAS, à juger par le nombre d'articles qui apparaissent chaque année tel qu'il est montré dans la fig.(III.2).

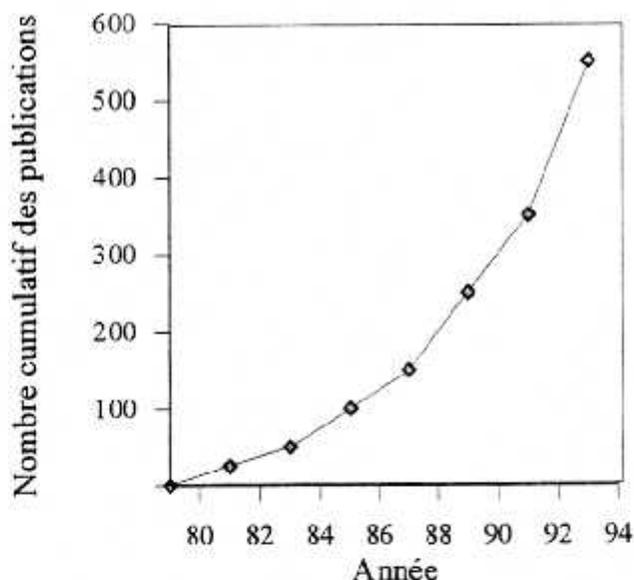


Fig.(III.2) : Nombre cumulé des publications sur FIAAS [25].

III.6- TECHNIQUES D'INJECTION A FLUX POUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ELECTROTHERMIQUE (FI-ETAAS)

L'application des techniques de FI à la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique a débuté beaucoup plus tard par rapport à la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme, à cause de la discontinuité des opérations en ETAAS. Etant une technique en flux continu, FI apparut comme incompatible avec de telles opérations. Ce n'est qu'en 1984 tel qu'il est rapporté par Fang [27], qu'apparaît le premier travail ayant fait la liaison entre FI et ETAAS par la préconcentration en ligne à travers une colonne, après lequel cette approche connut un intérêt particulier [50-54].

III.6.1- SYSTEMES DE SEPARATION ET PRECONCENTRATION POUR L'ANALYSE EN FI

L'utilisation des techniques en FI pour la modification de la matrice et la préconcentration de l'analyte pour l'introduction en ETAAS a connu un intérêt particulier ces dernières années grâce aux performances des systèmes développés. La sélectivité et/ou le pouvoir de détection des procédures en ETAAS peuvent être nettement améliorés par la séparation complète de la matrice et/ ou par préconcentration de l'analyte avec une efficacité compatible avec les opérations en ETAAS.

CHAPITRE IV

TECHNIQUES
DE
PRECONCENTRATION
ET DE
SEPARATION

Méthodes :**Spectrométriques :**

Spectrométrie d'absorption atomique/ émission / fluorescence

Chimiluminescence

Fluorométrie

Spectrométrie d'émission à plasma induit par haute fréquence

Spectrométrie infra-rouge

Phosphorimétrie

Spectrophotométrie UV- visible

Electrochimiques :

Ampérométrie

Conductométrie

Polarographie

Potentiométrie

Autre

Viscosimétrie

Tableau (III.1) : Méthodes de détection utilisées en combinaison avec FIA.

Ainsi, le plus grand profit des procédures en FI dans l'analyse des ultra-traces par ETAAS, est la possibilité des opérations de purification en ligne des réactifs. Cet avantage

peut être exploité pour acquérir de meilleures limites de détections que celles obtenues sous les conditions batch [27].

III.6.2- PRINCIPES DE CONCEPTION DES SYSTEMES D'ANALYSE EN FI

Les caractéristiques spécifiques de la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique imposent, que certaines précautions soient respectées lors de la mise en œuvre d'un système de préconcentration afin que les opérations conduites soient compatibles avec les exigences de l'ETAAS. On peut souligner les points suivants [27] :

- 1- Avec un four en graphite, l'introduction des échantillons se fait suivant un mode en discontinu, incompatible avec la préconcentration en continu. Donc les opérations de préconcentration doivent être conduites en parallèle avec le programme de température du four (si l'on veut acquérir une importante fréquence d'échantillonnage).
- 2- Pour les échantillons liquides, le volume maximum qui peut être introduit dans le four et qui peut être traité convenablement et d'une manière reproductible est de 70-100 μl , ce volume est largement dépendant de la nature du solvant et des caractéristiques de l'atomiseur.
- 3- L'ETAAS est beaucoup plus sensible aux interférences de la matrice que FAAS, même si l'on procède à la correction du bruit de fond. L'introduction d'une faible quantité d'une matrice lourde ne peut être tolérée ; d'où le lavage des conduites ou des dispositifs de séparation (colonne ou filtre) est une étape indispensable et déterminante pour la majorité des applications en GFAAS.
- 4- Le cycles des mesures de l'ETAAS est relativement long par rapport à celui de FAAS. Cette caractéristique favorise la compatibilité des systèmes de préconcentration en FI avec l'efficacité de la procédure spectrométrique.

IV.1- ATOMISATION ELECTROTHERMIQUE EN PRESENCE D'AGENTS COMPLEXANTS ORGANIQUES

IV.1.1- INTRODUCTION

Les réactifs organiques utilisés en chimie analytique, ont montré plusieurs effets en spectrométrie d'absorption atomique (AAS).

- 1- Le plus important est la modification du degré d'atomisation des éléments en fonction du mécanisme d'atomisation, ainsi on a observé une augmentation de l'atomisation [55].
- 2- Le réactif peut soit diminuer soit augmenter, les interférences causées par les éléments concomitants pendant la détermination de l'analyte.
- 3- Une préconcentration de l'analyte peut être faite par extraction, des chélates formés entre le réactif organique et l'élément à doser, dans un solvant organique approprié. L'extrait est nébulisé dans une flamme ou injecté dans un four.

Quand un solvant organique est utilisé en AAS il peut apporter, dans la majorité des cas, des effets positifs sur le comportement d'un système donné [55-59].

En général, les mécanismes par lesquels les complexants organiques affectent le comportement des métaux en AAS est très complexe. Même si ces phénomènes ont fait l'objet de plusieurs recherches (dont la plupart expérimentales), leurs mécanismes restent souvent superflus et sujets à des propos contradictoires. Toutefois, on a établi que cela est étroitement lié à la décomposition thermique des espèces solides, efficacité de nébulisation et du processus d'atomisation [55-61].

On a suggéré dans la littérature [62], que l'analyse d'extraits organiques en ETAAS pourrait procurer certains avantages par rapport à l'atomisation par la flamme. Ces auteurs ont pensé que l'absence de nébuliseur permettra l'analyse des extraits visqueux (chose difficile avec la flamme) et que l'élimination des solvants organiques dans le four en passant par l'étape de séchage, peut réduire l'absorption de lumières non spécifiques pendant l'atomisation.

IV.1.2- REACTIFS ORGANIQUES DANS LES ATOMISEURS EN GRAPHITE

Les chélates métalliques avec les différents ligands organiques, s'évaporent et se décomposent à des températures différentes. Une perte de l'analyte et donc une dépression du signal peuvent survenir si les chélates sont volatilisés à une température inférieure à la température d'atomisation de l'élément à doser. Si la décomposition des chélates métalliques ne donne pas des oxydes, l'absorption sera différente de celle provenant de la décomposition d'un oxyde.

La réduction des oxydes par le carbone provenant de la décomposition des réactifs organiques est nettement favorisée, d'où l'augmentation du nombre d'atomes dans l'atomiseur, mais le rôle peut être inversé s'il se forme des carbures non volatiles [16, 18, 55, 62].

On a rapporté dans la littérature quelques effets observés lors des déterminations en AAS à travers l'atomisation des chélates métalliques.

La volatilisation des chélates métalliques, par exemple, de Cu ou de Co n'a pas été signalée à faible température dans un four en graphite. Par contre cela se produit pendant l'atomisation dans une flamme air/acétylène. On a cependant noté la formation de sulfures de métaux, provenant de la décomposition des chélates de Cd, Co, Cu, Fe(III), Ni et Pb-pyrrolidine dithiocarbamates à 473-573 K dans une atmosphère d'argon. Si l'argon contient de l'oxygène, il se forme alors un mélange de sulfures et d'oxydes mais pas de carbone élémentaire comme dans le cas de l'argon pur [55].

La décomposition des chélates de Ni et de Cu, à partir de ligands engageant des liaisons de type M—N, M—O et M—S tels que le α - furildioxime, dimethylglyoxime, acétylacétone, dithizone, pyrrolidinedithiocarbamate, engendre la formation d'atomes métalliques, de monoxydes, et des sulfures [55, 63].

Dans une atmosphère d'argon, l'absorbance du cuivre augmente de 10% par rapport à son introduction sous forme de nitrate, quand ses complexes formés avec des ligands contenant des atomes de soufre (diethyldithiocarbamate, pyrrolidine dithiocarbamate) sont injectés dans une solution de méthanol.

Cependant, des effets différents sont observés quand des solvants chlorés sont utilisés. La détermination des éléments en présence de solvants halogénés peut engendrer des difficultés considérables en GFAAS. Ainsi dans l'un des premiers travaux d'analyse des extraits organiques en ETAAS [62], il a été rapporté que l'utilisation du chloroforme et du tétrachlorure de carbone, résulte en une mauvaise sensibilité des déterminations.

Pour le cobalt, l'absorbance augmente de 20%, par rapport à l'acétate de cobalt, en présence d'agents chélateurs porteurs d'atomes tels que N, O ou S comme atome donneur d'électrons. Cette augmentation est attribuée à la réduction de CoO, par le carbone résultant de la décomposition des ligands organiques, qui vient s'ajouter au mécanisme initial. Pour le nickel cette augmentation est de 40%, quand ses complexes extraits dans un mélange 1:4 de chloroforme/méthylisobutylcétone sont injectés dans l'atomiseur, accordée probablement à la sélectivité du diméthylglyoxime envers le nickel. De même on a rapporté un effet exaltateur de l'EDTA, APDC, DDDC pour le cadmium et le plomb [64, 65].

Toutefois une diminution du signal a été enregistrée pour le fer lors de l'analyse de son chélate de 1-phenyl-1-3-butendione, particulièrement quand les solvants chlorés sont utilisés. On a noté l'apparition d'un double pic et un ralentissement de l'atomisation. Cependant cet effet n'a pas été observé avec un four en tantale. L'existence d'un deuxième pic peut être expliquée par la présence du carbone et de l'halogène. Ceci est attribué à la formation d'un composé très stable thermiquement nécessitant une très haute température de décomposition. On a supposé la formation d'un composé $C_n^+X \cdot 3X_2$ (où X est un halogène) à partir des solvants organiques. L'interaction de ce dernier avec le fer (III) peut produire des espèces de type $C_n^+ \cdot FeCl_4^- \cdot 3FeCl_3$. Si le chlorure en excès est libéré par la surface du graphite, il se forme les chlorures de Fe(III) volatils.

Dans certains cas, l'effet de diminution du signal causée par les solvants halogénés peut être éliminé par l'introduction de l'acide ascorbique dans l'atomiseur. Un mécanisme différent est indiqué concernant l'effet des solvants halogénés sur l'atomisation d'autres éléments [65]. L'absorption de Ni et de V se trouve diminuée quand ils sont analysés dans les huiles de lubrification, en présence de benzoylacétone (liaison M—O), de dithizone (liaison M—S) et de porphyrine (liaison M—N). La porphyrine donne l'effet le plus négatif attribué à la formation de carbonitrides (espèces qui se forment plus facilement).

L'imprégnation du graphite par les solvants organiques, est un autre problème découlant de l'injection directe des extraits organiques dans le four. La diffusion des extraits organiques à la surface de l'atomiseur tend à perturber les signaux et diminuer la sensibilité.

Sturgeon et al., par exemple, ont étudié la préconcentration d'un certain nombre de métaux en traces à partir d'une eau de mer par le système APDC-MIBK pour leur détermination en GFAAS [66]. Ils ont conclu que la faible tension superficielle de MIBK rend l'injection de l'échantillon dans le four difficile, car le solvant tend à se propager tout le long du tube à graphite, limitant ainsi considérablement les volumes des échantillons à injecter.

D'autres problèmes sont souvent rencontrés quand MIBK est utilisé comme solvant d'extraction, tels que la variation du signal analytique avec le volume de MIBK injecté dans le four ainsi que la possibilité de pertes causées par une pré-atomisation des chélates métalliques volatils ou la décomposition de leurs produits. Ces auteurs ont montré qu'une ré-extraction de ces chélates, à partir du solvant organique, dans une solution d'acide nitrique peut résoudre ce problème.

La sensibilité des déterminations en GFAAS est parfois diminuée en présence de HNO_3 . Cela est dû à la destruction de la surface pyrolytique du four en graphite et l'introduction simultanée du métal dans la structure du graphite. La présence de la vapeur d'acide nitrique ou de ses produits de décomposition à 1000 K peut aussi causer cet effet négatif [18]. Cette interférence n'a pas lieu même avec l'acide nitrique 2M quand le nickel est complexé avec le diméthylglyoxime pour la formation de $\text{Ni}(\text{LH}_2)_2$ [67].

Quand des solutions pures d'ions métalliques, sont injectées en présence d'un excès de chlorures, les atomes métalliques à l'état gazeux sont formés par la dissociation des chlorures correspondants, mais il se forme aussi des espèces chlorures métalliques non absorbantes volatils qui provoquent l'effet dépressif de l'absorbance.

Cet effet d'interférence des chlorures sur l'absorption de Pb, Cu et Mn est diminué par l'emploi de composés organiques tels que l'acide ascorbique, maléique, adipique [68, 69]. Pour Mn et Cu, cependant, il semble que l'effet dépressif des chlorures est dû à l'atomisation à travers la formation et la dissociation d'oxydes à une température du four non adéquate.

L'acide ascorbique ou oxalique ajouté à la solution de l'échantillon à analyser, peut empêcher les cristaux de chlorure de sodium à l'intérieur du tube de diminuer la tension superficielle, et peut contribuer à l'amélioration du contact thermique entre la matrice et le four et de ce fait la pyrolyse et la décomposition de la matrice se trouvent nettement accélérées [69].

IV.1.3- REACTIFS ORGANIQUES DANS LES ATOMISEURS METALLIQUES

Quand les atomiseurs métalliques sont utilisés en AAS, l'effet du carbone provenant de la décomposition des composés organiques devient plus évident, et la dissociation des oxydes devient le mécanisme prédominant de l'atomisation [55].

Quand le vanadium est chauffé dans un atomiseur en tungstène en présence de thiocyanate ou de réactifs organiques, il se forme des carbures de faible volatilité pendant l'étape de décomposition à 573 K et l'absorbance à 2473 K diminue considérablement. Pour cette raison l'étape de décomposition est éliminée en présence de thiocyanate, de N-benzoyl-N-phénylhydroxylamine, diethyldithiocarbamate ou 8-hydroxyquinoléine.

En présence de ligands à atome de soufre comme atome donneur d'électrons, il se forme plus de sulfures que d'oxydes de métaux dans les atomiseurs métalliques et sont donc plus facilement dissociés.

En effet, les atomes d'antimoine (Sb) apparaissent à l'état gazeux dans un atomiseur en molybdène à une plus faible température (1483 K) en présence de thiourée qu'en présence de trioxyde pure (1913 K).

La hauteur du pic est plus importante en présence du thiourée, cela peut être expliqué par les chaleurs de formation, $\Delta H_f^\circ = 176$ Kj/ mole pour le sulfure et 706 Kj/ mole pour le trioxyde d'antimoine. Un effet similaire est observé avec As, Bi, et Pb. Pour le plomb, le maximum du pic d'absorption est généralement atteint vers 1683 K, en présence du thiourée, il se présente à 1400 K. Les atomes de plomb se forment à partir de PbS ($\Delta H_f^\circ = 94$ Kj/ mole) [55].

IV.2- PRECONCENTRATION

IV.2.1- INTRODUCTION

Nous désignons par éléments à l'état de traces, les métaux se trouvant à des concentrations très faibles. Dans les échantillons réels (biologiques, environnementaux), la détermination directe de certains éléments pose de sérieux problèmes à cause de la présence d'une lourde matrice accompagnatrice (Na^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} ...), qui affecte considérablement la justesse des déterminations. En plus des effets de la matrice, certains métaux se trouvent à des concentrations souvent inférieures aux limites de détection des méthodes analytiques en spectrométrie d'absorption atomique. La préconcentration peut résoudre les deux problèmes précédents en permettant, d'une part, de déceler de faibles teneurs dans les échantillons et d'autre part, de s'affranchir de l'interférence d'autres éléments [70, 71].

Aujourd'hui, la recherche en chimie analytique a pour but principal d'améliorer les performances des méthodes analytiques déjà existantes, par exemple, en élargissant le domaine de détection.

L'analyse par injection à flux est considérée comme l'ultime approche d'innovation pour l'automatisation de la spectrométrie d'absorption atomique.

Les procédures de préconcentration en FI, offrent les avantages suivants par rapport aux procédures conventionnelles sur batch :

- 1- Plus grande efficacité en terme de fréquence d'échantillonnage ;
- 2- Faible consommation d'échantillons et de réactifs ;
- 3- Meilleure précision ;
- 4- Risques de contamination réduits, dans un système fermé en matériau inerte.

IV.2.2- CLASSIFICATION ET CARACTERISTIQUES GENERALES DES METHODES DE PRECONCENTRATION

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la préconcentration des éléments en traces. Elles peuvent être classées selon leurs propriétés en méthodes :

- 1- Chimiques et physico-chimiques ;
- 2- Physiques.

Le premier groupe comprend l'extraction, sorption, précipitation et co-précipitation. Dans le second groupe sont comprises la volatilisation, la cristallisation, filtration et ultracentrifugation [71, 72].

Le choix d'une méthode de préconcentration est dicté par le problème pratique à résoudre, la nature du matériau à analyser, l'élément à déterminer, la méthode d'analyse sélectionnée, etc....

Les informations préliminaires concernant la matrice dans laquelle se trouve l'élément à concentrer, peut aussi aider dans le choix d'une méthode de préconcentration adéquate. Par exemple l'extraction est souvent accompagnée d'une co-extraction, la précipitation est suivie d'une co-précipitation....

Dans ce qui suit, nous donnerons les caractéristiques générales des techniques de préconcentration les plus utilisées, en passant en revue quelques travaux sur la détermination des métaux lourds par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

IV.2.3- PRECONCENTRATION PAR CHELATION- EXTRACTION PAR SOLVANTS

Les méthodes par extraction, très en vogue depuis quelques temps, sont particulièrement recommandées pour isoler de petites quantités de métal [71-73]. A l'aide de réactions de formation de chélates judicieusement choisies, on peut accroître notablement la sélectivité des extractions [74]. C'est une méthode simple, rapide et est utilisée pour la concentration de la majorité des métaux dans différents systèmes.

L'extraction par solvant est effectuée par un excès d'agent chélateur pour assurer un transfert quantitatif d'un ou de plusieurs éléments à déterminer, de la phase aqueuse vers la phase organique. La détermination peut être effectuée directement sur les extraits organiques si le solvant d'extraction est compatible avec le moyen de quantification, ou on procède à une ré-extraction dans une solution généralement acide, afin d'éviter l'effet de dépression causée par certains solvants organiques dans ETAAS [75].

Actuellement il existe des centaines de réactifs complexants, cependant, n'ayant pas trouvé une application en chimie analytique. Les réactifs de chélation les plus fréquemment utilisés, particulièrement pour la préconcentration pour l'analyse en spectrométrie d'absorption atomique sont donnés dans le tableau (IV.1) ci-dessous [76-79].

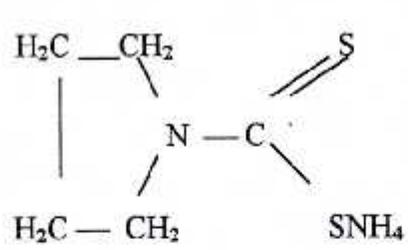
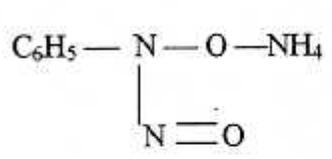
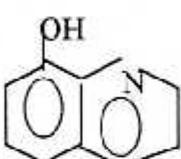
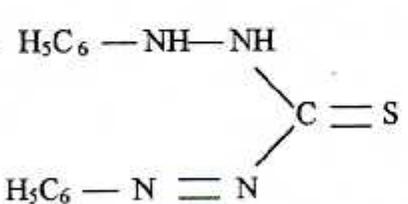
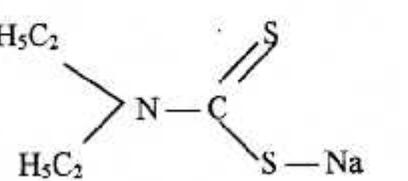
Nom commun	Formule	Nom chimique	Utilisé pour
APDC		Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	Cu, Pb, Co, Zn, Ni, Pd.....
Cupferon		Ammonium de N-nitroso- phenylhydroxylamine	V, Ti, Cu, Mn, Fe, Ni
Oxine		8- Hydroxyquinoléine	Al, alcalins, autres.
Dithizone		Diphenyldithiocarbazon	Ag, Pb, Cd, Zn,Cr.
NaDDC		Sodium diethyldithiocarbamate	Pb, Cu, Fe, Mn,...

Tableau (IV.1) : Réactifs de chélation les plus utilisés pour la préconcentration en AAS.

Le succès de la préconcentration par extraction est conditionné par le choix judicieux du système d'extraction. Plusieurs systèmes *réactifs chélateurs-solvants* sont utilisés dans l'extraction de traces de métaux lourds pour analyse en AAS [60, 80-83].

L'extraction par les dithiocarbamates est la technique la plus utilisée pour la préconcentration d'un grand nombre de métaux à l'état de traces dans les échantillons aqueux même en présence de matrices complexes et de hautes salinité telles que les eaux de rejets industrielles, les eaux naturelles, ainsi que dans les liquides biologiques tels que les urines, sang, sérum [70, 79, 84, 85]. Un très grand nombre de travaux d'extraction ont été rapportés dans la littérature.

Le système APDC-MIBK s'avère, à travers ses nombreuses applications, être le système le plus performant pour l'extraction d'un très grand nombre de métaux [61, 66, 86]. En effet, on a observé une exaltation appréciable du signal analytique quand MIBK est utilisé en spectrométrie d'absorption atomique. Cet effet est lié aux caractéristiques physico-chimique du solvant considéré [87, 88]. D'autres solvants peuvent être utilisés comme solvants d'extraction, et qui ont aussi la propriété d'augmenter l'absorbance des éléments analysés tels que le chloroforme [29, 89, 90].

Par exemple la procédure d'extraction de Cd, Co, Cr, Fe, Mo, Ni, Pb et Zn dans les effluents et dans les eaux naturelles avec APDC et NaDDC comme agents chélateurs et le diisobutylcétone (DIBK) ou méthylisobutylcétone (MIBK) comme solvants d'extraction, a été optimisée par Bone et Hibbert [84].

Kinrade et Van Loon ont étudié les caractéristiques d'extraction de 9 agents chélateurs, comprenant la 8-hydroxyquinoléine, acétylacétone, ethylxantate, quelques dithiocarbamates, ... pour l'extraction de certains métaux en traces dans les eaux naturelles [91]. On a trouvé que l'APDC montrait les meilleures caractéristiques mais pas pour tous les métaux. Certains métaux tels que Fe, Mn et Ag ne sont pas extraits quantitativement. Ces mêmes auteurs montrent qu'un mélange de deux réactifs APDC et DDDC (diethyl ammonium diethyl dithiocarbamate) et MIBK comme solvant d'extraction, est un système très efficace pour la détermination de 8 métaux en traces (Ag, Cd, Co, Cu, Fe, ...).

On a montré que l'extraction par solvants est fortement dépendante du pH, de la concentration de l'agent chélateur et qu'un réactif n'est sélectif que si ces deux paramètres sont bien optimisés.

Ainsi les extractions des ions métalliques par les dithiocarbamates tels que NaDDC et APDC présentent des courbes de pH très différentes et variables pour chaque élément [84,91]. Lo et al. ont rapporté qu'un mélange 1:1 de DDDC et APDC permet l'extraction quantitative de 8 éléments en traces (Cd, Co, Cu, Fe, Mn...) à partir d'une eau de mer dans le chloroforme dans un domaine de pH 4.5 – 5.5 [92]. Les complexes métalliques dans le chloroforme sont ré-extraits dans une solution d'acide nitrique diluée pour analyse en GFAAS. Un facteur d'exaltation de 80 a été obtenu par cette méthode et a permis la détermination de microgrammes à de submicrogrammes par litre de ces éléments.

Le chloroforme ou le fréon ont été utilisés pour l'extraction de Cd, Cu, Fe, Ni, et Zn après leur complexation par un mélange d'APDC et de NaDDC. L'extraction est suivie d'une ré-extraction dans l'acide nitrique et leur détermination en GFAAS [93].

Sturgeon et al. ont employé un mélange d'oxine (8-hydroxyquinoléine) et d'APDC pour extraire Cd, Mn, Ni, dans l'eau de mer [94].

L'oxine est un autre agent chélateur ayant trouvé un large emploi dans le domaine de la préconcentration par extraction par solvants, couplée à différentes techniques analytiques. En effet plusieurs éléments ont été déterminés par complexation par l'oxine et extraction dans le chloroforme ou dans MIBK [80, 81,66, 94-102].

IV.2.3.1- Extraction par solvant-préconcentration en ligne

Les procédures d'extraction manuelles sont généralement très laborieuses et nécessitent des temps considérables. L'automatisation de ces procédés peut réduire considérablement le temps des opérations particulièrement quand il s'agit d'analyser un grand nombre d'échantillons. Kalberg et Thelander en Suède [103] et Bergamin et al. [104] sont les pionniers de l'analyse par injection à flux combinée avec l'extraction par solvant.

Bengtsson et Johansson ont étudié une méthode d'extraction dans un système à flux continu faisant intervenir deux étapes d'extraction pour la séparation et la concentration des métaux lourds (Cd, Co, Cu, Ni et Pb) et leur détermination en GFAAS [105].

Les métaux sont d'abord extraits dans le trichloro fluoroethane (fréon 113), la séparation de phase a lieu dans une cellule de séparation à travers une membrane en teflon ; une seconde ré-extraction est effectuée dans une solution acide puis injectée dans un four à graphite. Des facteurs d'enrichissement de 15 à 20 ont été obtenus.

Le système précédent a été amélioré par Backstrom et Danielson pour la préconcentration en flux continu de Cd, Co, Fe, Ni et Pb [93]. La première étape d'extraction consiste à complexer ces métaux par un mélange d' APDC et de NaDDC, puis l'extraction des complexes formés dans du fréon 113 puis une seconde extraction dans une solution acide de mercure (II) et leurs déterminations en GFAAS. Hg est utilisé pour la ré-extraction, car il remplace aisément les métaux lourds dans la phase organique à cause des grandes constantes de stabilité des complexes $Hg(PDC)_2$ [92]. Hg est perdu pendant l'étape de séchage et de pyrolyse.

L'extraction par solvant comme technique de préconcentration en ligne a trouvé une large application pour la détermination d'un très grand nombre de métaux à l'état de traces. Le plus grand avantage de cette procédure automatisée est l'emploi de systèmes fermés d'où l'exclusion des problèmes de contamination, une moindre consommation de réactifs, grande reproductibilité, ainsi qu'un gain de temps considérable.

IV.2.3- PRECONCENTRATION PAR SORPTION

Les techniques de préconcentration basées sur les phénomènes de sorption semblent être convenables, rapides et capables d'atteindre des facteurs d'enrichissement intéressants.

Parmi les différentes méthodes faisant intervenir des phénomènes de sorption, la préconcentration par échange ionique et la préconcentration solide- liquide sont des méthodes particulièrement souhaitables pour la préconcentration de la majorité des métaux lourds et leur détermination en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

La majorité des techniques de préconcentration sont appliquées en milieux aqueux tels que les échantillons d'eaux naturelles (eau de mer, eau de rivière). La demande grandissante des techniques de quantification extrêmement sensibles des ions métalliques à de très faibles concentrations dans ces milieux les rend des échantillons de choix pour l'application des procédures de préconcentration par échange ionique. Cette technique et particulièrement en FI, est classée comme la deuxième méthode de large utilisation après l'extraction par solvant [22,70, 71]

Les résines les plus utilisées pour la préconcentration sont les résines échangeuses d'ions organiques chélatantes. Dans ce cas, les résines renferment des groupements fonctionnels capables de former des chélates avec les ions métalliques.

Ces groupements fonctionnels peuvent renfermer les atomes de soufre, d'azote et d'oxygène, contenus dans les groupements phénoliques, carboxylique, hydroxyl, amine, thiol, thioether, thiocarbamate. Parmi les résines les plus utilisées, on cite : chelex- 100, chelex- 20 et Muromac A-1.

Plusieurs travaux ont discuté l'utilisation de chelex -100 pour la préconcentration des ions métalliques avant leur détermination en AAS. Cette procédure a été appliquée surtout pour l'analyse des échantillons d'eau de mer [32, 82, 107-110]. Malheureusement les travaux effectués dans ce sens ne sont pas concluants sur les conditions optimales de mise en œuvre. Le pH, les conditions de lavage des colonnes, et la quantité de résine, restent cependant les paramètres critiques déterminant le succès de cette technique.

Sturgeon et al. [66] ont comparé deux méthodes de préconcentration, l'une utilisant le chelex-100, l'autre un système de chélation-extraction par solvant utilisant l'APDC/8-hydroxyquinoléine (oxine)/MIBK. Cette étude conclut que l'extraction par solvant est la méthode de choix pour des petites quantités d'échantillons, mais que la technique avec chelex-100 réalise des facteurs de préconcentration assez intéressants lorsqu'il s'agit d'analyser des volumes d'échantillons importants.

Fang et al. [34] ont développé une technique de préconcentration en ligne par échange ionique avant l'analyse par AAS dans le but de simplifier et d'accélérer l'étape de préconcentration. Ces auteurs ont comparé les performances de cette procédure en utilisant chelex-100, une résine échangeuse à base de 8-hydroxyquinoléine, et une résine faiblement acide 122 ayant comme groupements fonctionnels des groupements salicylates attachés.

Leurs résultats montrent que la résine à base de 8-hydroxyquinoléine présente la meilleure sensibilité pour les échantillons accompagnés d'une matrice relativement simple. Chelex- 100 donne de bons résultats pour un grand nombre de métaux dans des échantillons contenant de hautes concentrations en métaux alcalins. La résine 122 est plus simple à utiliser mais possède de très faibles affinités pour le cadmium.

Grâce aux propriétés hydrophobiques que présente la surface du charbon actif (CA), ce dernier a été largement utilisé pour la sorption d'une grande variété de composés organiques.

Une analyse des travaux effectués dans ce domaine révèle une rétention efficace de plusieurs métaux en traces sur la surface du charbon actif en présence de certains réactifs complexants tels que l'éthylxantate de potassium [111], APDC [112], dithizone [113], 8-hydroxyquinoléine [114]. Cette technique de préconcentration a été largement utilisée en couplage avec l'AAS.

Le métal collecté sur l'adsorbant sous forme de chélates, est généralement désorbé avec de l'acide nitrique puis déterminé en AAS.

Des résines polymériques poreuses à base de copolymères réticulés polystyrène-divinylbenzène, ont été étudiées pour l'adsorption de traces de substances organiques dans les eaux naturelles. Amberlite XAD-1, XAD-2 et XAD-4 sont les plus utilisés pour la préconcentration des métaux à l'état de traces sous forme de complexes formés dans l'échantillon en ajoutant un agent complexant adéquat [37, 38, 52, 115].

Une autre technique de préconcentration par sorption sur du silicagel octadécylé (C_{18}) est d'un large emploi pour la concentration de plusieurs métaux, particulièrement, dans les eaux.

Sturgeon et al. [116] et Watanabé et al. [117] ont étudié une procédure de préconcentration de Cd, Co, Ni, Mn, et Zn dans une eau de mer, basée sur leur complexation par l'oxine suivie de l'adsorption de leurs complexes sur C_{18} . Des facteurs d'enrichissement de l'ordre de 50 à 100 sont obtenus après élution avec du méthanol pour garantir des éluats libres de toute interférence, et compatibles avec les exigences des déterminations en GFAAS.

L'APDC et NaDDC sont souvent utilisés comme réactifs complexants pour un certain nombre de métaux dans l'eau de mer puis, l'adsorption de leur complexes sur C_{18} [50, 80, 118, 119].

La préconcentration des ions métalliques par les techniques d'injection à flux/extraction par sorbants (extraction solide-liquide) ouvre de larges options pour l'automatisation des prétraitements des échantillons avant leur détermination en AAS.

Ruzicka et Arndal [36] ont développé une technique analytique dans laquelle, les chélates sont formés dans le flux (dans le courant), ces derniers adsorbés sur une colonne de C_{18} puis élués et analysés en AAS. Ils ont établi des systèmes analytiques pour l'injection d'un volume fixé d'éluât pendant un temps bien déterminé. La méthode proposée est utilisée pour la détermination de Cu, et Pb en les complexant par le DDTC ou par l'oxine et 1-(2-pyridilazo)-2-naphtol.

Ma et al. ont développé un système à flux en combinaison avec l'ETAAS. Ces auteurs ont complexé les ions métalliques tels que Zn, Pb, Ni, Cu... par les dithiophosphates qui présentent certains avantages, par rapport à d'autres réactifs complexants tels que dithiocarbamates ou l'oxine, dont le plus important est la stabilité en milieu acide [120].

Des phases solides adsorbantes et de grande affinité pour les composés organiques, ont été préparées par immobilisation, sur la surface du silica gel ou sur des lits de verre à pores contrôlés (controlled-pore glass beads), des groupements fonctionnels susceptibles de former des complexes avec différents éléments métalliques.

On note SG-8HOQ, le sorbant obtenu en immobilisant l'oxine sur du silica gel d'une large utilisation notamment pour la préconcentration des éléments métalliques avant leur détermination en AAS.

Dans la littérature, les travaux relatifs à son utilisation sont très nombreux. L'oxine semble avoir des caractéristiques particulièrement intéressantes quand elle est immobilisée. Par un choix judicieux des conditions de mise en œuvre, une sorption et un rendement quantitatif peuvent être obtenus [28, 121, 122].

Des métaux tels que Cd, Cu, Ni, Mn, Pb et Zn ont été concentrés et avec de très bonnes sensibilités, à partir d'une eau de mer, sur du SG-8HOQ avant leur détermination en GFAAS [54, 123].

