

2m11.2740.4

Université de Montréal

Mise au point d'un détecteur à émission atomique à plasma  
sélectif au chlore pour la chromatographie gazeuse

par

Barbara Côté

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M.Sc.)  
en chimie

mai, 1999

©Barbara Côté, 1999



U.S. J.P.R. - JMS

QD

3

U54

1999

m. 017

U.S. J.P.R. - JMS

U.S. J.P.R. - JMS

U.S. J.P.R. - JMS

U.S. J.P.R. - JMS



U.S. J.P.R. - JMS

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

Mise au point d'un détecteur à émission atomique à plasma  
sélectif au chlore pour la chromatographie gazeuse

présenté par

Barbara Côté

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Thomas Ellis	président-rapporteur
Joseph Hubert	directeur de recherche
Antonella Badia	membre du jury

Mémoire accepté le:.....99-11-03.....

## SOMMAIRE

Les composés organochlorés se retrouvent en agriculture, en industries et dans le traitement de l'eau afin de la rendre potable. Certains de ces produits peuvent avoir des effets néfastes sur la santé de l'homme donc il est important de connaître la nature des espèces présentes et leurs concentrations.

Depuis quelques années, plusieurs groupes s'intéressent à leur détermination par chromatographie en phase gazeuse en utilisant des détecteurs sélectifs. Ceux-ci sont encore en nombre limité ou ont de performances limitées.

Un détecteur utilisant l'émission atomique d'un plasma d'hélium produit par le surfatron a certains avantages potentiels. Notamment, il a l'avantage d'être sélectif, puisque chaque élément possède un spectre d'émission qui lui est propre. De plus, il est universel puisqu'il constitue une source d'excitation suffisamment énergétique. Il permet aussi de produire un plasma d'hélium à pression atmosphérique et d'utiliser un appareillage relativement simple et peu coûteux.

Le but de ce travail consiste à la mise au point d'un détecteur sélectif à deux canaux pour un chromatographe gazeux permettant la détermination des organochlorés à l'état de traces. Ce détecteur étant un plasma micro-onde d'onde de surface produit par un surfatron.

En premier lieu, les longueurs d'onde pour l'analyse sont choisies. La longueur d'onde retenue pour le chlore est à 837,59 nm. L'intensité à cette longueur d'onde est acquise par un canal analytique. Par la suite, la longueur d'onde où un canal de fond serait susceptible de mieux corriger le signal du canal analytique est déterminée. La longueur retenue est à 835,50 nm. À cette longueur d'onde, l'intensité de la raie du chlore est très faible, de plus les intensités dues au carbone et au brome semblent équivalentes à celles observées pour les éléments à la raie du canal analytique. En plus, la raie du brome à 834,37 nm ne semble pas créer d'interférence spectrale sur le signal du chlore.

Le traitement des signaux suggéré ne permet pas d'obtenir une ligne de base à zéro exempte de signal résiduel. Cependant les intensités résiduelles pic-à-pic avec ce



traitement sont diminuées de près de 100% par rapport à celles obtenues par une soustraction simple. Nous avons trouvé par régressions linéaires que l'intensité résiduelle est surtout due à la différence de forme entre les pics des chromatogrammes observés sur les deux canaux. Cette différence provient d'un plasma non uniforme et asymétrique. Cette situation, peut être améliorée en ajustant le positionnement du plasma à 90° par rapport au montage optique. En ce qui à trait à la correction du signal analytique du chlore avec ce traitement, il diminue d'environ un pourcent quelque soit le composé carboné utilisé pour corriger le chromatogramme.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons optimisé certains paramètres expérimentaux. L'utilisation de photodiodes larges améliore le rapport signal du chlore sur l'intensité résiduelle du carbone et le rapport signal sur bruit. Nous avons aussi réalisé que l'ouverture de l'iris d'entrée influence le rapport signal sur bruit et la sélectivité. Les autres paramètres influençant les signaux sont le débit du gaz plasmagène et la puissance du générateur. L'optimisation du débit du gaz améliore les limites de détection. Le débit de gaz influence l'émission de façon différente pour chaque élément mais des conditions satisfaisantes de compromis sont néanmoins trouvées. En général, la puissance la plus élevée conduit aux meilleurs résultats analytiques tout en notant que ces performances peuvent être limitées par la dégradation du tube de décharge.

Dans la troisième partie de ce travail, les performances analytiques du système utilisé ont été évaluées. Les limites de détection obtenues pour les halogènes sont de l'ordre de 10 à 60 pg d'halogène par seconde. Les domaines de linéarité du détecteur s'étendent sur 6 ordres de grandeurs. Une bonne sélectivité est observée entre les halogènes, et aussi entre les halogènes et le carbone.

Finalement, à titre d'exemple d'application nous avons procédé au dosage du chloroforme dans l'eau potable de la ville de Montréal ainsi qu'à l'analyse du chloro-2-phénol dans l'huile.

En comparant notre détecteur à certains détecteurs disponible commercialement, nous pouvons constater qu'il est avantageux que ce soit par sa simplicité et ses performances.

**TABLE DES MATIÈRES**

<b>SOMMAIRE</b>	i
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	iii
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	vii
<b>LISTE DES FIGURES</b>	viii
<b>LISTE DES ÉQUATIONS</b>	xi
<b>REMERCIEMENTS</b>	xii
<b>I. INTRODUCTION</b>	1
I.1 INTRODUCTION	1
I.1.1 Objectif du projet	1
I.1.2 Rôles de quelques composés organochlorés	2
I.1.3 Toxicité des composés organochlorés	3
I.1.4 Méthodes de détermination des composés organochlorés	4
I.2 NOTION DE DÉTECTEURS SÉLECTIFS	5
I.2.1 Détecteurs sélectifs et non-sélectifs	5
I.2.2 Détecteurs à spectrométrie en chromatographie gazeuse	6
I.3 SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE	7
I.3.1 Sources disponibles	7
I.3.1.1 Types de plasma	8
I.3.2 Systèmes de sélection des longueurs d'onde	10
I.3.2.1 Systèmes dispersifs	10
I.3.2.2 Systèmes non-dispersifs	11
I.3.2.2.1 Principes de base des filtres interférentiels	13
I.3.3 Détecteurs	14
I.4 DOMAINE SPECTRAL	15
I.5 CRITÈRES DE PERFORMANCE ANALYTIQUE	19
I.5.1 Sensibilité	19

I.5.2 Limite de détection	19
I.5.3 Domaine de linéarité	20
I.5.4 Précision	20
I.5.5 Exactitude	20
I.5.6 Sélectivité	21
I.6 SIGNAUX ET BRUITS	22
I.6.1 Définitions des signaux et des bruits	22
1.6.1.1 Signaux	22
I.6.1.2 Bruits	24
I.6.1.2.1 Sources et caractéristiques du bruit	24
<b>II. PARTIE INSTRUMENTALE</b>	<b>28</b>
II.1 INSTRUMENTATION	28
II.1.1 Introduction des échantillons	28
II.1.1.1 Injection à l'aide d'une seringue	28
II.1.1.2 Injection à l'aide du système de purge et trappage	29
II.1.2 Système chromatographique	31
II.1.3 Interface chromatographe-plasma	33
II.1.4 Production du plasma micro-ondes	33
II.1.5 Torche à plasma	35
II.1.6 Système de sélection des longueurs d'onde	37
II.1.7 Détecteurs	39
II.1.8 Electronique de détection	40
II.1.8.1 Pré-amplification	40
II.1.8.2 Amplificateur	41
II.1.9 Systèmes d'acquisition et de traitement des données	41
II.2 PRODUITS	41
II.2.1 Produits utilisés	41
II.2.2 Préparation des solutions	43
II.3 PRISE DE MESURES EXPÉRIMENTALES	44
II.3.1 Allumage de l'appareil	44
II.3.2 Conditions expérimentales	44

III. RÉSULTATS ET DISCUSSION	47
III.1. CARACTÉRISATION DU SYSTÈME DE SÉLECTION DES LONGUEURS D'ONDE	47
III.1.1 Relation géométrique entre l'orientation du miroir et la position de la photodiode	48
III.1.2 Relation entre les paramètres géométriques du montage optique et la longueur d'onde transmise par le filtre interférentiel	51
III.2 CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE	53
III.3 TRAITEMENT DES SIGNAUX	59
III.4 SYSTÈME D'ACQUISITION	68
III.5 SYSTÈME DE PRÉAMPLIFICATION ET D'AMPLIFICATION	72
III.6 SYSTÈME DE DÉTECTION	72
III.7 OPTIQUE	74
III.8 PLASMA	76
III.9 PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX	81
III.9.1 Les signaux et les bruits associés	81
III.9.1.1 Fréquence d'acquisition	81
III.9.1.1.1 Caractérisation des bruits selon la fréquence	82
III.9.1.2 Réduction des bruits des signaux de fond et d'obscurité	83
III.9.1.3 Étude de la variation à long terme des signaux d'obscurité et de fond	89
III.9.1.4 Optimisation du détecteur	89
III.9.1.5 Optique	93
III.9.1.6 Plasma	95
III.9.1.6.1 Position du surfatron	95
III.9.1.6.2 Optimisation du débit	96

III.9.1.6.3 Optimisation de la puissance	99
<b>III.10 PARAMÈTRES ANALYTIQUES</b>	<b>101</b>
III.10.1 Limite de détection	101
III.10.2 Domaine de linéarité	105
III.10.2.1 Domaine de linéarité de composés organochlorés	106
III.10.2.2 Domaine de linéarité de composés carbonés	106
III.10.3 Sélectivité	106
III.10.3.1 Sélectivité du chlore en fonction des composés de structure différente	109
III.10.3.2 Sélectivité en fonction de la quantité de composés carbonés	109
III.10.4 Comparaison de différents systèmes d'émission atomique à plasma	109
<b>IV. APPLICATIONS DU DÉTECTEUR</b>	<b>112</b>
IV.1 Analyse du chloroforme dans l'eau	112
IV.2 Analyse du chloro-2-phénol dans l'huile	115
<b>V. CONCLUSION</b>	<b>118</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>121</b>

**LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1. Caractéristiques du filtre interférentiel	39
Tableau 2. Caractéristiques des photodiodes S-1337-16BQ et S-1336-5BK	40
Tableau 3. Produits utilisés pour caractériser le détecteur	43
Tableau 4. Paramètres expérimentales du chromatographe et du détecteur	45
Tableau 5. Conditions expérimentales du système de purge et trappage pour l'analyse de l'eau	46
Tableau 6. Pente et l'ordonnée à l'origine obtenue par régression linéaire sur l'ensemble d'un pic pour différents composés à différentes concentrations	69
Tableau 7. Optimisation du système d'acquisition	71
Tableau 8. Effet de l'optimisation du système d'acquisition sur l'acétone	71
Tableau 9. Influence de la fréquence d'acquisition sur les bruits des signaux de fond et d'obscurité	82
Tableau 10. Les bruits associés aux photodiodes larges et étroites	92
Tableau 11. Effet des photodiodes sur le rapport du signal du chlore (chloroforme) sur l'intensité résiduelle des composés carbonés	92
Tableau 12. Intensité du chlore (chloroforme) sur l'intensité résiduelle du carbone selon l'axe d'observation	96
Tableau 13. Limite de détection expérimentale du chlore	105
Tableau 14. Sélectivité du chlore en fonction des composés de structure différentes	110
Tableau 15. Sélectivité du chlore en fonction des composés carbonés en quantités différentes	110
Tableau 16. Comparaison de différents systèmes d'émission atomique à plasma	111

## LISTES DES FIGURES

Figure 1. Schéma général d'un système chromatographique gazeux muni d'un détecteur à spectroscopie d'émission atomique.	7
Figure 2. Plasma à onde de surface (Surfatron)	9
Figure 3. Filtre interférentiel Fabry-Perot et les interactions	14
Figure 4. Régions spectrales tirées de la référence [8] a) Raies spectrales dans l'UV-visible; b) Raies spectrales dans le proche-infrarouge	17
Figure 5. Agrandissement des régions spectrales proche de Cl I tiré de la référence [8]. a) à 479,5 nm, b) à 837,59 nm, c) à 912,1 nm	18
Figure 6. Représentation de la sélectivité inter-élément Cl/C	21
Figure 7. Schéma d'un signal traité en continu	23
Figure 8. Schéma d'un signal transitoire	23
Figure 9. Schéma des bruits par rapport à la fréquence	25
Figure 10. Schéma bloc du montage	29
Figure 11. Schéma du système d'injection pour l'analyse de l'eau (a) Purge et trappage et (b) Désorption 1. Injecteur, 2. Diviseur de flux d'entrée, 3. Régulateur de pression	30
Figure 12. Schéma du chromatographe et de l'interface 1. Injecteur, 2. Diviseur de flux d'entrée, 3. Régulateur de pression, 4. Diviseur du flux	32
Figure 13. Surfatron (échelle en centimètre)	34
Figure 14. Schémas des systèmes de refroidissement [133] (a) Surfatron refroidie à l'air et (b) Surfatron refroidie à l'eau	36
Figure 15. Torche à plasma refroidie à l'eau	37
Figure 16. Schéma du montage optique du détecteur	38
Figure 17. Schéma du circuit électrique de préamplification	42
Figure 18. Schéma du circuit électrique d'amplification	42
Figure 19. Longueurs d'onde émergentes du filtre [8]	47
Figure 20. Relation entre les positions du miroir et les positions de la photodiode	49

Figure 21. Relations géométrique et expérimentale entre le déplacement du miroir et le déplacement de la photodiode pour le canal analytique	50
Figure 22. Relations géométrique et expérimentale entre le déplacement du miroir et le déplacement de la photodiode pour le canal de fond	50
Figure 23. Intensité du chloroforme par rapport à la position du miroir	52
Figure 24. Intensité de composés carbonés par rapport à la longueur d'onde	53
Figure 25. Signaux mesurés durant l'élution des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe	54
Figure 26. Spectre d'émission du canal de fond lors de l'élution du chloroforme de 831,14 à 837,37 nm	55
Figure 27. Spectre d'émission du canal de fond lors de l'élution de composés bromés de 831,14 à 837,37 nm	56
Figure 28. Spectre normalisé par rapport au carbone	58
Figure 29.a Traitement de l'acétone par différentes méthodes	62
Figure 29.b Traitement du benzène par différentes méthodes	63
Figure 29.c Traitement du méthylcyclohexane par différentes méthodes	64
Figure 30. Régressions linéaires pour le pic chromatographique de l'acétone	66
Figure 31. Régressions linéaires pour le pic chromatographique du benzène	67
Figure 32. Chromatogrammes du benzène avec l'utilisation de picoampèremètre	73
Figure 33. Chromatogrammes du benzène acquis avec les photodiodes minces	75
Figure 34. Chromatogrammes du benzène avec inversion des miroirs	77
Figure 35. Chromatogrammes de composés carbonés en fonction de la position du surfatron	79
Figure 36. Intensités résiduelles de composés carbonés en fonction de la position du surfatron	80
Figure 37. Bruit d'obscurité selon la fréquence	84
Figure 38. Bruit de fond selon la fréquence	85
Figure 39. Réduction des bruits avec l'ajout d'un tube	87
Figure 40. Réduction du bruit	88
Figure 41. Signaux d'obscurité à long terme	90
Figure 42. Signaux de fond à long terme	90



Figure 43. Influence de la variation de l'iris sur le rapport du signal du chlore sur l'intensité résiduelle de composés carboné	94
Figure 44. Effet de la variation de l'iris d'entrée sur le rapport signal du chlore sur le bruit	94
Figure 45. Influence du débit sur le signal analytique	97
Figure 46. Influence du débit sur les composés carbonés du canal analytique	98
Figure 47. Influence du débit sur les composés carbonés du canal de fond	98
Figure 48. Influence du débit sur l'intensité résiduelle de composés carbonés	100
Figure 49. Influence du débit sur l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle de composés carbonés	100
Figure 50. Influence de la puissance sur le signal analytique	102
Figure 51. Influence de la puissance sur les composés carbonés du canal analytique	102
Figure 52. Influence de la puissance sur les composés carbonés du canal de fond	103
Figure 53. Influence de la puissance sur l'intensité résiduelle de composés carbonés	103
Figure 54. Influence de la puissance sur l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle de composés carbonés	104
Figure 55. Domaine de linéarité du chlore	107
Figure 56. Domaine de linéarité du carbone sur les deux canaux d'acquisition à 90°	107
Figure 57. Domaine de linéarité du carbone pour le FID	108
Figure 58. Chromatogramme du chloroforme dans l'eau millipore	113
Figure 59. Chromatogramme du chloroforme dans l'eau potable	113
Figure 60. Courbe d'étalonnage par ajouts dosées du chlore dans l'eau potable	114
Figure 61. Chromatogramme du chloro-2-phénol dans l'huile obtenu par le système GC-FID	115
Figure 62. Chromatogramme du chloro-2-phénol dans l'huile obtenu par le système GC-SWP	115
Figure 63. Chromatogramme du chloro-2-phénol dans l'huile obtenu par le système GC-MS	117

## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1. Condition pour une interférence constructive en terme de chemin optique	13
Équation 2. Condition pour une interférence constructive en terme d'angle	13
Équation 3. Condition pour une interférence constructive en terme d'angle d'incidence	14
Équation 4. Condition pour une interférence constructive si le faisceau incident passe par la normale	14
Équation 5. Condition pour une interférence constructive pour la longueur d'onde émergente par rapport à la normale au filtre	14
Équation 6. Limite de détection absolue	19
Équation 7. Limite de détection par unités de temps	20
Équation 8. Domaine de linéarité	20
Équation 9. Écart-type sur le signal moyen	24
Équation 10. Bruit estimé à partir de la variation pic-à-pic	24
Équation 11. Bruit quantique	26
Équation 12. Bruit Schottky	26
Équation 13. Bruit de quantification	26
Équation 14. Bruit Johnson	26
Équation 15. Relation géométrique entre l'orientation du miroir et la position de la photodiode	48
Équation 16. Intensité brute du signal de la photodiode analytique	60
Équation 17. Composantes du signal analytique autre que celle du chlore	60
Équation 18. Intensité brute du signal de la photodiode analytique	60
Équation 19. Intensité totale du signal de la photodiode de fond	61
Équation 20. Relation entre le signal de fond du canal analytique et le canal de fond	61

## REMERCIEMENTS

En premier lieu je tiens à remercier mon directeur de recherche, Dr. Joseph Hubert pour m'avoir accepté dans son groupe de recherche. Je veux aussi le remercier pour sa rigueur scientifique et pour son habilité à communiquer ces connaissances.

Je remercie le Dr. Robert Sing pour ses conseils et sa générosité à transmettre ses connaissances et son expertise qui m'ont permis de réaliser ce projet. Je remercie aussi madame Chi Kan Tran pour ses encouragements et ses conseils pratiques.

Je tiens à remercier mes camarades de laboratoire pour leur soutien moral, leurs conseils et l'atmosphère d'amitié qui régnait à l'intérieur mais aussi à l'extérieur du laboratoire.

Je remercie le Dr. Louis Lépine travaillant à l'IREQ pour le prêt du système de "purge et trappage". Je remercie aussi le souffleur de verre M. Cilesa et le personnel de l'atelier mécanique pour leur travail minutieux.

Je veux remercier mon père pour avoir été et être encore une source d'inspiration et de motivation. Je remercie ma mère pour ses encouragements et sa confiance.

Pour terminer, je remercie Carl pour sa compréhension, sa patience et sa tendresse.

à mes parents,  
à Carl

## I. INTRODUCTION

### I.1 INTRODUCTION

#### I.1.1 Objectifs du projet

Les composés organochlorés retrouvés dans l'environnement proviennent majoritairement de sources anthropiques [1]. Les composés organochlorés sont d'une grande utilité à l'homme, jouant des rôles d'insecticides, d'herbicides, de solvants, d'isolant thermique et électrique dans les équipements électriques, d'agent de dégraissage et bien d'autres. Certains composés organochlorés sont des sous-produits non désirés d'activités telle la chloration de l'eau qui produit des trihalométhanes. D'autres composés organochlorés, tels les insecticides et les herbicides se retrouvent dans l'environnement après un usage volontaire. D'autres espèces s'y retrouvent en raison d'émission ou de déversement non contrôlés, fugitifs ou accidentels. Malgré l'utilité incontestable des composés organochlorés, certains de ces composés ont des effets néfastes sur la santé humaine et sur l'environnement. Il est donc important d'identifier et de connaître les concentrations et la distribution de ces espèces dans l'environnement.

Les propriétés physiques des composés organochlorés, notamment la volatilité et l'hydrophobicité, font que la chromatographie en phase gazeuse est la technique de choix pour leur analyse. Cette technique repose sur deux aspects: la séparation des composés sur un plan temporel et la détection des composés séparés par le ou les détecteurs. La complexité croissante des échantillons à analyser rend de plus en plus difficile une séparation efficace de tous les composés de l'échantillon, parmi lesquels peuvent se retrouver en faible concentration et en faible nombre les composés organochlorés cibles. L'utilisation de détecteurs sélectifs, dont la réponse dépend de la présence d'un élément ou d'un groupe fonctionnel précis, peut palier à la difficulté d'obtenir une séparation efficace des composés. Le développement de tels détecteurs continue de faire l'objet de recherches actives.

Les détecteurs basés sur la spectrométrie d'émission atomique à plasma permettent la détection sélective de composés possédant un élément cible et ceci avec

une bonne sensibilité [2]. Notre groupe de recherche participe activement à la recherche, au développement et au perfectionnement de ce type de détecteurs depuis plusieurs années [3-7]. La particularité de la recherche du groupe est l'utilisation du plasma d'onde de surface comme source d'émission.

Le but de ce travail consistera donc à la mise au point d'un détecteur chromatographique sélectif basé sur la spectrométrie d'émission atomique à plasma d'onde de surface munie d'un système optique simple, à base de filtre interférentiel, pour la détection de composés organochlorés. Cette mise au point fait suite à un développement initial du système optique par un membre du groupe de recherche [8]. Elle s'effectuera par la caractérisation du système, par l'optimisation de certains paramètres d'exploitation et la détermination des performances analytiques. Afin de démontrer l'application concrète du détecteur, le système sera utilisé pour l'analyse du chloroforme dans l'eau potable ainsi que du chloro-2-phénol dans l'huile.

### I.1.2 Rôles de quelques composés organochlorés

Certains composés organochlorés sont d'une grande utilité pour l'homme, jouant des rôles bénéfiques entre autres en agriculture et en industrie. Cependant quelques composés organochlorés sont des sous-produits non désirés d'autres activités humaines telle la chloration de l'eau.

En agriculture, plus d'une centaine de produits organochlorés servent d'herbicides tels que l'atrazine, la simazine et le pentachlorophénol. Il existe aussi des insecticides organochlorés très puissants [9] comme le dieldrin, le dichlorodiphényltrichloroéthane et l'aldrin.

Les industries emploient de grandes quantités de composés organochlorés dont quelques-uns sont mentionnés ci-dessous. Le 1,1,1-trichloroéthane est utilisé comme dégraissant de surfaces métalliques, comme solvant et dans les produits de consommation (adhésifs, détachants et bombes aérosols). Ce composé se trouve maintenant partout dans l'environnement [10]. Les entreprises emploient aussi le dichlorométhane en tant que solvant, décapant, agent d'expansion du polyuréthane, gaz propulseur pour les aérosols ainsi qu'en tant qu'insecticides. Ce solvant, présent dans

l'air, l'eau et les aliments, semble avoir un risque de bioaccumulation négligeable [11]. Les industries de plastiques et de caoutchoucs utilisaient aussi du biphényl polychlorés. Ce dernier était aussi présent dans les transformateurs et les condensateurs.

La chloration de l'eau produit des composés organochlorés. Rook [12], Bellar et Lichtenberg [13] ont démontré que les composés organiques dans l'eau sont halogénés en outre par le chlore produisant ainsi les trihalométhanes. Par exemple, le chloroforme résulte de la réaction entre l'hypochlorite et divers précurseurs organiques présents dans l'eau [14]. Le trihalométhane le plus commun dans l'eau chlorée est le chloroforme. Cependant, l'eau contient aussi en faible concentration du bromodichlorométhane, du dibromochlorométhane et du bromoforme [15-17]. Glaze, Henderson et Smith [18] ont identifié sept trihalométhanes contenant du chlore, de l'iode et du brome dans l'eau du robinet. L'eau potable peut contenir du chlorure de méthylène, du dichlorobenzène, de l'hexachlorobutadiène [19], du tétrachloroéthyle [20], du trichloroéthylène [19, 20], du tétrachlorure de carbone [19, 21] et du 1,2-dichloroéthane [20, 21]. Cependant ces composés ne se forment pas nécessairement durant le procédé de chloration.

Le maximum de contaminants en THMs total prescrit par le USEPA safe Drinking Water Act est de 100 ppb (p/v).

### I.1.3 Toxicité des composés organochlorés

La plupart des organochlorés agissent sur le système nerveux central. La couche de graisse entourant plusieurs nerfs absorbe les organochlorés. Cette solubilité conduit à un phénomène de bioaccumulation. Une fois dans les graisses, les organochlorés causent de l'hyperactivité et des convulsions en initiant des impulsions nerveuses [9]. De plus, leurs persistances, leurs mobilités et leurs grandes stabilités en augmentent la toxicité [1].

Le 1,1,1-trichloroéthane se répartit dans les tissus de l'organisme et traverse les barrières hématoencéphalique et placentaire. Chez l'humain, l'effet critique s'exerce au niveau du système nerveux central allant du léger trouble de comportement accompagné d'une légère irritation oculaire à 1,9 g/m<sup>3</sup> dans l'air jusqu'à l'inconscience et à l'arrêt respiratoire, dans le cas de concentrations plus élevées [10].

Le 1,2-dichloroéthane peut causer un dommage à la peau, des conjonctivites et de l'opacité cornéenne. Il pourrait de plus être cancérigène [22]. Lorsqu'il y a absorption par voie orale, les effets vont des ulcérations aux saignements à l'estomac en passant par les nausées et les vomissements en plus de la dégénération du foie à LD<sub>50</sub> 286 mg/kg (LD<sub>50</sub>: la plus faible dose ou concentration qui puisse tuer un sujet par une des voies d'administration (lethal dose lowest)) [23].

Le chlorure de méthylène élève la concentration de carboxyhémoglobine dans le sang et crée une dépression du système nerveux central [11].

Les composés organochlorés n'ont pas seulement des effets néfastes sur l'homme, mais aussi sur l'environnement. Par exemple, la pulvérisation de dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) sur des ormes a tué des merles américains et des moineaux domestiques [24]. La production du DDT a cependant été limitée en 1969. La production du biphényl polychlorés (BPC) a aussi été limitée (interdite au Canada depuis 1977). Ceci découle entre autres de l'effet de ce composé sur la réduction de la reproduction et de la croissance de plusieurs espèces de poissons, de crustacés et d'oiseaux et suite à l'empoisonnement, en 1968 à Yusho au Japon, de 1200 personnes par l'huile de riz contaminé au BPC [25]. Malgré ces limitations, une étude révèle la présence de BPC et de DDT dans les sédiments, la chair des poissons piscivores, l'eau et l'atmosphère [26].

Comme certains produits organochlorés ont des effets néfastes sur la santé de l'homme et sur l'environnement, il est important de connaître la nature et la concentration de ces espèces afin d'effectuer une surveillance et des études sur l'impact de leur toxicité.

#### I.1.4 Méthodes de détermination des composés organochlorés

Les composés organochlorés se retrouvent dans des échantillons environnementaux comme l'air, l'eau, le sol, les sédiments et les tissus biologiques. Au préalable, ils doivent être extraits de ces matrices par une extraction liquide-liquide [27-29], par échantillonnage "espace de tête" [29-31] ou par la technique de "purge et trappage" développée par Bellar et Lichtenberg [32]. Des études comparatives [29, 33]



ont démontré qu'afin d'être efficace, les analytes extraits par l'extraction liquide-liquide et l'échantillonnage "espace de tête" doivent être en concentrations supérieures au ppb. La technique de "purge et trappage" permet d'éviter la contamination des analytes puisqu'elle s'exécute avec un gaz inerte et que l'analyte n'est pas en contact avec l'atmosphère. De plus, le fait de concentrer les analytes sélectivement sur un adsorbant permet d'analyser des échantillons de très faible concentration.

Une fois extrait de l'échantillon, les composés organiques halogénés étant volatils et hydrophobes, la chromatographie gazeuse est une excellente technique pour en faire l'analyse. Le chromatographe gazeux assure la séparation des divers composés de l'échantillon et ceux-ci sont détectés de façon sélective ou non-sélective selon le détecteur utilisé. La détection à ionisation par flamme, bien que non sélective, peut servir pour l'analyse des espèces organochlorées [34-39]. Une détection plus sélective des organochlorés est assurée par le détecteur à capture d'électron [34, 40-46] ou le détecteur à conductivité électrolytique [40]. Toutefois, ces détecteurs sont sensibles aux composés électronégatifs qui incluent, outre les organochlorées, les autres espèces halogénées et les groupements nitro. La détection sélective du chlore est assurée par les détecteurs d'émission atomique à plasma tel le plasma couplé inductivement (ICP) [47] ou le plasma induit par micro-ondes (MIP) [48-50]. Finalement, la détection par spectrométrie de masse (MS) [42, 51-64] est sélective et est utilisée selon son spectre de masse distinctif.

Il existe aussi d'autres méthodes d'analyse pour les composés organochlorés. Ces méthodes sont la colorimétrie [65], la photodétection UV [66] et la spectrométrie infrarouge [67].

## I.2. NOTION DE DÉTECTEURS SÉLECTIFS

### I.2.1 Détecteurs sélectifs et non-sélectifs

Les détecteurs utilisés en chromatographie gazeuse peuvent être classés en deux catégories générales.

Les détecteurs non-sélectifs ou universels répondent au passage de tous les composés. Les détecteurs à conductivité thermique et à ionisation à la flamme entrent dans cette catégorie.

Les détecteurs sélectifs peuvent être totalement sélectifs, c'est-à-dire sensible à un atome ou à un groupe fonctionnel spécifique, ou partiellement sélectifs lorsqu'ils sont sensibles à un groupe d'atomes ou de groupes fonctionnels (e.g. espèces électronégatifs). Les détecteurs partiellement sélectifs possèdent souvent une grande sensibilité cependant les réponses varient selon la structure moléculaire donc leur utilisation nécessite des standards pour chacun des composés. Les détecteurs partiellement sélectifs sont le détecteur à capture d'électrons, le détecteur à conductivité électrolytique et le détecteur thermoionique. Les détecteurs totalement sélectifs sont le détecteur à photométrie à flamme, le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, le spectromètre de masse et le spectromètre d'émission atomique.

Les détecteurs sélectifs généralement employés pour identifier et doser les composés halogénés sont les détecteurs à capture d'électrons et à conductivité électrolytique. Ils sont sélectifs aux groupes électronégatifs mais ne peuvent faire la distinction entre le chlore, le brome et l'iode. De plus, ils donnent des réponses dépendantes de la structure moléculaire des composés [68, 69] et un nombre restreint d'éléments est détectable.

Un détecteur permettant la détection sélective d'un élément plutôt que la détection des halogènes comme groupes pourrait simplifier les prérequis de la séparation lors de l'analyse chromatographique. Les détecteurs spectroscopiques tels le spectromètre de masse, le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et l'émission atomique permettent la détection sélective d'un élément ou d'une molécule.

### 1.2.2 Détecteurs à spectrométrie en chromatographie gazeuse

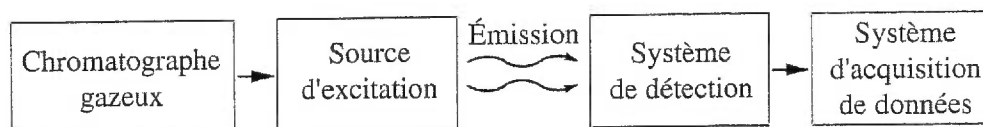
La spectrométrie occupe une place importante dans la détection chromatographique. Ces détecteurs sont le spectromètre de masse (MS), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la photométrie à flamme (FPD) et le spectromètre d'émission atomique (AED). Ils sont sélectifs à la structure moléculaire (MS), aux

groupes fonctionnels (MS, FT-IR) ou aux éléments (AED, FPD). Ces types de détecteurs sélectifs peuvent réduire les exigences de la séparation chromatographique.

Les détecteurs à émission atomique sont des détecteurs sélectifs d'éléments puisque chaque élément possède un spectre d'émission qui lui est propre [70-77]. De plus, ils sont sensibles et peuvent entrer dans la catégorie des détecteurs universels puisque tous les éléments possèdent un spectre d'émission.

### I.3 SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION ATOMIQUE

La spectrométrie d'émission atomique fait appel au processus d'émission atomique où l'élément est excité par une source appropriée et émet par la suite de la lumière caractéristique de l'élément dont l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément. La figure 1 représente le montage général d'un système chromatographique muni d'un détecteur à spectroscopie d'émission atomique.



**Figure 1.** Schéma général d'un système chromatographique gazeux muni d'un détecteur à spectroscopie d'émission atomique.

#### I.3.1 Sources disponibles

La source idéale pour la spectrométrie d'émission atomique devrait satisfaire aux exigences suivantes:

- 1) assurer une atomisation complète de tous les composés
- 2) assurer une excitation complète de tous les composés
- 3) offrir des conditions d'atomisation et d'excitation reproductibles
- 4) permettre l'analyse d'échantillons gazeux, solides ou en solutions
- 5) permettre l'analyse simultanée multi-élémentaires
- 6) fournir des résultats analytiques exacts et précis

- 7) posséder un environnement chimique inerte
- 8) donner aucun signal de fond
- 9) présenter peu d'interférences spectrales
- 10) être peu dispendieuse à construire et à entretenir
- 11) être facile à opérer.

Diverses sources ont été utilisées (la flamme [78], l'arc [79] et l'étincelle) et plus récemment les plasmas. Les plasmas présentent un environnement chimique inerte, ils peuvent atteindre des températures allant de 2000 à 10 000 K [79] et offrent de meilleures conditions d'excitation, notamment pour les halogènes. Les plasmas de gaz inerte semblent mieux correspondre à la définition d'une source idéale que celles mentionnées jusqu'à présents. Trois principaux types de plasma se distinguent soit le plasma arc, le plasma à couplage inductif (inductively coupled plasma, ICP) et le plasma micro-ondes.

#### I.3.1.1 Types de plasma

Le plasma à courant continu est peu utilisé en chromatographie gazeuse [3, 79]. Le plasma à couplage inductif (ICP) [80-81] représente la source la plus utilisée en analyse spectrochimique par émission atomique [79]. Le gaz plasmagène d'argon est le plus utilisé. Il permet l'analyse de métaux et de quelques non-métaux pour des échantillons liquides, solides ou gazeux. Cependant il ne permet pas l'excitation efficace des non-métaux dont les halogènes [82]. L'azote, l'hélium ainsi que des mélanges de gaz peuvent être employés comme gaz plasmagènes [83]. Le plasma d'hélium excite efficacement les non-métaux mais est difficile à produire [84]. Les coûts d'achat et d'opération élevés limitent le choix de cette source en chromatographie gazeuse.

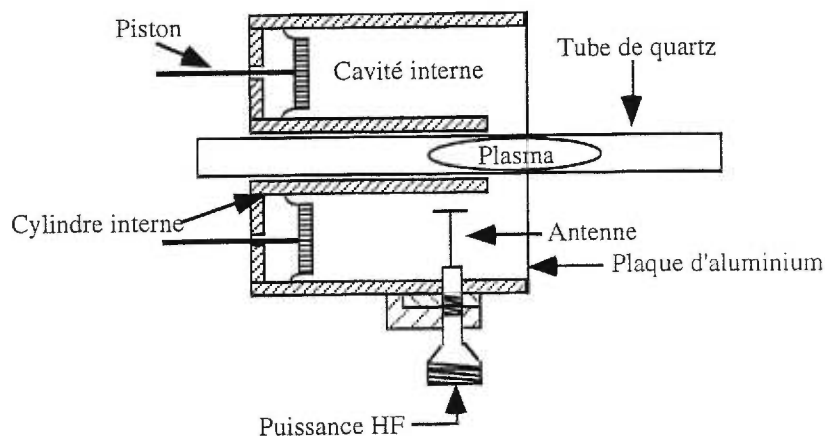
Les plasmas micro-onde les plus employés sont le plasma micro-onde capacitif, le plasma induit par micro-onde (MIP) et le plasma d'onde de surface.

Le plasma micro-onde (MIP) a été étudié pour la première fois par McCormack *et al.* [85] en 1965. Ce plasma s'opérait avec de l'argon à pression réduite. Plusieurs auteurs ont étudié des plasmas d'argon à diverses pressions et des plasmas d'hélium à pression réduite [86-90]. Par la suite Bache et Lisk [91-95] ont analysé des pesticides

par GC-MIP avec un plasma d'hélium à pression réduite (5-50 Torr). Les limites de détection étaient de 20-60 pgs<sup>-1</sup> pour le chlore, le phosphore, le soufre et le brome.

La cavité micro-ondes la plus utilisée est la cavité de résonance (TM<sub>010</sub>) à pression atmosphérique développée en 1976 par Beenakker [96-98]. Cette cavité génère des plasmas d'argon ou d'hélium à pression atmosphérique ou réduite. Cependant ces plasmas montrent des signes d'instabilité avec le temps, un taux de puissance réfléchi élevé (10-20%) et une possibilité restreinte d'ajustement. Plusieurs auteurs ont utilisé ce type de plasma micro-onde [99-102] comme source d'excitation pour un détecteur chromatographique.

Une alternative à la cavité de résonance est le plasma à onde de surface (SWP) produit par le surfatron développé en 1979 par Moisan [4]. Le surfatron produit un plasma par la propagation d'une onde électromagnétique qui utilise le plasma comme milieu de propagation. La figure 2 illustre la structure du surfatron. Les SWP peuvent être générés sur un domaine de fréquence allant des radiofréquences aux micro-ondes. Les températures d'excitation vont de 3000-5000 K. De plus, le surfatron permet un excellent couplage entre le plasma et le générateur micro-onde et il ne dérive pas avec le temps. Le surfatron offre la possibilité d'obtenir des plasmas stables d'argon, d'hélium, d'azote ou de xénon [103] à pression réduite et atmosphérique. Il consomme aussi peu de gaz (50-800 ml/min), ce qui réduit grandement les coûts d'opération.



**Figure 2.** Plasma à onde de surface (Surfatron)

Cependant, le surfatron permet seulement l'analyse d'échantillons gazeux puisqu'à basses puissances ( $<200$  W), l'enthalpie du plasma est insuffisante pour désolvater et vaporiser efficacement des échantillons liquides. Ceci en fait un système d'excitation favorisant l'utilisation d'un chromatographe gazeux. Hanai a réalisé la première application du surfatron en tant que détecteur d'un chromatographe gazeux [104].

Le surfatron ainsi que la cavité  $TM_{010}$  de Beenakker semblent les sources les plus efficaces pour l'analyse élémentaire du chlore en produisant des plasmas d'hélium à pression atmosphérique. De plus, ils consomment moins de gaz plasmagène que les autres sources ce qui réduit grandement les coûts d'opération. Le plasma d'hélium à onde de surface produit par le surfatron sera donc la source d'excitation utilisée.

### I.3.2 Systèmes de sélection des longueurs d'onde

Plusieurs longueurs d'onde composent l'émission lumineuse provenant de la source d'excitation. On y retrouve les émissions de l'analyte, des interférents atomiques et moléculaires et du continuum. Afin d'obtenir uniquement l'intensité provenant de la raie de l'élément cible, le système de détection doit être muni d'un spectromètre permettant la sélection de longueur d'onde. Ce dernier doit isoler la raie analytique, éliminer les raies ou bandes interférentes et éliminer les effets de variation possible du signal de fond (continuum). Ceci implique l'utilisation d'un spectromètre munit au minimum d'un canal pour la mesure de la raie analytique et d'un canal pour la mesure du signal de fond. De plus, le système de détection doit être compact et peu dispendieux afin d'en faciliter l'accès.

Les spectromètres utilisés en spectrométrie d'émission atomique, se caractérisent de deux façons; 1) selon leur principe de fonctionnement (dispersif ou non-dispersif) et 2) selon s'ils sont mono-canal ou multi-canaux.

#### I.3.2.1 Systèmes dispersifs

Ce type de spectromètre est basé sur l'étalement spatial (dispersion) des différentes longueurs d'onde du spectre par un réseau ou un prisme.

Le monochromateur permet l'observation d'une seule longueur d'onde à la fois. Pour observer plus d'une longueur d'onde, soit pour mesurer l'intensité d'émission d'un autre élément soit pour effectuer une correction pour une interférence spectrale ou un signal de fond, un balayage du spectre s'impose. Le balayage permet d'obtenir l'information nécessaire pour corriger les interférences spectrales et le signal de fond. Mulligan, Zerezghi et Caruso [105, 106] ont utilisé le spectromètre à balayage rapide comme détecteur multi-éléments. Cependant, le balayage par la rotation du réseau est lent [107] et pour accélérer le balayage une plaque réfractrice oscillante peut être placée devant la fente de sortie du monochromateur [108] pour mesurer un petit domaine spectral [79].

En plaçant plusieurs fentes dans le plan focal d'un spectromètre dispersif, on peut déterminer en simultané plusieurs éléments. Mulligan, Zerezghi et Caruso [105], Eckhoff, Ridgway et Caruso [109] et Caruso et Robbins [110] ont utilisé un polychromateur pour enregistrer des spectres multi-éléments provenant d'un MIP.

Le spectromètre à plusieurs canaux constitué de détecteurs à l'état solide (photodiode ou CCD) porte le nom de polychromateur à lecture en continu. Ces détecteurs permettent l'obtention simultanée de plusieurs longueurs d'onde pour effectuer les corrections pour une interférence spectrale ou un signal de fond. Cependant, un compromis entre la résolution spectrale et le domaine spectrale doit être effectué. De plus, ce dispositif est dispendieux. Un système de détection GC-AES commercial produit par Hewlett-Packard [111] emploie ce polychromateur.

### I.3.2.2 Systèmes non-dispersif

Les systèmes non-dispersif sont basés sur le phénomène d'interférence des ondes lumineuses. L'interférence des ondes peut-être produite de plusieurs façons. Une onde peut être divisée en deux faisceaux qui empruntent différents chemins optiques avant d'interférer. Un exemple de ce type de système est le spectromètre à transformée de Fourier. Les effets d'interférence peuvent aussi être créé par l'utilisation de films minces et de plaques de largeurs différentes. Le filtre d'interférence Fabry-Perot et l'interféromètre Fabry-Perot fonctionnent selon ce principe.

