

N° d'ordre : 934

50376
1982
123

50376
1982
123

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(Spectrochimie et Méthodes d'Analyse)

par

Jean-Paul EBENGA

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DES PESTICIDES PAR SPECTROMÉTRIE RAMAN



Soutenu le 8 Janvier 1982 devant la Commission d'Examen

Président

MM. F. WALLART

Rapporteur

B. DE BETTIGNIES

Examineur

M. WARTEL

Examineur

S. BOUQUELET

DOYENS HONORAIRES De l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R.DEFRETIN, H.LEFEBVRE, M.PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER,
CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P.GERMAIN, GLACET,
GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE,
LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN,
ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A.LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R.DEFRETIN, M.PARREAU, J.LOMBARD.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. M.MIGEON.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire

PROFESSEURS - 1ère Classe

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie Organique Biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. POUZET Pierre	Analyse Numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème Classe

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BOBE Bernard	Sciences Economiques
M. BODARD Marcel	Biologie Végétale
M. BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M. BOIVIN Jean-Claude	Chimie Minérale
M. BONNELLE Jean-Pierre	Catalyse
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie Animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. CHAPOTON Alain	Electronique

M. COQUERY Jean-Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et Environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DE PARIS Jean-Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du Solide et Cristallographie
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la Réactivité Chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie Animale
M. DORMARD Serge	Sciences Economiques
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie Hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie Hertzienne
M. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des Cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie Structurale
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphérique
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREVET Patrick	Sciences Economiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HENRY Jean-Pierre	Génie Mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. HOUDART René	Physique Atomique et Moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et Statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie Hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie Hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Méthodologie
M. LEROY Yves	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences Economiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique Moléculaire et Rayonnements Atmosphérique

M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et Biochimie Appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie Analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Organique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique, Minérale et Analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. PORCHET Maurice	Biologie Animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean-François	Géologie Structurale
M. RICHARD Alain	Biologie Animale
M. RIETSCH François	Physique des Polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Psychophysiologie
M. SALAMA Pierre	Sciences Economiques
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie Moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie Alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. TOULOTTE Jean-Marc	Automatique
M. VANDORPE Bernard	Chimie Minérale
M. VERBERT André	Biochimie
M. VILETTE Michel	Résistance des Matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale
M. WERNER Georges	Informatique Fondamentale Appliquée
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Algèbre

A la mémoire de ma mère APENDI Thérèse

A mon père BAMONIME- AYOUBA François

A ma fille EBENGA-APENDI Isabelle

A ma femme BARALONGA Thérèse

Témoignage d'affection

Ce travail a été effectué à l'UER de chimie de l'Université des Sciences et Techniques de Lille, dans le laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (L.P.002641) que dirige Monsieur le Professeur Michel DELHAYE, Directeur d'Institut au CNRS.

Je le prie de trouver ici le témoignage de ma profonde et sincère gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Francis WALLART de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Que Monsieur le Professeur Michel WARTEL de l'Université de Lille I et Monsieur Stéphane BOUQUELET Professeur à l'I.U.T. de Biologie Appliquée de l'Université de Lille I, trouvent ici mes respectueux remerciements et ma reconnaissance, pour avoir examiné ce travail.

Ma sincère reconnaissance va à Monsieur Bertin de BETTIGNIES qui a dirigé ce travail et contribué à sa réalisation, grâce à son expérience.

Enfin, je remercie tous les membres du laboratoire qui m'ont permis de mener à bien ce travail, en particulier Madame Guislaine PETIT qui, avec soin et beaucoup de patience, a effectué la dactylographie et la mise en page de ce mémoire, et Jean-Pierre LABAEYE pour la réalisation des figures.

INTRODUCTION

Les produits phytosanitaires, en particulier les pesticides, ont connu et connaissent une production et une utilisation sans cesse croissante durant ces dernières décennies. Cependant, ils sont condamnés par les toxicologues et les hygiénistes à cause de leur rémanence dans l'environnement et de leur bioaccumulation dans les chaînes alimentaires.

Pour assurer le contrôle de ces composés, plusieurs méthodes d'analyse sont utilisées en vue d'effectuer leur détection et leur identification dans le milieu naturel où ils se trouvent à des concentrations variables.

La spectrométrie de diffusion Raman, depuis l'avènement des sources laser et le perfectionnement des techniques expérimentales, connaît un regain d'intérêt considérable en tant que méthode d'analyse.

Nous avons utilisé dans ce travail, la spectrométrie de diffusion Raman pour effectuer la détection et l'identification de quelques pesticides organonitrés, organochlorés et organophosphorés. Cette détection est faite soit directement en milieu aqueux ou après extraction des pesticides par des solvants appropriés, soit après leur migration sur une plaque de chromatographie.

Nous rappelons dans le premier chapitre quelques définitions et les différentes classifications des pesticides.

Le deuxième chapitre est une mise au point bibliographique sur la détection des pesticides en milieu aqueux par les méthodes d'analyse les plus couramment utilisées

et en particulier la spectrométrie de diffusion Raman

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus lors de la détection directe en milieu aqueux et sur plaque de chromatographie, des pesticides organonitrés.

Nous avons détecté et identifié les pesticides organochlorés et organophosphorés, après leur extraction du milieu aqueux dans le quatrième chapitre. Nous les avons également détectés et identifiés sur plaque de chromatographie après migration, en utilisant la microsonde Raman M.O.L.E. .

-CHAPITRE 1-

DEFINITIONS - CLASSIFICATION DES PESTICIDES

1. DEFINITION DES PESTICIDES	3
2. DEFINITION DES EAUX POLLUEES	3
3. CLASSIFICATION DES PESTICIDES	5
3.1. <i>Classification selon les Producteurs et les Utilisateurs</i>	5
3.2. <i>Classification selon les Chimistes et les Analystes</i>	6
4. SOLUBILITE ET TOXICITE	7
4.1. <i>Solubilité et toxicité des pesticides organochlorés</i>	8
4.2. <i>Solubilité et toxicité des pesticides organophosphorés</i>	11
4.3. <i>Solubilité et toxicité des pesticides organonitrés</i>	11
5. CONCLUSION	

CHAPITRE I

DEFINITIONS - CLASSIFICATION DES PESTICIDES

I.1.- DEFINITION DES PESTICIDES

Nous ne pouvons aborder cette étude sans connaître précisément la définition des pesticides. La plus générale et satisfaisante à retenir est celle de COLAS (1):

" On appelle pesticide, toute substance naturelle ou synthétique, qu'elle soit ou non mélangée à d'autres produits (support, adjuvant, tensio-actif), utilisée:

- dans la lutte contre les vecteurs de maladies humaines et animales à l'exclusion des médicaments,
- pour la lutte contre les ennemis des plantes et des récoltes,
- pour la protection des matériaux et produits stockés ou mis en œuvre".

I.2.- DEFINITION DES EAUX POLLUEES

Initialement la pollution était définie comme une souillure; cependant, une précision a été apportée et l'on considère qu'elle signifie l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu déterminé et le résultat de son action.

Un altéragène désigne toute substance ou tout facteur provoquant une altération de l'environnement. Cette dernière peut être l'introduction de certaines substances chimiques néfastes à certaines espèces ou à toutes les espèces du monde vivant, la modification de certains paramètres physiques tels que la température, l'introduction

de virus ou de bactéries. On distingue, selon la nature de l'altéragène, trois types de pollution :

- La pollution chimique. Elle est due à la présence de substances chimiques toxiques dans le milieu : hydrocarbures en milieu aqueux (surtout marin) (2), éléments minéraux (métaux lourds: Hg, Cd, Pb ...) (3), éléments radioactifs.

- La pollution physique. Elle peut être observée dans le cas d'une élévation de température de l'eau, après passage de celle-ci dans des circuits de réfrigération d'installations industrielles (raffineries, aciéries). Le même phénomène est observé au niveau des rejets d'eau de centrales nucléaires.

- La pollution biologique qui est caractérisée par la présence des bactéries ou des virus.

Généralement, une pollution s'effectue en combinant ces trois types.

D'après ce que nous venons de dire, nous retenons la définition suivante sur les eaux polluées: "Un cours d'eau est considéré comme étant pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux est, directement ou indirectement modifié du fait de l'action de l'homme dans une mesure telle que celles-ci se prêtent moins facilement à toutes les utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel, ou à certaines d'entre elles". (4)

La pollution des eaux peut résulter d'une introduction

- soit directe ou volontaire d'un altéragène dans le milieu. C'est le cas rencontré lors des traitements des rizières, désherbages des berges, campagnes de démoustillage

- soit indirecte qui s'effectue par entrainement des eaux de ruissellement de l'altéragène répandu sur le sol ou les plantes, des eaux de traitement de certaines industries.

- soit par le déversement accidentel qui se traduit par un accroissement

brutal de la concentration de l'altéragène, en un point donné du milieu.

I.3.- CLASSIFICATION DES PESTICIDES

Le nombre important et sans cesse croissant des pesticides a nécessité leur classification.

I.3.1. CLASSIFICATION SELON LES PRODUCTEURS ET LES UTILISATEURS

Les pesticides sont classés selon leur fonction, en six familles, par les producteurs et les utilisateurs

a) *Les insecticides*

Comme leur nom l'indique, ils servent à détruire les insectes. Leur action revêt deux aspects :

- action protectrice extérieure
- action autoprotectrice: la matière active est absorbée par le système vasculaire de la plante (insecticides endothérapeutiques)

b) *Les fongicides*

Ce sont des substances propres à détruire les champignons parasites

c) *Les rodenticides*

On les utilise pour détruire les rongeurs. Ils ont comme sous-classe les raticides

d) *Les nématocides*

On les utilise pour lutter contre les nématodes : vers, ténias, aoutâts, tiques etc...

e) *Les herbicides*

Ils détruisent les végétaux indésirables. Il existe deux types d'herbicides :

- les herbicides totaux
- les herbicides spécifiques

Les deux organes concernés pour l'utilisation de l'herbicide et sa pénétration dans le végétal à détruire sont les feuilles et les racines.

f) *Les bactéricides*

Ces substances permettent de lutter contre les bactéries.

L'annexe I donne la liste des principaux composants de ces familles.

1.3.2. CLASSIFICATION SELON LES CHIMISTES ET LES ANALYSTES

Cette classification est faite d'après les propriétés chimiques et les origines des pesticides.

1.3.2.1. Pesticides d'origine naturelle

a) *Origine végétale* : roténone- nicotine- pyréthre- toxicarol, sont les plus rencontrés .

b) *Origine minérale* : on trouve principalement le soufre, l'arsenic, le cuivre (oxyde de cuivre, sulfate de cuivre, oxychlorure de cuivre), le permanganate de potassium, les dérivés de bore.

1.3.2.2. Pesticides de synthèse

Ils sont les plus employés actuellement. On distingue :

a) *les organochlorés*

Ce sont essentiellement des insecticides

b) *Les organophosphorés*

Ils sont principalement des insecticides

c) *Les herbicides phénoxyalcanoïques*

d) *Divers groupes* comme les triazines, les dérivés de l'urée, les carbamates, les organo-azotés, les organo-nitrés dont les emplois recouvrent toutes les gammes des pesticides.

Dans ce travail, nous nous limiterons à l'étude des pesticides chlorés, phosphorés et nitrés.

I.4.- SOLUBILITE ET TOXICITE DES PESTICIDES

La solubilité des pesticides est variable selon leur nature. Elle limite leur concentration dans un milieu aquatique et favorise souvent leur dégradation.

La toxicité des pesticides est assez importante. Elle peut se manifester non seulement vis-à-vis des parasites à détruire, mais encore vis-à-vis des oiseaux, poissons, animaux d'élevage et même de l'homme. Dans la notion de toxicité, il convient de faire une distinction entre la toxicité aigüe et la toxicité latente.

La toxicité aigüe se traduit par une mortalité brutale de nombreuses espèces à la suite de l'absorption de fortes doses de produits, après un court espace de temps. Elle est déterminée par la valeur de la dose létale à 50% (DL 50) qui correspond à la quantité de produit (exprimée en milligramme par kilogramme de poids corporel) provoquant la mortalité de la moitié des sujets soumis à l'expérience .

La toxicité latente ne peut être chiffrée et elle résulte de l'absorption répétée de doses très minimes de produits. Elle se manifeste toujours très tardivement après absorption des produits.

I.4.1. SOLUBILITE ET TOXICITE DES PESTICIDES ORGANOCHLORES

a) Solubilité des pesticides organochlorés

Les pesticides organochlorés sont très peu solubles dans l'eau (5,6). Ils sont relativement stables (7) en milieu aquatique et se fixent assez facilement sur les matières en suspension ou sur les sédiments. Le système biologique du milieu pourra ainsi être affecté, par accumulation de ces pesticides dans les tissus ou par fixation sur la matière organique servant d'aliment aux différents organismes (5). Nous présentons dans le tableau I les valeurs de la solubilité de quelques pesticides organochlorés.

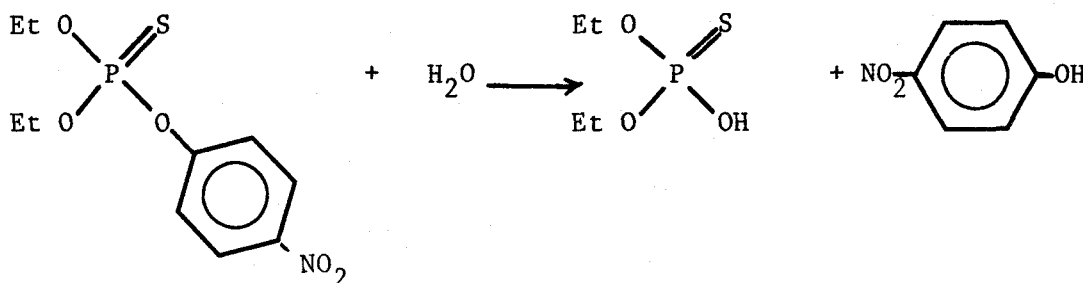
b) Toxicité des pesticides organochlorés

Ils ont une toxicité relativement élevée. Nous présentons dans le tableau II, les valeurs de la DL 50 de quelques insecticides organochlorés sur deux espèces de poissons utilisés comme test.

I.4.2. SOLUBILITE ET TOXICITE DES PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES

a) Solubilité des pesticides organophosphorés.

Les pesticides organophosphorés sont relativement plus solubles que les pesticides organochlorés. En outre, ils sont en général peu stables. En effet, ils subissent divers phénomènes rapides de dégradation tels que l'hydrolyse et l'oxydation. L'hydrolyse de l'éthyl-parathion par exemple, se fait par la réaction:



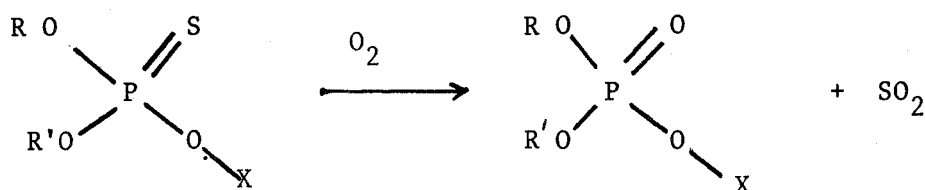
L'oxydation d'un pesticide organophosphoré suit le schéma général:

TABLEAU II : Valeurs de la DL_{50} pour quelques insecticides organochlorés sur les poissons après 96 heures d'exposition d'après EDWARDS (5)

NOM du composé	Bluegillss	Rainbow trout
Endrine	0,006 ppm	0,007 ppm
Toxaphene	0,004 ppm	0,008 ppm
Dieldrine	0,008 ppm	0,015 ppm
DDT	0,0016 ppm	0,018 ppm
Aldrine	0,013 ppm	0,036 ppm
Chlordane	0,022 ppm	0,022 ppm
Metoxychlore	0,062 ppm	0,020 ppm
Lindane	0,062 ppm	0,060 ppm
BHC	0,790 ppm	-
Heptachlore	0,190 ppm	0,150 ppm

TABLEAU I : Solubilité dans l'eau de quelques pesticides organochlorés

NOM des composés	Solubilité selon EDWARDS (5)	Solubilité selon WEST-LAKE (6)	Solubilité selon WEBER (8)
DDT	0,0012 ppm		
Aldrine	0,01 ppm	0,2- 0,8 ppm	0,001-0,04 ppm
Heptachlore	0,056 ppm	insoluble	0,01-0,020 ppm
Metoxychlore	0,10 ppm	0,1 ppm	très faible
Diêldrine	0,18 ppm	0,25 ppm	0,1- 0,25 ppm
Endrine	0,23 ppm	0,2-0,5 ppm	0,1-0,25 ppm
Lindane	7,0 ppm		7,3-10,0 ppm
HCB		Insoluble	
Quintozène		"	très faible
Chlordane		"	
Triallate		"	
Chlorobenzilate		"	
DDD		~ 0	
Phaltane		~ 0	
Captane		~ 0	
Dicofol		~ 0	
Zeidane		0,005-0,1 ppm	
2,4-D sel Na		30000- 45000 ppm	
2,4-D sel NH ₄		30 000 ppm	
2,4,5-T sels alcalins		solubles	
Toxaphène		0,4-3,0 ppm	0,40 ppm
Gamma HCH		7,3-10 ppm	
Pentachlorophenol		20-25 ppm	
Trifluarin		40 ppm	
2,4-D esters		en général insolubles	
2,4,5-T		"	
2,4,5-T acide	280 ppm	200-280 ppm	
2,4-D acide	850 ppm	400-900 ppm	
Bromacil		815 ppm	



R et R' peuvent être identiques

X : groupement quelconque

Nous présentons dans le tableau III les solubilités de quelques pesticides organophosphorés

b) Toxicité des pesticides organophosphorés

Dans le tableau IV nous présentons la toxicité exprimée en fonction de la DL_{50} pour un certain nombre de pesticides organophosphorés. On remarque que leur toxicité est relativement plus faible que celle des organochlorés, vis-à-vis des organismes vivants.

I.4.3. SOLUBILITE ET TOXICITE DES PESTICIDES ORGANONITRES

On les appelle parfois des colorants nitrés car ils ont la particularité de colorer le milieu aqueux dans lequel ils sont présents et sont utilisés en teinture. Leur solubilité dans l'eau est assez élevée. Dans le tableau V nous présentons les valeurs de leur toxicité.

I.5.- CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons rappelé la définition et la classification des pesticides, ainsi que la définition des eaux polluées. On remarque que les pesticides organophosphorés et organonitrés sont plus solubles et moins toxiques que les organochlorés. En milieu aquatique, leur accumulation sera donc beaucoup

TABLEAU III : Solubilité dans l'eau de quelques pesticides organophosphorés

NOM du composé	Solubilité selon MESTRES (9)	Solubilité selon WEBER (8)	Solubilité selon EDWARDS (5)
Carbophenothion	0,34 mg/l		
Phenthoate	11 mg/l		
Fenitrothion	20 mg/l		
Ethyl-Parathion	20-25 mg/l	24 mg/l	24 mg/l
Trichloronate	25 mg/l		30 mg/l
Methyl-Azinphos	30 mg/l		
Chlorthion	40 mg/l		
Diazinon	40 mg/l	40 mg/l	40 mg/l
Ronnel	44 mg/l		
Fenthion	4-56 mg/l		
Malathion	145 mg/l	145 mg/l	145 mg/l
Dichlorvos	10.000 mg/l		
Dimethoate	25.000 mg/l	20000 mg/l	25000 mg/l
Dipterex	120.000-150.000 mg/l		
Methyl-Parathion		50 mg/l	
Phorate		80-85 mg/l	50 mg/l
Demeton		100 mg/l	
Disulfoton		60-66 mg/l	25 mg/l
Dursban		2 mg/l	
Carbophenothion		1-2 mg/l	
Ethion		1 mg/l	
Schraden		miscible	
Chlorfenvinphos			145 mg/l
Methyl-Demeton			330 mg/l
Thionazin			1140 mg/l

TABLEAU IV : Valeurs de la DL_{50} de quelques pesticides organophosphorés après 24 heures d'exposition d'après EDWARDS (5)

NOM du composé	Bluegills	Rainbow trout
Methyl-Azinphos	0,022 ppm	0,014 ppm
Phosdrine	0,041 ppm	0,034 ppm
Fonofos	0,045 ppm	0,110 ppm
Malathion	0,120 ppm	0,100 ppm
Deazinon	0,052 ppm	0,380 ppm
Phosphamidon	-	5,000 ppm
Methyl-Parathion	5,70 ppm	2,700 ppm
Dimethoate	28,0 ppm	20,000 ppm

TABLEAU V : Valeurs de solubilité dans l'eau et de DL₅₀ de quelques pesticides organonitrés

NOM du composé	Valeurs de la solubilité dans l'eau (10)	Valeurs de la DL ₅₀ (10)
Dinoseb-ester acétique	50 mg/l	60 mg/Kg
DNOC	20 mg/l	7 mg/Kg
Dinoseb-phenyl carbonate	150 mg/l	58 mg/Kg
Nitrofène (Dichloro-phenyl-nitrophenyl-éther)	-	2600 mg/Kg

plus faible que celle des organochlorés. Les organophosphorés surtout, ont en général une persistance plus faible que celle des organochlorés car ils se dégradent très rapidement.

- CHAPITRE II -

PRINCIPALES METHODES D'ANALYSE UTILISEES DANS LA DETECTION, L'IDENTIFICATION ET LA DETERMINATION DES PESTICIDES

1. LA COLORIMETRIE	16
1.1. Méthode à la Paranitroaniline	16
1.2. Méthode au Benzothiazolinone- Hydrazone (MBTH)	17
1.3. Méthode à l'Acide Sulfanilique (Acide Amino-4-Benzène- Sulfonique)	18
1.4. Méthode à la 4-Amino-Antipyrine (4 AA)	18
2. SPECTROMETRIE INFRAROUGE OU INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	20
3. LA CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE OU EN PHASE GAZ	21
4. METHODE ANALYTIQUE UTILISEE DANS CE TRAVAIL : LA SPECTROSCOPIE RAMAN	21
4.1. Spectroscopie de diffusion Raman	22
4.2. Spectroscopie de diffusion Raman de résonance	23
4.3. Quelques résultats rencontrés dans la littérature sur l'étude des pesticides en spectrométrie Raman	28
5. CONCLUSION	

CHAPITRE II

PRINCIPALES METHODES D'ANALYSE UTILISEES DANS LA DETECTION, L'IDENTIFICATION ET LA DETERMINATION DES PESTICIDES

Plusieurs méthodes d'analyse sont utilisées dans la détection, l'identification et la détermination des pesticides d'origine organique, ou de leurs métabolites. Habituellement, les méthodes analytiques telles que la colorimétrie, la spectrométrie Infrarouge ou Infrarouge à transformée de Fourier, la chromatographie sur couche mince et en phase gaz, sont les plus couramment utilisées pour réaliser ces études.

Après avoir rappelé ces différentes méthodes, nous envisagerons l'apport de la spectrométrie Raman dans l'analyse de pesticides.

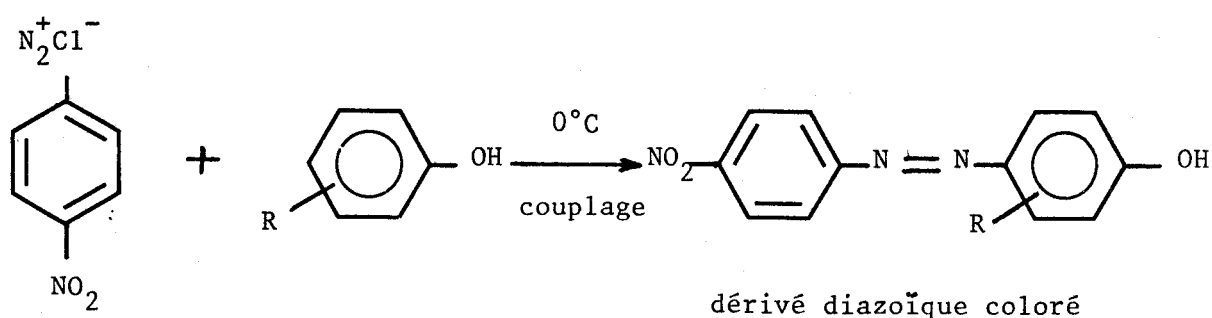
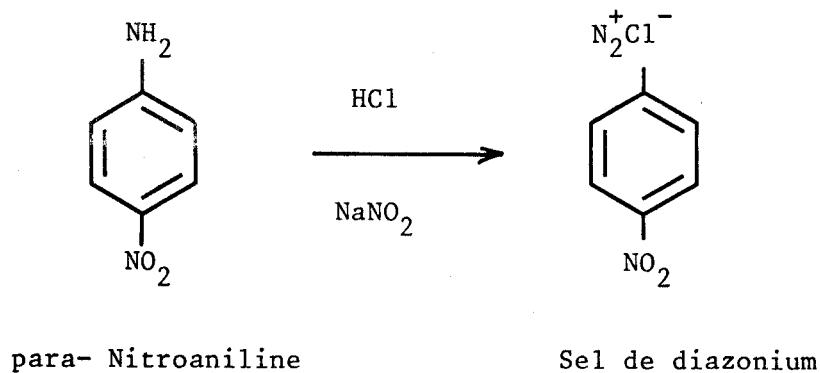
II.1.- LA COLORIMETRIE

Tous les pesticides organiques ne colorent pas les milieux aqueux dans lesquels ils sont présents. Des études analytiques en colorimétrie nécessitent donc leur transformation en dérivés colorés.

P.KOPPE, F.DIETZ, J.TRAUD et CH.RÜBELT (11) ont étudié 126 composés du phénol parmi lesquels on compte un nombre important de pesticides ou de leurs métabolites. Ces auteurs ont utilisé plus particulièrement quatre méthodes générales pour effectuer le dosage colorimétrique, en transformant en dérivés colorés diazoïques les composés étudiés.

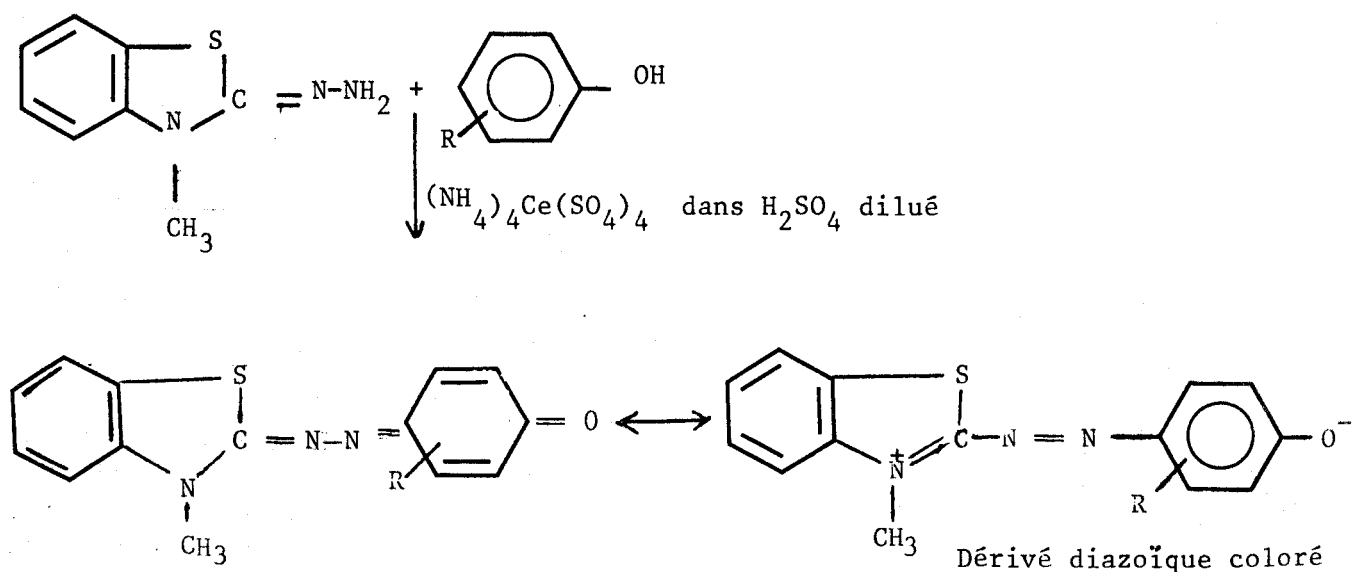
II.1.1.- METHODE A LA PARA-NITROANILINE

On fait réagir de l'acide chlorhydrique puis du nitrite de sodium sur la para-Nitroaniline pour obtenir un sel de diazonium. Le dérivé diazoïque coloré est obtenu en faisant le couplage du sel de diazonium au dérivé du phénol à étudier.



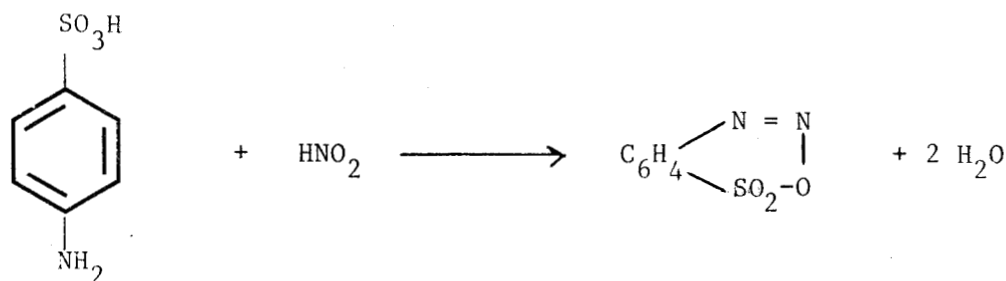
II.1.2.- METHODE AU BENZOTHIAZOLINONE- HYDRAZONE (MBTH)

Le 3- Methyl-2 Benzothiazolinone- hydrazone (MBTH) réagit sur le dérivé du Phénol à étudier, en présence de $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ en milieu acide sulfurique dilué pour donner un composé coloré diazoïque.

