



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **5 novembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **BERNARDIN Marie**

Titre de la thèse : « *Potential du couplage de la chromatographie liquide bidimensionnelle avec l'ICP-MS/MS pour l'analyse de matrices complexes organiques* ».



Résumé

La chromatographie en phase liquide bidimensionnelle permet d'accéder à une capacité de pics élevée, nécessaire à l'analyse de matrices complexes. Couplée à une détection spécifique comme l'ICP-MS/MS elle permet d'envisager une spéciation élémentaire, qui peut s'avérer d'un grand intérêt dans la recherche de contaminants. Les matrices pétrolières ont été choisies comme cas d'étude dans cette thèse, avec comme contaminants d'intérêts : les espèces soufrées ou encore métallées (vanadium et nickel). La mise en place de ce couplage a nécessité en premier lieu d'évaluer différents systèmes d'introduction de l'échantillon en amont de la détection. La comparaison de nombreux systèmes, au regard de la dispersion qu'ils génèrent, a démontré que seule une minorité d'entre eux était adaptée au couplage, dans la mesure où ils permettaient de conserver la qualité de séparation obtenue en sortie du système LCxLC. Dans un second temps, les conditions de séparation de première et seconde dimension ont été mises au point. Des tests expérimentaux, associés à une étude théorique basée sur une approche Pareto ont permis de sélectionner le couplage répondant au mieux aux critères choisis : une capacité de pics maximale, pour un temps d'analyse raisonnable et un taux de dilution limité. Ainsi, c'est le couplage SECxRPLC-ICP-MS/MS en mode hors ligne qui a été retenu, il offre une capacité de pics théorique de 2600 et permet d'accéder en une seule analyse à une information sur la taille et l'hydrophobicité des contaminants détectés spécifiquement. Les conditions de séparation choisies induisent l'introduction de phase mobile organique dans le plasma, avec une composition qui varie au cours de l'analyse réalisée en mode gradient d'élution. Face à ces contraintes pour le maintien du plasma, des solutions permettant d'assurer sa stabilité et de limiter les différences de réponse au cours de l'analyse ont été proposées et évaluées. Enfin, le potentiel du couplage développé au cours de ces travaux a été illustré au travers de l'étude de plusieurs échantillons issus d'unités pilotes et d'origines diverses. Les cartographies bidimensionnelles obtenues sont inédites à ce jour. Elles, démontrent l'intérêt de cette approche pour expliquer le comportement de certaines matrices au sein des unités de raffinage.