La spectroscopie à transformée de Fourier permet l'enregistrement simultané d'un spectre entier pour une région spectrale observée. De plus, elle fournit une grande résolution, une bonne exactitude et une bonne précision à la longueur d'onde prédéterminée [112, 113]. La spectroscopie à transformée de Fourier est principalement employée dans la région infrarouge, où le bruit de détecteur est dominant [79] et non dans la région UV-visible où le bruit quantique ou "flicker" est dominant [7]. L'enregistrement en simultané d'un spectre entier permet d'effectuer les corrections pour une interférence spectrale ou un signal de fond. Cependant, un compromis entre la résolution spectrale et la résolution chromatographique doit être pris en compte puisque l'amélioration de la résolution spectrale augmente le temps d'acquisition ce qui diminue la résolution chromatographique [6].

Le filtre interférentiel Fabry-Perot est constitué d'un mince diélectrique transparent entre deux films métalliques semi transparents. Le principe de fonctionnement de ce filtre est décrit à la section I.3.2.2.1. L'interféromètre Fabry-Perot fonctionne sous le même principe que le filtre interférentiel Fabry-Perot.

Les filtres interférentiels ont comme avantages majeurs leur faible coût, leur petite taille et une grande transmission de l'intensité lumineuse. Celle-ci est plus élevée que celle du spectromètre à réseau. Les désavantages du filtre interférentiel Fabry-Perot à simple cavité sont que la transmission de la bande passante spectrale est large ( $\sim 50$  nm), que plusieurs ordres sont transmis simultanément et qu'il ne peut être fabriqué pour des faibles longueurs d'onde ( $< 200$  nm).

Pour contrer le problème de la bande passante, il suffit d'utiliser un filtre à plusieurs couches ou cavités. Ceci permet d'obtenir une bande passante étroite, inférieure à 1 nm avec une transmittance supérieure à 50 %. Afin d'éliminer le problème des ordres spectraux et de permettre la sélection d'une longueur d'onde spectrale, un filtre absorbant constitué d'un film de couleur peut être utilisé, à une extrémité du Fabry-Perot

Le filtre interférentiel est un détecteur monocanal. Toutefois, la longueur d'onde de la bande passante centrale varie en fonction de l'angle d'incidence. Par conséquent, pour effectuer les corrections pour les interférences spectrales et pour le fond spectral,



le balayage de petites régions peut être réalisé en faisant osciller le filtre [114] ou en faisant passer la lumière selon deux angles différents par rapport au filtre interférentiel [8] afin d'obtenir deux longueurs d'onde voisines. Ce système permet la détection simultanée de deux longueurs d'onde permettant de corriger la raie analytique du fond spectral et des interférences spectrales sans que la lenteur optique du montage le limite.

### I.3.2.2.1 Principes de base des filtres interférentiels

Le filtre interférentiel Fabry-Perot est constitué d'un diélectrique mince et transparent entre deux films métalliques semi-transparentes. Un diélectrique est un matériel de faible indice de réfraction comme le quartz,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ThF}_4$  ou le saphir. Afin de faciliter la fabrication de ce filtre interférentiel et de le protéger, les couches sont déposées sur un verre transparent et recouvert d'un deuxième verre souvent coloré pour agir de filtre de blocage (sélection d'ordre).

La figure 3 représente une interférence d'onde constructive obtenue avec un filtre Fabry-Perot. Les ondes seront en interférence constructive aux points f et e si la longueur du chemin optique est un multiple entier de la longueur d'onde. Dans cet exemple, le deuxième rayon parcourt, à l'intérieur du diélectrique, deux fois le chemin du premier rayon et la condition pour obtenir une interférence constructive est:

$$2 \cdot ab \cdot \eta - bf = m \cdot \lambda \quad (1)$$

où  $\eta$  est le rapport des indices de réfraction de l'air et du diélectrique,  $m$  est l'ordre spectral et  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière.

Puisque  $\cos \theta' = d/ab$ ,  $\tan \theta' = 1/2 (be/d)$ ,  $\sin \theta = bf/be$  et que  $\sin \theta' = \sin \theta / \eta$ , la condition d'interférence constructive peut s'écrire sous la forme:

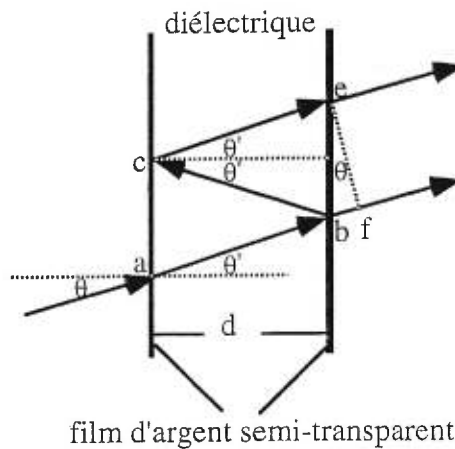
$$2 \cdot d \cdot \eta / \cos \theta' - 2 \cdot d \cdot \eta \cdot \sin \theta' \cdot \tan \theta' = 2 \cdot d \cdot \eta \cdot \cos \theta' = m \cdot \lambda \quad (2)$$

où  $d$  est l'épaisseur du diélectrique.

De plus,  $\cos \theta' = (1 - (\sin \theta / \eta)^2)^{1/2}$ , donc la condition pour une interférence constructive en terme d'angle d'incidence est :

$$2 \cdot d \cdot (\eta^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} = m \cdot \lambda \quad (m = 0, 1, 2 \dots) \quad (3)$$

où  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau lumineux par rapport à la normale au filtre.



**Figure 3.** Filtre interférentiel Fabry-Perot et les interactions

Afin d'obtenir une condition d'interférence constructive à une autre longueur d'onde,  $d$  et  $\eta$  étant donnés dans un filtre Fabry-Perot, l'angle d'incidence du rayon peut être changé. Notons cependant que la largeur de la bande passante augmente et que la transmission diminue. Si le faisceau incident passe par la normale ( $\theta = 0^\circ$ ) l'équation 3 devient:

$$\lambda_{max} = 2 \cdot d \cdot \eta / m \quad (4)$$

Donc la condition pour obtenir une interférence constructive pour la longueur d'onde émergente par rapport à la normale est:

$$\lambda(\theta) = \lambda(max) \cdot (1 - \sin^2 \theta / \eta^2)^{1/2} \quad (5)$$

où  $\lambda(\theta)$  est la longueur d'onde émergente et  $\lambda(max)$  est la longueur d'onde lorsque l'angle d'incidence est  $0^\circ$  par rapport à la normale au filtre.

### I.3.3 Détecteurs

Les facteurs gouvernants le choix du détecteur photométrique sont [115]; le domaine de longueur d'onde de la radiation à détecter, l'intensité de la radiation, le temps de réponse, les conditions environnementales sous lesquelles le détecteur doit être utilisé et son coût.

Comme il sera établi subséquemment (section I.4), la raie du chlore la plus propice pour le système de détection par émission atomique se trouve dans le domaine du proche infrarouge à 837,59 nm. Les détecteurs les plus utilisés dans ce domaine spectral sont; le photomultiplicateur (PMT) avec une photocathode Ag-O-Cs, la photodiode de silicium et le détecteur à photoconduction PbS [8].

Le photomultiplicateur ( $R(\lambda) = 10 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ ) possède une réponse plus grande que celle de la photodiode ( $R(\lambda) = 0,05 \text{--} 0,5 \text{ A} \cdot \text{W}^{-1}$ ) à cause du gain interne du PTM. Cependant, le domaine de linéarité de la photodiode est plus grand que celui du tube de photomultiplicateur [79].

Les temps de réponse des détecteurs mentionnés sont très rapides. Le photomultiplicateur et la photodiode ont des temps de réponse inférieurs à la microseconde et la plage de photodiode de l'ordre du milliseconde. Tous ces détecteurs sont suffisamment rapide pour être utilisés en chromatographie gazeuse (temps de réponse  $\sim 1 \text{ s}$ ).

Les conditions particulières recherchées pour notre système de détection sont un système compact et peu dispendieux et la photodiode répond le mieux à ces exigences.

#### I.4 DOMAINE SPECTRAL

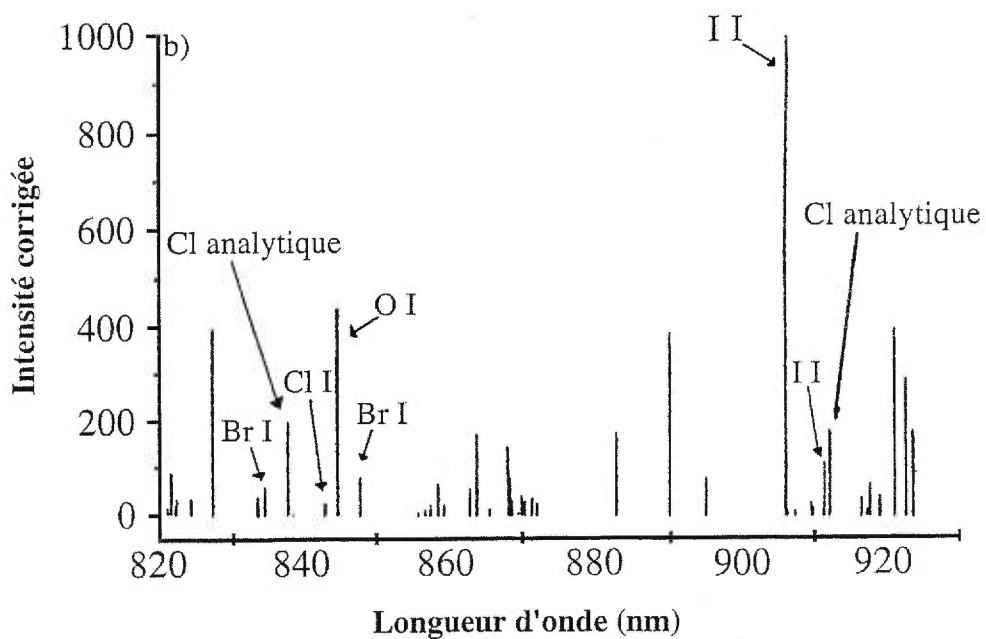
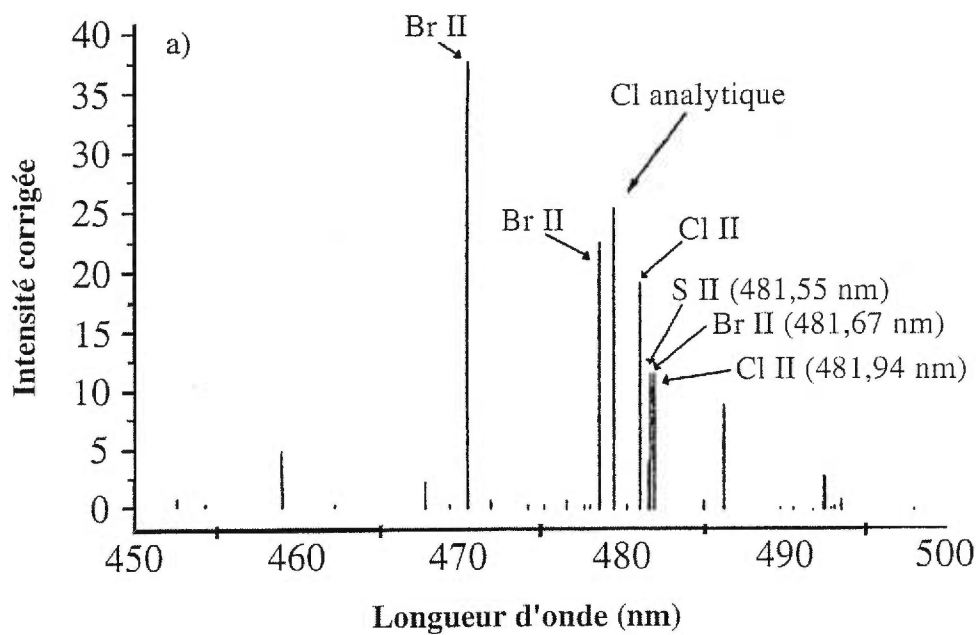
Le choix de la longueur d'onde à utiliser pour la détection de l'analyte se fait selon divers critères [79]. D'abord, il est important de considérer l'intensité des raies spectrales d'analyse. La raie la plus intense doit être utilisée afin d'améliorer la sensibilité et la limite de détection. Le deuxième point important concerne les possibilités des interférences spectrales sur la raie d'analyse. Ces interférences influencent la sélectivité interéléments et l'exactitude. Idéalement, la raie d'analyse devrait être exempte d'interférences spectrales. Enfin le dernier critère concerne le signal du fond spectral, ce dernier doit être minimal et ne pas fluctuer afin d'améliorer la limite de détection.

Des études antérieures effectuées avec divers MIP [5, 110, 116, 117] ont permis de dresser des tables des raies d'émission des non-métaux dans des plasmas d'hélium. À partir de ces tables, les raies les plus intenses du chlore ont pu être identifiées et les interférences potentielles près de ces raies ont aussi pu être identifiées. Les figures 4 a et b présentent des spectres simulés pour les raies les plus intenses du chlore à 479,5, 837,59 et 912,1 nm. Les raies spectrales du domaine UV-visible sont des raies ioniques ayant de grandes énergies d'excitation alors que les raies du proche infrarouge sont des raies atomiques de plus faibles énergies d'excitation [116], ce qui donne des raies de plus fortes intensités dans le proche infrarouge. Ce domaine répond donc au critère d'intensité maximale.

Les figures 5 a-c peuvent servir à évaluer les risques d'interférence d'autres éléments sur les raies de chlore. Il y a deux raies intenses du chlore dans le domaine du proche infrarouge, à 837,59 et à 912,1 nm pouvant servir à l'analyse du chlore. La raie à 912,1 nm subit une interférence spectrale provenant d'une raie intense d'iode (911,39 nm) et la raie spectrale du chlore à 837,59 nm subit des interférences spectrales du brome (Br) à 833,47 et à 834,37 nm. Dans la région de l'UV-visible, les raies intenses de brome sont présentes près de la raie du chlore (479,5 nm). Les domaines spectrales dans l'infrarouge comme dans l'UV-visible possèdent donc des interférences spectrales. Cependant les raies interférentes sur la raie du chlore dans l'UV-visible à 479,5nm et la raie du chlore dans la région du proche infrarouge à 912,1 nm sont plus proches et plus intenses que celles interférents sur la raie à 837,59 nm. Cette dernière raie obtiendra donc une meilleure sélectivité interélément et une meilleure exactitude.

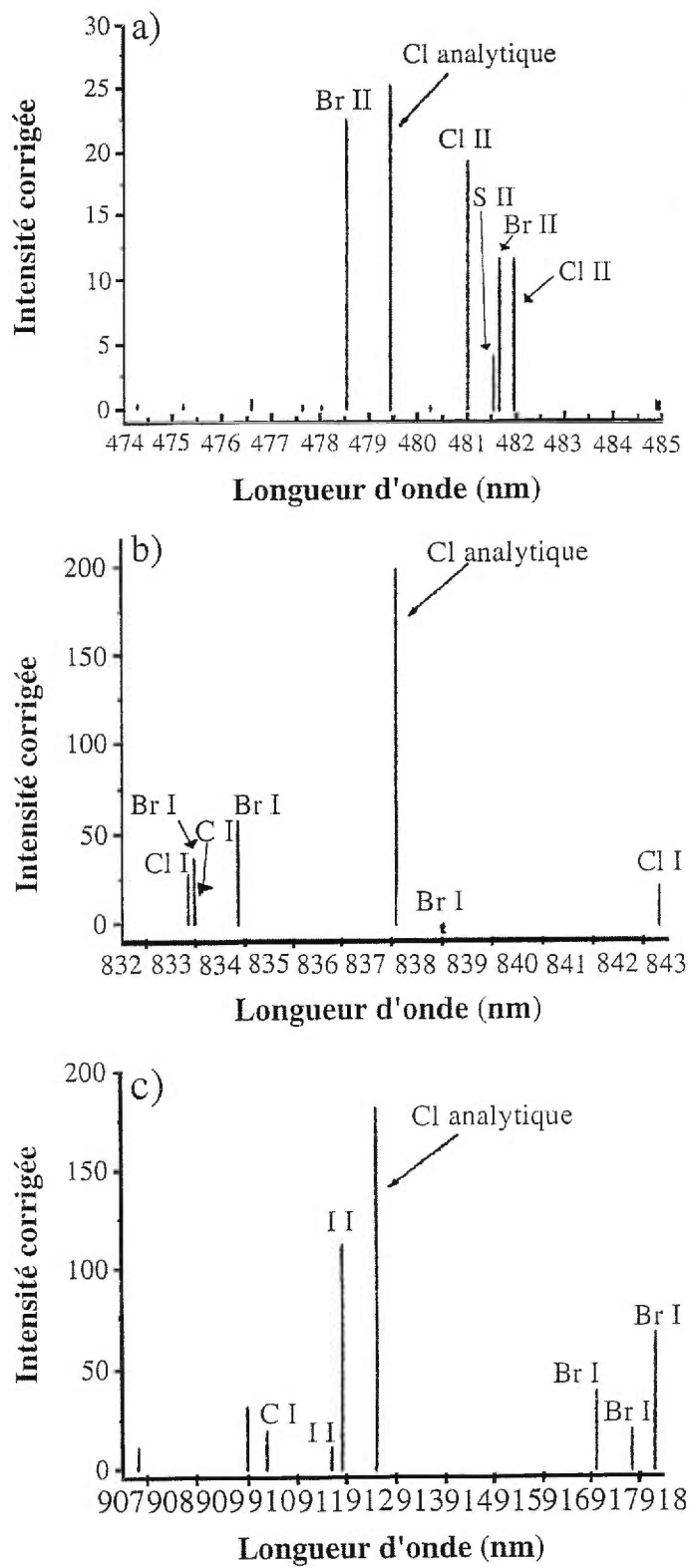
Le domaine du proche infrarouge répond également au critère d'un fond spectral minimal. Le signal du fond spectral est beaucoup moins intense dans le proche infrarouge que dans l'UV-visible. Un des facteurs qui augmente le signal de fond spectral dans l'UV-visible est la présence de bandes moléculaires, ces bandes sont généralement absentes ou très peu intenses dans le proche infrarouge [116].

Le proche infrarouge et plus précisément la raie à 837,59 nm est favorable pour l'analyse du chlore par émission atomique selon les critères élaborés précédemment. De plus, plusieurs auteurs [5, 6, 8, 118-122] ont aussi préféré cette région pour l'analyse du



**Figure 4.** Régions spectrales tirées de la référence [8]

a) Raies spectrales dans l'UV-visible; b) Raies spectrales dans le proche-infrarouge



**Figure 5.** Agrandissement des régions spectrales proche de Cl I tiré de la référence [8].  
 a) à 479,5 nm, b) à 837,59 nm, c) à 912,1 nm

chlore et plus précisément la longueur d'onde de 837,59 nm suite aux études effectuées par Freeman et Hieftje [116] qui ont démontré que le rapport signal-sur-bruit est meilleur dans le proche infrarouge que dans le UV-visible.

## I.5 CRITÈRES DE PERFORMANCE ANALYTIQUE

Les critères de performance analytique d'un système de détection sélectif pour chromatographie sont: la sensibilité, la limite de détection, le domaine de linéarité, la précision, l'exactitude et la sélectivité.

Plusieurs des critères de performance analytique mentionnées précédemment sont dictés par le rapport signal-sur-bruit (S/B) ou le rapport signal-sur-bruit du signal de fond (S/Bf). Le rapport S/B est l'intensité nette du signal (I) divisée par l'intensité du bruit sur ce signal (B). En ce qui concerne le rapport S/Bf, le bruit sur le signal de fond (Bf) est évalué dans une région spectrale ou un intervalle de temps dépourvu de tout signal autre que le signal de fond. Une définition plus approfondie de ces termes est présentée à la section I.6.

### I.5.1 Sensibilité

La sensibilité représente la variation de l'intensité d'un signal par unité de concentration.

### I.5.2 Limite de détection

La limite de détection représente la plus petite concentration ou quantité d'analyte pouvant être détectée avec certitude à un niveau de confiance donné selon une méthode analytique [123]. La définition préconisée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) pour les mesures spectrochimiques est celle de la limite de détection absolue [124].

$$LDA = k \cdot s \cdot Q / I \quad (6)$$

où  $Q$  est la masse de l'analyte injectée dans le chromatographe,  $I$  est l'intensité nette du pic chromatographique,  $s$  est l'écart type absolu associé au signal de fond et  $k$  est le facteur déterminant le niveau de confiance. La valeur de  $k$  recommandée est trois

puisqu'elle correspond un niveau de confiance de 95% et plus [125]. Cette définition peut être utilisée en chromatographie.

La définition de la limite de détection absolue ne tient pas compte de la largeur du pic chromatographique. Cependant la limite de détection par unité de temps (LDT) tient compte de l'élargissement des pics causé par l'éluion des composés à des temps de rétention différents.

$$LDT = \frac{LDA}{l_{1/2}} = \frac{k \cdot s \cdot Q}{I \cdot l_{1/2}} \quad (7)$$

où  $l_{1/2}$  est la largeur du pic à la mi-hauteur.

### I.5.3 Domaine de linéarité

Le domaine de linéarité (DL) représente un domaine sur lequel le signal analytique varie de façon linéaire en fonction de la concentration. Il est défini par la relation suivante:

$$DL = \log_{10} Q_m / LDA \quad (8)$$

$Q_m$  est la masse maximale injectée pour laquelle la relation entre l'intensité du signal et la masse injectée demeure linéaire. La relation n'est plus linéaire lorsque pour une concentration de l'analyte, le signal analytique dévie (e.g. 5% [79]) de la portion linéaire de la courbe. Le  $LDA$  est la limite inférieure du domaine de linéarité est aussi la limite de détection de l'analyte pour la procédure analytique utilisée.

### I.5.4 Précision

La précision d'une analyse représente une évaluation de la dispersion des résultats d'analyse due aux erreurs aléatoires.

### I.5.5 Exactitude

L'exactitude d'une mesure représente la différence entre la valeur observée expérimentalement et la vraie valeur.

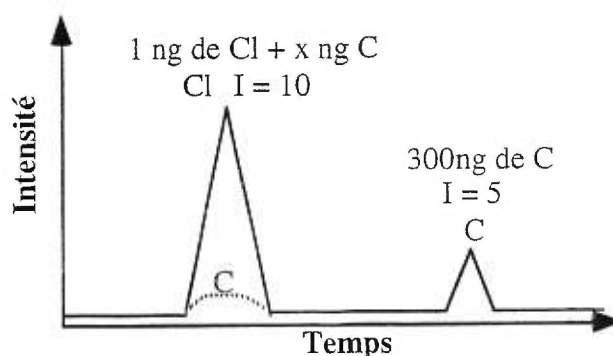


### I.5.6 Sélectivité

La sélectivité est une mesure de la sensibilité du détecteur à l'analyte cible par rapport à celle d'un interférent. Un détecteur sélectif ne devrait répondre qu'à l'élément ou au groupe fonctionnel pour lequel il est conçu. Toutefois, ces détecteurs présentent habituellement une réponse, quoique très faible, à d'autres éléments ou groupes fonctionnels. Le rapport des sensibilités du détecteur pour l'élément cible et pour l'autre (ou les autres) éléments définit la sélectivité.

Dans le cas d'un détecteur à émission atomique utilisé en chromatographie gazeuse, l'interférént le plus probable est le carbone et la sélectivité du détecteur est généralement exprimée par rapport à cet élément. Par contre, la sélectivité par rapport à d'autres éléments susceptible de causer des interférences peut faire partie des critères de performance.

La figure 6 illustre un chromatogramme hypothétique de deux composés obtenu avec un système de détection sélectif au chlore. Chaque pic représente un composé différent. Le premier contient du chlore et du carbone (représenté en trait pointillé afin d'illustrer son apport en intensité au signal) et le second ne contient pas de chlore. Le détecteur étant sélectif au chlore, il est donc plus sensible à ce dernier qu'au carbone. De plus, une correction s'effectue pour tenter de retirer tout apport en intensité du carbone sur les produits contenant du chlore. Ainsi l'apport en intensité du carbone au premier pic peut être négligé par rapport à l'intensité provenant du chlore.



$$\text{Sélectivité molaire} = \frac{300 \text{ ng} \times 10 \times 35,5 \text{ g/mole}}{1 \text{ ng} \times 5 \times 12 \text{ g/mole}}$$

**Figure 6.** Représentation de la sélectivité inter-élément Cl/C

## I.6 SIGNAUX ET BRUITS

La majorité des critères de performance analytique sont dictées par les divers rapports signal-sur-bruit. Ainsi pour améliorer les performances analytiques, il importe d'augmenter l'intensité du signal par unité d'analyte et/ou réduire le bruit sur le signal. Il est important de noter qu'une augmentation du signal qui s'accompagnerait d'une augmentation proportionnelle ou supérieure au bruit n'améliore en rien les performances analytiques. Bien que le bruit puisse être réduit, il ne peut jamais être complètement éliminé. Cependant l'amélioration des performances analytiques requière préalablement la compréhension des différents signaux ainsi que des bruits qui y sont associés.

### I.6.1 Définitions des signaux et des bruits

#### 1.6.1.1. Signaux

Il existe plusieurs types de signaux. La figure 7 représente un signal enregistré en continu et permet de les identifier. Sur cette figure, le signal d'obscurité ( $E_o$ ), le signal de fond ( $E_f$ ), le signal net de l'analyte ( $E_n$ ) et le signal de l'analyte total ( $E_t$ ) peuvent être identifiés.

Le signal d'obscurité est le signal présent lorsque aucune lumière ne se rend au détecteur. Le signal de fond est mesuré alors que le détecteur observe la source mais en absence de l'analyte. Le signal de fond net ( $E_{nf}$ ) est la différence entre le signal de fond et le signal d'obscurité. Le signal total comprend la somme du signal d'obscurité, le signal de fond net et celui de l'analyte. Pour obtenir seulement la contribution de l'analyte (signal net), il suffit de soustraire le signal de fond du signal total.

Un chromatogramme n'est pas un signal continu mais un signal transitoire. La figure 8 illustre ce type de signal. On y retrouve tout les signaux identifié à l'aide du signal en continu (figure 7). Cependant, sur cette figure, le signal d'obscurité ( $E_o$ ) n'est pas observable mais il est présent dans le signal de fond.

Signal d'obscurité  
aucune lumière se  
rend au détecteur

Signal de fond  
plasma sans analyte

Signal total  
plasma avec analyte

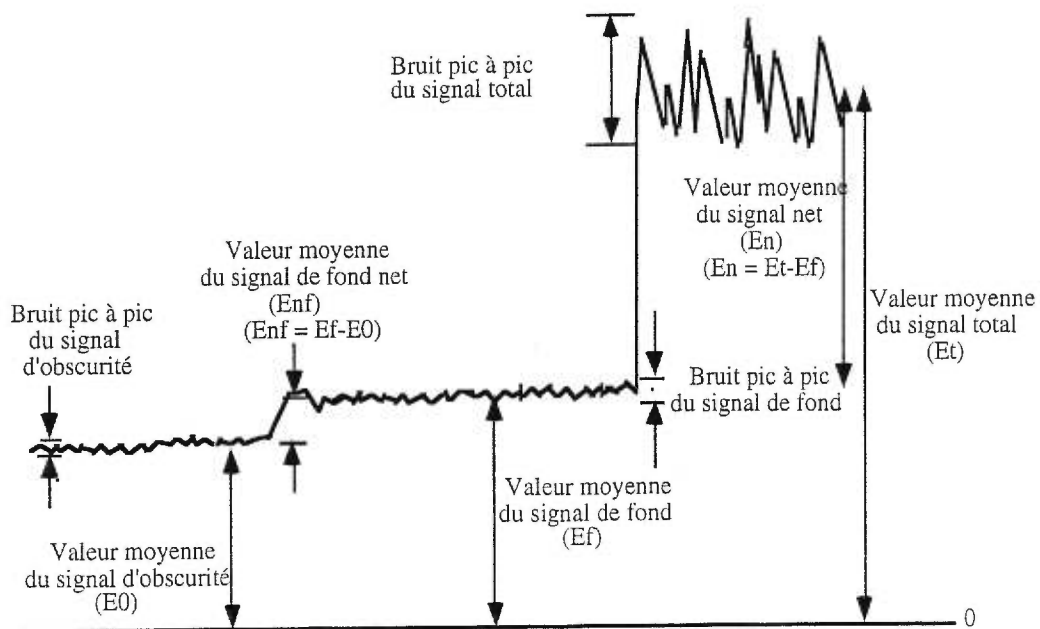


Figure 7. Schéma d'un signal traité en continu.

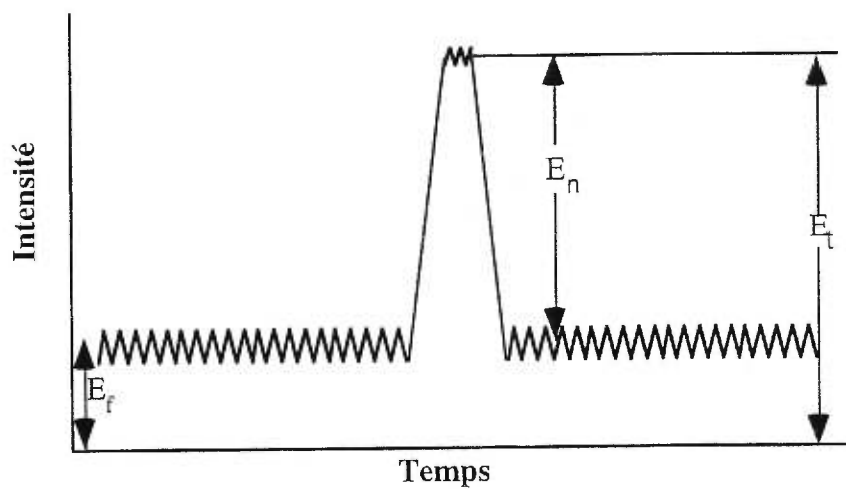


Figure 8. Schéma d'un signal transitoire.

### I.6.1.2 Bruits

Le bruit est une variation non désirée du signal qui gêne la mesure de celui-ci. Tout signal est entaché de bruit, au minimum il y aura du bruit dit fondamental ou quantique. Ainsi pour chaque signal mentionné précédemment, un bruit lui est associé. À la figure 7, un signal en continue permet d'identifier les différents termes pour les signaux et les bruits.

Le bruit se quantifie par l'écart-type sur le signal moyen (RMS (root mean square)):

$$\text{RMS} = \frac{(\sum (e_i - \bar{e})^2)^{1/2}}{(n-1)} \quad (9)$$

En absence d'un système de traitement numérique du signal, le bruit peut s'estimer à partir de la variation pic-à-pic du signal:

$$\text{bruit RMS} = \frac{\text{bruit pic à pic}}{5} \quad (10)$$

La valeur du dénominateur dans cette équation provient du fait que pour une distribution normale (Gaussienne), 99,7% des déviations à partir de la moyenne se trouvent à l'intérieur de  $\pm 2,5$  sigma.

#### I.6.1.2.1 Sources et caractéristiques du bruit

Le bruit global mesuré sur un signal quelconque (obscurité, fond, analytique etc.) est généralement constitué de plusieurs bruits ayant diverses origines et caractéristiques. Il est important de connaître leurs caractéristiques et les techniques d'analyse du bruit global afin de trouver des méthodes efficaces pour la réduction du bruit.

Le bruit peut se caractériser selon qu'il est corrélé ou non à un événement. Le *bruit aléatoire* possède des variations d'amplitude et de phase non corrélées à un

événement alors que le bruit *non-aléatoire* relève d'une corrélation d'un événement quelconque. Le bruit peut être d'origine *fondamental* qui vient de la nature particulière de la lumière et de la matière. Ce bruit est omniprésent et constitue la limite théorique inférieure du bruit. Le *bruit non-fondamental* pour sa part provient des imperfections de l'instrumentation (sources, détecteurs, électroniques, environnement). En théorie, il peut être éliminé mais en pratique cela se montre souvent difficile.

Le bruit peut aussi se caractériser par la distribution de son amplitude en fonction de la fréquence. Le *bruit blanc* possède une amplitude constante en fonction de la fréquence. Le bruit fondamental est un bruit blanc. Le *bruit rose* ou  $1/f$  a une amplitude plus élevée à basse fréquence et diminue selon  $1/f^n$ . Le *bruit d'interférence* apparaît à une fréquence quelconque. Il est non-fondamental et périodique. Un exemple typique et souvent observé est lié au couplage parasite de divers signaux dont le plus commun est le bruit de 60 Hz et ses harmoniques provenant des lignes de tension. Le *bruit d'impulsion* est de type interférence et aléatoire. La corrélation peut venir d'un événement tel le démarrage d'un moteur, si ce dernier ne démarre pas à une fréquence fixe, ou la mise en secteur d'un appareil.

Pour obtenir le spectre (amplitude versus fréquence) du bruit global sur un signal, il s'agit de faire l'acquisition numérique du signal sur une période de temps et puis de procéder à la transformée de Fourier (TF) de ce signal temporel. L'acquisition doit se faire à une fréquence dictée par le critère Nyquist qui veut que la fréquence d'acquisition soit au moins deux fois supérieure à la fréquence maximale à observer. La figure 9 illustre, de façon schématique le résultat d'une telle opération. Ainsi, le bruit global peut-être séparé en différentes composantes selon leurs fréquences et celles-ci peuvent aider à en identifier les origines.

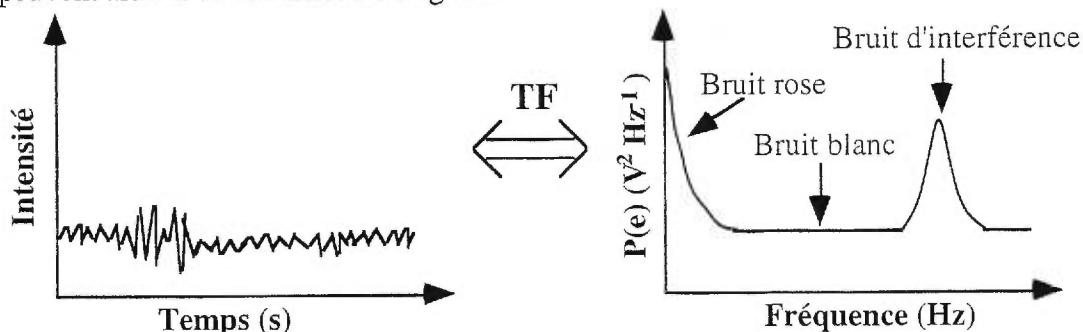


Figure 9. Schéma des bruits par rapport à la fréquence.

Le bruit est aussi caractérisé selon sa proportionnalité au signal. Les bruits peuvent être *additifs*, dans quel cas leur amplitude est indépendante du signal, ou *multiplicatifs* dans quel cas l'amplitude du bruit est liée, d'une façon quelconque, à l'intensité du signal. Le *bruit du détecteur*, le bruit de l'électronique et d'amplification sont des exemples les plus communs d'un *bruit additif*. Le *bruit shot* est un bruit qui est proportionnel à la racine carré de l'intensité du signal. Le bruit fondamental est un *bruit shot*. Le bruit dont l'amplitude est directement proportionnelle à l'intensité du signal se dit un *bruit de fluctuation (flicker)*. Afin de déterminer quel rapport existe entre le signal et son bruit, il s'agit de faire varier l'intensité du signal (souvent en variant la concentration d'analyte) et de mesurer le bruit dans ces différentes conditions.

Le bruit peut aussi être caractérisé par son origine. Le *bruit shot* représente l'ensemble des *bruits fondamentaux*, il fait référence aux *bruits quantiques* et de *Schottky*.

Le *bruit quantique* est dû à la nature particulière de la lumière (photons). Pour un nombre donné de photons détectés  $n$ , le bruit est donné par:

$$s_q = n^{1/2} \quad (11)$$

Le *bruit Schottky* est dû à la nature particulière du courant. Pour un courant continu ( $i_{cc}$ ) le bruit est donné par:

$$i_{\text{bruit}} = (2 \cdot q \cdot i_{cc} \cdot B)^{1/2} \quad (\text{A} \cdot \text{Hz}^{-1/2}) \quad (12)$$

$q$  : charge d'un électron

$B$  : bande passante équivalente du bruit

Le *bruit de quantification* est dû à la résolution finie du convertisseur A/D. Ce bruit est blanc.

$$s_q = 0,29 \cdot q \quad (13)$$

où  $q$  est le niveau de quantification

Le *bruit Johnson* provient des mouvements aléatoires des électrons dans les résistances et l'amplitude du bruit est donnée par:

$$s_J = (4 \cdot k \cdot t \cdot R \cdot B)^{1/2} \quad \text{V}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad (14)$$

où  $R$  est la résistance,  $k$  la constante de Boltzman,  $B$  la bande passante équivalente du bruit et  $t$  la température (K)

Le *bruit de multiplication* est dû à l'amplification interne de tubes photomultiplicateurs et de photodiodes avalanches. Il y a aussi le *bruit d'amplification* qui est dû à la chaîne d'amplification incluant les résistances, le bruit d'entrée des amplificateurs en courant et en voltage.

Et finalement le *bruit de source* est dû aux variations de la source, qui peuvent elles mêmes provenir de plusieurs origines (introduction d'échantillon, stabilité des débits de gaz, stabilité de l'instrumentation etc.)

## II. PARTIE INSTRUMENTALE

La détection sélective du chlore par émission atomique à plasma d'onde de surface et à filtre interférentiel en chromatographie gazeuse a été réalisée par Benoît Milette [8]. Le même montage a été utilisé dans ce mémoire afin de poursuivre la mise au point de ce détecteur. Ce montage comprend un chromatographe à phase gazeuse qui permet de séparer les produits d'une solution. Une partie de l'éluant se dirige vers un détecteur FID et une autre partie se dirige vers le plasma. Le chromatogramme obtenu par le détecteur FID permet de corriger pour les erreurs dues à l'injection. Les produits dirigés vers le plasma s'atomisent et s'excitent dans cette source. Une partie des photons émis passe dans le système de détection constitué d'un système de transfert optique, d'un filtre interférentiel et de détecteurs. Les deux premières composantes permettent de sélectionner les longueurs d'onde. L'émission à ces longueurs d'onde est transformée, amplifiée, filtrée et par la suite enregistrée par le système d'acquisition.

### II.1. INSTRUMENTATION

Le système complet d'analyse des organochlorés est constitué de plusieurs composantes principales. Celles-ci incluent: le chromatographe en phase gazeuse, l'interface chromatographe-plasma, le dispositif de production du plasma, le système de détection spectrale, l'électronique et le système d'acquisition et de traitement de données. La figure 10 illustre de façon schématique le système complet. Chaque élément du système sera décrit dans l'ordre dans lequel il intervient dans le système.

#### II.1.1. Introduction des échantillons

##### II.1.1.1 Injection à l'aide d'une seringue

L'introduction des échantillons dans le système se fait généralement par injection directe de la solution dans le port d'injection du chromatographe gazeux à l'aide d'une seringue de 1  $\mu\text{l}$  (SGE, Austin, Texas, USA). L'injection du chloro-2-phénol dans l'huile s'effectue avec une seringue de 10  $\mu\text{l}$  (Hamilton Co., Reno, Nevada, USA).

Un micro-interrupteur placé sur le piston de la seringue permet, lors de l'injection de la solution, le déclenchement simultané de l'acquisition des données par



l'ordinateur. Ainsi, les décalages de temps de rétention causés par le déclenchement manuel peuvent être évités.

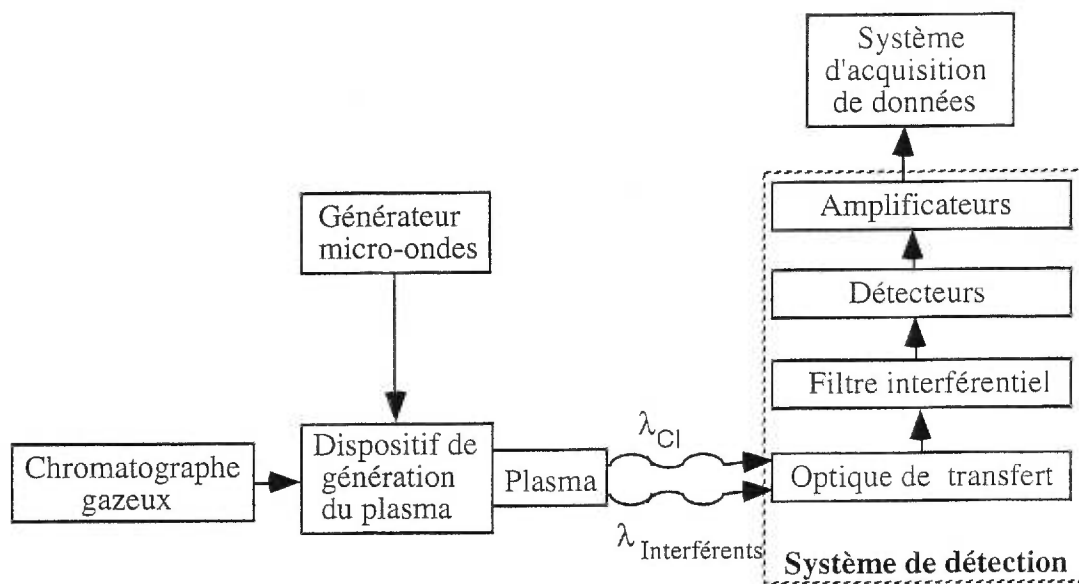
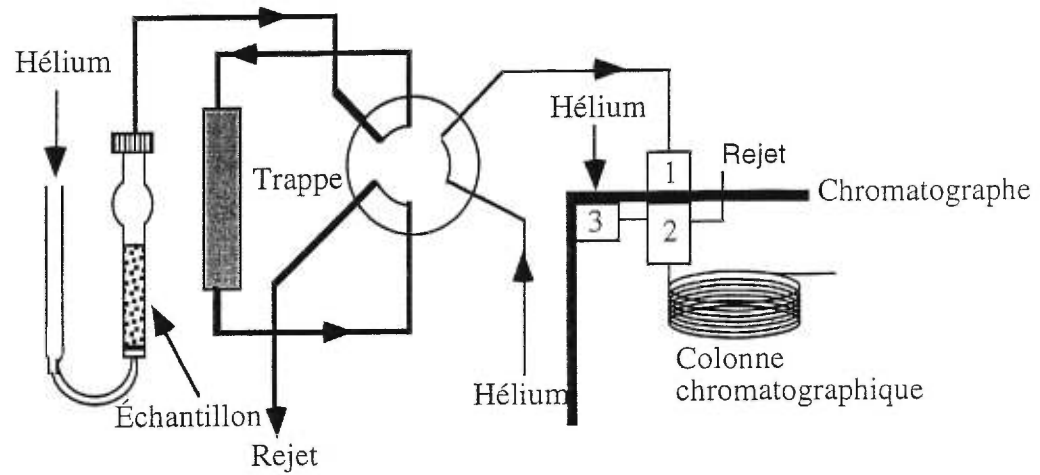


Figure 10. Schéma bloc du montage

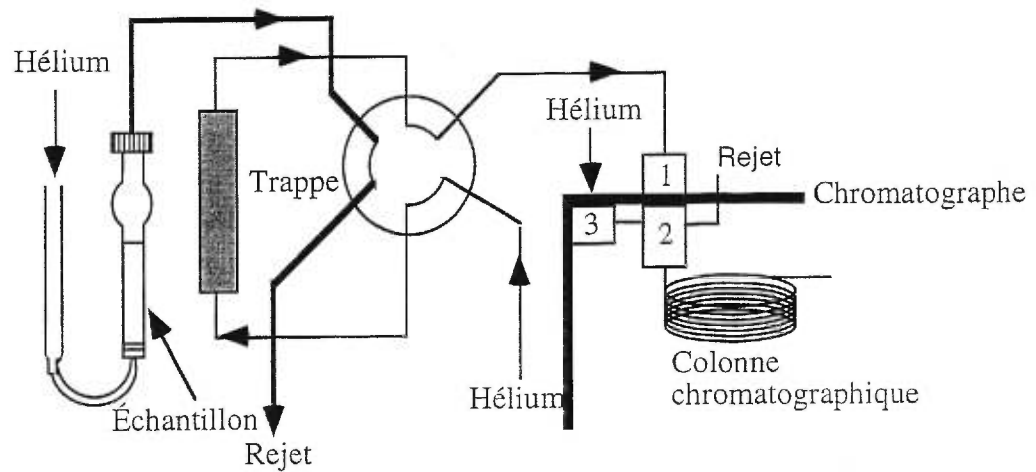
#### II.1.1.2 Injection à l'aide du système de purge et trappage

L'analyse du chloroforme dans l'eau s'effectue avec un système "purge et trappage" (modèle LSC-2000, Tekmar Co., Cincinnati, Ohio, USA). La figure 11 représente le schéma de ce système. Il comprend une cellule de purge, une trappe contenant un absorbant du "Tenax" et une valve multivoie permettant d'acheminer les gaz selon le mode d'opération. En mode "concentration" (figure 11 a) l'analyte est purgé de l'échantillon et piégé par la trappe. En mode "désorption" (figure 11 b), le piège est chauffé désorbant ainsi les analytes dans le gaz porteur qui est acheminé au chromatographe.