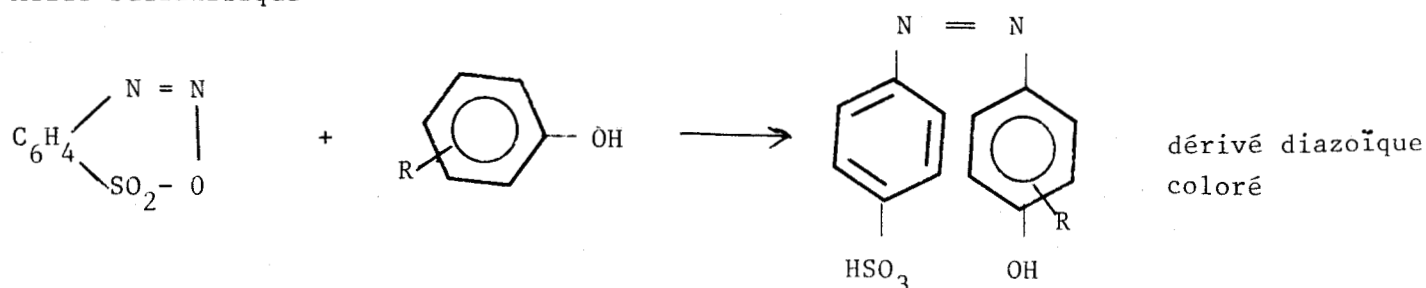


II.1.3.- METHODE A L'ACIDE SULFANILIQUE (ACIDE AMINO-4 BENZENE- SULFONIQUE)

L'acide sulfanilique en présence de l'acide nitreux donne un sel de diazonium et de l'eau. Ce sel de diazonium réagit sur le dérivé du phénol à étudier pour donner un dérivé diazoïque coloré.



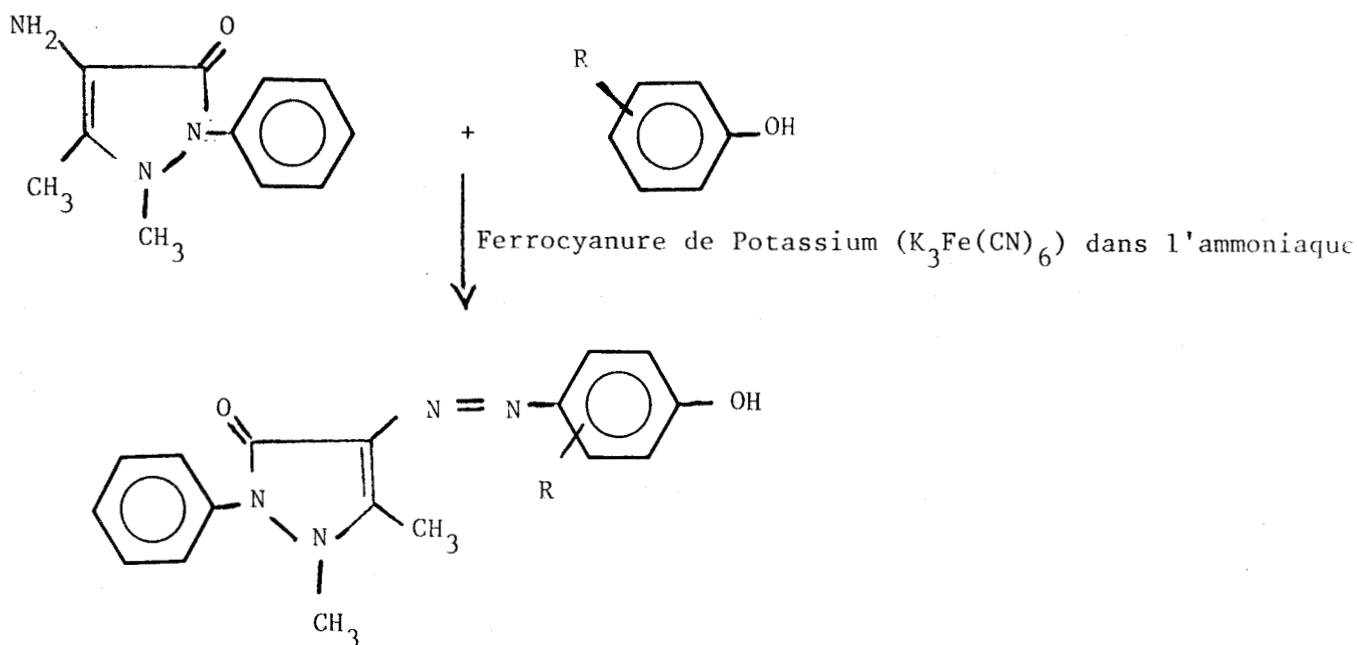
Acide sulfanilique



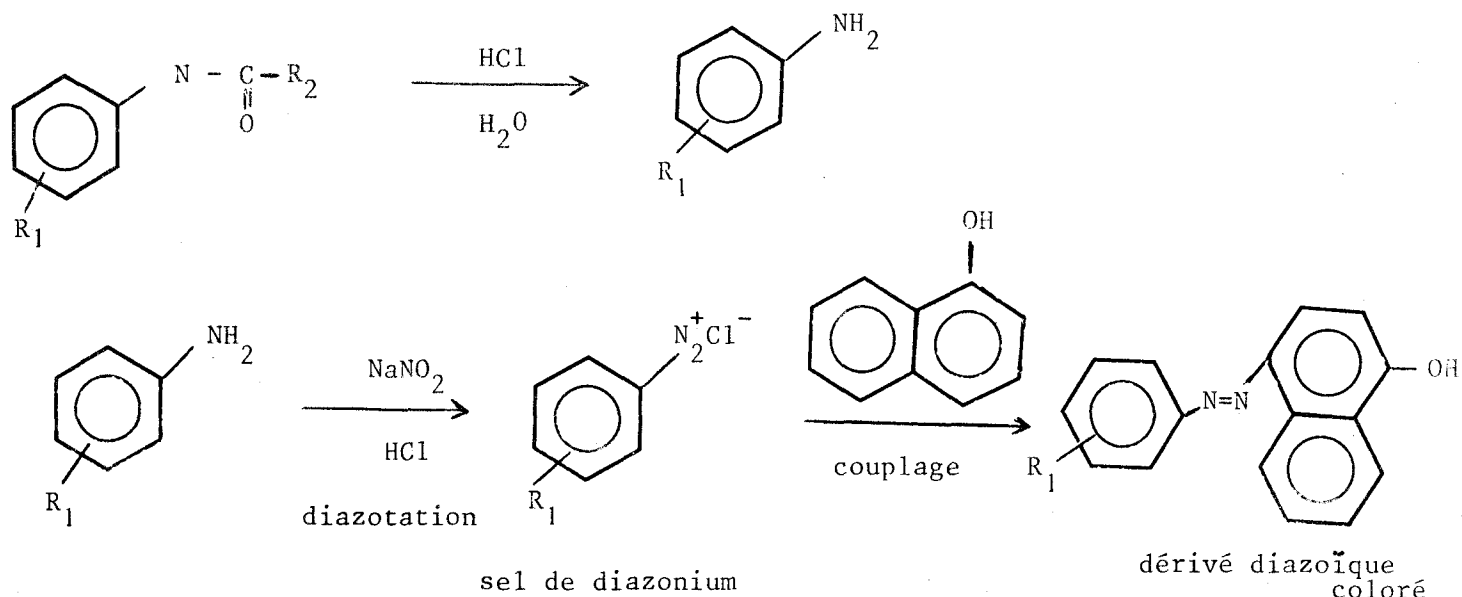
dérivé diazoïque coloré

II.1.4.- METHODE A LA 4-AMINO-ANTIPYRINE (4 AA)

La 4-Amino-Antipyrine (2,3-Diméthyl-1-Phényl-4-Aminopyrazolone-5) en présence de $K_3Fe(CN)_6$ ammoniacal, réagit sur un dérivé du phénol pour donner un composé diazoïque coloré.



Pour les pesticides organiques ayant une structure amide, M.El DIB et al (12) ont proposé les transformations suivantes :



La fonction amide du pesticide est transformée en amine. Cela s'effectue en faisant réagir le pesticide sur de l'acide chlorhydrique en milieu aqueux. L'amine obtenue est transformée en sel de diazonium par réaction avec le nitrite de sodium en présence d'acide chlorhydrique puis le couplage est fait avec du Naphtol pour obtenir un dérivé diazoïque coloré.

D'autres auteurs, appliquant cette méthode d'analyse colorimétrique, utilisent soit une des réactions de transformation citées ci-dessus (13,14) soit des réactions très spécifiques à un type de composé, telles que l'inhibition de l'activité enzymatique par les pesticides organophosphorés (15).

Les limites de détection sont de l'ordre de 10^{-7} M. Cette méthode colorimétrique n'est applicable qu'à des pesticides organiques présentant une structure favorable, rendant possible une réaction de transformation en composé coloré avec un rendement élevé. En effet, pour des pesticides organiques para-substitués, la réaction de transformation en dérivés colorés est relativement difficile avec un bon rendement et la colorimétrie ne sera pas généralement utilisée.

II.2.- SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE OU INFRAROUGE A TRANSFORMÉE DE FOURIER

La spectrométrie Infrarouge est également assez largement utilisée pour l'étude des pesticides organiques, qu'ils soient à l'état solide, liquide ou en solution dans un solvant non aqueux. On utilise quelquefois la spectrométrie Infrarouge couplée à la chromatographie sur couche mince ou la spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier.

Robert C. GORE et al (16), JO- YUN et al (17) ont étudié quelques dizaines de pesticides organiques à l'état solide, présentant surtout un catalogue important de leurs spectres Infrarouge.

L'identification des pesticides organiques après leur migration sur une plaque de chromatographie, s'effectue soit directement soit indirectement par spectrométrie Infrarouge.

Dans le premier cas, rencontré seulement en spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier, on utilise des couches minces de gel de silice ou d'alumine déposées sur des plaques de chlorure d'argent car elles sont facilement manipulables, non fragiles et ont une haute transmittance dans l'Infrarouge au dessus de 450 cm^{-1} . Les adsorbants (gel de silice ou d'aluminium) ont une épaisseur de $100\text{ }\mu\text{m}$ et sont déposés sur un disque de chlorure d'Argent de 25 mm de diamètre. Le gel de silice est utilisable entre 3200 et 1250 cm^{-1} . Le gel d'alumine l'est jusqu'à 1050 cm^{-1} . De ce fait, les composés organiques sont identifiés le plus souvent sur couche d'alumine (18). La radiation Infrarouge est focalisée sur le spot que constitue le composé à étudier, ce qui réduit d'autant le bruit sur le spectre correspondant et améliore le signal, s'il n'y a pas de transformations dues à l'échauffement.

Dans le deuxième cas qui est l'identification indirecte, le spectre d'un composé est obtenu après son extraction de la couche chromatographique par un solvant approprié, et après sa concentration (19).

La limite de détection par cette méthode analytique est de l'ordre de $0,5\text{ }\mu\text{g}$ après accumulation, à $10\text{ }\mu\text{g}$ (20) en détection directe et de $100\text{ }\mu\text{g}$ en détection indirecte (19).

II.3.- LA CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE OU EN PHASE GAZ

La méthode analytique la plus largement utilisée dans la détection des différentes classes de pesticides est la méthode chromatographique soit sur couche mince soit en phase gaz.

La détection des différentes classes de pesticides peut être relativement rapide par chromatographie sur couche mince. Malgré les difficultés rencontrées dans la séparation de certains pesticides, (21, 22, 23, 24), on arrive à mettre en évidence des quantités de l'ordre de 1 à 10 µg de composés.

La chromatographie en phase gaz est la technique la plus utilisée (25, 26, 27, 28). Les limites de détection sont de l'ordre du nanogramme (29). Cela est dû à l'utilisation des détecteurs les mieux adaptés à chaque classe de pesticides organiques, à l'instar de détecteurs universels à ionisation de flamme d'hydrogène (F.I.D.). En effet, les composés organochlorés sont facilement détectables par des détecteurs à capture d'électrons (E.C.D.), les organoazotés par des détecteurs thermoioniques à ionisation de flamme alcaline (A.F.I.D.) et les organophosphorés par les détecteurs à photométrie de flamme (F.P.D.) qui mettent également en évidence la présence du soufre dans la structure de ces composés.

Cependant, la spécificité de ces détecteurs n'est pas absolue. Les détecteurs à capture d'électrons par exemple, sont également sensibles aux dérivés soufrés, nitrés et polyéthyléniques, d'où l'importance de purifier et de séparer les différentes classes de pesticides avant une opération. L'extraction ou la concentration des composés doit s'effectuer dans un milieu très propre.

II.4.- METHODE ANALYTIQUE UTILISEE DANS CE TRAVAIL : LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Depuis un certain temps, de nombreux travaux ne cessent de prouver la qualité analytique de la spectroscopie Raman (30, 31, 32, 33, 34). Avant de procéder à l'application de cette méthode analytique, nous allons brièvement en rappeler le principe.

11.4.1.- SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN

L'effet Raman se manifeste par un changement de longueur d'onde, observé dans la lumière diffusée par un milieu matériel lorsque celui-ci est éclairé par une radiation monochromatique de fréquence ν_0

Lors de l'irradiation du milieu matériel, on observe qu'une fraction très importante de photons constituant la radiation incidente (ou excitatrice), est transmise, réfléchi ou diffusée sans changement de fréquence par la molécule : c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Pour une fraction très faible de photons diffusés, il y a un changement de fréquence : c'est la diffusion inélastique ou diffusion Raman (Fig.1).

Diffusion Rayleigh ν_0

Diffusion Raman $\nu_0 \pm \nu_i$

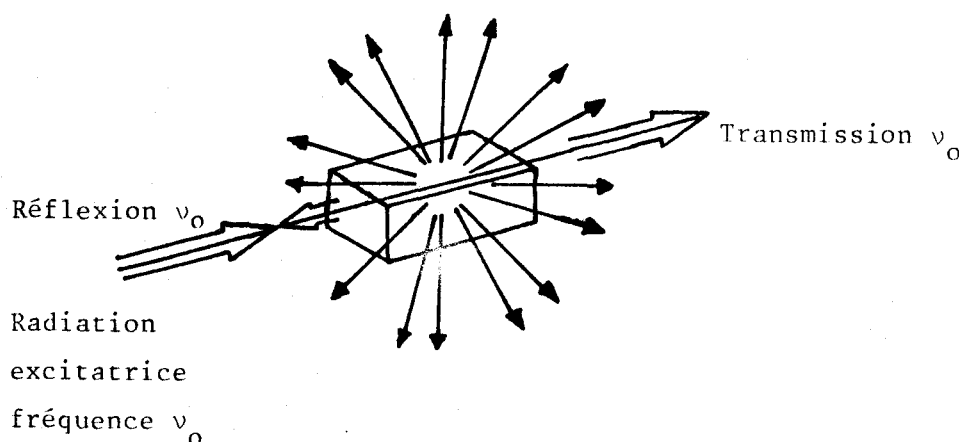


FIG.1 Transmission, réflexion et diffusion de la lumière par un milieu matériel

Sur le spectre, il apparaît au voisinage de la raie très intense de fréquence ν_0 , des raies de fréquences $\nu_R = (\nu_0 - \nu_i)$ appelées raies Raman Stokes et des raies de fréquences $\nu_R = (\nu_0 + \nu_i)$ appelées raies Raman anti-Stokes. ν_i représente la fréquence correspondant à l'un des modes de vibration de la molécule. Le nombre maximum de mouvements simples de vibrations appelés "modes normaux de vibration" sera égal à $3N - 6$ si N représente le nombre d'atomes de la molécule ($3N - 5$ pour des molécules linéaires).

Ces raies Raman Stokes et anti-Stokes sont symétriques par rapport à la raie de fréquence ν_0 appelée raie Rayleigh et leurs intensités sont différentes. Les raies Raman Stokes sont plus intenses que les raies Raman anti-Stokes (Fig.2) d'après la loi de Boltzman relative à la répartition des molécules sur les différents niveaux d'énergie.

En diffusion Raman ordinaire, dans certains cas, le rapport signal/ bruit est assez faible, et le seuil de détectivité des composés est de 0,01M. En utilisant la spectroscopie de diffusion Raman de résonance, on peut améliorer les limites de détection et le rapport signal/bruit.

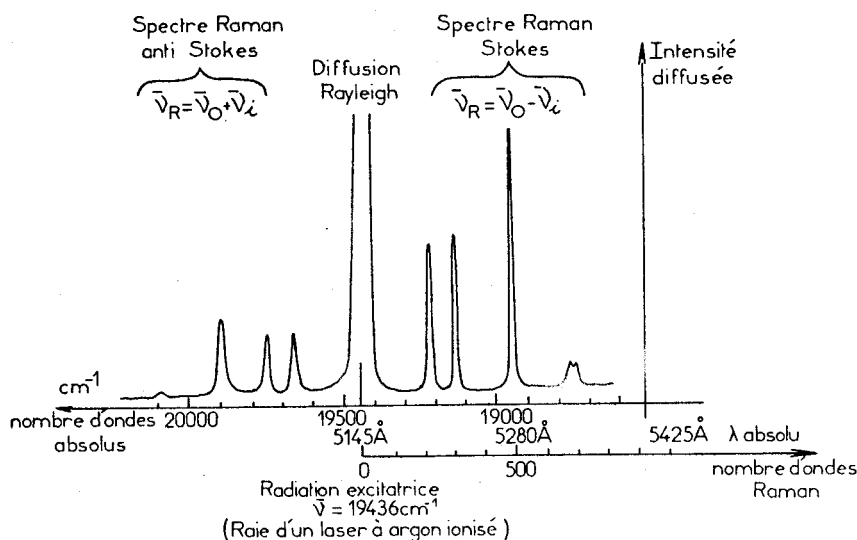


FIG.2 Présentation d'un spectre Raman

II.4.2.- SPECTROSCOPIE DE DIFFUSION RAMAN DE RESONANCE

L'effet Raman de résonance est obtenu (Fig.3) quand l'énergie de la lumière incidente est égale à celle de l'une des transitions électroniques de la molécule. Quand cette énergie est proche des transitions électroniques, on a l'effet de pré-résonance ou de résonance. Ces effets se manifestent par une exaltation de l'intensité de certaines raies qui caractérisent une vibration de la molécule. Il est à noter que la distinction entre l'effet Raman de résonance de celui de pré-résonance est assez

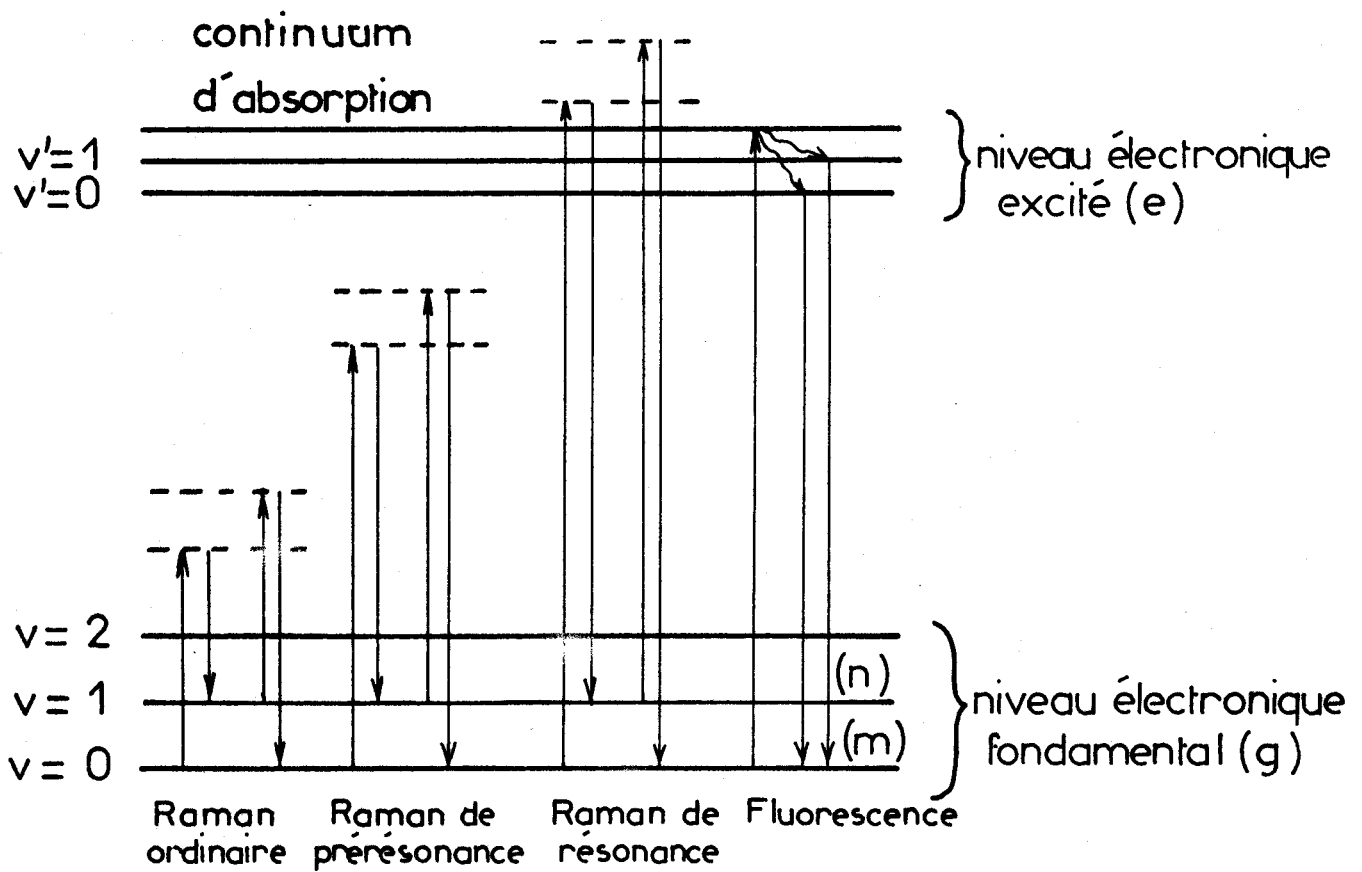


Fig: 3 Niveaux énergétiques et transitions spectrales

délicate dans le cas de bandes d'absorption larges ou complexes.

L'avènement des sources lasers nous offre un large domaine pour le choix de la radiation excitatrice et facilite l'emploi de la spectrométrie Raman de résonance. On peut ainsi obtenir le spectre d'un système à petit nombre d'atomes à l'intérieur d'une macromolécule (35), étudier des solutions de très faibles concentrations jusqu'à 10^{-6} - 10^{-8} M (36), suivre l'apparition ou la disparition d'un intermédiaire réactionnel (37).

Nous allons rappeler brièvement la théorie de l'effet de résonance en Raman.

Sous l'influence d'un rayonnement électromagnétique l'intensité lumineuse diffusée par une molécule, suivant un angle solide de 4π est donnée par la relation :

$$(I) \quad I_{mn} = \frac{2^7 \pi^5}{3^2 c^4} I_0 (\nu_0 - \Delta\nu)^4 \sum_{ij} |(\alpha_{ij})_{mn}|^2$$

dans laquelle I_0 est l'intensité du rayonnement électromagnétique incident de fréquence ν_0 , $\Delta\nu$ la fréquence Raman de l'une des vibrations normales de la molécule diffusante α_{ij} la ij ^{ième} composante du tenseur de diffusion, pour une transition vibrationnelle de l'état initial m à l'état final n .

On voit que l'intensité Raman diffusée dépend des propriétés du tenseur de polarisabilité. De nombreuses théories (ALBRECHT, TANG, KRAMERS) (38) ont été développées à ce sujet pour donner l'expression analytique des éléments du tenseur de polarisabilité

$$(II) \quad (\alpha_{ij})_{mn} = \frac{1}{h} \sum_e \left[\frac{(M_j)_{me} (M_i)_{en}}{(\nu_e - \nu_0 + i\Gamma_e)} + \frac{(M_i)_{me} (M_j)_{en}}{(\nu_e + \nu_d + i\Gamma_e)} \right]$$

où $(M_j)_{me}$ et $(M_i)_{en}$ sont les moments de transition de l'opérateur moment électrique dipolaire suivant les directions j et i de m à e et de e à n . ν_0, ν_e, ν_d sont respectivement les fréquences de rayonnement incident, de la transition électronique de m à e , de la lumière diffusée, et Γ_e le facteur d'amortissement ($\Gamma_e = \frac{1}{4\pi \tau_e}$ avec

τ_e = durée de vie de la molécule dans l'état intermédiaire) qui est dû soit aux transitions radiatives spontanées d'un état vers d'autres états, soit aux transitions non radiatives (39).

Cette expression générale est applicable en diffusion Raman et en diffusion Raman de résonance. La différence réside dans les simplifications qui peuvent être faites dans un cas ou dans l'autre.

L'effet Raman de résonance ne provient que d'un très petit nombre de niveaux électroniques moléculaires; quelques simplifications sont donc nécessaires sur l'expression (II) afin de nous permettre de connaître les vibrations qui sont responsables de ce phénomène.

Parmi les théories qui expliquent ce phénomène d'exaltation celle d'ALBRECHT est la plus généralement utilisée. Elle utilise l'approximation de BORN-OPPENHEIMER (40) qui permet de séparer les fonctions d'onde vibrationnelles et électroniques. En utilisant le formalisme de HERZBERG-TELLER, les fonctions d'onde électroniques sont développées au voisinage d'une position d'équilibre dans l'état fondamental d'une molécule, en série de TAYLOR du premier ordre des coordonnées de déplacement nucléaire, ce qui explique la relation entre les fonctions d'onde électroniques et les déplacements nucléaires (41). On peut également appliquer la théorie des perturbations du troisième ordre en fonction du temps au processus de diffusion. On obtient alors l'expression de α_{ij} simplifiée (42):

$$(III) \quad \alpha_{ij} = \frac{1}{h} \sum_{e,f} \left[\frac{(M_j)_{ge} h_{ef}^{\Delta\nu} (M_i)_{fg}}{(\nu_e - \nu_0)(\nu_f - \nu_d)} + \frac{(M_i)_{ge} h_{ef}^{\Delta\nu} (M_i)_{fg}}{(\nu_e + \nu_d)(\nu_f + \nu_0)} \right]$$

dans laquelle le facteur d'amortissement a été supprimé, la sommation a été faite théoriquement sur tous les états excités e et f pris deux à deux, cependant on ne tient compte en général que des deux premiers états excités, leur contribution étant considérée de loin comme la plus importante dans le tenseur de diffusion (43). $(M_j)_{ge}$ et $(M_i)_{fg}$ sont les moments de transition de l'opérateur moment dipolaire électronique (44) suivant les directions j et i de g à e et de f à g respectivement, avec g l'état électronique fondamental, ν_e et ν_f les fréquences de transition électroniques de e et f à g, $h_{ef}^{\Delta\nu}$ l'élément de matrice du couplage vibronique reliant les deux états e et f par une vibration particulière de fréquence $\Delta\nu = (\nu_0 - \nu_d)$

Deux cas peuvent se présenter suivant que l'on a $e = f$ ou $e \neq f$ (41,45)

- Si $e = f$, on a dans cette condition $\alpha_{ij} = A$ (38), terme qui exprime l'interaction vibrationnelle avec un seul état excité, c'est le cas de résonance le plus observé pratiquement. L'élément de matrice $h_{ef}^{\Delta v}$ correspond à la relation entre l'énergie de l'état e et la coordonnée vibrationnelle. Il est exprimé au moyen des intégrales de recouvrement de FRANCK-CONDON. Ces intégrales sont différentes de zéro à la fois pour les niveaux initial et final de la molécule diffusante, uniquement pour des modes de vibration totalement symétriques. L'intensité diffusée dans cette condition est proportionnelle à F_A^2 .

$$(IV) \quad I \approx F_A^2 = (v_o - \Delta v)^4 \left[\frac{v_e^2 + v_o^2}{(v_e^2 - v_o^2)^2} \right]^2$$

Cette intensité augmente quand la radiation excitatrice vient en résonance avec l'état électronique excité le plus bas (38)

- Si e est différent de f , $\alpha_{ij} = B$ (38) qui exprime le couplage vibronique de deux états électroniques excités e et f . Dans ce cas, les modes de vibration totalement symétriques ou non totalement symétriques, subissent l'effet d'exaltation. Leur symétrie doit cependant être contenue dans le produit direct des représentations des deux états électroniques couplés. L'intensité diffusée est proportionnelle à F_B^2 .

$$(V) \quad I \approx F_B^2 = (v_o - \Delta v)^4 \left[\frac{v_e v_f + v_o^2}{(v_e^2 - v_o^2)(v_f^2 - v_o^2)} \right]^2$$

En se limitant à ces deux processus de résonance, on peut écrire que $(\alpha_{ij})_{mn} = A + B$

Si on porte, pour une raie donnée d'une molécule, l'intensité observée en fonction de la longueur d'onde excitatrice, cela permet de connaître s'il y a soit une interaction vibrationnelle avec un seul niveau électronique excité si l'intensité est proportionnelle à F_A^2 , soit un couplage vibronique de deux états électroniques excités si l'intensité est proportionnelle à F_B^2 . Un tel diagramme représente le profil d'excitation de la molécule.

Dans le cas où on considère non seulement les états électroniques excités, mais également la perturbation de l'état électronique fondamental, il apparaît d'autres termes dans le mécanisme de résonance. L'expression du tenseur de diffusion prend la forme :

$$(\alpha_{ij})_{mn} = A + B + C + D$$

A \sim terme de totale symétrie

B \sim terme de couplage vibronique

C \sim terme anti-résonant (38)

D \sim terme de radiation non adiabatique (43)

Généralement les termes C et D sont négligeables devant A et B. L'exaltation du type A est plus forte que celle du type B.