Cependant, les applications des extractions en ligne liquide-liquide sont limitées par les procédures expérimentales relativement compliquées, la faible durée de vie des membranes de séparation, et le besoin constant d'un strict contrôle des conditions expérimentales [50, 54].

Malgré les succès réalisés dans les applications des procédures en injection à flux pour la préconcentration en ligne d'un très grand nombre de métaux lourds dans différentes matrices, en utilisant des colonnes basées soit sur l'échange ionique soit, sur l'extraction solide-liquide, on a souvent souligné quelques difficultés de mise en œuvre qui pose des limitations à l'utilisation de tels systèmes [124, 125].

L'un des problèmes majeurs de ces procédures, est la haute impédance hydrodynamique dans les colonnes d'où l'impossibilité d'utiliser de débits d'échantillons élevés. L'autre inconvénient réside dans la durée de vie limitée des colonnes, d'où le coût relativement élevé de l'analyse.

Comparés avec les systèmes à injection à flux utilisant la préconcentration en ligne à travers les colonnes, ceux basés sur la sorption des complexes métalliques sur les parois internes d'un réacteur noué (KR) en PTFE permet l'utilisation d'importants débits d'échantillons pour la réalisation de hauts facteurs d'enrichissement attribués à la faible impédance hydrodynamique dans le KR.

Fang et ses collaborateurs [126, 127] sont les premiers à avoir mis en œuvre cette technique. Ces chercheurs ont utilisé le KR avec succès pour la détermination du cadmium dans les échantillons biologiques, du cuivre dans l'eau et dans le riz en spectrométrie d'absorption atomique avec la flamme.

L'application du KR en couplage avec la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique fait actuellement l'objet de recherches, ayant pour but de contourner les difficultés que pose l'analyse en GFAAS, provenant de la nature discontinue des introductions dans les atomiseurs (fours), la capacité limitée des tubes à graphite et sa grande sensibilité à la présence de matrice accompagnatrice assez lourde dans les échantillons biologiques et dans l'eau de mer. Des complexants organiques tels que DDDC et DDDPA (ammonium diethyldithiophosphate) ont été utilisés pour la préconcentration de Sb, Cd, Co, Pb et Pt sur les parois du KR [124, 128-130].

Jusqu'à l'heure actuelle, nous ne disposons pas de données sur la préconcentration de Cu, Ni et Mn sur les parois du KR, de ce fait dans notre présente étude, nous proposons le travail suivant :

1. Etablir un système analytique en injection à flux, pour la préconcentration en ligne basée sur l'adsorption de complexes sur les parois d'un réacteur noué (KR) en PTFE, couplé à la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.
2. Les paramètres de complexation de 8-HQ et de l'APDC, comme réactifs de chélation ont été étudiés pour les trois éléments d'intérêt, cuivre , manganèse et nickel.
3. Les performances de cette méthode et les résultats sont discutés.
4. La justesse et la précision de la méthode ont été vérifiées en déterminant la teneur des trois éléments dans des matériaux certifiés ou par la méthode des ajouts dosés.
5. Une conclusion générale et les perspectives cette étude sont données.

CHAPITRE U

TECHNIQUES ANALYTIQUES

V.1- TECHNIQUES EXPERIMENTALES :

V.1.1- INSTRUMENTS ET APPAREILLAGE :

Dans cette étude, toutes les mesures ont été effectuées sur un spectromètre d'absorption atomique de type Perkin Elmer (Norwalk, CT, USA) modèle AAnalyst 300, équipé d'un four à graphite de modèle HGA-800.

La correction de l'absorption non spécifique est effectuée par une lampe à arc à deutérium pour tous les éléments étudiés. L'argon pur (99.99%) est utilisé comme gaz inerte ; le refroidissement est assuré par de l'eau.

Des lampes à cathodes creuses (Z- tek, Amsterdam, the Netherlands) ont été utilisées comme source de lumière à la longueur d'onde de résonance de chacun des éléments pour assurer un meilleur rapport signal/ bruit de fond. Les conditions de mesure sont données dans le tableau (V.1) [131].

Elément	Cu	Mn	Ni
Longueur d'onde(nm)	324.8	279.5	232.0
Bande passante (nm)	12	20	15
Temps d'intégration (s)	4	3	4

Tableau (V.1) : Conditions de mesure en GFAAS.

Des tubes standards en graphite revêtus de carbone pyrolytique (Z-tek), sans la plate forme, ont été utilisés tout le long de cette étude. Le conditionnement automatique des tubes se fait suivant un programme installé dans le software. Cette opération consiste en 7 étapes pendant lesquelles la température du four s'élève graduellement de 20 à 2600 °C. Ce conditionnement est nécessaire avant l'emploi des nouveaux tubes afin de les préparer à l'usage et de prolonger leur durée de vie.

La hauteur des pics (absorbance), la surface des pics (absorbance intégrée) et toutes les données statistiques sont imprimés sur une imprimante laser Jet 5L Hewlett-Packard (Avondale, PA, USA).

Le système de l'énergie maximale qui permet une montée immédiate en température et l'arrêt du gaz inerte pendant l'atomisation, est utilisé durant cette étude. Les valeurs des absorbances intégrées (A_{int}) sont prises comme base pour les différents calculs, sauf pour l'optimisation des températures d'atomisation où la hauteur des pics est prise en considération.

La préconcentration en ligne est effectuée par un accessoire Perkin Elmer modèle FIAS-200 équipé de deux pompes péristaltiques et d'une valve rotative à double étage. Pendant son fonctionnement la valve tourne d'un certain angle, en deux positions : fill ou inject, de façon que les canaux sur les deux étages se correspondent selon l'opération à effectuer.

Un réacteur noué tel qu'il est schématisé en fig.(V.1), formé à partir d'un tube en polytetrafluoroéthylène de 0.5 mm de diamètre interne, est utilisé pour la préconcentration en ligne et l'adsorption des chélates métalliques sur ses parois.

Des tubes pour pompes péristaltiques en isoprène (Ismatec, Wertheim, Germany), sont utilisés pour l'aspiration des réactifs, des solutions de lavages, de l'air et de l'éluant. Des tubes en PTFE (10, 15 et 20 cm de long x 05 d.i., de volume 35, 45 et 55 μ l respectivement) sont utilisés comme boucle de stockage de l'éluant. Toutes les connexions sont faites par des tubes en PTFE (0.35 d.i.). Le point de mixage des réactifs chélateurs et des échantillons est optimisé et est maintenu à 2 cm en amont de la valve.

Une purification en ligne des solutions de lavage et des réactifs est effectuée à l'aide de deux mini-colonnes d'extraction (Perkin Elmer B050-4047) garnies de 20 g de silicagel octadécylé C_{18} de haute pureté. La régénération des colonnes se fait régulièrement par l'éluant.

Le programme de la préconcentration est contrôlé par un ordinateur indépendant du spectromètre. Les figures (V.2) et (V.3), représentent la chaîne d'analyse complète.

L'ajustement du pH et les différentes mesures sont effectuées par un pHmètre, Schott Gerate CG 820, Hofheim, Germany, étalonné avec des solutions tampons de pH 4, 7 et 10.

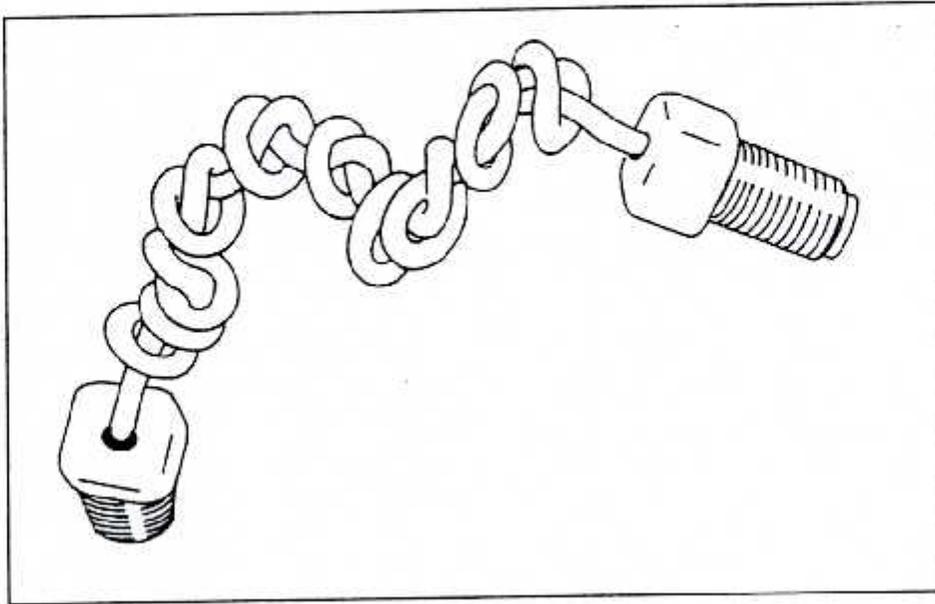


Fig.(V.1): Schéma d'un réacteur noué (knotted reactor : KR).

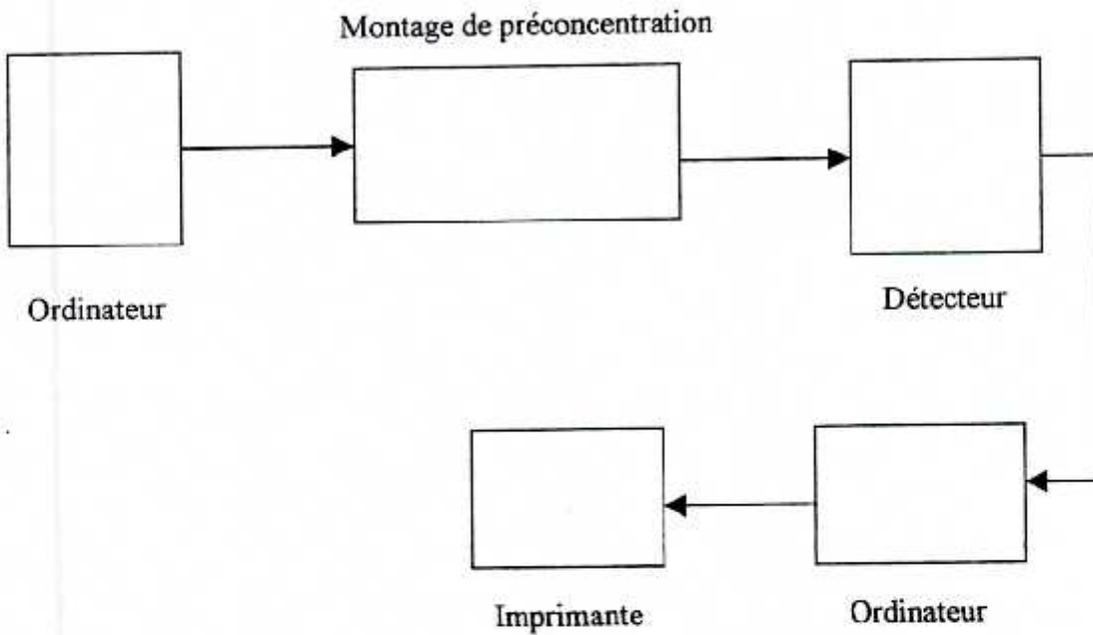


Fig.(V.2) : Chaine d'analyse en injection à flux, préconcentration sur le KR

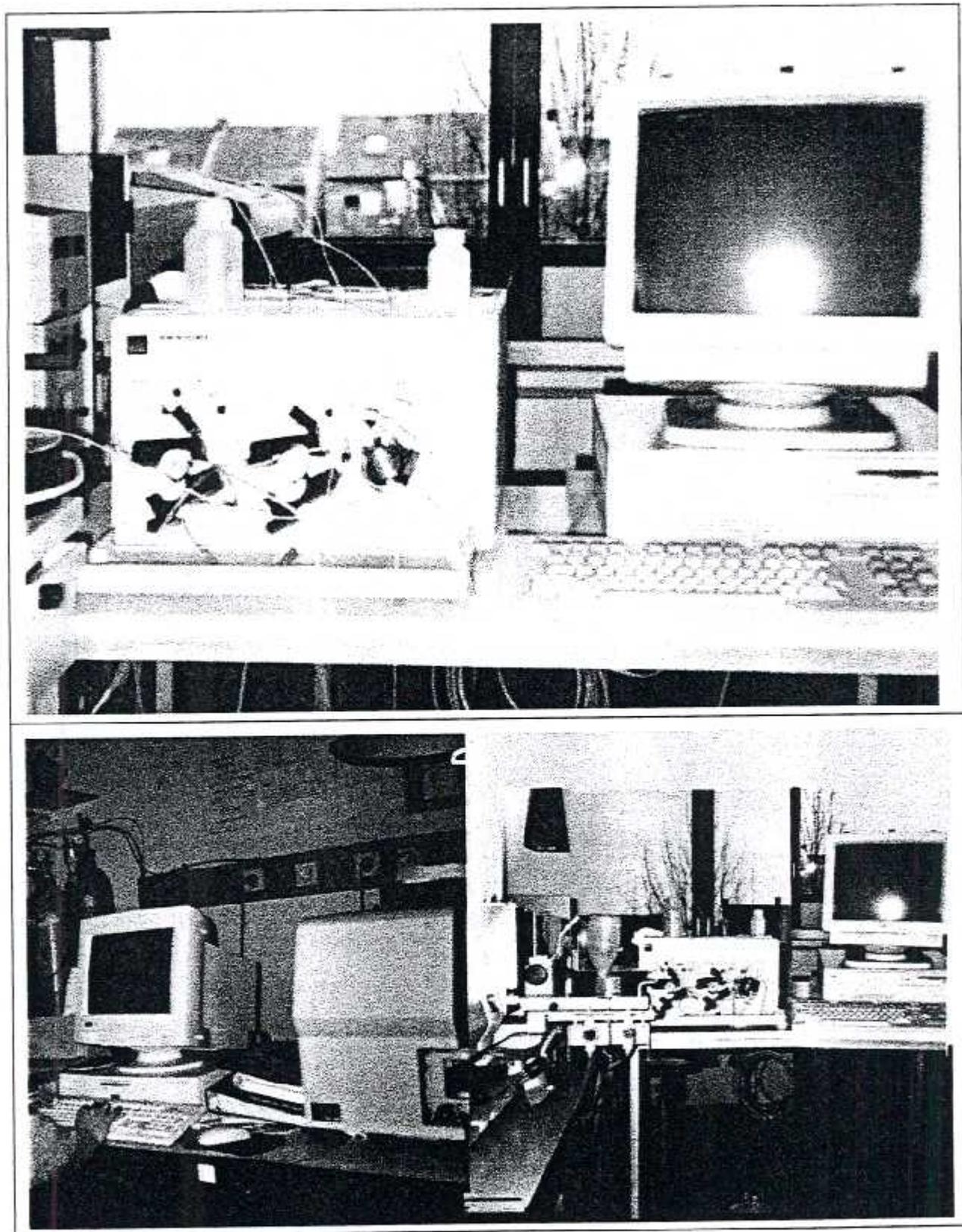


Fig.(V.3) : Dispositifs expérimentaux de préconcentration et d'analyse.

V.1.2- REACTIFS :

La sensibilité de la méthode et les très faible teneurs en éléments recherchés nécessite l'emploi de produits et de réactifs de haute pureté.

Dans notre étude, tous les produits chimiques utilisés sont des produits Merck. Une eau distillée dé-ionisée (18M Ω) fournie par le système Milli-Q water (Millipore, Bedford, MA, USA) est utilisée pour la préparation des solutions.

Nous donnons en annexe, la liste et les références de tous les produits chimiques utilisés.

V.1.3- MATERIAUX DE REFERENCES :

Les matériaux de référence certifiés (CRM) utilisés pour vérifier la précision et la justesse de la méthode analytique développée dans cette présente étude, sont les suivants :

- 1- Filet de poisson CRM 422 ; fourni par «Community Bureau of reference » (BCR).
- 2- Sang animal séché CRM A-13 ; fourni par « International Atomic Energy Agency » (IAEA).
- 3- Eau de mer côtière CASS-3 ; fourni par «Community Bureau of reference » (BCR).

V.1.4- CONTROLE DES CONTAMINATIONS :

Etant donné que l'exploitation de l'absorption atomique électrothermique exige des précautions particulières pour limiter les contaminations, la verrerie utilisée est lavée à l'acide nitrique 10% puis convenablement rincée à l'eau ultrapure avant et après utilisation.

V.1.5- PREPARATION DES SOLUTIONS :

Toutes les solutions sont préparées au moment de l'utilisation.

Les solutions standards de travail pour les trois éléments sont préparées par dilution des solutions mères à 1000 mg/l.

Les solutions de l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate sont préparées par simple dissolution du réactif dans l'eau pure.

Les solutions de 8-hydroxyquinoléine (comme solution de complexation ou de lavage) sont préparées par dissolution des quantités nécessaires de 8-HQ dans un volume minimum d'acide nitrique 10% (8-HQ étant insoluble dans l'eau), puis diluées avec une solution de tampon adéquat. Le pH final est ajusté, selon l'élément à déterminer, avec de l'ammoniaque ou de l'acide nitrique purs.

V.1.6- DIGESTION DES ECHANTILLONS BIOLOGIQUES :

0.1 g de muscle de poisson ou de sang animal séché sont pesés dans un erlenmeyer stérilisé de 50 ml. 4 ml de HNO_3 (65% m/m) sont ajoutés et on chauffe, sur une plaque chauffante pendant 15 mn. Pour éviter toute contamination pendant la décomposition, l'erlemeyer est recouvert d'un couvercle en PTFE comportant une ouverture au centre pour permettre le dégagement des vapeurs d'acides. Après refroidissement, 2 ml de HClO_4 (70%) sont ajoutés puis on chauffe encore jusqu'à l'obtention d'un résidu. Ce dernier est dissout avec 10 ml d'eau ultrapure puis dilué jusqu'à 100 ml.

On procède de la même façon pour la préparation d'un blanc de digestion (sans échantillon) afin d'évaluer l'absorbance des produits (acides) utilisés pour la décomposition.

V.1.7- METHODE DE CALCUL :

Toutes les optimisations sont effectuées sur la base des mesures des surfaces des pics (absorbance intégrée, A_{int}) car la sensibilité et la précision sont meilleures. La méthode de régression linéaire des moindres carrés est utilisée pour traiter les résultats obtenus pour les solutions d'étalonnage et établir les droites d'étalonnage.

V.2- PROCEDURE ANALYTIQUE :

Le montage de l'injection à flux et les différentes étapes de la préconcentration sont données dans la fig.(V.4) et le tableau (V.2).

La préconcentration est effectuée en parallèle avec la détermination spectrométrique d'un échantillon déjà traité précédemment. Un blanc de calibration est effectué avant chaque série de mesures afin de contrôler le niveau de la contamination.

Après la fin du traitement thermique d'un échantillon déjà préconcentré et le refroidissement du four jusqu'à la température ambiante, l'extrémité du capillaire d'injection (CI) de 50 cm de long en PTFE (0.35 mm d.i), monté sur le bras de l'autosampler (AS-40) du four et connecté avec le montage de la préconcentration, est inséré manuellement dans l'ouverture d'injection du tube en graphite et maintenu près de la paroi opposée du tube pendant tout le temps nécessaire à l'introduction du volume total de l'éluât. La position est optimisée de telle façon que le volume total soit injecté au centre du tube (séquence 1).

Pendant l'étape 2, [fig.(V.4) (a)], la pompe 2 est active et la valve est en position inject de façon qu'un débit d'air est introduit pour déplacer l'éluant de sa boucle de stock, BE, vers le KR dans le but d'éluer les complexes métalliques à partir des parois du KR et par conséquence introduire l'éluât dans l'atomiseur.

Au cours de la séquence 3, les deux pompes sont inactives, le capillaire d'injection est retiré du four, on débute le programme du traitement thermique tel qu'il est donné en tableau (V.3), et on attend le début du cycle suivant de la préconcentration.

Pendant la séquence 4, l'activation de la pompe 1 permet une étape de pré-fill par propulsion du réactif et de l'échantillon sans passer par le réacteur, la valve étant en position inject.

La séquence 5 [fig.(V.4) (b)], l'activation de la pompe 1 permet la formation des chélates en ligne, par mixage de l'échantillon et du réactif avant leur arrivée sur le KR, puis leur adsorption sur les parois de ce dernier. Les excès vont au rejet R.

La séquence 6 [fig.(V.4) (c)], est l'étape de lavage du KR pendant laquelle, la pompe 1 reste active. La solution de lavage est conduite dans le KR afin de chasser la matrice résiduelle.

Pendant la séquence 7 [fig.(V.4) (d)], la pompe 2 est activée et la valve reste toujours en position inject, position qui lui permet l'introduction de l'air passant par la boucle de l'éluant BE puis par le réacteur et fini au rejet en passant par le capillaire d'injection ; cette étape a pour fonction de chasser les solutions résiduelles du KR avant l'étape d'éluion.

Pendant la séquence 8 [fig.(V.4) (e)] la pompe 2 est active, la valve est en position fill, cette étape permet le chargement de la boucle de l'éluant BE.

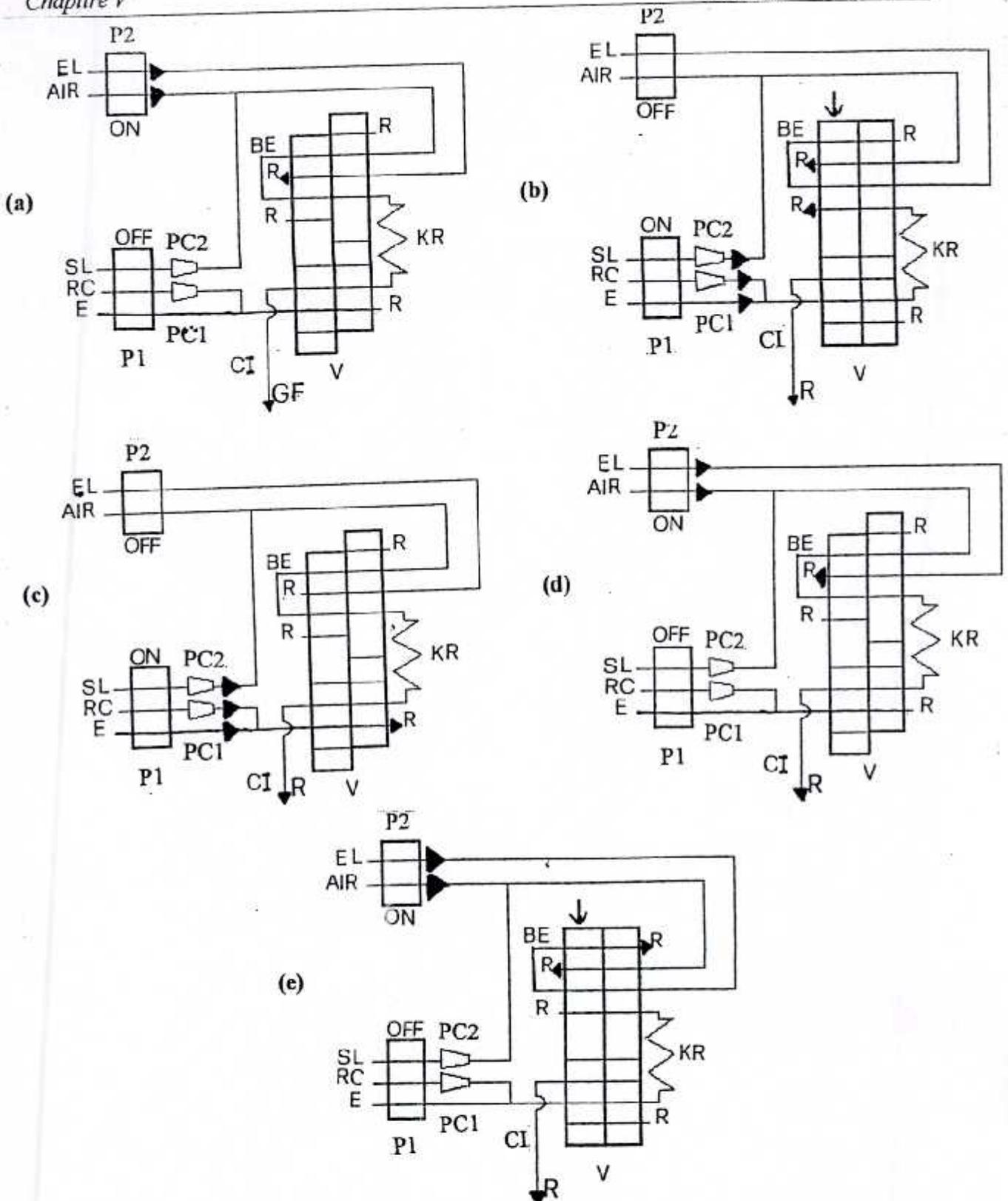


Fig.(V.4): Montage de FI et séquences des opérations pour la préconcentration en ligne et la détermination en GFAAS.

P1, P2 pompes péristaltiques ; SL, solution de lavage ; KR, réacteur noué ; R, rejet ; BE, boucle de l'éluant ; V, valve d'injection ; CI, capillaire d'injection ; FG, four à graphite ; EL, éluant ; E, échantillon ; RC, réactif chélateur ; PC1, PC2, précolonnes de purification.

Etape	Figure	Position de la valve	Pompe active	Milieu aspiré	Temps (s)	Débit (ml/mn)	Fonction
1	—	inject	—	—	2	—	insérer le capillaire dans le four.
2	V.4 (a)	inject	2	air	25 (méthanol) 35 (éthanol)	2.7	élution et injection de l'éluât dans le four.
3	—	inject	—	—	35 (APDC) 40 (8-HQ)	—	retirer le capillaire du four et attendre le cycle suivant.
4	—	inject	1	échantillon réactif	10	5 2.4	pré-fill des tubes d'échantillon, réactif
5	V.4 (b)	fill	1	échantillon réactif	30	5 2.4	préconcentration.
6	V.4 (c)	inject	1	solution de lavage	10 (APDC) 5 (8-HQ)	2.7	lavage du KR.
7	V.4 (d)	inject	2	air	25	5	éliminer la solution résiduelle.
8	V.4 (e)	fill	2	éluant	5	1.4	remplissage de la boucle d'éluant.

Tableau (V.2) : séquences des opérations du système à injection à flux pour la préconcentration en ligne de Cu, Mn et Ni et leur détermination en GFAAS.

Etape	Température (C°)	Temps de montée (s)	Durée (s)	Débit d'argon (ml/mn)
Séchage (éluât méthanolique)	90	10	30	250
	110 (éluât éthanolique)	10	30	250
Pyrolyse	700	5	30	250
Refroidissement	20	1	6	250
Intermédiaire				
Atomisation	Cu 1800	0	4	0
	Ni 2500	0	4	0
	Mn 1800	0	3	0
Purge	2800	1	5	250

Tableau (V.3): Programme température/ temps du four à graphite pyrolytique, pour la détermination de Cu, Ni et Mn dans l'éluât après leur préconcentration sur le KR.

Le temps d'un cycle du traitement thermique avec l'étape de refroidissement est de 92 s, inférieur à un cycle de préconcentration complet qui compte 142s avec l'étape de préconcentration, ce qui permet de mener en parallèle, la préconcentration et la détermination d'un échantillon précédemment préconcentré.

V.3- DEVELOPPEMENT DE LA METHODE :

Il s'agit de déterminer pour chaque élément, les meilleurs paramètres afin de pouvoir détecter les concentrations les plus faibles possibles.

Le choix de tous les paramètres est effectué sur la base d'une même procédure analytique. L'absorbance intégrée (surface des pics) est prise comme base d'évaluation, en prenant en considération la précision et la sensibilité.

Les paramètres fixés pour chaque étude sont graduellement ajustés jusqu'à atteindre les valeurs optimales pour une étude finale.

Le spectromètre est programmé pour effectuer 3 cycles de préconcentration successivement (1 triplet de mesures), chaque triplet est répété autant de fois jusqu'à atteindre une bonne reproductibilité.

Les paramètres étudiés et qui semblent avoir un effet déterminant sur la préconcentration et la détermination des éléments étudiés sont :

La nature du réactif de complexation (APDC ou 8-HQ), le pH de la complexation, la concentration des réactifs chélateurs, la composition de la solution et le temps de lavage, le temps de la préconcentration, la longueur du KR, le débit de l'échantillon pendant l'étape de la préconcentration, la nature de l'éluant et la vitesse d'éluion, les températures de pyrolyse et d'atomisation et enfin le comportement des systèmes étudiés vis à vis des ions interférants.

CHAPITRE VI

RESULTATS ET DISCUSSION

VI.1- OPTIMISATION DU DESIGN DU MONTAGE DE PRECONCENTRATION ET DES SEQUENCES DE SES OPERATIONS

La spectrométrie d'absorption atomique électrothermique est une technique très sensible et par conséquent exigeante dans la mise en œuvre des montages servant à la préconcentration des analytes avant leur introduction dans le four à graphite.

Les difficultés qui peuvent découler du couplage de la préconcentration en ligne, par sorption sur le KR est la nature même, discontinue, des injections dans le four, la capacité limitée de ce dernier ne correspondant pas au volume interne du KR.

Afin de pouvoir adapter la préconcentration par sorption sur le KR aux exigences de l'GFAAS, il est important de réduire le volume de l'éluant et de limiter la dispersion autant que possible. Les forces motrices agissant sur la dispersion dans le fluide sont la résultante de la superposition des phénomènes de diffusion moléculaires et de convection, la diffusion moléculaire est très souvent négligée devant la convection. Dans le KR, cette dernière résulte de la variation de la vitesse des éléments fluides localisés dans différents points le long de l'axe radial du réacteur, et des flux secondaires créés par des forces centrifuges perpendiculaires à la direction de l'écoulement. Ces flux secondaires sont générés par la géométrie du réacteur.

Le montage que nous proposons semble répondre aux exigences de la technique d'analyse [voir fig.(V.4)] et tableau (V.2). L'air, introduit à un débit, et pendant un temps, optimisés, possède deux fonctions essentielles, l'une est d'éliminer la solution de lavage résiduelle dans le KR et dans le capillaire d'injection (CI) avant l'élution, l'autre est de conduire l'éluant à partir de sa boucle (BE) vers le réacteur afin de désorber les complexes métalliques des parois du KR puis leur introduction dans l'atomiseur. Une boucle d'éluant est prévue afin de permettre l'introduction d'un volume fixé et convenable d'éluant.

Par l'introduction de ces deux paramètres dans le montage que nous proposons, par rapport aux montages déjà existants [120, 126, 129], nous supposons une réduction importante de la dispersion pendant l'étape d'élution et l'étape d'introduction de l'éluât, cela se traduit par la possibilité d'une élution quantitative en utilisant des volumes réduits d'éluants, compatibles avec la capacité du four à graphite.

De ce fait, l'élution des chélates analytes survient essentiellement après et non pas avant l'introduction du capillaire d'injection dans l'atomiseur, d'où le transfert quantitatif de l'éluât.

Ainsi ni le temps d'élution ni celui de l'introduction de l'éluât ne devient un paramètre critique de la préconcentration.

De plus, le (CI) dans le cas de notre montage, est utilisé comme une interface spécifique pour lier le système de préconcentration et l'atomiseur, plus qu'un moyen pour définir le volume du concentrât, tel qu'il est le cas dans les systèmes de préconcentration utilisant des colonnes [120, 132, 133]. Donc le capillaire de distribution connecté au capillaire d'injection, doit être le plus court possible afin de minimiser le temps de distribution.

Dans notre étude nous l'avons maintenu égal à 50 cm. De même, il n'est pas nécessaire d'avoir le concentrât entièrement dans le capillaire avant sa décharge dans l'atomiseur.

Finalement, l'élution de l'analyte et l'introduction de l'éluât dans l'atomiseur sont combinées en une seule étape. Ces modifications tendent à simplifier le montage, de même l'efficacité du système de sorption sur le KR est nettement améliorée avec une réduction du temps nécessaire pour l'accomplissement d'un cycle complet de préconcentration et de l'analyse.

Il est à noter que, la réduction considérable du volume de l'éluât, l'élution des complexes métalliques après insertion du capillaire d'injection et l'introduction de la quantité entière du concentrât dans le four sont des paramètres particulièrement importants pour l'automatisation complète des opérations de la préconcentration en ligne couplée à l'GFAAS.

VL2- MECANISME DE RETENTION DES CHELATES METALLIQUES SUR LE REACTEUR

Le réacteur est formé à partir d'un tube en polytétrafluoroéthylène (teflon), matériau plastique rigide et inerte, hydrophobe, d'une grande affinité pour les molécules organiques. En absence de réactif chélateur, les trois analytes ne sont pas adsorbés sur les parois du réacteur et cela se traduit par une absorbance intégrée très faible se résumant à l'absorbance du bruit de fond.

Le passage des réactifs chélateurs et des échantillons dans le système de préconcentration permet d'enregistrer des signaux (pics analytiques) correspondants aux éléments à analyser.

Nous pouvons donc déduire de ces observations, que seulement les chélates métalliques peuvent être retenus sur les parois du KR. Cette rétention est réversible, puisque la désorption des chélates métalliques est possible pendant l'étape d'éluion, par le choix judicieux de l'éluant.

Une évidence s'impose est que le KR, formé à partir de PTFE, s'est montré capable de retenir les complexes dithiocarbamates et quinoleinolates sur ses parois internes. Nous avons tenté de comprendre le mécanisme qui régit la rétention des complexes analytes sur le KR et la nature des liaisons entre la surface en PTFE et les chélates.

Même si quelques travaux concernant la préconcentration sur le KR sont disponibles, on s'est rarement penché sur le mécanisme de rétention.

Nous avons tenté d'apporter quelques explications par l'observation, au microscope électronique, des parois internes de deux réacteurs noués formés tous les deux à partir du même tube en PTFE, l'un ayant servi à une étape de préconcentration sans éluion, l'autre pas.

D'après les images données en fig.(VI.1), après un agrandissement de 200 fois, on n'observe aucune différence entre les deux cas de figure. Par contre, si nous établissons une comparaison entre nos images et celles obtenues par Fang, le phénomène devient plus clair.

Dans son travail, Fang [127] a utilisé un KR formé à partir d'un tube en PTFE (provenant de la même source que le notre) pour la collecte d'un précipité des complexes Cd-HMDTC-Fe(II), (HMDTC : hexaméthylène dithiocarbamate) obtenus par un procédé de co-précipitation en couplage avec la FAAS.