Une colonne capillaire de silice désactivée de 0,250 millimètre (J&W Scientific Inc., Folsom, Californie, USA) relie le système de "purge et trappage" au port d'injection



(a)



(b)

**Figure 11.** Schéma du système d'injection pour l'analyse de l'eau (a) Purge et trappage et (b) Désorption

1. Injecteur, 2. Diviseur de flux d'entrée, 3. Régulateur de pression

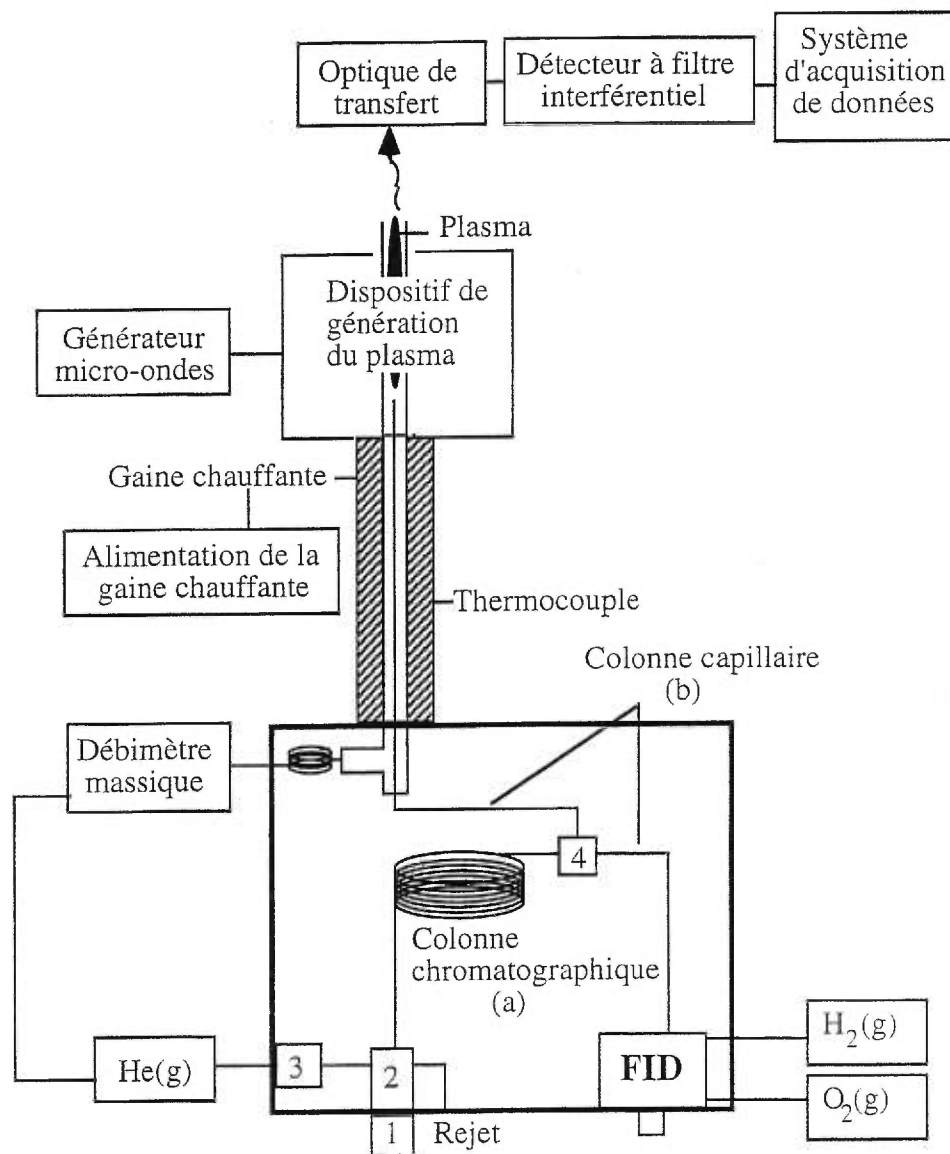
du chromatographe. Cette colonne capillaire est entourée d'une gaine chauffante à 185°C afin d'éviter la condensation entre les deux montages.

### II.1.2 Système chromatographique

Le chromatographe en phase gazeuse est un Perkin-Elmer, modèle Sigma 3B (Perkin-Elmer Corporation, Nowalk, Connecticut, USA). La figure 12 illustre le chromatographe et les raccords effectués dans celui-ci. La colonne (figure 12 (a)) employée est de 30 mètres de longueur et de 0,53 millimètres de diamètre interne. Le film de la phase stationnaire, constituée de 5% de phényl et 95% de méthylsilicone, est de 1,5 micromètre d'épaisseur (DB-5, J&W Scientific Inc., Folsom, Californie, USA). Cette colonne est du type WCOT (Wall Coated open tubular), "Megabore" et peu polaire.

Le système chromatographique comprend deux diviseurs de flux. Le premier, le diviseur de flux d'entrée (figure 12 (2)) réalise une séparation du flux de 1:16 vers la colonne et l'excédent est dirigé vers le rejet. Ceci permet d'éviter la surcharge de la colonne. Le deuxième diviseur de flux, situé à la sortie de la colonne chromatographique (figure 12 (4)), effectue une séparation du flux de 1:1. Une partie du flux est acheminée vers un détecteur FID alors que l'autre partie est acheminée vers le détecteur à plasma. L'utilisation de ces détecteurs en parallèle permet: 1) de normaliser le signal du détecteur à plasma pour le volume d'injection en utilisant le signal du FID et 2) de comparer les performances des deux détecteurs. La division du flux s'effectue à l'aide d'une ferrule de division et de deux sections de mêmes longueurs de colonne de silice désactivée (45 cm), chacune reliée au détecteur respectif. Les colonnes capillaires (figure 12 (b)) utilisées pour accomplir la division du flux sont des colonnes de silice désactivée de 0,250 millimètre (J&W Scientific Inc., Folsom, Californie, USA).

Le gaz vecteur et plasmagène sont de l'hélium ultra-pur à 99,999% (Praxair Canada Inc., Mississauga, Ontario, Canada) provenant de la même bonbonne. La pression d'arrivée du gaz d'hélium est de  $2,07 \times 10^5$  Pa. En tête d'entrée du chromatographe gazeux, la pression est fixée à  $0,69 \times 10^5$  Pa par un régulateur de pression incorporé au chromatographe. Le débit mesuré à l'entrée est de 163 ml/min. À la sortie de la colonne chromatographique, le débit mesuré est de 10 ml/min. Les débits



**Figure 12.** Schéma du chromatographe et de l'interface

1. Injecteur, 2. Diviseur de flux d'entrée, 3. Régulateur de pression,
4. Diviseur du flux

mesurés à la sortie des colonnes désactivées se rendant au FID et au plasma sont de 5 ml/min.

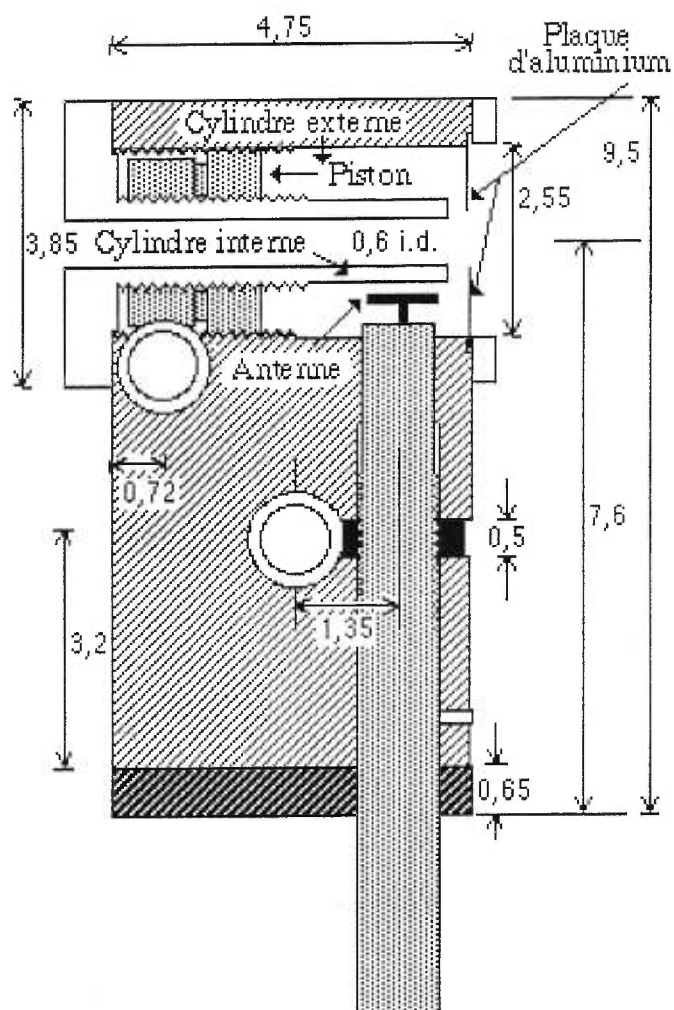
### II.1.3 Interface chromatographe-plasma

L'interface entre le chromatographe gazeux et le surfatron est un tube d'acier inoxydable semi-flexible de 36 cm de longueur, 3,2 mm de diamètre externe et 1,82 mm de diamètre interne. Le capillaire de silice désactivé, à travers lequel les produits se rendent au plasma, passe à l'intérieur de ce tube (figure 12 (b)). Un ruban chauffant (modèle F6SO51-080, Oméga precision Corp., Cedar Grove, New Jersey, USA) enroulé autour du tube d'acier chauffe l'interface à 196 °C ce qui permet de diminuer le risque que les composés se condensent dans le tube. Un rhéostat Variac (Staco Energy Product Co., Dayton, Ohio, USA) permet de varier la température et un thermocouple mesure cette dernière.

Le débit du gaz vecteur étant insuffisant pour entretenir le plasma, un gaz plasmagène d'appoint est utilisé. Le gaz plasmagène provient de la même bonbonne que le gaz vecteur. Un débitmètre massique (modèle FC-260, Tylan, Bedford, Massachusetts, USA) contrôle le débit du gaz plasmagène. Ce gaz est acheminé dans un tube d'acier inoxydable (75 cm de longueur, 3,2 mm de diamètre externe et 1,82 mm de diamètre interne) enroulé en spirale à l'intérieur du four du chromatographe. Ceci permet de préchauffer le gaz et ainsi d'éviter la condensation des produits dans l'interface. Un raccord en T assure le lien entre la spirale et le tube de l'interface et à l'aide d'une ferrule appropriée, la colonne de silice désactivée est acheminée dans le tube d'interface jusqu'au plasma (10 mm du plasma).

### II.1.4 Production du plasma micro-ondes

Le système d'excitation utilisé pour produire un plasma d'onde de surface est le surfatron (section I.3.1.1) [3-8]. Le surfatron à la figure 13 possède une structure d'aluminium. Il est constitué d'un cylindre externe et d'un cylindre interne, d'un coupleur ou antenne, d'un piston et d'un système de refroidissement. Ce dernier sera discuté à la section II.1.5.



**Figure 13.** Surfatron (échelle en centimètre)

Le cylindre externe est terminé à une extrémité par un court-circuit et est fermé à l'autre extrémité, face au système de détection, par une plaque d'aluminium perforée au centre. Un espacement entre cette plaque et le cylindre interne, intercalé dans le cylindre externe, maximise à cet endroit le champ électrique où il excite l'onde de surface. La torche à plasma est insérée, dans le cylindre interne, axialement à travers la structure. L'antenne ou coupleur en cuivre pénétrant dans le surfatron permet d'introduire l'énergie dans la structure provenant d'un connecteur coaxial qui relie le générateur de puissance au surfatron et achemine l'énergie à la structure. Cette antenne peut être déplacée

radialement et sa position affecte le couplage entre le générateur et le plasma. Le surfatron possède aussi un piston permettant d'ajuster la longueur de la cavité interne qui affecte également l'impédance. Le déplacement de l'antenne et du piston externe permet d'accorder l'impédance du surfatron à celle du générateur. C'est-à-dire qu'ils permettent l'ajustement pour minimiser la puissance réfléchie ( $\approx 0$  W).

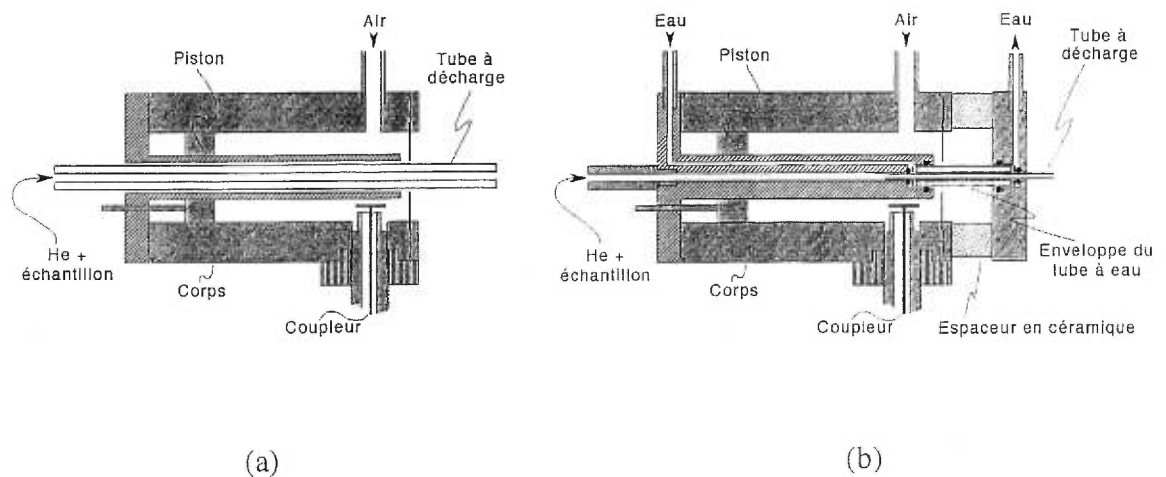
Le surfatron utilisé lors des expériences est conçu afin de permettre le refroidissement de la torche à plasma par l'eau. Le schéma de cette torche est présenté à la figure 15. Cette dernière est insérée à travers le cylindre interne.

Le générateur micro-onde utilisé est un Microtron 200, Mark III. Il produit jusqu'à 200 W de puissance à 2,45 GHz. Pour acheminer l'énergie micro-onde à la structure, un câble coaxial semi-rigide RG-393 (Time Microwave Systems, Wallingford, Connecticut, USA) relie le générateur au surfatron.

## II.1.5 Torche à plasma

Les torches généralement utilisées sont les tubes de quartz ouverts dont le diamètre externe se situe entre 6 à 8 mm et dont le diamètre interne varie entre 0,5 et 3 mm. Un tube de petit diamètre interne offre une meilleure sensibilité puisque le plasma le remplit forçant ainsi l'analyte à pénétrer à l'intérieur du plasma et non à le contourner. De plus, le débit peut être diminué ce qui augmente le temps de séjour et permet une meilleure excitation des composés. Cependant, un tube de petit diamètre souffre de dégradation et de fusion créant de l'instabilité à long terme [101, 126, 127]. L'érosion du tube modifie le diamètre effectif du plasma et modifie ces caractéristiques. De plus, un tube surchauffé augmente le continuum et son érosion produit des émissions de silicium et d'oxygène [57, 128]. Pour corriger ces problèmes diverses approches ont été utilisées: torche à débit tangentiel [126,127], torche à débit laminaire [126, 127, 129-132] et torche refroidie à l'eau [126, 133-135]. Nous avons utilisé des torches refroidies à l'air et surtout des torches refroidies à l'eau. La figure 14 (b) représente le schéma de la torche refroidie à l'eau. Cette structure est munie d'une plaque devant la torche qui pourrait limiter l'angle solide d'observation.

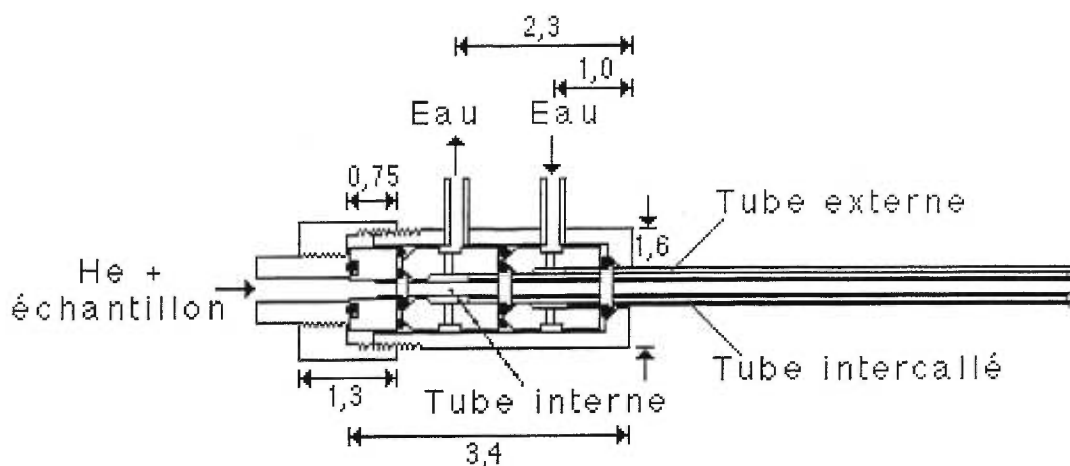
Dans cette étude, un système refroidi à l'eau imaginé par Robert Sing de notre laboratoire est utilisé, cependant l'entrée et la sortie d'eau se trouvent à l'arrière du surfatron donc il n'y a pas de plaque devant ce dernier (figure 15). La torche à plasma est composée d'un tube interne de 9,50 cm de longueur et de 2mm et 1,8 mm de diamètre externe et interne respectivement, d'un tube externe de 7,00 cm de longueur et de 5 et 3,9 mm de diamètre externe et interne respectivement et d'un tube intercalé de 8,00 cm de longueur et de 2,4 mm de diamètre externe et 3,8 mm de diamètre interne. Ces tubes sont de quartz (Frederick and Dinnock USA). Ce matériel est un excellent diélectrique qui isole le plasma de la structure d'excitation. De plus, il est thermiquement résistant et transparent aux ultraviolets de longueurs d'onde supérieures à 190 nm.



**Figure 14.** Schémas des systèmes de refroidissement [133]

(a) Surfatron refroidie à l'air et (b) Surfatron refroidie à l'eau





**Figure 15.** Torche à plasma refroidie à l'eau

#### II.1.6 Système de sélection des longueurs d'onde

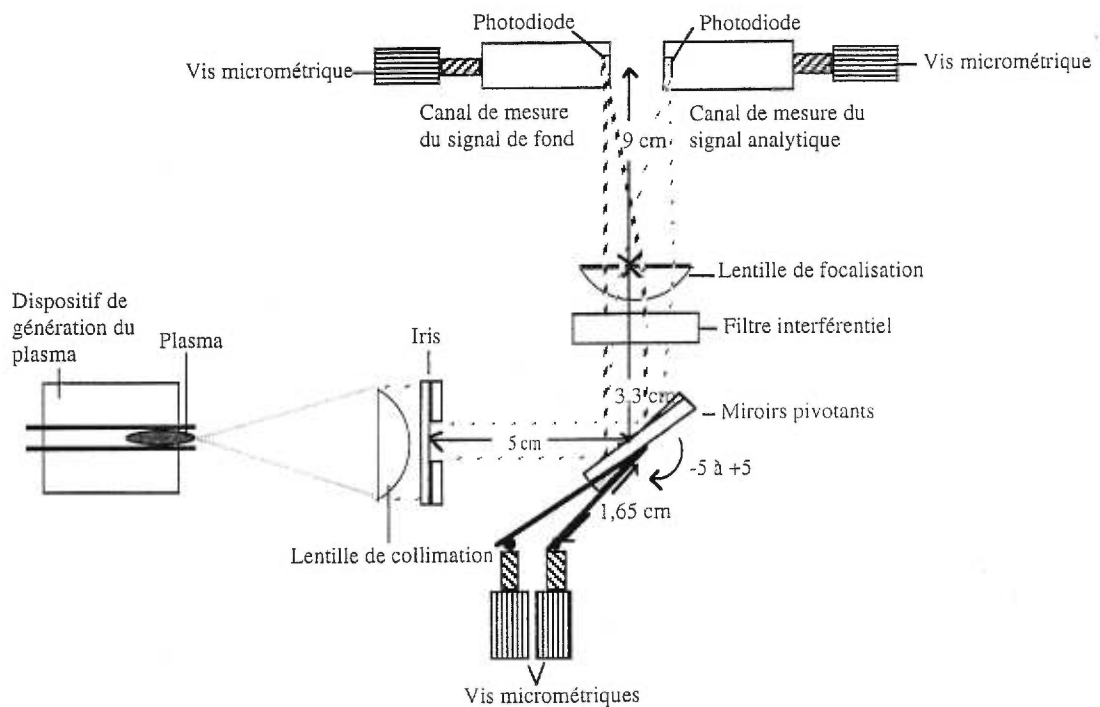
Le système de sélection de détection spectrale est illustré à la figure 16. Il se compose de deux lentilles plano-convexe, deux miroirs plans, le filtre interférentiel, d'un iris et de deux détecteurs. Ces éléments sont montés sur des supports appropriés et certains de ceux-ci sont munis de translations micrométriques afin d'effectuer l'alignement du système. L'ensemble du système est placé dans une enceinte métallique étanche à la lumière ambiante sauf pour une ouverture pratiquée dans la paroi pour laisser pénétrer la lumière devant du plasma. Le boîtier métallique assure aussi un blindage contre les interférences radiofréquences en provenance du plasma.

La lumière provenant du plasma est d'abord collimatée par la première lentille plano-convexe (focale de 7,7 cm). Un faisceau collimaté est nécessaire afin de réduire un élargissement de la bande passante du filtre interférentiel. Un faisceau collimaté présente au filtre une faible gamme d'angle incident.

Un iris placé derrière la lentille de collimation limite le diamètre du faisceau à la dimension du filtre interférentiel et minimise la lumière diffuse.

Deux miroirs plans, de 2,50 cm de largeur et de 1,70 cm de hauteur, sont superposés l'un sur l'autre afin que leur surface réfléchissante soit du même côté, face à

la source et au filtre interférentiel. Ces miroirs réfléchissent les faisceaux lumineux ayant traversé l'iris vers le filtre interférentiel. Comme il a été mentionné à la section I.3.2.2.1, l'angle d'incidence d'un rayon par rapport au filtre interférentiel fait varier la longueur d'onde traversant le filtre. Dans notre cas, une partie des rayons provenant de la source sera déviée par le miroir du bas avec l'angle approprié pour obtenir la longueur d'onde de la raie de l'analyte. Cette condition est réalisée lorsque l'angle d'incidence est de zéro degré (équation 4), sur le filtre. Pour obtenir ceci, le miroir devra dévier les rayons de  $90^\circ$ . Le deuxième miroir (supérieur) devra dévier lui aussi une partie des rayons selon un autre angle afin de permettre la mesure du fond spectral et des interférences spectrales. Un balayage des longueurs d'onde avec les deux miroirs permet de déterminer la position de la raie analytique du chlore et la position de la longueur d'onde offrant la meilleure correction du fond spectral et des interférences spectrales. Pour changer l'angle des miroirs des vis micrométriques sont utilisées.



**Figure 16.** Schéma du montage optique du détecteur

Le filtre de type Fabry-Perot à plusieurs cavités (Barr Associates Inc., Westford, Massachusetts, USA) employé dans le montage est décrit au tableau 1. Les intensités des deux faisceaux ayant traversé le filtre Fabry-Perot ne sont pas nécessairement équivalentes, puisque les faisceaux passent dans le filtre Fabry-Perot avec un angle différent.

Les faisceaux sont focalisés, par une lentille planoconvexe (focale 9,0 cm) placée derrière le filtre Fabry-Perot, sur les photodiodes. Des vis micrométriques permettent le déplacement des photodiodes de l'avant vers l'arrière et de gauche à droite pour les placer au point de focalisation des faisceaux.

**Tableau 1.** Caractéristiques du filtre interférentiel.

Paramètre	Valeur
Longueur d'onde centrale	837,6 nm
Bande passante	0,6 nm
Nombre de cavités	3
Blocage, filtre d'absorption	$10^{-5}$ à 1200 nm
Transmission	> 50%
Dimension externe	2,54 cm
Dimension utilisable	2,15 cm

### II.1.7 Détecteurs

À la section I.3.3, nous avons montré que les détecteurs à privilégier selon divers critères étaient les photodiodes de silicium. Les détecteurs utilisés sont donc les photodiodes S-1337-16BQ et S-1336-5BQ (Hamamatsu Photonic K.K., Hamamatsu, Shizuoka, Japon). Leurs caractéristiques sont similaires et sont présentées au tableau 2. Les différences entre les deux modèles de photodiodes se trouvent dans leurs formes et leurs surfaces photosensibles. La photodiode S-1336-5BQ est carrée et la surface photosensible est de 2,4 mm de largeur et de hauteur ( $5,7 \text{ mm}^2$ ) tandis que la photodiode S-1337-16BQ est rectangulaire et la surface photosensible est de 1,1 mm de largeur et 5,9 mm de hauteur ( $6,5 \text{ mm}^2$ ). Cette dernière possède donc une surface

photosensible plus large. Cependant l'image produite par la lentille est circulaire et d'environ 2 mm de diamètre donc une partie du faisceau est tronquée. La photodiode S-1336-5BQ pourrait en conséquence constituer le meilleur choix.

Cependant, une photodiode S-1337-16BQ possède un support rectangulaire dont la dimension externe est de 3 mm de largeur et de 15 mm de hauteur tandis que la photodiode S-1336-5BQ possède un support circulaire de 8 mm de diamètre. Les photodiodes S-1337-16BQ pourraient donc être plus avantageuses si l'angle d'incidence du faisceau pour le canal de fond est très près de l'angle d'incidence du canal analytique puisque leurs dimensions externes permettent un meilleur rapprochement des deux faisceaux lumineux.

**Tableau 2.** Caractéristiques des photodiodes S-1337-16BQ et S-1336-5BK.

Propriété	Valeur
Domaine spectral (nm)	190 - 1100
Position du maximum (nm)	920 ± 50
Sensibilité radiante du maximum (A/W)	0,5
Résistance de déviation (GΩ)	0,4
Temps de réponse (μs)	0,2
Puissance équivalente des bruits (W/Hz <sup>1/2</sup> )	6 x 10 <sup>-15</sup>
Température d'opération (°C)	-20 à 60
Courant de court-circuit (μA)	5

## II.1.8 Électronique de détection

L'électronique de détection permet d'amplifier le signal analogique de la photodiode en augmentant le gain électronique et en minimisant le bruit électronique. Ce montage comprend des amplificateurs et des filtres qui seront discutés dans cette section.

### II.1.8.1 Pré-amplification

L'électronique primaire est reliée à la photodiode de détection (figure 17). Elle comporte un amplificateur opérationnel LF356J (Motorola) et un amplificateur

opérationnel OP07/833 (PMI) placés en série. Le premier amplificateur converti le courant émis par la photodiode en voltage. En plus, il amplifie et filtre les signaux puisqu'il comprend un filtre passe-bas. Le deuxième amplificateur réduit l'impédance de sortie. Cet amplificateur ne fournit aucun gain et n'inverse pas le voltage. Un câble téléphonique achemine le signal analogique vers l'électronique secondaire.

### II.1.8.2 Amplificateur

L'électronique secondaire comprend trois amplificateurs opérationnels (OP07, PMI) en série (figure 18). Le premier amplificateur opérationnel permet d'augmenter le gain en variant les résistances avec un sélecteur de gain. Le deuxième amplificateur opérationnel effectue un filtrage puisqu'il s'agit d'un filtre passe-bas. Un sélecteur de filtrage permet de changer la valeur du condensateur donc de faire varier le filtrage. Le dernier amplificateur opérationnel est un inverseur de voltage. Ce dernier n'est pas utilisé lors de l'utilisation du montage. Le voltage de sortie est ensuite acheminé vers le système d'acquisition.

### II.1.9 Systèmes d'acquisition et de traitement des données

Les signaux émis par l'amplificateur secondaire sont conduits par des câbles BNC vers un convertisseur analogique/numérique. Les signaux sont traités par un ordinateur compatible PC (system 1700, Everex Systems Inc. Fremont, Californie, USA). La carte d'acquisition est une carte de 12 bits (DAS-08, Metrabyte, Cleveland, Ohio, USA) dont la résolution est de  $2,44 \times 10^{-3}$  V pour une échelle de -5 à 5 V. Le logiciel utilisé pour l'acquisition et le traitement des données est Specudem (écrit en langage C++) qui a été développé dans notre laboratoire.

## II.2. PRODUITS

### II.2.1 Produits utilisés

Le tableau 3 présente les produits utilisés avec quelques une de leurs particularités.

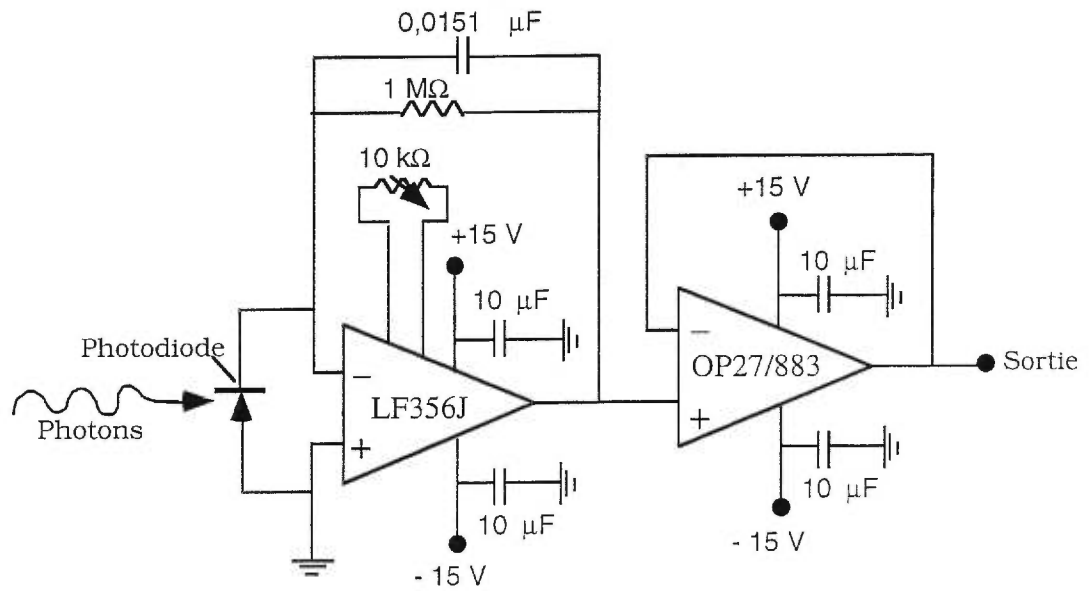


Figure 17. Schéma du circuit électrique de préamplification

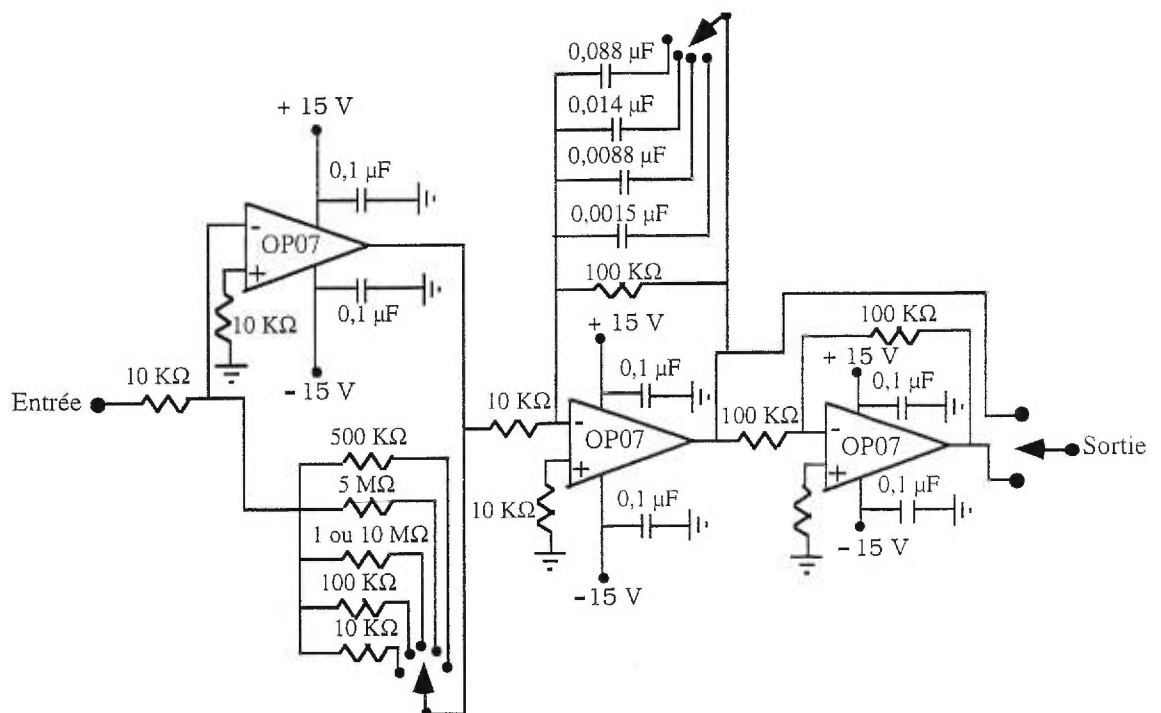


Figure 18. Schéma du circuit électrique d'amplification

**Tableau 3.** Produits utilisés pour caractériser le détecteur

Produit	Masse molaire (g/mol) <sup>1</sup>	Température d'ébullition (°C) <sup>1</sup>	Densité (g/ml) <sup>1</sup>	Fournisseur
acétone	58,08	56	0,791	American Chemical
hexane	86,18	69	0,659	Fisher Scientific
chlorodibromométhane	208,29	119-120	2,451	Aldrich
dibromométhane	173,85	96-98	2,477	Aldrich
benzène	78,11	80	0,874	Anachemia
méthylcyclohexane	98,19	101	0,77	Eastman
chlorobenzène	112,56	132	1,107	Aldrich
octane	114,23	126	0,703	Sigma
nonane	128,26	151	0,718	Aldrich
bromobenzène	157,02	156	1,491	Aldrich
décane	142,29	174	0,73	Sigma
chloroforme	119,39	60,5-61,5	1,492	American Chemical
chloro-2-phénol	128,56	175-176	1,241	Aldrich

<sup>1</sup> Données fournies par les compagnies produisant les produits.

## II.2.2 Préparation des solutions

Les produits mentionnés au tableau 3 servent à la préparation des solutions. Les solutions de produits sont préparées par pesée puisqu'il s'agit de produits organiques volatils. De plus, ils sont déposés dans une bouteille munie d'un septum. Les solutions sont utilisées le jour même de la préparation afin d'éviter toute perte de produits par volatilisation.

L'analyse du chloroforme dans un échantillon d'eau potable s'effectue par la méthode de "purge et trappage". La méthode d'étalonnage par ajouts dosés est utilisée

pour doser le chloroforme. La mesure est destructive donc des ajouts variables sur des aliquots d'eau potable sont utilisés. Le volume d'eau potable utilisé est de 20 ml. Par la suite un nombre différent d'ajout de 0,1 µl d'une solution de 0,1799 g/l en chlore est ajouté à l'eau potable. La solution ajoutée contient de l'acétone et de méthylcyclohexane.

La solution pour l'analyse du chloro-2-phénol se compose d'une huile utilisée par Hydro-Québec et du chloro-2-phénol à 1,2000 g/l.

## II.3. PRISE DE MESURES EXPÉRIMENTALES

### II.3.1. Allumage de l'appareil

L'électronique du système de détection reste en permanence sous tension afin d'éviter les instabilités pouvant être créées par les variations de températures des différentes composantes. Par la suite la valve de la bonbonne de gaz d'hélium est ouverte et le chromatographe est allumé en fixant les températures d'injection, du four et du détecteur à FID. La gaine chauffante est mise en fonction. Un délai d'environ 30 minutes est accordé au système pour laisser stabiliser les températures du chromatographe et de la gaine. Pendant ce temps le générateur est mis sous tension. Les gaz d'air comprimé et d'hydrogène sont ouverts et le FID est allumé. Après le robinet d'eau pour refroidir le tube plasmagène est ouvert et le débit d'hélium provenant du tube de l'interface par le débitmètre massique est ajusté et le plasma est allumé. Pour allumer le plasma la puissance est à environ 90 W et une tige de cuivre est insérée dans le tube à décharge. Ensuite l'antenne et le piston sont ajustés pour avoir une puissance réfléchie de 0 W.

Pour ce qui est du système de purge et trappage, la colonne de Tenax est conditionnée durant 15 minutes en chauffant à 225 °C.

### II.3.2 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont présentées au tableau 4. Celui-ci représente les valeurs des paramètres optimisées du système.



Le tableau 5 présente les conditions expérimentales utilisées pour le fonctionnement du système LSC-2000. Le temps de purge pour sécher la colonne de Tenax permet d'éliminer l'eau pouvant s'être introduit dans la colonne et la colonne est chauffée à 225 °C afin d'éliminer les impuretés qui peuvent s'y introduire.

**Tableau 4.** Paramètres expérimentales du chromatographe et du détecteur.

Paramètre	Valeur
<b>Chromatographe gazeux</b>	
Température de l'injecteur	200 °C
Température du four	85 °C
Température du détecteur FID	230 °C
Volume d'injection	0,5 µl
Pression d'air comprimé	2,07 x 10 <sup>5</sup> Pa
Pression d'hydrogène	2,07 x 10 <sup>5</sup> Pa
<b>Débit d'hélium</b>	
- À l'entrée du chromatographe	163 ml/min
- Sur la colonne	10 ml/min
- Au détecteur à plasma	5 ml/min
- Au détecteur FID	5 ml/min
<b>Interface</b>	
Température de l'interface	196 °C
Débit du gaz plasmagène	30 ml/min
<b>Plasma</b>	
Puissance absorbé	150 W
Puissance réfléchie	0 W
<b>Détection</b>	
Gain primaire	10 <sup>7</sup>
Filtrage primaire	10,6 Hz
Gain secondaire	50
Filtrage secondaire	17,5 Hz
Fréquence d'acquisition	15 Hz

**Tableau 5.** Conditions expérimentales du système de purge et trappage pour l'analyse de l'eau.

Paramètres	Condition	
Gaz de purge	hélium	
Débit du gaz de purge	40 ml/min	
Volume d'analyse	20 ml	
Trappe	Tenax 100 %	
<b>Programme</b>		
Purge	12 min	<30 °C
Purge de séchage	6 min	<30 °C
Pré-désorption		175 °C
Désorption	4 min	185 °C
Chauffage de la colonne	7 min	225 °C

### III. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans cette section, la mise au point du détecteur chromatographique à émission atomique sera décrite. Cette mise au point s'effectuera par la caractérisation du système, par l'optimisation de certains paramètres d'exploitation et par la détermination des performances analytiques. Afin de démontrer des applications concrètes du détecteur, le système sera utilisé pour l'analyse du chloroforme dans l'eau potable ainsi que du chloro-2-phénol dans l'huile.

#### III.1 CARACTÉRISATION DU SYSTÈME DE SÉLECTION DES LONGUEURS D'ONDE

L'objectif de la caractérisation du système est de déterminer la relation entre les paramètres géométriques du montage optique (angle des miroirs, position des photodiodes) et la longueur d'onde transmise par le filtre interférentiel dans le but de pouvoir choisir les longueurs d'onde accessibles.

La longueur d'onde transmise par le filtre dépend de l'angle d'incidence du faisceau lumineux sur le filtre interférentiel selon l'équation (5). Cette relation est présentée à la figure 19.