Il arrive également que le facteur d'amortissement Γ_e ne soit plus négligeable devant $(\nu_e - \nu_0)$. C'est la résonance rigoureuse. Dans ce cas, toutes les approximations faites précédemment ne sont plus valables. Néanmoins, pour une vibration totalement symétrique et pour une interaction vibrationnelle se faisant avec un seul niveau électronique excité l'équation (II) subit des simplifications (46)

$$\nu_0 \approx \nu_e \mp \frac{1}{\nu_e - \nu_0} \gg \frac{1}{\nu_e + \nu_d} \mp \quad \text{le deuxième terme de l'équation (II) devient négligeable}$$

$$\alpha_{ij} \text{ peut alors s'écrire : } \alpha_{ii} = \frac{1}{h} \sum_e \frac{(M_i)_{me} (M_i)_{ne}}{\nu_e - \nu_0 + i\Gamma_e}$$

et l'intensité diffusée devient :

$$I \approx (\alpha_{ii})^2 \approx \frac{(\nu_0 - \Delta\nu)^4}{(\nu_e - \nu_0)^2 + \Gamma_e^2}$$

Des auteurs déterminent la valeur de Γ_e en prenant la demi valeur de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption électronique (47). La mesure par cette méthode est assez difficile à cause de la superposition de différentes composantes.

D'autres auteurs préfèrent prendre la demi valeur de la largeur à mi-hauteur du profil d'excitation expérimental (46).

Quelques auteurs ont cherché à trouver une relation entre l'intensité des raies Raman de résonance et le coefficient d'extinction molaire ϵ (ou coefficient d'extinction de la bande d'absorption associée à la transition électronique la plus basse (48). Selon les cas, si l'intensité diffusée I est fonction de ϵ^2 , c'est F_A^2 qui intervient dans la relation entre I et ν_0 . Dans ce cas, le terme A est prépondérant, et si l'intensité est fonction de ϵ , c'est le terme B qui devient le plus important.

II.4.3.- QUELQUES RESULTATS RENCONTRES DANS LA LITTERATURE SUR L'ETUDE DES PESTICIDES EN SPECTROMETRIE RAMAN

La spectrométrie de diffusion Raman, moins employée que la spectrométrie Infrarouge, est utilisée depuis quelques années dans la détection des pesticides organiques ou de leurs métabolites en milieu aqueux et également à l'état solide ou liquide.

Mark L. NICHOLAS et al (49), R.S. VICKERS et al (50) ont étudié les pesticides organochlorés et organophosphorés à l'état solide. Ils ont obtenu leurs spectres et ont pu les interpréter afin de rendre facile l'identification de ces composés dans un milieu quelconque. Pour certains pesticides qui ont la particularité de colorer le milieu dans lequel ils sont présents, leur détection peut s'effectuer directement en milieu aqueux car on bénéficie de l'effet de pré-résonance ou de résonance (51). Les limites de détection sont de l'ordre de 1 à 0,5 ppm pour ces types de pesticides (52). Pour des molécules qui ont leur bande d'absorption située dans l'ultra-violet il est préférable de les transformer en dérivés colorés avant de procéder à leur détection en spectrométrie Raman. On bénéficie ainsi de l'effet de pré-résonance ou de résonance.

L.VAN HAVERBEKE et Médard A.HERMAN (53) ont transformé le phénol et quelques uns de ses dérivés tels que le méta-Crésol et l'ortho-Crésol en utilisant les quatre méthodes que nous avons décrites précédemment. Ils ont montré que la méthode par la 4-Nitroaniline était la meilleure. Dans ce cas on obtient un bon rapport signal sur bruit sur les spectres Raman et on observe moins de fluorescence lors de leur enregistrement.

S.HIGUCHI, O. AIKO et S. TANAKA (54) ont détecté des pesticides

ayant une structure amide tels que le diuron, le monuron, le α -naphthylacétamide, le β -naphthylacétamide après les avoir transformés en dérivés colorés par la méthode proposée par EL.ABIB et al.(11). On atteint des limites de détection qui sont variables entre 2 ppm et 10^{-4} ppm. En les transformant en dérivés colorés, les nitrates ont été détectés à une concentration de 2 ppm dans l'eau distillée et 6 ppm dans l'eau de rejet (55). Des nitrites ont été détectés à 0,5 ppb, pour un rapport signal/bruit égal à 2 (56) et quelques colorants tels que "Superlitefast Rubine", "Procion Red", "Lyrazol Fast Red" , à 200 ppb environ (57).

La spectrométrie Raman est également utilisée dans la détection et l'identification des composés déposés sur des plaques de chromatographie. J.V.CZARNECKI et al. (58) et J.P. HUVENNE, et al (59) . ont pu détecter des composés organiques tels que le Dodécane, le Di (2-Ethylhexyl) phtalate. Des pesticides organochlorés, bien que donnant généralement des spectres Raman de faible intensité, ont été étudiés par GOMEZ- TAYLOR, MARIA M., KUCH DONALD et GRIFFITHS (60). Ces derniers ont montré que l'intensité des raies de ces composés adsorbés sur plaques de chromatographie paraît dépendre de la force d'interaction entre le composé et l'adsorbant. Cette force est déterminée comme étant le rapport de distribution du composé entre l'adsorbant et le solvant mobile. Un assez bon spectre Raman est obtenu pour des composés ayant un rapport de distribution entre la couche de chromatographie et le solvant mobile relativement élevé, et l'intensité des raies est presque invariable suivant que l'on est sur une couche chromatographique en gel de silice ou gel d'alumine.

II.5.- CONCLUSION

Nous avons rappelé les principales méthodes d'analyse utilisées dans la détection et l'identification des pesticides. On constate que pour chaque méthode, il faut un prétraitement des composés à étudier tel que la purification et la transformation en dérivés colorés pour la colorimétrie, l'extraction et la concentration pour la chromatographie et pour la spectrométrie Infrarouge couplée à la chromatographie sur couche mince. Tous ces travaux préliminaires sont des sources d'erreur dans l'estimation de la quantité de composé détecté. L'identification des composés est quelquefois difficile surtout en chromatographie.

La théorie de la spectroscopie Raman nous montre les différents avantages de cette méthode d'analyse. L'utilisation de la spectrométrie Raman est relativement aisée dans des études en milieu aqueux car le spectre Raman de l'eau est très peu intense. Des phénomènes tels que la fluorescence empêchent de descendre à des limites de détection un peu plus faibles .

Cette méthode analytique a pour principal avantage d'être très rapide. Dans de nombreux cas, les composés à étudier ne nécessitent pas de prétraitement.

- CHAPITRE III -

DETECTION DE QUELQUES PESTICIDES ORGANONITRES PAR SPECTROMETRIE RAMAN

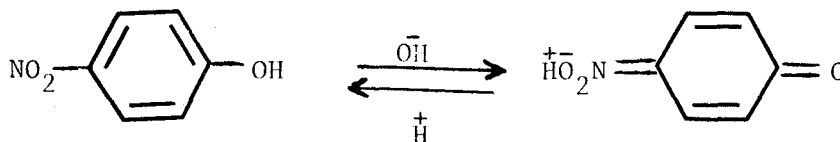
1. GENERALITES	31
2. DETECTION DIRECTE EN SOLUTION AQUEUSE	33
2.1. Détection des dérivés mononitrés	33
2.2. Détection des dérivés dinitrés	36
2.3. Détection des dérivés trinitrés	36
3. DETECTION ET IDENTIFICATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN DES PESTICIDES ORGANONITRES SUR COUCHE MINCE DE CHROMATOGRAPHIE	36
3.1. Intérêt du couplage	36
3.2. Etude du 2-Méthyl 4,6-Dinitrophénol (4,6-Dinitro-Ortho- Crésol ou DNOC) et du 4,6-Dinitro-2-Sec-Butyl-Phénol (DINOSEB)	40
4. CONCLUSION	50

CHAPITRE III

DETECTION DE QUELQUES PESTICIDES ORGANONITRES
PAR SPECTROMETRIE RAMAN

III.1.- GENERALITES

Les pesticides organonitrés sont peu solubles dans l'eau. Ceux retenus dans notre étude, présentent une bande d'absorption dans l'Ultra-Violet (Fig.4). En milieu de pH basique, sous forme de phénate, cette bande se déplace vers les grandes longueurs d'onde, et est centrée vers 400 nm (Fig.5 - Tableau VI). Le 4-nitrophenol subit particulièrement une très forte transformation, lorsque l'on passe d'un milieu de pH acide à un milieu de pH basique (61). Cela se manifeste par une très forte coloration en jaune du milieu aqueux et s'explique par le schéma suivant :



En utilisant des raies du laser entre 400 nm et 500 nm, on peut obtenir leurs spectres Raman de pré-résonance ou de résonance, ce qui permet d'augmenter leur limite de détection.

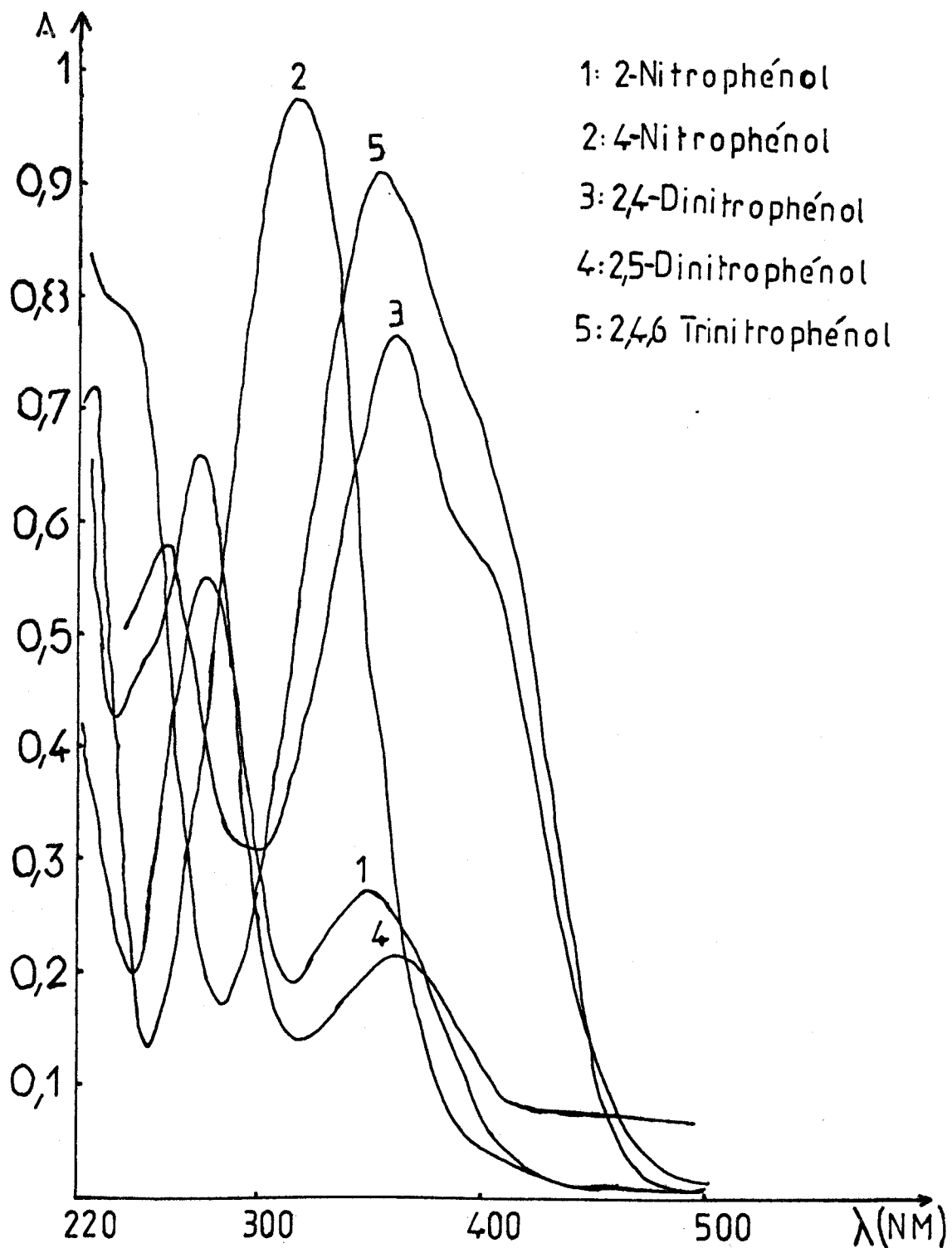


Fig:4 Spectres d'absorption électronique à pH acide



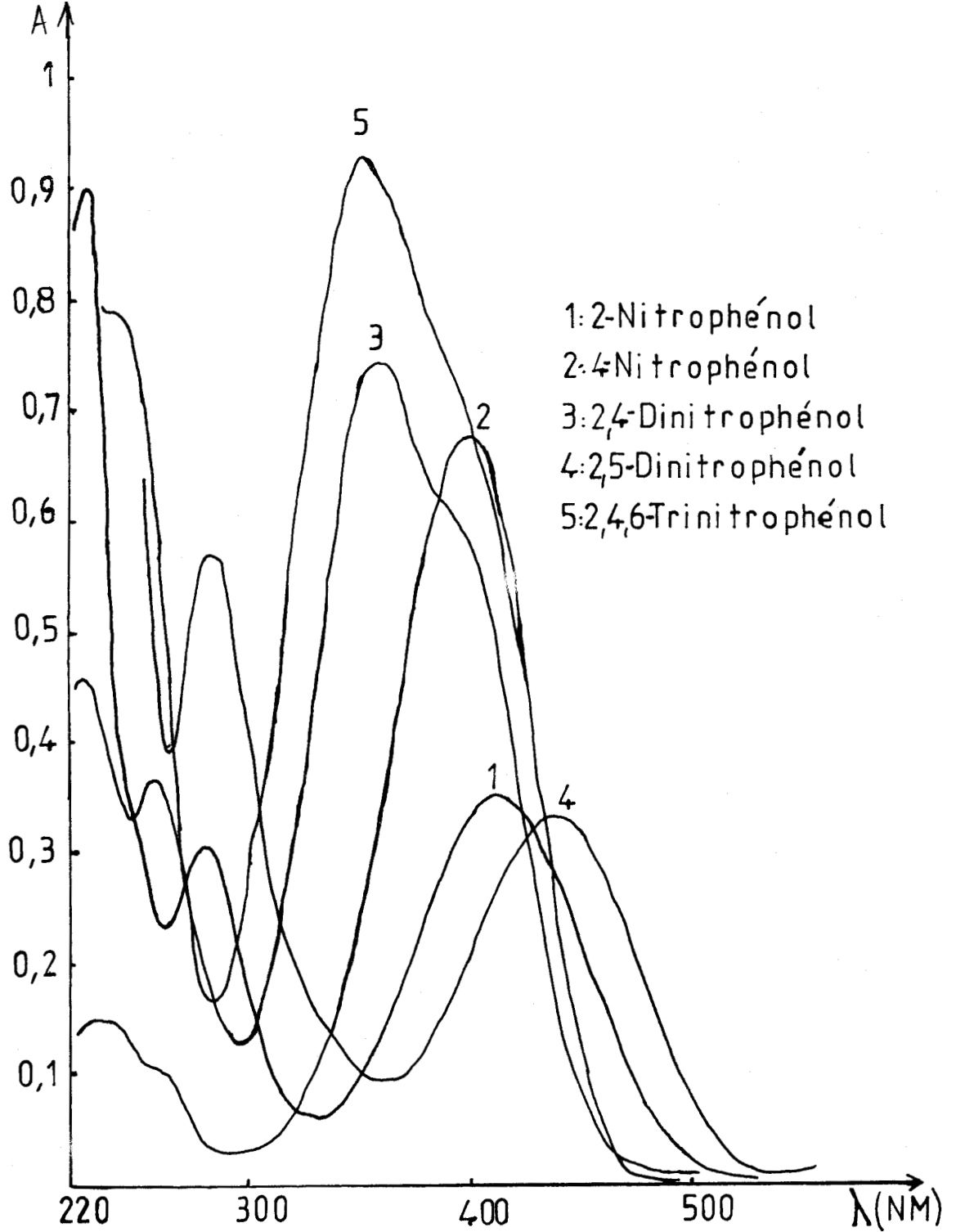


Fig:5 Spectres d'absorption électronique
à pH basique

TABLEAU VI : Maximum d'absorption des composés étudiés à différents pH

Nom du composé	Concentration (ppm)	pH	Maximum (nm)	
2-Nitrophénol	10	5,47	350	
	10	11	416	
4-Nitrophénol	10	5,17	320	
	10	11	400	
2,4-Dinitrophénol	10	4,23	358	394
	10	11	362	396
2,5-Dinitrophénol	10	4,76	360	
	10	11	440	
2,4,6-Trinitro- phénol	10	4,03	358	
	10	11	360	

Nous avons effectué notre étude sur les composés suivants qui sont des molécules modèles ou des métabolites de très nombreux pesticides .

* 2-Nitrophénol	}	Dérivés mononitrés
4-Nitrophénol		
* 2,4- Dinitrophénol	}	Dérivés dinitrés
2,5- Dinitrophénol		
* 2,4,6- Trinitrophénol (acide picrique)	→	Dérivé trinitré

Nous avons poursuivi cette étude sur deux herbicides particuliers, utilisés souvent en agriculture :

- * 2- Méthyl 4,6- Dinitrophénol
(4,6-Dinitro-Ortho-Crésol ou DNOC)
- * 4,6-Dinitro 2-sec-Butylphenol
(DINOSEB)

III.2.- DETECTION DIRECTE EN SOLUTION AQUEUSE

III.2.1. DETECTION DES DERIVES MONONITRES

Les spectres du 2- Nitrophenol et du 4- Nitrophénol à différentes concentrations, sont présentés dans les figures 6 et 7. Les tableaux VII et VIII montrent, pour les raies caractéristiques de ces composés, les variations des intensités avec la concentration. Les figures 8 et 9 donnent les courbes de variation de l'intensité normalisée des pics avec la concentration. L'intensité de la raie à 1334 cm^{-1} de la vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 du 2-Nitrophenol varie presque linéairement par rapport à sa concentration ainsi que celle des raies à 1125 cm^{-1} (vibration de respiration du noyau benzénique), 1290 cm^{-1} (vibration de C-NO_2) du 4-Nitrophenol. La forte perturbation électronique du

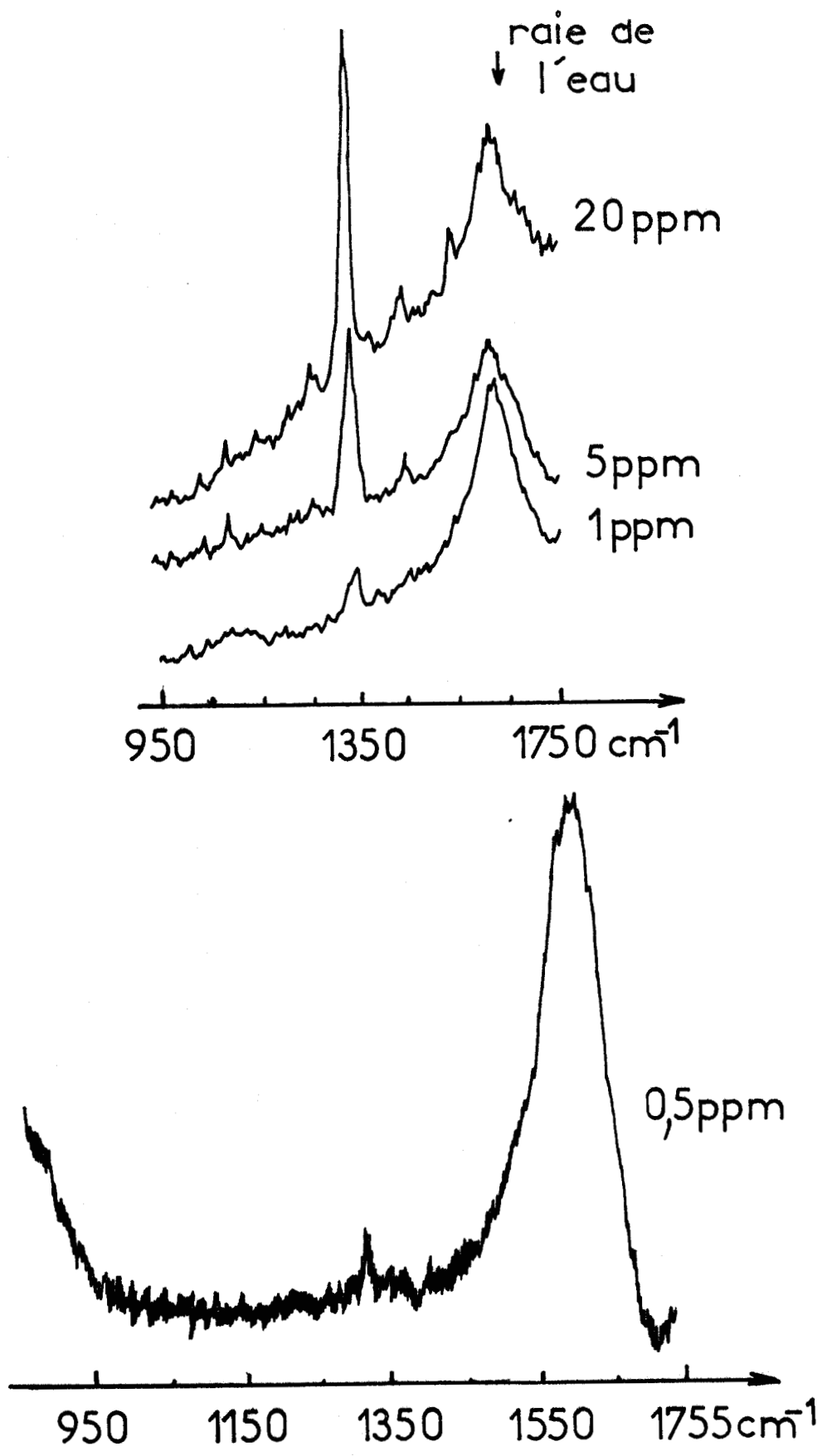


Fig:6 Spectres du 2-Nitrophénol à pH=11



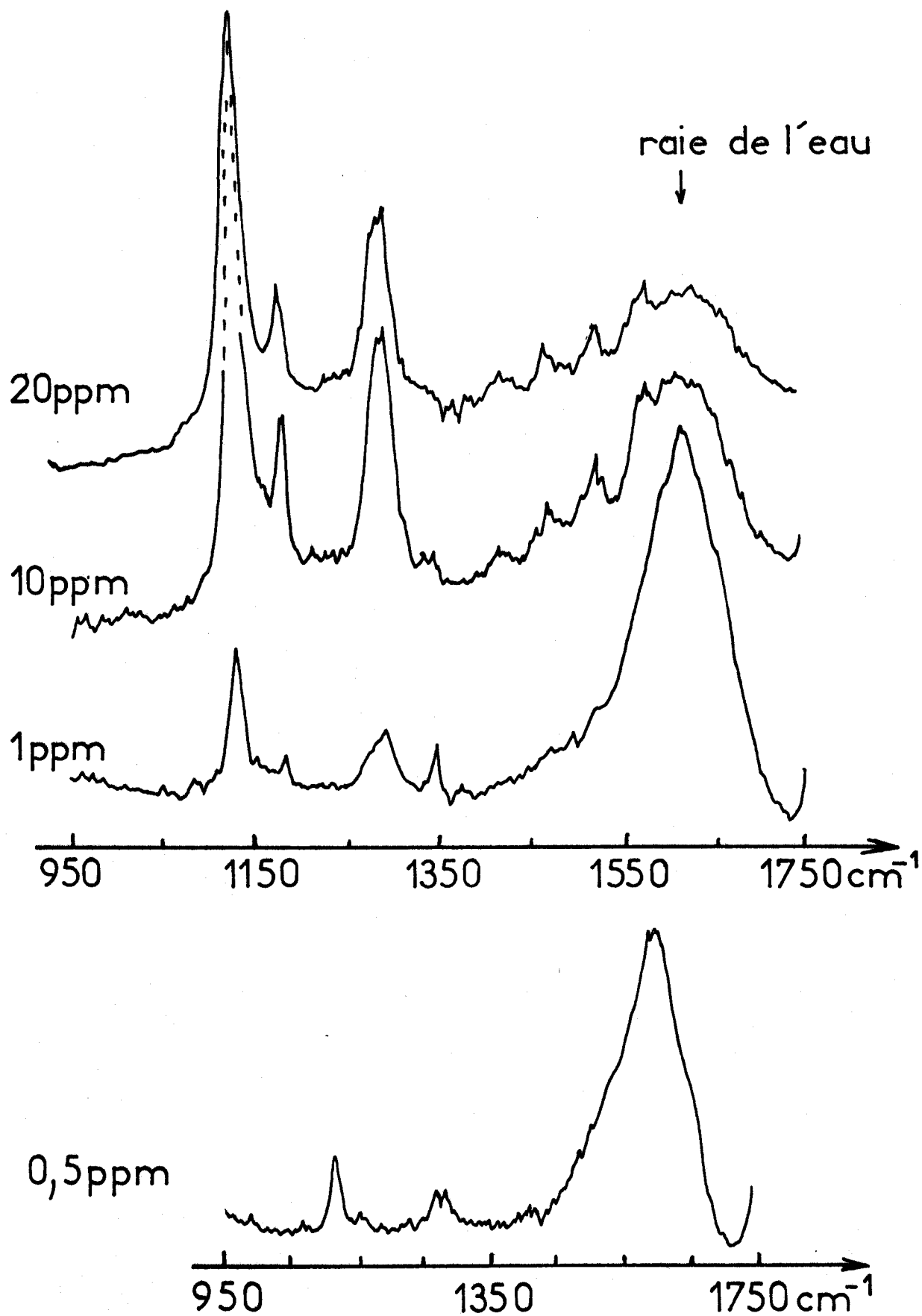


Fig: 7 Spectres du 4-Nitrophénol à pH=11

TABLEAU VII : Valeurs normalisées des intensités crêtes des pics du
2- Nitrophénol à pH 11

Concentration du 2- Nitrophénol	Raies de l'eau	1544 cm ⁻¹	1451 cm ⁻¹	1334 cm ⁻¹	1250 cm ⁻¹	1138 cm ⁻¹	1071 cm ⁻¹
ppm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
20	100	50	57	407	43	21	50
10	100		32,5	205	20	10	15
5	100		22,5	106			
1	100			23			
0,5	100			9			

TABLEAU VIII : Valeurs normalisées des intensités crêtes des pics du 4- Nitrophénol à pH 11

Concentration du 4- Nitrophénol	Raies de l'eau	1573 cm^{-1}	1523 cm^{-1}	1470 cm^{-1}	1416 cm^{-1}	1333 cm^{-1}	1290 cm^{-1}	1178 cm^{-1}	1125 cm^{-1}
ppm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
20	100	116	84	68	36	32	222	156	424
10	100	56	64	42	24	14	116	74	254
1	100						19		38
0,5	100						22		12

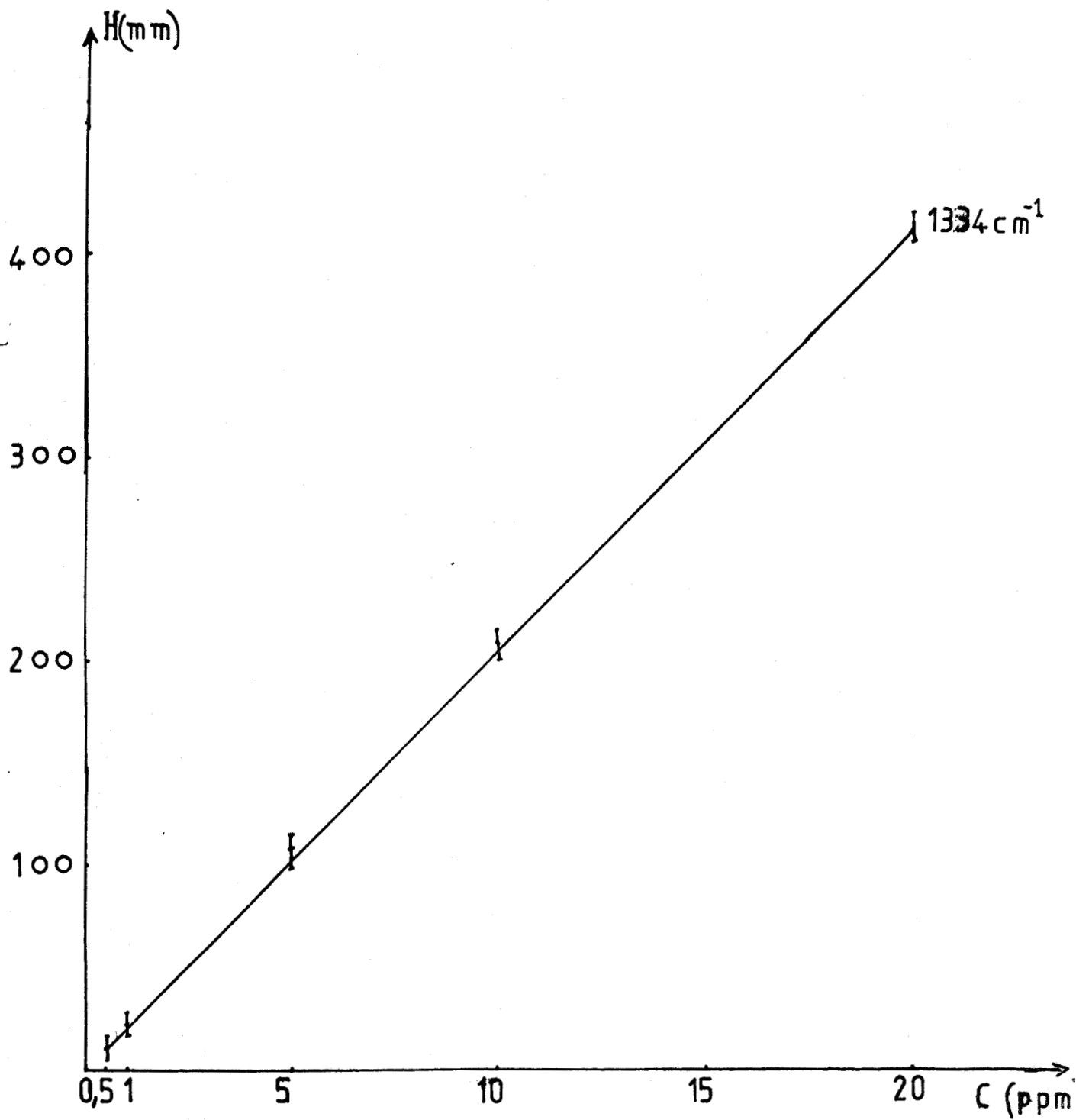


Fig: 8 Evolution de l'intensité de la raie Raman à 1334 cm^{-1} en fonction de la concentration en 2-Nitrophénol.