L'observation des parois internes de ce même KR, comme montré dans la fig.(VI.1), met en évidence la présence d'un précipité dont les particules sont bien visibles et évidentes, ce qui n'est pas le cas avec nos réacteurs. Cela suggère que les deux procédés de préconcentration, utilisés dans les deux études, sont nettement distincts et que la formation et la rétention de nos complexes se font selon un mécanisme autre que la précipitation.

Nos observations nous permettent de supposer que, la rétention de tous nos complexes métalliques se fait, probablement, à travers un processus de sorption moléculaire sans formation de précipités.

VI.3- INFLUENCE DE LA GEOMETRIE DU REACTEUR

Il est particulièrement intéressant d'examiner l'influence de la géométrie du réacteur sur le signal analytique.

Pour ce faire nous avons testé trois configurations différentes avec le système Cu-APDC, un réacteur noué, un réacteur en spirale (avec 7 cm comme diamètre des spirales) et un réacteur sous forme de conduite rectiligne; les trois réacteurs d'une longueur de 100 cm chacun, sont construits à partir d'un même tube en PTFE 0.5 mm de diamètre interne (d.i.)

Le KR donne la plus haute sensibilité. Avec 0.4 $\mu\text{g/l}$ de Cu et un temps de préconcentration de 30 s, les absorbances intégrées produites par le KR, le réacteur en spirale et par le réacteur linéaire sont 0.107, 0.082 et 0.080, respectivement.

Type de réacteur	Réacteur noué	Réacteur en spirale	Réacteur rectiligne
Absorbance intégrée (s)	0.107	0.082	0.075

Tableau (VI.1) : Comparaison des absorbances intégrées de Cu préconcentré par l'APDC sur les parois des trois réacteurs de configurations différentes.

Cette augmentation de la sensibilité observée pour le KR, peut être attribuée à la promotion du mélange axial réduisant ainsi la dispersion axiale de l'analyte au profit de la dispersion radiale. Cela est dû à la création de flux secondaires, causés par les nœuds formant le KR, avec des forces centrifuges au sein du flux, transportant de ce fait les complexes métalliques près des parois du tube lorsque ces derniers passent à travers le KR.

Dans les réacteurs noués (appelés aussi réacteurs 3-D), les courants sont tridimensionnellement désorientés car la variation du courant est tridimensionnelle (alors qu'elle est bidimensionnelle dans un réacteur en spirale), la dispersion axiale est notablement limitée, et l'analyte peut parcourir de longues distances sans être affecté par des effets de dispersion.

Cela nous permet de suggérer que la géométrie du réacteur favorise considérablement la préconcentration, néanmoins une perte de charge peut être occasionnée par les nœuds du KR.

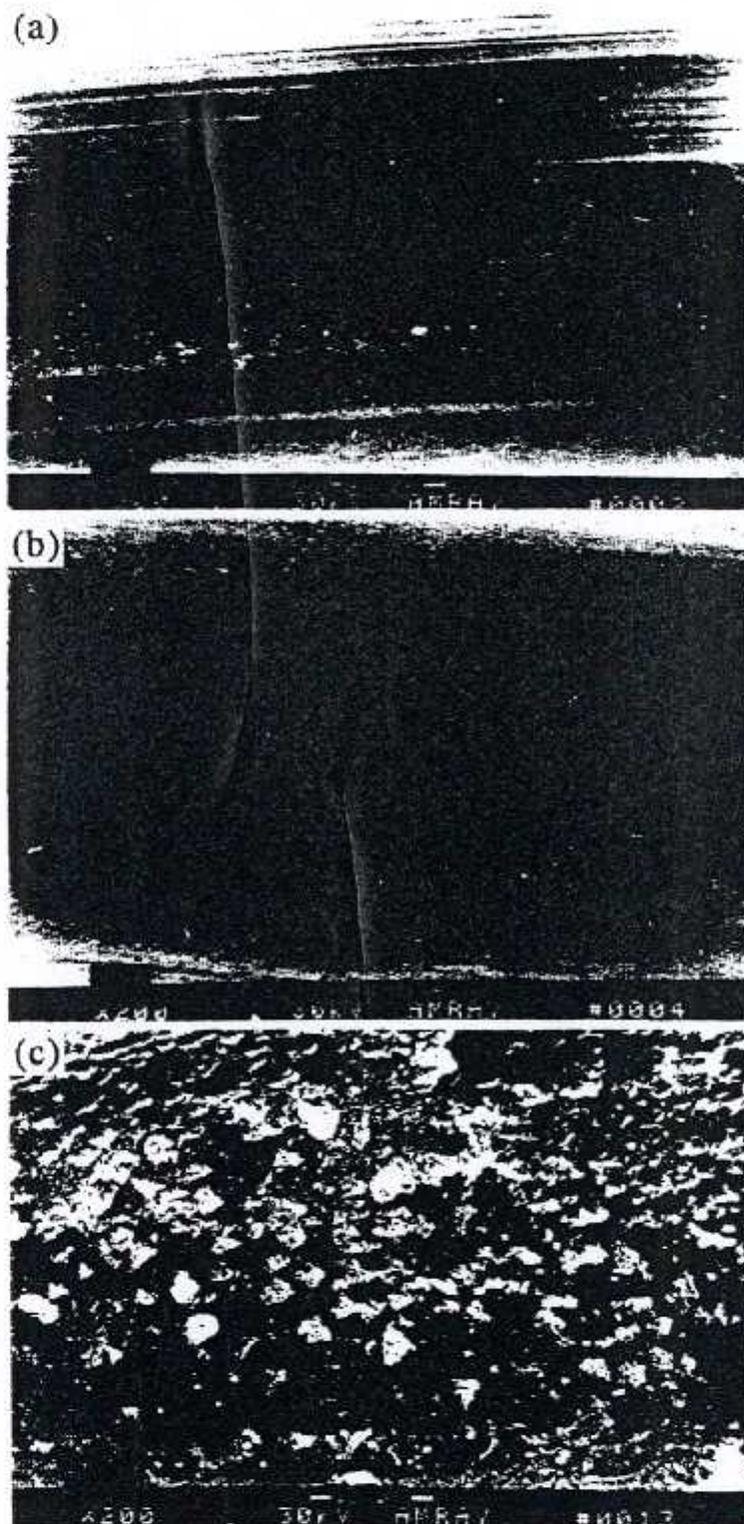


Fig.(VI.1) : Observation au microscope électronique des parois internes du KR.
 (a) Parois d'un réacteur non traité. (b) Parois d'un réacteur ayant servi à la préconcentration de Cu par l'APDC pendant 50 s. (a) et (b) d'après notre étude. (c) Précipité de Cd-HMDTC-Fe(II), obtenu par Fang [127]. Agrandissement 200 fois. 2 cm→100 μ m

VI.4- CHOIX DES VARIABLES CHIMIQUES ET DES VARIABLES RELATIVES A L'ANALYSE PAR INJECTION A FLUX

VI.4.1- INFLUENCE ET CHOIX DU pH DE LA PRECONCENTRATION

VI.4.1.1- Préconcentration par l'APDC

L'APDC est un réactif largement utilisé en chimie analytique. Ses principales caractéristiques sont la spécificité et la stabilité des complexes qu'il forme avec un très grand nombre de métaux, dans des matrices très variées.

Dans notre étude des solutions standards de travail de Cu, Ni et Mn, de différentes acidités, sont préconcentrées dans le système développé précédemment, selon la procédure donnée dans le tableau (V.2) et la fig.(V.4), en les complexant par des solutions aqueuses d'APDC. L'acidification des échantillons se fait par HNO_3 à différentes concentrations.

Le pH de la complexation est mesuré dans le mélange (réactif-échantillon) qui passe par le réacteur et finit au rejet (R).

L'APDC étant un réactif assez stable en milieu acide, par rapport aux autres dithiocarbamates, (NaDDC) par exemple [71], les temps de demi- vie des solutions d'APDC à pH 1.0, 3.0 et 7.3 sont 63 mn, 175 mn et 170 jours respectivement.

L'influence de la concentration d'acide nitrique dans les échantillons (ou l'influence de l'acidité des échantillons) sur l'absorbance intégrée du Cu et Ni est donnée par la fig.(VI.2).

Un domaine de pH inférieur ou égal à 5, correspondant à une concentration d'acide nitrique comprise entre 0.0001-1 mole/l, a été établi comme optimum pour la préconcentration de Cu et Ni et leur adsorption sur les parois du KR. On peut attribuer le changement de l'allure de la courbe après un pH de 5, à un changement des mécanismes de complexation.

Cependant, nous avons enregistré un signal très faible non exploitable quant à la préconcentration du manganèse avec l'APDC, même dans la région alcaline. A priori on pourrait attribuer le fait que les complexes Mn- PDC ne peuvent être retenus sur les parois du KR à une réaction de complexation assez lente, dont l'équilibre ne peut être atteint dans un système à flux.

Pour la suite de notre étude, nous choisirons de travailler avec des échantillons de concentration de 0.1 mole/l en HNO_3 correspondant à un pH de 1.

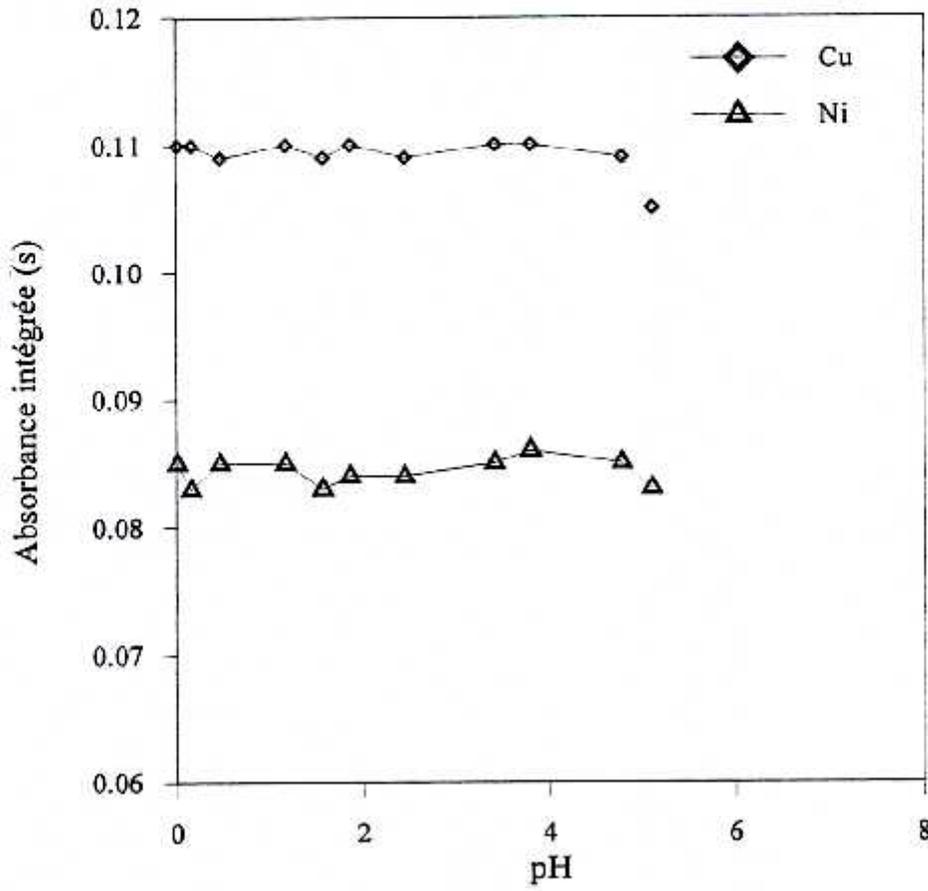


Fig.(VI.2): Influence de l'acidité de l'échantillon sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu ou Ni, préconcentrés par l'APDC.

VI.4.1.2- Préconcentration par la 8-HQ

L'oxine (8-HQ) est un réactif qui réagit avec une large gamme d'éléments : métaux de transition, éléments alcalins, alcalino-terreux. De ce fait, un très grand avantage pourrait être tiré du caractère non spécifique de l'oxine si elle s'avère compatible avec les systèmes à flux.

Une étude très précise a été consacrée à l'influence du pH de complexation de Cu, Mn et Ni avec la 8-HQ car, ce réactif se comporte d'une façon plus complexe vis à vis des trois éléments étudiés.

Les solutions de 8-HQ sont préparées dans un tampon de pH désiré.

VI.4.1.2.1- Choix du tampon

L'utilisation d'un tampon est recommandée lorsqu'on a affaire à une forte dépendance du pH, car il devient plus aisé de maintenir le pH à une valeur constante.

Le choix du tampon est très important. En effet, il doit être stable, avoir une capacité convenable pour maintenir le pH constant, cette propriété est très importante quand on a affaire avec l'analyse des échantillons biologiques décomposés, dont l'acidité est très élevée et qu'il faudrait la compenser jusqu'au pH optimum de la préconcentration.

Il n'est pas seulement important d'optimiser le pH, mais aussi de choisir un tampon approprié qui peut retenir l'analyte en solution (empêche sa précipitation), mais ne doit participer à aucune réaction en particulier avec l'analyte, de façon à inhiber la réaction avec les réactifs chélateurs [57]

Pour le choix d'un tampon convenable, nous avons examiné deux tampons: citrate-ammoniacque et phtalate -ammoniacque.

La préconcentration du cuivre et du nickel par la 8-HQ dans les deux tampons, semble se comporter de façon semblable, cela se montre aux valeurs des absorbances intégrées pratiquement constantes dans les deux cas, fig.(VI.3).

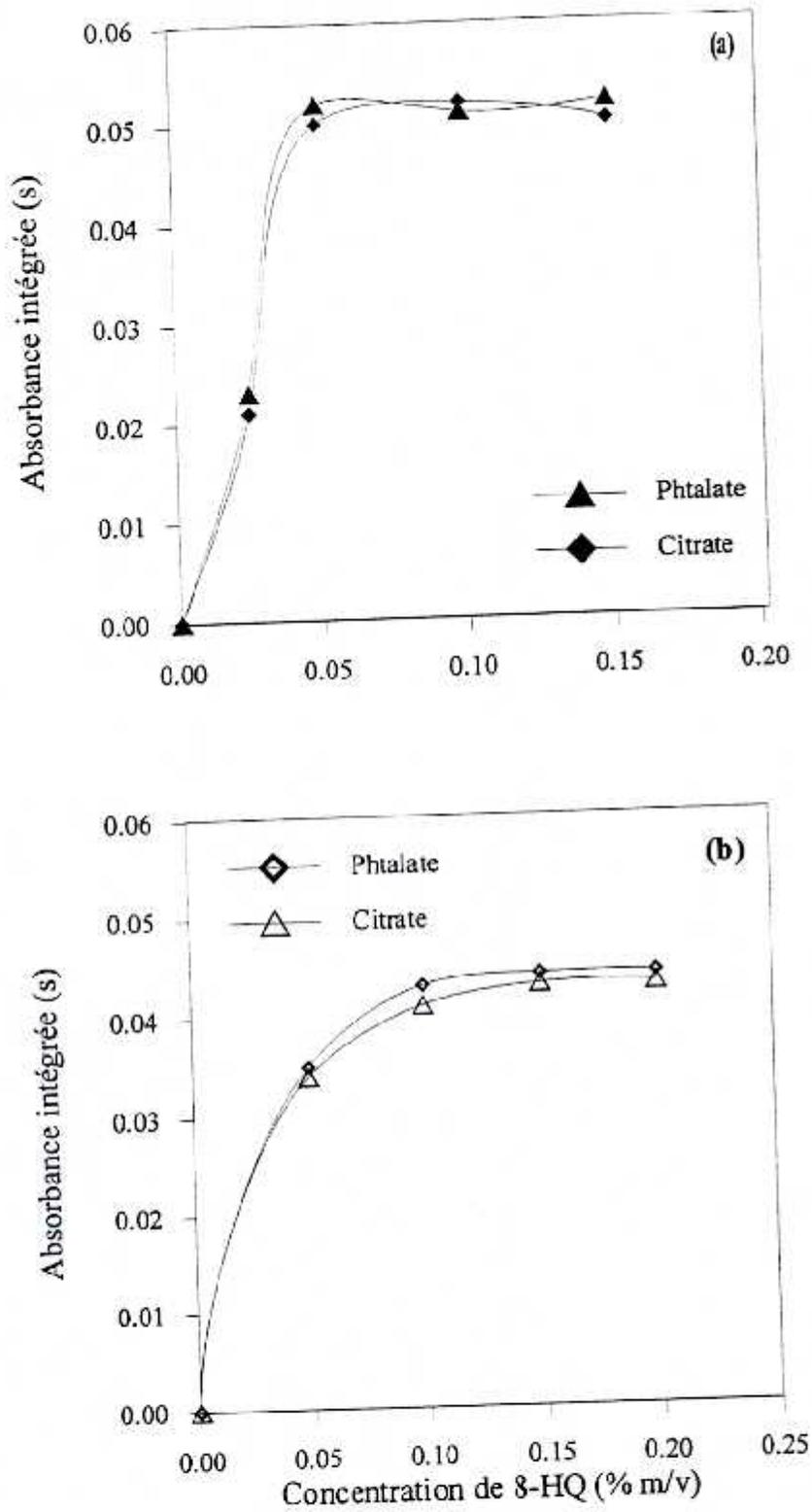


Fig.(VI.3): Influence de la nature du tampon sur l'absorbance intégrée de 0.2 $\mu\text{g/l}$ de Cu et Ni, préconcentré par 8-HQ.
 (a) Cu.
 (b) Ni.

Par contre pour le manganèse, nous avons observé qu'il se produit une légère diminution de l'absorbance quand le tampon citrate est utilisé, fig.(VI.4). Cette dépression du signal est due probablement à l'effet du masking que peut avoir le citrate, en formant avec le manganèse des complexes plus stables que ceux que formerait ce dernier avec la 8-HQ [134, 135].

Pour la suite du travail, nous avons sélectionné le tampon phthalate pour le réactif 8-HQ, pour la détermination des trois éléments.

La concentration du tampon phthalate dans la solution du réactif est optimisée à 0.5% (m/v), basée sur le critère de capacité, testée pour le manganèse, fig.(VI.5).

Une solution de 8-HQ (0.05%) dans un tampon phthalate (0.5%) ajustée à un pH de 10 est utilisée pour cet essai de compensation d'acidité. Effectivement une telle concentration en tampon peut compenser une acidité pouvant atteindre un pH de 0.8. Il est à éviter de travailler avec un excès de produit afin de réduire l'absorbance du blanc du réactif, car il est toujours plus avantageux de travailler avec de faibles blancs quand il s'agit d'analyser des traces, pour garantir une meilleure précision.

Pour la suite de notre étude, le réactif 8-HQ est utilisé dans un tampon phthalate à 0.5 % (m/v), ajusté au pH désiré par l'ajout d'acide nitrique ou de base.

VI.4.1.2.2- Choix de la base

Dans notre étude, l'ammoniaque est choisie car elle est plus favorable par rapport à l'hydroxyde de sodium ou de potassium afin d'éviter la précipitation de certains métaux (Mn par exemple) sous formes d'hydroxydes, et ce par la formation d'amines dans un milieu ammoniacal [99].

Pour les trois éléments, un large domaine de pH, variant de 1 à 11, a été exploré.

L'absorbance intégrée de 0.4 µg/l de Cu, et 0.5 de Mn et Ni en fonction du pH de la complexation est donnée dans la fig.(VI. 6).

Pour le cuivre: un large domaine de pH variant de 4.5 à 10, est établi pour une préconcentration, adsorption et désorption optimales.

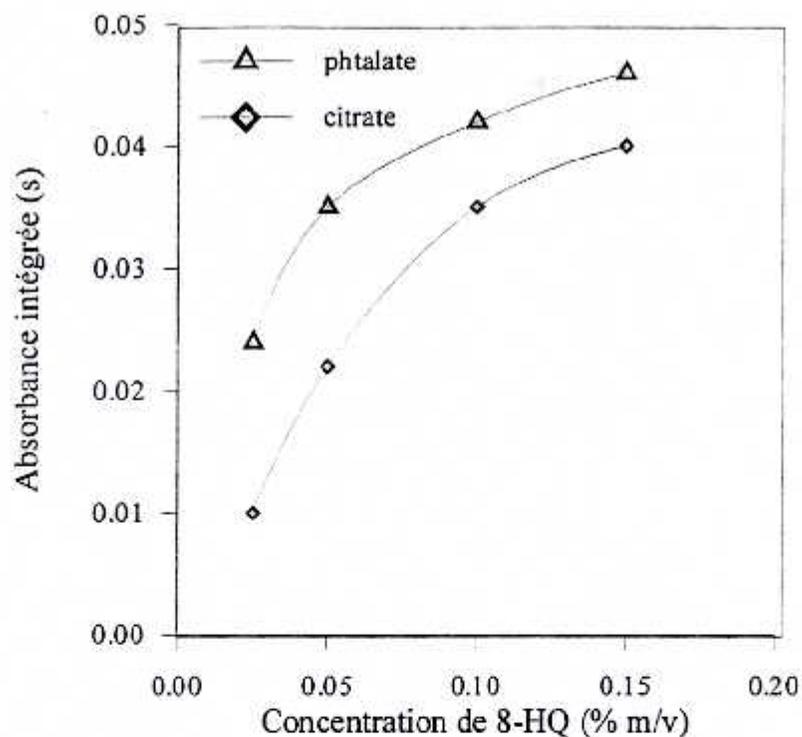


Fig.(VI.4): Influence de la nature du tampon sur l'absorbance intégrée de $0.2\mu\text{g/l}$ de Mn, préconcentré par 8-HQ

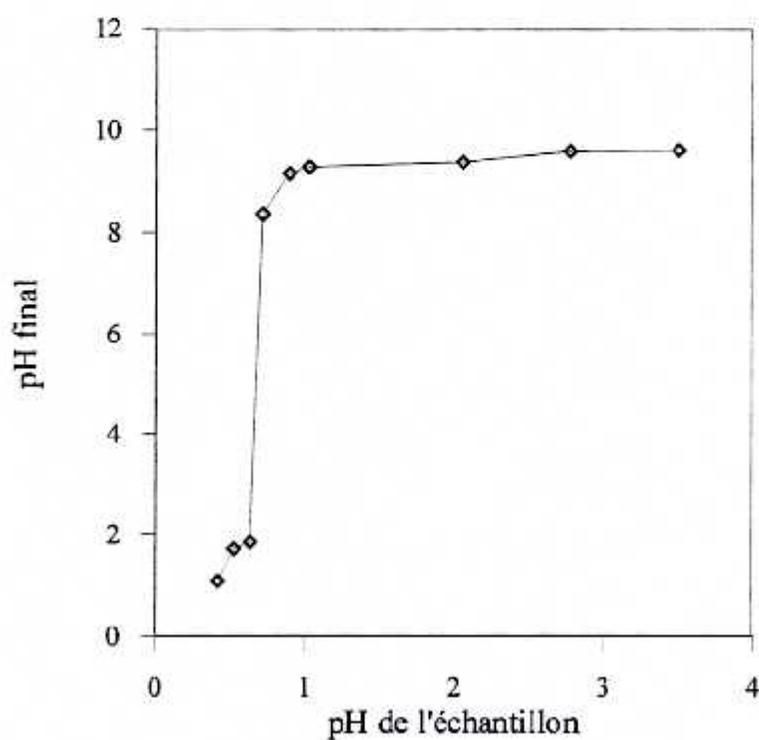


Fig.(VI.5): Influence du pH de l'échantillon sur le pH final, préconcentration avec 8-HQ dans 0.5% (m/v) du tampon phtalate ajusté à pH10

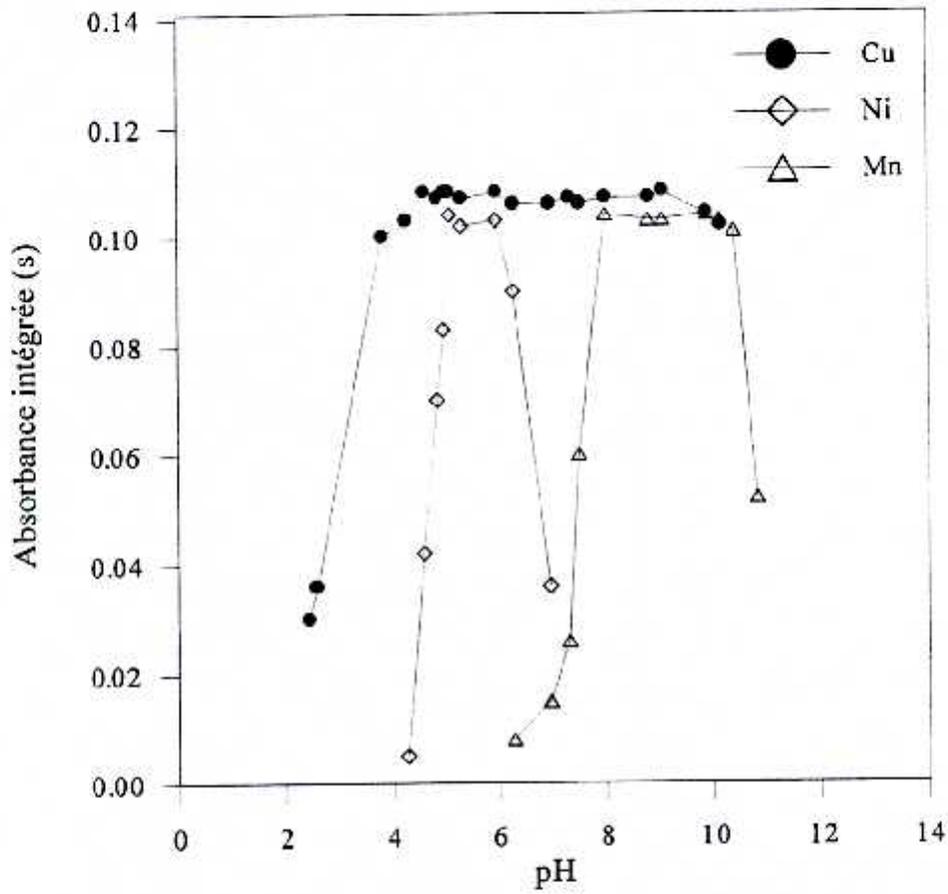


Fig.(VI.6): Influence du pH de la préconcentration sur l'absorbance intégrée de 0.4 µg/l Cu, 0.5 µg/l Ni, Mn, préconcentrés par 8-HQ.

Le manganèse : se complexé et semble s'adsorber fortement dans la région alcaline et son absorbance demeure pratiquement constante dans un intervalle de pH de 8 à 10.5.

Le nickel, sa préconcentration par la 8-HQ, présente un intervalle optimal de préconcentration très étroit s'étendant de 5 à 6.

En général les domaines de pH, pour une préconcentration optimale, tels que nous les avons optimisé sont plus étroits, et pour les trois éléments par rapport à ceux trouvés par les procédures de complexation sur batch avec les mêmes réactifs [72], cela est probablement lié aux équilibres de complexation difficilement atteints dans les systèmes en flux continu.

VI.4.2- INFLUENCE ET CHOIX DE LA CONCENTRATION DES REACTIFS

CHELATEURS

L'influence de la concentration des deux réactifs sur l'absorbance intégrée de $0.2\mu\text{g/l}$ de Cu, Mn et Ni est étudiée dans un large domaine de concentration et est représentée dans les fig.(VI.8) et (VI.9).

En absence des deux réactifs, l'absorbance intégrée est négligeable et ce pour tous les éléments. Cela suggère que la préconcentration par adsorption sur les parois du KR est favorisée par la présence de réactifs chélateurs.

VI.4.2.1- Choix de la concentration de l'APDC

D'après la fig.(VI.8), une adsorption efficace peut être obtenue avec une faible concentration en réactif particulièrement pour le cuivre.

Les intervalles optimaux de concentration pour le cuivre et le nickel sont 0.001-0.2% (m/v) et 0.07-0.2% (m/v), respectivement. Il est à noter que la complexation du nickel est favorisée par une concentration en réactif relativement plus importante, par rapport au cuivre, cela est probablement lié à la stabilité des complexes correspondants.

A partir d'une concentration en réactif supérieure à 0.2% d'APDC, une diminution de l'efficacité d'adsorption est enregistrée, cette diminution du signal peut être expliquée par une compétition entre l'excès de réactif et les complexes métalliques pour les sites actifs d'adsorption sur les parois internes du KR.

A l'issu de ces observations, les concentrations optimales sélectionnées sont 0.001% et 0.1% (m/v) d'APDC pour la préconcentration de Cu et Ni respectivement.

VI.4.2.2- Choix de la concentration de 8-HQ

L'influence de la concentration de la 8- hydroxyquinoléine sur la préconcentration du Cu, Mn et Ni a été étudiée dans un domaine de concentration inférieures à 0.15% (m/v), comme il est montré en fig.(VI.9).

A des concentrations supérieures à 0.15 %, il se produit une précipitation du réactif dans un milieu alcalin ou faiblement acide. La formation d'un précipité entraîne une diminution considérable des absorbances, ainsi qu'une obturation des capillaires de la valve empêchant le fonctionnement du système de préconcentration.

L'absorbance intégrée est pratiquement constante sur un intervalle de concentration de 0.0001-0.15%, 0.10-0.15% et 0.05-0.15%(m/v) pour le Cu, Ni et Mn, respectivement.

La 8-HQ, étant un complexant pour un grand nombre de métaux et présente une forte affinité pour les alcalins et les alcalino-terreux, Al et Fe, [92, 111-114]. Ces éléments se trouvent particulièrement en concentrations non négligeables dans les eaux (eau de mer) et dans les échantillons biologiques, d'où l'importance de l'optimisation de la concentration de ce réactif, afin d'éviter une co-concentration de la matrice. De plus, il est nécessaire de maintenir un niveau de contamination dans le système le plus faible possible, en opérant avec des concentrations en réactifs minimales mais optimales.

Les réactifs sont contaminés en éléments à déterminer, cette contamination est nettement diminuée, voir éliminée par les précolonnes de purification placées avant la valve, sur les lignes du réactif et de la solution de lavage. Cette purification en ligne des réactifs est l'un des plus grands avantages offerts par les systèmes en flux continu.

Pour la suite du travail, nous avons retenu les concentrations en 8-HQ de 0.01%, 0.05% et 0.1% (m/v) pour la préconcentration de Cu, Mn et Ni respectivement.

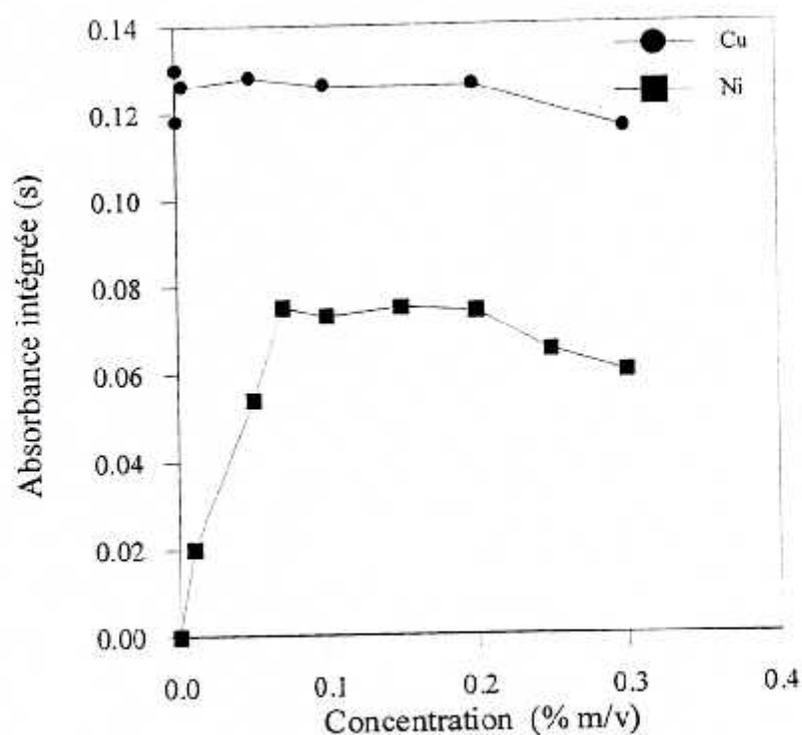


Fig.(VI.8): Influence de la concentration de APDC sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l Cu et Ni.

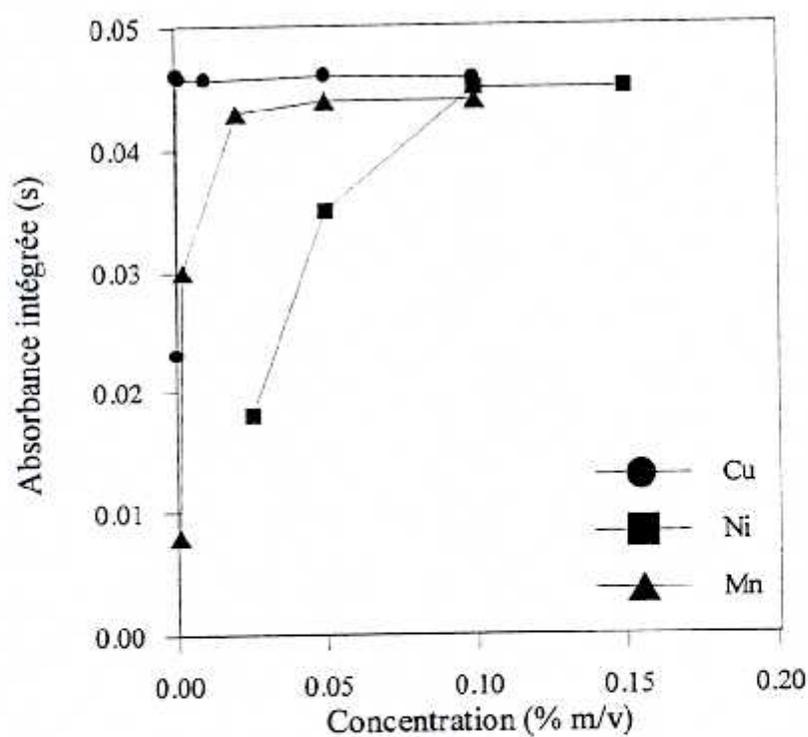


Fig.(VI.9): Influence de la concentration de la 8-HQ sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l Cu, Ni et Mn.

VI.4.3- INFLUENCE ET CHOIX DU DÉBIT DE L'ÉCHANTILLON

Le débit de l'échantillon est un paramètre très important dans un système à flux, car c'est le facteur essentiel, déterminant les performances d'un système analytique donné.