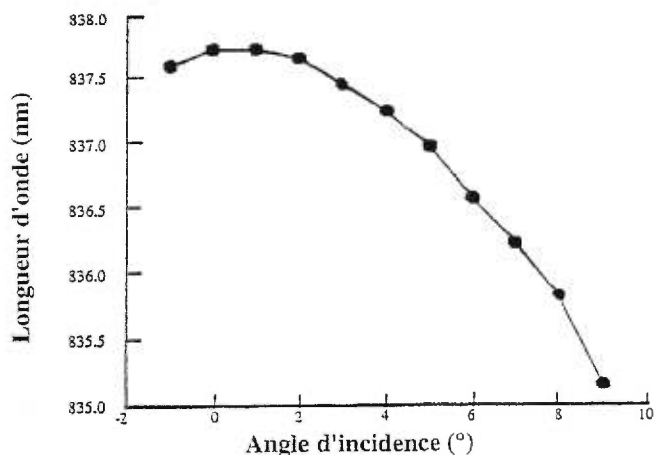


Figure 19. Longueurs d'onde émergentes du filtre [8].

Dans notre montage, l'angle d'incidence est déterminé par l'angle que fait le miroir avec le faisceau incident. Cet angle est ajusté à l'aide d'une vis micrométrique. L'angle d'incidence déterminera aussi la position de l'image lorsque le faisceau sera

refocalisé par la lentille de focalisation. La photodiode devra être placée à cet endroit pour capter le signal. La translation mécanique sur laquelle est montée la photodiode permet cet ajustement de position. Pour chacun des deux faisceaux (analytique et fond), il existe donc une relation géométrique entre l'orientation du miroir (fixé par la vis micrométrique) et la position latérale de la photodiode.

### III.1.1 Relation géométrique entre l'orientation du miroir et la position de la photodiode

Pour une position du faisceau incident sur le miroir fixe, l'image pour différentes longueurs d'onde sera observée à des positions différentes de la photodiodes. À titre d'exemple, si nous regardons, pour le canal analytique, la relation entre la position ( $I_1$ ) de la photodiode pour observer la longueur d'onde maximale et une autre longueur d'onde et le déplacement du miroir pour aller d'une longueur d'onde à l'autre ( $\Delta l$ ) nous obtenons l'équation (15) qui est présentée graphiquement à la figure 20.

$$I_1 = l_2 \tan (2 \arcsin ((\Delta l / l_0) + (1/\sqrt{2})) - 90) \quad [\text{degré}] \quad (15)$$

où  $I_1$ : distance entre la position de la photodiode à la longueur d'onde maximale du filtre et celle à une longueur d'onde quelconque

$l_2$ : distance entre le centre du miroir et la photodiode à la position de la longueur d'onde maximale du filtre (9,0 + 3,3 cm)

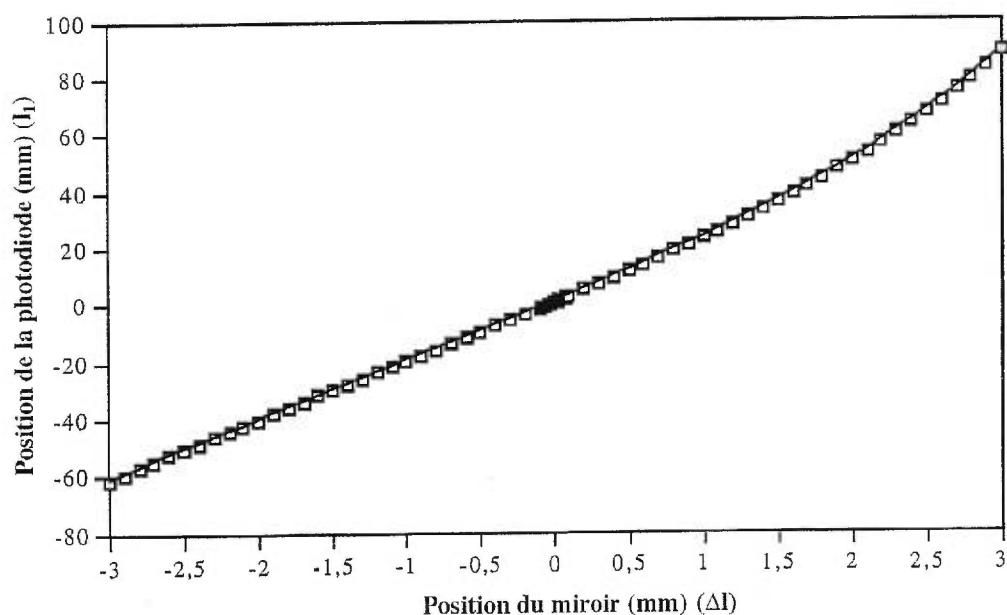
$\Delta l$ : différence entre la valeur indiquée sur la vis microscopique déplaçant le miroir à la longueur d'onde maximale du filtre et celle indiquée à une longueur d'onde quelconque

$l_0$ : distance entre le point de rotation du miroir et la position d'appui de la vis micrométrique (16,5 mm)

Pour établir la relation expérimentale entre les positions du miroir et celles de la photodiode pour le faisceau analytique, une valeur sur la vis micrométrique déplaçant le miroir inférieur est sélectionnée et la photodiode de droite (figure 16) est ensuite déplacée jusqu'à l'obtention d'une valeur maximale en intensité. La relation entre le miroir supérieur et la photodiode de gauche est obtenue de la même façon afin d'établir la relation pour le faisceau de fond. Lors de ces expériences, aucun produit n'était introduit dans le plasma, la puissance absorbée était de 80 W, le débit du gaz

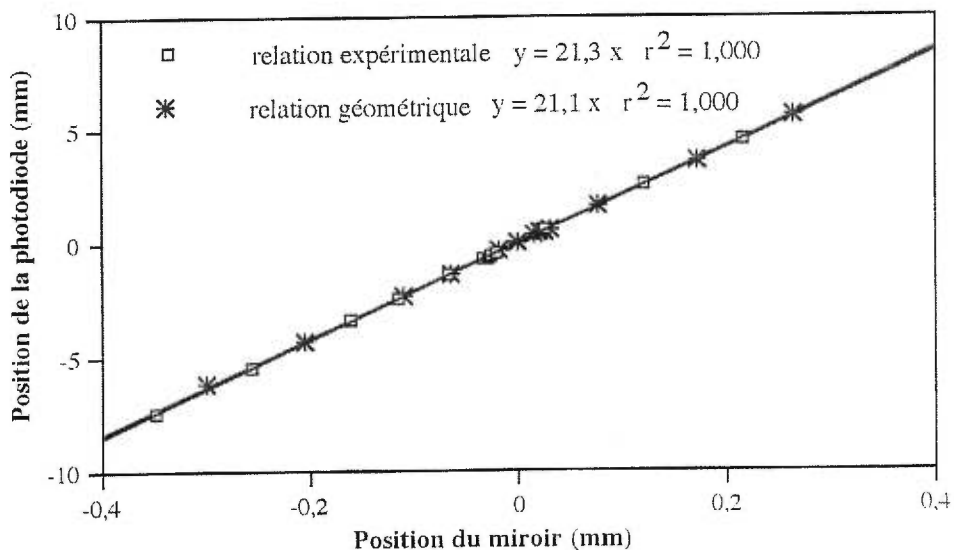
plasmagène était de 98 ml/min, les gains secondaires de 1 et les photodiodes étroites étaient utilisées. Les conditions dans cette section ne sont pas celles mentionnées au tableau 4 puisqu'il s'agit uniquement d'obtenir une intensité lumineuse pour établir les relations entre les positions des miroirs et les positions des photodiodes. Ces relations ont été établies avant de déterminer les conditions optimales.

Les deux relations obtenues sont linéaires mais ont des pentes inverses. L'inversion provient du sens du déplacement des photodiodes qui n'est pas le même. On ne peut comparer directement les relations géométriques et expérimentales puisqu'il y a des décalages de zéro.

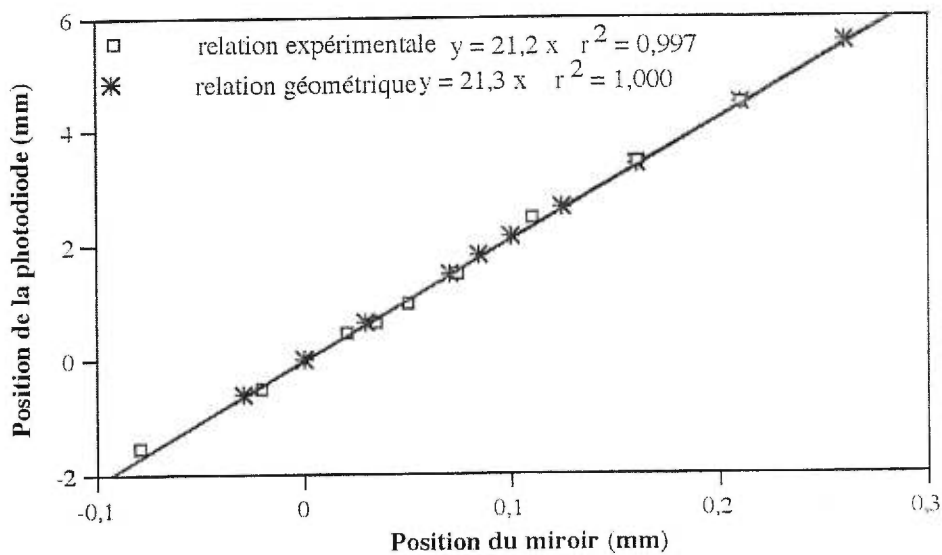


**Figure 20.** Relation géométrique entre les positions du miroir et les positions de la photodiode correspondantes.

Pour pouvoir faire des comparaisons entre les relations expérimentales et géométriques un même repère est utilisé. Les miroirs sont placés pour que l'angle d'incidence sur le filtre soit de zéro, c'est-à-dire que l'angle entre le miroir et le filtre interférentiel soit de  $45^\circ$ . Les valeurs indiquées sur les vis micrométriques à ces positions sont soustraites de celles trouvées expérimentalement. Ces relations sont présentées aux figures 21 et 22. Les relations géométriques et expérimentales sont bien concordantes et linéaires dans la zone étudiée.



**Figure 21.** Relations géométrique et expérimentale entre le déplacement du miroir et le déplacement de la photodiode pour le canal analytique.



**Figure 22.** Relations géométrique et expérimentale entre le déplacement du miroir et le déplacement de la photodiode pour le canal de fond.

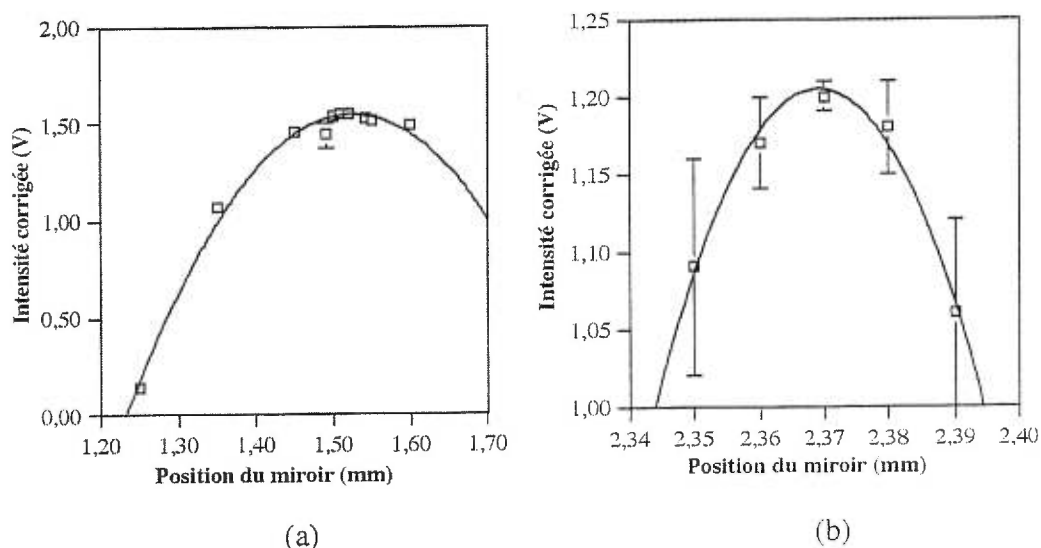
### III.1.2 Relation entre les paramètres géométriques du montage optique et la longueur d'onde transmise par le filtre interférentiel

La relation géométrique entre la position du miroir et la position de la photodiode ainsi que la position du miroir et de la photodiode à l'angle d'incidence de zéro pour chacun des deux faisceaux (analytique et fond) étant établie, l'angle d'incidence sur le filtre peut être déterminée. Cet angle d'incidence permet d'établir la relation entre la relation géométrique et la longueur d'onde (équation 5) après avoir déterminé l'indice de réfraction.

La relation entre les paramètres géométriques du montage optique et la longueur d'onde transmise par le filtre interférentiel est obtenue en déplaçant les miroirs et les photodiodes, selon les équations établie précédemment. À chaque position, le signal du FID a été mesuré durant l'élution du composé dans le chromatographe. Trois injections de 0,1  $\mu\text{l}$  ont été faites pour chaque position. Les signaux du canal analytique et du canal de fond ont été corrigés en utilisant le signal du FID. La solution injectée est du chloroforme pur. L'acquisition est effectuée avec un gain secondaire de 50, une puissance absorbée de 90 W, un rapport de débit de 1:17, les photodiodes larges et le débit du gaz plasmagène à 98 ml/min. Les conditions utilisées ne sont pas celles mentionnées au tableau 4 puisque la caractérisation du système de sélection est effectuée avant de déterminer les conditions optimales.

La figure 23 comporte deux segments des spectres d'émission lors de l'élution du chloroforme pour chacun des faisceaux (analytique: figure 23 (a) et de fond figure 23 (b)). Les positions du miroir pour le faisceau analytique et de fond sont respectivement 1,53 et 2,37 mm à l'intensité maximale. Ces positions représentent la longueur d'onde du chlore (837,59 nm) puisqu'il s'agit de la position où l'intensité est maximale. Cependant, le filtre interférentiel utilisé à une longueur d'onde centrale maximale à 837,6 nm lorsque l'angle d'incidence est zéro. Les positions des miroirs pour le canal analytique et de fond sont respectivement 1,51 et 2,34 mm lorsque l'angle d'incidence est de zéro. L'angle d'incidence de la raie du chlore est donc de 0,30°.

L'angle d'incidence pour la raie du chlore étant de  $0,30^\circ$ , le rapport de l'indice de réfraction  $n$  du filtre Fabry-Perot décrit à la section I.3.2.2.1 est de 1,249. Cette valeur est obtenue en utilisant l'équation (5).



**Figure 23.** Intensité du chloroforme par rapport à la position du miroir

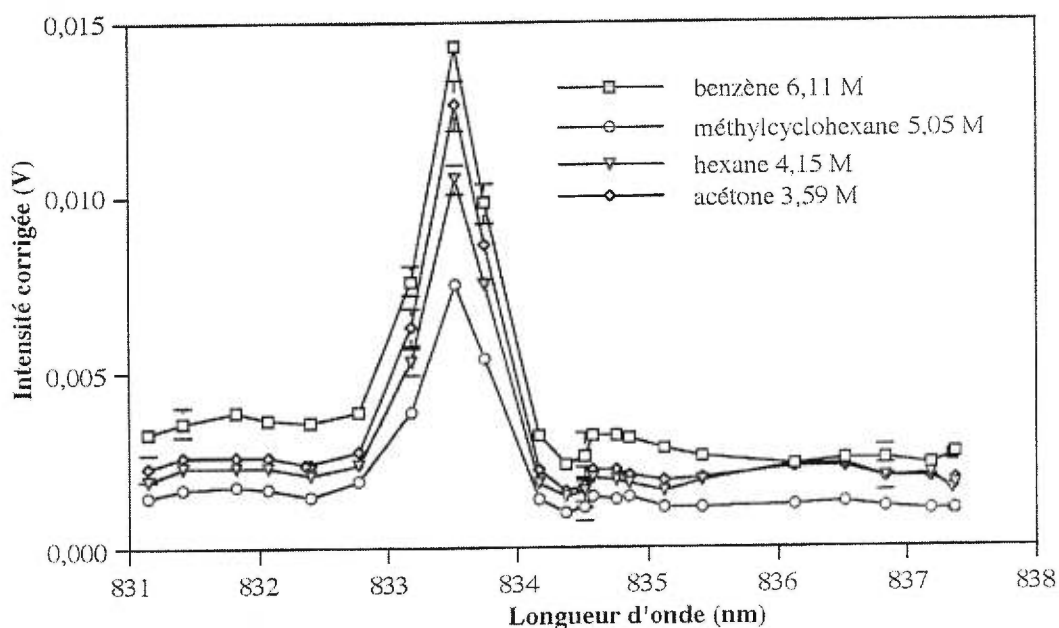
(a) Canal analytique; (b) Canal de fond

La relation entre les paramètres géométriques du montage optique et la longueur d'onde transmise par le filtre interférentiel établie précédemment est ensuite utilisée dans le domaine de longueur d'onde du carbone. Le miroir et la photodiode du canal de fond sont déplacés selon les équations établies. À chaque position, le signal du FID et du canal de fond ont été mesurés durant l'éluion du composé dans le chromatographe. Trois injections de  $0,5 \mu\text{l}$  ont été faites pour chaque position et les signaux du canal de fond ont été corrigés en utilisant le signal du FID. La solution injectée est composée de six composés carbonés différents (énumérés à la figure 24 en M de carbone). L'acquisition est effectuée avec un gain secondaire de 1, une puissance absorbée de 80 W, un débit de gaz plasmagène de 98 ml/min, une photodiode étroite et un rapport de débit de 1:18. Les conditions utilisées ne sont pas celles mentionnées au tableau 4 puisque la caractérisation du système de sélection est effectuée avant de déterminer les conditions optimales.



La figure 24 représente le spectre d'émission lors de l'éluion des composés pour le faisceau de fond après transformation des positions du miroir en longueur d'onde selon les équations établies auparavant. L'intensité maximale pour les composés carbonés se situe à la longueur d'onde de 833,52 nm. Ce qui correspond à la longueur d'onde du carbone présentée à la figure 5.

En conclusion, cette caractérisation du système permet de déterminer la relation entre les paramètres géométriques du montage optique (angle des miroirs, position des photodiodes) et la longueur d'onde transmise par le filtre interférentiel et nous permettra de choisir une longueur d'onde particulière.



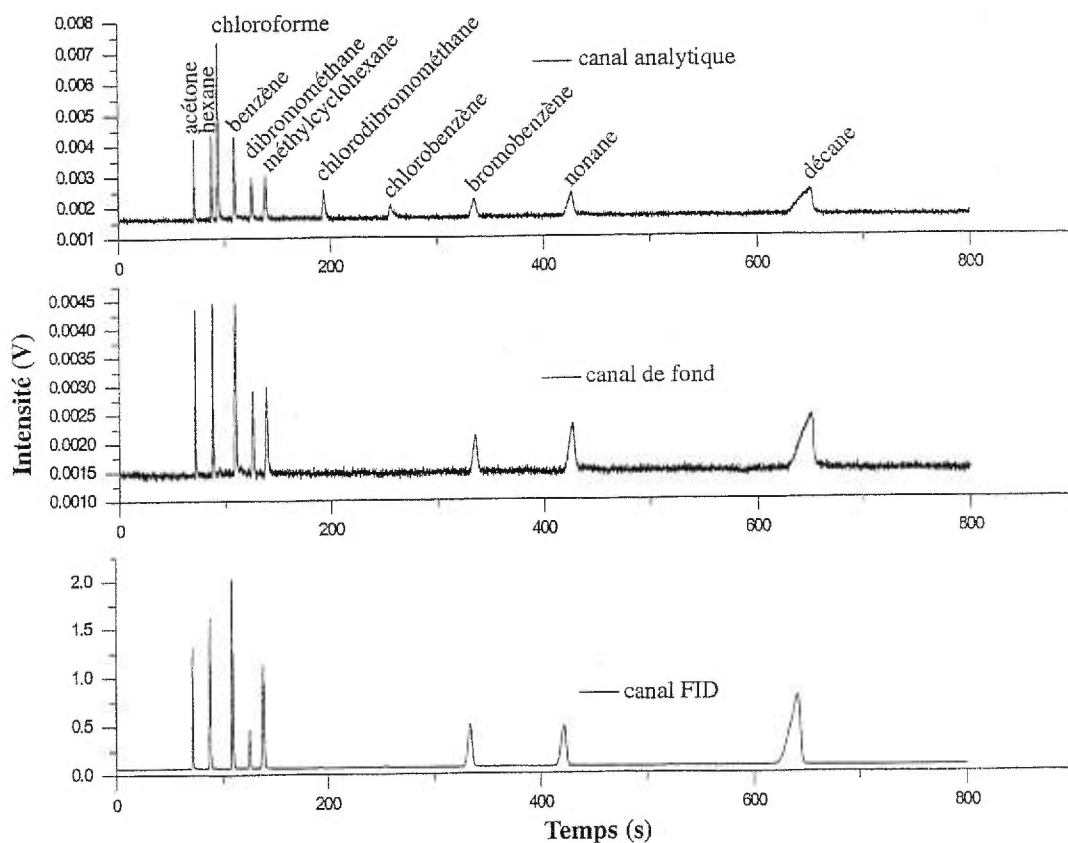
**Figure 24.** Intensité de composés carbonés par rapport à la longueur d'onde

### III.2 CHOIX DES LONGUEURS D'ONDE

L'objectif de cette section est de déterminer la longueur d'onde (et par conséquent l'angle du miroir et la position de la photodiode) à laquelle le signal de fond corrige le signal analytique (à la longueur d'onde du chlore) pour les interférences spectrales possibles et les déplacements du signal de fond.

Le canal analytique a été ajusté (angle du miroir et la position de la photodiode) pour transmettre la longueur d'onde du chlore à 837,59 nm. Le canal de fond, dans cette

section, est ajusté séquentiellement pour transmettre des longueurs d'onde entre 831,14 et 837,37 nm avec un incrément d'environ 0,28 nm entre chaque longueur d'onde choisie. À chaque longueur d'onde, le signal du canal analytique, le signal du canal de fond et le signal du FID sont mesurés durant l'éluion de composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe. La figure 25 représente les signaux mesurés durant l'éluion de ces composés dans le chromatographe gazeux pour une même injection. Trois injections de 0,5  $\mu$ l ont été faites à chaque longueur d'onde et les signaux du canal analytique et du canal de fond sont en utilisant le signal provenant du FID.

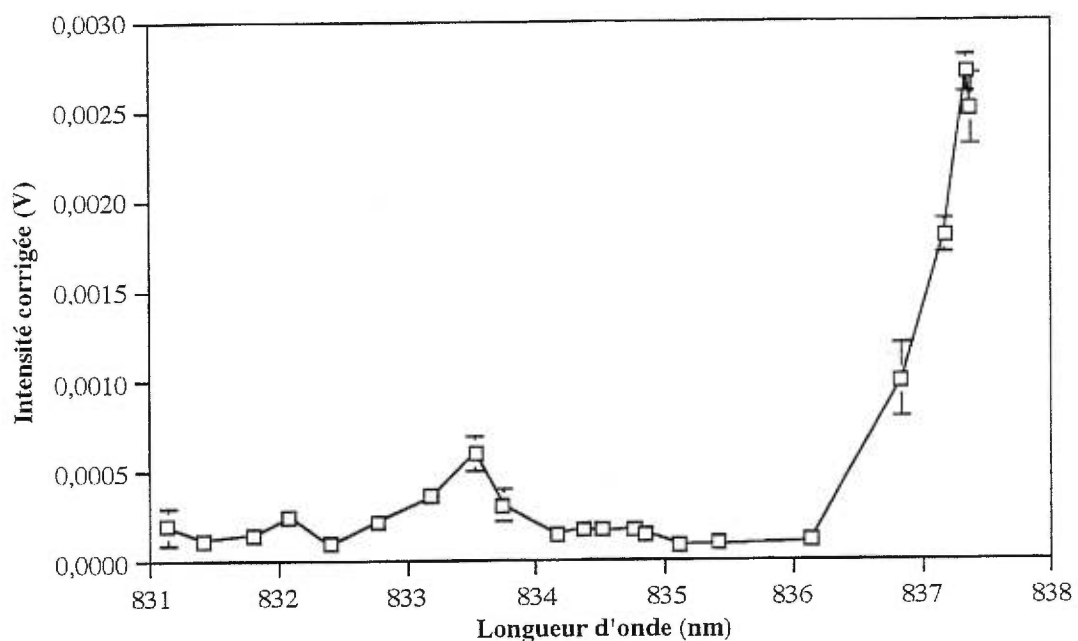


**Figure 25.** Signaux mesurés durant l'éluion des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe.

a) Canal analytique (837,59 nm), b) Canal de fond (834,37 nm), c) Canal FID

La solution injectée est composée de chloroforme (43 mM en chlore), d'acétone (4 M de carbone), de benzène (6 M de carbone), de méthylcyclohexane (5 M de carbone), d'hexane (4 M de carbone), de dibromométhane (3 M de brome) et de bromobenzène (1 M de brome). L'acquisition est effectuée à une puissance absorbée de 80 W, un débit de gaz plasmagène de 98ml/min, un gain secondaire de 1 et un rapport de débit de 1:18. Les photodiodes étroites sont utilisées.

Sur le spectre d'émission lors de l'élution du chloroforme (figure 26), on remarque la forte intensité obtenue en allant vers 837,59 nm due à la raie du chlore. Sur ce spectre d'émission, il y a aussi une faible intensité entre 832,7 et 834,2 nm qui provient des raies de carbone à 833,5 nm et de chlore à 833,3 nm.

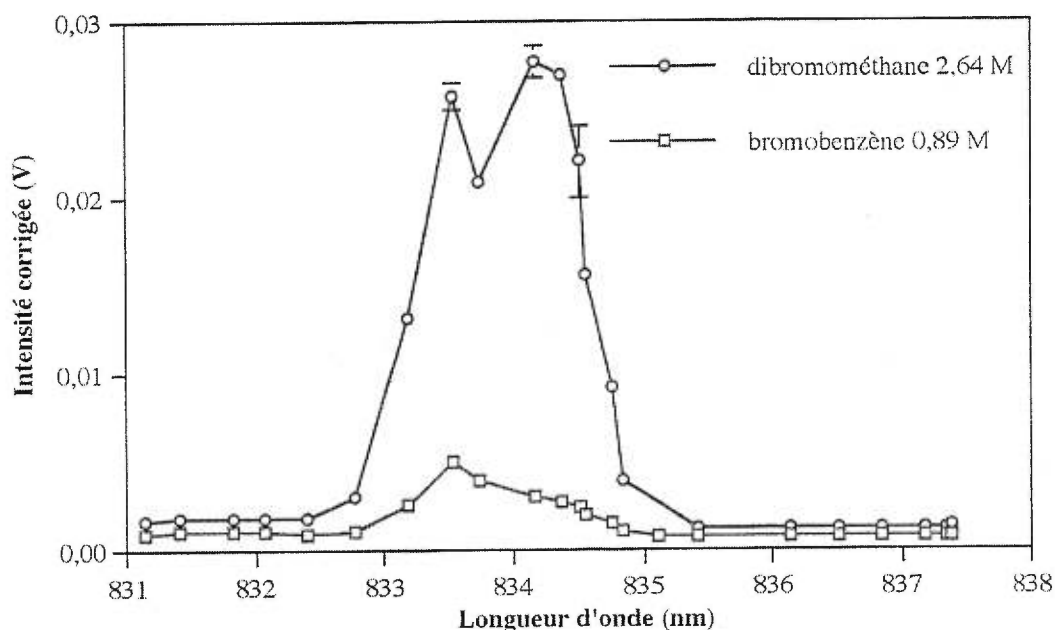


**Figure 26.** Spectre d'émission du canal de fond lors de l'élution du chloroforme de 831,14 à 837,37 nm.

La figure 24 représente les spectres d'émission lors de l'élution de l'acétone, du benzène, du méthylcyclohexane et de l'hexane. Une augmentation de l'intensité entre 832,6 et 834,2 nm due à la raie du carbone à 833,52 nm est observée pour chacune des molécules.

La figure 27 présente les spectres d'émission lors de l'élution du dibromométhane et du bromobenzène. Dans la région comprise entre 832,4 et 835,7 nm, on note la présence des raies de brome à 834,37 et 833,47 nm et de carbone à 833,52 nm.

Les spectres d'émission précédents entre les longueurs d'onde allant de 831,14 nm à 837,37 nm permettent de restreindre le choix de la longueur d'onde du canal de fond. Comme il a été mentionné précédemment, le canal de fond est utilisé pour corriger le signal analytique (à la longueur d'onde du chlore) pour les interférences spectrales possibles et les déplacements du signal de fond afin d'obtenir uniquement les intensités nettes du chlore dans divers composés sur un chromatogramme. Pour corriger le signal analytique, trois critères doivent être pris en compte. Le premier est le fond spectral provenant du carbone qui pourrait agir comme un corps noir. Le deuxième concerne les interférences spectrales du brome qui sont les raies les plus proche de celle du chlore à 837,59 nm. Pour terminer, l'intensité du chlore à cette position doit être absente ou très faible de sorte qu'après la correction le maximum du signal du chlore soit obtenue. Il s'agit donc d'obtenir avec le canal de fond un signal pratiquement identique à celui du canal analytique à l'exception de la raie du chlore.



**Figure 27.** Spectre d'émission du canal de fond lors de l'élution de composés bromés de 831,14 à 837,37 nm

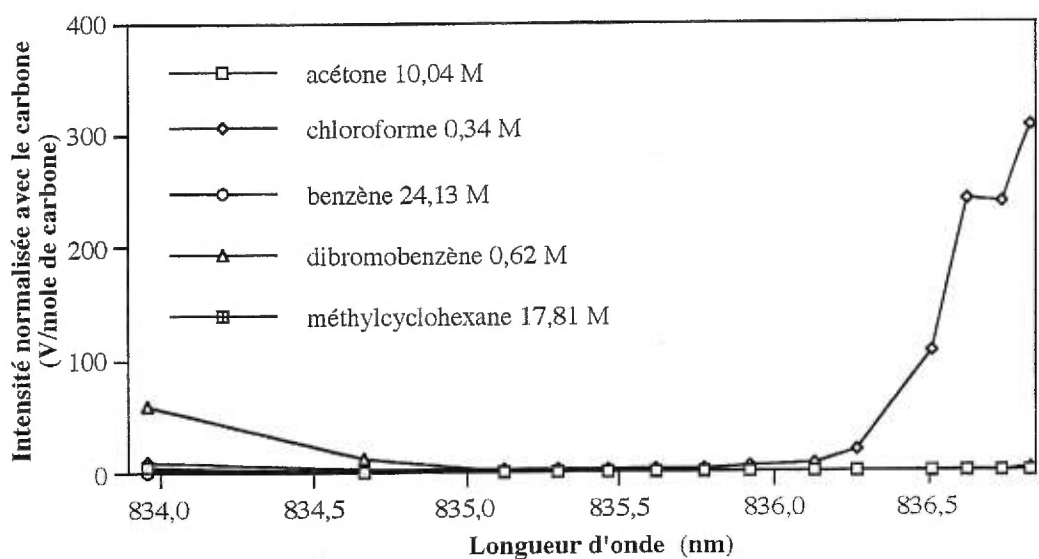
Selon les spectres précédents, la zone qui pourrait être utilisée pour corriger le signal analytique se situe environ entre 835 et 836 nm. Cette zone est déterminée selon les divers critères mentionnés puisque l'intensité provenant de la raie du chlore semble nulle à cet endroit. De plus, l'émission du brome ne semble pas interférer et celle du carbone semble constante dans ce domaine.

Une zone du spectre plus restreinte que les précédentes est étudiée à la figure 28 (a). Cette zone s'étend de 833,96 à 836,84 nm. Les intensités sont normalisées par rapport à la quantité molaire de carbone. L'émission du brome à 834,37 nm n'interfère pas sur le signal du chlore. La figure 28 (b) représente un agrandissement de la figure 28 (a). La constatation que le brome n'interfère pas sur la raie du chlore est plus évidente. De plus, cette figure permet de constater que le signal de fond est non nul.

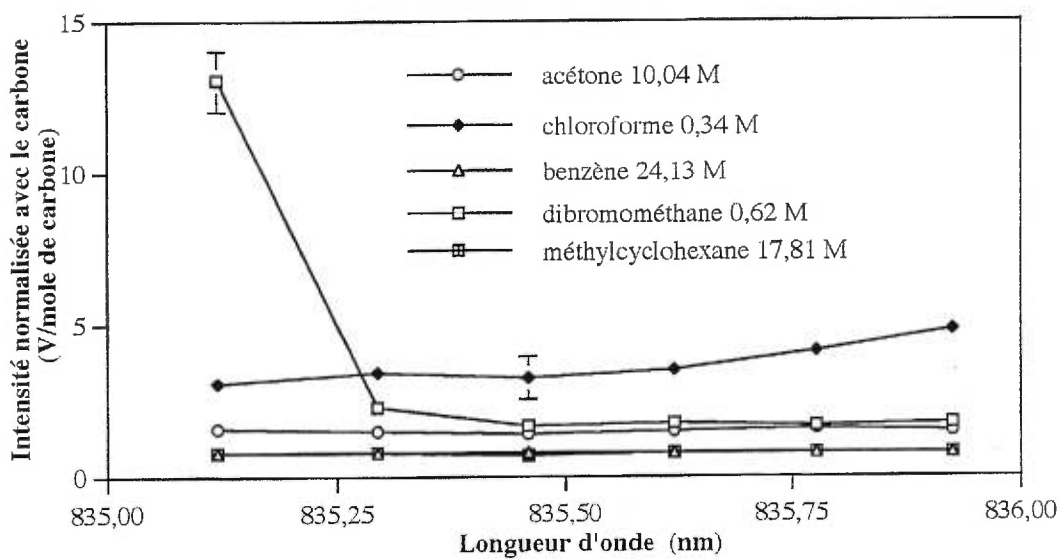
Le fait que la raie du brome à 834,37 nm n'interfère pas sur la raie du chlore est important. Cependant, il faut rappeler l'existence d'une raie de brome à 838,4 nm que nous n'avons pu observer sur les différents spectres. Cependant en considérant le profil de la bande passante, dont la largeur est de 0,6 nm, présentée à la figure 29, l'apport de chacune de ces raies sur la raie du chlore est comparable puisque la raie à 838,4 nm possède une intensité de 0,3 par rapport à une intensité de 15 pour la raie de brome à 834,37 nm [91]. Ceci permet de corriger le signal analytique avec une mesure faite à une seule longueur d'onde.

La longueur d'onde du canal de fond est déterminée de façon définitive en se référant à la figure 28 (b). La figure 28 (b) illustre que la meilleure position pour cette longueur d'onde est à 835,5 nm.

La sélectivité est influencée par le choix de la longueur d'onde. À la figure 28 (b) on remarque qu'à la longueur d'onde choisie, le canal analytique et de fond devrait être influencé de la même façon par les composés ne contenant pas de chlore mais du carbone et du brome. La soustraction du canal de fond du canal analytique devrait permettre d'obtenir une intensité résiduelle très faible pour ces composés. De plus, l'intensité de l'émission du signal de fond produit par ces composés varie significativement avec la longueur d'onde. À la longueur d'onde choisie l'intensité pour le canal analytique et de fond semble être la même. Pour terminer à cette longueur



(a)



(b)

**Figure 28.** Spectre normalisé par rapport au carbone.

a) Spectre de 833,96 à 836,84 nm, b) Spectre de 835,12 à 835,92 nm

Acquisition effectuée avec une injection de 0,5  $\mu$ l, une puissance absorbée de 90 W, un gain secondaire de 50, une photodiode large et le rapport des débits est de 1:17.

d'onde le chlore ne semble pas intervenir sur le signal du canal de fond. Ce qui permet après soustraction de conserver l'apport du chlore à son maximum.

En conclusion, nous avons déterminé la longueur d'onde où le canal de fond serait susceptible de mieux corriger le canal analytique. Cette longueur d'onde est à 835,50 nm. À cette longueur d'onde, l'intensité de la raie du chlore est nulle. Les intensités dues au carbone et au brome à ce point sont les mêmes qu'à la raie du canal analytique. En plus, la raie du brome à 834,37 nm ne crée pas d'interférence spectrale sur le signal du chlore.

### III.3 TRAITEMENT DES SIGNAUX

Le traitement appliqué aux chromatogrammes obtenus du canal analytique et du signal de fond devra idéalement permettre l'obtention d'un chromatogramme possédant uniquement des pics dûs au chlore.

Les trois produits carbonés utilisés pour démontrer le traitement appliqué aux chromatogrammes sont l'acétone, le benzène et le méthylcyclohexane. Les concentrations en molarités de carbone pour les trois composés sont respectivement 10, 24 et 18 M. Les paramètres expérimentaux pour les acquisitions sont un gain secondaire de 50, une puissance de 90 W, un débit de 98 ml/min, un rapport de débit de 1:17 et des injections de 0,1 µl. De plus, les photodiodes larges sont utilisées. Les conditions utilisées dans cette section ne sont pas celles mentionnées au tableau 4, le traitement des signaux est effectué avant de déterminer les conditions optimales.

Les figures 29 (a-1.1), 29 (b-1.1) et 29 (c-1.1) représentent les chromatogrammes obtenus à partir du canal analytique  $I_{DA} = f(t)$  ( $I_{DA}$ : intensité sur le canal analytique) et du canal de fond  $I_{DF}' = f(t)$  ( $I_{DF}'$ : intensité sur le canal de fond) superposés en fonction du temps. Sur ces figures, les signaux provenant du canal analytique sont supérieurs à ceux obtenus par le canal de fond. Ceci pourrait provenir entre autre du changement de transmission en fonction de l'angle d'incidence. D'autre part, à la figure 29 (b-1.1) on remarque que le benzène ne donne pas la même forme que les deux autres espèces. Ceci peut être dû à la concentration supérieure du benzène par rapport aux autres. De plus, il n'a pas la même forme sur le canal de fond et sur le canal analytique. L'origine de ce problème sera étudiée dans les sections suivantes.

Les figures 29 (a-1.2), 29 (b-1.2) et 29 (c-1.2), représentent les intensités ( $\Delta I$ ) après avoir soustrait le canal de fond du canal analytique (à chaque temps  $\Delta I = I_{DA} - I_{DF}$ ) pour les trois injections. On constate que les lignes de base ne sont pas à zéro. De plus, les intensités des signaux résiduels respectivement pour l'acétone, le benzène et le méthylcyclohexane sont de 0,005, 0,009 et 0,004 volts.

Cette correction simple laisse un pic résiduel d'environ 5 mV (figure 29 a (1.2)) alors que sans correction le signal résiduel est d'environ 95 mV (figure 29a (1.2)) pour le maximum du pic chromatographique. Pour montrer l'importance de la correction du signal de fond, nous allons l'illustrer à l'aide de deux exemples. Si un produit contenant du chlore et du carbone donnait un signal pour le chlore de 100 mV et un signal de 95 mV pour le carbone, le maximum du pic chromatographique non corrigé aurait une intensité de 195 mV, ce qui donnerait une erreur systématique de 95%. Si nous appliquons, à cet exemple, une simple soustraction, l'erreur systématique serait de 5%. Comme deuxième exemple, si le signal de chlore est dix fois plus intense, c'est-à-dire de 1 volt et que celui du carbone est toujours de 95 mV, l'erreur systématique sans correction serait de 9,5% et après soustraction de 0,5%. Dans tout les cas la correction par simple soustraction améliore l'exactitude de notre analyse.

Pour améliorer la correction et minimiser le pic résiduel, un autre traitement à été étudié. Comme il a été mentionné à la section I.6, plusieurs signaux contribuent au signal brut du canal analytique du chlore et chacun d'entre eux peut varier selon divers facteurs. Par exemple, si le pic du canal analytique représente le maximum de l'intensité brute du signal de la photodiode analytique à 837,59 nm ( $I_{DA}$ ), ce signal comporte une intensité provenant du signal d'obscurité ( $I_0$ ), une intensité provenant du signal de fond ( $I_F$ ), une intensité nette provenant du chlore ( $I_{Cl}$ ), une intensité provenant du carbone ( $I_C$ ) et une intensité provenant du brome ( $I_{Br}$ ).

$$\text{à } \lambda_{837,59 \text{ nm}} \quad I_{DA} = I_0 + I_F + I_C + I_{Br} + I_{Cl} \quad (16)$$

$$\text{Poson que,} \quad I_{DF} = I_0 + I_F + I_C + I_{br} \quad (17)$$

alors

$$I_{DA} = I_{DF} + I_{Cl} \quad (18)$$



Pour sa part, le pic chromatographique mesuré sur le canal de fond (835,50 nm) représente l'intensité totale du signal de la photodiode de fond ( $I_{DF}'$ ). Elle est formée des mêmes composantes que la photodiode analytique à l'exception de l'intensité nette provenant du chlore ( $I_{Cl}$ ). De plus, les diverses composantes ne sont pas nécessairement identiques.

$$\text{à } \lambda_{835.50 \text{ nm}} \quad I_{DF}' = I_0' + I_F' + I_C' + I_{Br}' \quad (19)$$

Idéalement,  $I_{DF} = I_{DF}'$ , mais plus généralement on peut admettre que:

$$I_{DF} = B \cdot I_{DF}' + A \quad (20)$$

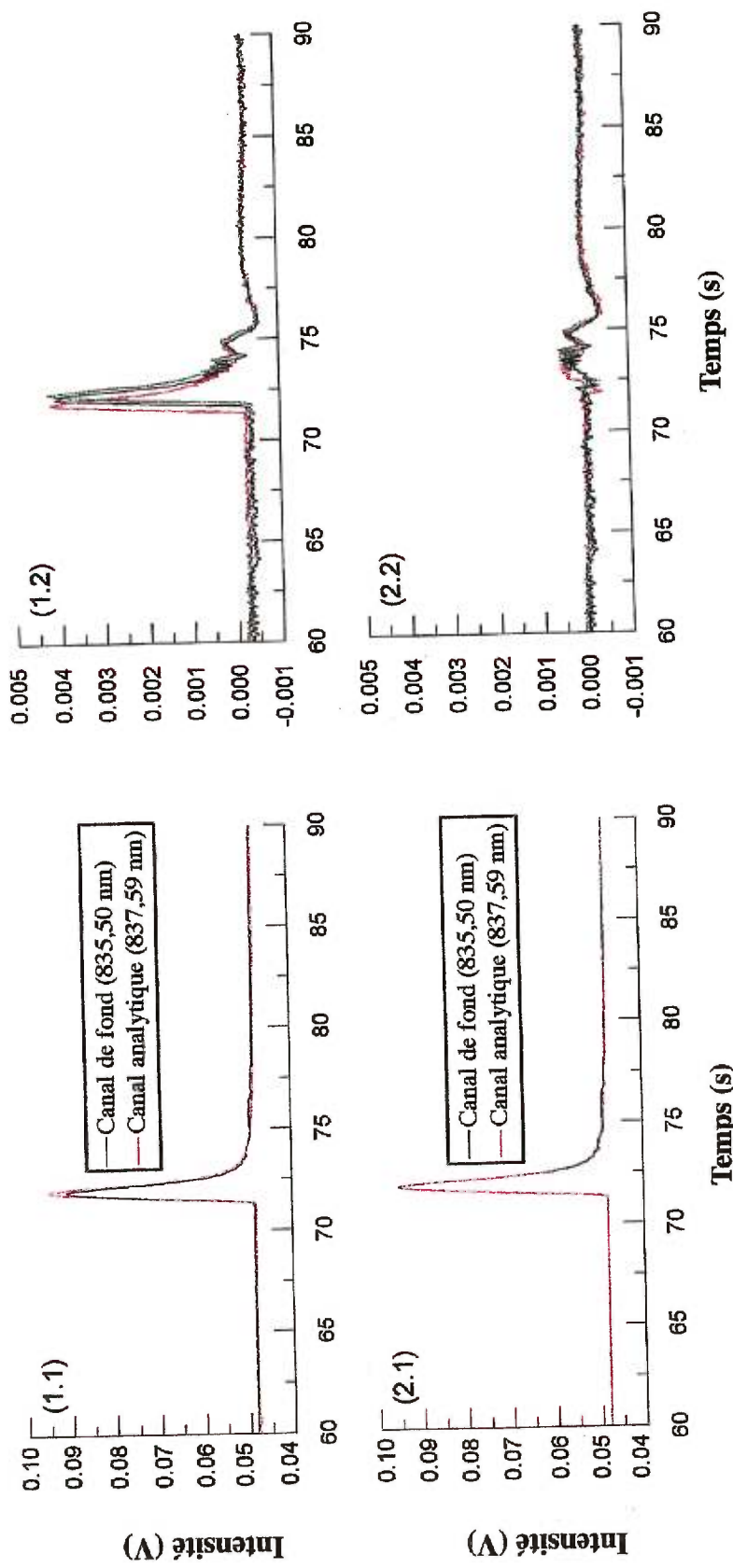
Le terme B et A viennent de la différence entre les deux faisceaux, le gain d'amplification, les différences de réponse des photodiodes et du filtre interférentiel.