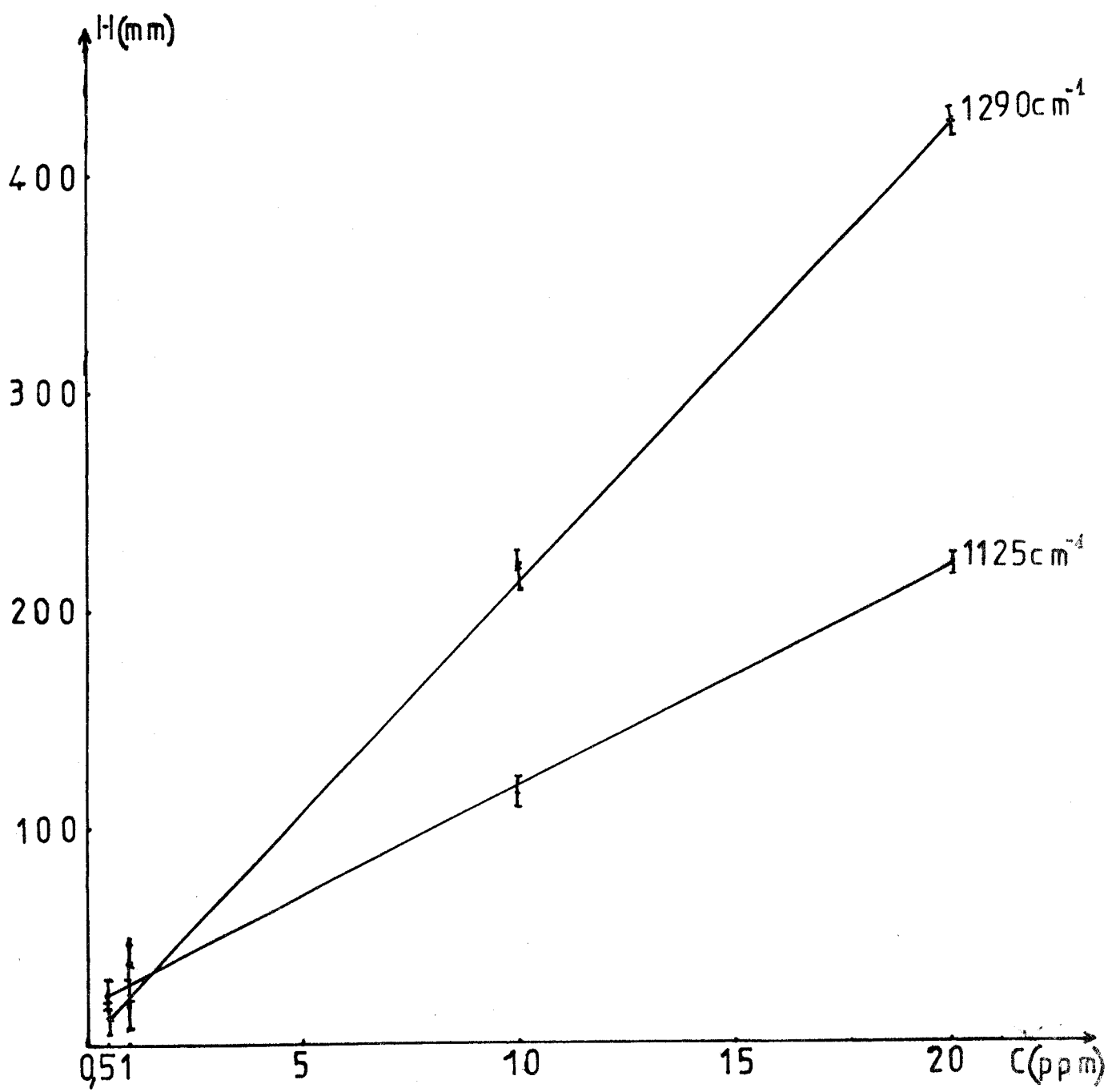


Fig:9 Evolution de l'intensité des raies Raman à 1125cm^{-1} et 1290cm^{-1} en fonction de la concentration en 4-Nitrophénol.



4-Nitrophénol se manifeste par la non apparition d'une raie intense située entre 1300 et 1400 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation symétrique du groupement NO_2 .

III.2. 2. DETECTION DES DERIVES DINITRES

Les Figures 10 et 11 montrent les spectres à différentes concentrations de 2,4-Dinitrophenol et du 2,5-Dinitrophenol. Sur les tableaux IX et X, nous avons la variation avec la concentration des intensités des raies caractéristiques des composés. Les figures 12 et 13 montrent la variation avec la concentration de l'intensité des raies à 1328 cm^{-1} (vibration symétrique de NO_2) et 1273 cm^{-1} (vibration de C- NO_2) pour le 2,4-Dinitrophenol, 1370 cm^{-1} et 1322 cm^{-1} (vibration de NO_2) pour le 2,5-Dinitrophenol.

III.2.3. DETECTION DES DERIVES TRINITRES

Nous avons effectué la détection du 2,4,6-Trinitrophenol (acide picrique) pour lequel les spectres à différentes concentrations sont présentés sur la figure 14. Le tableau XI montre la variation des intensités des raies caractéristiques du composé. Sur la figure 15, on observe la variation presque linéaire de l'intensité des raies à 1343 cm^{-1} et 1326 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation symétrique des groupements NO_2 et 835 cm^{-1} correspondant à la respiration du noyau.

Pour tous les composés étudiés, on n'observe pas de décomposition ou de dégradation sous l'effet du laser, bien que l'on soit en pré-résonance. Nous avons utilisé la radiation excitatrice de 457,9 nm avec une puissance de 60 mW sur l'échantillon. Les faibles concentrations de solution étaient obtenues par dilutions successives. La limite de concentration détectée est de l'ordre de 0,5 ppm. Pour l'abaisser, il faudrait disposer d'une raie excitatrice dont la fréquence soit plus proche de celle du maximum d'absorption. Cela favoriserait l'exaltation de certaines raies.

III.3.- DETECTION ET IDENTIFICATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN DES PESTICIDES ORGANITRES SUR COUCHE MINCE DE CHROMATOGRAPHIE

III.3.1. INTERET DU COUPLAGE

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, la spectrométrie Raman

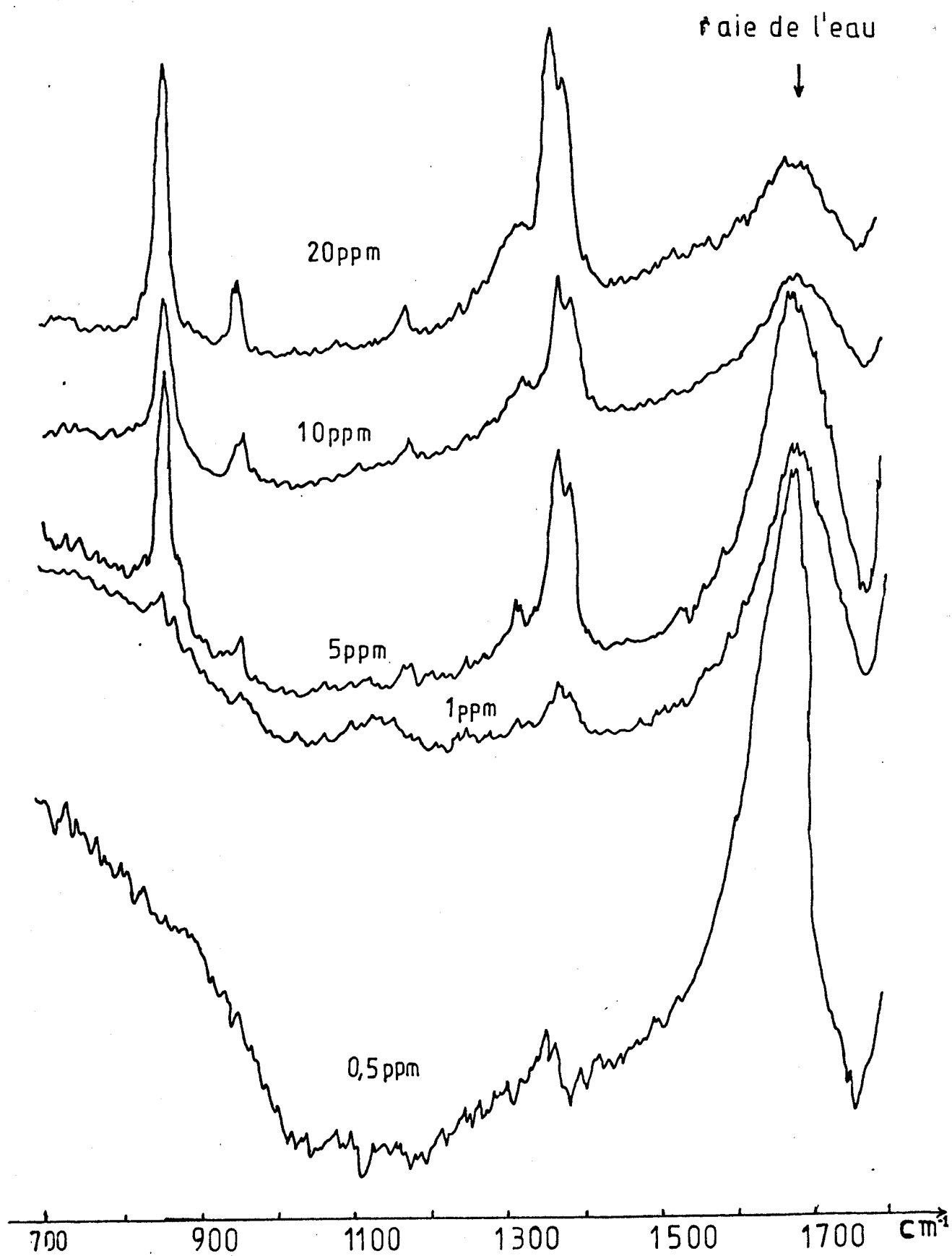


Fig:10 Spectres du 2,4-Dinitrophénol à pH=11

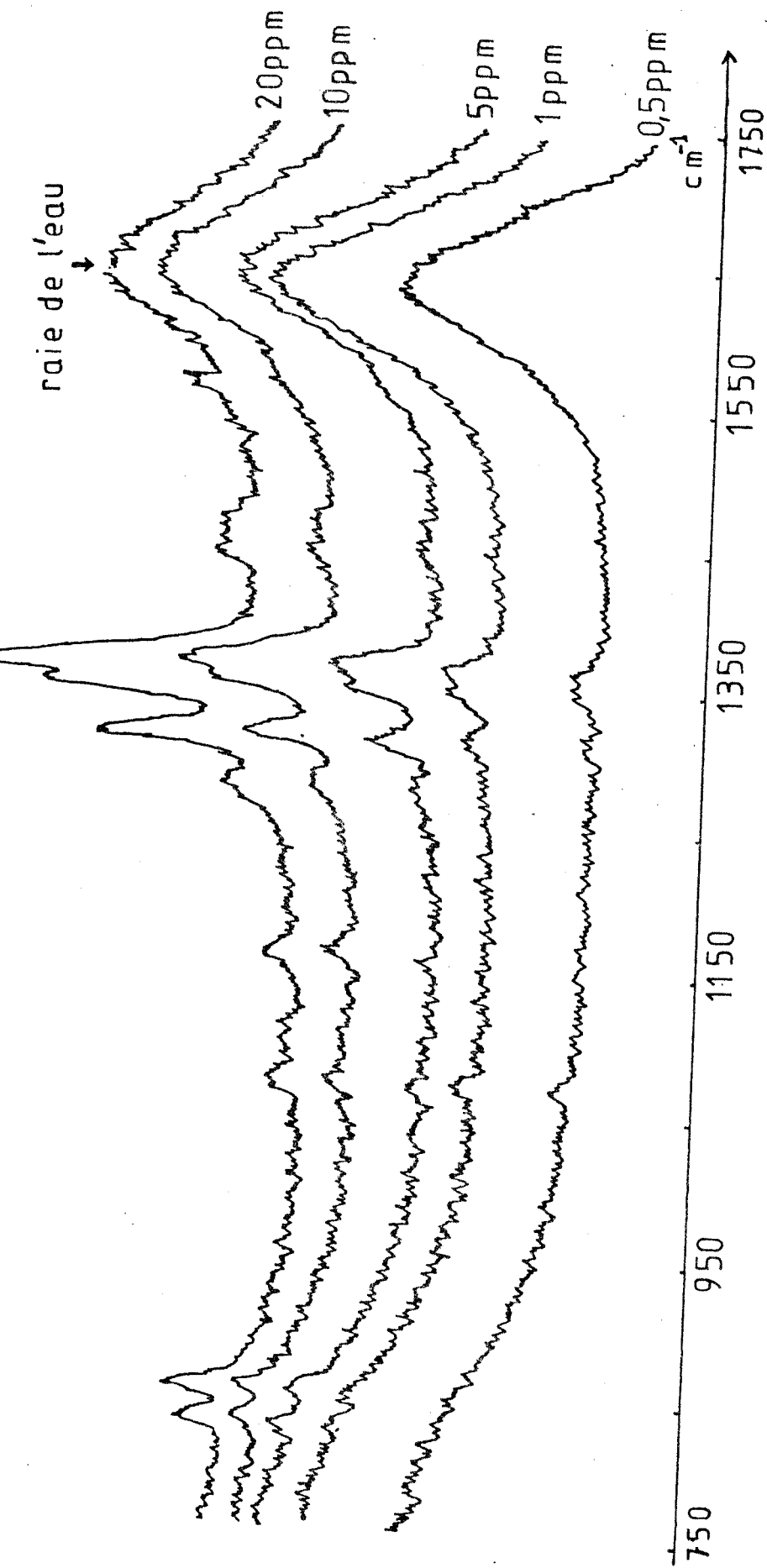


Fig:11 Spectres du 2,5-Dinitrophenol à pH=11

TABLEAU IX : Valeurs normalisées des intensités crêtes des raies du
2,4- Dinitrophénol à pH = 11

Concentration du 2,4-Dinitrophénol	Raie de l'eau	1328 cm ⁻¹	1273 cm ⁻¹	1137 cm ⁻¹	934 cm ⁻¹	846 cm ⁻¹
ppm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
20	100	300	95	40	80	285
10	100	150	60	30	48	145
5	100	71	23		20	77
1	100	16	15			12
0,5	100	9				



TABLEAU X : Valeurs normalisées des intensités crêtes des raies du
2,5- Dinitrophénol à pH = 11

Concentration du 2,5-Dinitrophénol	Raie de l'eau	1370 cm ⁻¹	1356 cm ⁻¹	1322 cm ⁻¹	1164 cm ⁻¹	852 cm ⁻¹	828 cm ⁻¹
ppm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
20	100	179	141	105	34	51	38
10	100	87	71	55	17	24	24
5	100	49	43	33	12	12	9
1	100	18	16	9	10	8	4
0,5	100	10		6			

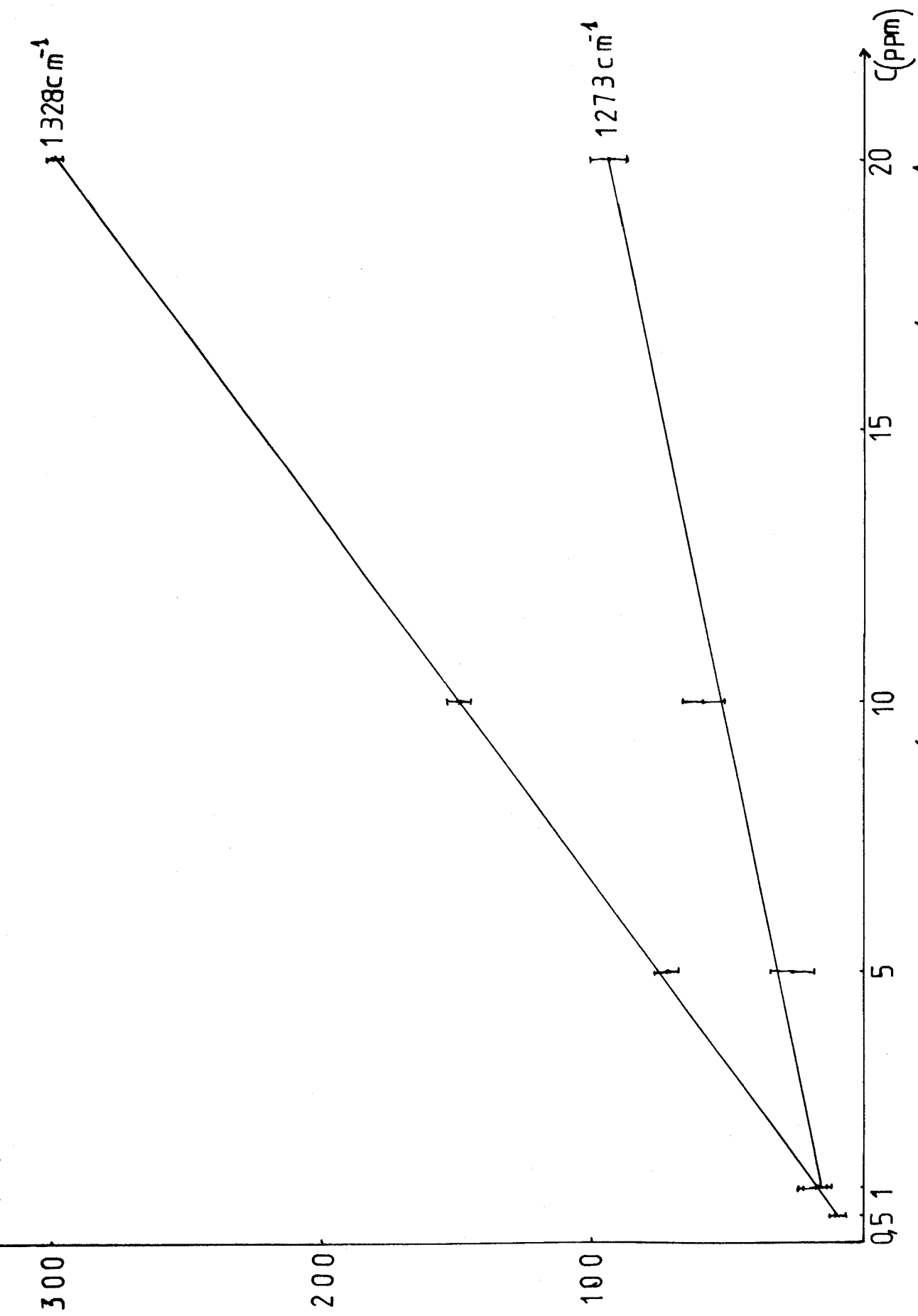


Fig:12 Evolution de l'intensité des raies Raman à 1328 cm^{-1} et 1273 cm^{-1} en fonction de la concentration en 2,4-Dinitrophénol.

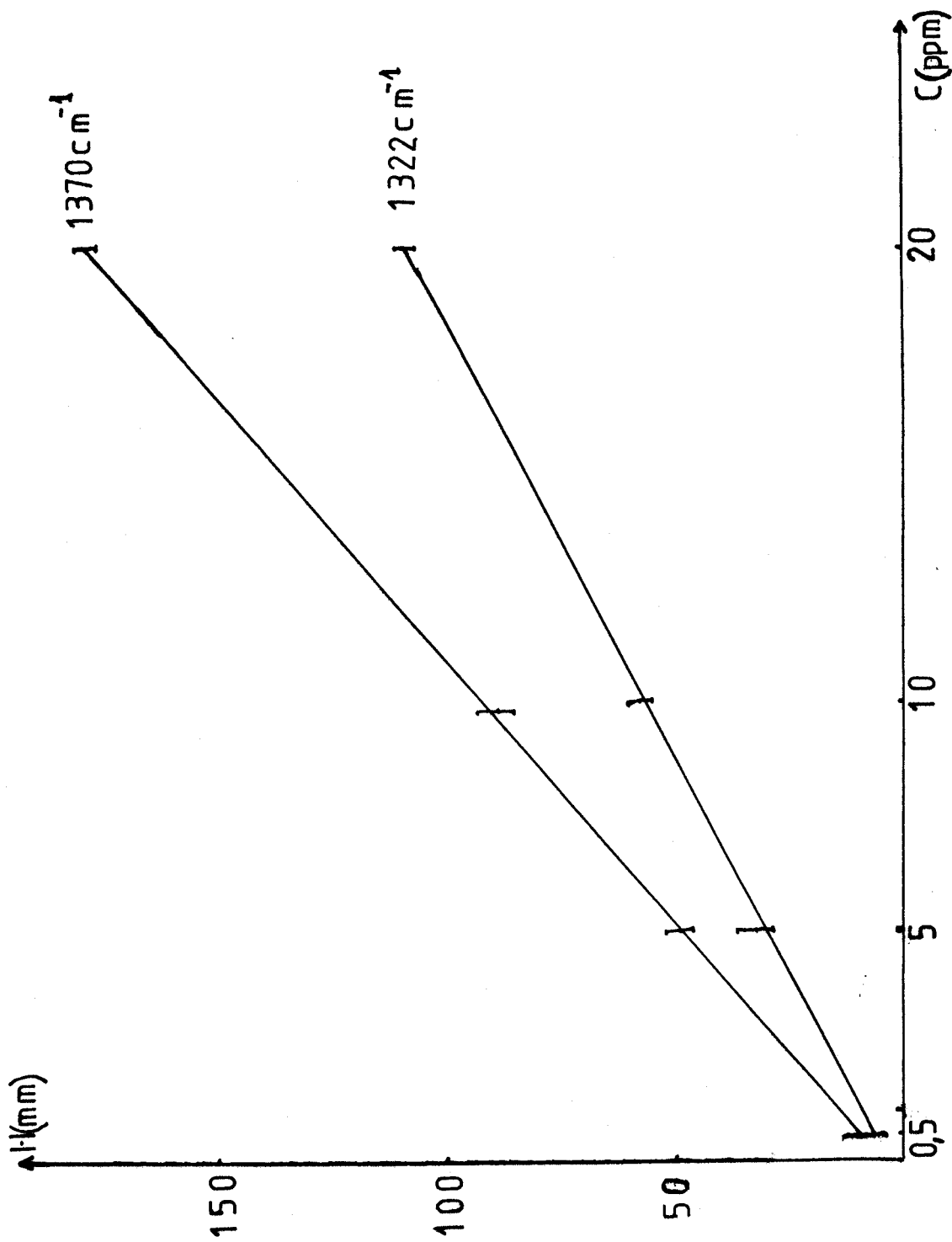


Fig. 13 Evolution de l'intensité des Raies Raman à 1370 cm^{-1} et à 1322 cm^{-1} en fonction de la concentration en 2,5-Dinitrophénol.

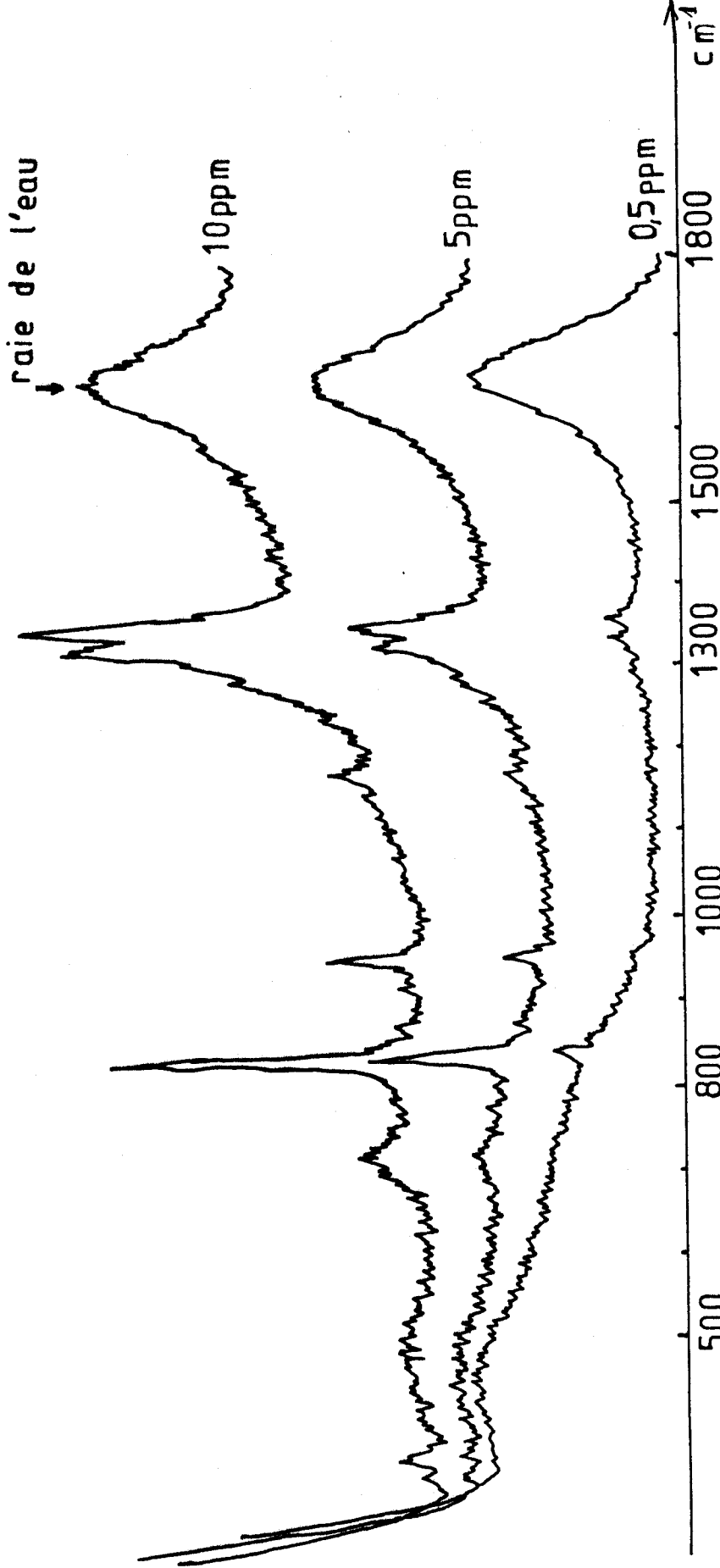


Fig14 Spectres du 2,4,6-Trinitrophenol à pH=11

TABLEAU XI : Valeurs normalisées des intensités crêtes des pics du
2,4,6- Trinitrophénol (Acide picrique) à pH = 11

Concentration du 2,4,6-Trinitro- Phénol (acide picrique)	Raie de l'eau	1343 cm ⁻¹	1326 cm ⁻¹	1173 cm ⁻¹	953 cm ⁻¹	835 cm ⁻¹
ppm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
10	100	183	157	26	57	181
5	100	86	72	14	26	89
0,5	100	17	14		4	20

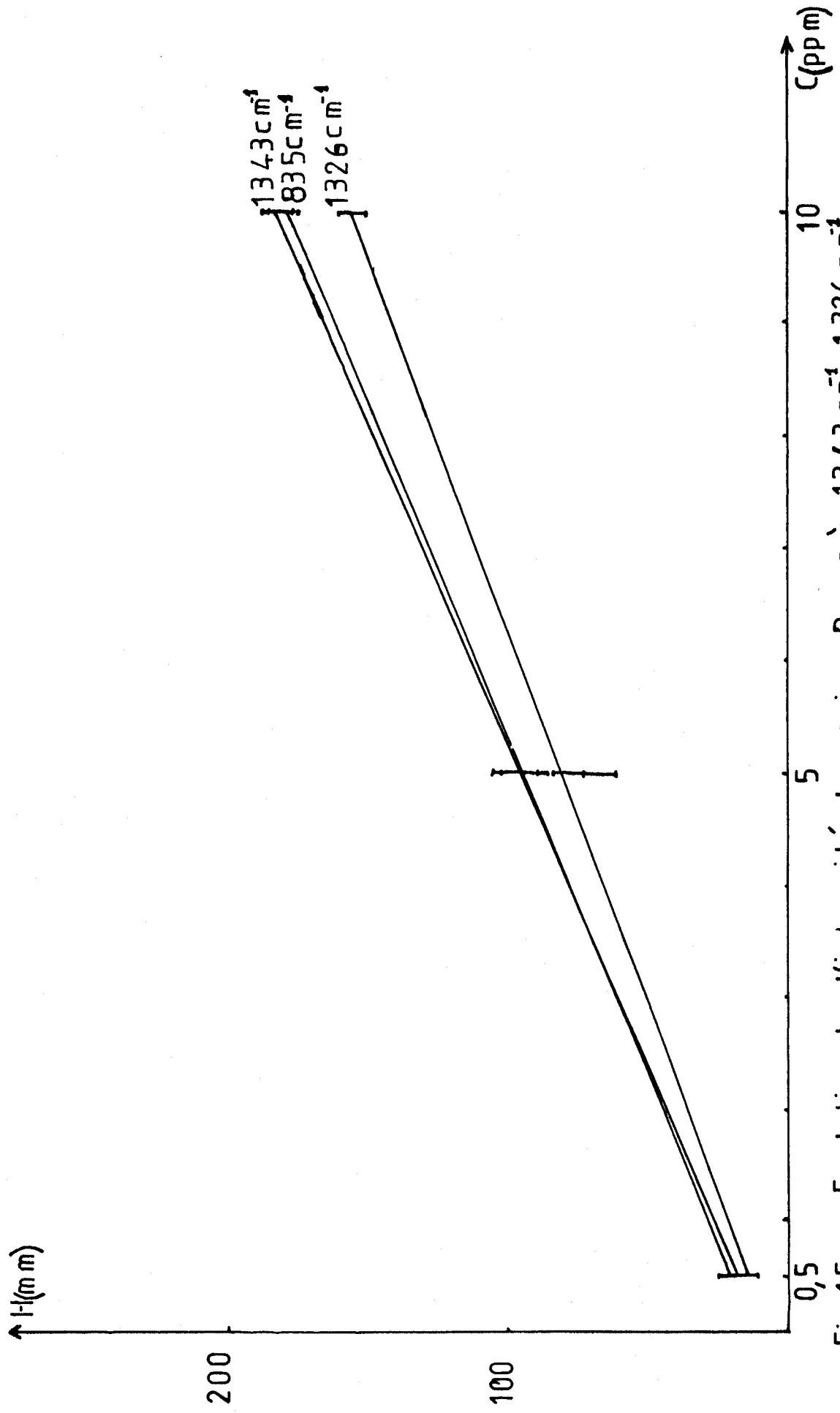


Fig:15 Evolution de l'intensité des raies Raman à 1343 cm^{-1} 835 cm^{-1} 1326 cm^{-1} et à 835 cm^{-1} en fonction de la concentration en 2,4,6-Trinitrophénol



est une méthode analytique satisfaisante pour identifier des molécules adsorbées. La chromatographie sur couche mince est une méthode analytique très rapide et permet de mettre en évidence de très petites quantités de composés. Cependant, par cette dernière méthode d'analyse, on rencontre le plus souvent des difficultés relatives à la différenciation de certaines molécules. En effet, les valeurs de R_f des produits sont quelquefois identiques ou trop proches et les spots de ces composés ne sont pas bien séparés les uns des autres.