L'influence du débit de d'échantillon et du temps de la préconcentration sur l'absorbance intégrée, des trois éléments préconcentrés par les deux réactifs, est donnée par les fig.(VI.10) et (VI.11).

On remarque que nos courbes représentatives présentent la même allure pour tous les cas, ce qui montre que la péconcentration de tous les éléments s'effectue sur la base du même phénomène, soit complexation- adsorption- désorption.

D'une façon générale l'absorbance intégrée de chaque analyte augmente avec l'augmentation du débit de l'échantillon pour des débits inférieurs à 4 ml/mn, pour un temps de préconcentration de 30 s, puis se stabilise progressivement pour des débits plus élevés, pour former un plateau à partir de 5 ml/mn pour le même temps de préconcentration.

On peut expliquer ce changement de l'allure de la dépendance de l'absorbance intégrée en fonction du débit de l'échantillon probablement, par un temps de contact insuffisant pour permettre une préconcentration efficace des chélates métalliques sur le KR. Néanmoins, un débit de 5 ml/mn est choisi pour tous les échantillons afin d'assurer une meilleure sensibilité et pour maintenir un degré de rétention des chélates raisonnable et une reproductibilité convenable des réponses analytiques.

Avec le KR comme système de préconcentration dans les montages en flux continu, on peut utiliser des débits d'échantillons plus importants, par rapport aux systèmes avec colonnes [124, 125], permettant ainsi d'obtenir des facteurs d'enrichissement intéressants, cet avantage peut être attribué à la faible impédance hydrodynamique dans le KR, comparé aux colonnes.

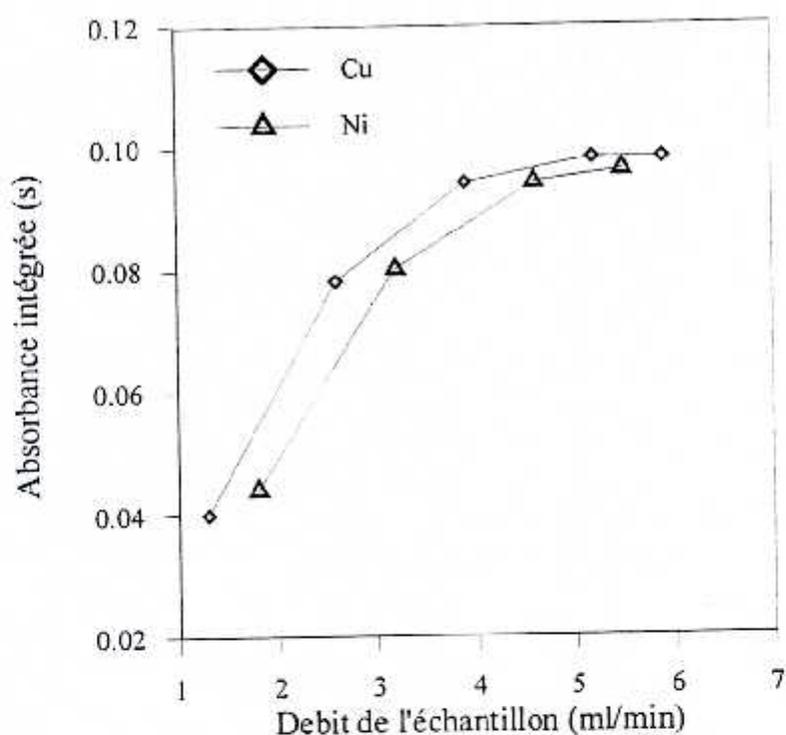


Fig.(VI.10): Influence du débit de l'échantillon sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu et Ni, préconcentrés par l'APDC.

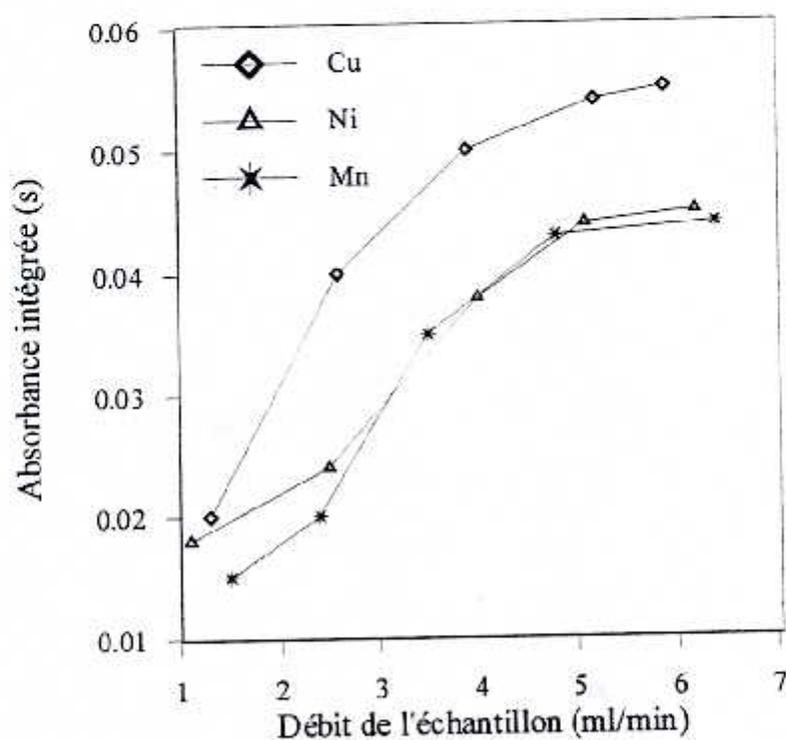


Fig.(VI.11): Influence du débit de l'échantillon sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu, Ni et Mn, préconcentrés par 8-HQ.

Aussi nous a t'il paru nécessaire, d'optimiser le débit du réactif pour réaliser de meilleures conditions de préconcentration, et de mieux caractériser cette technique de préconcentration de point de vue consommation en réactif

Pour ce faire, nous avons fait varier le rapport débit échantillon/débit réactif, en faisant varier l'un des deux paramètres.

Tous nos analytes montrent la même dépendance de l'absorbance intégrée en fonction de la variation de ce paramètre. l'absorbance des trois éléments reste constante et optimale pour des rapports compris dans un intervalle de 1.5-2.5.

La fig.(VI.12), montre l'influence de ce rapport sur l'absorbance intégrée de Cu lorsqu'il est préconcentré par l'APDC ou 8-HQ.

Pour la suite de notre étude nous allons considérer un rapport optimal débit échantillon/ débit réactif constant et égal à 2.

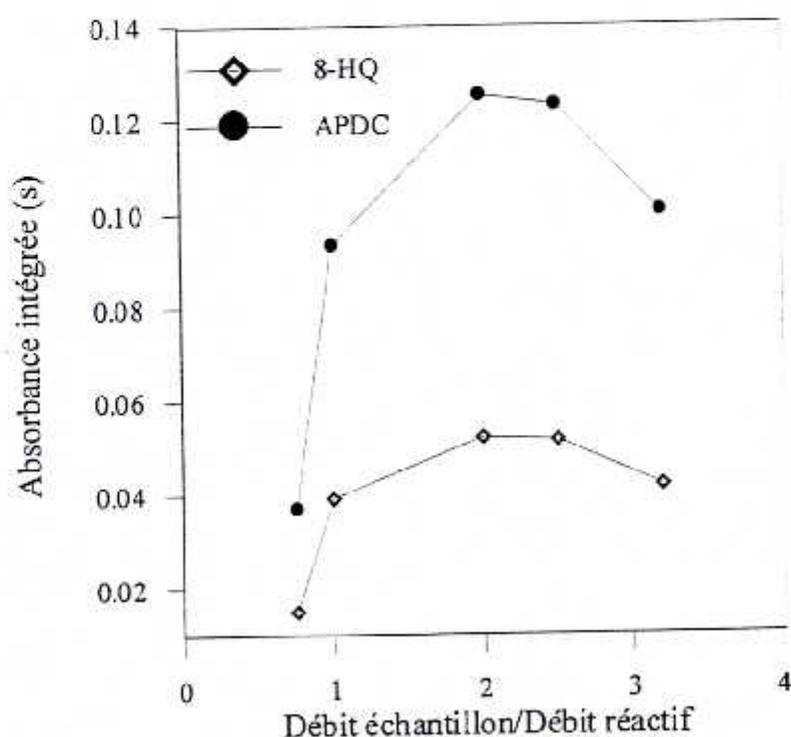


Fig (VI.12): Influence du rapport débit échantillon/débit réactif sur l'absorbance intégrée de Cu préconcentré par 8-HQ ou par APDC.

VI.4.4- INFLUENCE ET CHOIX DU TEMPS DE

LA PRECONCENTRATION

Le temps de la préconcentration est aussi un paramètre déterminant pour l'efficacité et la performance d'une méthode analytique.

Dans le cas de la préconcentration par adsorption sur les parois d'un KR, ce temps doit être suffisant pour permettre la complexation et l'adsorption des chélates, formés dans le courant, sur les parois internes du KR. Ce temps est fortement dépendant des équilibres de complexation.

Avec nos deux réactifs chélateurs nous avons enregistré, une augmentation linéaire de l'absorbance intégrée en fonction du temps de préconcentration comme le montrent les fig.(VI.13) et (VI.14), en utilisant un KR de 100 cm.

Après un temps de préconcentration de 30 s, la pente de cette droite décroît graduellement pour des temps de préconcentration plus élevés, ce phénomène peut être expliqué par une insuffisante capacité du KR, due à la saturation des sites actifs et/ou par l'effet chromatographique avec l'analyte qui se trouve déjà adsorbé sur les parois du KR et qui peut être désorbé par un nouveau passage de l'échantillon dans le KR.

Un temps de préconcentration de 30 s sera adopté pour la suite du travail, pour un réacteur de 100 cm.

VI.4.5- INFLUENCE DU LAVAGE ET DU TEMPS DE LAVAGE DU REACTEUR

Un des inconvénients du GFAAS est la tolérance relativement faible, pour les interférences causées par la matrice accompagnatrice de l'analyte qui exige le travail sous des conditions clairement définies. La préconcentration en ligne est particulièrement utilisée pour une meilleure séparation des constituants de la matrice pendant la préconcentration de l'analyte.

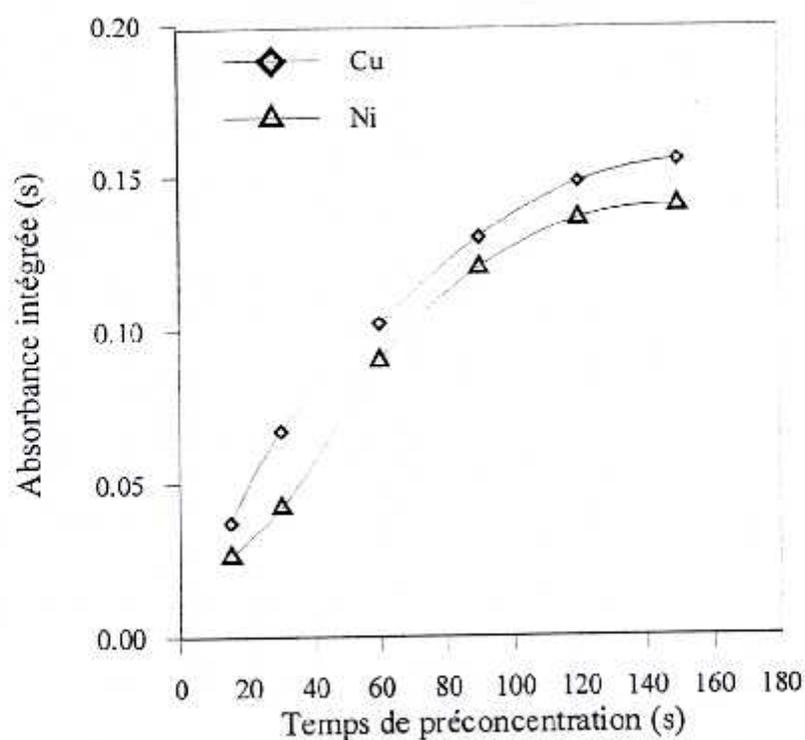


Fig.(VI.13): Influence du temps de la préconcentration sur l'absorbance intégrée de 0.1 µg/l de Cu, Ni, préconcentrés par l'APDC.

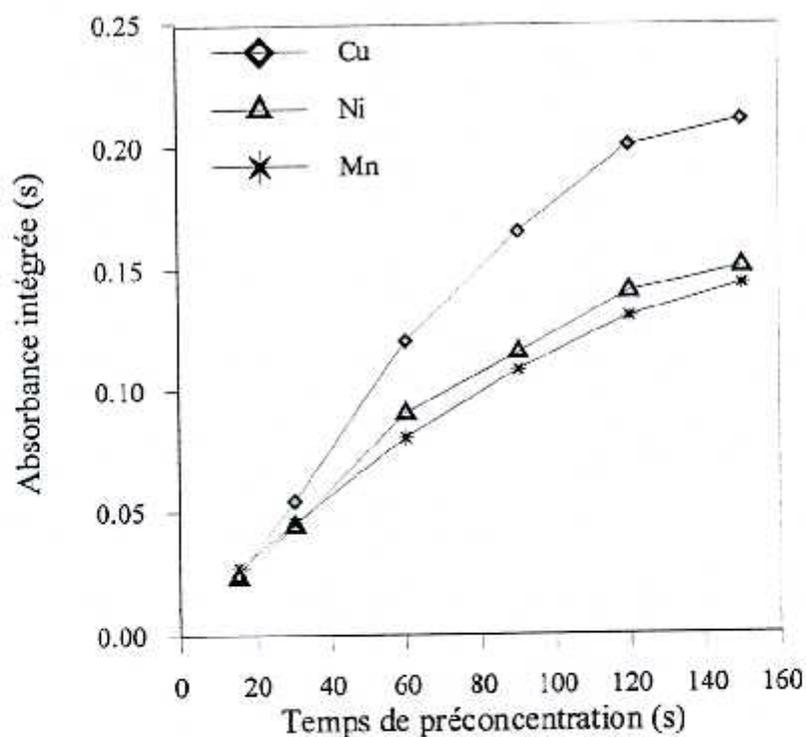


Fig.(VI.14): Influence du temps de la préconcentration sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu, Ni et Mn, préconcentrés par 8-HQ.

Quand la flamme est utilisée comme moyen d'atomisation, la faible quantité de la matrice qui peut rester après le passage de l'échantillon peut être déchargée dans le nébuliseur en accompagnant l'eluât sans causer d'effets d'interférences notables [128] et par conséquent l'étape de lavage, entre l'étape de préconcentration et d'élution, peut être négligée.

Cependant, cela n'est pas toléré lors de la préconcentration couplée au GFAAS. Cette technique est très exigeante vis à vis de la qualité des échantillons, car même une faible quantité de matrice introduite dans l'atomiseur peut causer des altérations notables du signal analytique, d'où la nécessité de prendre des précautions particulières dans la mise en œuvre des procédures analytiques.

Nous avons donc juger nécessaire d'examiner l'influence et l'intérêt du lavage du KR sur l'efficacité de la préconcentration de nos analytes. L'objectif de cette étape est de parvenir à l'élimination des constituants de la matrice non adsorbés et éventuellement les complexes des éléments concomitants faiblement adsorbés sur le KR sans pour autant désorber les complexes analytes.

Dans le but d'évaluer le rôle de l'étape de lavage, l'influence du pH de la solution de lavage, sa composition et le temps de lavage ont été examinés.

VI.4.5.1- Préconcentration par l'APDC

Les deux analytes, Cu et Mn se comportent de façon semblable vis à vis de l'étape de lavage et de la composition de la solution de lavage.

La fig.(VI.15) montre la dépendance de l'absorbance intégrée relative du cuivre, préconcentré par l'APDC pendant un temps de 30 s sur les parois d'un réacteur de 100 cm, en fonction du temps de lavage et de la composition de la solution de lavage.

En effet, les chélates adsorbés sont facilement désorbés quand l'eau pure est utilisée pour le lavage du KR à un débit de 3 ml/mn, et l'absorbance intégrée décroît quand le temps de lavage croît, cela peut être expliqué par une déstabilisation des équilibres de complexation et une diminution de la stabilité des complexes due à un changement du pH du milieu, déstabilisant ainsi les liaisons entre les chélates et les parois du KR.

Cependant, le lavage du KR par une solution à 0.05% HNO_3 avec le même débit suffit pour laver efficacement le KR sans perte d'analytes, cela se traduit par une absorbance intégrée constante, indépendamment du temps de lavage.

L'efficacité de ce lavage sur le rendement de préconcentration est vérifiée lors des applications de cette technique de préconcentration à des échantillons réels (voir chapitre VII).

Le lavage s'avère particulièrement indispensable pour l'analyse de l'eau de mer qui représente l'exemple type d'un échantillon chargé d'une lourde matrice. En l'absence de lavage, un bruit de fond intense se superpose aux signaux des analytes, conduisant ainsi à des réponses irrégulières avec un faible rendement et une mauvaise reproductibilité.

L'utilisation d'un lavage tel qu'il a été optimisé pendant un temps de 10 s est suffisant pour réduire les bruits de fond aux mêmes niveaux que pour les solutions standards avec un rendement quantitatif des analytes.

En effet, les constituants typiques de la matrice d'une eau de mer tels que les éléments alcalins et les alcalino-terreux sont séparés de l'analyte par une complexation sélective, grâce aux groupements spécifiques de l'APDC. Ces éléments gênants, le sodium en particulier, s'ils se trouvent retenus, sur le KR ou sur les tubes servant de connections, peuvent interférer au cours des déterminations en GFAAS, produisant un important bruit de fond. Un cycle de lavage efficace est donc indispensable pour l'analyse d'un tel échantillon.

IV.4.5.2- Préconcentration par 8-HQ

Avec la 8-HQ l'image est assez différente, la fig.(VI.16) montre qu'avec de l'eau pure, une solution d'acide nitrique 0.05% ou une solution de tampon phtalate ajustée à différents pH, comme solutions de lavage, provoquent la perte totale de tous les complexes analytes même pour un temps de lavage inférieur à 5 s.

Nous avons donc examiné l'effet de l'ajout du réactif 8-HQ dans la solution de lavage, sur l'absorbance intégrée des différents éléments.

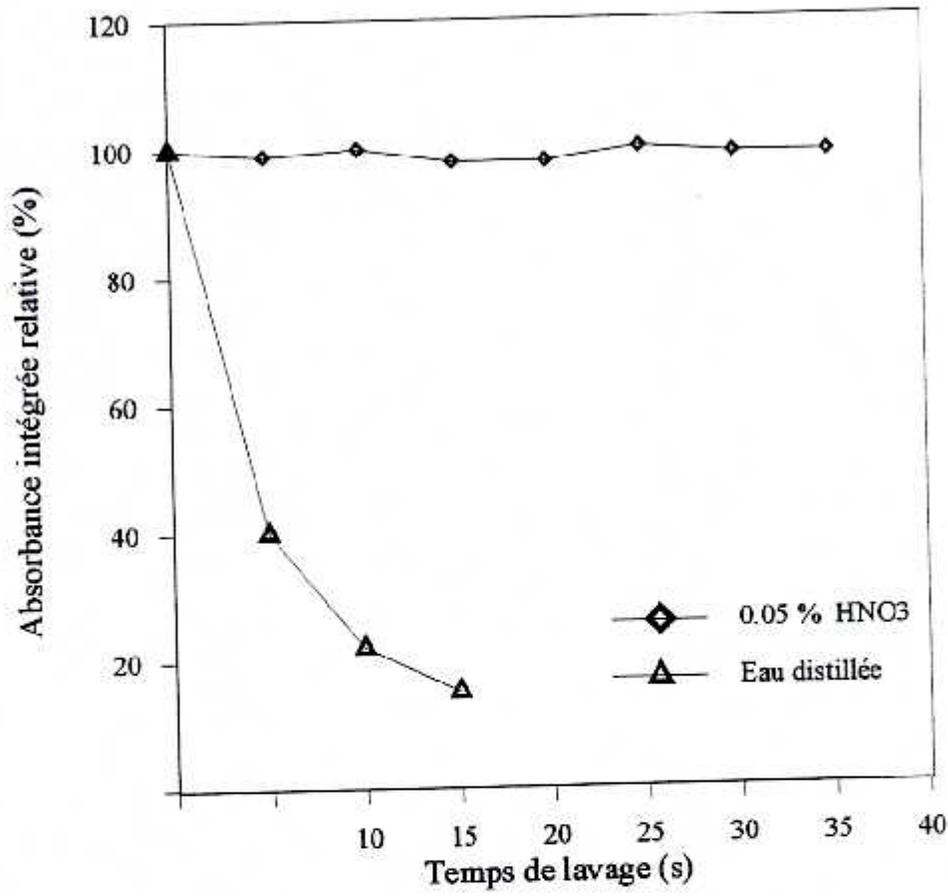


Fig. (VI.15): Influence de la solution et du temps de lavage sur l'absorbance intégrée de $0.2 \mu\text{g/l}$ de Cu^{2+} , préconcentré par l'APDC.

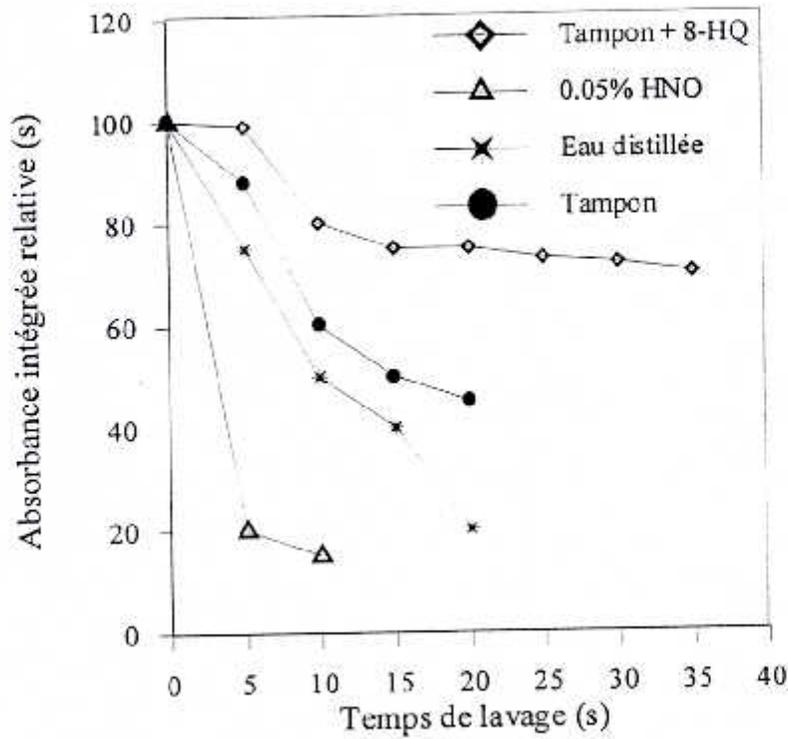


Fig.(VI.16): Influence de la solution et du temps de lavage sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu, Mn ou Ni préconcentrés par 8-HQ.

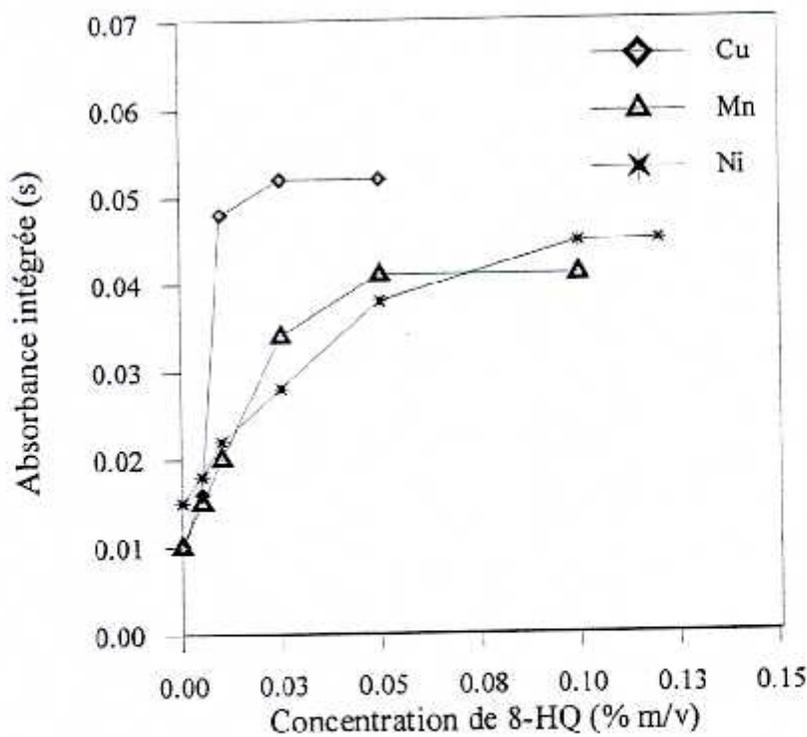


Fig.(VI.17): Influence de la concentration de 8-HQ dans la solution de lavage, sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu, Ni ou Mn.

En effet, une concentration optimale de réactif dans un tampon phtalate et un ajustement adéquat du pH de la solution de lavage, permet de laver le KR sans désorber nos complexes analytes. La présence de la 8-HQ dans la solution de lavage, probablement empêche la dissociation des complexes et par conséquent leur perte.

Plusieurs combinaisons ont été testées pour une telle optimisation. La fig.(VI.17), montre que la solution de lavage optimale doit être de même concentration en réactif que la solution de complexation, soit 0.01, 0.1 et 0.05 % (m/v) pour le cuivre, le nickel et le manganèse respectivement.

Le pH des solutions de lavage doit se situer au voisinage du pH de la préconcentration optimale pour chaque élément, afin d'éviter de rompre les équilibres de complexation et de déstabiliser les chélates métalliques, d'où la nécessité d'utiliser un tampon.

La concentration en tampon phtalate doit être aussi faible que possible, soit 0.1%, afin d'éviter l'apport de contaminations supplémentaires dans le système, ce qui se manifesterait par l'apparition de fumées noires pendant l'atomisation.

Les deux systèmes avec : 8-HQ ou L'APDC se comportent de manières très différentes vis à vis de l'étape de lavage.

Ainsi le temps de lavage, est un paramètre critique pour la préconcentration avec la 8-HQ, en effet un lavage par la solution optimisée, d'une durée supérieure à 5 s est inadmissible car il provoque une désorption des analytes à partir des parois du KR et par conséquent leur perte, ce qui se traduit par une diminution du signal analytique tel qu'il est montré par la fig.(VI.16).

Un lavage de 5 s semble être suffisant et efficace pour une analyse précise et juste des trois éléments ainsi que pour un rendement quantitatif de leurs ajouts dans les échantillons de sang, mais insuffisant pour laver efficacement le KR de la matrice d'une eau de mer (CASS-3) hautement saline 32%. Cela se traduit par des absorbances du bruit de fond très importantes et avoir recours aux ajouts est indispensable, afin d'évaluer les pertes en analytes provoquées par le lavage.

Nous montrons en fig.(VI.18), la superposition des absorbances des bruits de fond aux signaux analytiques du nickel, sans lavage ou avec un lavage insuffisant, pendant sa détermination, par complexation par 8-HQ, dans l'eau de mer.

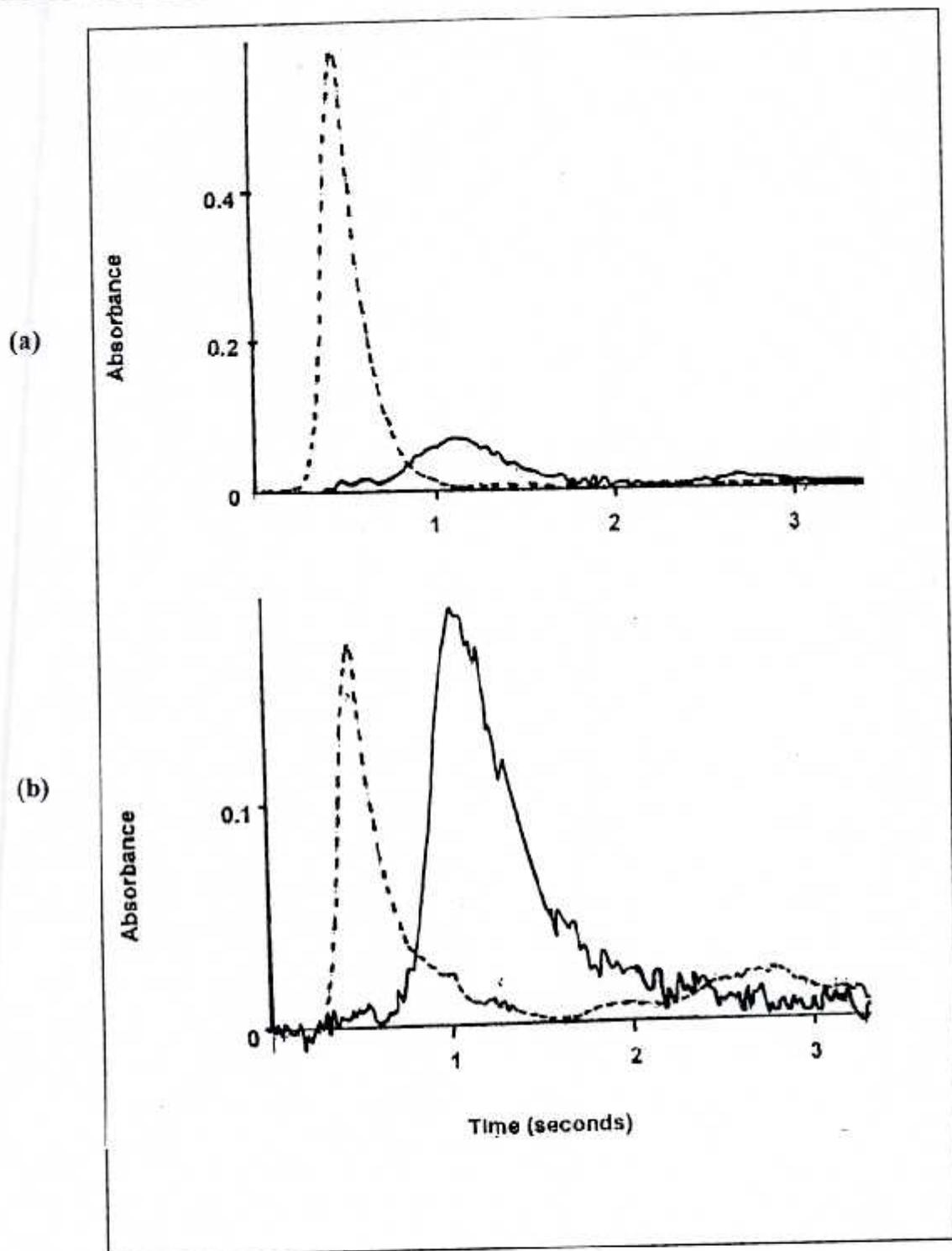


Fig.(VI.18) : Influence du lavage du KR, sur le signal de Ni pendant l'analyse de l'eau de mer (CASS-3), après préconcentration par la 8-HQ.

(a) Sans lavage.

(b) Lavage insuffisant.

— : Signal analytique (AA)
 - - - : Absorbance du bruit de fond (BG)

VI.4.6- ELIMINATION DES SOLUTIONS RESIDUELLES

Dans le but d'obtenir une haute sensibilité, la dispersion dans le montage et le volume d'éluant nécessaire pour une complète élution doivent être minimisés autant que possible pour une meilleure adaptation du KR, comme système de préconcentration, aux exigences de la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique avec four à graphite.

Pour cela la solution résiduelle dans le KR, provenant essentiellement de l'étape de lavage, et dans le capillaire d'injection (qui sert à transporter l'éluât dans le four) doit être complètement éliminée et évacuée, vers le rejet.

Cette étape est prévue, pour remédier aux inconvénients observés lors de la détermination des métaux lourds en GFAAS, après leur préconcentration à travers des colonnes [128, 132].

Après l'étape de la préconcentration et l'étape de lavage, quand elle a lieu, les résidus de la matrice ou de la solution de lavage non évacués seront transportés vers le four pendant l'étape d'élution. Ce qui constitue un problème majeur car ils peuvent provoquer des effets indésirables tels que la production de fumées noires pendant l'étape de pyrolyse, formation de composés indissociables modifiant ainsi les mécanismes d'atomisation.

Dans notre cas, il est essentiel de procéder à l'élimination des solutions résiduelles dans le KR et dans les connections de la valve, en particulier après le lavage du réacteur par des solutions de 8-HQ dans un tampon phtalate.

Nous avons observé lors de nos déterminations, qu'une évacuation non adéquate des solutions résiduelles provoquait des dégagements de fumées ainsi que la détérioration précoce des parois du tube en graphite pyrolitique.

L'élimination de ces résidus est effectuée par de l'air, introduit dans le système à l'aide d'un capillaire, à un débit convenable que nous avons optimisé à 5 ml/mn pendant un temps de 25 secondes, tel qu'il est donné dans le tableau (V.2) page 61.

VI.4.7- INFLUENCE ET CHOIX DE LA LONGUEUR DU KR

Le choix de la longueur du KR est dicté essentiellement par des caractéristiques de l'analyse en GFAAS.

Les deux réactifs chélateurs, présentent le même comportement en fonction de la variation de ce paramètre.

Pour illustrer cette influence nous avons représenté l'effet de la longueur du réacteur sur la préconcentration des trois éléments par la 8-HQ ou par l'APDC dans les fig.(VI.19) et (VI.20).

L'absorbance intégrée dans tous les cas, augmente linéairement à partir de 50 à 150 cm, qui peut être expliquée probablement par un temps de contact insuffisant entre les complexes formés et les parois du KR, puis diminution de la pente de ces droites pour des longueurs de KR plus élevées.

D'un autre côté, le volume d'éluant nécessaire pour une élution quantitative, augmente avec l'augmentation de la longueur du KR. Cette variation est semblable pour les deux réactifs pour les trois analytes. L'introduction d'un volume important d'éluât peut présenter des inconvénients pour le transfert de tout le volume du concentrât dans l'atomiseur et pour le traitement thermique, en raison de la capacité limitée du tube en graphite.

Pour une meilleure sensibilité et pour maintenir un volume éluant-éluât aussi petit que possible nous avons retenu une longueur de réacteur de 100 cm pour la suite de notre travail.