En utilisant une partie du chromatogramme du canal analytique où le chlore est absent, nous pouvons calculer la corrélation entre les intensités du signal  $I_{DF}$  à ceux de l'intensité totale du signal de fond  $I_{DF}'$ .

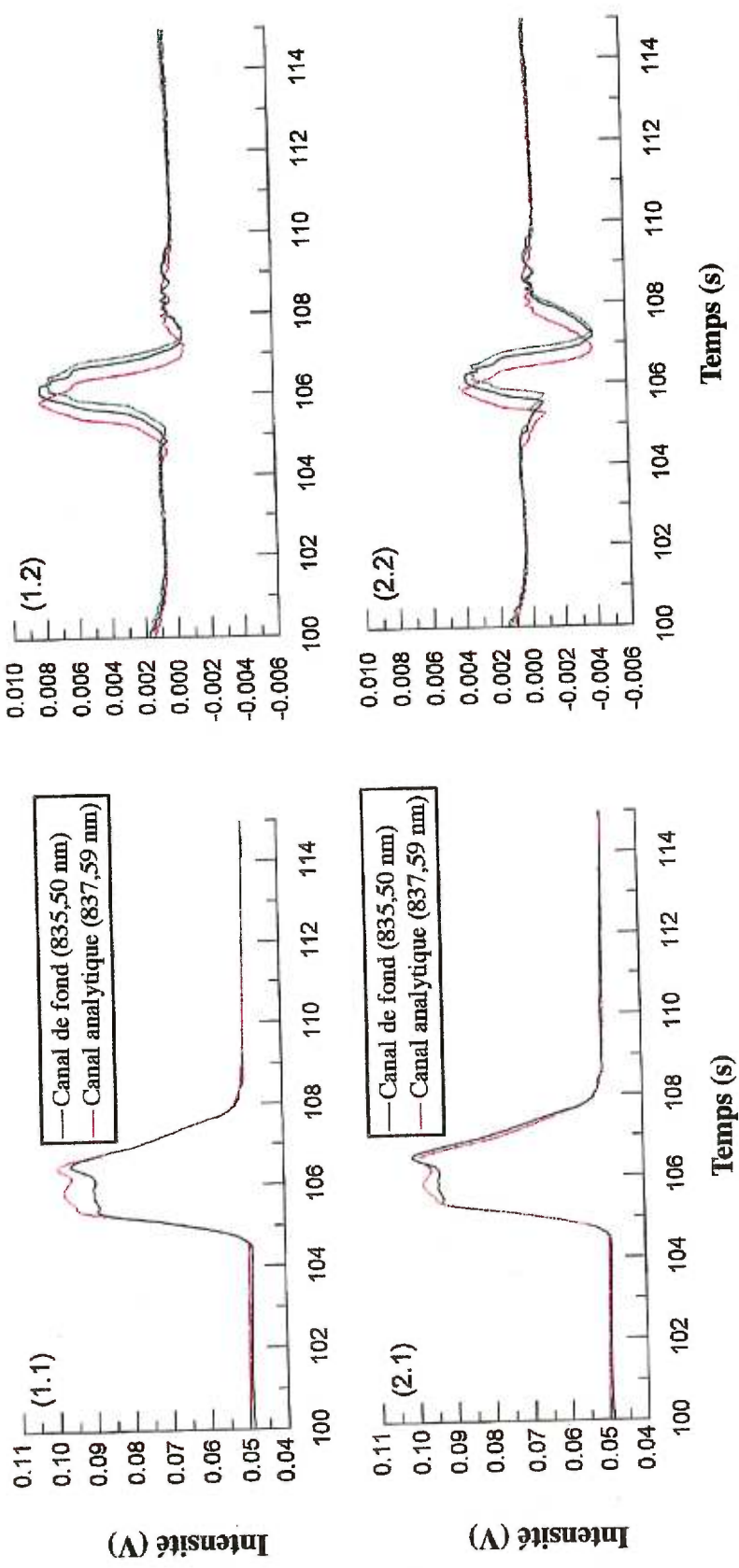
À partir des valeurs B et A obtenus par la régression linéaire (figure 30), on peut corriger le chromatogramme du canal du fond que l'on soustrait ensuite au chromatogramme du canal analytique. Ainsi, nous obtenons l'intensité nette  $I_{Cl}$ .

Aux figures 29 (a-2.1), 29 (b-2.1) et 29 (c-2.1) les chromatogrammes superposés après correction du canal de fond pour l'acétone, le benzène et le méthylcyclohexane sont présentés. Les figures 29 (a-2.1) et 29 (c-2.1) montrent que les signaux provenant du canal analytique et du canal de fond se confondent en ce qui attrait à l'acétone et au méthylcyclohexane. Cependant, la superposition pour le benzène ne donne pas le même résultat. Le signal du canal de fond après correction semble plus large dans la partie descendante du pic et de plus les formes des pics au sommet ne coïncident pas.

Les figures 29 (a-2.2), 29 (b-2.2) et 29 (c-2.2) représentent les signaux résiduels obtenus après correction pour les trois injections. On remarque que la ligne de base passe pratiquement à zéro. De plus, les intensités pic à pic sont respectivement



**Figure 29.a** Traitement de l'acétone par différentes méthodes  
 (1.1) Chromatogrammes superposés, (1.2) Chromatogrammes après correction par soustraction simple, (2.1) Chromatogrammes superposés après correction du canal de fond, (2.2) Chromatogrammes après correction du canal de fond et soustraction des deux canaux



**Figure 29. b** Traitement du benzène différentes méthodes  
 (1.1) Chromatogrammes superposés, (1.2) Chromatogrammes après correction par soustraction simple, (2.1) Chromatogrammes superposés après correction du canal de fond, (2.2) Chromatogrammes après correction du canal de fond et soustraction des deux canaux

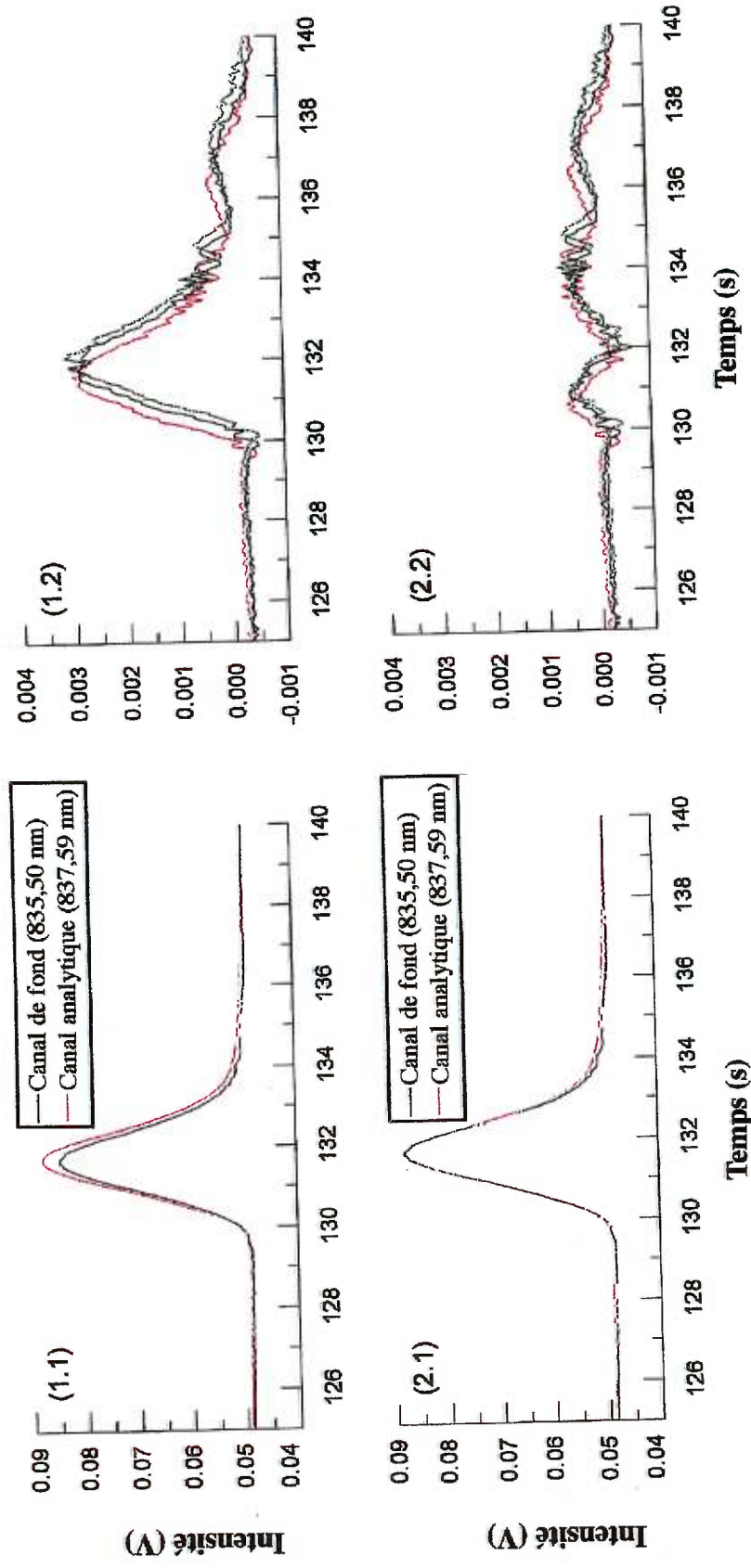


Figure 29. c Traitement du méthylcyclohexane par différentes méthodes

(1.1) Chromatogrammes superposés, (1.2) Chromatogrammes après correction par soustraction simple, (2.1) Chromatogrammes superposés après correction du canal de fond, (2.2) Chromatogrammes après correction du canal de fond et soustraction des deux canaux

pour l'acétone, le benzène et le méthylcyclohexane de 0,0009, 0,008 et 0,002 volts. Les intensités résiduelles ne sont donc pas entièrement éliminées par ce traitement même si chaque pic est traité individuellement. À titre d'exemple, pour l'acétone, le pic résiduel est d'environ 1 mV donc l'erreur systématique est d'environ 1%.

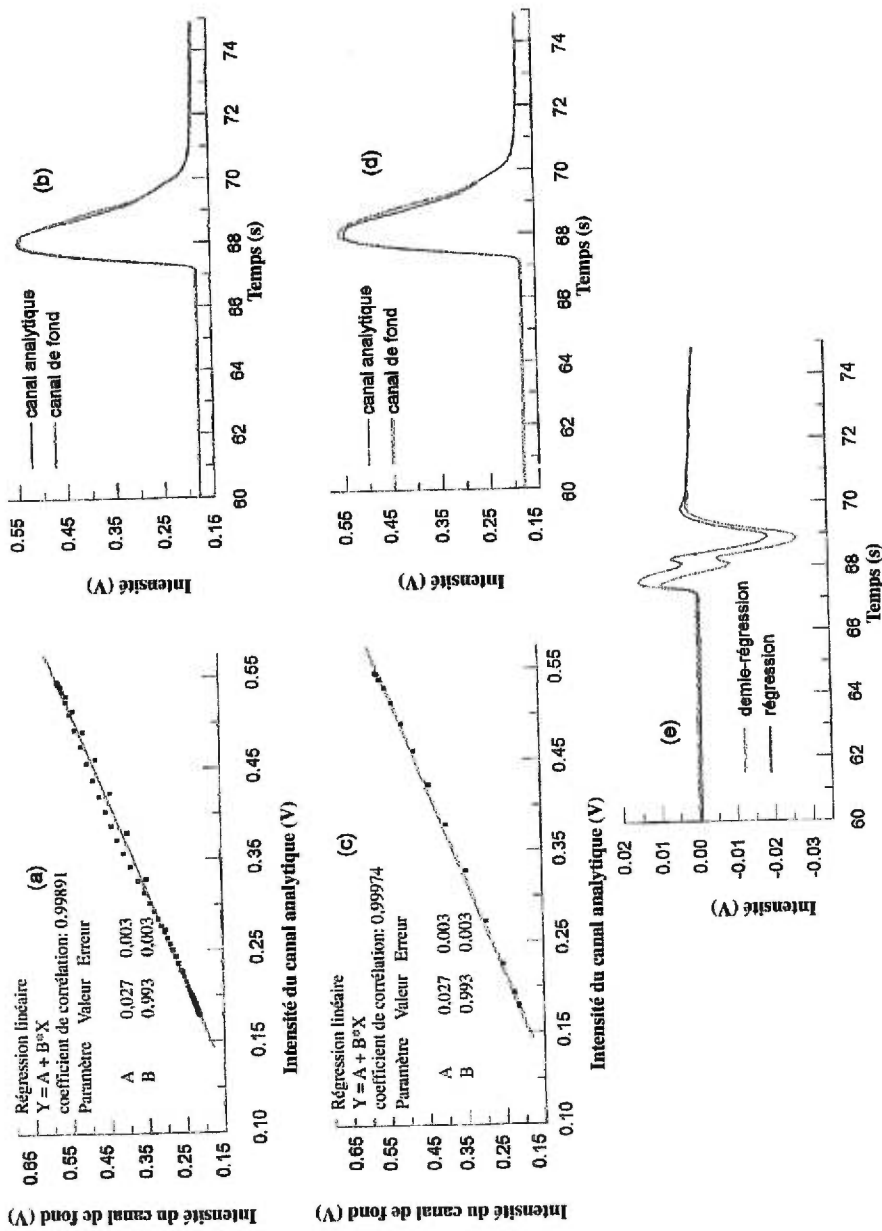
Nous avons essayé de voir si l'utilisation d'une partie du pic chromatographique (partie ascendante ou descendante) pourrait améliorer le pic résiduel.

Les figures 30 (a) et 31 (a), représentent les régressions linéaires provenant des intensités du canal de fond en fonction des intensités du canal analytique pour l'acétone et le benzène respectivement. Ces régressions linéaires sont obtenues lorsque toutes les intensités constituant les pics sont utilisées. Les points obtenus à partir de la relation liant les intensités du canal de fond aux intensités du canal analytique ne sont pas sur une droite. Afin de déterminer dans quelle section du pic la relation est la moins linéaire, les relations entre les intensités du canal de fond et analytique lors de la montée des pics sont étudiées (figures 30 (c) et 31 (b)).

Aux figures 30 (b), 30 (d) et 31 (c) on retrouve les superpositions des pics après correction des intensités du canal de fond. Puisque les paramètres des régressions linéaires sont utilisés pour corréliser les intensités du canal de fond à celles du canal analytique, plus un point se trouve loin de la droite, moins la correction sera juste. Ceci est surtout visible dans la descente du pic. Aux figures 30 (c) et 31 (b), les points sont plus près des droites de régression linéaire, la correction est donc meilleure (figures 30 (d) et 31 (c)). Les figures 30 (e) et 31 (d) représentent les pics résiduels obtenus après la correction et la soustraction des pics. L'intensité résiduelle est surtout due à la différence de forme entre les deux chromatogrammes.

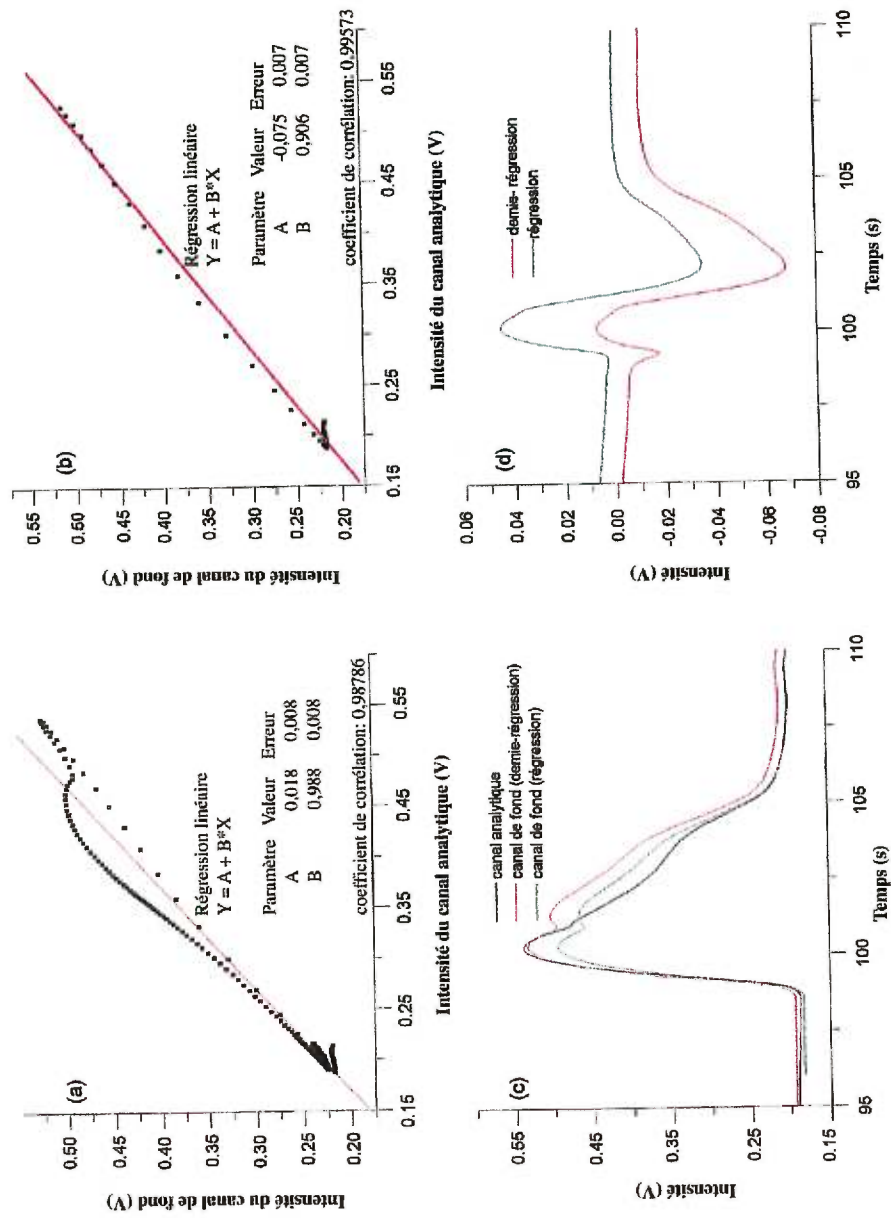
L'amélioration n'est pas significative si une seule partie du pic chromatographique est utilisée. La partie utilisée pour établir la relation linéaire est mieux corrigée, cependant la seconde partie l'est moins.

D'après les résultats précédents, les pentes et les ordonnées à l'origine semblent variées selon la nature du composé étudié. Afin de mieux comprendre ce phénomène et de vérifier la dépendance des paramètres de la concentration, des acquisitions sont effectuées en variant la concentration et le composé.



**Figure 30.** Régressions linéaires pour le pic chromatographique de l'acétone

(a) Régression linéaire sur l'ensemble du pic, (b) Superposition des pics après correction sur l'ensemble du pic, (c) Régression linéaire sur la partie ascendante du pic, (d) Superposition des pics après correction sur la partie ascendante du pic, (e) Intensités résiduelles après soustraction



**Figure 31.** Régressions linéaires pour le pic chromatographique du benzène  
 (a) Régression linéaire sur l'ensemble du pic, (b) Régression linéaire sur la partie ascendante du pic, (c) Superposition des pics après correction, (d) Intensités résiduelles après soustraction



En se référant au tableau 6, nous constatons que les pentes et les ordonnées à l'origine obtenues pour différents composés carbonés à même concentration ne sont pas identiques. De plus, pour un même composé à concentration différente la pente et l'ordonnée à l'origine ne sont pas les mêmes. On constate aussi que l'intensité résiduelle augmente avec l'augmentation en concentration pour chaque composé. Donc le choix d'une seule constante A et d'un seul facteur B ne parviendront pas à corriger entièrement l'ensemble des composés carbonés.

En conclusion, la simple soustraction nous permet déjà de réduire l'erreur systématique de manière importante (de 95% à 5% pour l'acétone). La régression linéaire permet encore de diminuer l'erreur systématique (de 5% à 1% pour l'acétone). L'utilisation d'une partie du pic chromatographique pour corriger le signal n'améliore pas l'erreur systématique davantage que lorsque le pic en entier est utilisé. Donc, dans la suite de ce travail les chromatogrammes seront corrigés en utilisant la régression linéaire sur l'ensemble du pic chromatographique. Le traitement suggéré ne permet pas d'obtenir une ligne de base à zéro exempte de signal résiduel provenant surtout des formes différentes entre les pics des deux chromatogrammes, mais l'intensité résiduelle est nettement diminuée.

#### III.4 SYSTÈME D'ACQUISITION

Le système d'acquisition peut jouer un rôle important sur la différence de forme entre un pic du canal analytique et un pic du canal de fond pour un même composé. Cette différence peut provenir d'un décalage entre les deux canaux lors de l'acquisition. Ce décalage entraînerait alors une mauvaise correction et par le fait même diminuerait la sélectivité du chlore par rapport au carbone.

Afin de vérifier si le système d'acquisition répond de façon simultanée aux deux canaux, un générateur d'onde est utilisé. Ce générateur est relié à chacun des canaux d'acquisition par un câble BNC munie d'une connexion en T auquel deux autres câbles BNC sont rattachés jusqu'aux canaux d'acquisition.



**Tableau 6.** Pente et l'ordonnée à l'origine obtenue par régression linéaire sur l'ensemble d'un pic pour différents composés à différentes concentrations.

Composé	Concentration ( M de carbone )	Pente	Ordonnée à l'origine	Intensité résiduelle pic-à-pic* (mV)
Acétone	0,1	0,92	-0,09	0,24 ± 0,02
	0,2	0,94	-0,07	0,27 ± 0,02
	2,7	0,92	-0,09	3,4 ± 0,3
	2,9	0,89	-0,12	4,5 ± 0,2
Benzène	0,2	0,96	-0,05	0,26 ± 0,04
	0,4	0,94	-0,08	0,58 ± 0,01
	4,4	0,93	-0,08	7,9 ± 0,4
	4,4	0,90	-0,11	8,8 ± 0,3
Méthylcyclohexane	0,2	0,95	-0,06	0,22 ± 0,03
	0,4	0,89	-0,12	0,30 ± 0,05
	3,3	0,96	- 0,05	0,42 ± 0,02
	3,4	0,92	-0,10	0,9 ± 0,2

\* L'écart-type est présenté dans cette section du tableau.

Pour un signal émis par le générateur (fréquence de 10 Hz) dont la forme d'onde est carrée, un décalage est observé (tableau 7). Ce décalage est représenté par une intensité résiduelle, après application du traitement que nous avons présenté à la section précédente. Le décalage peut provenir du fait qu'une seule carte d'acquisition est utilisée donc les signaux sont acquis en alternance ce qui semble induire un décalage. Afin de remédier à ce problème, une autre carte d'acquisition de 12 bits (DAS-08, Metrabyte, Cleveland, Ohio, USA) est ajoutée et le signal émis est le même que le précédent en amplitude et en forme. Cette modification réduit l'intensité résiduelle par un facteur de dix (tableau 7). En augmentant l'amplitude du signal émis par le générateur (fréquence de 10 Hz) et en changeant la forme de l'onde, le signal de l'intensité résiduelle est toujours très bien corrigé.

Avant l'ajout de la seconde carte d'acquisition, une solution composée d'un mélange acétone:méthylcyclohexane (2:1 (v/v)) a été injectée dans le système chromatographique. Le volume d'injection est de 0,1  $\mu$ l. L'acquisition est effectuée avec un gain secondaire de 50, une puissance absorbée de 85 W et un débit du gaz plasmagène de 98 ml/min. Les photodiodes étroites sont employées. Après l'ajout d'une autre carte d'acquisition, la même manipulation a été effectuée avec la même solution et les mêmes conditions.

L'intensité du signal de l'acétone obtenue sur le canal analytique et l'intensité résiduelle pic-à-pic obtenue, avec ou sans la carte d'acquisition supplémentaire, après traitement des signaux sont présentées au tableau 8. L'ajout de la carte d'acquisition diminue l'intensité pic-à-pic par un facteur d'environ 2 puisqu'avec une carte d'acquisition les signaux provenant des deux canaux sont acquis en alternance alors qu'avec deux cartes d'acquisition les signaux sont acquis en simultanés. Cependant, il y a toujours une intensité résiduelle qui persiste.

Le système d'acquisition était donc responsable, en partie, de la différence de forme entre un pic du canal analytique et un pic du canal de fond pour un même composé. Cependant, malgré l'ajout d'une carte d'acquisition, l'intensité pic-à-pic est toujours présente bien qu'il n'y est plus de décalage entre les deux canaux.

**Tableau 7.** Optimisation du système d'acquisition.

Nombre de carte d'acquisition	Forme ondulatoire	Intensité du canal analytique (V)	Intensité du canal analytique/intensité résiduelle
une	Carré	1,28	51
deux	Carré	1,28	640
deux	Carré	4,84	3025
deux	Sinusoïdale	4,81	3006
deux	Triangle	4,60	3067

**Tableau 8.** Effet de l'optimisation du système d'acquisition sur l'acétone

Condition	Intensité du canal analytique (mV)	Intensité résiduelle pic à pic (mV)	Intensité du canal analytique/intensité résiduelle
Avant	31,5	0,87	36
Après	29,1	0,48	61

### III.5 SYSTÈME DE PRÉAMPLIFICATION ET D'AMPLIFICATION

Le système de préamplification et/ou d'amplification peut engendrer une différence de forme entre un pic du canal analytique et un pic du canal de fond pour un même composé. Cette différence peut provenir d'un décalage ou d'une différence dans le traitement des signaux entre les deux systèmes.

Pour vérifier si les formes différentes entre les deux canaux d'acquisition proviennent des systèmes d'amplification et de préamplification, ces systèmes sont remplacés par deux picoampèremètres (modèle 414S, Keithley Instrument). Une solution composée de benzène (15 M de carbone) est injectée dans le système chromatographique. Le volume d'injection est de 0,5  $\mu$ l. Les photodiodes larges sont utilisées. L'acquisition est effectuée à une puissance absorbée de 100 W et un débit du gaz plasmagène de 98 ml/min.

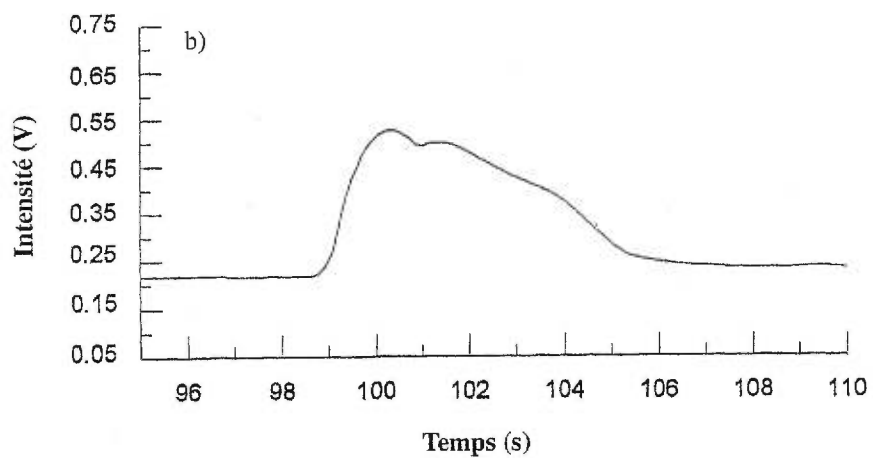
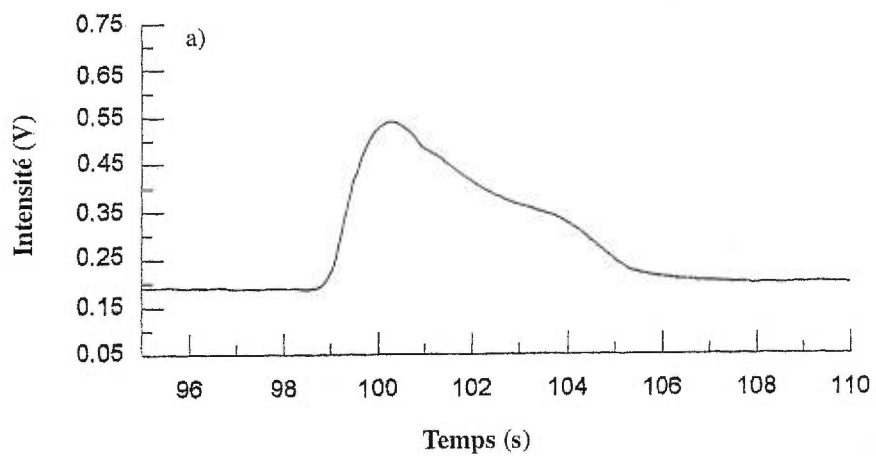
À la figure 32 les pics chromatographiques du benzène acquis avec les picoampèremètres sont présentés pour chacun des canaux d'acquisition. Il y a encore une différence de forme entre les pics des deux canaux. Le chromatogramme du benzène obtenu par le canal de fond est plus large que celui du canal analytique.

En conclusion, notre système de préamplification et/ou d'amplification n'engendrent pas la différence de forme entre un pic du canal analytique et un pic du canal de fond pour un même composé puisque cette différence est toujours présente malgré l'utilisation d'un autre système d'amplification et de conversion.

### III.6 SYSTÈME DE DÉTECTION

Le système de détection peut causer la différence de forme entre un pic chromatographique du canal analytique et celui du canal de fond pour un même composé. Cette différence peut provenir de la forme des photodiodes.

Pour vérifier si les formes différentes entre les deux canaux d'acquisition proviennent du système de détection, deux photodiodes différentes sont comparées soit les photodiodes larges (S-1336-5BK) et étroites (S-1337-16BQ) décrites à la section



**Figure 32.** Chromatogrammes du benzène avec l'utilisation de picoampèremètre

(a) Canal analytique, (b) Canal de fond

II.1.7. Une solution composée de benzène (15 M de carbone) est injectée dans le système chromatographique. Le volume d'injection est de 0,5  $\mu\text{l}$ . L'acquisition est effectuée à une puissance absorbée de 100 W et un débit du gaz plasmagène de 98 ml/min. Deux picoampèremètres (modèle 414S, Keithley Instrument) sont utilisés comme système de préamplification et d'amplification.

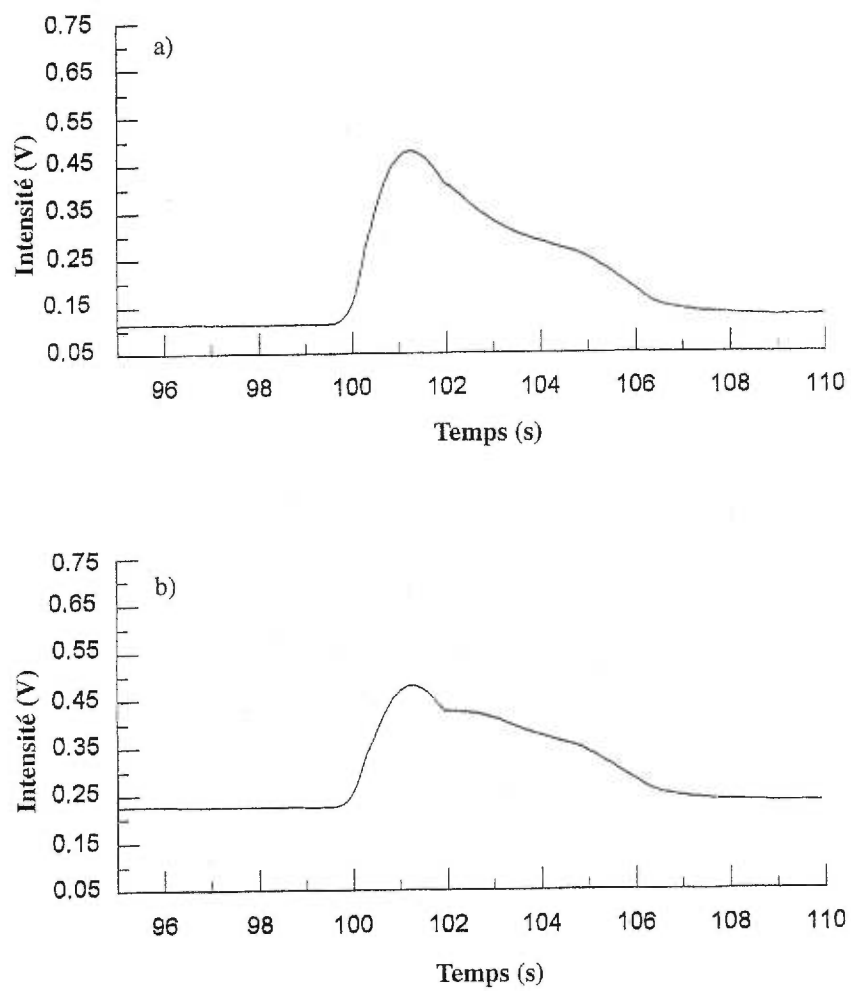
La figure 33 présente les pics chromatographiques du benzène acquis avec les photodiodes minces pour chacun des canaux d'acquisition. Une différence de forme entre les pics des deux canaux est présente. En comparant la figure 32 et 33 dont le seul paramètre variant est le type de photodiode utilisées, la forme des pics reste semblable sur les canaux respectifs. C'est-à-dire que le pic chromatographique du benzène obtenu par le canal de fond est plus large dans les deux cas que celui du canal analytique.

La forme des photodiodes ne cause donc pas la différence de forme entre un pic chromatographique du canal analytique et celui du canal de fond pour un même composé.

### III.7 OPTIQUE

La différence de forme entre un pic du canal analytique et un pic du canal de fond pour un même composé pourrait être corrélé au trajet optique. Cette différence peut provenir d'un décalage ou d'une différence dans le traitement des signaux entre les deux systèmes.

Afin de vérifier si les formes différentes entre les deux canaux d'acquisition proviennent du trajet optique, une inversion des miroirs est effectuée. C'est-à-dire que le miroir du bas qui est aligné avec la photodiode de droite est maintenant aligné avec la photodiode de gauche et le miroir du haut qui est aligné avec la photodiode de gauche est aligné avec la photodiode de droite. Une solution composée de benzène (15 M de carbone) est injectée dans le système chromatographique. Le volume d'injection est de 0,5  $\mu\text{l}$ . Les photodiodes larges sont utilisées. L'acquisition est effectuée à une puissance absorbée de 90 W et un débit du gaz plasmagène de 98 ml/min. Deux picoampèremètres (modèle 414S, Keithley Instrument) sont utilisés comme système de préamplification et d'amplification.



**Figure 33.** Chromatogrammes du benzène acquis avec les photodiodes minces  
(a) Canal analytique, (b) Canal de fond

La figure 33 représente le pic chromatographique du benzène, sur le canal analytique et sur le canal de fond, acquis avant la modification du trajet optique alors que la figure 34 représente ces mêmes pics mais après modification. À la figure 34, les pics du benzène sont de forme différente sur les deux canaux d'acquisition tout comme ceux de la figure 33. Cependant en inversant les miroirs, la forme du pic chromatographique du benzène sur le canal analytique est semblable à celui du canal de fond avant l'inversion. Il en va de même pour la forme du pic chromatographique du benzène sur le canal de fond après inversion et celui du canal analytique avant l'inversion.

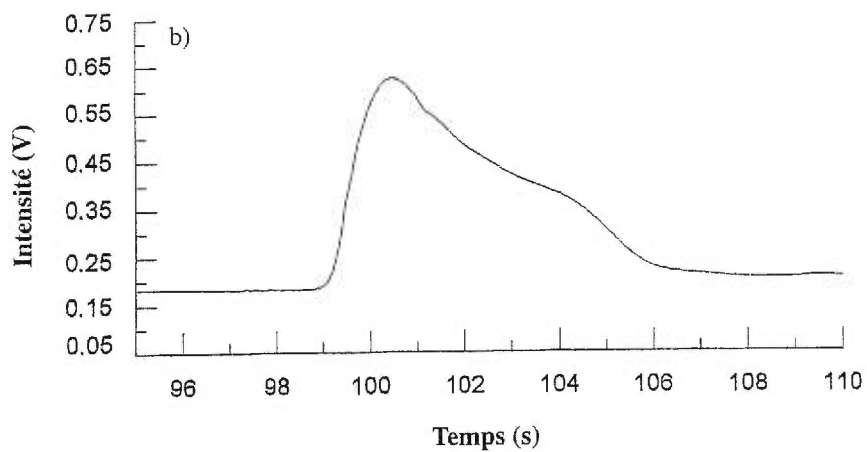
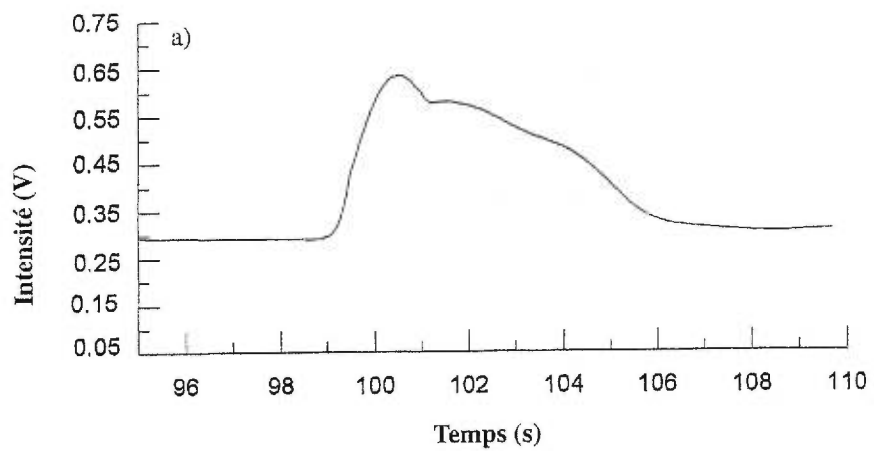
En conclusion, la différence de forme des pics chromatographiques pour un même composé entre les deux canaux ne provient pas du trajet optique.

### III.8 PLASMA

Le problème de la différence de forme des pics chromatographiques pour un même composé entre les deux canaux pourrait provenir de ce qui est perçu du plasma par les photodiodes. Alors, une étude sur le plasma est effectuée.

Cette étude est liée à l'effet de la position du surfatron sur l'intensité résiduelle des produits carbonés. La position habituelle du surfatron par rapport au système optique est présentée à la figure 13. Dans cette position, le piston d'accord est sous la torche à plasma et le surfatron (ici le piston d'accord) se dira à  $0^\circ$  sur l'axe de la torche à plasma. La seconde position employé pour l'étude du plasma, le surfatron est placé à  $90^\circ$  par rapport à sa position initiale. C'est-à-dire que le surfatron subit une rotation de  $90^\circ$  dans l'axe de la torche à plasma de façon à ce que le piston d'accord soit à gauche de la torche à plasma lorsque le surfatron est observé de l'avant. À chaque position du surfatron, une solution composée de benzène (8 M de carbone), d'acétone (5 M de carbone), de méthylcyclohexane (7 M de carbone) et de chloroforme (20 mM de chlore) est injectée trois fois dans le système chromatographique. Les signaux du FID, du canal analytiques et de fond ont été mesurés durant l'élution du composé dans le chromatographe. Le volume d'injection est de  $0,3 \mu\text{l}$ . Les acquisitions sont effectuées avec un débit du gaz plasmagène de  $98 \text{ ml/min}$ , une puissance absorbée de  $100 \text{ W}$ . Les photodiodes larges sont utilisées.