Nous avons utilisé la microsonde Raman "MOLE" (voir annexe II) afin de détecter, après leur migration, des pesticides organiques sur des plaques de chromatographie.

III.3.2. ETUDE DU 2- METHYL-4,6- DINITROPHENOL (4,6- DINITRO- ORTHO- CRESOL ou DNOC) ET DU 4,6- DINITRO- 2- SEC- BUTYLPHENOL (DINOSEB)

III.3.2.1. Procédé

Des plaques commerciales de chromatographie Merck en gel de silice 60 (sans indicateur fluorescent) ont été utilisées. Pour éviter une grande diffusion des composés sur la couche de chromatographie pendant la migration, nous avons limité la largeur des plaques à 5mm. Avant l'opération, la plaque de chromatographie est activée à 120°C dans une étuve pendant deux heures. L'éluant est constitué par un mélange de benzène et d'éther de pétrole (3V + 1V). Au préalable une extraction des composés a été effectuée avec de l'éther de pétrole ou de l'éther éthylique (62) suivie d'une concentration jusqu'à 0,5 ml environ à l'aide d'un évaporateur rotatif à 22°C.

III.3.2.2. Détection du 2- Méthyl- 4,6- Dinitrophénol (4,6- Dinitro- Ortho- Crésol ou DNOC)

Le 4,6- Dinitro- Ortho- Crésol (DNOC) a un spectre d'absorption qui présente deux bandes principales situées à 261nm et 363 nm (Fig.16). Cette dernière est double et une déconvolution fait apparaître deux bandes l'une à 363 nm d'intensité plus importante et l'autre à 413 nm d'intensité plus faible (Fig.17)

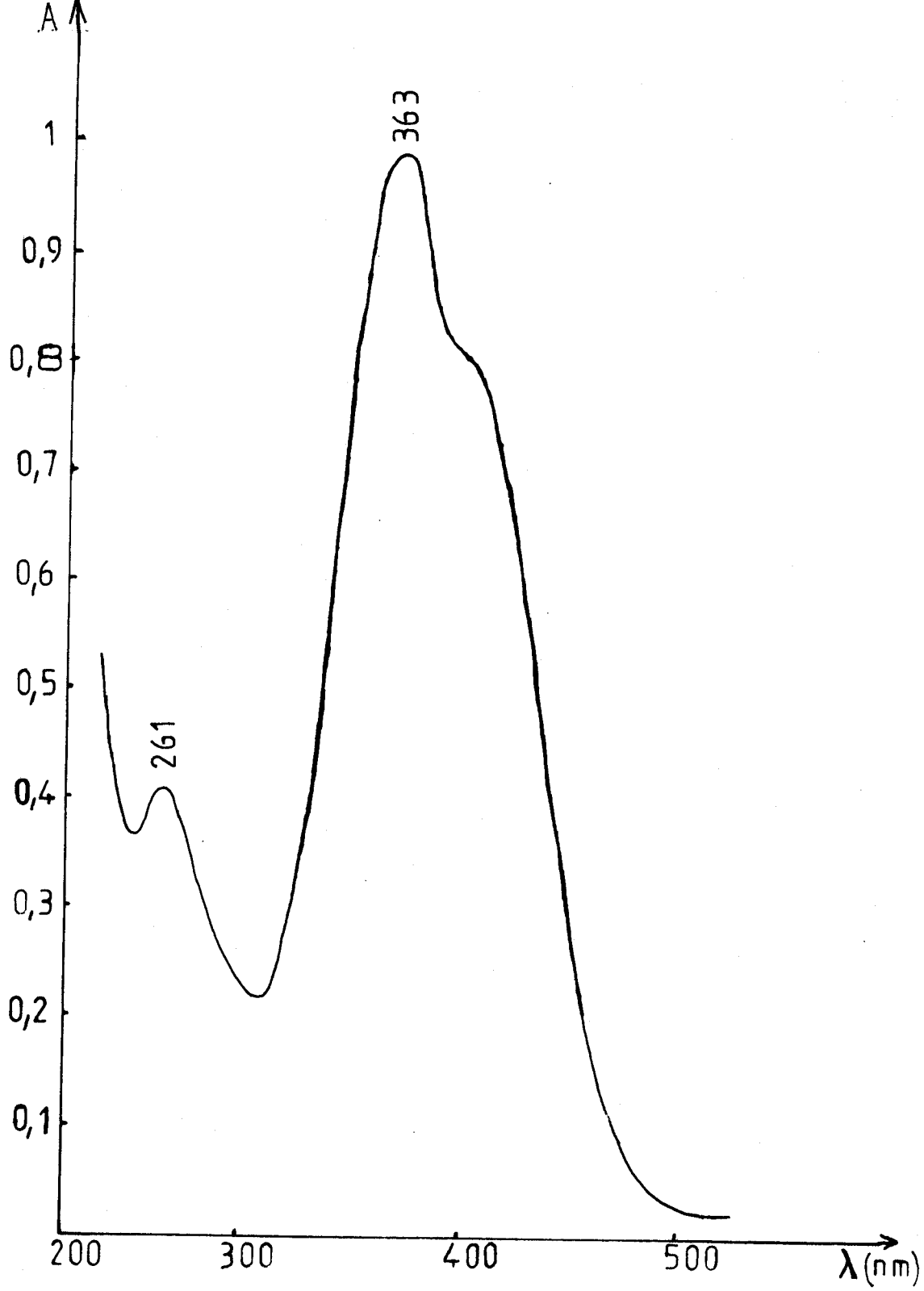


Fig:16 Spectre d'absorption électronique
du DNOC

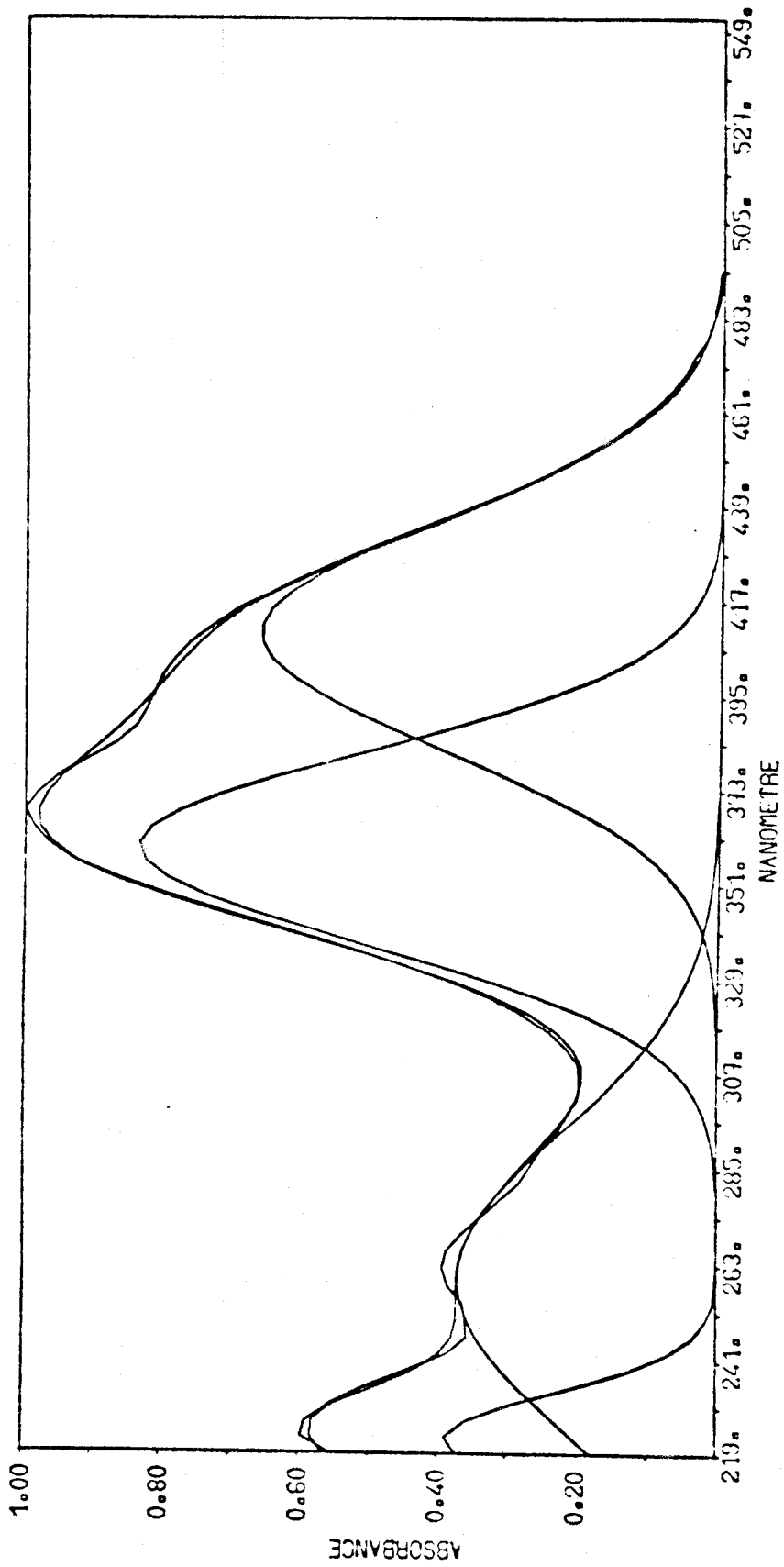


FIG. 17 Spectre d'absorption électronique déconvolué du DNOC



Nous présentons sur la figure 18 des profils d'excitation théorique et expérimental du 4,6- dinitro- ortho- Crésol. Le profil d'excitation expérimental est obtenu en suivant l'évolution de l'intensité crête de quelques raies, normalisée par rapport à l'intensité de la raie de l'eau à 1630 cm^{-1} . Comme cette raie du solvant n'est pas affectée par l'effet de résonance, elle varie donc suivant la loi en ν^4 . Ainsi toutes les valeurs obtenues ont été multipliées par $(\nu_0 - \nu_{\text{H}_2\text{O}})$. La comparaison entre le profil expérimental et théorique a été rendue aisée en prenant arbitrairement les valeurs obtenues pour la radiation 514,5 nm égales à 1 (Tableau XII).

On remarque que le profil d'excitation théorique qui satisfait aux valeurs de FB^2 est comparable au profil d'excitation expérimental en prenant $\nu_e = 413 \text{ nm}$ et $\nu_f = 363 \text{ nm}$. Il y a donc un couplage vibronique qui intervient dans le processus de résonance. Le terme d'amortissement Γ n'intervient pas car les résultats expérimentaux ne sont pas proches du processus de résonance rigoureuse en utilisant la radiation excitatrice de 457,9 nm du laser à Argon ionisé.

Les spectres du DNOC à l'état solide, en solution aqueuse et adsorbé sur plaque de chromatographie en gel de silice, sont présentés sur la figure 19. Les fréquences observées relatives aux différents cas sont données dans le tableau XIII.

Nous avons pu détecter directement $12 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ de ce composé de $R_f = 63.10^{-2}$ après migration sur une plaque de chromatographie. Ce composé en milieu aqueux a été détecté à $(0,5 \pm 0,02 \text{ ppm})$, après une centaine d'accumulations (Fig.20)

III.3.2.3. Détection du 4,6- Dinitro-2- sec- Butylphénol (DINOSEB)

Le spectre d'absorption de ce composé présente des bandes principales à 263 nm et 367 nm (Fig.21). Cette dernière est double. Une déconvolution fait apparaître une bande à 418 nm et une autre plus intense à 367 nm (Fig.22)

Les profils d'excitation théorique et expérimental sont présentés sur la figure 23. Les profils d'excitation théorique sont obtenus dans les conditions

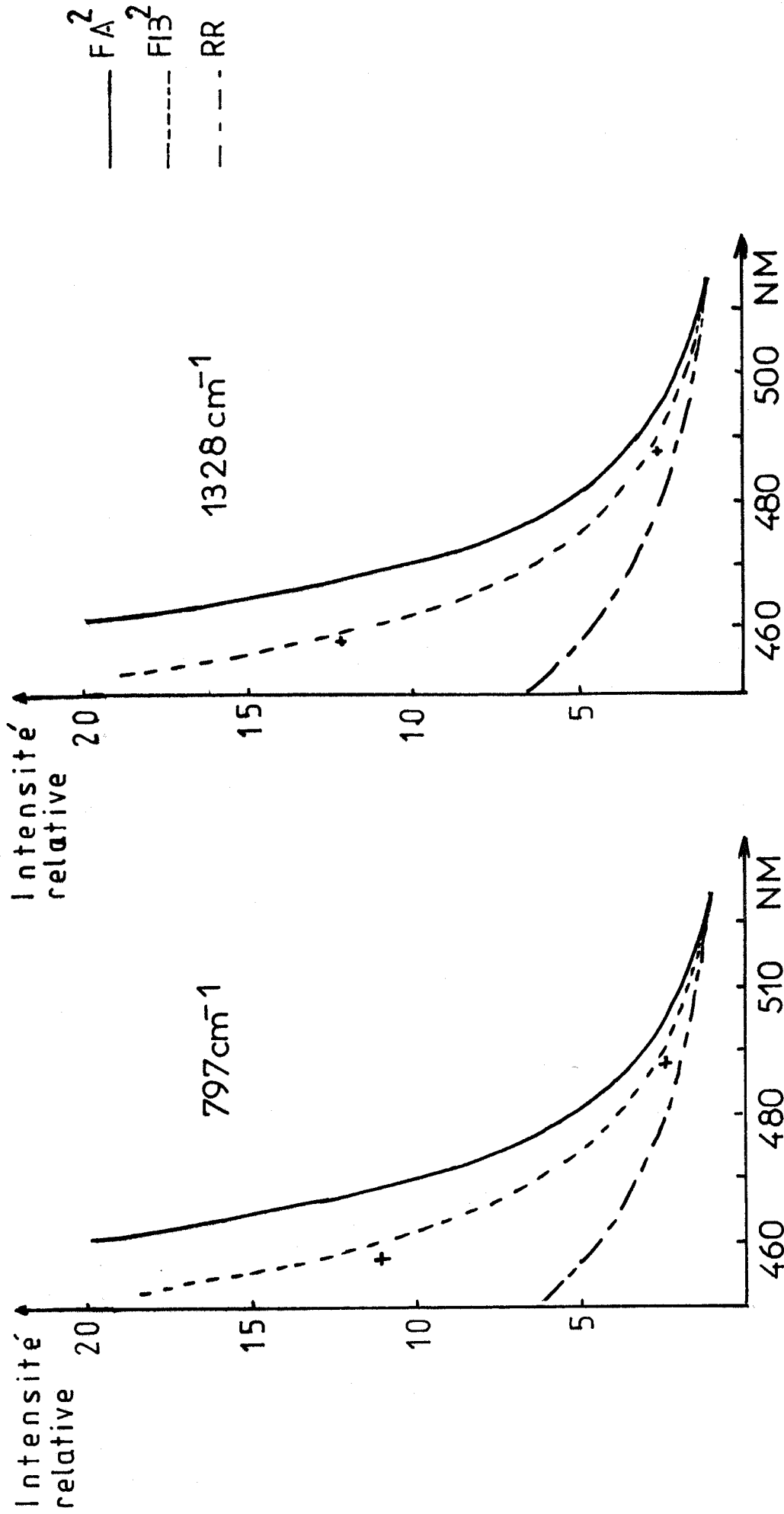


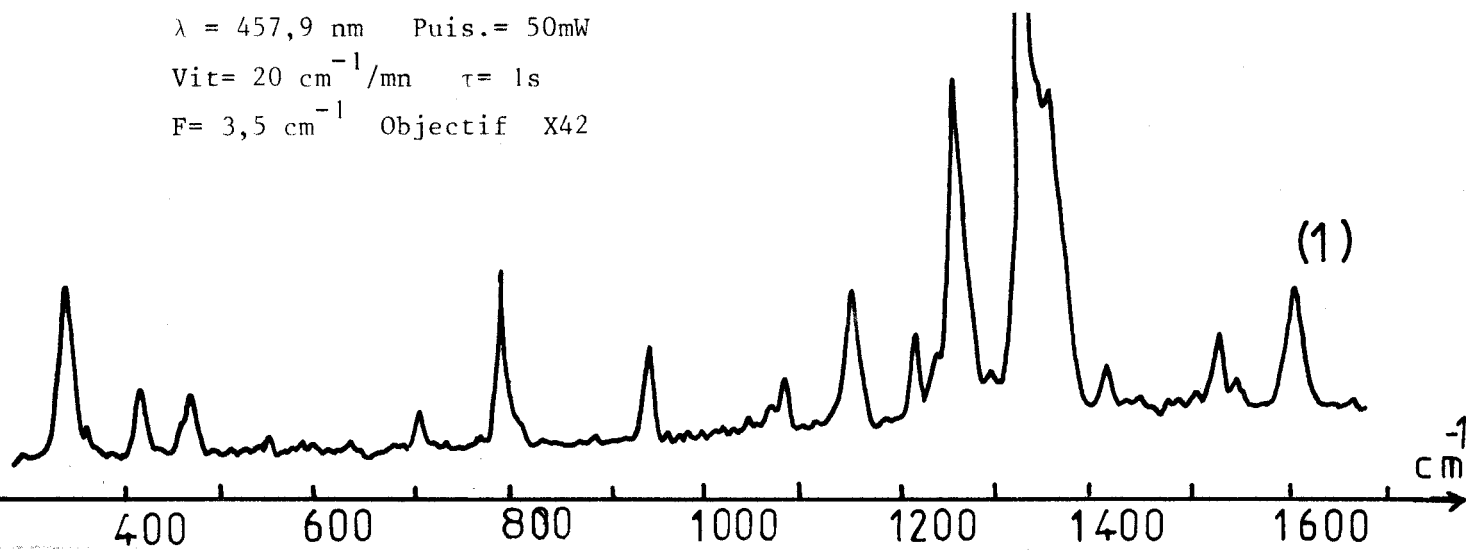
Fig: 18 Comparaison des profils d'excitation théoriques et expérimentaux des raies Rdman à 797 cm⁻¹ et à 1328 cm⁻¹ du DNOC

TABLEAU XII : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des profils d'excitation du DNOC -42

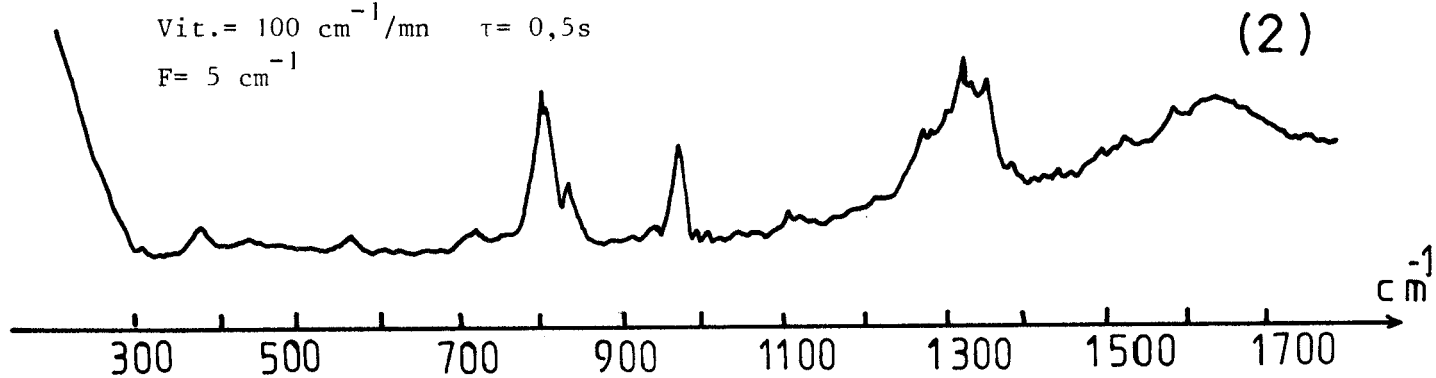
Valeurs théoriques avec $\nu_e = 413 \text{ nm}$ $\nu_f = 361 \text{ nm}$ $\Gamma_e = 32 \text{ nm}$					Valeurs expérimentales avec $\Delta\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$
Raie 797 cm^{-1}					
Radiation Excitatrice	F_A^2	F_B^2	R R		
514,5	1	1	1	1	
509,0	1,25	1,20	1,13		
503,6	1,58	1,45	1,28		
498,3	2,00	1,77	1,46		
493,1	2,58	2,17	1,67		
488,0	3,35	2,68	1,90	2,41	
483,0	4,40	3,33	2,19		
478,2	5,88	4,17	2,52		
473,4	7,97	5,29	2,91		
468,7	11,0	6,77	3,37		
464,1	15,53	8,79	3,91		
459,6	20	11,57	4,56		
457,9	20	12,73	4,84	11,10	
455,2	20	15,50	5,33		
Raie 1328 cm^{-1}					
514,5	1	1	1	1	
509,0	1,25	1,20	1,13		
503,6	1,58	1,46	1,29		
498,3	2,01	1,78	1,47		
493,1	2,59	2,18	1,68		
488,0	3,37	2,69	1,92	2,52	
483,0	4,44	3,35	2,20		
478,2	5,93	4,21	2,54		
473,4	8,05	5,34	2,94		
468,7	11,13	6,85	3,40		
464,1	15,72	8,90	3,96		
459,6	20	11,72	4,62		
457,9	20	12,90	4,91	12,17	
455,2	20	15,72	5,40		



$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ Puis.= 50mW
Vit.= $20 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 1 \text{ s}$
F= $3,5 \text{ cm}^{-1}$ Objectif X42



$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ Puis. 90 mW
Vit.= $100 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 0,5 \text{ s}$
F= 5 cm^{-1}



$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ Puis.= 75 mW
Vit.= $10 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 2,5 \text{ s}$
F= 6 cm^{-1} Objectif X42

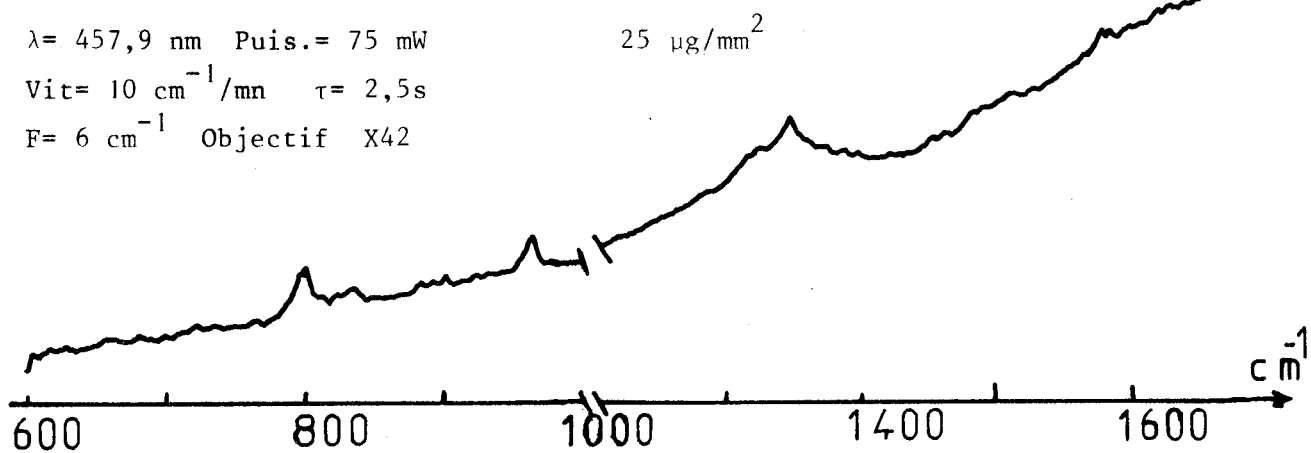


Fig: 19 Spectres du DNO C

1) solide pur

2) solution aqueuse

3) adsorbé sur plaque de chromatographie

TABLEAU XIII : Fréquences des raies du DNOC à l'état pur, en solution aqueuse et à l'état adsorbé sur plaque de chromatographie à 25 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$

ETAT PUR	SOLUTION AQUEUSE	ETAT ADSORBE
1614 cm^{-1}		
1602 cm^{-1}		
	1583 cm^{-1}	1572 cm^{-1}
1550 cm^{-1}		
1532 cm^{-1}		1510 cm^{-1}
1420 cm^{-1}		
1362 cm^{-1}	1353 cm^{-1}	1348 cm^{-1}
1338 cm^{-1}	1328 cm^{-1}	1320 cm^{-1}
	1277 cm^{-1}	1270 cm^{-1}
1264 cm^{-1}		
1244 cm^{-1}		
1221 cm^{-1}		
1154 cm^{-1}		
948 cm^{-1}	962 cm^{-1}	962 cm^{-1}
	832 cm^{-1}	830 cm^{-1}
798 cm^{-1}	797 cm^{-1}	798 cm^{-1}
	713 cm^{-1}	714 cm^{-1}
712 cm^{-1}		
552 cm^{-1}	558 cm^{-1}	560 cm^{-1}
	367 cm^{-1}	370 cm^{-1}
366 cm^{-1}		
348 cm^{-1}		