VI.4.8- INFLUENCE DE LA LONGUEUR DU TUBE ENTRE LE POINT DE MIXAGE, ECHANTILLON- REACTIF, ET LA VALVE

Le tube conduisant le mélange échantillon-réactif vers le KR est en PTFE, capable donc d'adsorber, sur ses parois, les complexes métalliques qui se forment dès le contact des deux réactifs. Cela se traduit par une diminution de la sensibilité due à la perte des complexes analytes qui s'adsorbent sur cette partie du montage et qui n'est pas éluee par l'éluant.

Nous avons examiné l'influence de la longueur de ce tube sur la sensibilité et la précision de la méthode. Ces caractéristiques diminuent notablement quand la longueur du tube augmente si une étape de pré-fill n'est pas prévue avant l'étape de la préconcentration.

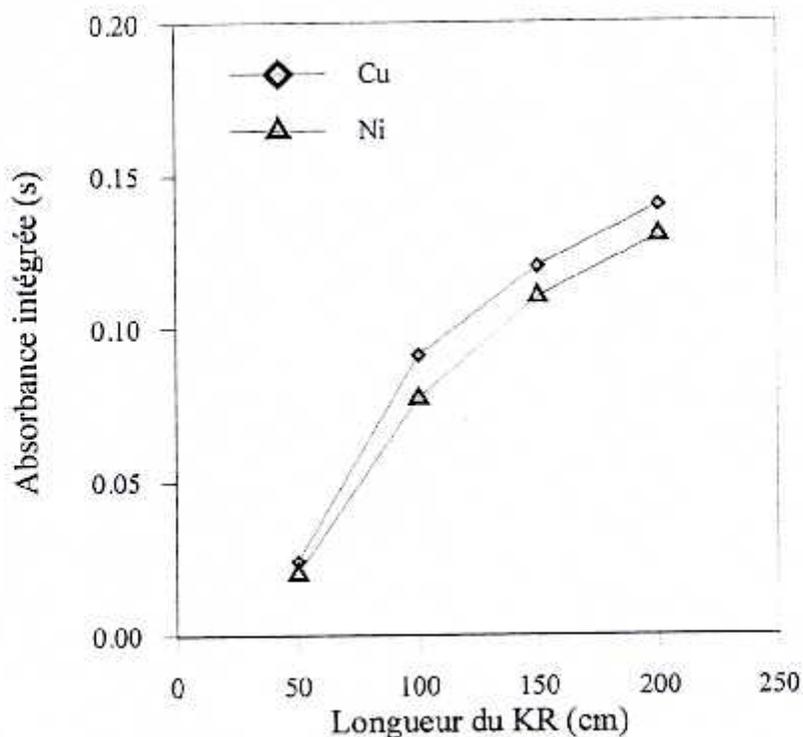


Fig.(VI.19): Influence de la longueur du KR sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu et Ni, préconcentrés par l'APDC.

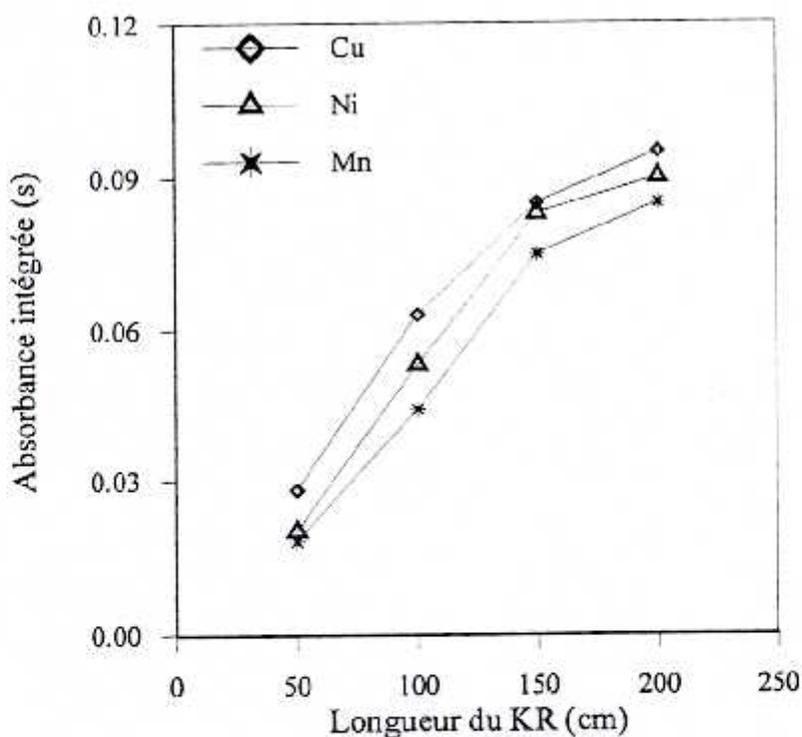


Fig.(VI.20): Influence de la longueur du KR sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu, Ni et Mn, préconcentrés par 8-HQ.

Le pré-fill est une étape, pendant laquelle l'échantillon et le réactif sont aspirés normalement dans les capillaires, se mélangent avant la valve sans passer par le KR. Cette étape a pour but de saturer tous les sites actifs du capillaire du mixage, avant l'étape de la préconcentration proprement dite.

Après un temps suffisant de pré-fill, on n'observe aucune variation notable de la précision ou de la sensibilité, cela est dû probablement à la saturation des sites actifs des parois du tube, en amont de la valve, par les complexes formés dans le flux pendant l'étape de pré-fill. Le temps nécessaire pour cette étape est fortement dépendant de la longueur de ce tube.

Pour réduire de l'influence de ce tube sur les performances des déterminations, nous l'avons maintenu le plus court possible (environ 2 cm).

Une étape de pré-fill pendant un temps de 10s est prévue pour chaque nouvelle solution, avant l'étape de préconcentration [voir tableau (V.2)].

VI.4.9- ELUTION ET INTRODUCTION DE L'ELUAT

L'une des parties essentielles du design du montage de la préconcentration en ligne est le système de récupération et le transfert de l'éluât.

Nous avons évité l'approche off-line de récupération du volume total de l'éluât dans une vaisselle puis le transfert d'un volume défini dans le four en utilisant une micropipette ou un autosampler. Cette précaution permet de diminuer les risques de contaminations, intolérables pour l'analyse des traces.

Un tube capillaire en PTFE est utilisé pour servir à la récupération et au transfert, en une seule étape, du volume total de l'éluât vers le GF.

Si le volume de l'éluant ne constitue pas un facteur limitatif pour la préconcentration en ligne couplée à la spectrométrie d'absorption atomique avec la flamme (FAAS) [128], il pose un obstacle technique majeur en GFAAS. Dans notre étude, plusieurs essais ont été faits pour pouvoir adapter le système de préconcentration par le KR aux exigences de la technique d'analyse utilisée.

Le choix d'un éluant adéquat est important pour les performances analytiques d'un système de préconcentration en ligne en injection à flux, compte tenu du très grand nombre de facteurs mis en jeu en absorption atomique électrothermique.

Le solvant d'éluion est choisi d'après sa compatibilité avec une détermination électrothermique, sa facilité d'usage, doit être d'une grande pureté, et surtout ayant une grande efficacité d'éluion

Le methylisobuthyl cétone (MIBK) est souvent utilisé, pour ses excellentes caractéristiques, dans les procédés de concentration manuels ou en continu surtout, quand ces techniques de préconcentration sont couplées à la FAAS [35, 112]. Cependant l'utilisation de ce solvant n'est pas recommandée en GFAAS [116, 124] car, en plus des inconvénients qu'il peut engendrer, son emploi compliquerait davantage le montage de la préconcentration.

Ces difficultés proviennent du fait qu'un tel solvant ne peut être aspiré à travers les pompes péristaltiques en utilisant de simples tubes pour pompes péristaltiques, d'où la nécessité d'utiliser une bouteille de déplacement, pour faire déplacer convenablement les solvants organiques dans le système de préconcentration. De plus MIBK possède, un point d'ébullition relativement haut (115°C) qui n'est pas très favorable à la déposition de l'éluât et sa vaporisation dans l'atomiseur.

Dans notre étude nous avons sélectionné l'éthanol ou le méthanol comme éluant pour la désorption de tous nos chélates à partir des parois du KR.

Ce sont des solvants de choix pour l'éluion dans un système à flux couplé à la GFAAS, grâce à leur excellentes caractéristiques de désorption, avec des points d'ébullition de 78.5°C et 64.9 °C, respectivement et un coût relativement bas.

Cependant, le méthanol présente une meilleure homogénéité du courant et a donc été utilisé pour la désorption de tous nos complexes métalliques, sauf pour le nickel, l'éthanol donne une plus faible valeur du blanc ce qui est important pour l'analyse des traces.

Les deux solvants ont montré une grande efficacité d'éluion, car tous les complexes sont désorbés, à partir des parois du KR, quantitativement en une seule étape avec des volumes d'éluants assez faibles, sans présenter des effets de mémoire dans le système, cela s'est manifesté par une absorbance pratiquement constante sur un large intervalle tel qu'il est montré en fig.(VI.21) et (VI.22).

Ces figures montrent aussi l'augmentation du volume de l'éluant, pour une éluion quantitative de $0.2 \mu\text{g/l}$ de Cu, avec l'augmentation de la longueur du KR.

Nous remarquons qu'avec l'APDC, comme réactif de chélation, l'efficacité d'éluion est plus importante. Cela se traduit par l'emploi de volumes d'éluants plus faibles par rapport à ceux utilisés pour l'éluion de tous les quinoléinolates.

Nos résultats expérimentaux, semblent être en parfait accord avec l'ordre de déplacement donné par Bode et Tusche [138], les complexes les plus stables sont élués efficacement dans un volume minimum d'éluant.

En effet le cuivre forme avec l'APDC les complexes les plus stables, ces complexes se trouvent élués dans un volume de $35 \mu\text{l}$ d'éluât, alors que les complexes de nickel avec le même réactif nécessite un volume de $45 \mu\text{l}$ pour une éluion quantitative.

L'éluion des complexes formés par la 8-HQ avec tous les éléments étudiés, nécessite des volumes d'éluants de $55 \mu\text{l}$, cela est probablement dû au fait que ces derniers sont plus faibles que ceux formés avec l'APDC.

Afin de réaliser de meilleures performances analytiques (de bons facteurs d'enrichissement), nous avons utilisé des volumes d'éluants de 35 ou 45 et de $55 \mu\text{l}$ pour les complexes dithiocarbamates et quinoléinolates, respectivement.

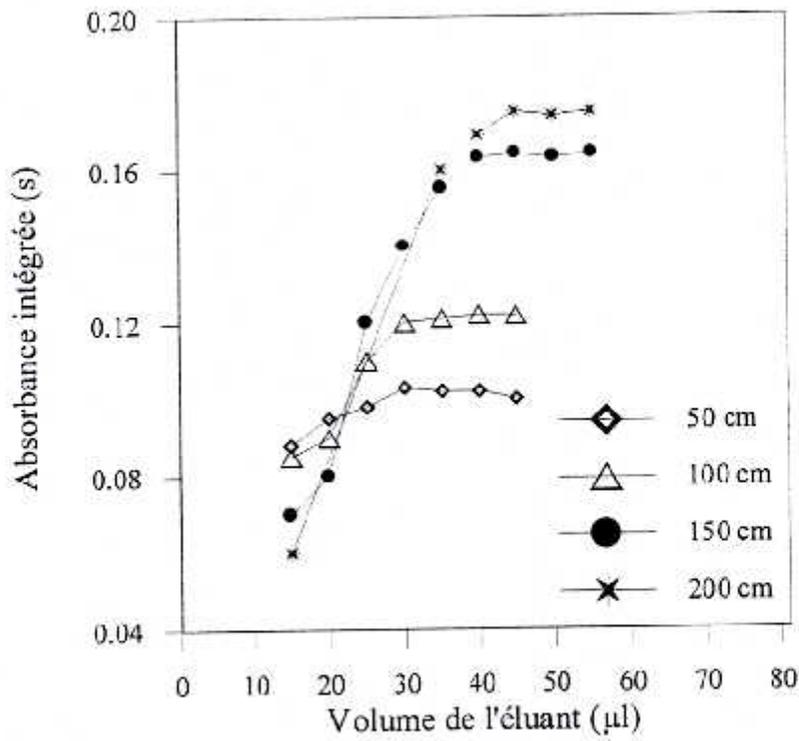


Fig.(VI.21): Influence du volume de l'eluant et de la longueur du réacteur sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu, préconcentré par APDC.

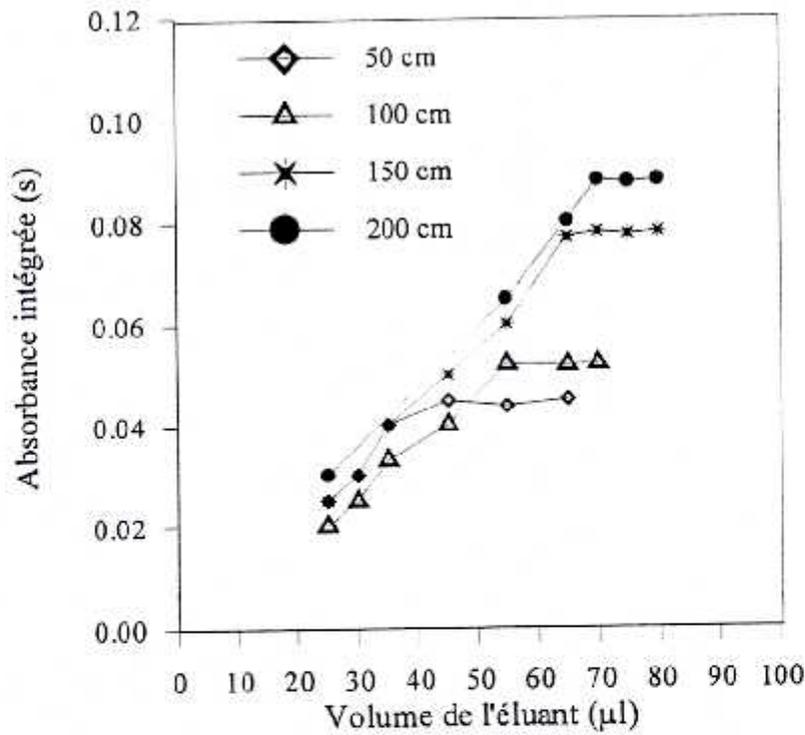


Fig.(VI.22): Influence du volume de l'éluant et de la longueur du réacteur sur l'absorbance intégrée de Cu, préconcentré par 8-HQ.

Les tensions superficielles de l'éthanol et du méthanol sont beaucoup plus faibles que celles des solutions aqueuses. Si un volume d'éluant supérieur à 90 μl est introduit dans le four à graphite, ce volume tendra à se propager tout le long du tube jusqu'à atteindre les extrémités, produisant ainsi des pertes des analytes et par conséquent une dépression du signal analytique. Par contre pour les solutions aqueuses, le volume introduit reste sous forme d'une goutte au centre du tube comme il est schématisé dans la fig. (VI.23).

Avec des volumes d'éluants tels que nous les avons optimisé, et en tenant compte de toutes les considérations, nous avons obtenu dans tous les cas, des signaux stables et une reproductibilité inférieure à 3%, ce qui est acceptable.

La vitesse d'élution est étudiée de telle façon à permettre d'atteindre un temps d'équilibre suffisant pendant l'élution, et donc l'analyte considéré peut être concentré dans un faible volume d'éluât.

La fig.(VI.24) montre, qu'un débit optimale d'élution peut se situer dans l'intervalle de 2.7 à 3.8 ml/mn sans affecter la précision des déterminations en GFAAS. Nous observons le même comportement pour tous les éléments et nous donnons une seule courbe illustrant l'influence de ce paramètre sur le signal analytique.

L'introduction d'un volume d'éluât de 35, 45 ou de 55 μl dans le four à graphite sans préchauffage, à un débit de 2.7 ml/mn, peut se faire sans perturbations notables.

De ce fait, l'élution et l'introduction de l'éluât sont combinées en une seule étape. Après l'insertion du capillaire d'injection (CI) dans l'atomiseur, le volume total de l'éluât est automatiquement introduit sans avoir besoin de séparer les deux étapes, ce qui constitue un avantage certain du montage proposé.

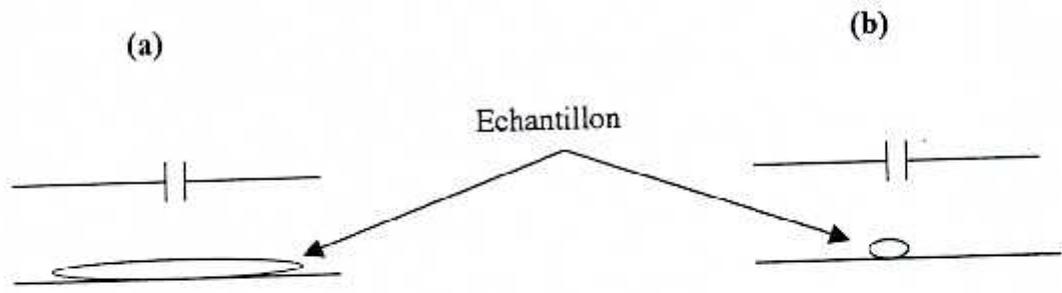


Fig.(VI.23) : Répartition de l'éluât dans le four à graphite

(a) Goutte d'éluât organique

(b) Goutte d'éluât aqueux.

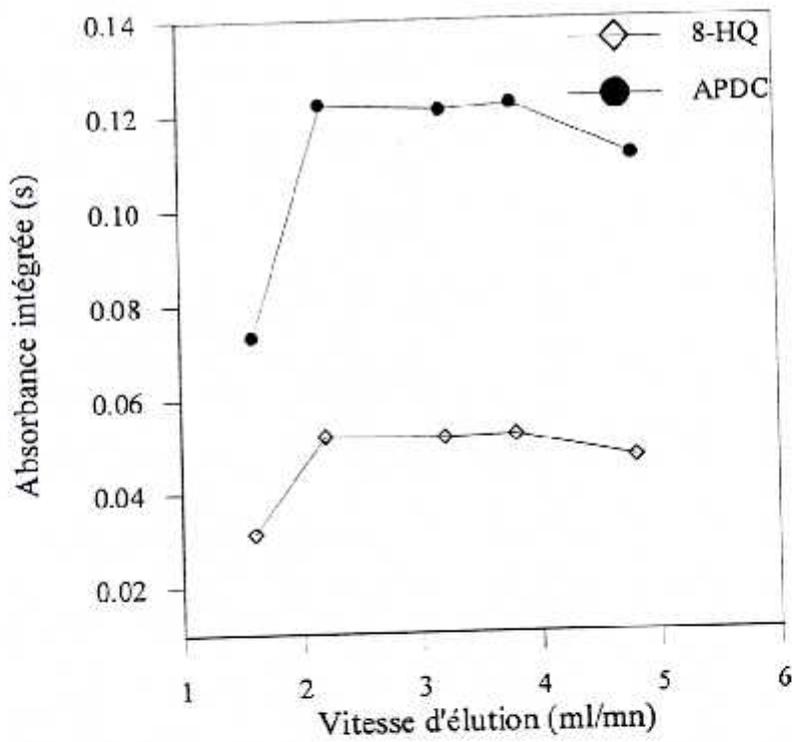


Fig.(VI.24): Influence de la vitesse d'élution sur l'absorbance intégrée de 0.2 µg/l de Cu, préconcentré par 8-HQ ou par APDC.

VI.5- OPTIMISATION DES PARAMETRES ELECTROTHERMIQUES

Le but de cette étude est d'optimiser le programme thermique pour la détermination des trois éléments d'intérêt dans les concentrats, pour lequel on obtient la meilleure sensibilité avec une répétabilité satisfaisante.

La stratégie adoptée a été une démarche progressive : un premier plan d'expérience a permis de déterminer les facteurs ayant une influence significative sur la réponse, puis dans un second temps, un plan d'optimisation a permis de choisir les valeurs optimales des facteurs influants.

VI.5.1- Optimisation du programme thermique

Le programme du traitement thermique du four donné par le constructeur, tableau (VI.3), est pris comme base pour notre étude. Le programme de températures tel que nous l'avons optimisé est donné dans le tableau (V.3), page 62.

Elément	Cu	Mn	Ni
Température de Pyrolyse (°C)	900	1000	1000
Température d'atomisation (°C)	2000	1900	2700

Tableau (VI.3) : Températures de pyrolyse et d'atomisation de Cu, Mn et Ni dans 0.2 % HNO₃, données par le constructeur [131].

L'étape de préchauffage, pendant la déposition de l'éluât dans l'atomiseur ainsi que l'utilisation d'une plate forme ne se révèlent pas nécessaire du fait que les volumes introduits sont faibles et le traitement peut se faire convenablement. Le programme de température/temps du four à graphite, tableau (V.3) page 62, a été optimisé en fonction de la sensibilité, de la reproductibilité et du rapport signal/ bruit de fond.

Les cinq étapes du programme sont comme suit :

1- Etape de séchage :

Les points d'ébullition du méthanol et de l'éthanol sont 64.9°C et 78.5°C , respectivement, une étape permettant de monter à 90 ou à 110°C en 10 s est prévue pour une élimination progressive du solvant et d'éviter toute perte par projection.

2- Pour l'optimisation de la température de minéralisation (pyrolyse), nous nous sommes basés sur la méthode discontinue.

La température d'atomisation est maintenue constante se rapprochant des valeurs données par le constructeur (2000 pour Mn et Cu et 2700 pour le nickel), et nous faisons varier la température de minéralisation et la vitesse de montée de la température en recherchant la valeur maximale du palier intermédiaire qui donne la plus forte absorption.

Cette étape est critique, car elle permet d'éliminer la matière organique, les éléments majeurs de la matrice qui donnerait des absorptions non spécifiques trop importantes. De plus il faut éviter la perte de l'analyte par volatilisation.

Une température optimale est obtenue dans un domaine de température de $600-700^{\circ}\text{C}$.

Si la température de pyrolyse est inférieure à 600°C , on observe pendant l'étape d'atomisation une dense fumée noire et un important bruit de fond, produisant ainsi des signaux irréguliers et une faible absorbance. Si cette température est supérieure à 700°C , une perte de l'analyte se produit par volatilisation et/ou sublimation des complexes analytes

On remarque que cette température est pratiquement indépendante du type du réactif chélateur utilisé, et de l'élément à déterminer. Cela est mis en évidence par les courbes de pyrolyse données dans la fig.(VI.25). Le cuivre et le manganèse et le nickel présentent les mêmes températures de pyrolyse.

Pour un meilleur signal, précision et sensibilité, nous avons choisi de travailler à une température de pyrolyse de 700°C pour tous les éléments à déterminer.

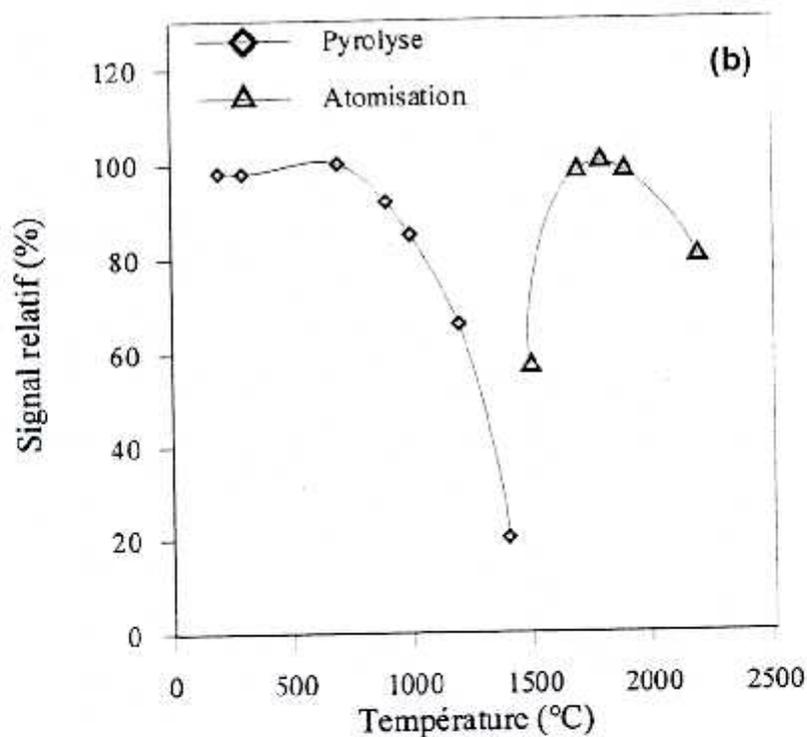
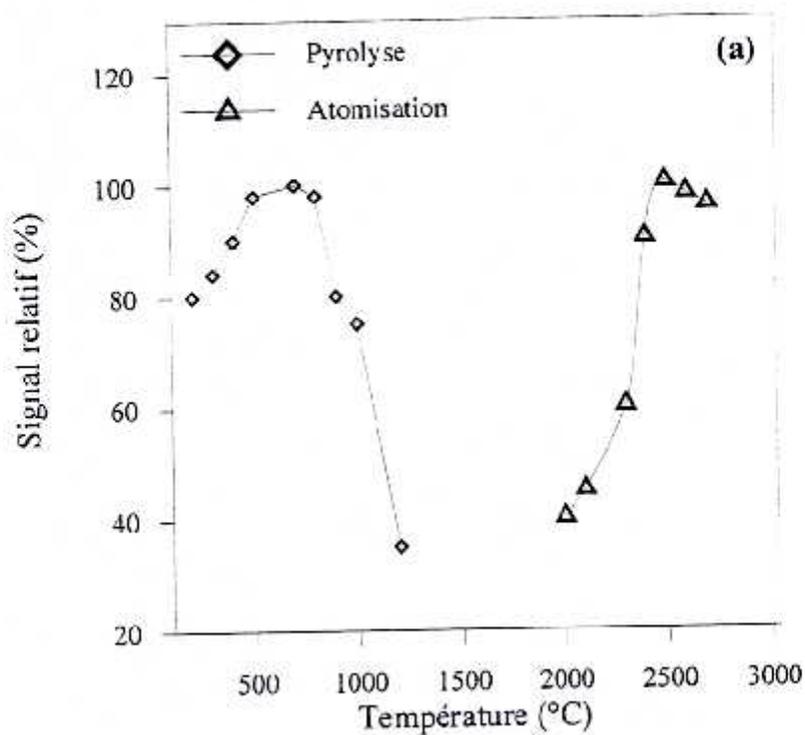


Fig.(VI.25): Optimisation des températures de pyrolyse et d'atomisation pour:
(a) Ni.
(b) Cu, Mn (mêmes courbes)

3- L'étape d'atomisation est l'étape la plus importante puisqu'elle doit permettre l'atomisation des éléments.

Les mesures ont lieu pendant cette étape, elle doit se faire en un temps suffisant pour enregistrer le pic, et le retour du signal à la ligne de base (temps d'intégration). Ce temps est très court et il ne forme qu'une petite portion du temps total du programme.

Pendant cette étape les absorptions non spécifiques peuvent être très importantes, et pour éviter les effets de matrice, on atomisera avec le système de l'énergie maximale qui consiste en une montée immédiate de la température.

Pour l'optimisation de la température d'atomisation, on fixe la température de pyrolyse telle qu'elle est optimisée à 700°C, et on fait varier la température d'atomisation, en recherchant la valeur d'absorption la plus élevée, en se basant sur les valeurs de la hauteur des pics, car dans ce cas elle procure une meilleure précision.

Les courbes représentant la variation des températures d'atomisation sont données dans la fig.(VI.25). Le cuivre et le manganèse présentent les mêmes courbes d'atomisation indépendamment du réactif de chélation.

Nous avons retenu d'après les tracés des courbes des températures d'atomisation les températures de 1800 °C pour l'atomisation du Cu et Mn et 2500 °C pour le nickel.

4- Une étape de nettoyage à la température maximale est prévue afin d'éliminer tout résidu éventuel et dépoluer le tube, car pour certains éléments, on observe un effet de mémoire du tube à graphite pyrolitique c'est le cas particulier de Mn et Ni. Par précaution un échantillon doit être analysé plusieurs fois.

Un programme de température/temps tel que nous l'avons établi, nous permet de nous situer dans le domaine des conditions optimales de traitement thermique, et permet d'obtenir des pics de formes caractéristiques pour les trois éléments. L'absence de l'absorbance du bruit de fond permet une importante absorbance des analytes qui se traduit par des pics hauts et étroits. Les pics représentant les signaux des trois éléments, dans les solutions standards, sont montrés dans la fig (VI.26).

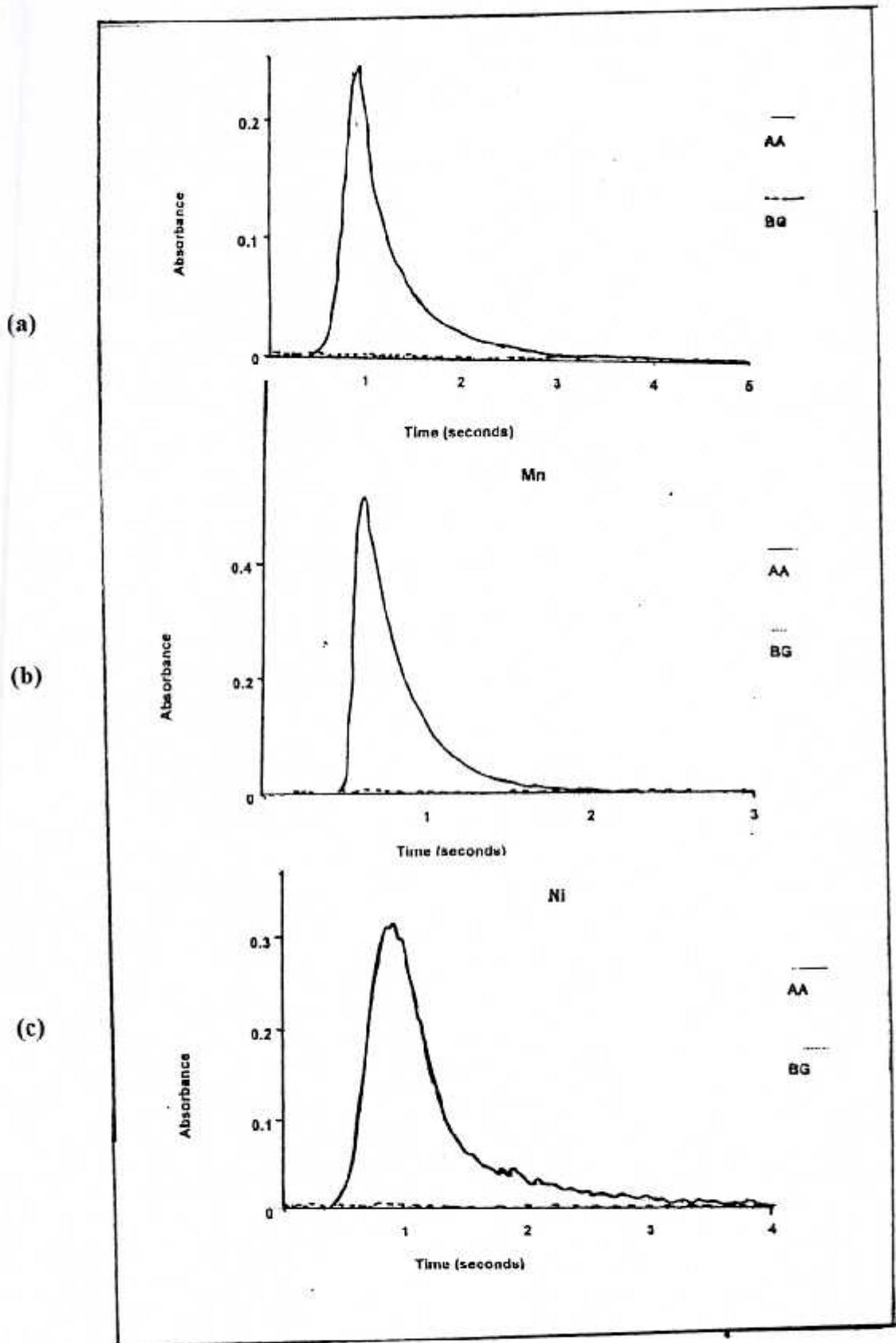


Fig.(VI.26) : Pics représentant les signaux analytiques des éléments analysés, dans les conditions optimales de préconcentration et de traitement thermique.

(a) Cu, (b) Mn et (c) Ni

VI.5.2- Mécanismes d'atomisation

L'introduction des extraits organiques dans le four, a permis incontestablement l'exaltation du signal de tous les analytes par rapport à leur détermination directe (en solutions aqueuses)

L'emploi de la 8-HQ ou l'APDC comme des réactifs de chélation permet de réaliser des facteurs d'enrichissement très intéressants. On peut avancer dans notre cas que l'emploi de complexants organiques peut favoriser l'atomisation des analytes suivant des mécanismes favorables à la formation d'un plus grand nombre d'atomes à l'état gazeux, ce qui nous semble être une bonne explication pour l'augmentation du signal.

En effet, l'argon utilisé est très pur, ne contient donc aucune impureté (l'oxygène par exemple) qui pourrait influencer le mécanisme d'atomisation. De plus, la surface du four est recouverte d'une couche de carbone pyrolytique difficilement destructible, ce qui rend l'hypothèse de la participation du carbone, provenant de la destruction de l'atomiseur, dans les réactions de réduction d'oxydes de métaux, peu probable.

Les solvants d'éluion utilisés pour l'introduction, dans le four, des analytes semblent tout à fait convenables et compatibles avec les déterminations électrothermiques puisque leur élimination se produit facilement à la température de séchage optimisée, et nous supposons donc, qu'il n'existe aucune interaction entre ces solvants et la surface pyrolytique du tube.

D'un autre côté dans les conditions optimales, nous avons observé une très bonne précision et une excellente reproductibilité pour toutes les déterminations cela suppose que les chélates ne sont pas volatilisés et qu'ils n'ont pas subi une sublimation pendant l'étape de pyrolyse qui, aurait provoquer une perte de l'analyte.

Ces caractéristiques de performances sont aussi en relation directe avec le volume du concentrât injecté pour chaque détermination. Ce volume semble être compatible avec la capacité du tube et les problèmes de projections des vapeurs se trouvent ainsi évités.

On peut supposer qu'à la température de pyrolyse de 700°C, tous les chélates organiques contenus dans l'éluât sont complètement décomposés et libèrent du carbone élémentaire qui peut participer aux mécanismes d'atomisation, par la réduction des combinaisons solides qui peuvent éventuellement se former pendant la volatilisation.