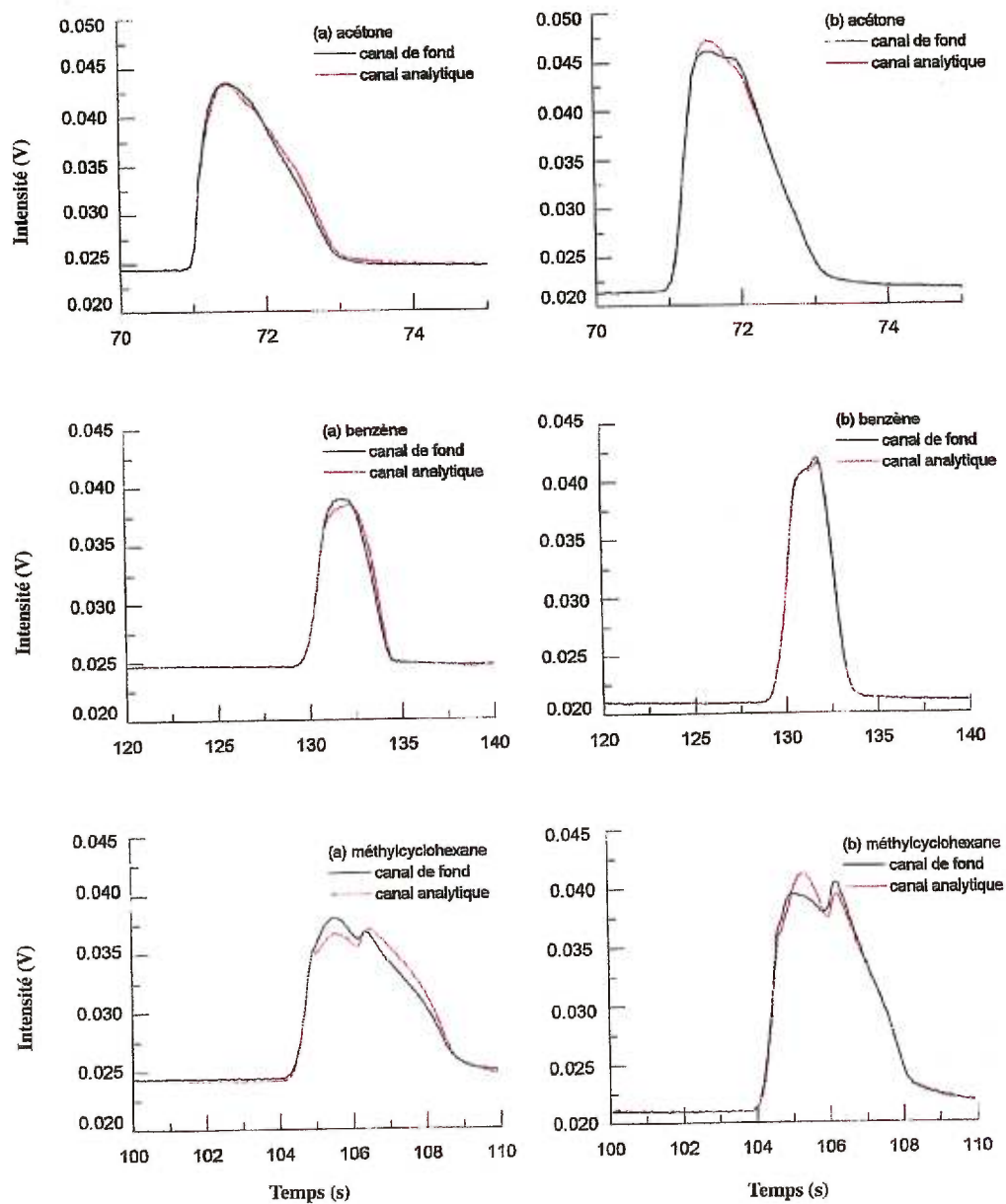


**Figure 34.** Chromatogrammes du benzène avec inversion des miroirs.  
(a) Canal analytique, (b) Canal de fond

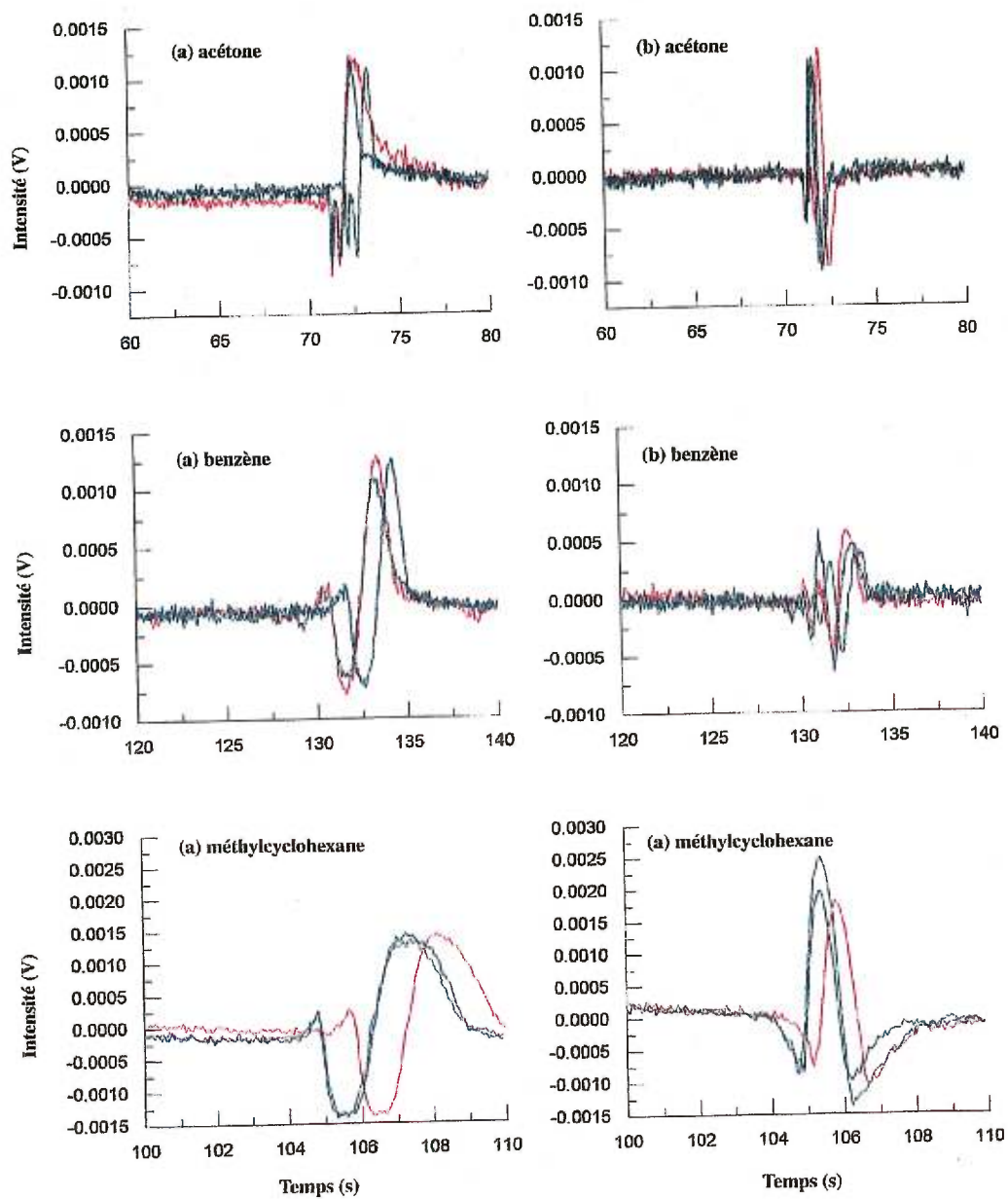
Les figures 35 (a) et (b) présentent les superpositions des chromatogrammes du canal analytique et de fond pour les composés carbonés, obtenus après traitement mais sans soustraction, lorsque le surfatron est à  $0^\circ$  et à  $90^\circ$  respectivement. On remarque que la forme des pics diffère selon la position du surfatron. À  $90^\circ$  les signaux du canal analytique et de fond tendent à avoir d'avantage la même forme, surtout lors de la descente comparativement à  $0^\circ$ .

Aux figures 36 (a) et (b), les intensités résiduelles après correction pour les composés carbonés sont représentées. Les résultats de soustraction sont variables selon l'axe d'observation. L'amplitude du signal résiduel du méthylcyclohexane est diminuée lorsque le surfatron est à  $90^\circ$ . Les amplitudes des signaux résiduels de l'acétone et du benzène obtenues à  $0^\circ$  et  $90^\circ$  sont pratiquement équivalentes. Cependant, à  $90^\circ$  les signaux sont plus étroits. Il est important de mentionner que cette observation ne dépend pas de la largeur des pics initiaux puisqu'ils sont équivalents sur le détecteur FID.

En conclusion, le plasma n'est pas uniforme et symétrique puisque les signaux varient selon la position du surfatron. Farnsworth (137) a remarqué cet effet en étudiant le plasma de façon latérale et verticale. Il a remarqué qu'à proximité du piston d'accord, il y a une différence en intensité. Le piston d'accord pourrait donc être la cause de la non symétrie du plasma. De plus, le plasma étant produit dans un tube étroit, l'effet du piston d'accord pourrait être augmenté. Ce qui augmenterait l'influence du piston sur l'excitation des composés dans le plasma et ainsi augmenterait les différences entre les pics sur les canaux. Selon les études effectuées sur la position du surfatron, le plasma devrait être observé à  $90^\circ$  afin d'améliorer le rapport de l'intensité du signal du chlore sur intensité résiduelle des produits carbonés. Cependant les intensités résiduelles seront toujours présentes. Le montage pourrait être amélioré en projetant sur les photodiodes la même section du plasma. Par exemple, un miroir semi-transparent pourrait remplacer les deux miroirs superposés. Cependant le montage optique devrait aussi être changé et pour l'instant, nous avons décidé de continuer la mise au point du détecteur tel quel.



**Figure 35.** Chromatogrammes de composés carbonés en fonction de la position du surfatron  
(a) Surfatron à 0°, b) Surfatron à 90°



**Figure 36.** Intensités résiduelles de composés carbonés en fonction de la position du surfatron  
(a) Surfatron à 0°, (b) Surfatron à 90°

### III.9 PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX

Dans cette section plusieurs paramètres expérimentaux, tels que les signaux, les bruits d'obscurité et de fond, l'optique, les détecteurs ainsi que le plasma, seront optimisés afin d'améliorer les paramètres analytiques.

#### III.9.1 Les signaux et les bruits associés

La fréquence d'acquisition et les bruits associés aux signaux d'obscurité et de fond seront étudiés.

##### III.9.1.1 Fréquence d'acquisition

L'objectif de cette section est de diminuer les bruits sur les signaux de fond et d'obscurité sans atténuer ou déformer les signaux des composés provenant de l'élution lors de la chromatographie. Puisque ces derniers sont présents dans un intervalle de fréquences restreintes alors que le bruit peut être présent à toutes les fréquences, une fréquence d'acquisition appropriée peut permettre d'atteindre l'objectif.

Pour déterminer la fréquence d'acquisition appropriée, le plasma est allumé lors des acquisitions des signaux d'obscurité et de fond. Cependant, lors de l'acquisition du signal d'obscurité, une cache est placée à l'avant de montage optique afin d'empêcher les radiations de la source de se rendre au détecteur. Les fréquences d'acquisition utilisées sont de 5, 15, 100 Hz. Les photodiodes utilisées sont les photodiodes étroites.

Le tableau 9 présente le bruit (RMS) associé aux signaux à différentes fréquences d'acquisition. Ces bruits augmentent lorsque la fréquence augmente. Cette relation sera traitée à la section suivante. La fréquence de 5 Hz est donc celle qui réduit le plus les bruits sur les signaux. Cependant plus la fréquence sera élevée moins les signaux seront atténués ou déformés. Pour définir les signaux des composés provenant de l'élution lors de la chromatographie, un minimum de 10 points est requis. Un pic chromatographique acquis par notre système peut avoir une largeur minimale d'environ 2 secondes, donc une fréquence de 15 Hz permettait d'avoir 30 points pour définir un pic de 2 secondes. Ainsi avec un pic un peu moins large la fréquence est toujours

adéquate ce qui ne serait pas le cas pour la fréquence de 5 Hz. Il s'agit donc de faire un compromis entre le nombre de points et le bruit sur les signaux. Puisque les bruits sur le signal de fond ou le sur le signal d'obscurité à 5 et 15 Hz diffèrent d'un facteur de moins que 2, la fréquence d'acquisition sera fixée à 15 Hz.

Avec une fréquence de 15 Hz, les bruits sur les signaux de fond et d'obscurité sont diminués sans atténuer ou déformer les signaux des composés provenant de l'élution lors de la chromatographie.

**Tableau 9.** Influence de la fréquence d'acquisition sur les bruits des signaux de fond et d'obscurité.

Condition (avec le tube)	Fréquence (Hz)	Canal analytique (x 10 <sup>4</sup> V)	Canal de fond (x 10 <sup>4</sup> V)
Signal de fond	5	2,75	2,87
	15	4,15	4,23
	100	7,02	7,37
Signal d'obscurité	5	0,337	0,372
	15	0,355	0,464
	100	0,950	1,50

### III.9.1.1.1 Caractérisation des bruits selon la fréquence

Pour obtenir le spectre du bruit, l'acquisition du signal est faite à une fréquence de 200 Hz pour satisfaire au critère de Nyquist (section I.6.1.2.1). Par la suite la transformée de Fourier est effectuée.

Le signal d'obscurité est acquis lorsque le plasma est éteint. Aux figures 37 (a-b) et (c-d) les bruits sur le signal d'obscurité selon la fréquence pour les photodiodes étroites et larges respectivement sont présentés. Le bruit dominant se trouve à 60 Hz. Ce bruit est du bruit d'interférence. Il est causé par le couplage parasite des lignes de tensions. Ce bruit pourrait être éliminé totalement. Cependant dû aux contraintes du

montage, il est difficile de réduire ce bruit. Le deuxième signal en importance sur ces mêmes figures est le bruit rose dont l'amplitude diminue selon  $1/f_n$ . Il est principalement un bruit électronique.

Les bruits sur le signal d'obscurité pour le canal analytique des photodiodes larges (figure 37 c) sont similaires à ceux des photodiodes étroites (figure 37 a). Le même comportement est observé pour le canal de fond (photodiode étroite (figure 37 b) et large (figure 37 d)).

Les bruits dominants le signal de fond pour les photodiodes étroite et larges (figures 38 a-d) sont le bruit rose et le bruit d'interférence provenant des lignes de tension (60 Hz). Les bruits sur ces signaux sont plus élevés en amplitude que ceux sur les signaux d'obscurité. Ceci est dû au fait que les bruits d'obscurité s'additionnent aux bruits sur les signaux de fond.

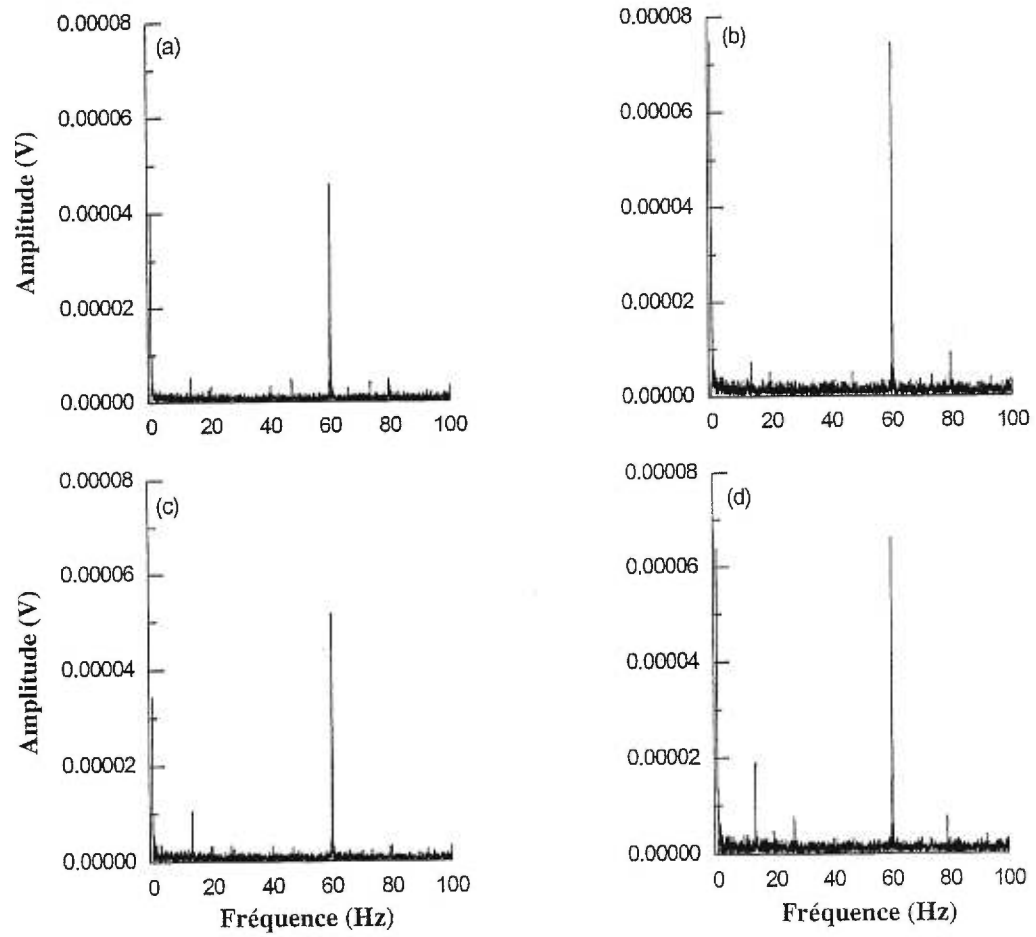
Les bruits sur le signal de fond du canal de fond de la photodiode large (figure 38 d) sont plus faibles que ceux de la photodiode étroite (figure 38 b). Cependant ceux des canaux analytiques sur la photodiode étroite (figure 38 a) sont plus faibles que ceux des photodiodes larges (figure 38 c).

En conclusion, les bruits dominants sont rose et d'interférence à 60 Hz, ce qui justifie l'utilisation comme fréquence d'acquisition 15 Hz.

### III.9.1.2 Réduction des bruits des signaux de fond et d'obscurité

Une partie du bruit sur les signaux de fond et d'obscurité peut être causée par des radiations micro-ondes non-voulues. L'objectif du travail dans cette section sera de réduire cette source de bruit.

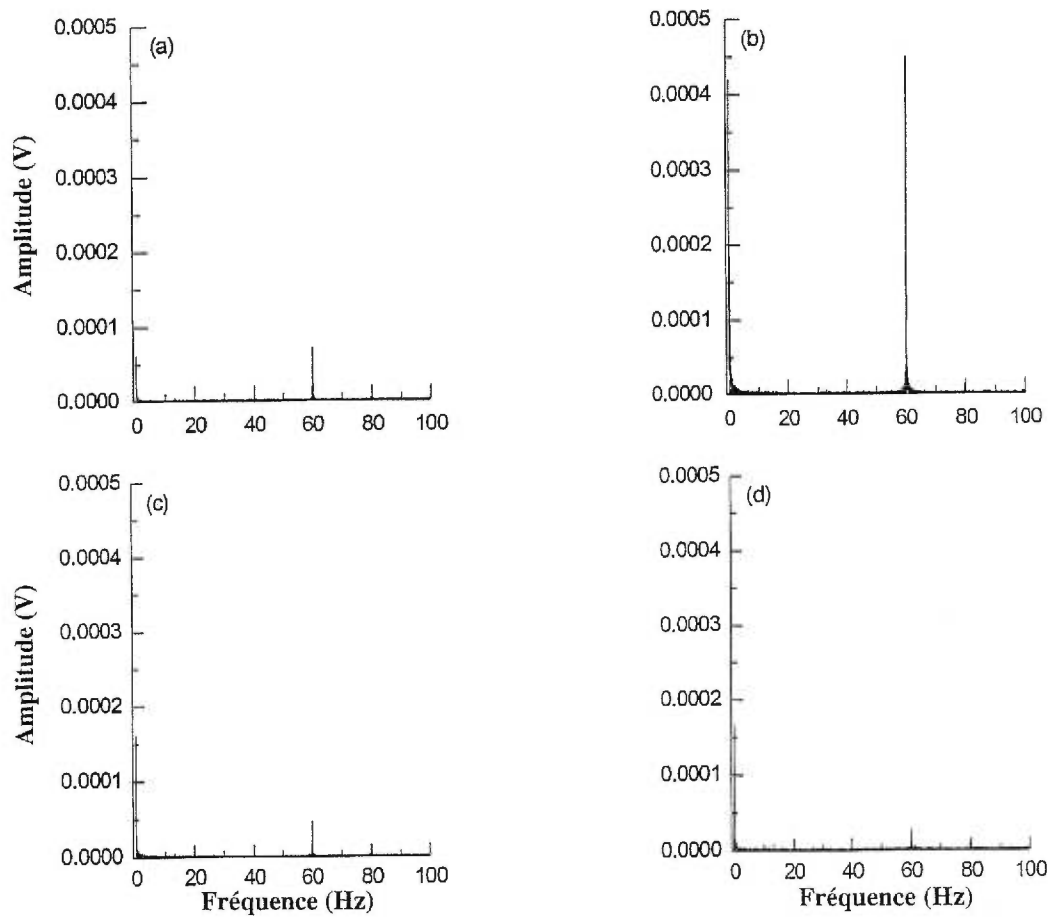
Afin de diminuer le bruit dû aux micro-ondes, un tube d'acier inoxydable est ajouté au montage autour du tube à décharge en avant du surfatron. Ce tube possède un diamètre interne de 3,3 cm et une longueur de 6,7 cm. Le plasma est allumé lors des acquisitions des signaux d'obscurité et de fond. Cependant, une cache est placée à l'avant de montage optique lors de l'acquisition du signal d'obscurité. Les photodiodes utilisées sont les photodiodes étroites.



**Figure 37.** Bruit d'obscurité selon la fréquence

- (a) Photodiode mince; canal analytique, (b) Photodiode mince; canal de fond,  
(c) Photodiode large; canal analytique, (d) Photodiode large; canal de fond





**Figure 38.** Bruit de fond selon la fréquence

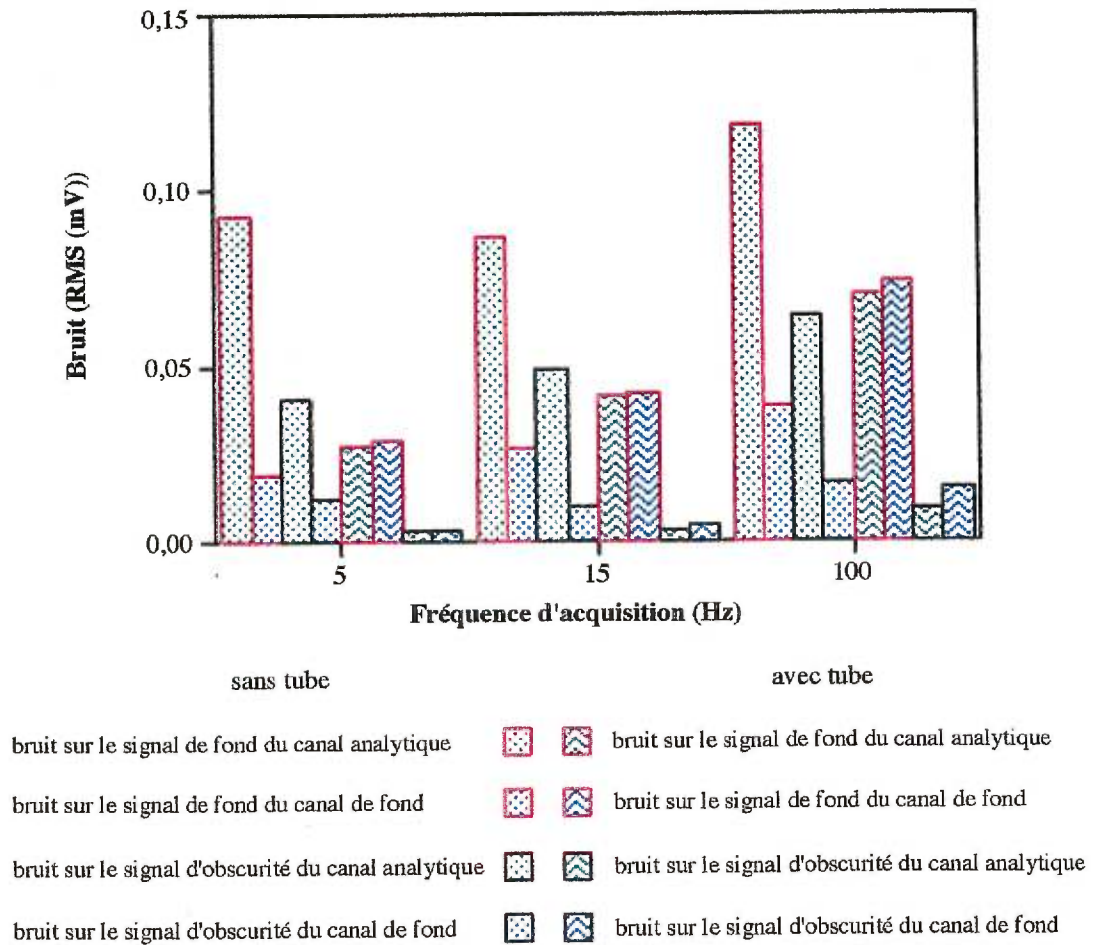
- (a) Photodiode mince; canal analytique, (b) Photodiode mince; canal de fond  
(c) Photodiode large; canal analytique, (d) Photodiode large; canal de fond

La figure 39 représente le bruit sur le signal de fond et d'obscurité à différentes fréquences avec ou sans le tube. Sur cette figure, le bruit sur le signal de fond et d'obscurité augmente en fonction de la fréquence avec ou sans le tube. Cependant pour une même fréquence, l'ajout du tube diminue le bruit sur les signaux de fond et d'obscurité.

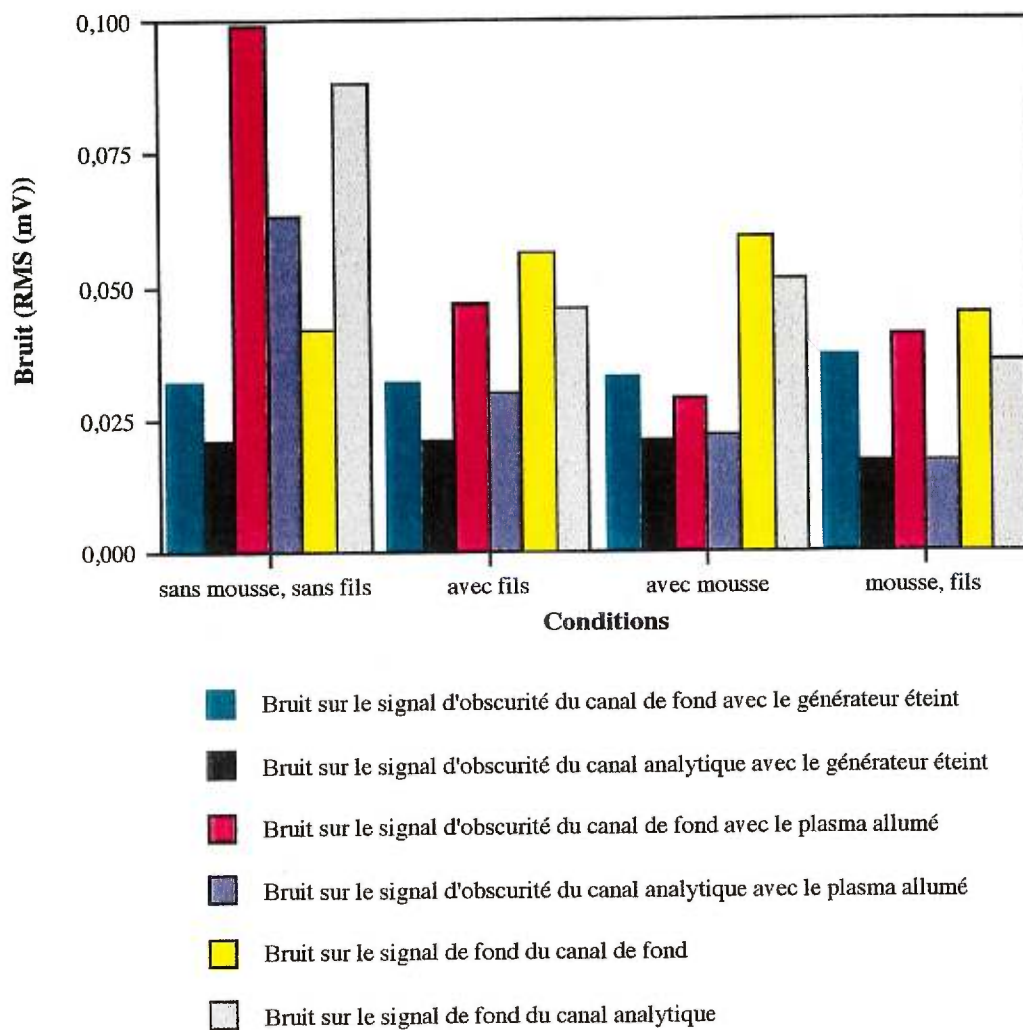
Afin de vérifier si le bruit dû aux micro-ondes est toujours présent, une mise à la terre de la boîte couvrant le système optique ainsi que le système de l'électronique secondaire a été ajoutée, en plus d'une isolation de ces deux systèmes par une mousse permettant l'absorption de micro-onde. La fréquence d'acquisition est de 15 Hz.

À la figure 40, les effets de l'ajout d'une mise à la terre de la boîte recouvrant le système optique ainsi que le système de l'électronique secondaire en plus d'une isolation de ces deux systèmes par une mousse permettant l'absorption de micro-onde sont présentés. Ces éléments supplémentaires réduisent le bruit dû au micro-onde pour les canaux analytique et de fond. De plus, avec la mousse et la mise à la terre on obtient pratiquement les mêmes bruits sur le signal d'obscurité avec le plasma allumé et le générateur fermé. Ceci signifie l'élimination presque totale des micro-ondes perturbant le signal. Le bruit sur le signal d'obscurité pour le canal de fond est plus grand que pour celui du canal analytique avec ou sans le plasma. Cette différence diminue pour le bruit sur le signal de fond.

En conclusion, les micro-ondes influencent les bruits associés au signal de fond et d'obscurité. Afin de corriger les effets des micro-ondes, les systèmes électroniques doivent être protégés.



**Figure 39.** Réduction des bruits avec l'ajout d'un tube



**Figure 40.** Réduction du bruit

### III.9.1.3 Étude de la variation à long terme des signaux d'obscurité et de fond

Les études des signaux d'obscurité et de fond à long terme sont effectuées à l'aide des photodiodes larges. La fréquence d'acquisition est de 15 Hz.

La variation des signaux d'obscurité à long terme pour le canal de fond et pour le canal analytique sont respectivement représentés aux figures 41 (a-b). Ces signaux sont obtenus lorsque le plasma est éteint. Le signal d'obscurité pour le canal de fond comme pour le canal analytique est constant en fonction du temps. On remarque que l'intensité du signal est plus élevée pour le canal de fond.

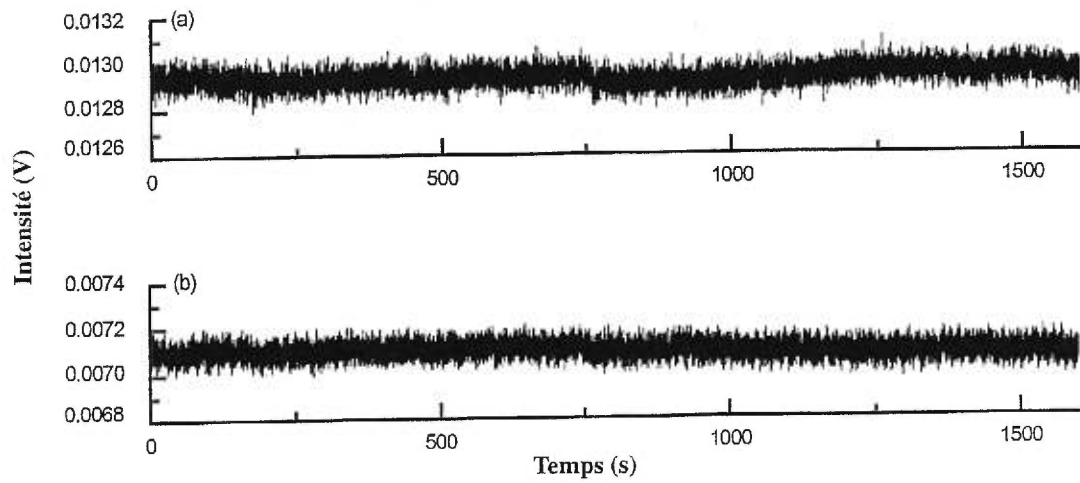
En ce qui à trait à l'étude du signal de fond, les signaux du canal de fond et du canal analytique sont respectivement représentés aux figures 42 (a-b). Le signal de fond permet d'observer les variations du plasma en fonction du temps. Les signaux de fond varient en fonction du temps surtout lors des vingt premières minutes suivant l'allumage du plasma. Le plasma doit donc être allumé au moins vingt minutes avant le début des analyses. Ce temps est nécessaire au plasma pour lui permettre de se stabiliser.

Le signal de fond du canal analytique est plus élevé que celui du canal de fond alors que le signal d'obscurité du canal analytique est plus faible que celui du canal de fond. Ainsi en comparant les signaux d'obscurité et de fond on peut constater que le signal de fond net est non-nul et plus intense pour le canal analytique.

En conclusion, les signaux d'obscurité et de fond sont constants en fonction du temps. Cependant une période de vingt minutes est nécessaire pour stabiliser le plasma. De plus, les miroirs ne captent pas la même quantité de lumière. Il peut aussi être mentionné que le signal de fond net est non-nul.

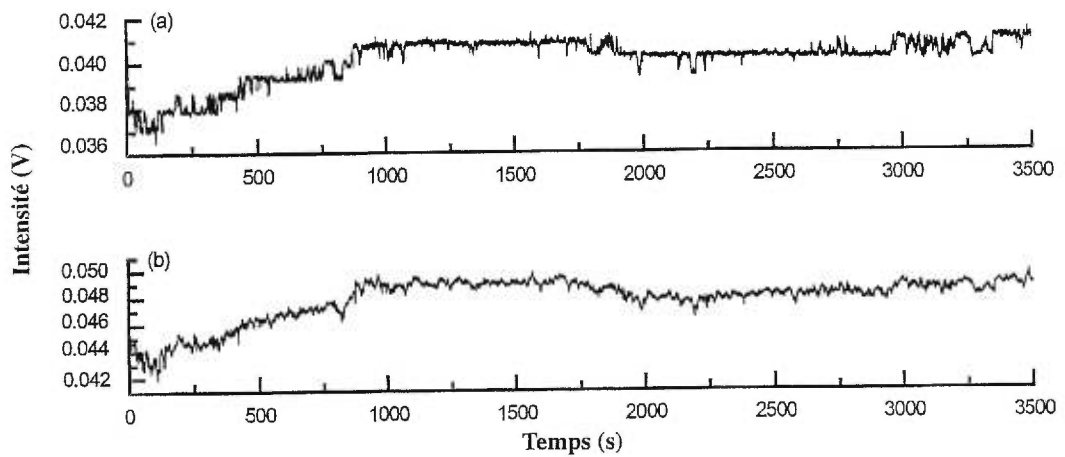
### III.9.1.4 Optimisation du détecteur

À la section III.6, l'étude réalisée avec des photodiodes larges (S-1336-5BK) et étroites (S-1337-16BQ) a démontré que cette différence n'est pas responsable de la différence de forme entre un pic chromatographique du canal analytique et celui du canal de fond pour un même composé. Ces mêmes photodiodes serviront maintenant à établir si la forme de la photodiode à une influence sur le rapport signal du chlore sur le signal résiduel du carbone et sur le rapport signal sur bruit.



**Figure 41.** Signaux d'obscurité à long terme

(a) Signal d'obscurité du canal de fond, (b) Signal d'obscurité du canal analytique



**Figure 42.** Signaux de fond à long terme

(a) Signal de fond du canal de fond, (b) Signal de fond du canal analytique

Les acquisitions sont effectuées avec un débit de gaz plasmagène de 98 ml/min, une puissance absorbée de 100 W et la position du surfatron est de 90° (décrit ultérieurement). Pour chaque type de photodiodes, le signal du canal analytique, le signal du canal de fond sont mesurés durant l'élution des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe. La solution est composée d'acétone (4 M de carbone), d'hexane (5 M de carbone), de benzène (8 M de carbone), de méthylcyclohexane (4 M de carbone) et de chloroforme (94 mM de chlore). Trois injections de 0,2 µl ont été faites pour chaque photodiode.

Au tableau 10, les deux sortes de photodiodes sont comparées pour les rapports des intensités du chlore sur l'intensité résiduelle de différents composés carbonés. Les différences entre les rapports pour l'acétone, le méthylcyclohexane et l'hexane sont un peu plus élevées avec l'utilisation des photodiodes larges qu'avec les photodiodes étroites. Cependant le rapport pour le benzène augmente d'un facteur de deux lorsque les photodiodes larges sont utilisées.

Ceci peut s'expliquer par le fait que le signal du chlore augmente en intensité en utilisant la photodiode large. Le signal du chlore augmente parce qu'il y a débordement sur les photodiodes étroites. Ainsi en utilisant la photodiode large, l'intensité non captée par la photodiode étroite l'est par la photodiode large qui contient l'ensemble de la lumière transmise. Ainsi, la sélectivité sera améliorée en utilisant les photodiodes larges.

Pour ce qui est des intensités des composés carbonés, elles augmentent aussi en utilisant les photodiodes larges. Cependant la sélectivité augmente ce qui peut s'expliquer par le fait qu'en utilisant les photodiodes étroites une partie du signal est tronquée. En utilisant les photodiodes larges on améliore donc la sélectivité du chlore par rapport au carbone contenu dans les composés carbonés.

Au tableau 11, les deux photodiodes sont comparées en fonction du rapport signal sur bruit. On peut constater qu'avec l'utilisation des photodiodes larges, ce rapport est amélioré et son utilisation permettra d'améliorer la limite de détection.

En conclusion, les photodiodes larges améliorent le rapport signal du chlore sur le signal résiduel du carbone et le rapport signal sur bruit.

**Tableau 10.** Effet des photodiodes sur le rapport du signal du chlore (chloroforme) sur l'intensité résiduelle des composés carbonés.

Composé	Concentration (M de carbone)	Photodiodes	
		étroites S-1337	larges S-1336
		$I_{Cl}/I_C$ ( $\pm$ écart-type)	$I_{Cl}/I_C$ ( $\pm$ écart-type)
Acétone	4	$37 \pm 2$	$42 \pm 5$
Hexane	5	$30 \pm 4$	$42 \pm 1$
Benzène	8	$10,0 \pm 0,5$	$24 \pm 3$
Méthylcyclohexane	4	$33 \pm 2$	$35 \pm 5$

**Tableau 11.** Effet des photodiodes sur le rapport de l'intensité du signal du chlore (chloroforme) sur le bruit sur le signal de fond.

Concentration (mM de chlore)	Photodiodes			
	étroites S-1337		larges S-1336	
	$I_{Cl}$ (mV)	$I_{Cl}/\text{bruit}$ ( $\pm$ écart-type)	$I_{Cl}$ (mV)	$I_{Cl}/\text{bruit}$ ( $\pm$ écart-type)
94	$26,3 \pm 0,8$	$446 \pm 8$	$33 \pm 1$	$644 \pm 14$



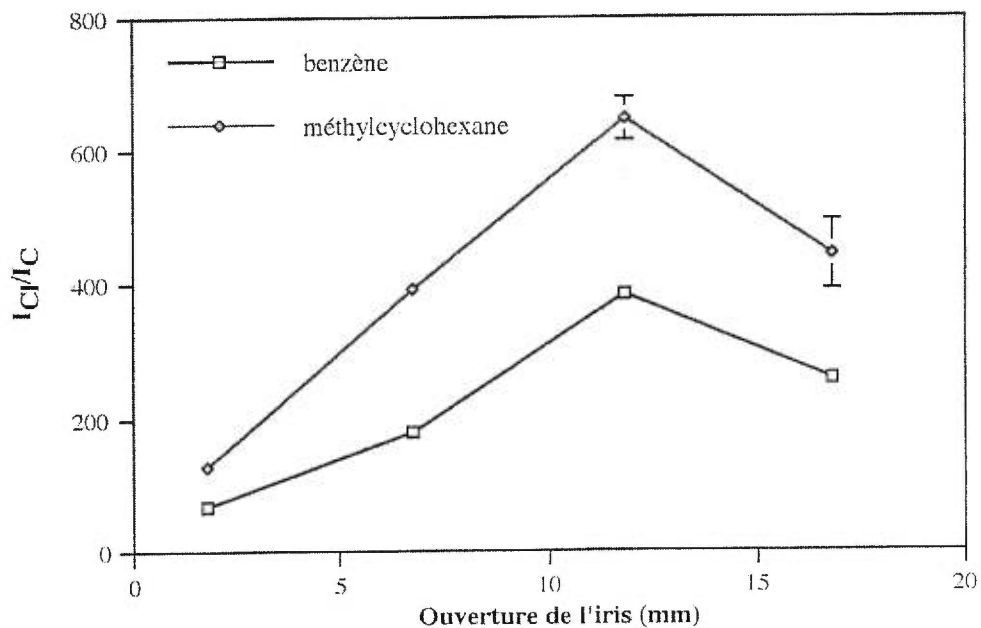
### III.9.1.5 Optique

Un iris placé derrière la lentille de collimation permet de limiter le diamètre du faisceau à la dimension du filtre interférentiel et ainsi de minimiser la lumière diffuse. Dans cette section, l'ouverture de l'iris sera donc déterminée en fonction du rapport de l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle des composés carbonés et du rapport d'intensité du signal du chlore sur le bruit.

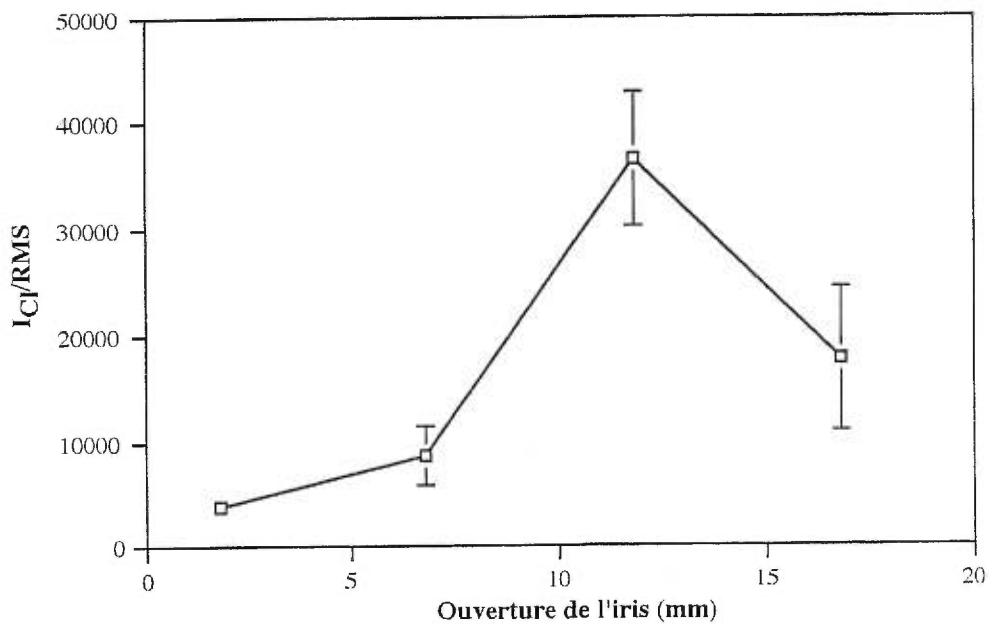
L'ouverture de l'iris est optimisée en utilisant les photodiodes larges. Les acquisitions sont effectuées avec un débit de gaz plasmagène de 98 ml/min, une puissance absorbée de 100 W et la position du surfatron est de 90°. À chaque ouverture, le signal du canal analytique et le signal du canal de fond sont mesurés durant l'élution des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe. La solution est composée de benzène (30 M de carbone), de méthylcyclohexane (25 M de carbone) et de chloroforme (4 M de chlore). Trois injections de 0,1 µl ont été faites pour chaque photodiode.