BNS
LILLE

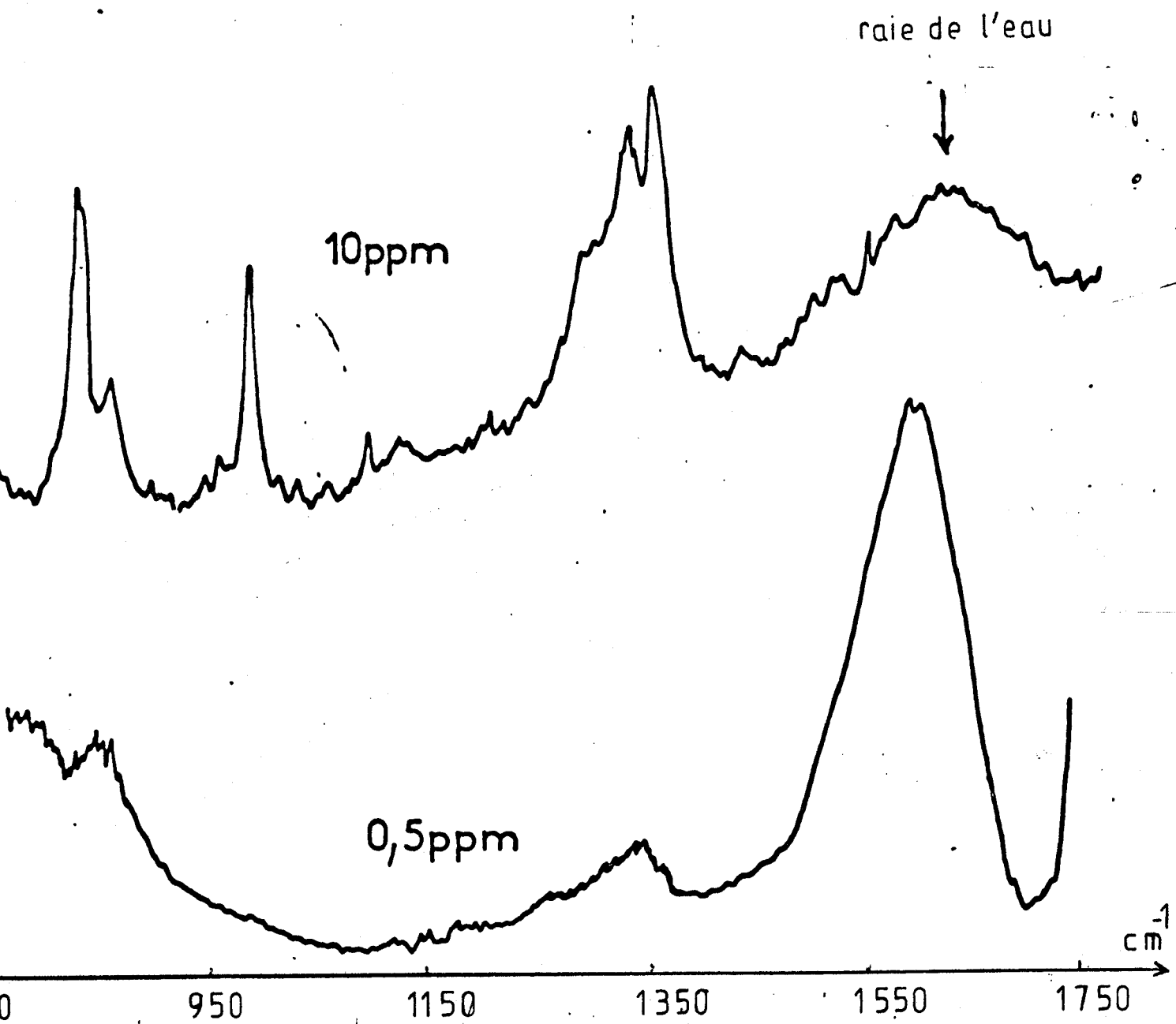


Fig:20 Spectres du DNOC à pH=11

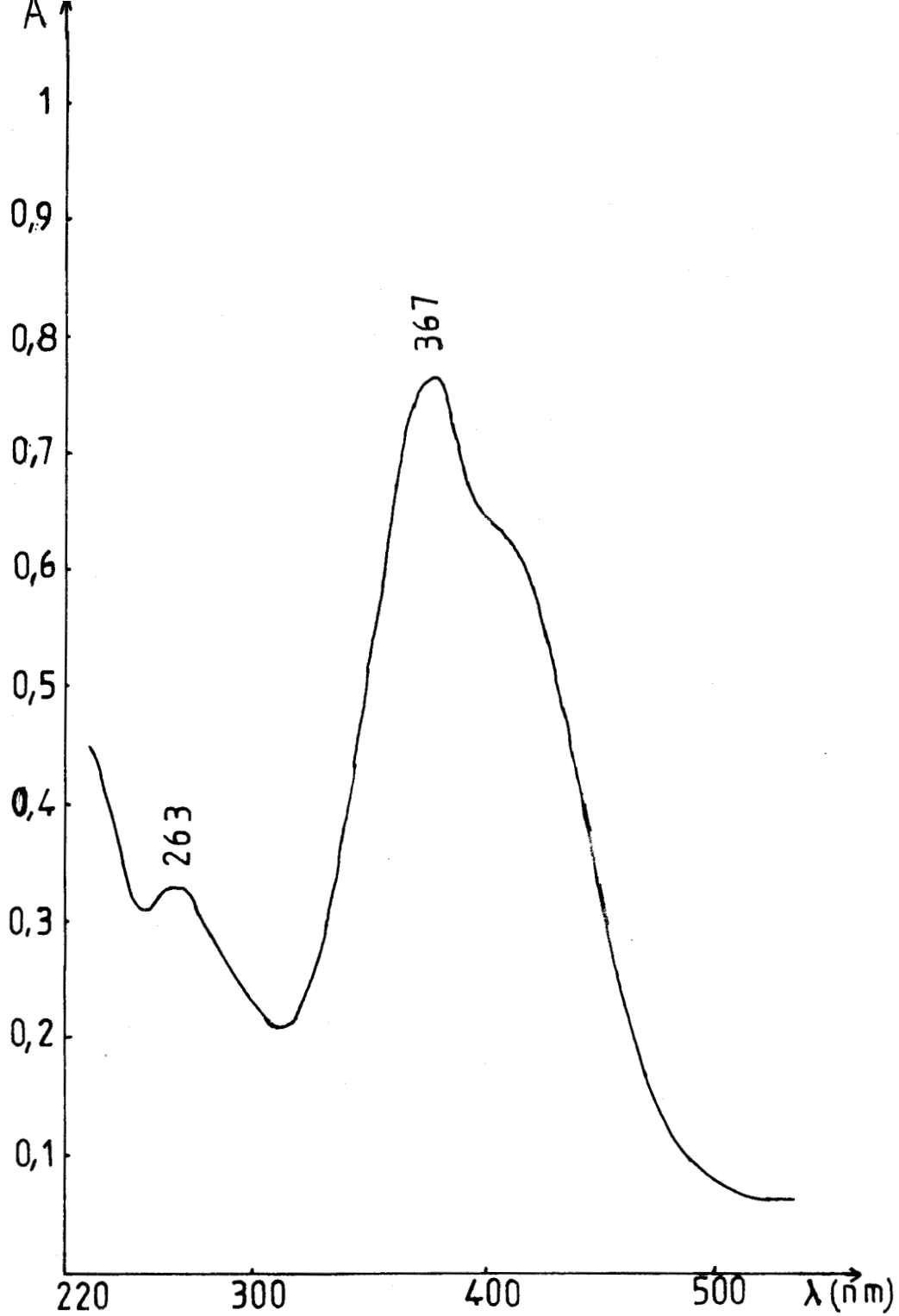
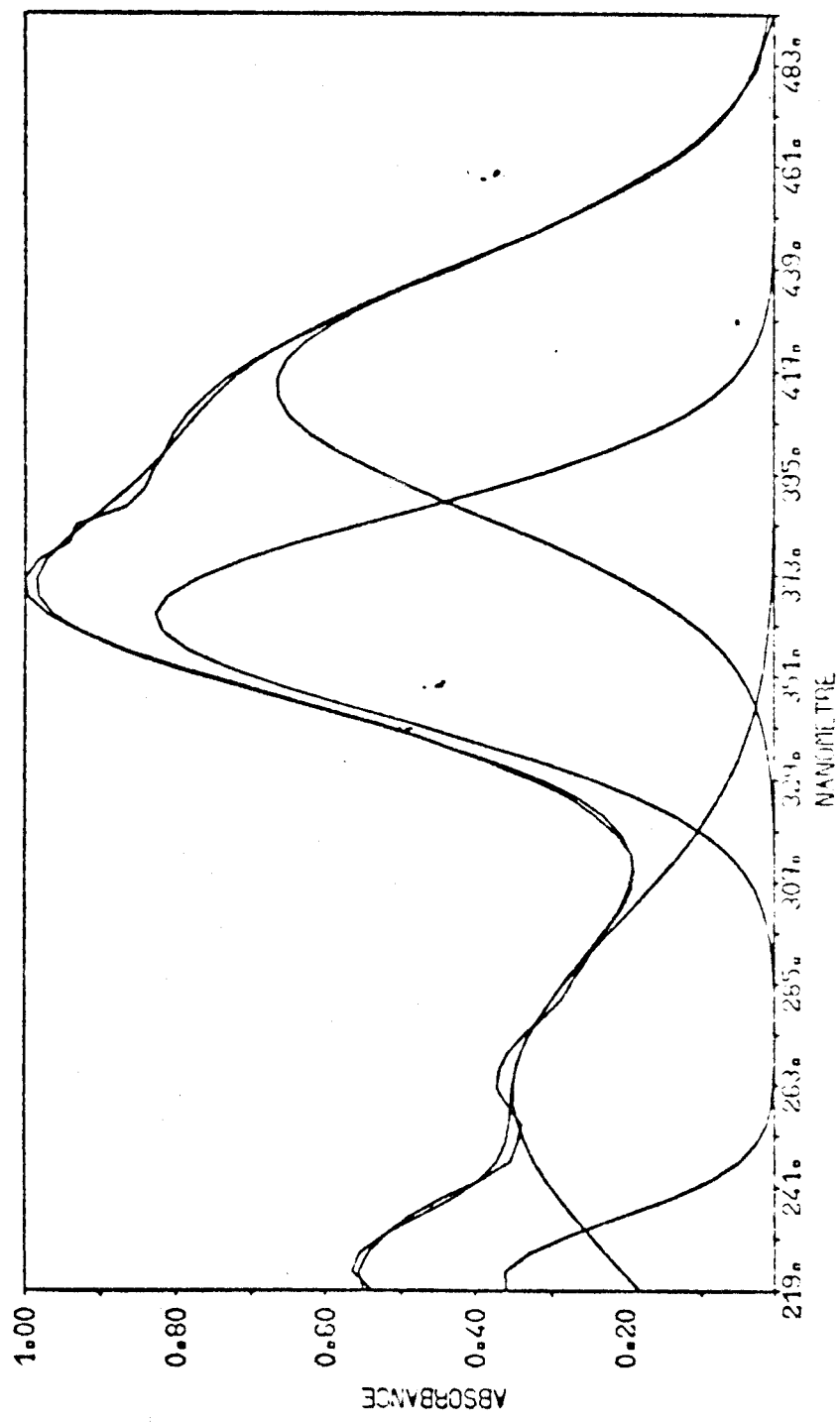


Fig:21 Spectre d'absorption électronique
du DINOSEIB

FIG.22 : Spectre d'absorption électronique déconvolué du DINOSEB



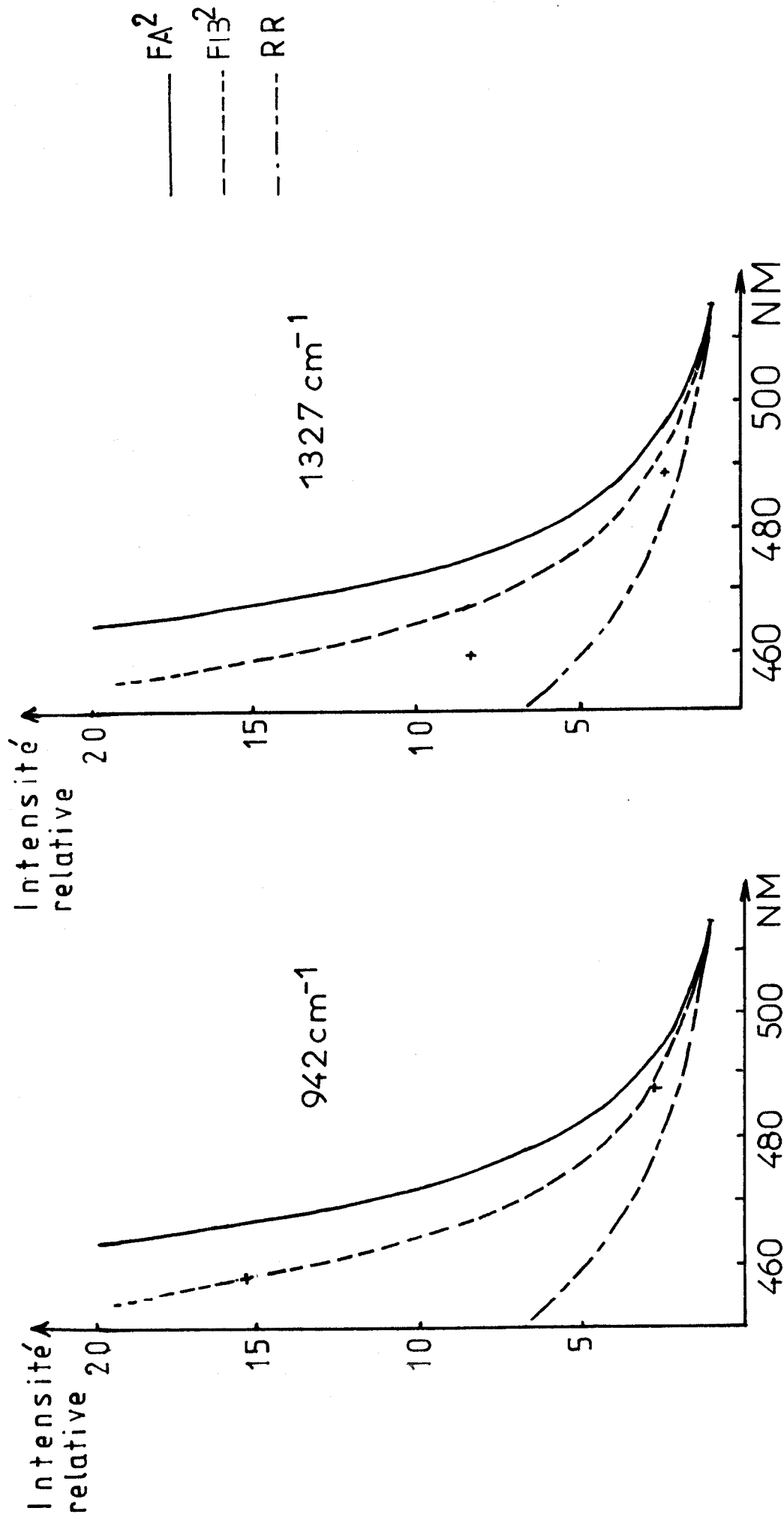


Fig: 23 Comparaison des profils d'excitation théoriques et expérimentaux des raies Raman à 942 cm⁻¹ et à 1327 cm⁻¹ du DINOSEB

précédemment décrites. Celui qui satisfait aux valeurs de FB^2 (Tableau XIV) est comparable au profil d'excitation expérimental en prenant $v_e = 418$ nm et $v_f = 361$ nm. Il y a donc couplage vibronique entre les états e et f.

Nous avons pu détecter sans accumulation et directement sur la plaque de chromatographie $12 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ de ce composé de $R_f = 56 \cdot 10^{-2}$. La radiation excitatrice utilisée est de 457,9 nm d'un laser à Argon ionisé. Les spectres du DINOSEB à l'état solide, en solution et adsorbé sur la plaque de chromatographie, sont présentés sur la figure 24. Les fréquences des raies relatives aux spectres des trois états, sont données dans le tableau XV. Ce composé a été détecté à $0,5 \pm 0,02$ ppm directement en milieu aqueux après une centaine d'accumulations (Fig.25).

III.3.2.4. Détection du mélange DNOC- DINOSEB

Après la détection séparée de chaque composé, nous avons effectué celle d'un mélange. Le 2,4- Dinitro- Ortho- Crésol et le 4,6- Dinitro-2 sec- Butylphénol ont des valeurs de R_f assez proches et les surfaces occupées par chacun d'eux sur la plaque de chromatographie, se recouvrent presque. A l'aide de la microsonde "MOLE" utilisée en mode d'éclairage global, nous avons pu différencier assez facilement les deux produits présents à des concentrations voisines de $12 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ (Fig.26,27). Pour chaque composé, on observe les raies les plus importantes relatives aux vibrations symétrique ou antisymétrique du groupement NO_2 à 1570 cm^{-1} , 1340 cm^{-1} pour le DINOSEB, 1338 cm^{-1} pour le DNOC et d'autres raies à 830 cm^{-1} (respiration du noyau), 796 cm^{-1} (déformation dans le plan C- NO_2) pour le DNOC, 800 cm^{-1} (déformation dans le plan C- NO_2), 700 cm^{-1} (déformation hors du plan C-H) pour le DINOSEB. (Tableaux XVI et XVII)

Cette détection sur la plaque de chromatographie est rendue plus aisée par l'utilisation d'une platine à déplacement micrométrique. En effet, cette dernière permet de déplacer la plaque de chromatographie sous l'objectif de la microsonde Raman:

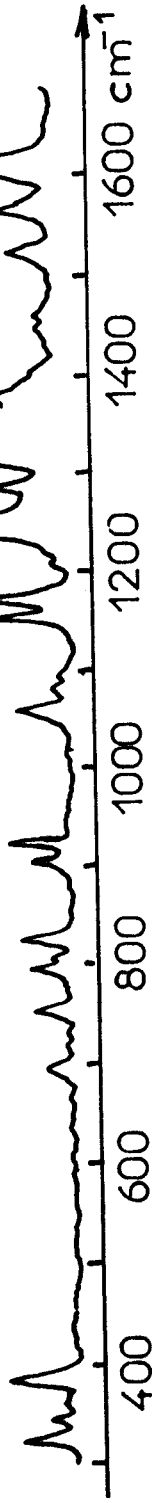
- soit en se plaçant à un nombre d'onde Raman caractéristique d'un des composés adsorbés et en enregistrant continuellement le profil d'intensité pour un déplacement de la plaque pouvant atteindre 25 mm

- soit en enregistrant pour des positions données de la plaque, un intervalle spectral contenant une raie caractéristique d'un des composés avec évaluation de l'aire sous pic.

TABEAU XIV : Comparaison des valeurs théoriques et expérimentales des profils d'excitation du DINOSEB

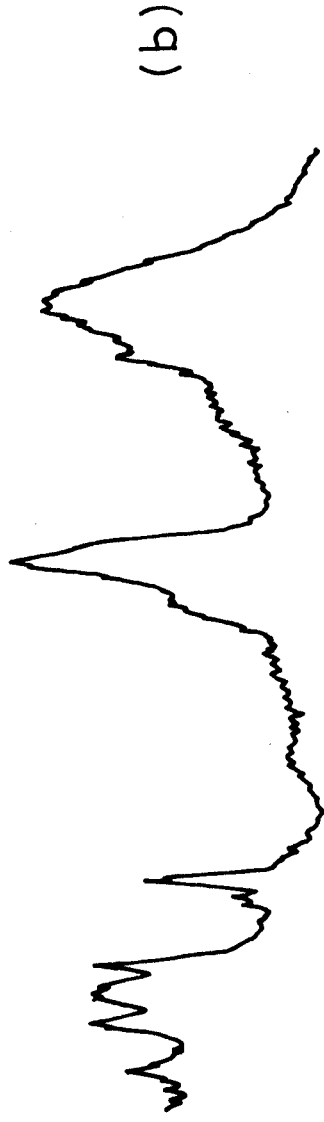
Valeurs théoriques avec $\nu_e = 418 \text{ nm}$ $\nu_f = 367 \text{ nm}$ $\Gamma_e = 32,5 \text{ nm}$					Valeurs expérimentales avec $\Delta\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$
Raie 942 cm^{-1}					
Radiation Excitatrice	F_A^2	F_B^2	R R		
514,5	1	1	1	1	
509,0	1,26	1,21	1,34		
503,6	1,62	1,48	1,30		
498,3	2,09	1,82	1,48		
493,1	2,73	2,25	1,70		
488,0	3,61	2,82	1,95	2,72	
483,0	4,85	3,55	2,25		
478,2	6,63	4,52	2,61		
473,4	9,23	5,82	3,03		
468,7	13,15	7,60	3,53		
464,1	19,24	10,07	4,12		
459,6	20	13,60	4,83		
457,9	20	15,37	5,14	15,37	
455,2	20	18,77	5,67		
Raie 1327 cm^{-1}					
514,5	1	1	1	1	
509,0	1,27	1,21	1,34		
503,6	1,62	1,48	1,30		
498,3	2,09	1,83	1,49		
493,1	2,74	2,26	1,70		
488,0	3,63	2,83	2	2,26	
483,0	4,88	3,57	2,26		
478,2	6,67	4,54	2,62		
473,4	9,3	5,90	3,05		
468,7	13,26	7,66	3,55		
464,1	19,40	10,16	4,15		
459,6	20	13,73	4,87		
457,9	20	15,52	5,14	8,37	
455,2	20	18,96	5,72		

$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ Puis. = 50 mW
 Vit. = $20 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 0,8 \text{ s}$
 F = 4 cm^{-1} Objectif X42



(a)

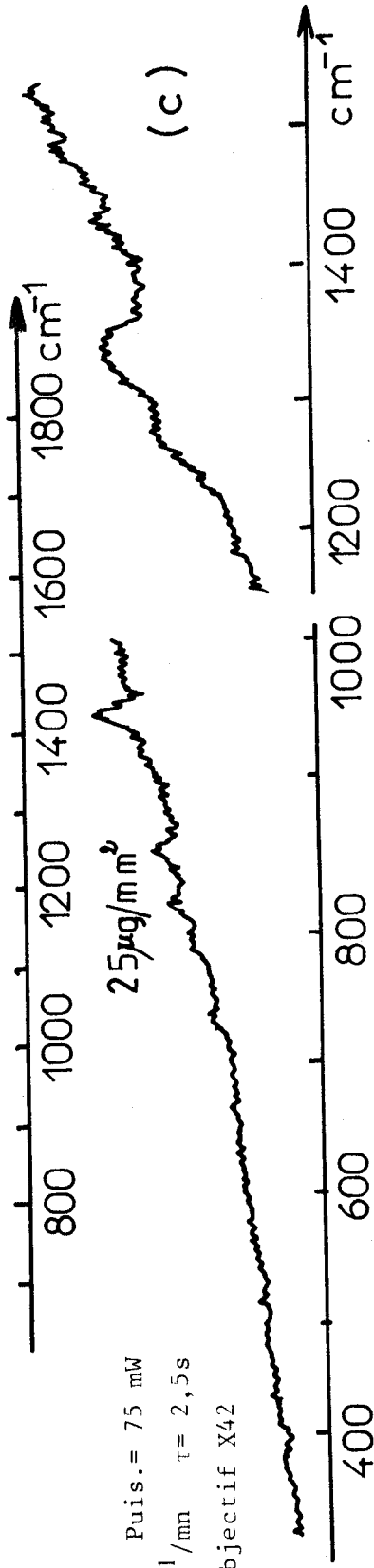
$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ Puis. = 50 mW
 Vit. = $100 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$
 $\tau = 0,6 \text{ s}$ F = 5 cm^{-1}



(b)

$25 \mu\text{g}/\text{mm}^2$

$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ Puis. = 75 mW
 Vit. = $10 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 2,5 \text{ s}$
 F = 6 cm^{-1} Objectif X42



(c)

Fig: 24 Spectres du DINOSE B

a) solide pur

b) solution aqueuse

c) adsorbé sur plaque de chromatographie



TABLEAU XV : Fréquences des raies du DINOSEB à l'état pur, en solution aqueuse et à l'état adsorbé sur plaque de chromatographie à 25 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$

ETAT PUR	SOLUTION AQUEUSE	ETAT ADSORBE
1612 cm^{-1}		
1558 cm^{-1}	1573 cm^{-1}	1573 cm^{-1}
1520 cm^{-1}		1508 cm^{-1}
1454 cm^{-1}		1492 cm^{-1}
1440 cm^{-1}		
1376 cm^{-1}		
1354 cm^{-1}	1352 cm^{-1}	
1334 cm^{-1}	1327 cm^{-1}	1338 cm^{-1}
1284 cm^{-1}		
1248 cm^{-1}		
1172 cm^{-1}		
1129 cm^{-1}		
1078 cm^{-1}		
920 cm^{-1}	942 cm^{-1}	941 cm^{-1}
845 cm^{-1}	839 cm^{-1}	840 cm^{-1}
810 cm^{-1}	800 cm^{-1}	796 cm^{-1}
770 cm^{-1}	766 cm^{-1}	768 cm^{-1}
708 cm^{-1}	713 cm^{-1}	711 cm^{-1}
394 cm^{-1}		380 cm^{-1}
353 cm^{-1}		
334 cm^{-1}		

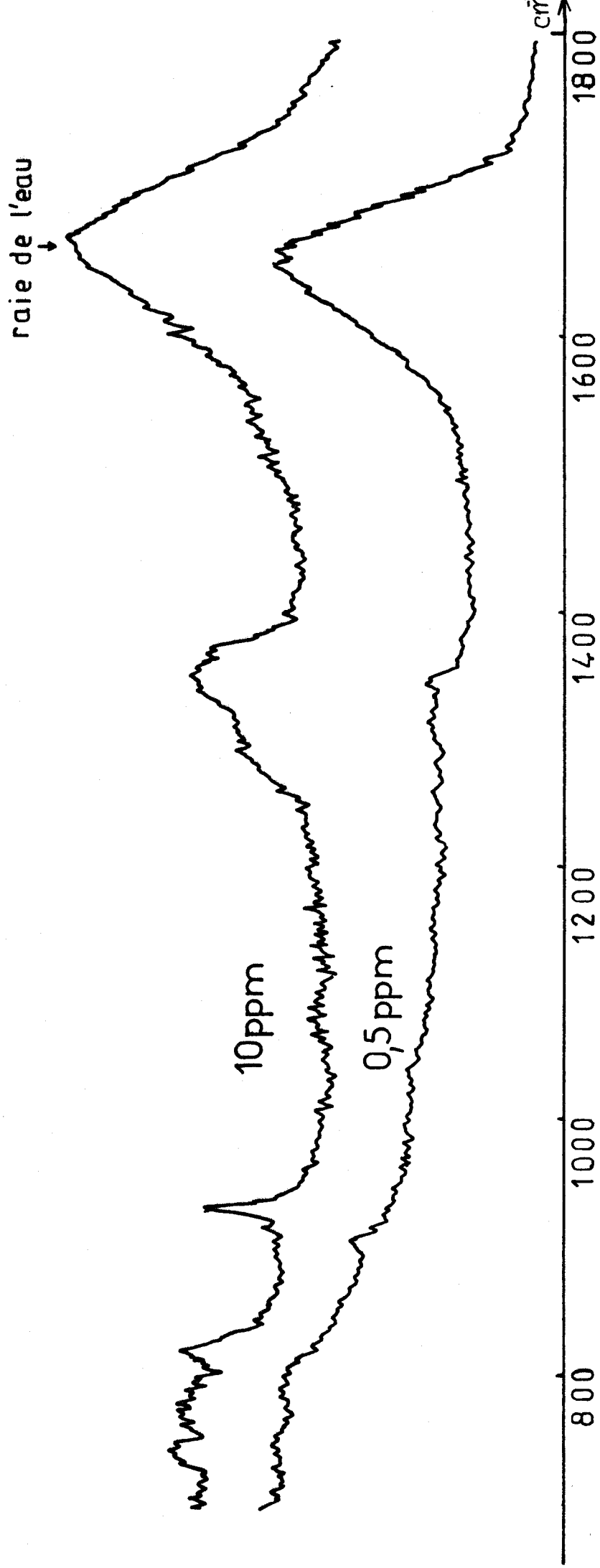
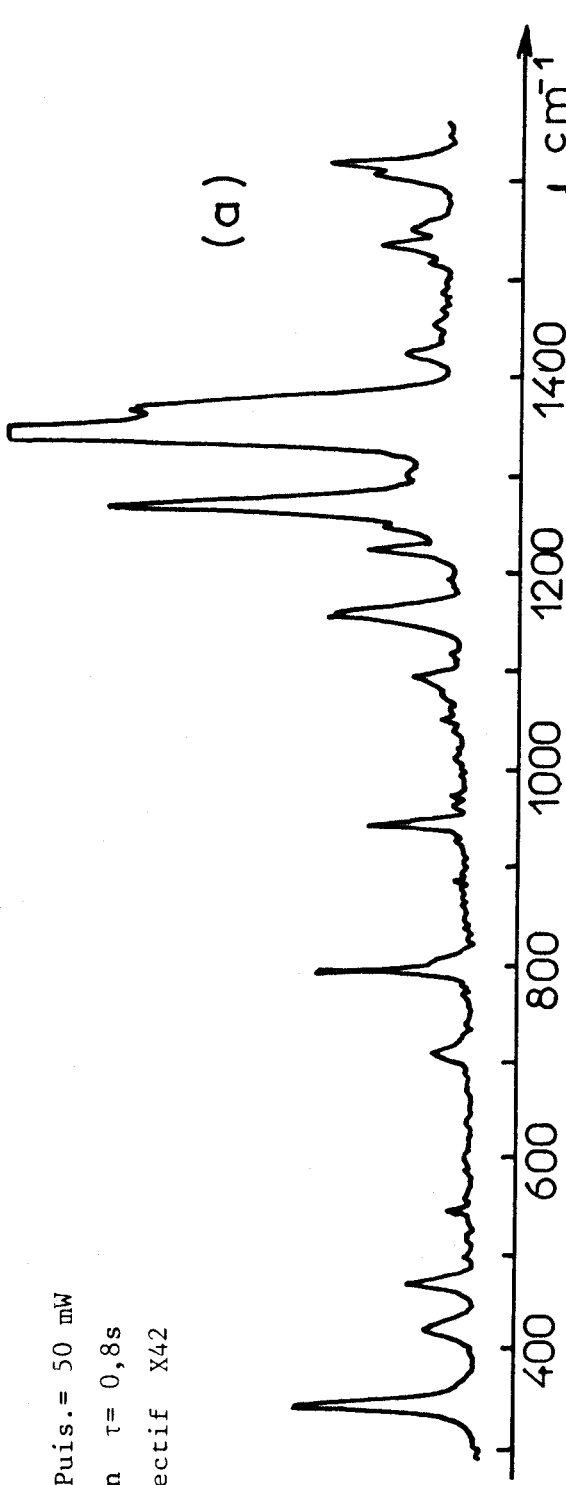


Fig: 25 Spectres du DINOSEB à pH=11

$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ $\text{Puis.} = 50 \text{ mW}$
 $\text{Vit.} = 20 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 0,8 \text{ s}$
 $F = 4 \text{ cm}^{-1}$ Objectif X42



$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ $\text{Puis.} = 75 \text{ mW}$
 $\text{Vit.} = 10 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 2,5 \text{ s}$
 $F = 6 \text{ cm}^{-1}$ Objectif X42