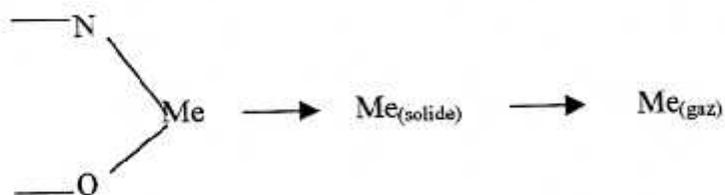
élémentaire qui peut participer aux mécanismes d'atomisation, par la réduction des combinaisons solides qui peuvent éventuellement se former pendant la volatilisation.

On suppose qu'il ne se forment pas de combinaisons solides indissociables puisque avec les températures optimisées, nous avons obtenu d'importants signaux et des sensibilités très satisfaisantes, cela suppose que l'atomisation se fait en absence des absorptions non spécifiques.

D'après nos prévisions, basées sur des considérations théoriques, on pourrait supposer que les mécanismes d'atomisation de nos trois éléments, dépendraient du réactif de chélation et plus précisément, de la nature de l'atome donneur sur le réactif de chélation lié au métal. Cela n'est pas justifié puisque nous n'avons noté aucune différence appréciable entre les températures d'atomisation et de pyrolyse pour les deux réactifs chélateurs.

Néanmoins d'après nos résultats expérimentaux on remarque que pour les trois analytes, les températures d'atomisation sont plus faibles que celles données pour les solutions aqueuses (tableau VI.3). Cela suggère qu'il se forment des précurseurs différents selon que les éléments à analyser sont introduits sous forme de complexes (après préconcentration) ou injectés directement en solutions aqueuses.

On peut proposer les mécanismes d'atomisation suivants :



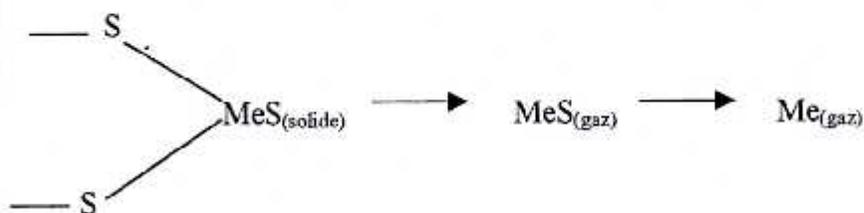
Avec

Me : Cu, Mn, Ni.

Ce mécanisme est proposé pour l'atomisation des éléments complexés par la 8-HQ, cela suggère la formation d'atomes de métal libres plutôt que d'oxydes, ce qui justifie pour le cuivre

par exemple, la différence entre les températures d'atomisation lors de l'introduction de solutions aqueuses ou de concentrats organiques soit : 2000°C à partir des solutions aqueuses et 1800°C à partir des extraits organiques (après préconcentration).

En tenant compte des mêmes observations, On peut proposer le mécanisme suivant pour l'atomisation des complexes dithiocarbamates :



Avec Me : Cu, ou Ni.

Ce mécanisme d'atomisation semble être compatible avec nos résultats expérimentaux, puisque les températures d'atomisation sont plus faibles pour tous les extraits, par rapport aux déterminations directes. En effet, on suppose qu'il se forme plus de sulfures que d'oxydes et sont donc plus facilement dissociés.

VI.6- EVALUATION DES INTERFERENCES POTENTIELLES

Les interférences causées par les éléments coexistants sont évaluées dans les conditions optimales de préconcentration et de traitements thermiques telles qu'elles sont données dans les tableaux (VI.4) à (VI.6).

La 8-HQ et l'APDC étant des réactifs complexants pour un grand nombre de métaux [66, 112, 117], les interférences causées par les éléments coexistants, doivent être prises en considération afin de s'affranchir de leur effet négatif sur la sensibilité des déterminations et garantir une meilleure sélectivité.

L'effet de plusieurs ions, Na^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} et Pb^{2+} sur la préconcentration des trois analytes avec les deux réactifs chélateurs a été étudié.

Les concentrations des différents ions sont choisies pour représenter les concentrations de ces mêmes ions dans des échantillons réels par exemple d'eau de mer ou dans les échantillons biologiques.

Na^+ , Ca^{2+} sont choisies pour représenter la concentration de ces ions dans l'eau de mer. Fe^{3+} et Al^{3+} , sont étudiés car ils forment des complexes très stables avec la 8-HQ et particulièrement le fer(III) peut se trouver en concentration non négligeable dans les échantillons biologiques (sang).

Cu, Ni, Pb et Cd sont étudiés comme des représentants des métaux lourds dans les échantillons environnementaux et biologiques et qui peuvent éventuellement former des complexes, avec les deux réactifs chélateurs, plus stables que ceux que formeraient nos analytes (Cu, Mn et Ni), et qui auraient une meilleure affinité pour les sites actifs du KR.

Les effets des différents ions sont évalués en comparant les signaux d'absorbance après préconcentration de 0.2 $\mu\text{g/l}$ de Mn, Cu et Ni à partir des solutions avec et sans interférents. Les résultats sont donnés dans les tableaux (VI.4) à (VI.6), en terme de réponses relatives (le signal sans ajout d'interférent est pris comme 100%).

L'APDC est un réactif avec un groupement à caractère spécifique n'ayant aucune affinité pour les éléments alcalins et alcalino-terreux, qui sont les composantes majeures d'une eau de mer, nous n'avons en effet, observé aucune influence causée par la présence de tels éléments sur la détermination du cuivre et du nickel.

Un rendement quantitatif est obtenu pour une concentration de l'ordre de 500 mg/l de Ca^{2+} et de 1000 mg/l de Na^+ . Ces éléments n'étant pas complexés par l'APDC, sont facilement éliminés du réacteur avec un lavage suffisant et efficace et ne cause donc aucun effet perturbateur au niveau de l'atomiseur.

La présence de divers métaux tels que Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} et Pb^{2+} , à des concentrations assez élevées de 30, 0.3, 0.1, 1 et 6 mg/l respectivement, est tolérée avec des rendements acceptables variant de 93 à 100 %.

Avec la 8-HQ l'influence des éléments alcalins et alcalino-terreux sur la détermination des métaux en traces est critique, et nécessite une attention particulière surtout lors de la détermination des éléments qui se complexent dans une même région de pH, car la préconcentration par la 8-HQ est très dépendante de ce dernier facteur comme nous l'avons déjà montré.

Le problème se pose principalement avec le manganèse dont la région optimale de complexation est alcaline, et coïncide parfaitement avec la région de complexation des interférants alcalins et alcalino-terreux.

Un choix judicieux du pH de travail s'impose, afin d'éviter la concurrence entre les éléments interférants et l'analyte pour la complexation avec la 8-HQ, même si la stabilité des complexes des interférants sont parfois, plus faibles.

Pour ce faire nous avons maintenu le pH de complexation du Mn avec la 8-HQ constant pour toutes les déterminations et est égale à 9, c'est la raison principale de la nécessité d'employer un tampon efficace afin de pouvoir maintenir un pH constant. Dans de telles conditions le rendement des déterminations de nos analytes est pratiquement quantitatif.

Élément interférant	Concentration (mg/l)	Rendement (%)	
		APDC	8-H
Pb ²⁺	0.1	-	95
Pb ²⁺	6.0	96	-
Ni ²⁺	0.3	102	-
Fe ³⁺	0.1	-	80
Fe ³⁺	4.0	-	103*
Fe ³⁺	30	100	-
Al ³⁺	1.0	100	40
Al ³⁺	1.0	-	95*
Ca ²⁺	500	100	100
Na ⁺	1000	102	101

* En présence de 0.1 mol/l de F⁻.

Tableau (VI.4) : Influence des interférants sur le rendement de l'analyse de Cu dans les conditions optimales de préconcentration par l'APDC ou 8-HQ.

Élément interférant	Concentration (mg/l)	Rendement (%)	
		APDC	8-HQ
Cu^{2+}	0.01	-	98
Cu^{2+}	0.1	-	76
Pb^{2+}	0.1	-	90
Pb^{2+}	6.0	-	-
Fe^{3+}	0.1	-	75
Fe^{3+}	4.0	-	99*
Fe^{3+}	30	-	-
Al^{3+}	1	-	48
Al^{3+}	1	-	91*
Ca^{2+}	500	-	100
Na^+	1000	-	100

* En présence de 0.1 mol/l de F^-

Tableau (VI.5) : Influence des interférants sur le rendement de l'analyse de Mn, dans les conditions optimales de préconcentration par la 8-HQ.

Élément interférant	Concentration (mg/l)	Rendement (%)	
		APDC	8-HQ
Cu^{2+}	0.01	98	97
Cu^{2+}	0.1	88	86
Pb^{2+}	0.1	93	91
Pb^{2+}	6.0	-	-
Fe^{3+}	0.1	-	80
Fe^{3+}	4.0	-	104*
Fe^{3+}	30	-	-
Al^{3+}	1	102	35
Al^{3+}	1	-	95*
Ca^{2+}	500	-	101
Na^+	1000	-	102

* En présence de 0.1 mol/l de F^-

Tableau (VI.6) : Influence des interférants sur le rendement de l'analyse de Ni dans les conditions optimales de préconcentration par l'APDC ou 8-HQ.

Ces précautions sont particulièrement importantes pour la détermination de nos trois analytes dans l'eau de mer CASS-3 et dans le sang, même si cette méthode de préconcentration présente des tolérances intéressantes pour les éléments interférants, leur rejet constitue un inconvénient majeur à cause de l'étape de lavage qui ne peut être efficace, sous crainte de perdre les complexes analytes.

Par ailleurs, une forte interférence est causée, pendant la préconcentration de nos analytes par la 8-HQ, par la présence du Fe^{3+} et Al^{3+} à des concentrations de 0.1 et 1 mg/l, respectivement. Cet effet négatif peut être attribué probablement à une plus grande affinité de la 8-HQ pour ces deux éléments interférants que pour les analytes considérés, ceci ne peut être justifié en raison de la non disponibilité des constantes de stabilité des différents complexes susceptibles de se former avec l'oxine (8-HQ).

L'influence de la concentration de Fe^{3+} et Al^3 sur l'absorbance intégrée relative de 0.2 $\mu\text{g/l}$ de Cu, Ni et Mn est donnée dans les fig.(VI.27) et (VI.28).

Le masking peut être une solution pour contourner les difficultés que nous posent le fer et l'aluminium. Le masking est la transformation (sans isolation physique) de composés présents dans l'échantillon, en plus des éléments à déterminer, de telle façon que les composés transformés ne donnent pas leurs réactions caractéristiques [134, 135]

Quand un complexant ne montre pas une spécificité absolue dans ses réactions avec les ions métalliques, il peut cependant montrer des degrés variables de sélectivité en fonction des conditions de mise en œuvre. La 8-HQ est le meilleur exemple pour un tel réactif du fait qu'elle peut réagir avec plusieurs éléments, et une haute sélectivité pour un élément donné peut être atteinte par l'ajout d'un réactif masquant dans un intervalle de pH optimum.

En analyse pratique, les réactions basées sur la complexation sont généralement conduites en présence d'autres ligands (tampon, indicateur, réactif masquant) en plus du réactif de chélation. Les réactions secondaires de ces additifs peuvent influencer les constantes d'équilibre.

Dans notre cas, les ions fluorures (F^-) semblent être un agent masquant le plus adéquat car ils forment des complexes très stables avec le fer et l'aluminium, sans perturber l'équilibre de complexation.

L'addition des fluorures à une concentration de 0.1 mole/l (introduits sous formes de HF neutralisé avec l'ammoniaque afin de pouvoir mesurer aisément le pH avec une électrode de verre), réduit considérablement l'influence de Fe^{3+} et Al^{3+} en améliorant la tolérance pour Fe^{3+} jusqu'à 4 mg/l et le rendement des éléments analytes pour Al^{3+} à une concentration de 1 mg/l tel qu'il est montré en fig.(VI.27) et (VI.28).

L'affinité de la 8-HQ pour les différents cations peut être manipulée par une bonne maîtrise de son comportement en fonction du pH et une bonne sélection de l'agent masquant dans cet même intervalle de pH.

Cu^{2+} par exemple, n'interfère pas pendant la détermination de Mn^{2+} , même à une concentration de 0.01 mg/l, pourtant le cuivre est supposé former des complexes plus stables avec l'oxine selon nos prévisions théoriques et nos résultats expérimentaux.

Cela peut être expliqué par la formation, dans les conditions alcalines optimales pour la détermination de Mn, de complexes forts entre l'ammoniaque et les ions de cuivre et par conséquent, les masquant vis à vis de la 8-HQ.

En définitif, on peut dire que le système de préconcentration avec la 8-HQ montre une tolérance très différente par rapport au système avec l'APDC.

En effet l'APDC offre de meilleures tolérances pour tous les éléments interférants étudiés grâce au caractère spécifique de ses groupements fonctionnels, mais la 8-HQ peut se montrer sélective par un choix adéquat d'un tampon, du pH de la préconcentration et de l'agent masquant.

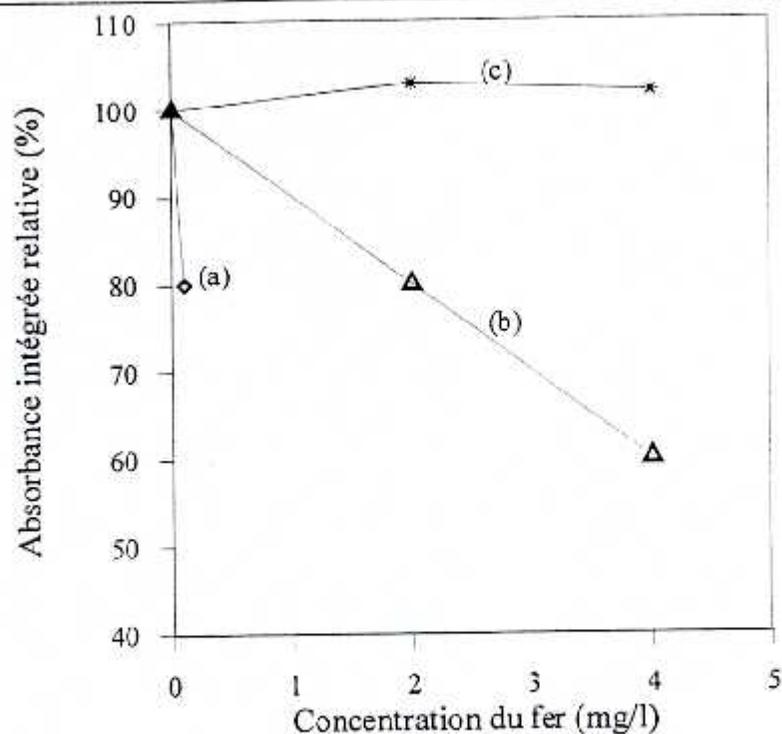


Fig.(VI.27): Influence de la concentration du fer sur l'absorbance intégrée de $0.2 \mu\text{g/l}$ de Cu, Ni et Mn, préconcentrés par 8-HQ
 (a) 0.1 mg/l Fe .
 (b) 4 mg/l Fe .
 (c) 0.1 mg/l Fe en présence de 0.1 mol/l F .

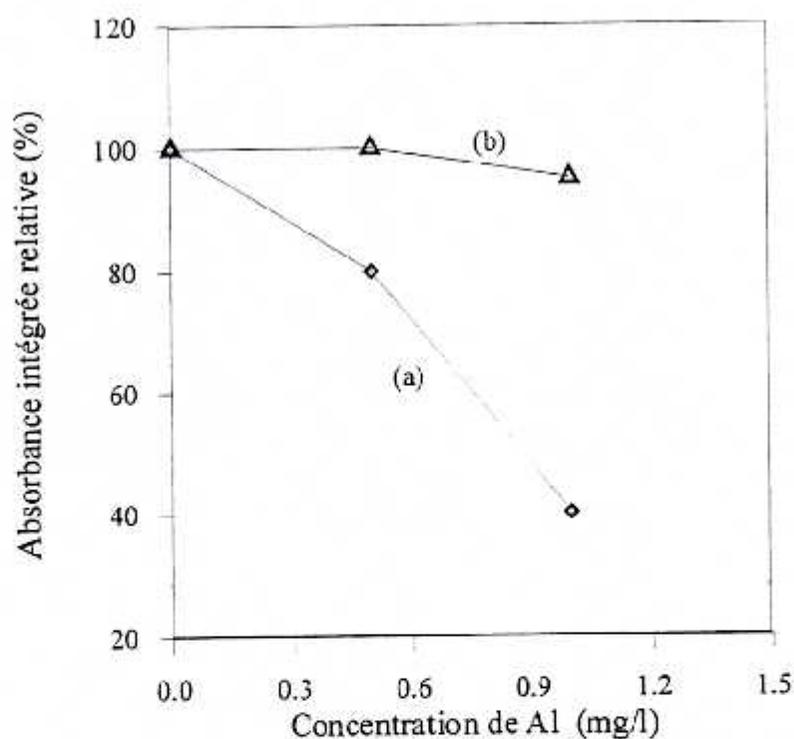


Fig.(VI.28): Influence de la concentration de l'aluminium sur l'absorbance intégrée de $0.2 \mu\text{g/l}$ de Cu, Ni et Mn.
 (a) 1 mg/l Al .
 (b) $1 \text{ mg/l Al} + 0.1 \text{ mol/l F}$.

VL7- PERFORMANCES DU SYSTEME, EN INJECTION A FLUX,

PRECONCENTRATION EN LIGNE PAR SORPTION SUR LE KR

VL7.1- CRITERES DE QUALITE DES METHODES D'ANALYSE

Afin d'être le plus rationnel et le moins aléatoire possible, le choix d'une méthode doit essentiellement reposer sur des critères bien établis et mesurables et sur des considérations justifiées et objectives.

Les principaux critères qui permettent de définir et d'évaluer la qualité et la valeur d'une méthode analytique, sont essentiellement : justesse, sensibilité, limite de détection et précision [139].

Certaines confusions sont établies entre ces diverses notions et notamment entre "précision" et "justesse", "précision" et "reproductibilité". Aussi nous a t'il paru utile de rappeler, en les adaptant nous mêmes pour l'évaluation des performances de notre méthode, les définitions de ces critères telles qu'elles sont données dans les normes NF X 05-020 et NF X 07-0.01 [14] et ISO 5725-2 [140].

Afin de pouvoir évaluer les performances du système de préconcentration proposé, une comparaison par rapport à l'analyse directe s'impose.

VL7.2- ANALYSE DIRECTE

Pour l'analyse directe, nous établissons les courbes d'étalonnage pour chaque élément, en injectant dans le four manuellement à l'aide d'une micropipette, un volume de solution aqueuse égal à celui utilisé pour l'élution dans le système de préconcentration à flux.

Pour ce faire, nous avons considéré les domaines de linéarité ainsi que les programmes thermiques tels qu'ils sont recommandés [131] pour chaque élément.

Nous donnons dans les fig.(VI.29) à (VI.31, a), les droites d'étalonnages pour l'analyse directe des trois analytes, les fonctions d'étalonnage de l'analyse directe sont données en annexe 2. Les pentes de ces droites serviront pour le calcul des facteurs d'enrichissement.

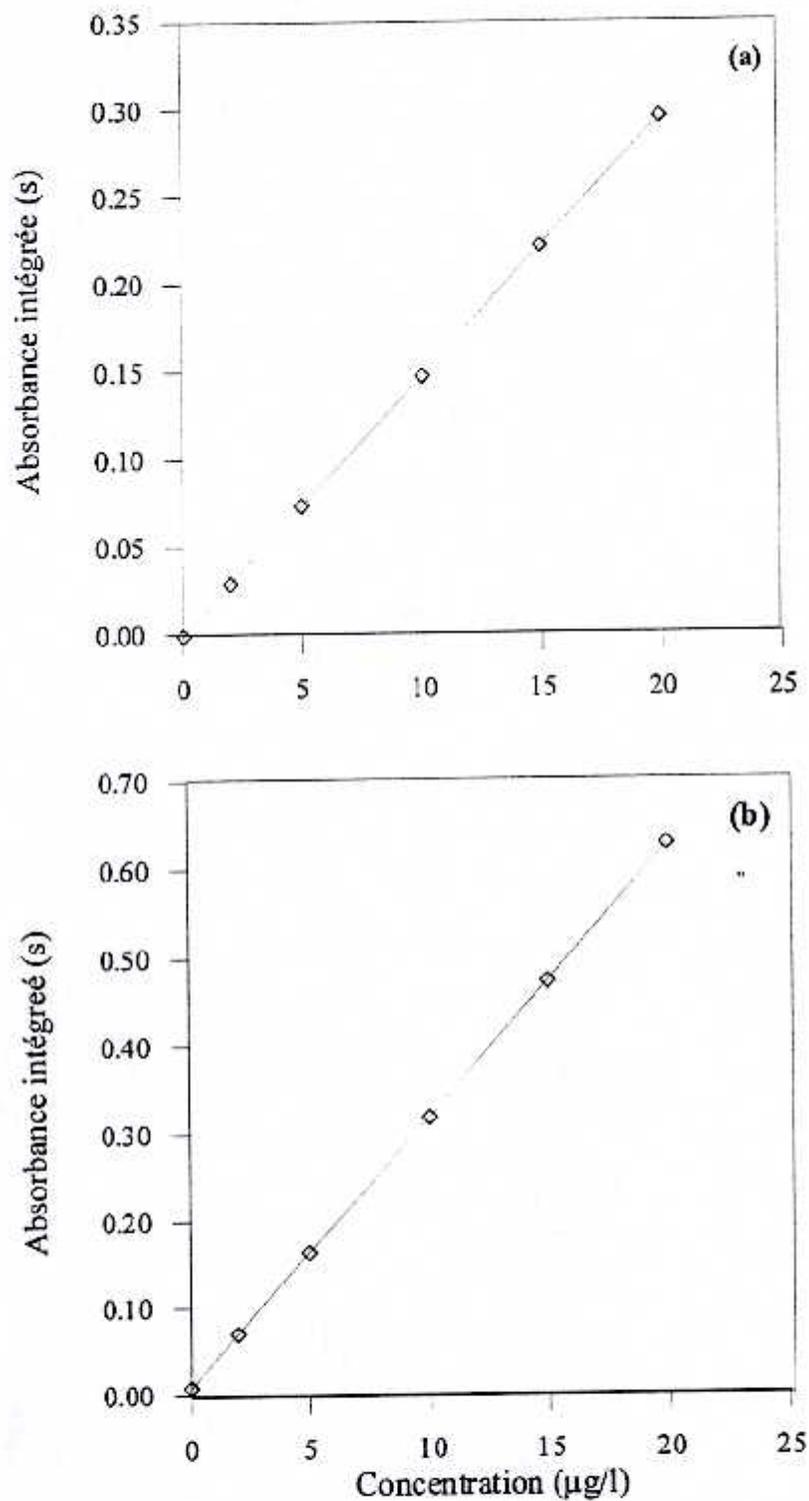


Fig.(VI.29): Courbes d'étalonnage de l'analyse directe du cuivre.
(a) injection de 35 μl de solution
(b) Injection de 55 μl de solution

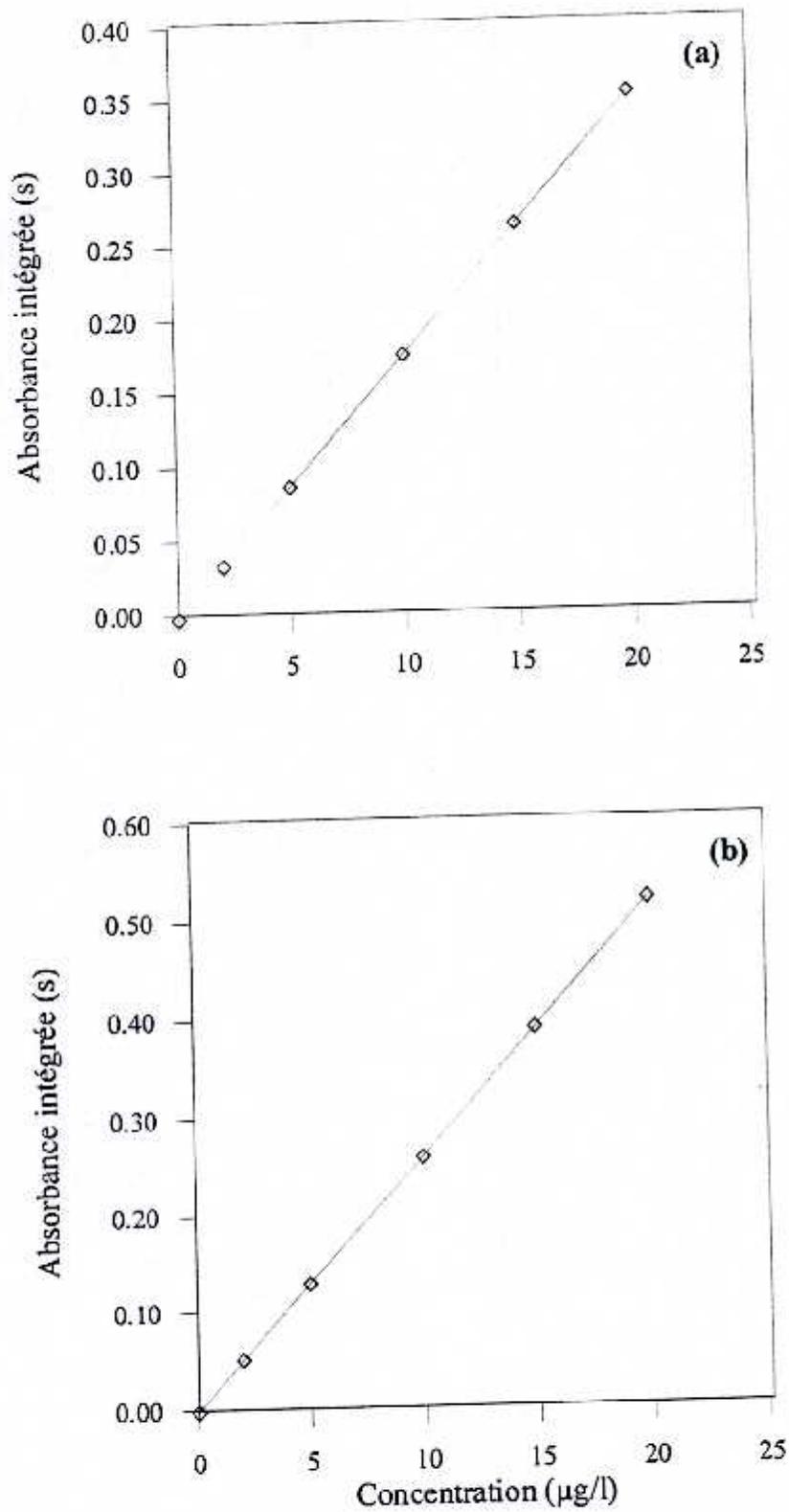


Fig.(VI.30): Courbes d'étalonnage de l'analyse directe du nickel.
 (a) Injection de 45 µl de solution
 (b) Injection de 55 µl de solution

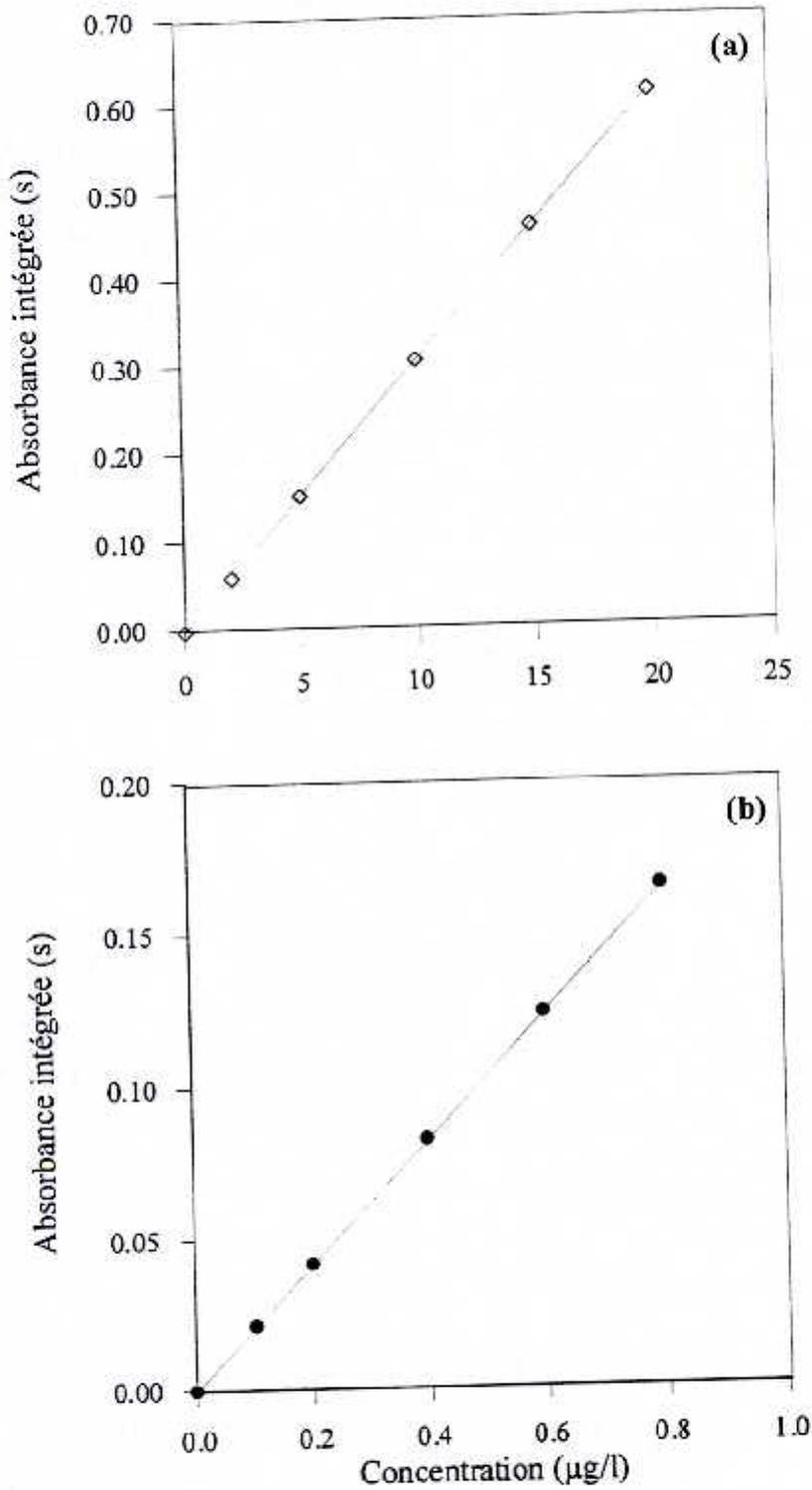


Fig.(VI.3 1): Courbes d'étalonnage, pour l'analyse du manganèse.
 (a) Injection directe de 55 µl de solution.
 (b) Préconcentration par 8-IHQ.

VI.7.3- ANALYSE PAR INJECTION A FLUX, PRECONCENTRATION EN LIGNE

VI.7.3.1- Gamme de linéarité

L'automatisation du spectromètre nécessite l'introduction, à l'aide d'un menu, des données concernant la concentration de chaque élément dans chaque solution étalon et le nombre de mesures à effectuer. Les fonctions d'étalonnages sont données par 5 solutions standards d'étalonnage et un blanc. Les différentes droites d'étalonnages sont données dans les fig.(VI.31,(b)) à (VI.33).

Pour la préconcentration de tous nos analytes sur le KR et la détermination en GFAAS, nous avons réalisé des gammes d'étalonnage dans les intervalles 0-0.5 $\mu\text{g/l}$ et de 0-1 $\mu\text{g/l}$ avec l'APDC et la 8-HQ, respectivement. En dehors de ces intervalles notre méthode n'est plus applicable, les courbes d'étalonnages ne sont plus rectilignes.

L'absorbance du blanc est maintenu la plus faible possible. Pour ce faire, une purification en ligne des solutions de chélation et de lavage par les précolonnes s'impose. Ces dernières sont régulièrement régénérées par un rinçage à l'aide d'éluant puis à l'eau pure.

VI.7.3.2- Justesse

La justesse d'une méthode est, au voisinage d'une valeur donnée de la grandeur à mesurer (dans notre cas c'est la concentration), l'étroitesse de l'accord entre la valeur vraie et la moyenne des résultats qui seraient obtenus en appliquant un protocole analytique un très grand nombre de fois. La justesse de notre méthode sera vérifiée dans le chapitre suivant.

VI.7.3.3- Limite de détection

La limite de détection, appelée aussi sensibilité, d'une méthode analytique est la plus faible valeur de la variable (dans notre cas c'est la concentration) dont la méthode permettra de donner une réponse non nulle.

Dans notre étude nous prendrons la limite de détection comme la concentration correspondant à une absorbance intégrée de 3σ (σ est la déviation standard calculée pour le blanc de calibration).

