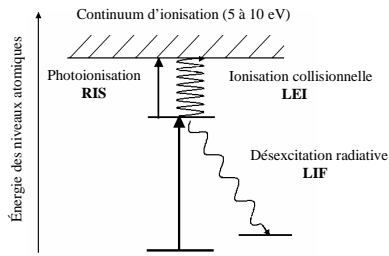


L'enjeu majeur

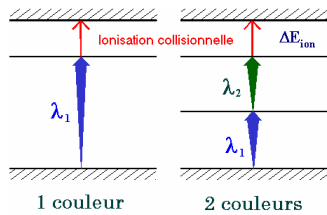
• Un des enjeux majeurs en **analyse chimique** est de déterminer la **composition élémentaire** de différents échantillons complexes (par ex.: environnementaux ou biologiques) avec une **sensibilité** et des limites de détection adaptées aux **normes environnementales** de plus en plus sévères et ce, afin de limiter les impacts de la pollution environnementale sur la **santé humaine**.

• Les propriétés intrinsèques des lasers sont très utiles dans le développement de techniques d'analyse élémentaire ultrasensibles.

Quelques techniques d'analyse spectrochimique laser

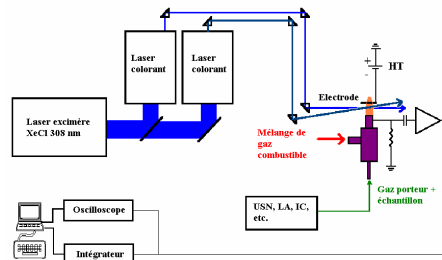


Principe de l'ionisation assistée par laser (LEI)



- Excitation des atomes par le(s) laser(s) à un niveau énergétique situé à proximité du continuum d'ionisation.
- Ionisation par collisions avec d'autres espèces dans la flamme.
- Mesure des charges à l'aide d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes immergées dans la flamme.
- Les limites de détection accessibles sont dans le domaine du pg/mL pour plusieurs éléments.

Exemple de montage expérimental



- Différentes méthodes d'introduction d'échantillons liquides ou solides (par ex.: aérosols atmosphériques) peuvent être couplées à la spectrométrie LEI.

Fournaise au graphite : GF-LEI

Types d'échantillons

- Aérosols atmosphériques;
- Échantillons liquides disponibles en très petite quantité (µL);

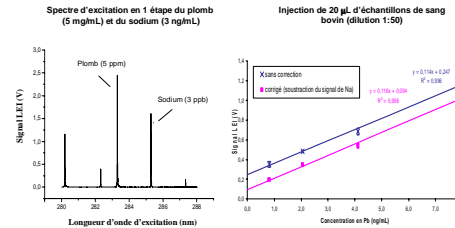
Avantages de la fournaise

- Une des techniques les plus utilisées pour la volatilisation de micro-échantillons liquides et l'analyse de métaux à l'état de trace;
- Le milieu inerte (atmosphère d'argon) évite la formation d'oxydes;
- La température programmable permet de se débarrasser d'interférents potentiels et offre une grande efficacité de vaporisation;
- Possibilité d'analyser des micro-échantillons liquides (injection automatisée dans la fournaise) et solides (dépôt sur la plate-forme ou injection de suspensions).

Inconvénients de la fournaise

- Génération d'un signal de courte durée rend difficile le balayage de la longueur d'onde;
- Nécessité d'utiliser un modificateur de matrice dans certains cas.

Exemple : Analyse du plomb dans des échantillons sanguins



Ablation laser : LA-LEI

Principe

- Focalisation d'une grande quantité d'énergie lumineuse à la surface d'un échantillon;
- Volatilisation de l'échantillon;
- La masse éjectée est fonction :
 - de l'irradiance;
 - de la durée de l'impulsion;
 - des propriétés physiques et optiques de la cible.



Types d'échantillons

- Échantillons solides d'origines diverses (géologique, industrielle, environnementale, clinique, etc.)

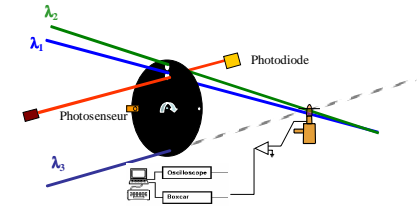
Avantages de l'ablation

- Analyse directe de microéchantillons solides (µg), sans mise en solution préalable;
- Réduction des risques de contamination et du temps de traitement des échantillons;
- Élimination des risques de dilution de l'échantillon sous la limite de détection de la méthode;
- Confinement de l'ablation sur une très petite surface : bonne résolution spatiale de l'analyse;

Inconvénients de l'ablation

- Fractionnement : enrichissement de la phase vapeur en éléments plus volatiles;
- Variation de la quantité de masse ablatée d'un cratère à l'autre, d'une région de la surface à l'autre, ou d'un échantillon à l'autre.

Caractère multi-élémentaire : Détection quasi-simultanée

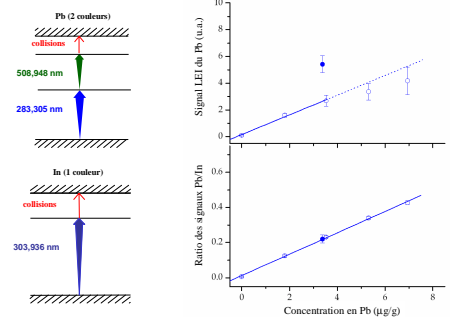


Application : l'étalonnage interne

- L'utilisation d'un **étalon interne** permet de corriger pour les fluctuations de la masse éjectée en ablation ou du volume injecté dans la fournaise.

Exemple : Correction du signal du plomb par étalonnage interne

- **Haut :** courbe d'étalonnage externe pour le plomb (sans étalon interne).
- **Bas :** Courbe d'étalonnage pour le plomb avec **étalonnage interne** (par l'indium).



Les cercles vides sont des étalons de graphite haute pureté. Le cercle plein est un échantillon certifié de charbon bitumineux (NIST 1632; Bituminous Coal CRM).

Remerciements

Nous tenons à remercier les organismes subventionnaires suivants :
 CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada);
 FORNT (Fonds québécois de recherche sur la nature et les technologies);
 Fonds Arthur-Labrie pour la qualité de l'air (Université Laval).

P. Martin Paquet, J.-F. Gravel, P. Nobert et D. Boudreau, "Speciation of chromium by ion chromatography and laser-enhanced ionization : Optimisation of the excitation-ionization scheme", *Spectrochimica Acta* (1998) 53B, 1907-1917.
 D. Boudreau et J.-F. Gravel, "Laser-enhanced ionization : Recent developments", *Trends in Analytical Chemistry* (2001) 20, 20-27.
 J.-F. Gravel, P. Nobert, J.-F.Y. Gravel et D. Boudreau, "Trace level determination of lead in solid samples by UV laser ablation and laser-enhanced ionization detection", *Analytical Chemistry* (2003) 75 (6), 1442-1449.
 J.-F.Y. Gravel, M. Lessard Viger, P. Nobert et D. Boudreau, "Multi-elemental laser-enhanced ionization spectrometry for the determination of lead at the trace level in pelletized coal using laser ablation and internal standard signal normalization", *Applied Spectroscopy* (article accepté le 22 décembre 2003, 22 pages, MS-No. 03-03683).
 K. Herreyre, M. Lessard Viger, J.-F.Y. Gravel et D. Boudreau, "Analyse directe d'échantillons solides par ablation laser et ionisation assistée par laser", *Spectra Analyse* (2004) 33 (236), 33-36.