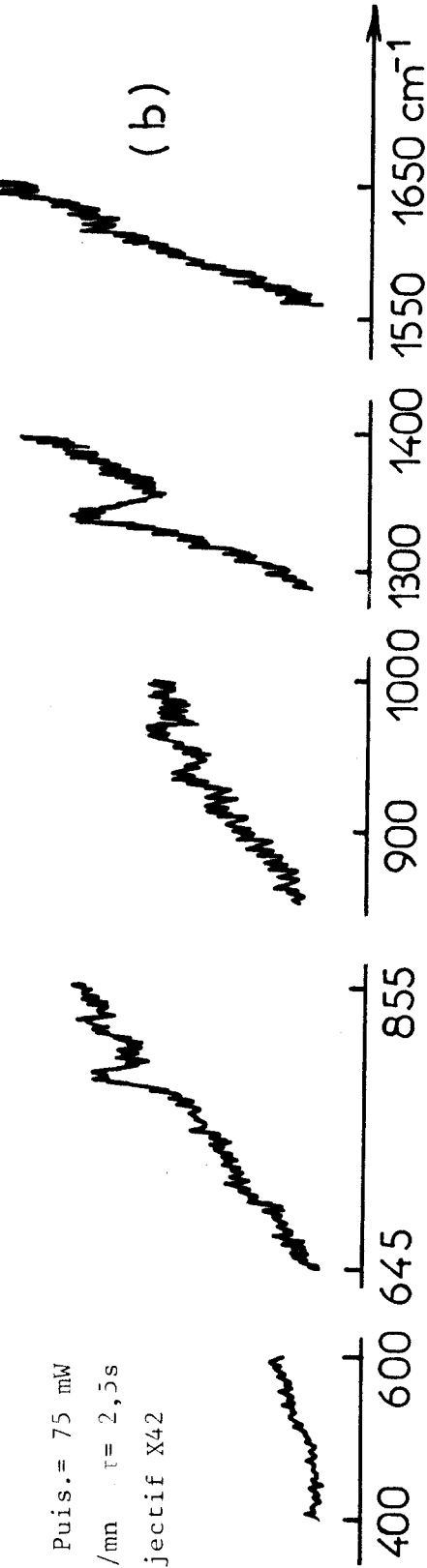


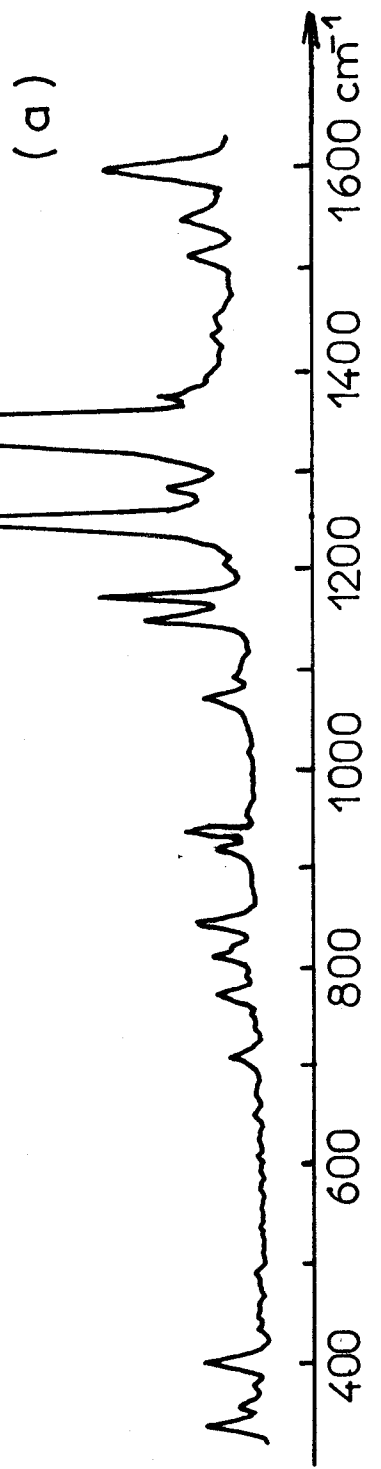
Fig: 26 Spectres du DNOc

a) solide pur

b) adsorbé ($12 \mu\text{g}/\text{mm}^2$)



$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ Puis. = 50 mW
Vit = 20 cm^{-1} $\tau = 0,8 \text{ s}$
F = 4 cm^{-1} Objectif X42



$\lambda = 457,9 \text{ nm}$ Puis. = 75 mW
Vit. = $10 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 2,5 \text{ s}$ 12 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$
F = 6 cm^{-1} Objectif X42

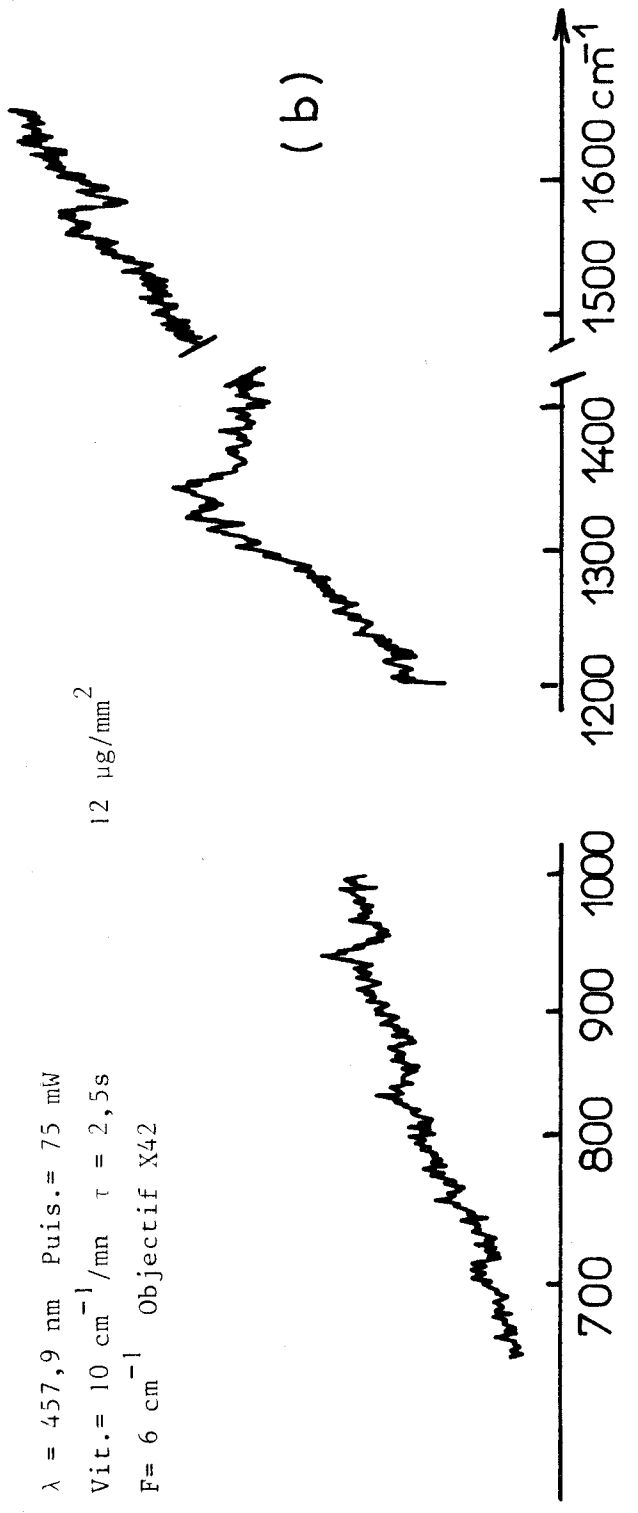


Fig: 27 Spectres du Dinoseb

a) solide pur

b) adsorbé sur plaque de chromatographie



TABLEAU XVI : Fréquences des raies du DNOC à l'état pur et adsorbé sur plaque de chromatographie à $12 \mu\text{g}/\text{mm}^2$

ETAT PUR	ETAT ADSORBE
1614 cm^{-1}	
1602 cm^{-1}	
1550 cm^{-1}	
1532 cm^{-1}	
1420 cm^{-1}	
1362 cm^{-1}	
1338 cm^{-1}	1338 cm^{-1}
1264 cm^{-1}	
1244 cm^{-1}	
1221 cm^{-1}	
1154 cm^{-1}	
1091 cm^{-1}	
1074 cm^{-1}	
948 cm^{-1}	958 cm^{-1}
798 cm^{-1}	793 cm^{-1}
712 cm^{-1}	
552 cm^{-1}	562 cm^{-1}
475 cm^{-1}	
427 cm^{-1}	
366 cm^{-1}	
348 cm^{-1}	

TABLEAU XVII : Fréquences des raies du DINOSEB à l'état pur et adsorbé sur une plaque de chromatographie à 12 $\mu\text{g}/\text{mm}^2$

ETAT PUR	ETAT ADSORBE
1612 cm^{-1}	1570 cm^{-1}
1558 cm^{-1}	
1520 cm^{-1}	
1454 cm^{-1}	
1440 cm^{-1}	
1376 cm^{-1}	
1354 cm^{-1}	
1334 cm^{-1}	1340 cm^{-1}
1284 cm^{-1}	
1248 cm^{-1}	
1172 cm^{-1}	
1129 cm^{-1}	
1078 cm^{-1}	
934 cm^{-1}	940 cm^{-1}
920 cm^{-1}	
845 cm^{-1}	839 cm^{-1}
820 cm^{-1}	
810 cm^{-1}	800 cm^{-1}
770 cm^{-1}	764 cm^{-1}
708 cm^{-1}	710 cm^{-1}
394 cm^{-1}	
353 cm^{-1}	



Ces deux procédés permettent d'une part, de localiser l'endroit où un composé est le plus concentré en surface sur la couche mince de chromatographie; d'autre part de pouvoir séparer les différents constituants d'un mélange après migration par enregistrement des raies Raman spécifiques de chacun d'eux .

L'application de ce système sur l'étude du mélange DNOC-DINOSEB s'est effectuée par enregistrements successifs d'un intervalle spectral ($1300-1400\text{ cm}^{-1}$), contenant les raies caractéristiques et les plus intenses de ces composés. En effet, l'importance du bruit de fond continu dû à l'émission de fluorescence ne permet pas d'obtenir un profil d'intensité qui rend compte directement de l'évolution de l'intensité des raies Raman, mais plutôt de la variation de l'émission de fluorescence, beaucoup moins spécifique.

Sur la figure 23, nous présentons la variation de l'aire sous pic des raies caractéristiques de chaque composé, après migration du mélange. On observe bien une nette séparation des deux composés et l'endroit où ils sont plus concentrés.

III.4.- CONCLUSION



Nous avons effectué la détection directe par spectrométrie Raman des pesticides organonitrés en milieu aqueux puis adsorbés sur plaque de chromatographie.

En utilisant le spectromètre rapide Ramanor HG.2 nous avons pu atteindre des concentrations de 0,5 ppm après des accumulations pour ces différents composés en milieu aqueux. Le DNOC et le DINOSEB adsorbés sur une plaque de chromatographie ont été détectés à $12\text{ }\mu\text{g}/\text{mm}^2$ environ en utilisant la microsonde "MOLE" en mode d'éclairage global. Nous avons pris la concentration comme étant le rapport entre la quantité de produit déposé avant la migration et la surface qu'il occupe sur la plaque de chromatographie après migration. En réalité, les spectres sont obtenus à partir d'une quantité de produit occupant une surface proportionnelle à l'ouverture de l'objectif du microscope de l'appareil (voir annexe II). Il est assez difficile de déterminer exactement cette quantité car la diffusion des produits sur une plaque de chromatographie ne s'effectue pas de façon homogène.

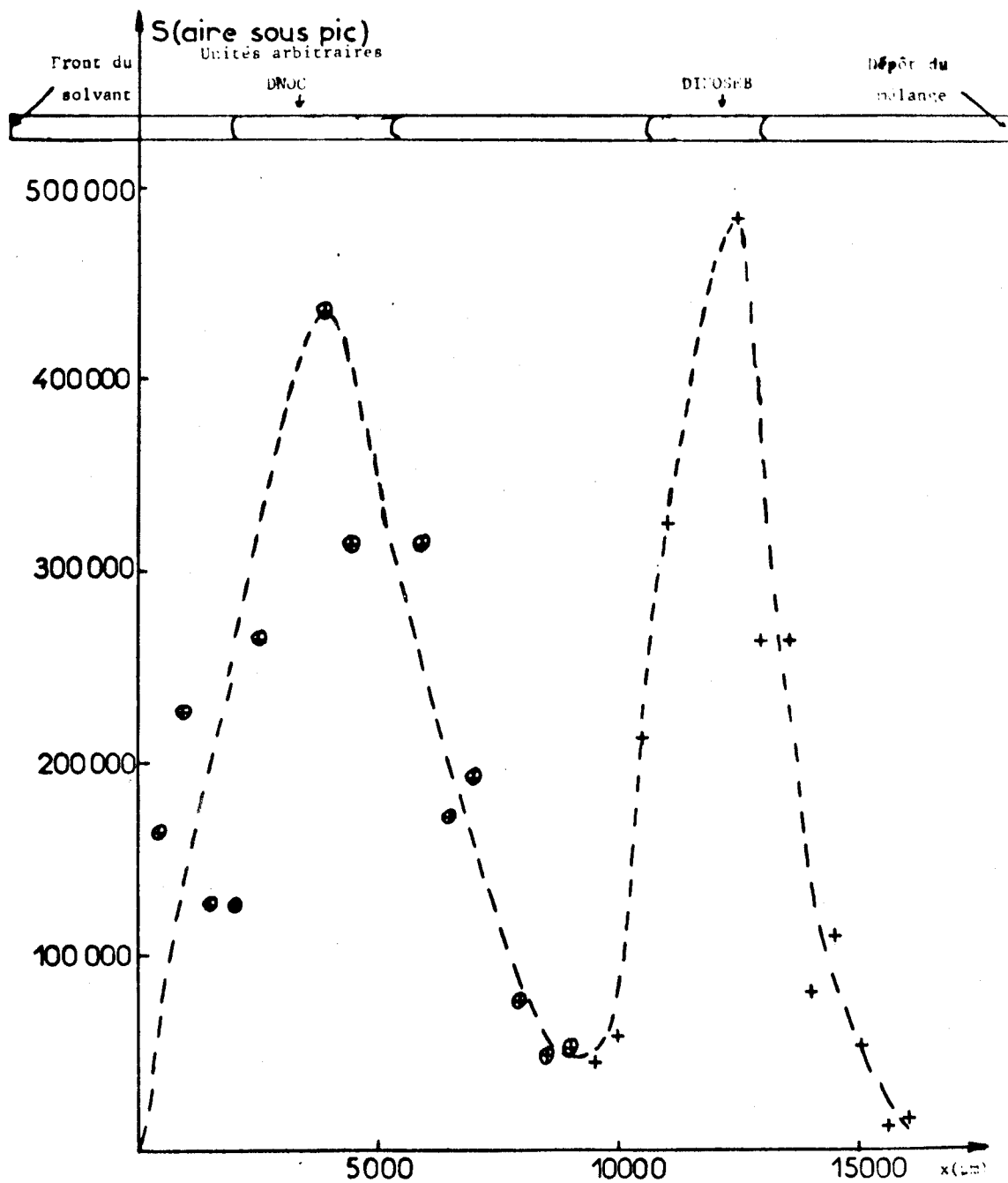


Fig:28 Profil de l'intensité des bandes entre 1300 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} du DNOC (●) et du DINOSEB (+) après chromatographie sur couche mince de leur mélange.

La radiation de 457,9 nm a été utilisée pour exciter les composés sur la plaque de chromatographie. Après un certain nombre d'enregistrements de spectres, on ne constate aucune variation d'intensité des raies. Il n'y a donc pas de phénomène de décomposition des composés.

La linéarité des courbes de variation de l'intensité des raies en fonction de la concentration, n'est valable que pour de faibles concentrations en Raman de résonance ou de prérésonance, c'est notre cas, En effet, quand la concentration est grande, il y a absorption du faisceau lumineux incident et de la lumière diffusée par l'échantillon. Ce phénomène conduit à une diminution du signal Raman et peut provoquer un échauffement important des produits et cela induit des réactions de photo- isomérisation ou de photo-décomposition.

- CHAPITRE IV -

DETECTION DES PESTICIDES ORGANOCHLORES ET ORGANOPHOSPHORES PAR SPECTROMETRIE RAMAN

1. GENERALITES	51
2. DETECTION DES PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES	52
3. DETECTION DES PESTICIDES ORGANOCHLORES	52
4. DETECTION ET IDENTIFICATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN DES PESTICIDES ORGANOCHLORES ET ORGANOPHOSPHORES ADSORBES SUR PLAQUE DE CHROMATOGRAPHIE	52
4.1. <i>Détection et identification des pesticides organophosphorés</i>	53
4.2. <i>Détection et identification des pesticides organochlorés</i>	53
5. CONCLUSION	

CHAPITRE IV

DETECTION DES PESTICIDES ORGANOCHLORES ET ORGANOPHOSPHORES PAR SPECTROMETRIE RAMAN

IV.1 - GENERALITES

Les pesticides organophosphorés et organochlorés, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, sont très peu solubles dans l'eau. Leurs spectres d'absorption se situent dans l'ultra-violet (Figures 29,30) . Ils colorent très faiblement ou presque pas le milieu aqueux dans lequel ils sont présents.

La détection directe de ces composés dissouts dans l'eau est assez difficile par spectrométrie Raman conventionnelle. Nous avons dû les extraire par des solvants appropriés et les concentrer avant de procéder à leur détection.

L'éther éthylique a été utilisé pour extraire les pesticides organophosphorés et l'éther de pétrole (40°-60°) pour les pesticides organochlorés (29). Tous ces solvants doivent au préalable être distillés puis filtrés sur charbon actif pour éliminer les traces d'impuretés susceptibles de provoquer de la fluorescence. La concentration est réalisée au moyen d'un évaporateur rotatif à 22°C jusqu'à 10 ml environ et poursuivie jusqu'à résidu sec sous courant d'air. Le résidu sec est récupéré par un volume de 300 µl de tétrachlorure de carbone pour les pesticides organophosphorés, et de méthanol ou de disulfide de carbone pour les pesticides organochlorés.

Les produits ont été étudiés en utilisant la radiation de 488 nm d'un laser à Argon ionisé avec une puissance de 150 mW sur l'échantillon contenu dans un tube de verre de 6 mm de diamètre.

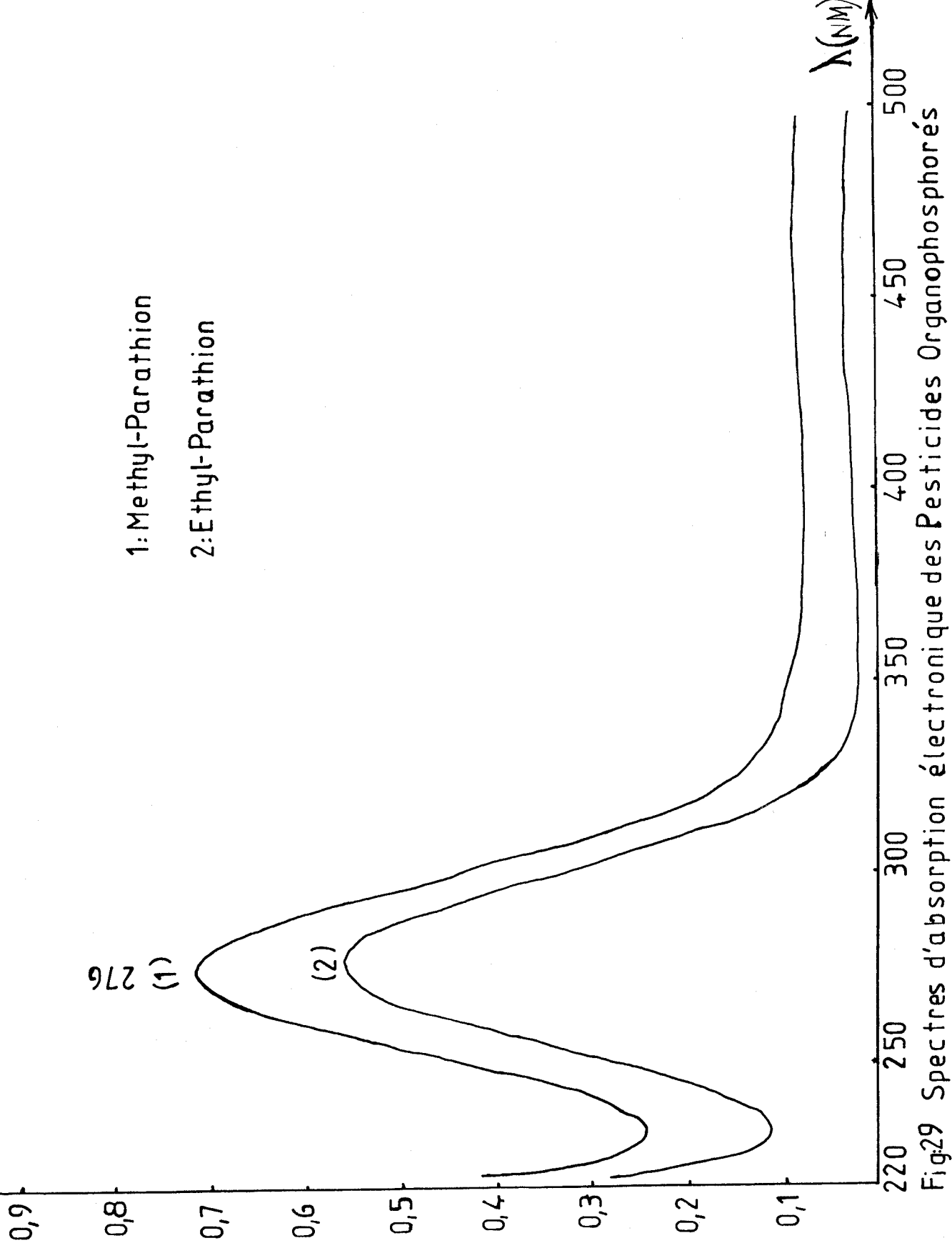


Fig.29 Spectres d'absorption électronique des Pesticides Organophosphorés

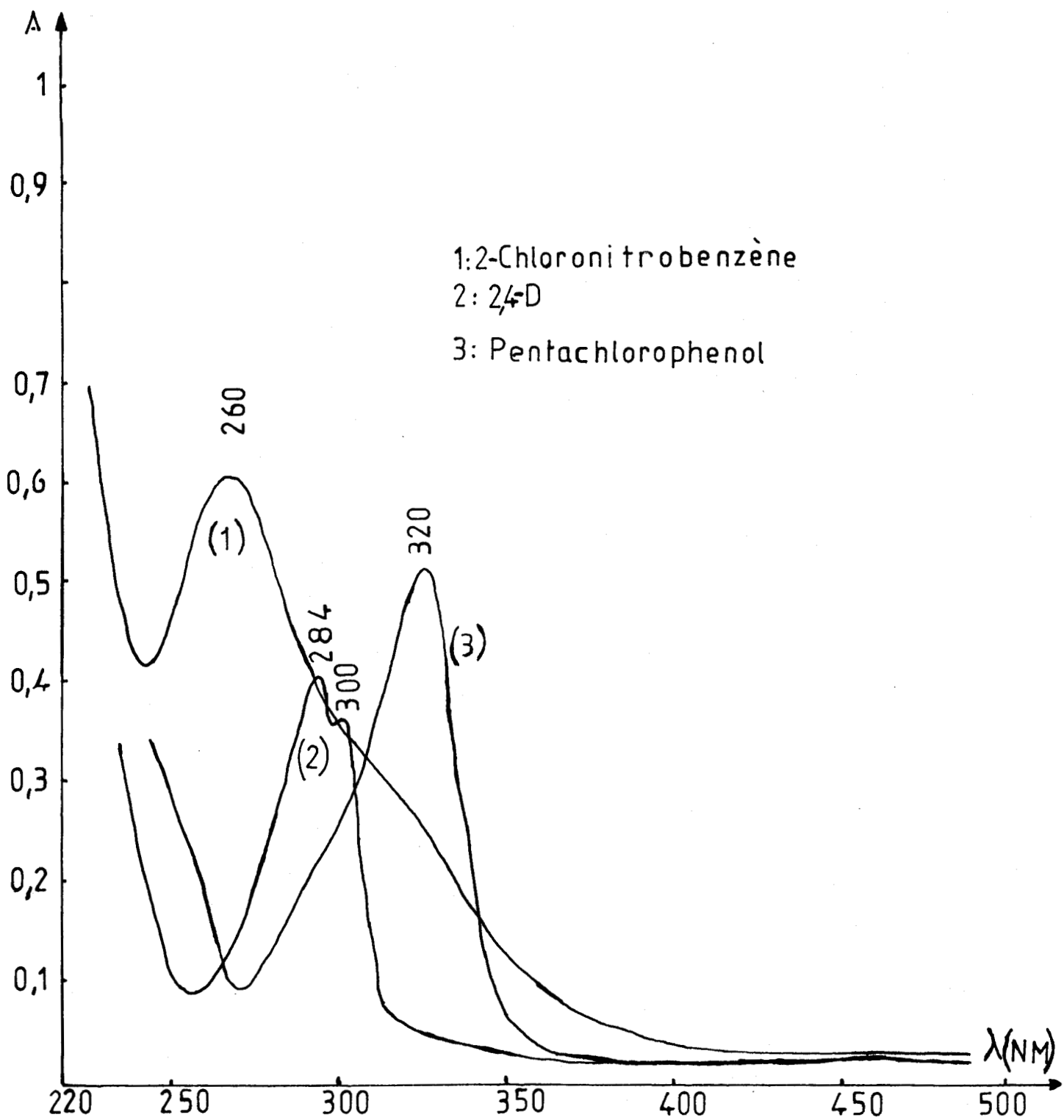


Fig 30 Spectres d'absorption électronique des Pesticides Organochlorés



IV.2 - DETECTION DES PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES

Nous avons étudié le Méthyl-Parathion et l'Ethyl-Parathion qui sont les molécules les plus caractéristiques de la classe des pesticides organophosphorés. Les deux pesticides ont été détectés à une concentration d'environ 5.10^{-3} M pour un rapport signal sur bruit égal à 3.

Les raies les plus intenses correspondent aux modes de vibration du groupement NO_2 . On les observe pour le Méthyl-Parathion à 1346 et 1586 cm^{-1} et pour l'Ethyl-Parathion à 1344 et 1589 cm^{-1} . (Fig. 31,32)

On remarque que plus la concentration est faible, plus les raies s'élargissent. La raie à 654 cm^{-1} du Méthyl-Parathion ou à 650 cm^{-1} de l'Ethyl-Parathion, correspondant à la vibration du groupement P=S, relativement faible à l'état pur, disparaît rapidement à de faibles concentrations.

IV.3 - DETECTION DES PESTICIDES ORGANOCHLORES

Le Métabolite 2-Chloronitrobenzène, le 2,4-D et le Pentachlorophenol, très couramment utilisés et caractéristiques de la classe des pesticides organochlorés, ont été retenus pour ce travail.

Les spectres Raman de ces composés chlorés présentent des raies les plus intenses dans la région située en dessous de 1000 cm^{-1} correspondant aux vibrations C-Cl sauf le 2-Chloronitrobenzène pour lequel on observe des raies intenses dans la région de 1300 cm^{-1} , correspondant aux vibrations du groupement NO_2 .

Sur les figures 33,34, 35 nous avons porté les spectres de ces composés détectés à des concentrations de l'ordre de 0,05 M. Nous pouvons observer les raies les plus importantes caractéristiques à chaque composé, situées à 381 cm^{-1} et 338 cm^{-1} pour le Pentachlorophenol, 840 et 440 cm^{-1} pour le 2,4-D, 1570 cm^{-1} et 1335 cm^{-1} pour le 2-Chloronitrobenzène.