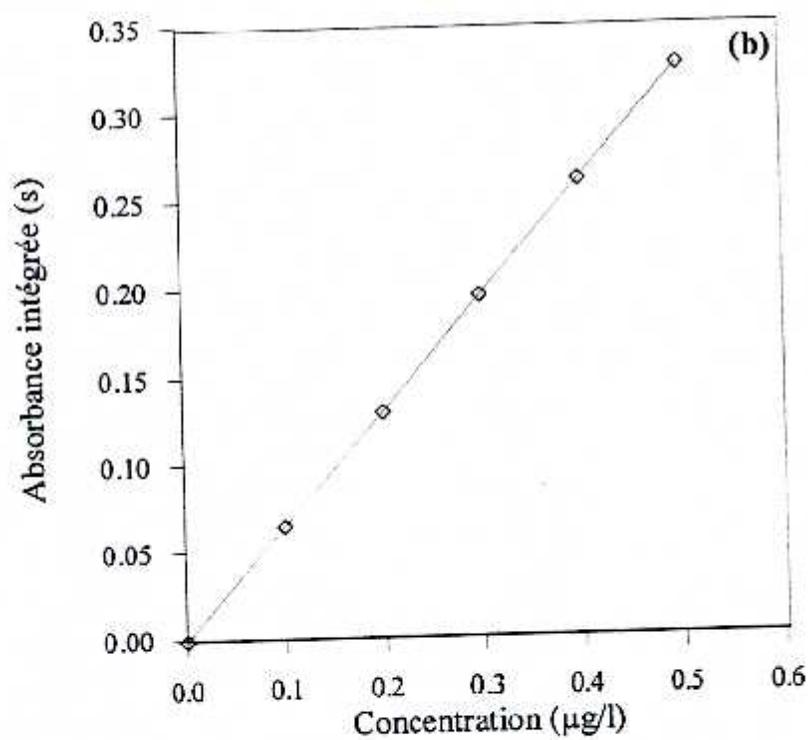
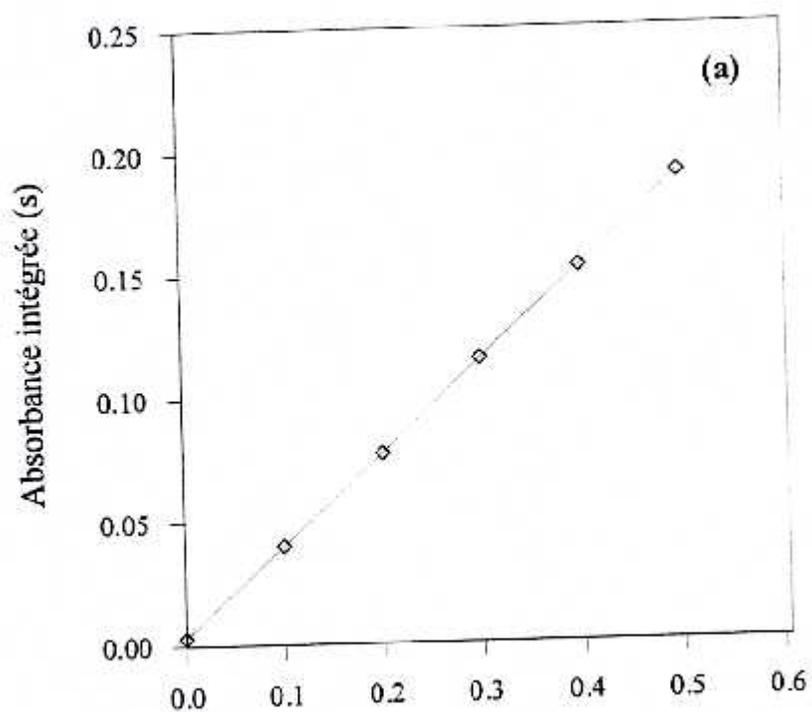


Fig. (VI.32): Courbes d'étalonnage, préconcentration par l'APDC.
 (a) Ni.
 (b) Cu.

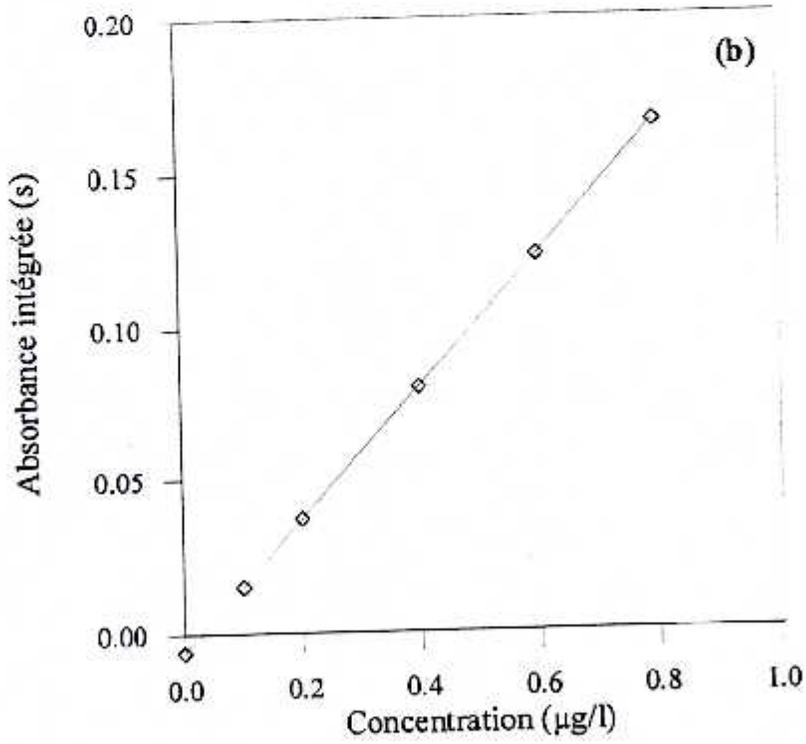
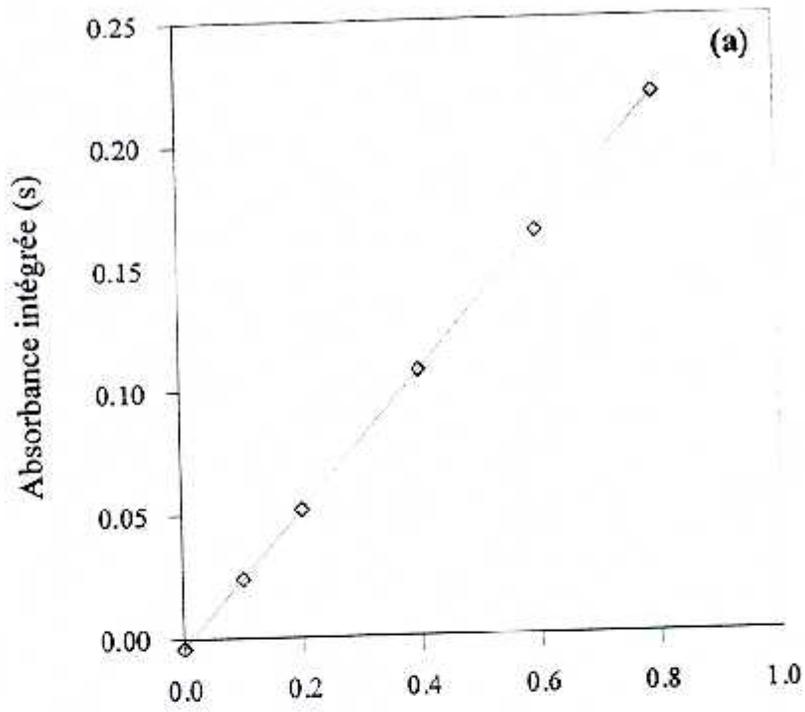


Fig. (VI.33): Courbes d'étalonnage, préconcentration par 8-HQ.

(a) Cu

(b) Ni

Grâce à cette technique de préconcentration, nous avons réalisé des limites de détection très intéressantes variant de 6 à 56 ng/l, cette caractéristique confère à la méthode d'absorption atomique par four à graphite sa place méritée de technique d'analyse à l'état de traces.

VI.7.3.4- Précision

Pour une méthode analytique, la précision, fidélité, reproductibilité, répétabilité sont tous des termes pour exprimer, au voisinage d'une valeur donnée de la grandeur à mesurer, l'étroitesse de l'accord entre les valeurs expérimentales obtenues avec cette méthode au cours d'un ensemble d'expériences effectuées dans des conditions bien déterminées.

En pratique, le terme reproductibilité ou l'écart type relatif (déviations standard relative) RSD, est plus utilisé pour exprimer la précision et est calculé comme suit :

$$\text{RSD \%} = \text{SD} / \text{Aint}_{\text{moy}}$$

Avec

$$\text{SD (déviations standard)} = [(\sum(\text{Aint}_{\text{moy}} - X_i)^2 / (n-1))^{1/2}$$

X_i , est la valeur de l'absorbance intégrée pour chaque mesure

Aint_{moy} est la valeur moyenne de l'absorbance intégrée (grandeur mesurée), obtenue pour un certain nombre de mesures.

Pour évaluer la précision de notre méthode en terme de standard déviations relative, nous avons considéré 11 essais consécutifs au voisinage d'une concentration donnée.

En réalité, les critères de justesse, de précision et de sensibilité ne sont pas nécessairement les seuls qui définissent la qualité d'une méthode, d'autres critères tels que :

- a- La simplicité d'application ;
- b- La rapidité d'exécution ;
- c- Le coût de l'appareillage ;
- d- Le prix de revient ;

peuvent aussi caractériser une méthode et notamment intervenir dans le choix des méthodes.

Nous avons regroupé dans les tableaux (VI.7) à (VI.9), les critères de qualité que nous avons calculé, dans le but de caractériser la technique de préconcentration en ligne couplée à la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (limite de détection, gamme de linéarité, précision, coefficient de corrélation).

D'autres paramètres définissant les performances de la technique d'injection à flux tels que la consommation en réactifs et la fréquence d'échantillonnage, qui détermine le nombre de cycles de préconcentration réalisés en 1 heure de temps sont aussi donnés dans les mêmes tableaux.

Pour caractériser la technique de préconcentration en ligne par adsorption sur le KR, deux paramètres semblent adéquats :

1. Facteur d'enrichissement : c'est un facteur qui détermine la valeur de l'exaltation du signal après préconcentration sur le KR, obtenu par comparaison avec l'injection directe d'une solution aqueuse de même volume que l'éluât : soient 35 μl pour les complexes cuivre-dithiocarbamates, 45 μl pour les complexes nickel-dithiocarbamates et 55 μl pour tous les complexes quinoléinolates.

Nous avons réalisé des facteurs d'enrichissement variant de 7 à 44. Ces facteurs sont réalisés avec un débit d'échantillon de 5 ml/mn, pour un temps de préconcentration de 30 s correspondant à 2,5 ml d'échantillon.

2. Efficacité d'adsorption : c'est un facteur lié à l'affinité que présente le KR vis à vis d'un analyte donné. Elle est déterminée par comparaison de la quantité de l'analyte retenu sur les parois du KR à la masse totale de l'analyte qui passe par le réacteur. Ainsi ce facteur est étroitement lié à la stabilité des différents complexes formés.

La procédure de calcul de ces paramètres et un exemple, sont donnés en annexe 3.

Analyte	Cuivre	
	APDC	8-HQ
Réactif chélateur		
Intervalle de linéarité ($\mu\text{g/l}$)	0.05-0.5	0.1-1.0
Fréquence d'échantillonnage (h^{-1})	26	26
Consommation en échantillon (ml)	2.5	2.5
Consommation en réactif chélateur (ml)	1.2	1.2
Consommation en éluant (μl)	35	55
Précision (% RSD, n=11)	1.5 (0.2 $\mu\text{g/l}$)	2.8 (0.4 $\mu\text{g/l}$)
Limite de détection (3σ , ng/l)	6	29
Fonction d'étalonnage (5 étalons, n=5, C_{Cu} en $\mu\text{g/l}$)	$A_{\text{int}} = 0.653 C_{\text{Cu}} - 0.001$	$A_{\text{int}} = 0.279 C_{\text{Cu}} - 0.004$
Coefficient de corrélation	0.999	0.999
Facteur d'enrichissement ¹	44	9
Efficacité d'adsorption ² (%)	63	18

¹ Comparé avec l'injection directe de solutions aqueuses de même volume que l'éluant.

² Comparé avec la masse totale de l'analyte ayant traversé le KR.

Tableau (VI.7) : Performances analytiques de la méthode développée pour la détermination du Cuivre dans les conditions optimales de préconcentration et d'analyse.

Analyte	Manganèse	
	APDC	8-HQ
Réactif chélateur		
Intervalle de linéarité ($\mu\text{g/l}$)	-	0.1-1.0
Fréquence d'échantillonnage (h^{-1})	-	26
Consommation en échantillon (ml)	-	2.5
Consommation en réactif chélateur (ml)	-	1.2
Consommation en éluant (μl)	-	55
Précision (% RSD, n=11)	-	2.9 (0.4 $\mu\text{g/l}$)
Limite de détection (3σ , ng/l)	-	32
Fonction d'étalonnage (5 étalons, n=5, C en $\mu\text{g/l}$)	-	$A_{\text{int}} = 0.206 C_{\text{Mn}} - 0.0002$
Coefficient de corrélation		0.999
Facteur d'enrichissement ¹	-	7
Efficacité d'adsorption ² (%)	-	15

¹ Comparé avec l'injection directe de solutions aqueuses de même volume que l'éluant.

² Comparé avec la masse totale de l'analyte ayant traversé le KR.

Tableau (VI.7) : Performances analytiques de la méthode développée pour la détermination du Manganèse dans les conditions optimales de préconcentration et d'analyse.

Analyte	Nickel	
	APDC	8-HQ
Réactif chélateur		
Intervalle de linéarité ($\mu\text{g/l}$)	0.05-0.5	0.1-1.0
Fréquence d'échantillonnage (h^{-1})	26	26
Consommation en échantillon (ml)	2.5	2.5
Consommation en réactif chélateur (ml)	1.2	1.2
Consommation en éluant (μl)	45	55
Précision (% RSD, n=11)	2.5 (0.2 $\mu\text{g/l}$)	2.6 (0.4 $\mu\text{g/l}$)
Limite de détection (3σ , ng/l)	7.6	56
Fonction d'étalonnage (5 étalons, n=5, C_{Ni} en $\mu\text{g/l}$)	$A_{\text{int}} = 0.373 C_{\text{Ni}} + 0.003$	$A_{\text{int}} = 0.215 C_{\text{Ni}} - 0.006$
Coefficient de corrélation	0.999	0.999
Facteur d'enrichissement ¹	21	8
Efficacité d'adsorption ² (%)	47	16

¹ Comparé avec l'injection directe de solutions aqueuses de même volume que l'éluant.

² Comparé avec la masse totale de l'analyte ayant traversé le KR.

Tableau (VI.9) : Performances analytiques de la méthode développée pour la détermination du Nickel dans les conditions de préconcentration et d'analyse.

VI.8- DISCUSSION

D'après les résultats que nous avons obtenu, l'efficacité de la préconcentration et par conséquent l'efficacité d'adsorption sur les parois du KR semble fortement dépendante de la nature et surtout de la stabilité des chélates.

Les mécanismes de formation des complexes métal-dithiocarbamate et métal-quinoléine semblent être différents et fortement dépendants des groupements fonctionnels donneurs sur le réactif chélateur, car l'APDC ou la 8-HQ se comportent de manières très différentes vis à vis des trois analytes étudiés.

La connaissance de ces mécanismes, va certainement nous aider à maîtriser et comprendre le comportement des réactifs chélatants vis à vis des éléments à analyser et par conséquent le comportement des différents chélates métalliques vis à vis du système de préconcentration.

L'APDC comme la 8-HQ sont des ligands monovalents bidentates (possédant deux groupements fonctionnels). Deux atomes de soufre comme atomes actifs pour l'APDC, un atome d'azote et un atome d'oxygène pour la 8-HQ. Ils forment des complexes de coordination saturés non chargés de type $M(L)_2$ avec la majorité des métaux bivalents [36, 73].

La 8-HQ est un réactif amphotère. Elle donne des ions oxinates ou des ions positifs oxinium en milieu alcalin ou en milieu acide respectivement.

Chacun de nos métaux forme l'ion central, dans les chélates correspondants, et est lié à un atome du ligand (soit un atome de soufre ou d'oxygène) par électrovalence et à un autre atome du ligand (un atome de soufre ou d'azote) par coordination de façon à former un cycle tel qu'il est schématisé en fig. (VI.34).

VI.8.1- Influence de la stabilité des complexes sur la sélectivité

La connaissance de la stabilité des complexes métalliques formés en solutions aqueuses est très important pour l'analyste. En effet nous devons évaluer, à défaut de pouvoir déterminer les valeurs exactes des constantes de stabilité comme c'est le cas dans notre étude, qualitativement l'ordre de stabilité des complexes formés par un ion métallique donné avec divers ligands, ou par un ligand donné avec divers éléments, car il est certain que l'ordre de sélectivité est étroitement lié à l'ordre de stabilité des chélates considérés.

On peut aussi expliquer l'ordre de stabilité de nos complexes par le principe des acides et des bases faibles et forts: ABFF (soft and hard acids and bases : SHAB).

Ce principe stipule qu'un acide fort réagit avec une base forte et un acide faible réagit avec une base faible [70]. De ce fait, nous tenterons d'expliquer, à la lumière de nos résultats expérimentaux d'absorption après préconcentration sur le KR, la relation entre la stabilité de nos complexes et leur comportement vis à vis de la préconcentration en se basant sur des considérations et hypothèses théoriques.

VI.8.2- Facteurs déterminant la stabilité des complexes

La stabilité des chélates métalliques est déterminée par les caractéristiques physico-chimiques de l'ion métallique central et des ligands. La force et la stabilité des liaisons métal-ligand (M—L), est bien sûr dépendante de la nature du métal et du ligand, de leur taille et de leur électronégativité, plus précisément de leur structure électronique. L'atome ligand doit avoir d'autres atomes auxquels il est attaché, la nature et le nombre de ces derniers peuvent aussi influencer la stabilité des liaisons M—L.

Les facteurs suivants sont à considérer :

- 1- La taille du cycle des chélates ;
- 2- Le nombre de cycles (pour les ligands multidentates) ;
- 3- La basicité de la molécule chélatante ;
- 4- La nature des atomes actifs (donneurs) du ligand.

Dans notre étude, on peut aborder cette problématique par deux approches :

1. Evaluation de la stabilité des complexes formés à partir du même ligand (réactif de chélation) ;
2. Evaluation de la stabilité des complexes formés par les deux ligands avec le même ion métallique.

Si nous considérons nos résultats expérimentaux, et pour un même réactif, l'APDC ou la 8-HQ, on remarque que le signal et par conséquent les performances de l'analyse sont d'autant plus importantes que les complexes correspondants sont plus stables. On pourrait donner, pour le même réactif, un classement de stabilité des complexes dépendant de la nature de l'ion métallique comme suit :



Ce classement semble en parfait accord avec le classement *de Irving et Williams* [78].

Les réactifs chélateurs sont considérés comme des bases et les ions métalliques comme des acides. Une base faible est définie comme une molécule dans laquelle l'atome donneur est de haute polarisabilité et de faible électronégativité et facilement oxydable. En se basant sur cette théorie, on peut classer l'APDC et la 8-HQ comme bases faible et forte, respectivement. Ce classement est donnée par la nature de l'atome actif sur le réactif de chélation (soit le soufre ou l'oxygène).

Les ions métalliques classés comme acide forts sont caractérisés par une petite taille et une grande polarisabilité. Cette classe comprend les alcalins, alcalino-terreux et les métaux de transition de faible poids et avec un haut état d'oxydation. Les acides faibles ont l'une des caractéristiques suivantes : une charge positive faible, volumineux, et facilement excitables, tels que Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} ... [71, 72].

Le Cu(II), le Ni(II) et le Mn(II) sont classés dans une région intermédiaire entre les deux catégories.

D'un autre côté dans une étude de R. G. Pearson [136], sur les acides et bases fortes et faibles, il déduit que les bases dans lesquelles l'atome de soufre est l'atome actif sont plus efficace, c'est à dire qu'elles donnent de fortes réactions, par rapport aux bases dans lesquelles l'oxygène est l'atome donneur.

En prenant en considération l'électronégativité des atomes de soufre et d'oxygène (ceux sont les atomes donneurs sur les réactifs chélateurs), le caractère covalent de la liaison M—S est supérieur à celui de la liaison M—O, ce qui explique la force de la liaison M—S par rapport à la liaison M—O.

Il est clair que d'après les résultats obtenus (voir tableaux des performances analytiques), l'efficacité d'adsorption sur le KR et les facteurs d'enrichissement pour les différents analytes, que les complexes métal-dithiocarbamate présentent les plus grandes constantes de stabilité par rapport à ceux formés par la 8-HQ ce qui est en parfait accord avec l'hypothèse de R.G.Pearson énoncée ci dessus.

Le manganèse, par contre semble échapper à cette conclusion, en effet, il ne montre aucune affinité pour l'APDC, tandis qu'il présente des performances analytiques très intéressantes lorsqu'il est préconcentré par la 8-HQ.

Nos résultats expérimentaux nous suggèrent, de classer le Cu(II) et le Ni (II) comme des acides faibles formant ainsi de fortes liaisons covalentes avec l'APDC et Mn (II) comme un acide fort et par conséquent ne réagit pas avec une base faible contenant le soufre comme atome actif (donneur) mais formant, cependant, des complexes assez stables avec la 8-HQ en milieu alcalin, mais légèrement moins stables que ceux formés avec le cuivre et le nickel. Cette légère différence des stabilités des chélates peut être attribuée à une meilleure sélectivité de la préconcentration dans un milieu acide.

Cette conclusion peut être soutenue par des études menées par E. Sekido et al. [137]. Ces auteurs ont tenté de modifier la réactivité de la 8-HQ, vis à vis de certains métaux, en substituant l'atome d'oxygène donneur par un atome de soufre pour former le 8-mercaptoquinoleine.

Effectivement, d'après les résultats qu'ils ont exposé, la sélectivité du nouveau réactif se trouve nettement améliorée pour le cuivre, le nickel, le zinc.... L'image est complètement différente pour le manganèse du fait que sa réactivité soit sensiblement diminuée.

En conclusion, nous pouvons dire que le cuivre et le nickel sont sélectivement préconcentrés par adsorption sur les parois du KR par l'APDC, cela est fortement dépendant de la stabilité des complexes correspondants.

Quant à la préconcentration du manganèse, elle ne peut s'accomplir qu'avec un réactif chélateur se comportant comme une base forte telle que la 8-HQ.

Nous donnons dans le tableau suivant la classification et les caractéristiques des métaux, des ligands et des liaisons métal-ligand, déduites d'après les résultats de notre étude.

Élément	Acide fort	Acide faible	Base forte	Base faible	Atome actif	Type de liaison
Mn	+		8-HQ		O	covalente faible
Cu		+	8-HQ		O	covalente faible
		+		APDC	S	covalente forte
Ni		+	8-HQ		O	covalente faible
		+		APDC	S	covalente forte

Tableau (VI.2) : Classification et caractérisation des métaux, des réactifs et des différentes liaisons

VI.9- CONCLUSION

Dans les conditions expérimentales optimales indiquées, le cuivre et le nickel forment des complexes plus forts avec l'APDC qu'avec la 8-HQ et sont donc élués efficacement avec des volumes plus faibles d'éluant cela se traduit par une différence non négligeable des efficacités d'adsorption. Les plus importantes efficacités d'adsorption sont obtenues avec l'APDC.

Avec la 8-HQ les performances de la préconcentration sont pratiquement identiques pour tous les éléments.

Il est certain que la préconcentration sur les parois internes du KR couplée à la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique offre des avantages par rapport aux techniques électrothermiques conventionnelles déjà existantes. Parmi ces avantages : la faible consommation de réactifs et d'échantillons, meilleures précision, de bons facteurs d'enrichissements.

En effet les faibles volumes nécessaires rend la technique idéale pour les applications aux échantillons limités, tels que la sang et le sérum. Les volumes d'échantillons utilisés dans notre étude sont de 2.5 ml d'échantillons décomposés, ce qui apparaît acceptable pour de telles applications.

En conclusion, les deux systèmes étudiés, donnent des caractéristiques de performances très intéressantes. Ainsi de bons facteurs d'enrichissement sont obtenus, une amélioration des limites de détection des trois analytes par rapport à la détermination directe dans les solutions aqueuses et une meilleure précision ($<3\%$ RSD) est obtenue.

CHAPITRE VII

APPLICATIONS

VII.1- VALIDITE D'UNE METHODE ANALYTIQUE :

Dans le domaine analytique, plusieurs tests peuvent être effectués pour s'assurer de l'exactitude d'une méthode analytique.

VII.1.1- METHODE DE COMPARAISON :

Quand on dispose des valeurs certifiées des concentrations des éléments à déterminer, une comparaison entre les résultats obtenus par le protocole analytique proposé et les valeurs certifiées ayant fait l'objet des meilleures estimations obtenues par d'autres techniques sûres et bien établies, est suffisante pour vérifier la justesse d'une technique analytique.

VII.1.2- METHODE DES AJOUTS DOSES :

Quand les concentrations des éléments à déterminer ne sont pas indiquées pour un échantillon donné, on peut utiliser la méthode des ajouts dosés. Elle est basée sur l'addition d'une quantité connue d'un élément dans l'échantillon au début de l'analyse. Cette quantité doit être retrouvée quand on retranche le résultat obtenu sans ajout, du résultat avec ajout.

VII.1.3- METHODE DE DILUTION :

La méthode de dilution, est une autre méthode qui sert à vérifier la validité d'une technique analytique quand les valeurs certifiées des concentrations ne sont pas disponibles. Elle consiste à faire plusieurs dilutions différentes et connues de l'échantillon à analyser et on compare les résultats. Le résultat correcte par cette méthode est une preuve nécessaire mais non suffisante d'absence d'erreurs systématiques dans une méthode analytique.

VII.2- VERIFICATION DE LA VALIDITE DE LA METHODE PROPOSEE :

Afin de s'assurer qu'il n'y a ni interférences chimiques importantes, ni d'effets du milieu, dans le domaine de linéarité pour chaque élément, nous avons procédé à la détermination de chaque élément dans une matrice réelle.

Nous avons appliqué la méthode de préconcentration par complexation et adsorption des complexes formés en lignes sur les parois du réacteur noué, puis détermination de nos analytes d'intérêt dont le cuivre, manganèse et nickel par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique avec un four à graphite pyrolytique comme atomiseur, dans les matériaux de références certifiés suivants :

1. Un échantillon de sang animal séché ; IAEA CRM A-13.
2. Un échantillon de filet de poisson ; BCR CRM 422.
3. Un échantillon d'eau de mer côtière ; CASS-3.

Les échantillons biologiques sont décomposés comme décrit précédemment (chapitre V, paragraphe V.1.6), en prenant soin de contrôler la contamination qui peut provenir des produits chimiques utilisés pour la digestion de ces matériaux.

L'eau de mer n'a subi aucun traitement particulier, elle a été acidifiée à un pH de 1.6 lors de son échantillonnage avec de l'acide nitrique afin de neutraliser toute activité biologique. Elle a été stockée dans un flacon en polyéthylène et congelée à -20°C , afin d'éviter les modifications d'équilibre et arrêter le développement de l'activité bactérienne. Avant toute analyse, l'eau sera filtrée sur membrane millipore à $0.45\ \mu$.

Les résultats sont calculés par comparaison avec une gamme étalon faite dans les mêmes conditions de préconcentration. Nous avons procédé à un étalonnage individuel pour chaque élément dans la gamme d'étalonnage correspondante, car les conditions de préconcentration sont différentes selon que le réactif de chélation est l'APDC ou la 8-HQ.

Certains réactifs sont contaminés par les éléments à doser, il faudra donc effectuer un blanc de chaque échantillon à analyser.

Nous donnons un tableau récapitulatif (VII.1) des conditions choisies pour la préconcentration et le traitement thermique, utilisées pour l'analyse des échantillons réels.

Élément	Cu		Ni		Mn
Réactif complexant	APDC	8-HQ	APDC	8-HQ	8-HQ
Longueur du réacteur (cm)	100		100		100
pH de concentration	1	5	1	5	9
Concentration réactif (% m/v)	0.001	0.01	0.1	0.1	0.05
Nature de la solution de lavage	HNO ₃	8-HQ	HNO ₃	8-HQ	8-HQ
Temps de lavage (s)	10	5	10	5	5
Débit échantillon (ml/mn)	5		5		5
Débit réactif (ml/mn)	2.5		2.5		2.5
Temps préconcentration (s)	30		30		30
Éluant	MeOH		EtOH		MeOH
Débit d'éluant (ml/mn)	2.7		2.7		2.7
Temps d'élution (s)	25		35		35
Temp. de séchage (°C)	90		110		90
Temp. de pyrolyse (°C)	700		700		700
Temp. d'atomisation (°C)	1800		2500		1800

Tableau (VII.1) : Tableau récapitulatif des conditions de préconcentration et de traitement thermique utilisées pour l'analyse des échantillons réels.

VII.3- RESULTATS DES ANALYSES :**VII.3.1- RESULTATS DES ANALYSES DES ECHANTILLONS CERTIFIES :**

Nous donnons dans les tableaux (VII.2) à (VII.4) les résultats comparatifs entre les valeurs certifiées et celles déterminées par notre protocole analytique proposé, pour les éléments pour lesquels nous disposons de valeurs certifiées dans les matériaux de références obtenues par différentes autres techniques analytiques.

Tous nos résultats sont donnés sous forme de moyenne de trois triplets de mesure \pm la déviation standard soit :

$$C = C_{\text{moy}} \pm SD$$

Analyte	Certifiée ($\mu\text{g/g}$)	Cuivre	
		APDC	8-HQ
Réactif de chélation			
		Trouvée ($\mu\text{g/g}$)	
BCR CRM 422	1.05 ± 0.07	1.00 ± 0.01	1.01 ± 0.09
(Filet de poisson)			
IAEA CRM A-13	4.3 ± 0.5	3.96 ± 0.07	4.02 ± 0.09
(Sang animal séché)			
CASS-3 *	0.517 ± 0.062	0.511 ± 0.010	-
(Eau de mer côtière)			

Tableau (VII.2) : résultats comparatifs entre les valeurs certifiées et les valeurs trouvées pour la détermination du cuivre dans les échantillons réels.

* Valeur en $\mu\text{g/l}$.

Analyte	Nickel		
		APDC	8-HQ
Réactif de chélation	Certifiée ($\mu\text{g/g}$)	Trouvée ($\mu\text{g/g}$)	
BCR CRM 422 (Filet de poisson)	-	0.295 ± 0.030	0.310 ± 0.080
IAEA CRM A-13 (Sang animal séché)	1.0 ± 0.4	0.940 ± 0.030	0.846 ± 0.090
CASS-3 * (Eau de mer côtière)	0.386 ± 0.062	0.363 ± 0.006	-

Tableau (VII.3) : résultats comparatifs entre les valeurs certifiées et les valeurs trouvées pour la détermination du nickel dans les échantillons réels.

* Valeur en $\mu\text{g/l}$.

Analyte	Manganèse		
		APDC	8-HQ
Réactif de chélation	Certifiée ($\mu\text{g/g}$)		Trouvée ($\mu\text{g/g}$)
BCR CRM 422 (Filet de poisson)	0.543 ± 0.028	-	0.533 ± 0.020
IAEA CRM A-13 (Sang animal séché)	-	-	0.321 ± 0.021
CASS-3 * (Eau de mer côtière)	-	-	-

Tableau (VII.4) : résultats comparatifs entre les valeurs certifiées et les valeurs trouvées pour la détermination du manganèse dans les échantillons réels.

* Valeur en $\mu\text{g/l}$.

VII.3.2- RESULTATS DES RENDEMENTS DES AJOUTS :

Dans nos applications, quand la valeur certifiée de la concentration n'est pas indiquée, c'est le cas pour le manganèse et le nickel dans les échantillons biologiques, nous avons eu recours à la méthode des ajouts dosés.

Les droites d'étalonnages obtenues par cette méthode, Fig.(VII.1) et (VII.2), sont parallèles aux droites d'étalonnages faites à partir de solutions simples, cela suggère que les perturbations causées par le milieu sont négligeables, dans les conditions optimales de préconcentration et de traitement thermique.

Les rendements des ajouts sont donnés dans les tableaux (VII.5) et (VII.6).

Analyte	Manganèse			
	8-HQ			
Réactif chélateur	Présente ($\mu\text{g/l}$)	Ajoutée ($\mu\text{g/l}$)	Trouvée ($\mu\text{g/l}$)	Rendement (%)
IAEA CRM A-13 *	0.141 ± 0.005	0.10	0.245 ± 0.005	102
(Sang animal séché)	0.141 ± 0.005	0.20	0.330 ± 0.005	95

Tableau (VII.5) : Rendement des ajouts du manganèse, après préconcentration en ligne par 8-HQ et détermination en GFAAS.

* En présence de 0.1 mol/l de F⁻.

Analyte	Nickel			
Réactif chélateur	APDC			
	Présente ($\mu\text{g/l}$)	Ajoutée ($\mu\text{g/l}$)	Trouvée ($\mu\text{g/l}$)	Rendement (%)
BCR CRM 422	0.139 ± 0.03	0.10	0.228 ± 0.003	99
(Filet de poisson)	0.139 ± 0.03	0.20	0.326 ± 0.003	94

Réactif chélateur	8-HQ			
	Présent ($\mu\text{g/l}$)	Ajouté ($\mu\text{g/l}$)	Trouvé ($\mu\text{g/l}$)	Rendement (%)
BCR CRM 422	0.281 ± 0.008	0.10	0.377 ± 0.008	96
(Filet de poisson)	0.281 ± 0.008	0.20	0.467 ± 0.008	93

Tableau (VII.6) : Rendement des ajouts du nickel, après préconcentration en ligne par 8-HQ ou APDC et détermination en GFAAS.

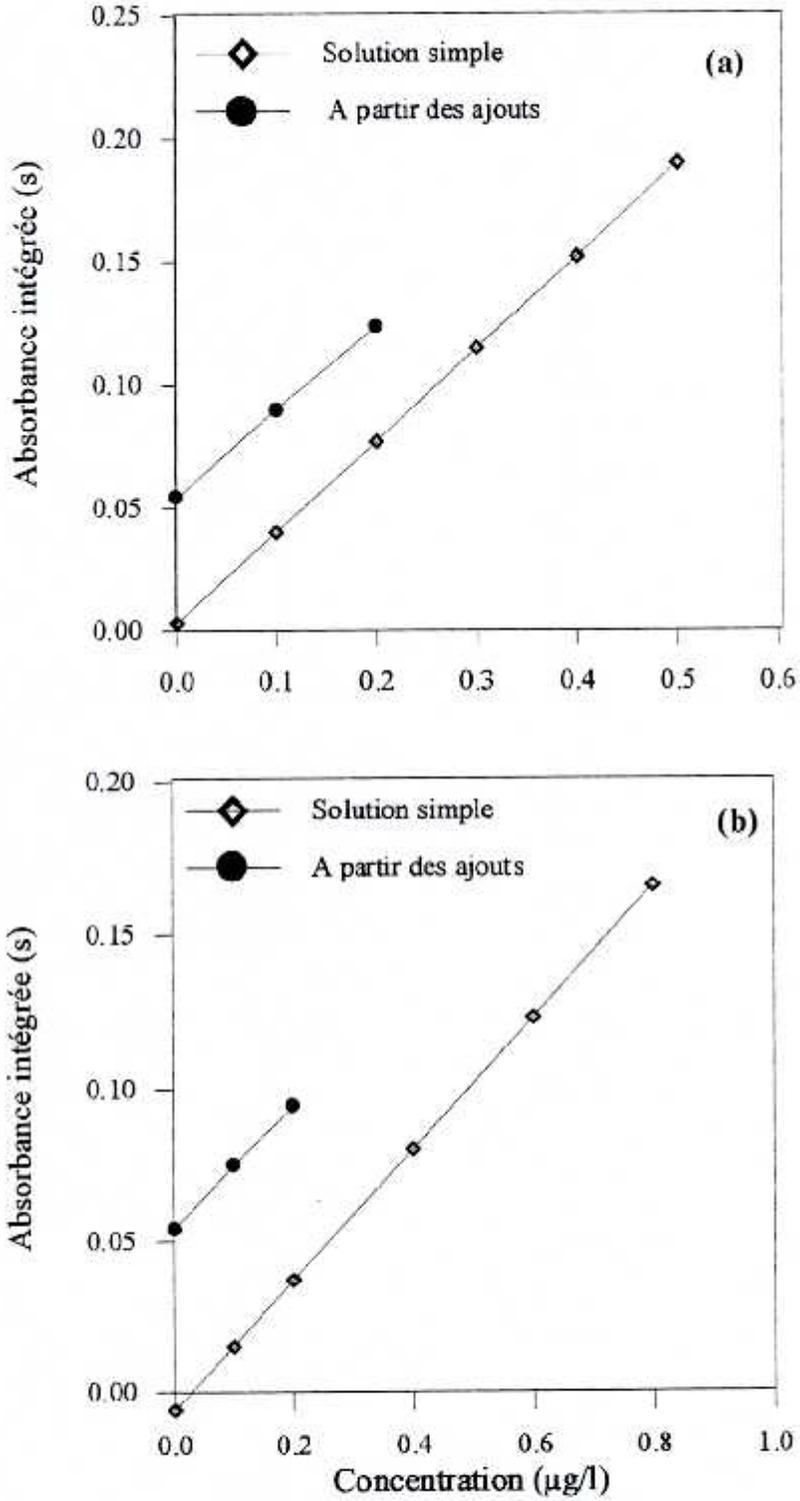


Fig.(VII.1): Courbes d'étalonnage de Ni, analyse de filet de poisson.
 (a) Préconcentration par APDC.
 (b) Préconcentration par 8-HQ.