La figure 43 représente l'effet de la variation de l'iris à l'entrée du trajet optique sur le rapport de l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle des composés carbonés. En diminuant l'ouverture de l'iris, le rapport de l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle du carbone diminue. Ceci est dû au fait que les intensités des pics chromatographiques du chlore diminuent plus rapidement que celles des intensités résiduelles des produits carbonés lorsqu'on diminue l'ouverture. En augmentant l'ouverture de l'iris, l'intensité fournie aux photodiodes n'est plus la même puisqu'une partie est perdue sur le filtre Fabry-Perot. Le fait de perdre une partie du signal augmente la différence entre la forme d'un même pic sur les deux canaux d'acquisition et diminue la sélectivité. L'endroit sur la figure où le rapport est maximal est lorsque l'ouverture de l'iris est maximale sans excéder le diamètre du filtre Fabry-Perot.

La figure 44 présente l'effet de la variation de l'iris à l'entrée du trajet optique sur le rapport d'intensité du signal du chlore sur le bruit. L'ouverture de l'iris a une influence sur ce rapport. Le signal du chlore diminue lorsqu'on diminue l'ouverture de l'iris. Par contre, lorsqu'on augmente l'ouverture de l'iris, l'intensité du chlore augmente légèrement cependant le bruit augmente.



**Figure 43.** Influence de la variation de l'iris sur le rapport du signal du chlore sur l'intensité résiduelle de composés carboné



**Figure 44.** Effet de la variation de l'iris d'entrée sur le rapport signal du chlore sur le bruit.

L'ouverture de l'iris sera donc de 11,8 mm afin d'améliorer les rapports de l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle des composés carbonés et d'intensité du signal du chlore sur le bruit.

### III.9.1.6 Plasma

#### III.9.1.6.1 Position du surfatron

À la section III.8, la position du plasma a démontré avoir une influence sur la forme des pics. Le plasma sera donc observé à 0° et 90° afin de déterminer à quelle position les rapports de l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle des composés carbonés et d'intensité du signal du chlore sur le bruit sont les plus élevés.

La position du surfatron est optimisée en utilisant les photodiodes larges. Les acquisitions sont effectuées avec un débit de gaz plasmagène de 98 ml/min, une puissance absorbée de 100 W. À chaque position, le signal du canal analytique, le signal du canal de fond sont mesurés durant l'élution des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe. La solution est composée d'acétone (5 M de carbone), de benzène (8 M de carbone) et de chloroforme (7 M de chlore). Trois injections de 0,3 µl ont été faites à chaque position.

Au tableau 12, on remarque que l'intensité du chlore sur l'intensité pic-à-pic résiduelle est similaire pour les composés, à l'exception du méthylcyclohexane.

Le rapport signal sur le bruit sur le signal de fond en fonction de la position du plasma n'a pas une grande influence sur le rapport signal sur bruit. Pour le chloroforme (23 mM de chlore), ce rapport est de  $229 \pm 39$  lorsque la position est de 0° et est de  $182 \pm 15$  lorsque la position est de 90°.

La position du plasma influence la forme des pics cependant à 0° où 90° les effets sur les rapports signal sur bruit où sur l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle du carbone sont relativement similaires à l'exception du méthylcyclohexane. Le surfatron sera observé à 90° afin d'améliorer légèrement le signal du chlore sur l'intensité résiduelle.

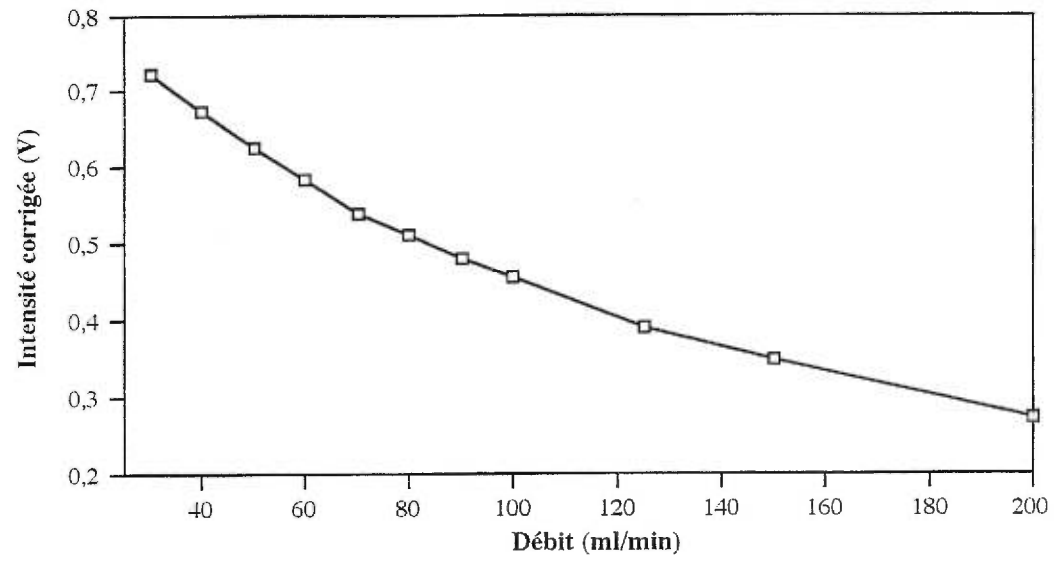
**Tableau 12.** Intensité du chlore (chloroforme) sur l'intensité résiduelle du carbone selon l'axe d'observation.

Composé	Concentration (M de carbone)	Position	
		0° ICl/IC (± écart-type)	90° ICl/IC (± écart-type)
Acétone	5	4,30 ± 0,04	4,7 ± 0,1
Benzène	8	3,1 ± 0,1	3,0 ± 0,5
Méthylcyclohexane	7	4,5 ± 0,4	9 ± 1

### III.9.1.6.2 Optimisation du débit

Le débit du gaz plasmagène est particulièrement important pour l'amélioration des limites de détection. Afin d'étudier l'effet du débit plasmagène sur les intensités des signaux, les acquisitions sont effectuées avec les photodiodes larges, à une puissance absorbée de 90 W et en variant le débit. À chaque débit, le signal du FID, le signal du canal analytique et de fond ont été mesurés durant l'élution des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe. Trois injections de 0,1 µl ont été faites pour chaque débit et les signaux du canal analytique et du canal de fond ont été corrigés en utilisant le signal du FID. La solution est composée de chloroforme (2 M de chlore), de benzène (19 M de carbone), d'acétone (11 M de carbone) et de méthylcyclohexane (22 M de carbone).

La figure 45 représente la variation de l'intensité d'émission en fonction du débit du gaz plasmagène. Le signal du chlore diminue avec l'augmentation du débit plasmagène d'hélium. Il en est de même pour les composés carbonés que se soit sur le canal analytique ou de fond (figures 46 et 47). Une diminution de l'intensité des signaux avec l'augmentation du débit s'explique par plusieurs facteurs. L'augmentation du débit d'hélium entraîne i) une diminution de la concentration de l'analyte dans le plasma et ii) une diminution du temps de séjour du composé dans le plasma.



**Figure 45.** Influence du débit sur le signal analytique

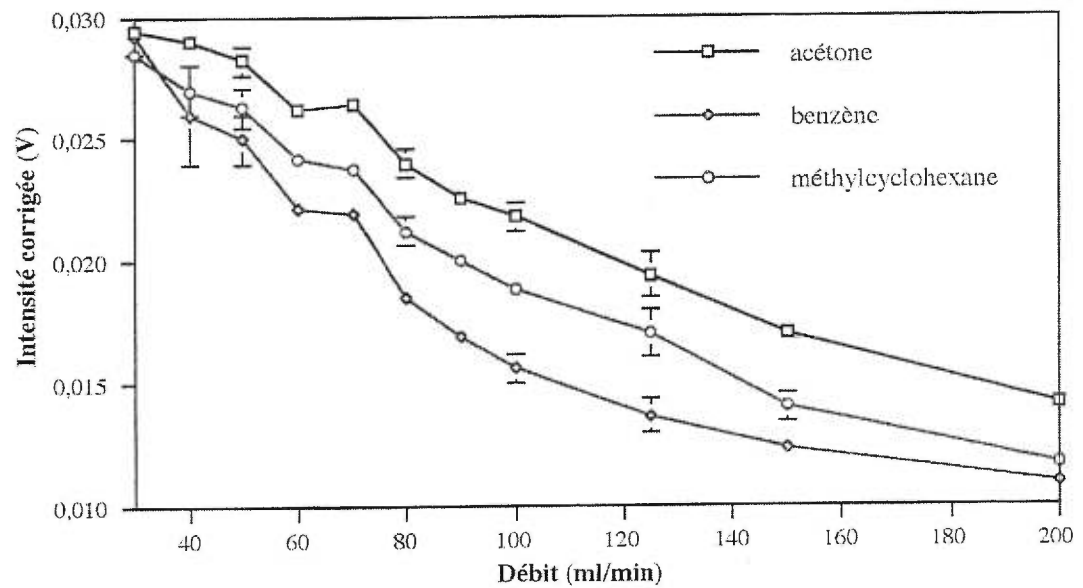


Figure 46. Influence du débit sur les composés carbonés du canal analytique

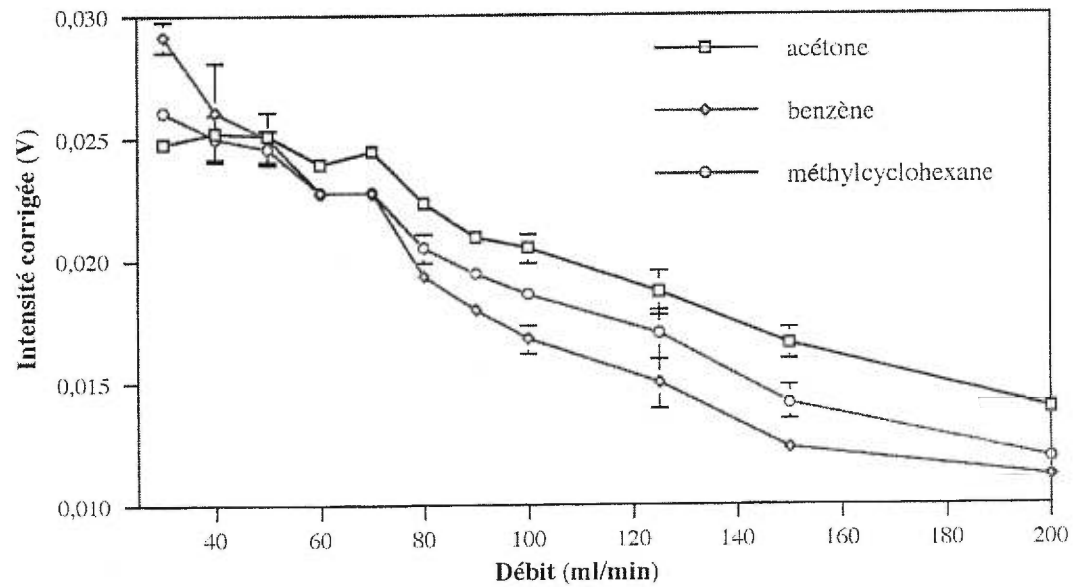


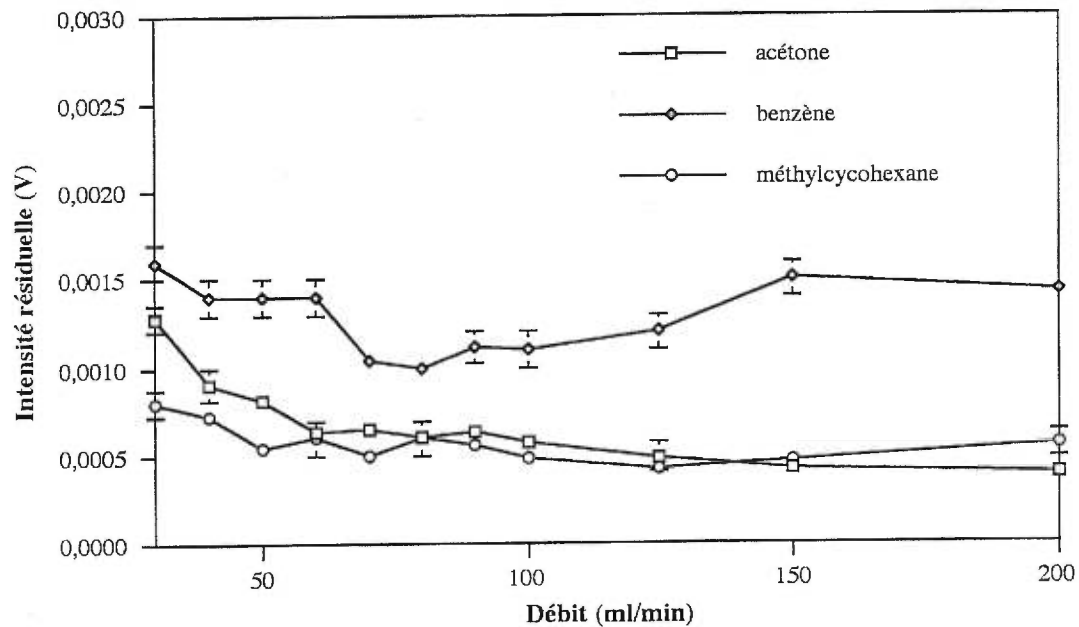
Figure 47. Influence du débit sur les composés carbonés du canal de fond

Aux figures 46 et 47, les intensités des composés carbonés ne diminuent pas de la même façon sur les deux canaux. Ceci est surtout perceptible à faibles débits. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le fait, comme il a déjà été mentionné, que les canaux ne perçoivent pas la même partie du plasma. Puisque le plasma ne semble pas uniforme le fait d'augmenter l'intensité des pics augmente la déformation. De plus, à la figure 48, les intensités résiduelles augmentent lorsque le débit diminue. Ceci est justifié puisqu'en diminuant le débit, l'intensité des composés carbonés augmente donc les intensités résiduelles augmentent par le fait même. À la figure 49, on remarque que l'aspect général de l'intensité du chlore sur l'intensité du signal résiduel diminue en augmentant le débit. Entre 40 et 80 ml/min, ce rapport semble constant.

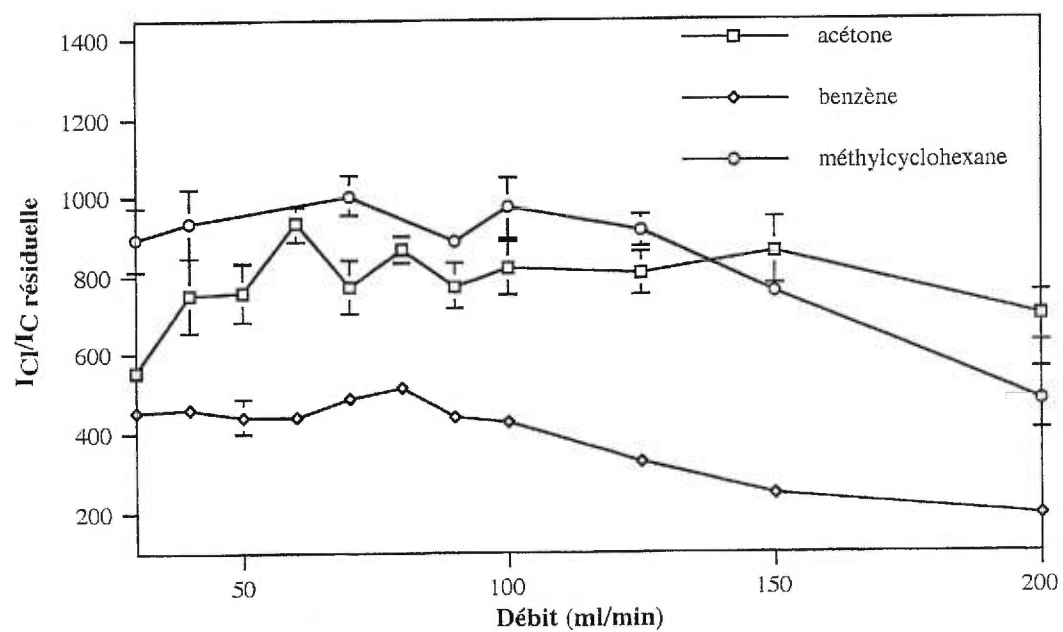
On aura donc intérêt à travailler à faible débit afin d'augmenter le temps de résidence de l'analyte dans le plasma pour lui fournir plus d'excitation et ainsi obtenir une meilleure limite de détection et une meilleure sélectivité. Cependant, il est à noter que le temps de vie du capillaire de quartz souffre de dégradation thermique à faible débit. De plus à très faibles débits, le plasma est instable et l'excitation est peu efficace. L'instabilité du plasma provient de la rétrodiffusion de l'air vers le plasma qui change les caractéristiques du plasma, qui devient un plasma mixte hélium-air.

#### III.9.1.6.3 Optimisation de la puissance

L'optimisation de la puissance est effectuée avec les photodiodes larges, à un débit constant de 98 ml/min et en variant la puissance absorbée. À chaque débit, le signal du FID, le signal du canal analytique et de fond ont été mesurés durant l'élution des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe. Trois injections de 0,1  $\mu$ l ont été faites pour chaque puissance et les signaux du canal analytique et du canal de fond ont été en utilisant le signal du FID. La solution est composée de chloroforme (2 M de chlore), de benzène (19 M de carbone), d'acétone (11 M de carbone) et de méthylcyclohexane (22 M de carbone).



**Figure 48.** Influence du débit sur l'intensité résiduelle de composés carbonés



**Figure 49.** Influence du débit sur l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle de composés carbonés



La figure 50 représente la variation de l'intensité du chlore en fonction de la puissance. L'intensité du chlore augmente avec l'augmentation de la puissance. Il en va de même pour les intensités des composés carbonés représentées aux figures 51 et 52. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la puissance accroît la température du plasma. Cette augmentation de température entraîne une population plus élevée des niveaux électroniques excités de l'analyte et par conséquent augmente l'intensité de photons émis. De plus, un autre facteur pouvant expliquer cette relation est que la longueur du plasma augmente avec l'augmentation de la puissance ce qui allonge le temps de résidence de l'échantillon dans la décharge.

L'augmentation de la puissance ne semble pas affecter les intensités du canal analytique ou de fond de façon différente comme cela avait été observé avec le débit. De plus, l'intensité résiduelle (figure 53) et l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle de composés carbonés (figure 54) ne semble pas offrir une relation particulière. Ceci peut s'expliquer par le fait que la variation de la puissance sur le domaine étudié n'influence pas grandement l'intensité.

En conclusion, on peut conclure qu'une opération du plasma à une plus haute puissance améliorera la sensibilité sans toutefois améliorer ou détériorer la sélectivité.

### III.10 PARAMÈTRES ANALYTIQUES

Dans cette section, quelques paramètres analytiques sont étudiés: la limite de détection, le domaine de linéarité et la sélectivité et ces paramètres seront comparés avec ceux de la littérature.

#### III.10.1 Limite de détection

Les paramètres expérimentaux utilisés pour le chromatographe et le détecteur sont présentés au tableau 4. L'acquisition est effectuée avec les photodiodes larges et la position du surfatron est à 90°. Le signal du FID, le signal du canal analytique et de fond ont été mesurés durant l'élution des composés provenant de l'injection d'une même

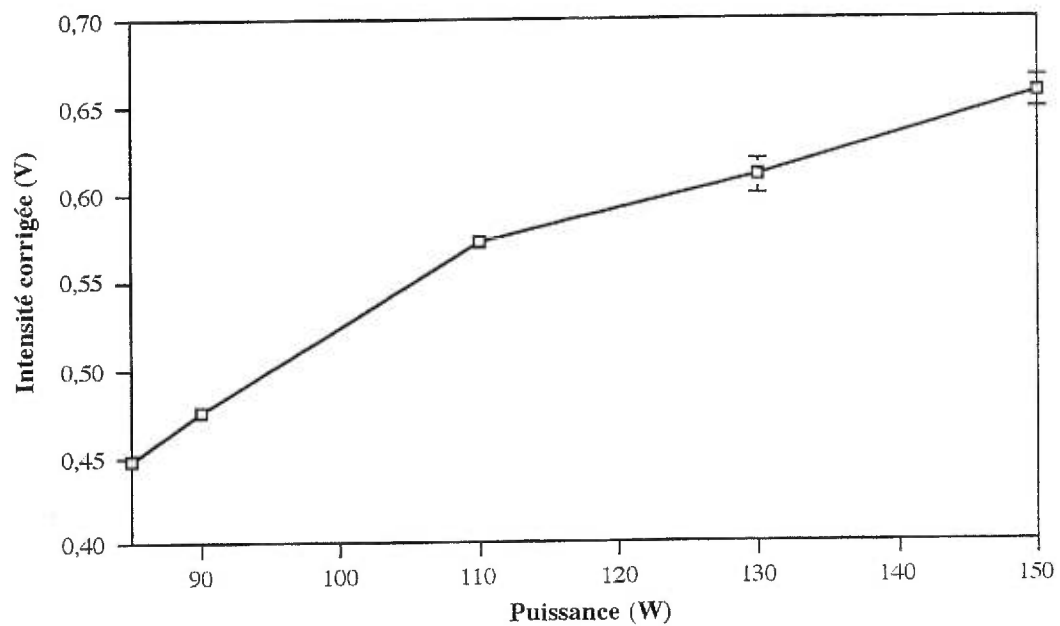


Figure 50. Influence de la puissance sur le signal analytique

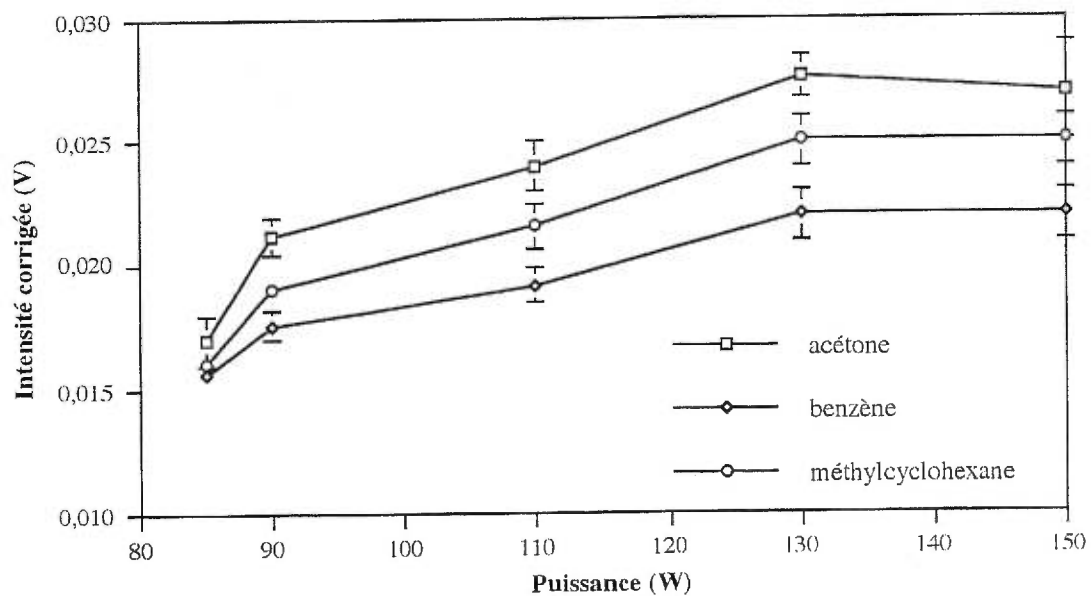
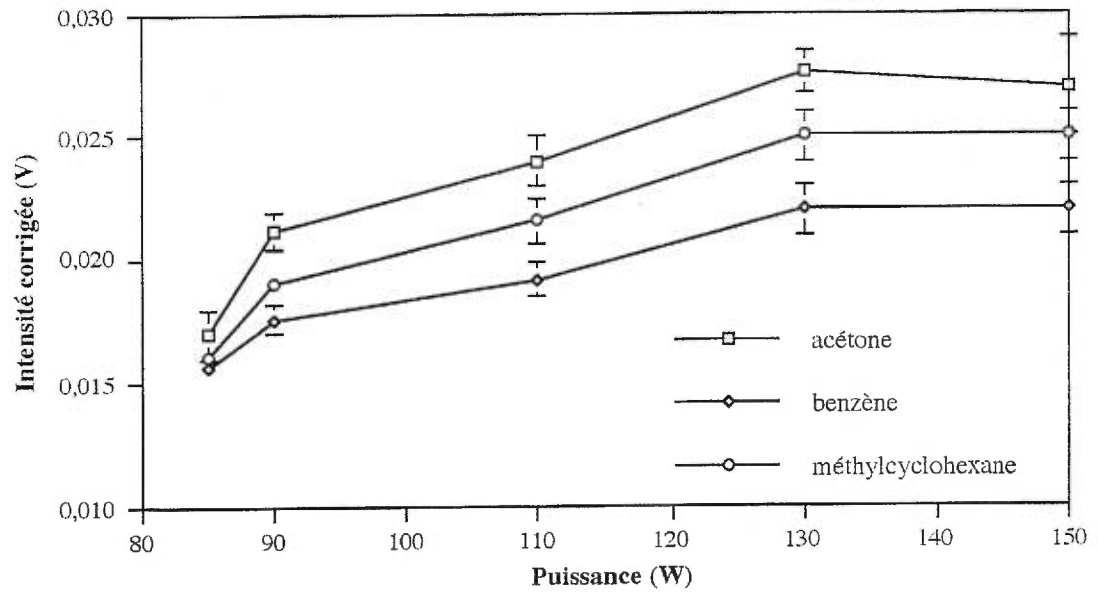
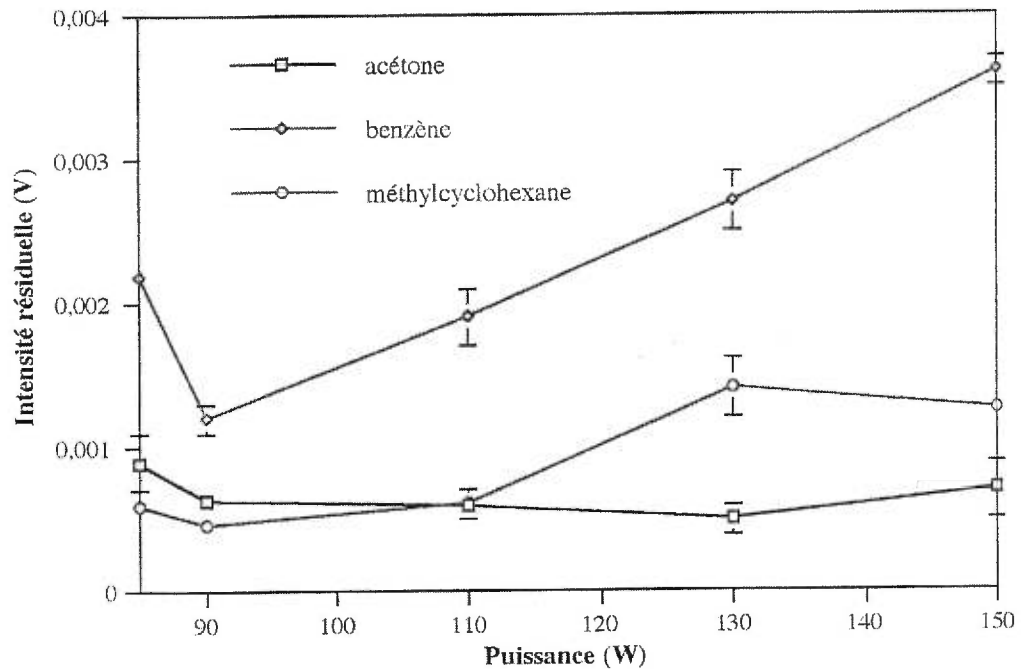


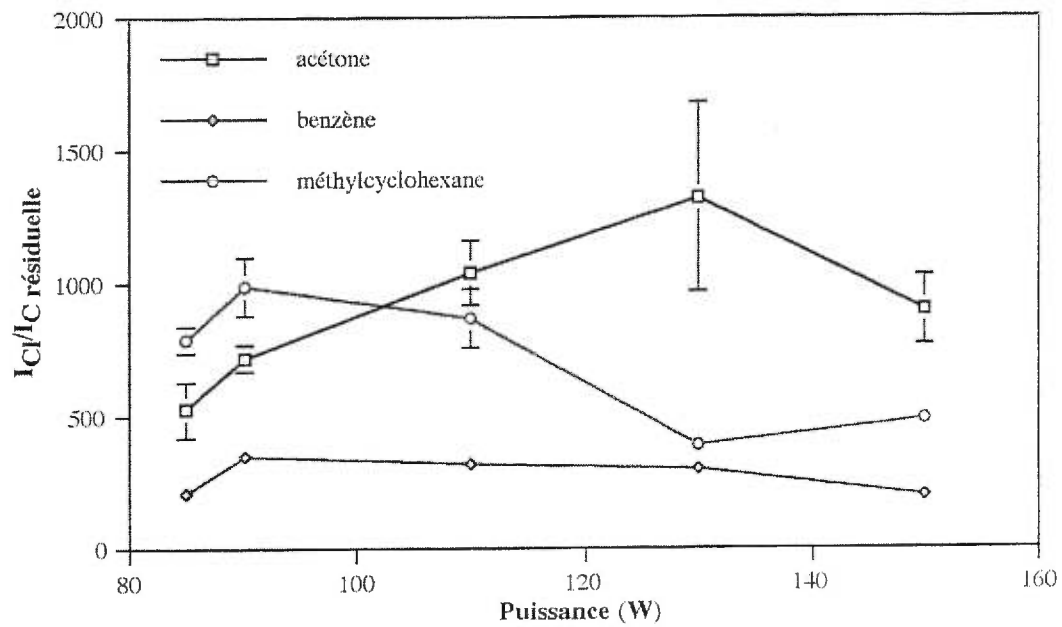
Figure 51. Influence de la puissance sur les composés carbonés du canal analytique



**Figure 52.** Influence de la puissance sur les composés carbonés du canal de fond



**Figure 53.** Influence de la puissance sur l'intensité résiduelle de composés carbonés



**Figure 54.** Influence de la puissance sur l'intensité du chlore sur l'intensité résiduelle de composés carbonés

solution dans le chromatographe. Trois injections de 0,5  $\mu$ l ont été faites et les signaux du canal analytique et du canal de fond ont été corrigés en utilisant le signal du FID. La solution injectée contient du décane (43 M de carbone), du méthylcyclohexane (8 M de carbone), du chlorobenzène (40 mM de chlore), du chlorodibromoéthane (50 mM de chlore) et du chloroforme (120 mM de chlore).

Les limites de détection pour les différents composés chlorés sont présentées au tableau 13. Les limites de détection absolues définies à la section I.5.2 varient selon les composés étudiés. Cependant en tenant compte de la largeur du pic chromatographique, les limites de détection sont similaires.

**Tableau 13.** Limite de détection expérimentale du chlore.

Composé	Limite de détection absolue (pg en chlore)	Limite de détection par unité de temps (pg/s en chlore)
Chlorodibromométhane	68 $\pm$ 1	28 $\pm$ 6
Chlorobenzène	130 $\pm$ 20	34 $\pm$ 5
Chloroforme	25 $\pm$ 5	25 $\pm$ 3

### III.10.2 Domaine de linéarité

Les domaines de linéarité du détecteur pour le chlore et pour les composés carbonés sont présentés dans cette section. Les paramètres utilisés lors de cette expérience ne sont pas celles qui ont été optimisées. Ceci est dû à la dégradation du tube sur une longue période. L'acquisition est effectuée avec les photodiodes larges, à un débit de gaz plasmagène de 98 ml/min et une puissance absorbée de 90 W. La position du surfatron est à 90°. À chaque solution, le signal du FID, le signal du canal analytique et de fond ont été mesurés durant l'éluion des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe. Trois injections de volume constant ont été faites pour chaque solution et les signaux du canal analytique et du canal de fond ont été corrigés en utilisant le signal du FID.

### III.10.2.1 Domaine de linéarité de composés organochlorés

La figure 55 représente la partie supérieure du domaine de linéarité d'un composé organochloré, soit le chloroforme (écart-type de l'ordre de 0,01). La limite supérieure étant de l'ordre du  $\mu\text{g}$  et la limite inférieure définie par la limite de détection absolue du chloroforme étant de l'ordre du  $\text{pg}$  de chlore (section I.5.2), le domaine de linéarité s'étend sur 6 ordres de grandeur. La limite supérieure est déterminée par la saturation de la colonne capillaire en silice.

### III.10.2.2 Domaine de linéarité de composés carbonés

La figure 56 représente le domaine de linéarité de carbone pour le canal de fond et le canal analytique. Le domaine de linéarité pour le carbone s'étend sur environ 1 ordre de grandeur selon le composé étudié (écart-type de l'ordre de 0,01). Les composés étudiés sont le benzène, l'acétone et le méthylcyclohexane. On remarque que les deux canaux semblent répondre de la même façon.

À la figure 57, on retrouve le même domaine mais pour le détecteur à ionisation de flamme (écart-type de l'ordre de 0,01). Cette figure présente un domaine de linéarité élargi par rapport à celui obtenu pour le plasma micro-ondes. Le fait que le domaine de linéarité du carbone soit très petit et même plutôt absent, pourrait suggérer que le carbone émet un corps noir (C(s)) en MIP.

### III.10.3 Sélectivité

Dans cette section, la sélectivité du chlore en fonction de composés différents et à diverses concentrations a été étudiée. Les paramètres expérimentaux du chromatographe et du détecteur sont présentés au tableau 5. L'acquisition est effectuée avec les photodiodes larges et la position du surfatron est à  $90^\circ$ . Le signal du FID, le signal du canal analytique et de fond ont été mesurés durant l'élution des composés provenant de l'injection d'une même solution dans le chromatographe. Trois injections ont été faites et les signaux du canal analytique et du canal de fond ont été corrigés à un volume d'injection constant de  $0,5 \mu\text{l}$  en utilisant le signal du FID.

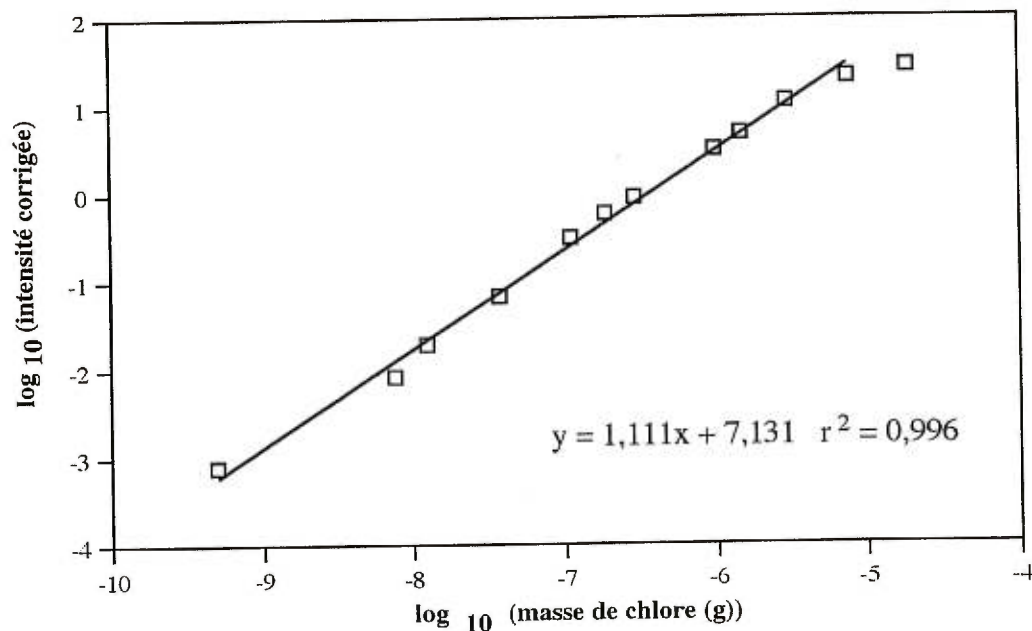


Figure 55 . Domaine de linéarité du chlore

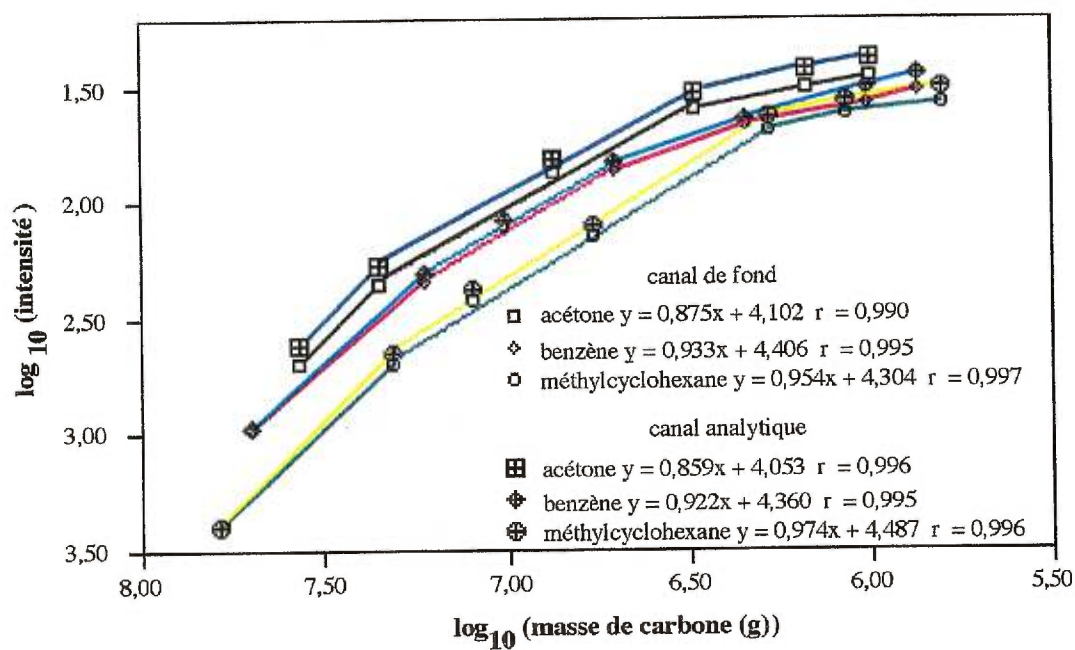


Figure 56. Domaine de linéarité du carbone sur les deux canaux d'acquisition à 90°

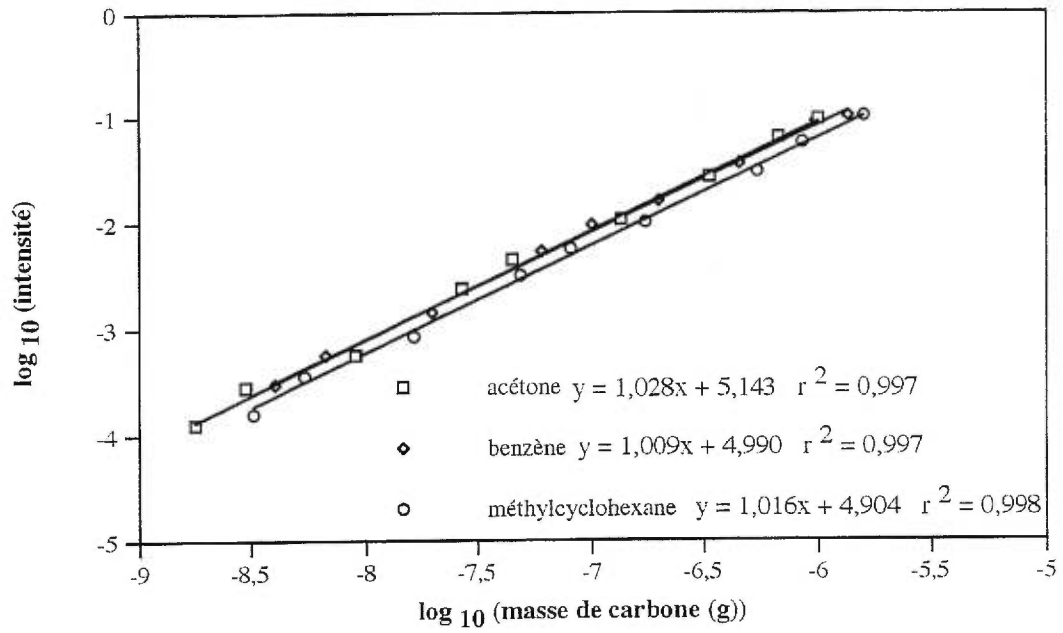


Figure 57. Domaine de linéarité du carbone pour le FID



### III.10.3.1 Sélectivité du chlore en fonction des composés de structure différente.

Au tableau 14, les sélectivités du chlore par rapport à différents composés sont représentées. On peut remarquer que la sélectivité du chlore face au brome est beaucoup plus faible que la sélectivité face au carbone. De plus, la structure des composés carbonés semble influencer la sélectivité et il en est de même pour les composés bromés.

### III.10.3.2 Sélectivité en fonction de la quantité de composés carbonés

Les composés carbonés ont été injectés en quantités différentes. Au tableau 15, on remarque que la sélectivité tend à augmenter lorsque de très faibles quantités de produits carbonés sont injectées. Ceci s'explique par le fait qu'à ces quantités, les intensités pic à pic ne peuvent être perçues puisqu'elles sont dans le bruit du signal de fond. Pour ce qui est de la sélectivité aux plus grandes quantités, on peut aussi remarquer que la sélectivité augmente. Le facteur pouvant expliquer cette sélectivité c'est que l'intensité d'émission d'un composé carbonée en fonction de sa concentration n'est pas linéaire donc l'augmentation de quantité n'augmente pas grandement l'intensité pic à pic. De plus, puisque le surfatron est placé à 90°, l'intensité pic-à-pic n'est plus influencée par la forme différente lors de la montée ou la descente, mais la différence au sommet des pics. Ainsi en augmentant l'intensité du signal du produit de carbone, l'intensité pic à pic n'est pas grandement influencée.

En conclusion, on peut mentionner que la sélectivité du chlore est influencée par la structure, par l'élément et la concentration des produits avec lesquels on effectue le rapport.

### III.10.4 Comparaison de différents systèmes d'émission atomique à plasma

Les paramètres analytiques de notre détecteur se comparent avantageusement aux autres systèmes de détections (tableau 16) malgré sa simplicité et son faible coût de production.

**Tableau 14.** Sélectivité du chlore (chloroforme 1 nmole de chlore) en fonction des composés de structure différente.

Produit	Quantité (nmole de carbone au détecteur)	Quantité (nmole de brome au détecteur)	Sélectivité ( $\pm$ écart-type)
Acétone	58		1617 $\pm$ 98
Hexane	44		2791 $\pm$ 42
Benzène	55		1249 $\pm$ 51
Méthylcyclohexane	42		2607 $\pm$ 230
Dibromométhane		1	117 $\pm$ 38
Bromobenzène		1	203 $\pm$ 28

**Tableau 15.** Sélectivité du chlore en fonction des composés carbonés en quantité différente.

Produit	Quantité (nmole de carbone)	Quantité (nmole de chlore)	Sélectivité ( $\pm$ écart-type)
Acétone	5	0,07	4597 $\pm$ 659
	58	0,10	1724 $\pm$ 30
	179	0,09	9161 $\pm$ 587
Benzène	11	0,07	14379 $\pm$ 1852
	99	0,10	1364 $\pm$ 70
	319	0,09	12442 $\pm$ 229
Méthylcyclohexane	9	0,07	10373 $\pm$ 748
	67	0,10	2400 $\pm$ 452
	221	0,09	12254 $\pm$ 1134

**Tableau 16.** Comparaison de différents systèmes d'émission atomique à plasma.

Paramètres	Filtre interférentiel oscillant (138)	Filtre interférentiel (139)	Spectromètre muni d'une barrette de photodiodes (3)	Filtre interférentiel (le notre)
Longueur d'onde d'analyse (nm)	479,5	837,59	479,5	837,59
Limite de détection (pg/s)	300	200	25	25-34
Domaine de linéarité	4	n.d.	10000	6
Sélectivité par rapport au carbone	9000	n.d.	10000	1360-14000

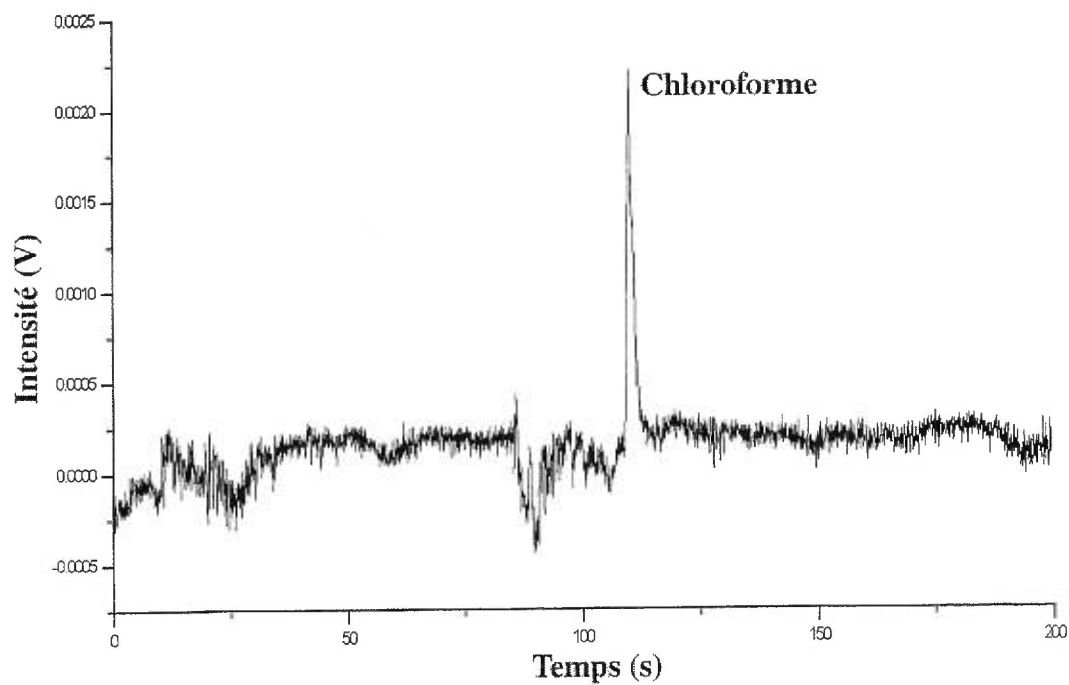
## IV. APPLICATIONS DU DÉTECTEUR

### IV.1 ANALYSE DU CHLOROFORME DANS L'EAU

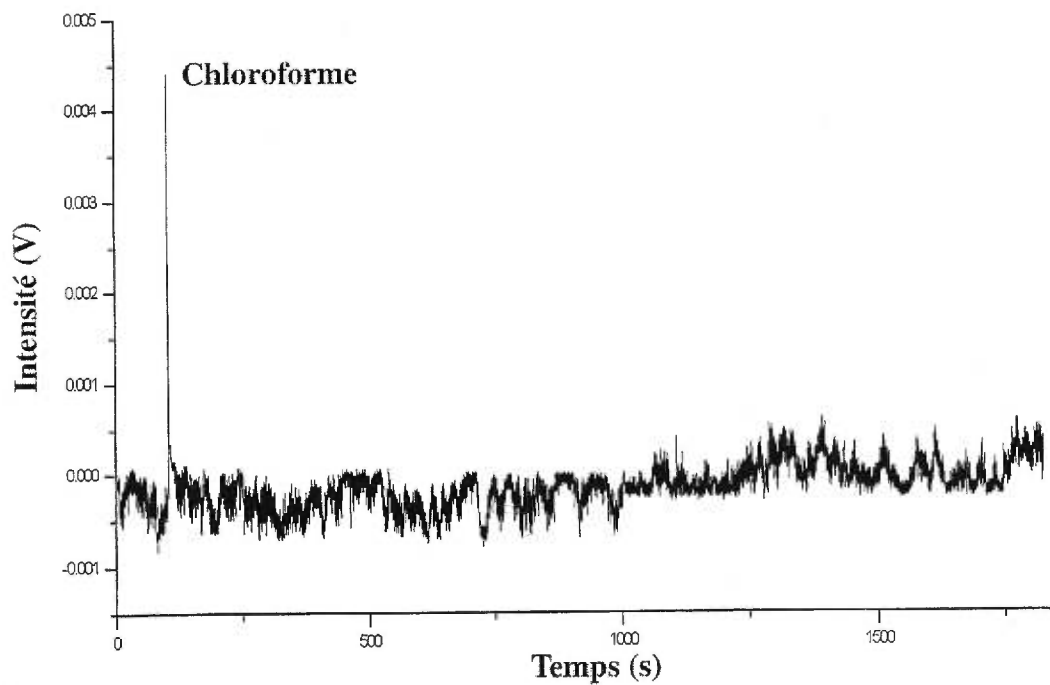
La figure 58, présente un chromatogramme obtenu par la méthode de purge et trappage. L'échantillon est de l'eau millipore. On peut constater que cette eau contient du chloroforme. Il devient alors impossible d'utiliser l'eau millipore à notre disposition pour effectuer la méthode d'étalonnage externe. La méthode utilisée est donc celle des ajouts dosés. À la figure 59, on a représenté le chromatogramme de l'eau potable. On retrouve sur ce chromatogramme le pic du chloroforme que nous voulons doser.

La courbe d'étalonnage est représentée à la figure 60. À l'aide de cette courbe, nous avons déterminé que la concentration de chloroforme dans l'eau potable est de  $1,99 \pm 0,02 \mu\text{g/l}$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs obtenues par la ville de Montréal le 3 décembre 1997 (Ville de Montréal, usine d'épuration Atwater). La valeur moyenne du chloroforme dans l'eau de la ville est de  $5,88 \mu\text{g/l}$ . Cette valeur est variable en autre selon l'usine où le traitement de l'eau est effectué (Atwater ou Débayais) et le réseau de distribution. Par exemple, nous pouvons mentionner que la valeur maximale de chloroforme dans l'eau le 3 décembre est de  $11 \mu\text{g/l}$  et le minimum est de  $0,15 \mu\text{g/l}$  à l'usine de Débayais.

Le système chromatographique munie d'un détecteur sélectif au chlore basé sur la spectrométrie d'émission atomique à plasma, à base de filtre interférentiel et munie d'un injecteur purge et trappage est donc utile pour doser le chloroforme dans l'eau. Cependant d'autre composés organochlorés se retrouvent dans l'eau. Il a été impossible de les détecter. Une façon de le faire serait l'utilisation d'une interface cryogénique. Cette interface utilise de l'azote liquide qui maintient une section du capillaire à  $-120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les composés sur une section de capillaire sont donc condensés. Ainsi, on évite la perte de résolution due à la diffusion dans le transfert ou par désorption lente du composé.



**Figure 58.** Chromatogramme du chloroforme dans l'eau millipore.



**Figure 59.** Chromatogramme du chloroforme dans l'eau potable

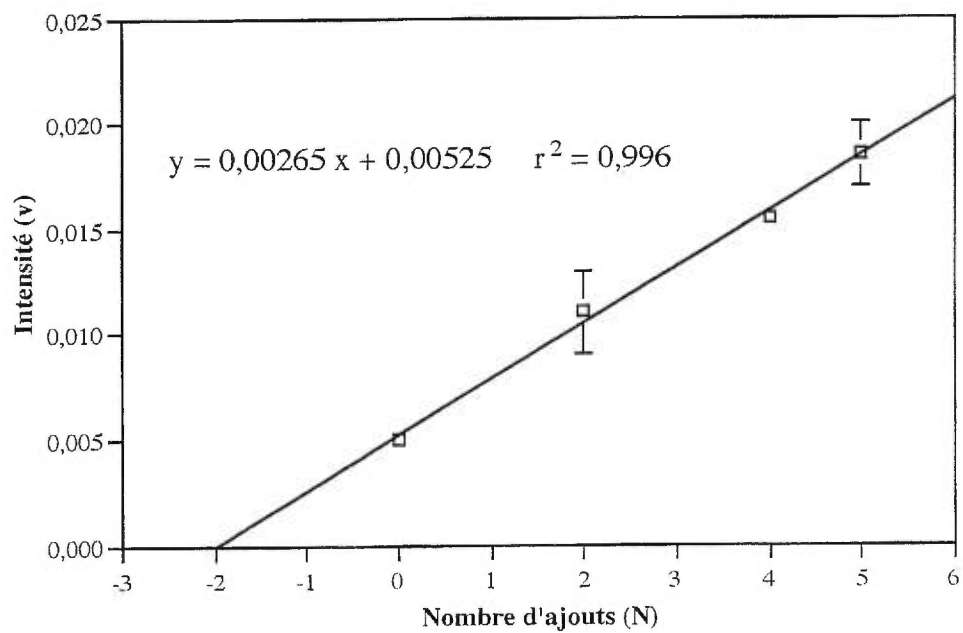


Figure 60. Courbe d'étalonnage par ajouts dosées du chlore dans l'eau potable

## IV.2 ANALYSE DU CHLORO-2-PHÉNOL DANS L'HUILE

Une autre application concrète du détecteur démontrant l'importance de la sélectivité est l'analyse du chloro-2-phénol dans l'huile. Afin de comparer les résultats obtenus par notre détecteur, deux autres détecteurs ont été utilisés soit le FID et le MS.

Les paramètres expérimentaux pour le chromatographe relié FID et au détecteur à plasma d'onde de surface sont: une température de l'injecteur à 320 °C, une température initiale à 85 °C durant 4 minutes suivit d'une montée de 10 °C/min et une température finale à 310 °C. La température du FID est de 250 °C. L'injection est de 5 µl et la solution injectée contient 1,2000 g/l de chloro-2-phénol dans l'huile utilisée par Hydro-Québec

Les paramètres expérimentaux du détecteur sont: un débit de gaz plasmagène de 98 ml/min, une puissance absorbée de 100 W, un gain secondaire de 50 et les photodiodes larges sont utilisées.

Le MS (HP série 5973) est relié à un autre chromatographe. Le chromatographe est un modèle HP-GC série 6890. La colonne chromatographique est une colonne équivalente à celle utilisée avec l'autre chromatographe soit une colonne HP-5MS. Les paramètres expérimentales pour le chromatographe sont: une température de l'injecteur à 278 °C, une température initiale de 55 °C durant 3 minutes suivit d'une montée de 20 °C/minute, une température final de 275 °C. Le débit est de 1 ml/min et la température de l'interface est de 280 °C. Une injection de 1 µl de la solution de 1,2000 g/l de chloro-2-phénol est introduite dans ce chromatographe.

Les figures 61, 62 et 63 représentent respectivement le chromatogramme obtenu par le notre système de détection, par le FID par le MS. La complexité de l'échantillon rend la séparation efficace de tous les composés difficile et en plus le chloro-2-phénol est en faible concentration dans la solution. Malgré cela notre détecteur réussit à palier à ces difficultés en étant sélectif uniquement pour le chlore. Ceci permet d'obtenir un chromatogramme composé uniquement du signal dû au chlore dans le chloro-2-phénol ce qui n'est pas le cas pour le FID et le MS.

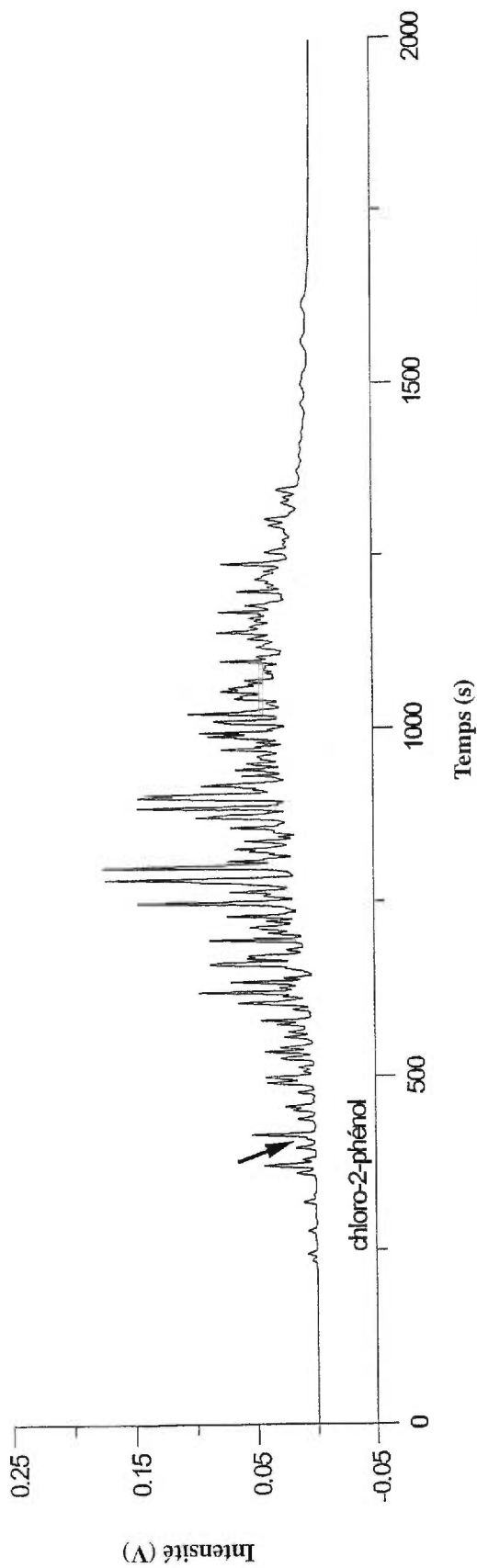


Figure 61. Chromatogramme du chloro-2-phénol dans l'huile obtenu par le système GC-FID

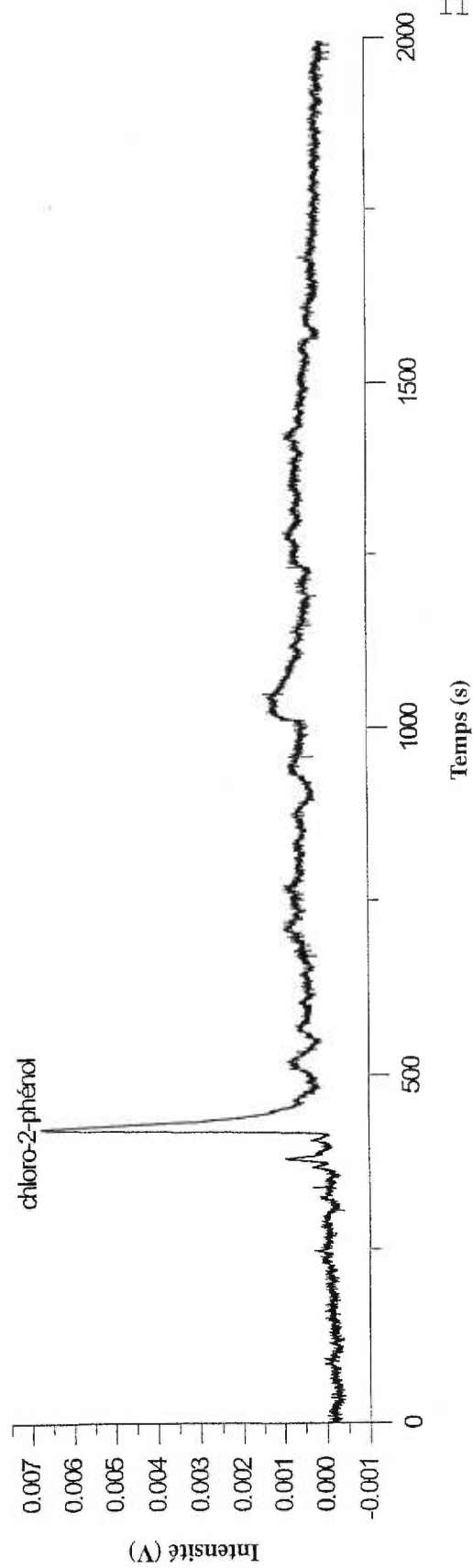
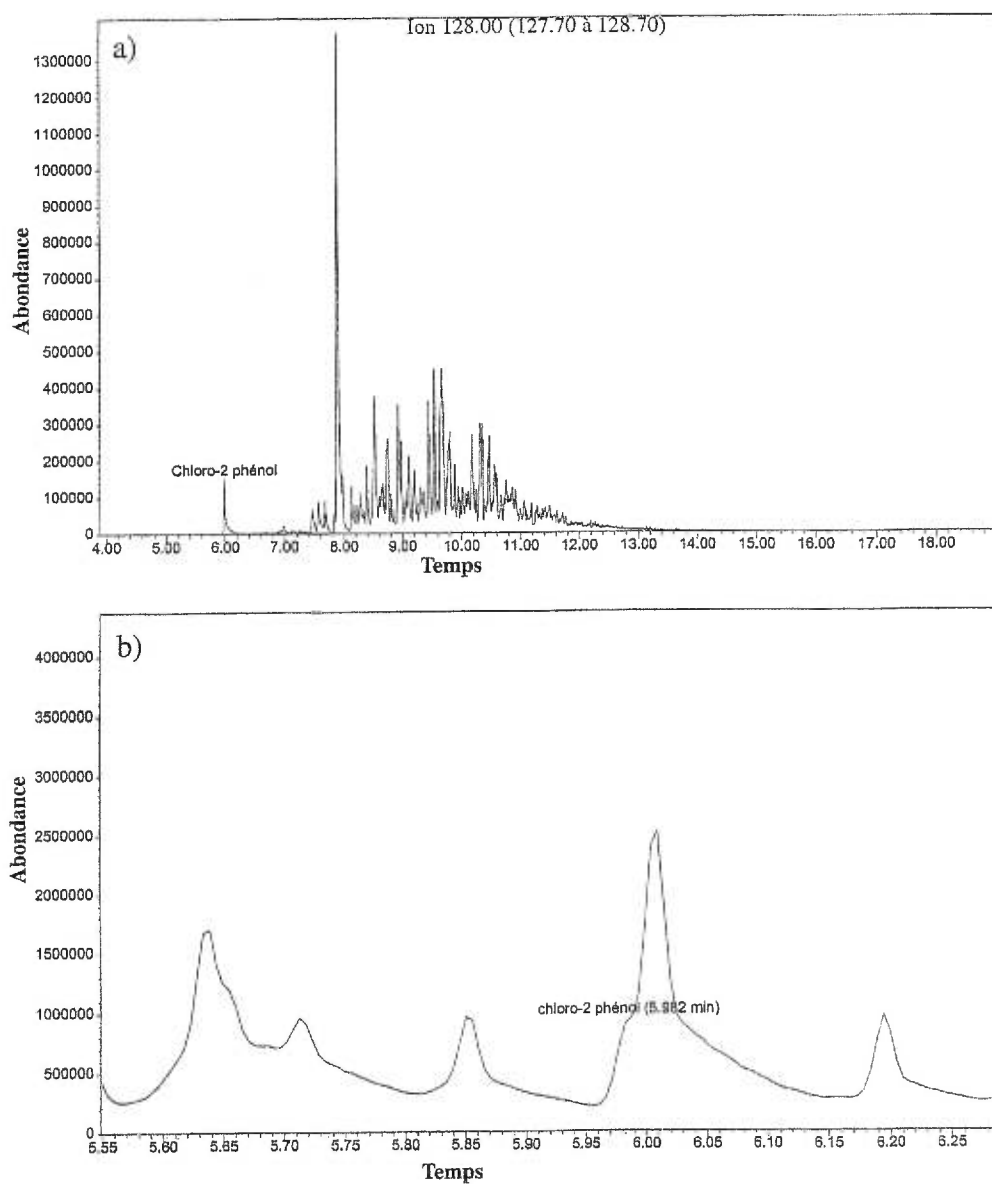


Figure 62. Chromatogramme du chloro-2-phénol dans l'huile obtenu par le système GC-SWP





**Figure 63.** Chromatogramme du chloro-2-phénol dans l'huile obtenu par le système GC-MS

a) Chromatogramme pour les ions de 127,70 à 128,70, b) Agrandissement du chromatogramme sans restriction pour les ions

## V. CONCLUSION

La mise au point du détecteur a été effectuée en premier lieu par une caractérisation fine de tous les paramètres du système. À l'aide des relations géométrique et expérimentale entre la position du miroir et la position de la photodiode ainsi que les relations entre ces dernières et l'angle d'incidence de zéro pour chacun des deux faisceaux (analytique et fond), la relation entre les paramètres géométriques du montage optique et la longueur d'onde transmise par le filtre interférentiel a été établie.

Ces relations nous ont permis de choisir les longueurs d'onde pour le canal analytique de la raie du chlore (837,59 nm) et de fond (835,50 nm). À 835,50 nm, l'intensité de la raie du chlore est nulle et les intensités dues au carbone et au brome sont les mêmes qu'à la raie du canal analytique. En plus la raie du brome à 834,37 nm ne crée pas d'interférence spectrale sur le signal du chlore.

Le traitement apporté aux signaux permet de réduire le signal résiduel de près de 100 % par rapport à la soustraction simple. Nous avons déterminé avec l'application des régressions linéaires que l'intensité résiduelle est surtout due à la différence de forme entre les pics des deux chromatogrammes.

La forme différente des pics chromatographique pour un même composé entre les deux canaux ne provenait pas du système d'acquisition, de la préamplification, de l'amplification ou de la détection mais de ce qui est perçu du plasma par les photodiodes. Le plasma n'est pas uniforme et symétrique. Le piston d'accord pourrait en être la cause. De plus le plasma étant produit dans un tube étroit, l'effet du piston d'accord pourrait influencer l'excitation des composés dans le plasma et ainsi augmenter les différences entre les pics sur les canaux. Selon les études effectuées sur la position du surfatron, le plasma devrait être observé à 90° afin d'améliorer le rapport de l'intensité du chlore sur intensité résiduelles des produits carbonés. Cependant les intensités résiduelles quoique très minimales seront toujours présentes.

Afin de réduire les bruits sur les signaux de fond et d'obscurité sans atténuer ou déformer les signaux des composés provenant de l'élution lors de la chromatographie une fréquence de 15 Hz est utilisée. Toujours pour réduire les bruits sur les signaux les systèmes électroniques doivent être protégés des influences des micro-ondes.

Les signaux d'obscurité et de fond sont constants en fonction du temps. Cependant une période de vingt minutes est nécessaire pour stabiliser le plasma. Les bruits dominants le système selon la fréquence sont le bruit rose et d'interférence à 60Hz. Le bruit d'origine limitant le signal d'obscurité est le bruit d'acquisition. Ceux qui limitent le signal de fond sont le bruit d'acquisition mais surtout le bruit dû aux variations de la source.

En optimisant le système, nous avons observé que le choix des photodiodes larges améliorent le rapport signal du chlore sur l'intensité résiduel du carbone et le rapport signal sur bruit. Nous avons aussi réalisé que l'ouverture de l'iris d'entrée est importante dans le rapport signal sur bruit et la sélectivité. Les autres paramètres influençant les signaux sont le débit du gaz plasmagène et la puissance du générateur. L'optimisation du débit du gaz est particulièrement importante pour améliorer les limites de détection. Le débit de gaz influence l'émission de façon différente pour chaque élément mais des conditions satisfaisantes de compromis sont néanmoins trouvées. Nous avons trouvé qu'en général, la puissance la plus élevée conduit aux meilleurs résultats analytiques tout en notant que ces performances peuvent être limitées par la dégradation du tube de décharge.

Les paramètres analytiques du système de détection ont aussi été étudiés. Les limites de détection de notre système sont de l'ordre du pg/s pour les différents composés chlorés étudiés. Le domaine de linéarité s'étend sur 6 ordres de grandeur pour le chloroforme. En ce qui à trait à la sélectivité, elle est influencée par la structure, par l'élément et la concentration des produits avec lesquels on effectue le rapport. Cette sélectivité s'étend de 1360-14000 entre les halogènes, et aussi entre les halogènes et le carbone. La sélectivité est réduite par la différence entre deux pics sur les deux canaux d'acquisition. Notre système se compare avantageuse par rapport aux autres systèmes de détection.

Finalement, le chloroforme dans l'eau potable de la ville a été dosé. Cependant l'analyse des autres produits organochlorés dans l'eau n'a pu être effectuée. Ceci est dû à l'injection non spontanée des produits. Un système cryogénique devrait permettre leur analyse.

L'avantage d'un détecteur sélectif a été démontré en injectant un échantillon complexe contenant du chloro-2-phénol à faible concentration, ce qui a permis d'obtenir un chromatogramme composé uniquement d'un signal dû au chlore dans le chloro-2-phénol, ce qui n'est pas le cas pour le FID et le MS.

Le détecteur à émission atomique à plasma d'onde de surface et à filtre interférentiel a démontré qu'il peut être d'une grande utilité lors de l'analyse de composés spécifiques provenant d'une solution complexe. Cette sélectivité pourrait encore être améliorée en réduisant les intensités résiduelles en observant rigoureusement la même section du plasma aux deux longueurs d'onde.

**BIBLIOGRAPHIE**

1. Bunce, Nigel J. *Environmental chemistry*, Wuerz Publishing Ltd, Winnipeg, 1990, 327 p.
2. Uden, P.C., *Element-specific chromatographic detection by atomic emission spectrometry*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.
3. Coulombe, S., Thèse de doctorat, Université de Montréal, Montréal, 1982.
4. Hubert, J., Moisan, M. et Ricard, A., *Spectrochim. Acta Part B*, **33**, 1, 1979.
5. Hubert, J., Tra, H.V., Tran K.C. et Baudais, F.L., *Applied. Spectrosc.*, **40**, 759, 1986.
6. Lauzon, C., Tran, K.C. et Hubert, J., *J. of Anal. At. Spectrom.*, **3**, 901, 1988.
7. Sing, R.L.A. et Hubert, J., *J. of Anal. At. Spectrom.*, **3**, 835, 1988.
8. Milette, B., Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, Montréal, 1995.
9. Merrill, Charles E. *Environmental science managing the environment*, A Bell & Howell Company, Toronto, 1980.
10. *Programme international sur la sécurité des substances chimiques (IPCS): Critères d'hygiène de l'environnement 136: 1,1,1-trichloroethane*, Organisation mondiale de la santé, Genève, 1992, 117 p.
11. *Programme international sur la sécurité des substances chimiques (IPCS): Critères d'hygiène de l'environnement 32: chlorure de méthylène*, Organisation mondiale de la santé, Genève, 1986, 63 p.
12. Rook, J.J., *Water Treat. Exam.*, **23**, 234, 1974.
13. Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., Kroner, R.C.J. *Am. Water Works Assoc.*, **66**, 703, 1974.
14. Quimby, B.D. *et al.*, *Anal. Chem.*, **51**, 875, 1979.
15. Symons, J.M., *J. Am. Water Works Assoc.*, **67**, 634, 1975.
16. Williams, D.T., *Environ. Sci. res.*, **16**, 503, 1978.
17. Williams, D.T., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **65**, 1370, 1982.
18. Glaze, W.H., Henderson, J.E. et Smith, G., *Water Chlorination: Environmental and Health Effects vol. 1*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, 1978.
19. Rook, J.J., *Water Treat. Exam.*, **21**, 259, 1972.
20. Dowty, B.J.; Carlisle, D.R.; Laseter, J.L., *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 762, 1975.

21. New Orleans Area Water Supply Study (Draft Analytical Report), Lower Mississippi River Facility, U.S.E.P.A., 1974.
22. *Programme international sur la sécurité des substances chimiques (IPCS): Critères d'hygiène de l'environnement 62: 1,2 dichloroéthane*, Organisation mondiale de la santé, Genève, 1987, 90 p.
23. *Registry of toxic effects of chemical substances U.S. department of Health and human services (Public Health service centers for disease control, national institute for occupational safety and health)*, Doris V, Washington 1988.
24. Gardner, D.R., Bailey, J.R., J.R., *Methoxychlore : ses effets sur l'état de l'environnement*, publication no. NRC 14103, Ottawa, 1976.
25. Roberts, J.R., Rodgers, D.W., Bailey, J.R., Rorke, M.A., *Polychlorinated Biphenyls : Biological criteria for an assessment of their effects on environmental quality*, publication no. NRC 16077, Ottawa, 1978.
26. Gélinas, Chantal, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, Montréal, 1990.
27. Otson, R. Williams, D.T., J. Chrom., **212**, 187-197, 1981.
28. Norin, H., Renberg, L., Water Res., **14**, 1397-1402, 1980.
29. Castello, G., Gerbino, T., Kanitz, S., J. Chrom. **351**, 165-175, 1986.
30. Kolb, B., Auer, M., Pospisil, P., J. Chrom., **279**, 341-348, 1983.
31. Comba, M.E., Kaiser, K.L.E., Int. J. Environ. Anal. Chem., **16**, 17-31, 1983.
32. Bellar, T.A. et Lichttenberg, J.J., J. Am. Water Works Assoc., **66**, 739, 1974.
33. Otson, R., Williams, D.T., Bothwell, P.D., Environ. Sci. Technol., **13**, 936-939, 1979.
34. Westerberg et Larsson, Int. J. Environ. anal. chem., **12**, 233, 1982.
35. White L.D. *et al.*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **31**, 225, 1970.
36. Otson R. et Chan C., Int. J. Environ. anal. Chem., **30**, 275, 1987.
37. Parkes D.G. *et al.*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **37**, 165, 1976.
38. Di Vincenzo G.D. *et al.*, Am. Ind. Hyg. Assoc.J. , **32**, 387, 1971.
39. Zuccato E. *et al.*, Anal. Lett., **13(B5)**, 371, 1980.
40. Nicholson, A.A., Meresz, O. et Lemyk, B., Anal. Chem., **49**, 814, 1977.
41. Piet, G.J. *et al.*, Anal. Lett., **11**, 437, 1978.

42. Russell J.W. et Shadoff L.A., *J. Chrom.*, **134**, 375, 1977.
43. Leiber, M.A. et Berk, H.C., *Anal. Chem.*, **56**, 2134, 1984.
44. Albrecht W.N. *et al.*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **36**, 629, 1986.
45. Woodrow J.E. *et al.*, *Anal. Chem.*, **60**, 509, 1988.
46. Page B.D. et Charbonneau C.F., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **60**, 710, 1977.
47. Eckhoff, M., McCarthy, J.P. et Caruso, J.A., *Anal. Chem.*, **54**, 165, 1982.
48. Mulligan, K.J., Caruso, J.A. et Fricke, F.L., *Analyst.*, **105**, 1060, 1980.
49. Quimby, B.D., Uden, P.C. et Barnes, R.M., *Anal. Chem.*, **50**, 2112, 1978.
50. Bache, C.A. et Lisk, D.J. *Anal. Chem.*, **39**, 786, 1967.
51. Kastl, P.E. et Hermann, E.A., *J. Chrom.*, **265**, 277, 1983.
52. Pellizzari, E.D. *et al.*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **28**, 322, 1982.
53. Michael, L.C. *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 565, 1988.
54. Otson, R., *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **31**, 41, 1987.
55. Grimsrud E.P. et Rasmussen R.A., *Atmos. Environ.*, **9**, 1014, 1975.
56. Krost K.J. *et al.*, *Anal. Chem.*, **54**, 810, 1982.
57. Fujii, T., *J. Chrom.*, **139**, 297, 1977.
58. Nestruck, T.J., Lamparski, L.L. et Stehl, R.H., *Anal. Chem.*, **51**, 2273, 1979.
59. Harless, R.L. *et al.*, *Anal. Chem.*, **52**, 1239, 1980.
60. Karasek, F.W. et Onuska, F.I., *Anal. Chem.*, **54**, 309A, 1982.
61. Mitchum, R.K.; Moler, G.F. et Korfmacher, W.A., *Anal. Chem.*, **55**, 2278, 1980.
62. Satzger, R.D. *et al.*, *J.A., Spectrochim. Acta*, **42B**, 705, 1987.
63. Houk, R.S., *Anal. Chem.*, **58**, 87A, 1986.
64. Coleman, W.E. *et al.*, *The occurrence of volatile organics in five drinking water supplies using gas chromatography/mass spectrometry*, Ann Arbor Science Publishers Inc., pp. 305-327, Michigan, 1976.
65. Claborn, H.V. et Beckman, H.F., *Anal. Chem.*, **24**, 220, 1952.
66. Nelson, G.O. et Shapiro, E.G., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **32**, 757, 1971.

67. Baretta, E.D *et al.*, Am. Ind. Hyg. Assoc. J., **30**, 537, 1969.
68. Hartman, C.H., Anal. Chem., **43**, 113A, 1971.
69. Pape, B.E., Rogers, D.H. et Flynn, T.C., J. Chrom., **134**, 1, 1977.
70. Risby, T.M. et Talmi, Y., CRC Crit. Rev. Anal. Chem., **14**, 231, 1983.
71. M. Thompson et J.N. Walsh, A handbook of inductively coupled plasma spectroscopy, Blackie et Son, London, 1983.
72. Zander, A.T. et Hieftje, G.M., Applied Spectrosc., **35**, 357, 1981.
73. James, A.T. et Martin, J.P., Biochem. J., **50**, 679, 1952.
74. D.J. Davis, Gas chromatographic detectors, John Wiley and sons, New York, 1974.
75. M. Dressler, Selective gas chromatographic detectors, Elsevier, New York, 1986.
76. J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, 3<sup>e</sup> édition, Masson, Paris, 1982.
77. Goode, S.R., Chambers, B. et Buddin, N.P., Spectrochim. Acta, **40B**, 329, 1985.
78. Chen, F.F., *Introduction to plasma physics and controlled fusion, vol.1: Plasma Physics*, 2<sup>e</sup> édition, Plenum Press, New York, 1984.
79. Ingles, J.D. Jr. et Crouch, S.R., *Spectrochemical Analysis*, Prentice-Hall, New Jersey, 1988.
80. Fassel, V.A., et Kniseley, Anal. Chem., **46**, 1110 A, 1974.
81. Greenfield, S., Jones, I.Ll., Berry, C.T., Analyst., **89**, 713, 1964.
82. Gast, C.H. *et al.*, J. chromatogr., **185**, 549, 1979.
83. Montaser, A. et Van Hoven, R.L., CRC Crit. Rev. Anal. Chem. **18**, 45, 1987.
84. Wolnick, K.A. *et al.*, Applied Spectrosc., **39**, 930, 1985.
85. McCormack, A.J., Tong, S.C. et Cooke, W.D., Anal. Chem., **37**, 1470, 1965.
86. Bache, C.A. et Lisk, D.J., Anal. Chem., **43**, 950, 1971.
87. Dagnall, R.M., West, T.S., et Whitehead, P., Analyst., **98**, 647, 1973.
88. Talmi, Y., Anal. Chim. Acta, **74**, 107, 1975.
89. Serravello, F.A., et Risby, T.H., Anal. Chem., **47**, 2141, 1975.



90. Van Dalen, J.P.J, de Lezenne-Coulander, P.A. et de Gala, L., *Anal. Chim. Acta*, **94**, 1, 1977.
91. Bache, C.A. et Lisk, D.J. *Anal. Chem*, **37**, 1477, 1965.
92. Bache, C.A. et Lisk, D.J. *Anal. Chem*, **38**, 1757, 1966.
93. Bache, C.A. et Lisk, D.J. *Anal. Chem*, **38**, 783, 1966.
94. Bache, C.A. et Lisk, D.J. J., *Assoc. Off. Anal. Chem.*, **6**, 1246, 1967.
95. Bache, C.A. et Lisk, D.J. J. *Chomatogh.*, **6**, 301, 1968.
96. Beenakker, C.I.M. *Spectrochim. Acta*, **31B**, 483, 1976.
97. Beenakker, C.I.M. *Spectrochim. Acta*, **32B**, 173, 1977.
98. Beenakker, C.I.M., Boumans, P.W.J.M. *Spectrochim. Acta*, **33B**, 53, 1978.
99. Quimby, B.D., Uden, P.C. et Barnes, R.M., *Anal. Chem.*, **50**, 1903, 1978.
100. Tanabe, K., Haraguchi H. et Fuwa, K., *Spectrochim. Acta Part B*, **36**, 633, 1981.
101. Estes, S.A., Uden, P.C. et Barnes, R.M., *Anal. Chem.*, **53**, 1829, 1981.
102. Dingjan, H.A. et de Jong, H.J., *Spectrochim. Acta*, **36B**, 325, 1981.
103. Beauchemin, D. Thèse de doctorat, Université de Montréal, Montréal, 1984.
104. Hanai, T., Coulombe, S., Moisan, M. et Hubert, J., *Development in atomic plasma spectrochemical analyses*, R. Barnes editor, Heyden, 1981.
105. Mulligan, K.J., Zerezghi, M. et Caruso, J.A., *Spectrochim. Acta*, **38B**, 369, 1983.
106. Zerezghi, M., Mulligan, K.J. et Caruso, J.A., *Anal. Chim. Acta*, **154**, 219, 1983.
107. Lauzon, C., Tran, K.C. et Hubert, J., *J. of Anal. At. Spectrom.*, **3**, 901, 1988.
108. Lendero, L., Cammann, K., Ballschmiter, K., *Mikrochimica Acta*, **1**, 107, 1984.
109. Eckhoff, M.A., Ridgway, T.H. et Caruso, J.A., *Anal. Chem.*, **55**, 1004, 1983.
110. Robbins, W.B. et Caruso, J.A., *Anal. Chem.*, **51**, 889A, 1979.
111. Réf. 2, chap. 4.
112. Horlick, G. et Yuen, W.K., *Anal. Chem.*, **47**, 775 A, 1975.
113. Yuen, W.K. et Horlick, G., *Anal. Chem.*, **49**, 1446, 1977.

114. Müller, H., Cammann, K., *J. of Anal. At. Spectrom.*, **3**, 907, 1988.
115. Moore, J.H., Davis, C.C. et Coplan, M.A., *Building Scientific Apparatus: A practical guide to design and construction*, Addison-Wesley Publishing Company, 1983.
116. Freeman, J.E. et Hieftje, G.M., *Spectrochim. Acta*, **40B**, 475, 1985.
117. Tanabe, K. Haraguchi, H. et Fuwa, K. *Spectrochim. Acta*, **36B**, 119, 1981.
118. Stublely, E.A. et Horlick, G., *Applied. Spectrosc.*, **38**, 168, 1984.
119. Faires, L.M. *et al.*, *Spectrochim. Acta*, **40B**, 545, 1985.
120. Pivonka, D.E., Fateley, W.G., et Fry, R.C., *Applied. Spectrosc.*, **40**, 291, 1986.
121. Pivonka, D.E. *et al.*, *Applied. Spectrosc.*, **40**, 766, 1986.
122. Faires, L.M., *Spectrochim. Acta*, **40B**, 1473, 1985.
123. Foley, J.P. et Dorsey, J.G., *Chromatographia*, **18**, 503, 1984.
124. I.U.P.A.C., *Spectrochim. Acta*, **33B**, 241, 1978.
125. Kaiser, H., *Anal. Chem.*, **53A**, 42, 1970.
126. Bruce, M.L. *et al.*, *Applied Spectrosc.*, **39**, 935, 1985.
127. Fielden, P.R., Jiang, M.R. et Snook, R.D., *Applied Spectrosc.*, **43**, 1444, 1989.
128. Slatkavitz, K.J. *et al.*, *Anal. Chem.*, **57**, 1846, 1985.
129. Workman, J.M. *et al.*, *Applied Spectrosc.*, **40**, 857, 1986.
130. Jiang, M.R., Fielden, P.R. et Snook, R.D., *Applied Spectrosc.*, **45**, 227, 1991.
131. Sobering, G.S., Bailey, T.D. et Farrar, T.C., *Applied Spectrosc.*, **42**, 1023, 1988.
132. Michlewicz, K.G., Urh, J.J. et Carnahan, J.W., *Spectrochim. Acta*, **40B**, 493, 1985.
133. Sing, R.L.A. *et al.*, *Applied Spectrosc.*, **46 (3)**, 430, 1992.
134. Sullivan, J.J. et Quimby, B.D., U.S. Patent #4, 654, 504, 1987.
135. Quimby, B.D. et Sullivan, J.J., *Anal. Chem.*, **62**, 1027, 1990.
136. Melleş Griot Inc., US, 1995-1996.
137. Skelton, R.J., Markides, K.E., Lee, M.L. et Farnsworth, P.B., *Applied Spectrosc.*, **44 (5)**, 853, 1990.

138. Quimby, B.D. et Sullivan, J.J., Pittsburgh Conf., New York, Mars 5-9, 1990, Papier #465.
139. Knapp, G., Leitner, E., Michaelis, M., Platzer, B. et Schalk, A., Int. J. Environ. Anal. Chem., 38, 369, 1990.
140. Quimby, B.D. et Sullivan, J.J., Pittsburgh Conf., New York, Mars 5-9, 1990, Paper # 465.