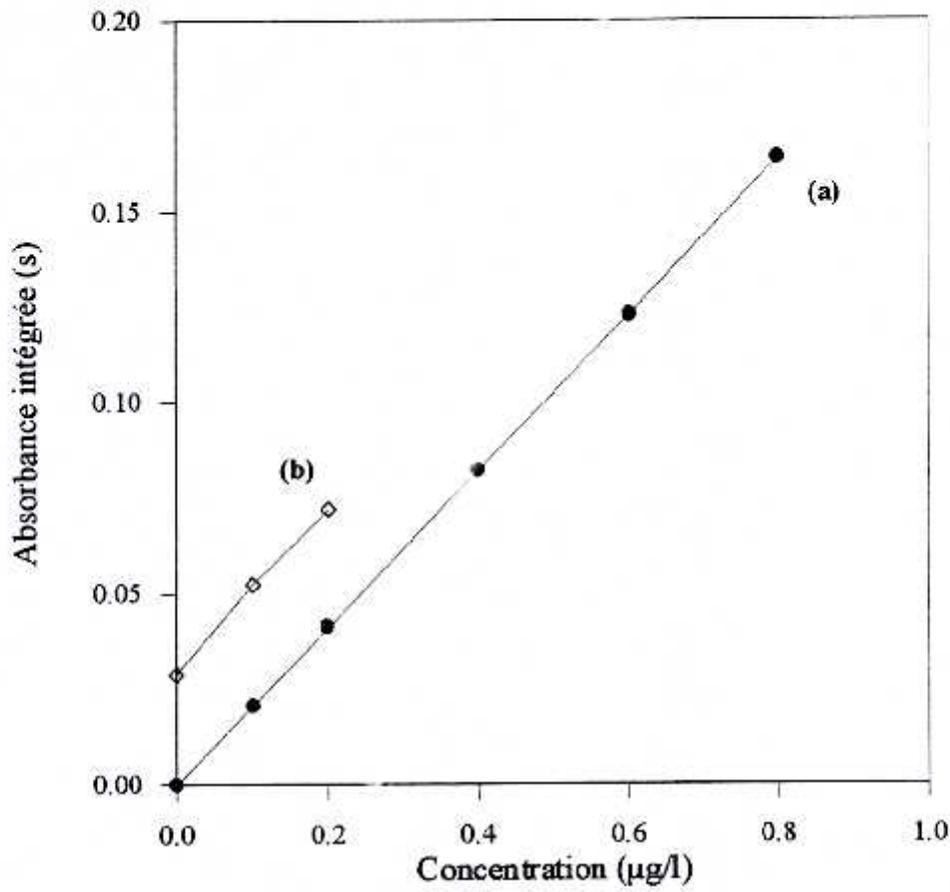


Fig.(VII.2): Courbes d'étalonnage de Mn, préconcentration par 8-HQ. Analyse du sang
(a) Solutions simples.
(b) A partir des ajouts.

VII.4- CONCLUSION :

Tous nos résultats d'analyse montrent que nous avons obtenu un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs réelles des concentrations pour les teneurs des différents éléments dans tous les échantillons analysés, par préconcentration sur le KR couplée à la spectrométrie d'absorption atomique avec four à graphite.

Le sang, le filet de poisson et l'eau de mer constituent des exemples types d'échantillons difficiles à analyser, compte tenu des lourdes matrices qui peuvent accompagner les éléments à déterminer, les éléments alcalins, alcalino-terreux et les métaux lourds (Fe^{3+} et Al^{3+}) sont les constituants majeurs de telles matrices.

Néanmoins, à juger des résultats exposés il est clair que les différentes analyses ont été conduites dans des conditions objectivement optimisées avec un contrôle sévère de tous les paramètres qui peuvent influencer le comportement de notre système analytique. La préconcentration et le traitement thermique, dans les conditions choisies, ont permis de réduire au maximum les interférences causées par les matrices accompagnatrices, et de permettre un étalonnage à partir des solutions simples, traitées dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser.

Avec l'APDC comme réactif de chélation, l'eau de mer à 30% de salinité, est analysée avec une justesse très acceptable pour la détermination du cuivre et du nickel, cela est essentiellement dû à l'étape de lavage très efficace du KR, pendant laquelle tous les constituants des matrices sont lavés et éliminés du KR sans désorber les complexes analytiques, l'importance d'un lavage efficace se montre à l'absence des bruits de fond qui pourraient accompagner les signaux des analytes.

Pouvoir séparer les constituants de la matrice de l'analyte est un acquis certain pour GFAAS, cet avantage permet un rendement en analyte quantitatif et une nette amélioration des limites de détections.

Pour les échantillons biologiques, la présence du fer ne pose pas de difficultés particulières pour la détermination de nos analytes même en l'absence d'agent masquant. Cet effet peut être attribué au caractère de spécificité de l'APDC et à l'efficacité de l'étape de lavage.

Les rendements des ajouts, pour les échantillons non certifiés est très satisfaisant variant de 94 à 100 %.

Avec la 8-HQ, l'analyse des échantillons biologiques est juste et précise, avec des marges d'erreurs très acceptables par rapport aux valeurs certifiées, pour tous les éléments analysés. Un contrôle continu des conditions de mise en œuvre du système s'impose, le pH de la complexation et le choix adéquat d'un agent masquant sont les paramètres essentiels afin d'augmenter la spécificité de la 8-HQ.

Le rendement des deux ajouts est quantitatif pour le nickel et le manganèse, pour les échantillons dont les valeurs certifiées ne sont pas disponibles.

Cependant, la détermination des trois analytes dans l'eau de mer, n'est pas quantitative avec la 8-HQ. En effet nous enregistrons une perte des analytes non admissible lors de leur détermination.

Cette perte se produit essentiellement durant l'étape de lavage, même pour une durée aussi courte que 5 s, qui d'un côté, s'avèrent insuffisants pour déplacer tous les constituants de la matrice qui sont faiblement ou pas adsorbés sur le KR, cette insuffisance se traduit par la superposition de bruits de fond considérables aux signaux des analytes, ajouté à cela un important effet de mémoire au niveau du KR rendant ainsi l'analyse peu reproductible et affectant considérablement la justesse de la méthode.

D'un autre côté ce même temps de lavage n'est pas admissible car, il se trouve qu'une partie de nos complexes quinoléinolates est perdue, du fait de la dissociation des complexes et de leur désorption de la surface du KR.

Ce temps semble parfaitement suffisant pour un rendement quantitatif de tous les analytes dans les échantillons biologiques.

En conclusion, à juger de nos résultats, on peut affirmer que la méthode que nous proposons est très fiable pour la détermination du cuivre, nickel et manganèse dans les échantillons biologiques et dans l'eau de mer par un choix judicieux des conditions de mise en œuvre du système analytique développé.

CONCLUSION
GENERALE

Les résultats de cette étude montrent que le cuivre, le manganèse et le nickel peuvent être déterminés à l'état de traces ou d'ultratraces, par préconcentration sélective, en analyse par injection à flux (FIA), couplée à la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique GFAAS.

Notre intérêt particulier pour le cuivre, le manganèse et pour le nickel est motivé par le comportement même de ces éléments, car ils sont considérés comme essentiels pour les organismes, mais toxiques si leurs concentrations dépassent certaines limites permises.

Dans ce travail, nous avons mis en évidence les avantages et les limites que présentent le système de préconcentration en ligne, par injection à flux, couplé à la GFAAS.

Afin de contourner les difficultés liées à l'analyse de traces par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, nous avons développé une méthode de préconcentration en ligne, basée sur l'adsorption sélective des complexes métalliques sur les parois internes d'un réacteur noué en PTFE ; La géométrie de ce réacteur lui confère ses propriétés de performances, car cette configuration permet la création d'un flux tridimensionnel et de minimiser la dispersion de l'analyte grâce à la faible impédance hydrodynamique dans le réacteur (KR).

En opérant avec un système en flux, les sources d'irreproductibilité, incluant les valeurs du blanc variables, peuvent être éliminées et le temps de la procédure de séparation et de préconcentration peut être énormément réduit de quelques heures à quelques minutes. Ainsi, ces systèmes permettent l'emploi de faibles quantités de réactifs et le travail dans des systèmes fermés ce qui réduit considérablement les problèmes de contamination, cela représente un avantage certain pour la GFAAS.

Nous avons choisi l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate et la 8 hydroxyquinoléine comme réactifs de chélation, car leurs réactions avec les métaux étudiés peuvent être très sélectives avec un choix judicieux des conditions d'analyse.

Le KR formé à partir d'un tube en PTFE, se montre parfaitement capable de retenir les complexes dithiocarbamates et quinoléinolates. Nous supposons que la rétention de tous nos chélates métalliques sur les parois internes du KR, se fait à travers un mécanisme de sorption moléculaire, sans la formation de précipité, mis en évidence par microscopie électronique.

Nous avons montré que la chimie des ions analytes et de leur complexation avec les réactifs chélateurs doit être prise en considération afin de maîtriser le procédé de la préconcentration.

En effet, nous avons observé des comportements différents des ions analytes vis à vis des réactifs chélateurs. Les mécanismes de complexation semblent fortement dépendants des groupements fonctionnels actifs sur les réactifs. Le cuivre et le nickel présentent de meilleures affinités pour l'APDC que pour la 8-HQ, par contre le manganèse est préconcentré exclusivement par la 8-HQ.

Le choix des paramètres liés à la préconcentration, permet d'augmenter considérablement la sélectivité des réactifs chélateurs pour un analyte donné. Le pH de la complexation semble être le facteur déterminant.

Les mécanismes d'atomisation des chélates métalliques dans l'atomiseur électrothermique, sont fortement dépendants de la nature des précurseurs qui se forment pendant l'atomisation, et qui semblent être différents de ceux formés à partir des solutions aqueuses.

Des inconvénients non négligeables liés aux effets de la matrice peuvent augmenter considérablement les problèmes de résolution du spectromètre lorsqu'on a affaire à des échantillons fortement chargés, ces effets peuvent être minimisés par le choix adéquat des conditions de mise en œuvre, tel que le pH de la préconcentration, la concentration de l'agent masquant et des conditions électrothermiques.

Nos résultats montrent, en général, qu'il est tout à fait possible, grâce à ce système, de concentrer très efficacement (jusqu'à 44 fois en une seule étape) à des fins analytiques, des éléments se trouvant à l'état de traces. Il a été établi que les éléments qui forment les complexes les plus stables donnent les meilleurs facteurs d'enrichissement.

Cette technique de préconcentration nous permet donc, de travailler nettement en dessous des limites de détection et de pouvoir déterminer les éléments dont la concentration était au départ voisine ou inférieure à la limite de détection de l'ETAAS. En effet, nous avons atteint des limites de détection de l'ordre du ng/l pour le cuivre, le manganèse et le nickel.

Les limites de cette technique sont observées lorsqu'il s'agit de déterminer un élément à l'état de traces, dans une matrice complexe (eau de mer), sans pouvoir laver efficacement sous peine de perdre les complexes analytes, c'est particulièrement le cas des complexes quinoleinolates, cet effet étant étroitement lié à la stabilité des complexes et à l'efficacité d'adsorption sur le KR.

Enfin, nos conclusions se sont révélées de portées pratiques. Il est évident que la technique que nous avons développée permet de répondre à certaines demandes et se montre particulièrement fiable pour la détermination du cuivre, manganèse et le nickel dans des matrices aussi complexes que les échantillons biologiques ou d'eau de mer. Les rendements de toutes les additions sont quantitatifs avec des précisions très acceptables inférieures à 3%.

Toutefois, il serait profitable pour la chimie analytique de combiner la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à travers ce système avec une chimie sélective, par l'emploi d'une large gamme de réactifs chélateurs spécifiques et d'étudier en profondeur les mécanismes métal-réactif chélateur et ceux qui régissent leur rétention sur les parois du KR. Comme, il serait intéressant de se pencher en profondeur sur l'aspect de la géométrie du réacteur.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Taylor, S. Branch, H. M. Crews, D. J. Halls, and M. White, 1995, *J. Anal. Chem.*, **10**, 61R.
- [2] D. L. Tsalev, and Z. K. Zaprianov, 1983, *Atomic Absorption in Occupational and Environmental Health Practice*, Vol. 1, *Analytical Aspects and Health Significance*, CRS presse, Boca Raton, FL.
- [3] O. F. X. Donard, and M. Astruc, 1997, *Analisis*, **25**, M14.
- [4] T. M. Florence, 1982, *Talanta*, **29**, 345.
- [5] R. Quelet, 1962, *Chimie Médicale, Notions de Chimie Générale, de Chimie Minérale et de Chimie Organique*, Collection Euclide, Presses Universitaires de France, Paris.
- [6] R. Lauwerys, 1991, *Toxicologie Industrielle et Intoxications Professionnelles*, Masson, 3^{ème} Edition.
- [7] Nickel et Composés Minéraux, Fiche Toxicologique N°68, INRS, 1988.
- [8] A. Walsh, 1955, *Spectr. Chim. Acta*, **7**, 108.
- [9] B.V. L'vov, 1961, *Spectr. Chim. Acta*, **17**, 761.
- [10] 1992, *Standards Methods for Examination of Water and WasteWater*, American Public Health Association, 18th edition.
- [11] M. Pinta, 1980 *Spectrométrie d'Absorption Atomique*, Tome 1 et 2, Masson.
- [12] M. Pinta, 1985, *Spectrométrie d'Absorption Atomique*, *Technique de l'Ingénieur*, **10**.
- [13] J. W. Robinson, 1990, *Atomic Spectroscopy*, New York.
- [14] 1975, *Spectrométrie d'Absorption Atomique*, Introduction à son emploi, NF T 01-041, AFNOR.
- [15] J. Laurent, 1971, *Livre Blanc sur la Normalisation des Méthodes d'Analyse Chimique*, Association Française de Normalisation.
- [16] D. J. Halls, 1984, *Analyst*, **109**, 1081.
- [17] D. C. Manning, and F. Fernandez, 1970, *Atom. Absorpt. Newslett.*, **9**, 3.
- [18] R. E. Sturgeon, C. L. Chakrabarti and C. H. Langford, 1976, *Anal. Chem.*, **48**, 12.
- [19] B.V. L'vov, 1997, *Spectr. Chim. Acta*, Part B, **52**, 1.
- [20] J. M. Harnley, J. S. Kane, 1984, *Anal. Chem.*, **56**, 48.
- [21] S. J. Hill, J. B. Dawson, W. J. Price, I. L. Shuttler, C. M. M. Smith, and J. F. Tyson., 1997, *J. Anal. Atom. Spect.*, **12**, 327R.
- [22] J. Ruzicka and E. H. Hansen, 1975, *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145.
- [23] J. Ruzicka and E. H. Hansen, 1981, *Flow Injection Analysis*, Wiley, New York.
- [24] J. L. Burguera and M. Burguera, 1997, *J. Anal. Atom. Spect.*, **12**, 643.
- [25] Z. Fang, and S. Xu and G. Tao, 1996, *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 1.

- [26] M. Rizet, 1996, Les analyses in Situ (Flux continu ou méthodes de terrain appliquées à l'eau potables, Texte de Conférences, 76^{ième} Congrès, Londres.
- [27] Z. Fang, 1995, Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry, Wiley, Chichester.
- [28] M. Guedes da Mota, F. Romer and B. Giepink, 1977, Fresenius Z. Anal. Chem., **287**, 19.
- [29] A. S. Attiyat, and G. D. Christian, 1984, Anal. Chem., **56**, 439.
- [30] L. Nord and B. Karlberg, 1981, Anal. Chim. Acta, **125**, 199.
- [31] S. Olsen, L. C. R. Pessenda and J. Ruzicka, 1983, Analyst, **108**, 905.
- [32] F. Malamas, M. Bengtsson and G. Johansson, 1984, Anal. Chim. Acta, , **160**, 1.
- [33] M. W. Brown and J. Ruzicka, 1984, Analyst, **109**, 1091.
- [34] Z. Fang, J. Ruzicka and E. H. Hansen, 1984, Anal. Chim. Acta, **164**, 23.
- [35] Z. Fang, S. Xu, X. Wang and S. Zhang, 1986, Anal. Chim. Acta, **179**, 325.
- [36] J. Ruzicka and A. Arndal, 1989, Anal. Chim. Acta, **216**, 243.
- [37] V. Porta, C. Sarzanini, E. Mentasti and O. Abollino, 1992, Anal. Chim. Acta, **258**, 237.
- [38] V. Porta, C. Sarzanini, E. Mentasti and O. Abollino, 1992, J. Anal. At. Spectrom., **7**, 19.
- [39] S. L. Simpson, K. J. Powell and N. H. S. Nilson, 1997, Anal. Chim. Acta, **243**, 19.
- [40] T-J. Hwang and S-J. Jiang, 1997, Analyst, **122**, 233.
- [41] M. Stozik, W. W. Kubiak and Z. Kowalski, 1995, Anal. Chem., **40**, 1.
- [42] E. A. G. Zagotto, F. J. Krug, F. H. Bergamin, S.S. Jorgensen and B. F. Reis, 1979, Anal. Chim. Acta, **104**, 279.
- [43] B. Mohammad, A. M. Ure and D. Littlejohn, 1994, Mikrochim. Acta, **113**, 325
- [44] R. Ma, W. Van Mol and F. Adams , 1994, Anal. Chim. Acta, **285**, 33.
- [45] R. Ma, W. Van Mol and F. Adams, 1995, Anal. Chim. Acta, **309**, 395.
- [46] R. Ma, W. Van Mol and F. Adams, 1995, Anal. Chim. Acta, **371**, 215.
- [47] R. Ma and F. Adams, 1969, Spectrochim. Acta, Part B, **51**, 1917.
- [48] G. M. Greenway, S. M. Nelms, I. Skhosana, and S. J. L. Dolman, 1996, Spectrochim. Acta, Part B, **51**, 1909.
- [49] C. Dittfurth, E. Ballesteros, M. Gallego, and M. Vatacarcel, 1996, Spectrochim. Acta, Part B, **51**, 1935.
- [50] Z. Fang, M. Sperling and B. Welz, 1990, J. Anal. At. Spectrom., **5**, 639.
- [51] R. Ma, W. Van Mol and F. Adams, 1996, Atom. Spectr., **17**, 176.
- [52] V. Porta, O. Abollino, E. Mentasti and C. Sarzanini, 1991, J. Anal. At. Spectrom., **6**, 119.
- [53] M. Aceto, O. Abollino, C. Sarzanini, E. Mentasti and F. Mariconti, 1994, Atom. Spectr., Nov/Dec., 237.

- [54] S. Nakashima, R. E. Sturgeon, S. N. Willie and S. S. Berman, 1988, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **330**, 592.
- [55] J. Komarek and L. Sommer, 1982, *Talanta*, **29**, 159.
- [56] F. J. Feldman, R. E. Bosshart, and G. D. Christian, 1967, *Anal. Chem.*, **39**, 1175.
- [57] J. D. Kinrade, and J. C. Van Loon, 1974, *Anal. Chem.*, **46**, 1894.
- [58] A. S. Attiyat, 1987, *Microchem. J.*, **36**, 228.
- [59] I. Kojima, K. Inagaki, and S. Kondo, 1994, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**, 1165.
- [60] R. P. Mitchman, 1980, *Analyst*, **105**, 43. [
- [61] D. Damesh Babu and P. R. Naidu, 1991, *Talanta*, **38**, 175.
- [62] J. Agett, and T. S. Nest, 1971, *Anal. Chim. Acta*, **57**, 15.
- [63] A. B. Volinski, B. Ya. Spirakov, and Yu. A. Zolotov, 1984, *Talanta*, **31**, 449.
- [64] F. Dolinsek, and J. Stupar, 1973, *Analyst*, **98**, 841.
- [65] R. Karwowska, E. Bulska, and A. Hulanicki, 1980, *Talanta*, **27**, 397.
- [66] R. E. Sturgeon, S. S. Berman, J. A. H. Desaulniers, A. P. Mykytluk, J. W. Mc Laren, and D.S. Russell, 1980, *Anal. Chem.*, **52**, 1585.
- [67] E. M. Sutter, and M. J. Leroy, 1978, *Anal. Chim. Acta*, **96**, 243.
- [68] C. W. Fuller, 1977, *Atom. Absorpt. Newslett.*, **16**, 106.
- [69] D. J. Hyds, 1980, *Anal. Chem.*, **52**, 959.
- [70] Z. B. Alfassi, and C. M. Wai, 1992, *Preconcentration techniques for trace elements*, CRS Press, London.
- [71] Y. A. Zalotov and N. M. Kuz'min, 1990, *Preconcentration of trace elements*, Elsevier.
- [72] J. D. Wineforden, 1976, *Trace Analysis*, John Wiley & Sons.
- [73] K. DE. Anil, S. M. Khopkar, and R. A. Chalmers, 1970, *Solvent extraction of metals*, VNR, London.
- [74] A. Ringbom, 1967, *Les complexes en Chimie Analytique*, Dunod, Paris.
- [75] L-G. Danielsson, B. Magnusson and S. Westerlund, 1978, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 47.
- [76] 1975, *VOGEL'S Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Including Elementary Instrumental Analysis*, 4th edition, London.
- [77] Z. Marczenko, 1980, *Spectrophotometric determination of elements*, John Wiley & Sons Inc.,
- [78] F. P. Dwyer, D. P. Melleo, 1964, *Chelating Agents and Metal Chelates*, Academic Press.
- [79] K. Burger, D. Sc., 1974, *Organic Reagents in Metal Analysis*, Pergamon Press.
- [80] Y. P. Depena, M. Gallego and M. Valcarcel, 1997, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 453.
- [81] E. A. Allen, P. K. N. Bartlett and G. Ingram, 1984, *Analyst*, **109**, 1075.

- [82] R. Boniforti, R. Ferraroli, P. Frigieri, D. Heltai and G. Queirazza, 1984, *Anal. Chim. Acta*, **162**, 33.
- [83] T. Joyner and J. S. Finley, 1966, *Atom. Absorpt. Newslett.*, **5**, 1.
- [84] K. M. Bone and W. D. Hibbert, 1979, *Anal. Chim. Acta*, **107**, 219.
- [85] R. Olsen, M. R. Sommerfeld, 1973, *Atom. Absorpt. Newslett.*, **12**, 165.
- [86] A. Montiel, B. Welte and J. Carré, 1981, *Analisis*, **9**, 1.
- [87] A. J. Lemonds and B. E. McClellan, 1973, *Anal. Chem.*, **45**, 1455.
- [88] M. Lazhari, 1995, Thèse de Magister, Blida.
- [89] F. Vernon and C. D. Wani, 1993, *Anal. Proceeding*, **30**, 442.
- [90] E. Lakanen, 1966, *Atom. Absorpt. Newslett.*, **5**, 17.
- [91] J. K. Kinrade and J. C. Van Loon, 1974, *Anal. Chem.*, **46**, 1894.
- [92] J. M. Lo, J. C. Yu, and F. I. Hutchison, C. M. Wai, 1982, *Anal. Chem.*, **54**, 2536.
- [93] B. Magnusson and S. Westerlung, 1981, *Anal. Chim. Acta*, **131**, 63.
- [94] R. E. Sturgeon, S. S. Berman, A. Desulniers and D. S. Russell, 1980, *Talanta*, **27**, 85.
- [95] R. C. Calkins, 1966, *Ap. Spectro.*, **20**, 146.
- [96] A. R. S. Chauhan and L. R. Kakkar, 1994, *Chem. Anal.*, **39**, 585.
- [97] R. E. Mansell and H. W. Emmel, 1965, *Atom. Absorpt. Newslett.*, **4**, 365.
- [98] K. Kaneko, M. Yoshida and T. Ozawa, 1981, *Anal. Chim. Acta*, **132**, 165.
- [99] K. M. Sobhana, Y. K. Agrawal and M. N. Desai, 1989, *Talanta*, **36**, 675.
- [100] R. H. Linnell, and F. H. Raab, 1961, *Anal. Chem.*, **33**, 154.
- [101] K. Motojima and H. Hashitari, 1961, *Anal. Chem.*, **33**, 48.
- [102] S. J. Jankowski, and H. Freiser, 1961, *Anal., Chem.*, **33**, 776.
- [103] B. Kalberg, and S. Thelander, 1978, *Anal. Chim. Acta*, **98**, 1.
- [104] F. H. Bergamin, J. X. Medeiro, B. F. Reis, and E. A. G. Zagotto, 1978, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 9.
- [105] M. Bengtsson, and G. Johansson, 1984, *Anal. Chim. Acta*, **158**, 147.
- [106] K. Bachstrom, and L. Danielson, 1990, *Anal. Chim. Acta*, **232**, 301.
- [107] V. Pavski, A. Corsini, and S. Landsberger, 1989, *Talanta*, **36**, 367.
- [108] F. M. Fernandez, J. D. Stripeikis, M. B. Tudino and O. E. Trocedi, 1997, *Analyst*, **122**, 679.
- [109] H. M. Kingston, I. L. Barnes, T. J. Brady and T. C. Rains, 1978, *Anal. Chem.*, **50**, 2064.
- [110] Z. S. Horarth, A. Lasztity, O. Szakas, and G. Bozsai, 1985, *Anal. Chim. Acta*, **173**, 273.
- [111] P. R. Devi and G. R. K. Naidu, 1990, *Analyst*, **115**, 1469.
- [112] R. E. Santelli, M. Gallego, and M. Valcarcel, 1994, *Talanta*, **41**, 817.

- [113] E. Beinrohr, J. Rojcek, and J. Garaj, 1988, *Analyst*, **113**, 1831.
- [114] B. M. Vanderborght, and R. E. Van Grieken, 1977, *Anal. Chem.*, **49**, 311.
- [115] M. Colognesi, O. Abollino, M. Aceto, C. Sarzanini, and E. Mentasti, 1997, *Talanta*, **44**, 867.
- [116] R. E. Sturgeon, S. S. Berman, and S. N. Willie, 1982, *Talanta*, **29**, 167.
- [117] H. Watanabe, K. Goto, S. Taguchi, J. W. Mc Laren, S. S. Berman, and D. S. Russell, 1981, *Anal. Chem.*, **53**, 738.
- [118] Z-S. Liu and S-Da. Huang, 1992, *Anal. Chim. Acta*, **267**, 31.
- [119] M. Sperling, X. Yin, and B. Welz, 1991, *J. Anal. At. Spectrom.*, **293**, 251.
- [120] R. Ma, W. Van Mol and F. Adams, 1994, *Anal. Chim. Acta*, **293**, 251.
- [121] O. Abollino, E. Mentasti, C. Sarzanini, and V. Porta, 1990, *Anal. Chem.*, **62**, 21.
- [122] T. Honjo, H. Kitayama, K. Terada, and T. Kida, 1988, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **330**, 159.
- [123] L. C. Alzeredo, R. E. Sturgeon, and A. J. Curtius, 1993, *Spectrochim. Acta, Part B*, **48**, 91.
- [124] M. Sperling, X. P. Yan, and B. Welz, 1996, *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 1891.
- [125] H. Chen, S. Xu, and Z. Fang, 1994, *Anal. Chim. Acta*, **298**, 167.
- [126] Z. Fang, M. Sperling, and B. Welz, 1991, *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 301.
- [127] Z. Fang, S. Xu, L. Dong, and W. Li, 1994, *Talanta*, **41**, 2165.
- [128] Z. Fang and L. Dong, 1992, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 439.
- [129] X. P. Yan and F. Adams, 1997, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 459.
- [130] E. Ivanova, X. P. Yan, W. Van Mol, and F. Adams, 1997, *Analyst*, **22**, 667.
- [131] 1996, *Bibliographie Perkin Elmer*.
- [132] B. Welz, X. Yin, and M. Sperling, 1992, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 477.
- [133] B. Welz, M. Sperling, and X. Sun, 1993, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **346**, 550.
- [134] K. L. Cheng, 1961, *Anal. Chem.* **33**, 783.
- [135] M. C. Williams, and E. J. Cokal, 1986, *Anal. Chem.*, **58**, 1541.
- [136] R. G. Pearson, 1962, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3533.
- [137] E. Sekido, I. Fujiwara and Y. Masuda, 1972, *Talanta*, **19**, 479.
- [138] H. Bode, and K. Tusche, 1957, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **157**, 414.
- [139] C. Levièvre, D. Hannequin, D. Barillier, and F. Lemasson, 1996, *Analisis*, **24**, 39.
- [140] 1994, *Norme Internationale, ISO 5725-2, 1^{ère} édition*.

ANNEXES

REFERENCES DES PRODUITS CHIMIQUES UTILISES

Produits chimiques	Formule brute	Pureté	Marque
Acide nitrique	HNO ₃	Suprapur 65% (m/m)	Merck
Acide hypochlorhydrique	HClO ₃	Suprapur 70% (m/m)	Merck
Acide fluorhydrique	HF	Suprapur 40% (m/m)	Merck
Acide citrique	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	Pro analysi	Merck
Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate	C ₅ H ₁₂ N ₂ S ₂	Pour analyse	Merck
Chlorure de sodium	NaCl	Suprapur	Merck
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Pour analyse	Merck
Hydroxyde d'ammonium	NH ₄ OH	Suprapur 25 % (m/m)	Merck
Hydrogène phtalate de potassium	C ₈ H ₅ KO ₄	Pro analysi	Merck
8- hydroxyquinoléine	C ₉ H ₇ NO	Pour analyse	Merck
Méthanol	CH ₃ OH	Pour analyse	Merck
Solutions standards Cu, Ni, Mn, Ca, Pb, Al, Fe, Cd.		Pour analyse	Merck

Tableau A1 : Références des Produits chimiques utilisés

ETALONNAGE POUR L'ANALYSE DIRECTE DES ANALYTES

Nous avons établi les fonctions d'étalonnage suivantes pour l'analyse directe.

1. Cuivre :

- Injection de 35 μ l de solution aqueuse,

$$A_{int} = 0.0148 C_{Cu} - 0.001$$

- Injection de 55 μ l de solution aqueuse,

$$A_{int} = 0.031 C_{Cu} + 0.008$$

2. Nickel :

- Injection de 45 μ l de solution aqueuse,

$$A_{int} = 0.0177 C_{Ni} - 0.003$$

- Injection de 55 μ l de solution aqueuse,

$$A_{int} = 0.026 C_{Ni} - 0.002$$

3. Manganèse :

- Injection de 55 μ l de solution aqueuse,

$$A_{int} = 0.0307 C_{Mn} - 0.003$$

**PROCEDURE DE CALCUL DES FACTEURS D'ENRICHISSEMENT ET DE
L'EFFICACITE D'ADSORPTION.**

a) Facteur d'enrichissement

Après avoir établi les courbes d'étalonnage, de l'analyse directe et de l'analyse après préconcentration, dans la gamme de linéarité correspondante pour chaque cas, le rapport des pentes des droites d'étalonnage définit le facteur d'enrichissement.

$$\text{Facteur d'enrichissement} = \text{pente, préconcentration/pente, directe}$$

Exemple : Nous calculons le facteur d'enrichissement pour la détermination de Mn, après préconcentration par 8-HQ.

- Droite d'étalonnage après préconcentration :

$$A_{\text{int}} = 0.206 C_{\text{Mn}} - 0.0002$$

- Droite d'étalonnage, en analyse directe :

$$A_{\text{int}} = 0.0307 C_{\text{Mn}} - 0.003$$

$$\text{Facteur d'enrichissement} = 0.206/0.037 \cong 7$$

b) Efficacité d'adsorption

Pour une concentration appartenant au domaine de linéarité, pour l'analyse après préconcentration, on détermine l'absorbance correspondante en analyse directe. L'efficacité d'adsorption est le rapport des deux absorbances, soit :

$$\text{Efficacité d'adsorption} = (A_{\text{int après préconcentration}}/A_{\text{int pour l'analyse directe}}) \times 100$$

Exemple :

Nous déterminons l'efficacité d'adsorption des complexes Mn-quinoléine sur les parois internes du KR.

Si on considère 0.2 µg/l de Mn, l'absorbance intégrée produite lors de l'analyse après préconcentration est de 0.041, calculée à partir de la courbe d'étalonnage correspondante.

La quantité de manganèse introduite dans la KR avec un débit de 5 ml/min pendant 30 s de préconcentration, est :

$$0.2 \times 2.5 = 0.5 \text{ ng de Mn.}$$

Cette quantité devrait être éluée par 55 µl d'éluant, la concentration correspondante est donc :

$$0.5 / 0.055 = 9 \text{ µg/l}$$

Cette concentration donnerait une absorbance intégrée, en analyse directe calculée d'après la courbe d'étalonnage correspondante, de :

$$\text{Aint dir.} = 9 \times 0.0307 - 0.003 = 0.273$$

$$\text{Efficacité d'adsorption (\%)} = (0.041/0.273) \times 100 \cong 15$$