IV.4 - DETECTION ET IDENTIFICATION PAR SPECTROMETRIE RAMAN DES PESTICIDES ORGANOCHLORES ET ORGANOPHOSPHORES ADSORBES SUR PLAQUE DE CHROMATOGRAPHIE

Après l'extraction des pesticides du milieu aqueux et leur concentration, nous les avons faits migrer sur une plaque de chromatographie Merck en gel de

$\lambda = 488 \text{ nm}$ $\text{Puis.} = 100 \text{ mW}$
 $\text{Vit.} = 50 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 0,7 \text{ s}$
 $F = 7 \text{ cm}^{-1}$

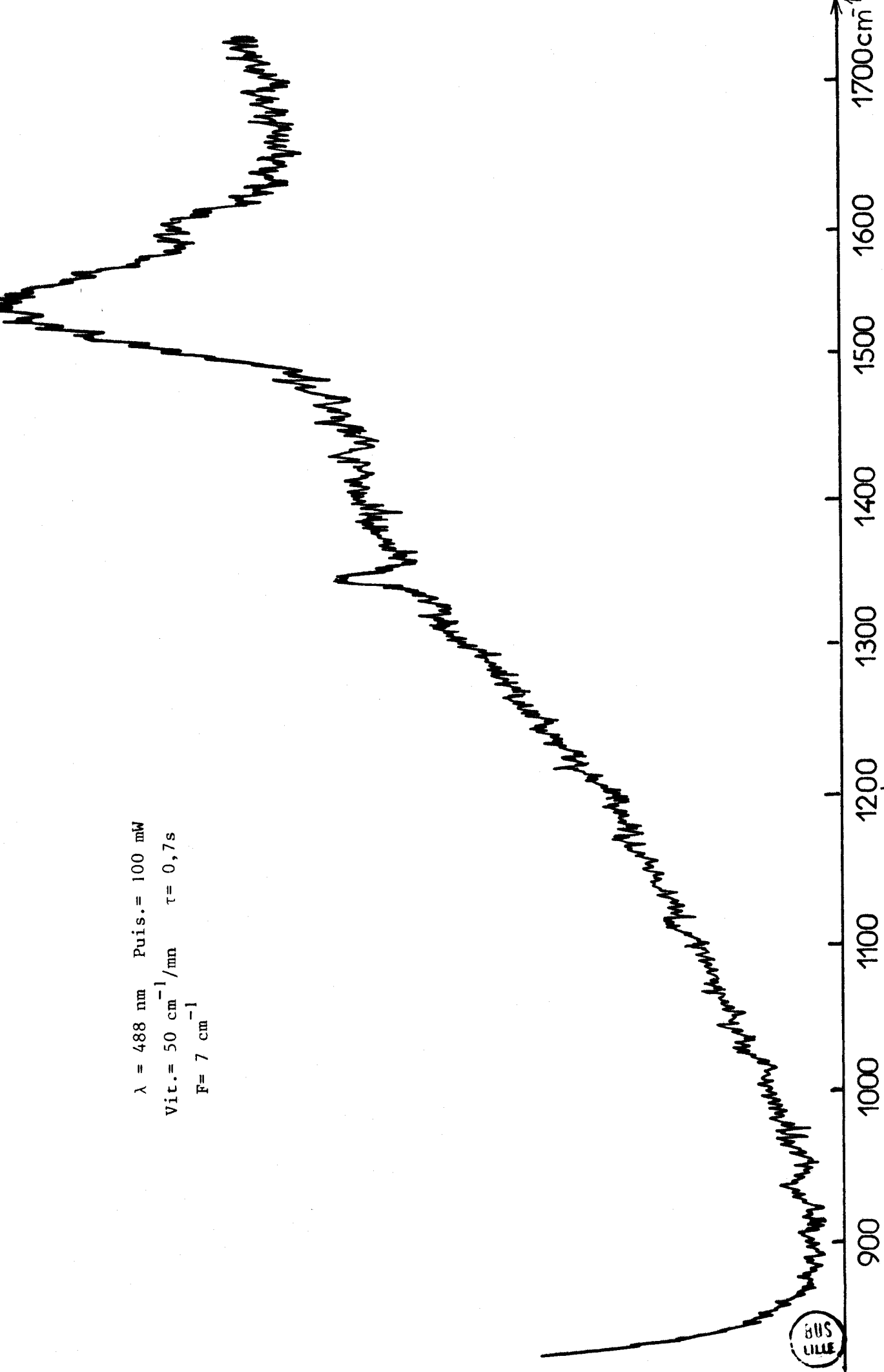


Fig:31 Spectre du Méthyl-Paraffin dans le Tétrachlorure de Carbone

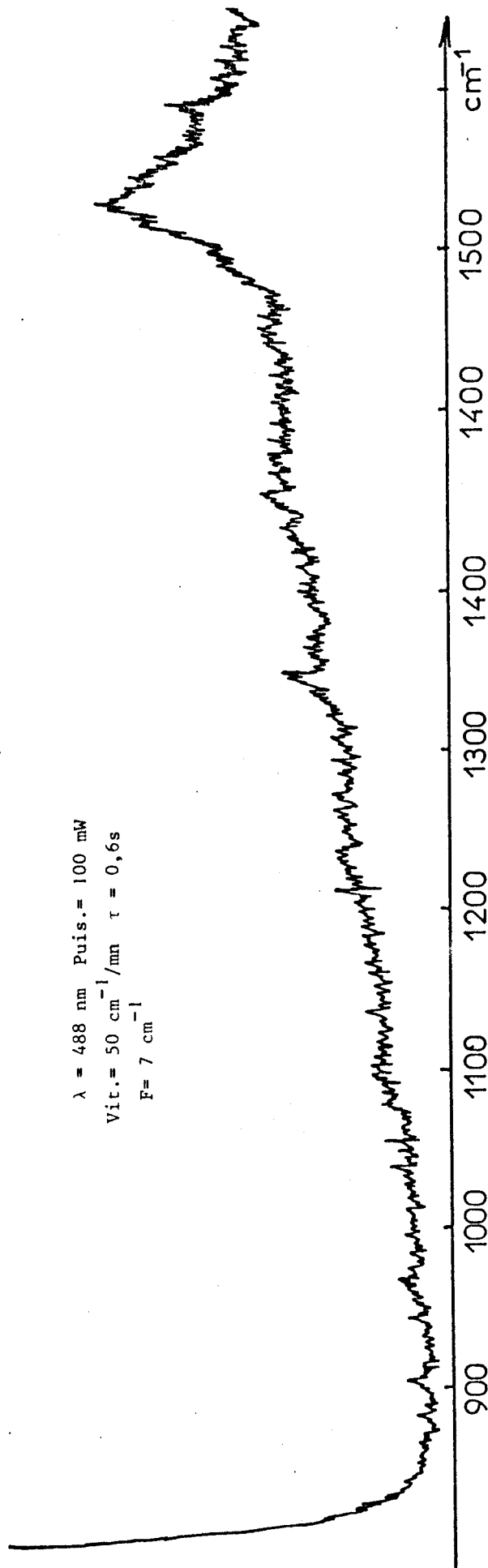


Fig32 Spectre de l'Ethyl-Parathion dans le Tétrachlorure de Carbone



$\lambda = 488 \text{ nm}$ Puis. = 100 mW
Vit. = $50 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ $\tau = 0,6\text{s}$
F = 7 cm^{-1}

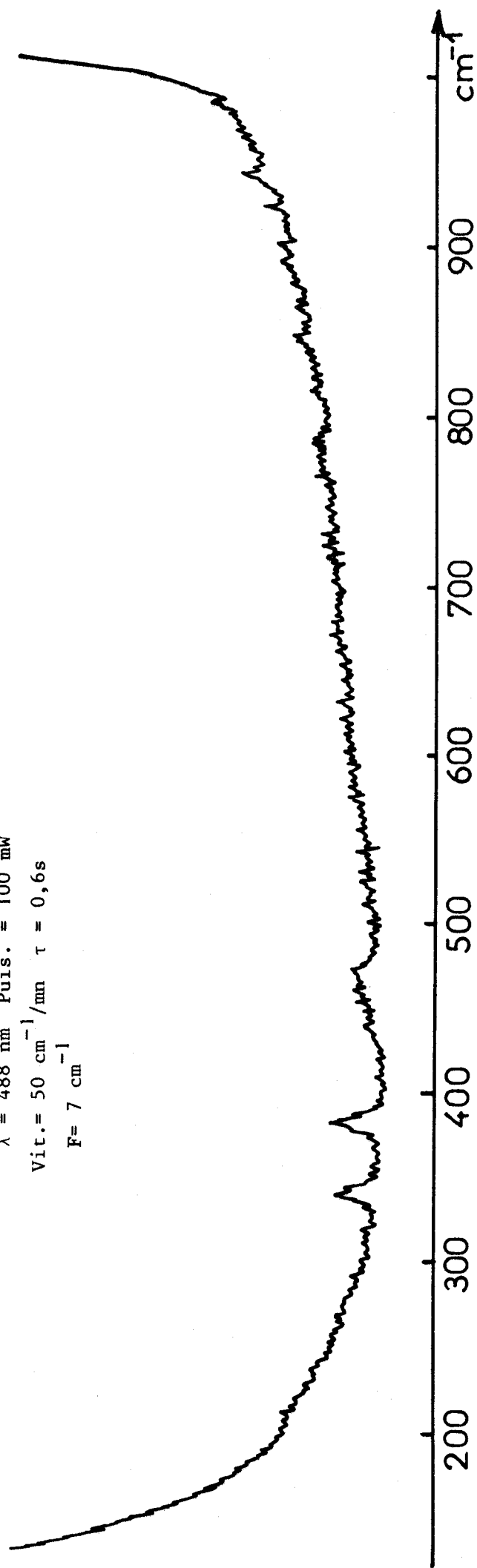


Fig:33 Spectre du Pentachlorophénol dans le Méthanol



$\lambda = 488 \text{ nm}$ $\text{Puis.} = 100 \text{ mW}$
 $\text{Vit.} = 50 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 0,6 \text{ s}$
 $F = 7 \text{ cm}^{-1}$

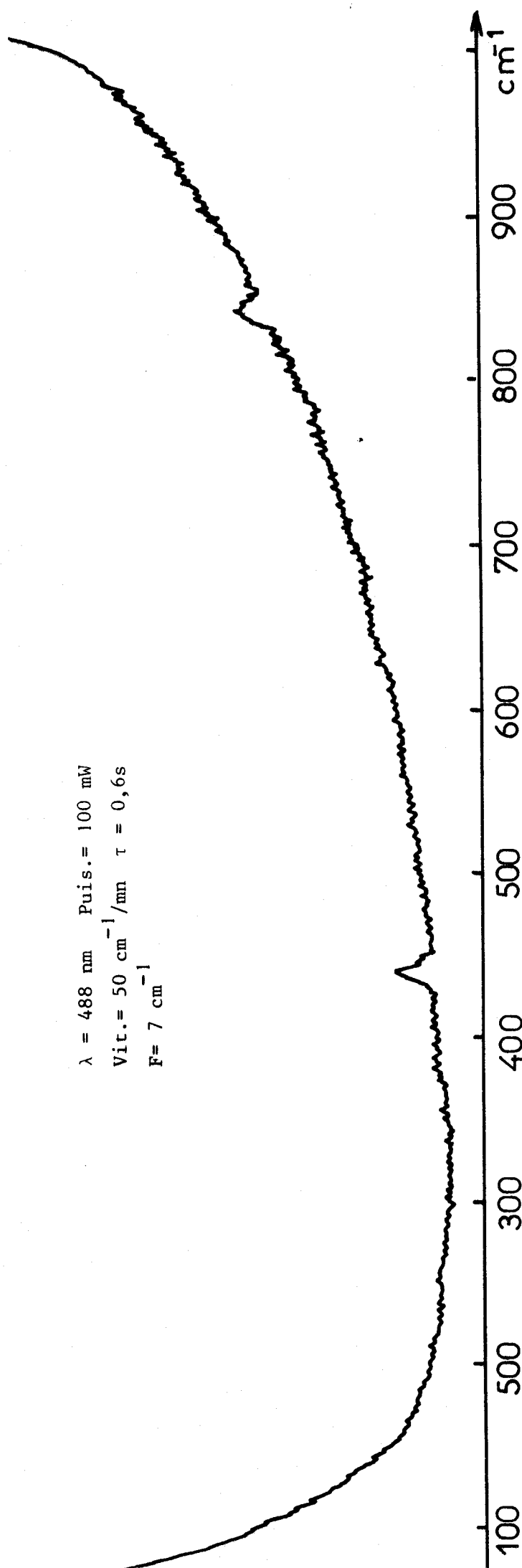


Fig:34 Spectre du 2,4-D dans le méthanol

$\lambda = 488 \text{ nm}$ $\text{Puis.} = 100 \text{ mW}$
 $\text{Vit.} = 50 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ $\tau = 0,6 \text{ s}$
 $F = 7 \text{ cm}^{-1}$

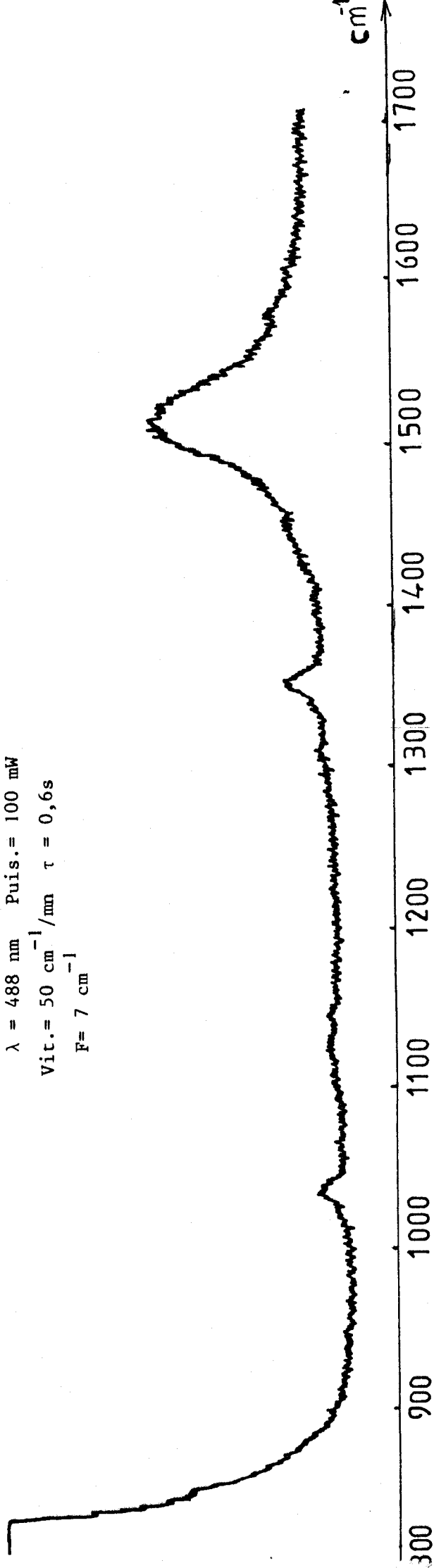


Fig:35 Spectre du 2-Chloronitrobenzène dans le Disulfure de Carbone.



silice 60 (sans indicateur fluorescent). Nous avons utilisé un mélange chloroforme-acétone (9 V + 1 V) comme éluant pour les pesticides organophosphorés (63) et un mélange éther de pétrole-méthanol à 7 % pour les pesticides organochlorés (64).

Après la migration des pesticides organochlorés sur la plaque de chromatographie, leur visualisation est réalisée par une méthode qui ne provoque pas leur destruction. Celle-ci consiste à exposer la plaque de chromatographie à la vapeur d'iode qui colore en jaune les surfaces occupées par chaque composé chloré. Cette réaction est réversible : on observe une décoloration des taches après une quinzaine de minutes. On peut ainsi délimiter les surfaces occupées par les pesticides organochlorés sur la plaque de chromatographie.

Le Méthyl-Parathion et l'Ethyl-Parathion font apparaître une couleur jaune pâle sur la plaque de chromatographie et par conséquent sont facilement visualisés sur celle-ci par le microscope optique. Toutefois, quand il s'agit d'un mélange d'un grand nombre de composés organophosphorés à analyser, on peut utiliser les méthodes courantes de visualisation (65) sur une plaque témoin, avant de procéder à la détection par spectrométrie Raman sur une plaque des échantillons sur laquelle on a défini approximativement les hauteurs de migration des composés.

IV.4.1 - DETECTION ET IDENTIFICATION DES PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES

Le Méthyl-Parathion et l'Ethyl-Parathion ont un spectre d'absorption qui présente un maximum dans l'ultra-violet à 276 nm pour les deux composés (Fig.29). Ils n'ont aucune bande d'absorption dans le visible. Bien qu'étant loin de l'effet de résonance ou de prérésonance, nous avons pu les détecter aisément jusqu'à $55 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ environ (Fig. 36,37). On peut observer sur les spectres les raies les plus intenses, caractéristiques des modes de vibration symétrique et antisymétrique du groupement NO_2 des deux composés. Les fréquences (Tableaux XVIII et XIX) sont très peu différentes de celles de l'état pur dont les spectres sont présentés sur les figures 38,39

IV.4.2 - DETECTION ET IDENTIFICATION DES PESTICIDES ORGANOCHLORES

Ces composés, pour la plupart, ont leurs bandes d'absorption situées entièrement dans l'ultra-violet (30). Le 2,4-D et le 2-Chloronitrobenzène présentent chacun

$\lambda = 488 \text{ nm}$ $\text{Puis.} = 60 \text{ mW}$
 $\text{Vit.} = 10 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ $\tau = 1,8 \text{ s}$
 $F = 4,5 \text{ cm}^{-1}$ Objectif X100

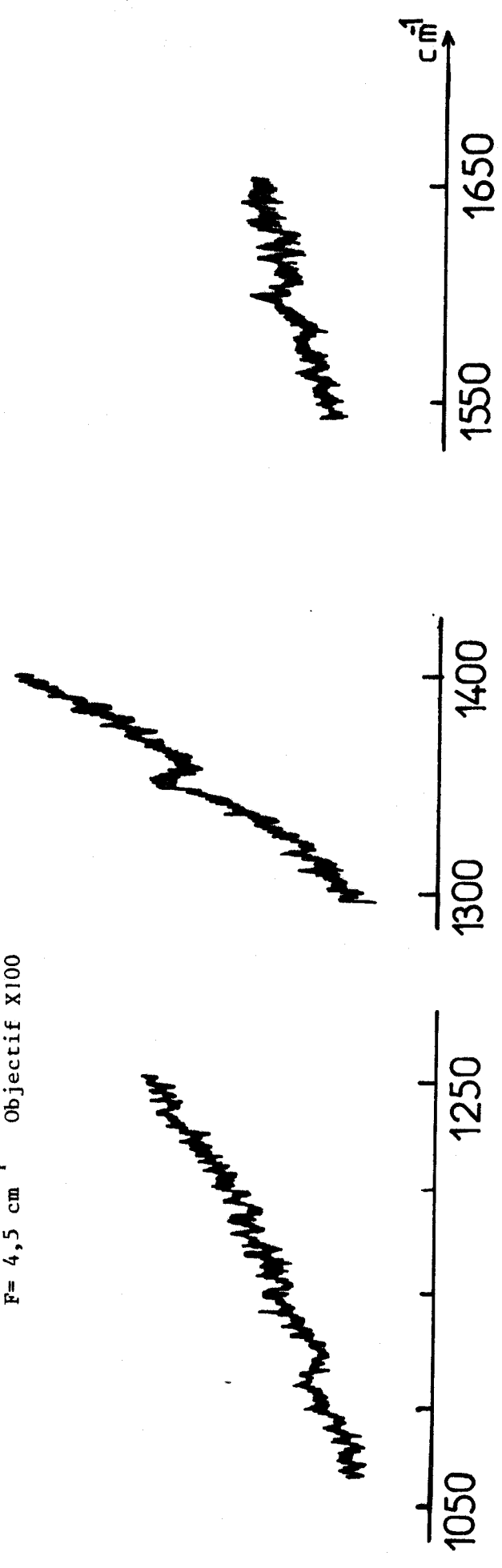


Fig:36 Spectre du Méthyl-Parathion adsorbé sur plaque de chromatographie

$\lambda = 488 \text{ nm}$ $\text{Puis.} = 60 \text{ mW}$
 $\text{Vit.} = 10 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 1,5 \text{ s}$
 $F = 4,5 \text{ cm}^{-1}$ Objectif X100

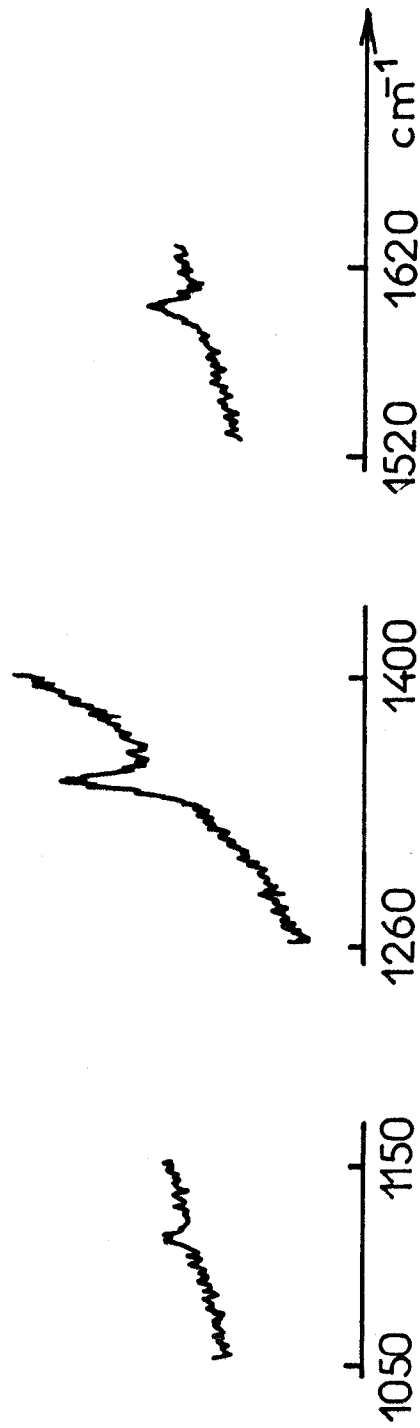


Fig :37 Spectre de l'Ethyl-Parathion adsorbé sur une
 plaque de chromatographie.

TABLEAU XVIII : Valeurs des fréquences de vibration observées pour l'Ethyl- Parathion

Liquide pur (en cm^{-1})	En solution dans CCl_4 (en cm^{-1})	Adsorbé sur gel de silice (en cm^{-1})
1585	1589	1588
1373		
1340	1344	1344
1234		
1155		
1105		1110
860		
644		
593		
515		
420		
291		

Solide pur	En solution dans CCl_4	Sur gel de silice
1588 cm^{-1}	1586 cm^{-1}	1596 cm^{-1}
1522 cm^{-1}		
1374 cm^{-1}		
1346 cm^{-1}	1346 cm^{-1}	1350 cm^{-1}
1214 cm^{-1}		
1150 cm^{-1}		
1108 cm^{-1}		1112 cm^{-1}
1044 cm^{-1}		
854 cm^{-1}		
654 cm^{-1}		
571 cm^{-1}		
506 cm^{-1}		
471 cm^{-1}		
426 cm^{-1}		
392 cm^{-1}		
306 cm^{-1}		
274 cm^{-1}		

TABLEAU XIX : Valeurs des fréquences de vibration observées pour le
Méthyl- Parathion

$\lambda = 488 \text{ nm}$ $\text{Puis.} = 40 \text{ mW}$
 $\text{Vit.} = 20 \text{ cm}^{-1}/\text{mn}$ $\tau = 0,8\text{s}$
 $F = 3 \text{ cm}^{-1}$ Objectif X100

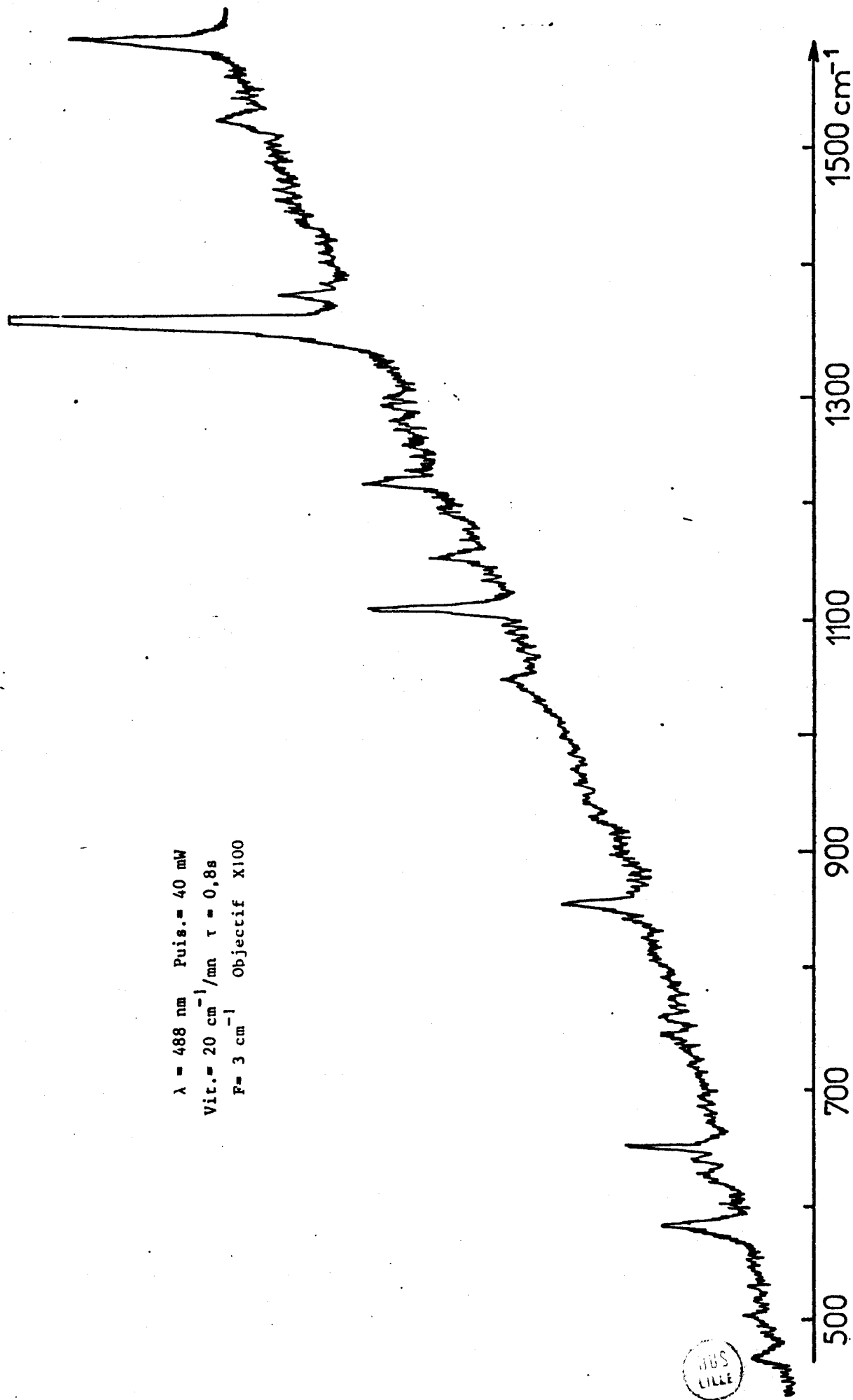


Fig:38 Spectre du Méthyl-Parathion (solide pur)

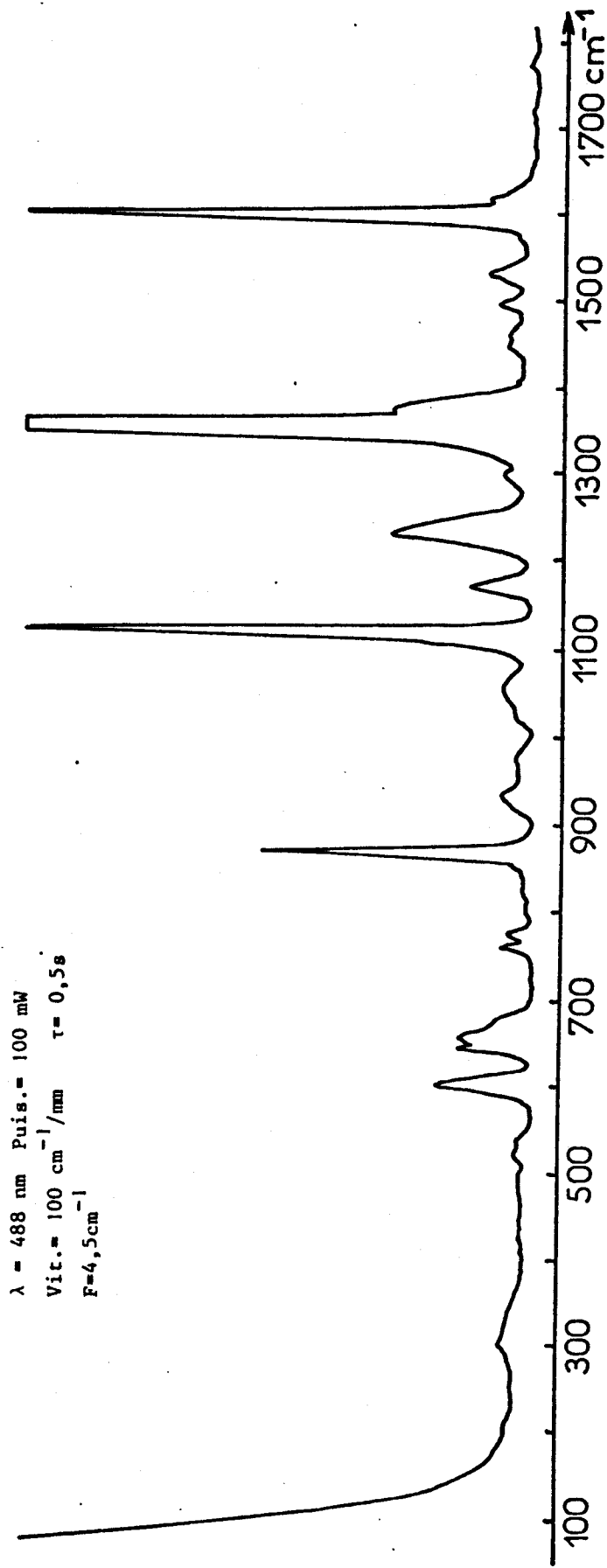


Fig:39 Spectre de l'Ethyl-Parathion (liquide pur)

deux bandes d'absorption respectivement à 284 nm et 300 nm, 260 nm et 300 nm. Le pentachlorophenol absorbe à 320 nm (Fig 30)

Adsorbés sur une plaque de gel de silice, les pesticides organochlorés ont été étudiés jusqu'à des concentrations de 1,5 mg/mm² pour le 2,4-D, 0,8 mg/mm² pour le 2-Chloronitrobenzène et 1mg/mm² pour le Pentachlorophenol (Fig. 40,41,43)

Sur les spectres Raman enregistrés à ces concentrations, nous avons observé les raies les plus importantes de chaque composé à 840 cm⁻¹, 414 cm⁻¹ et 188 cm⁻¹ pour le 2,4-D, 1570 cm⁻¹ et 1355 cm⁻¹ pour le 2-Chloronitrobenzène, 385 cm⁻¹ et 344 cm⁻¹ pour le Pentachlorophenol (Tableaux XX, XXI, XXII). Le rapport signal sur bruit est égal à 3 pour chaque composé étudié. Les quantités détectées ci-dessus ont été calculées de la même façon que pour les dérivés nitrés.

IV.5 - CONCLUSION

Nous avons effectué dans ce chapitre la détection et l'identification par spectrométrie Raman des pesticides organophosphorés et organochlorés, soit après leur extraction et concentration, soit après leur migration sur une plaque de chromatographie en gel de silice. On peut remarquer que les quantités détectées sont plus élevées que celles des pesticides organonitrés. Cela est dû au fait que pour les pesticides organonitrés, nous bénéficions de l'effet de prérésonance, ce qui n'est pas le cas pour ces molécules de pesticides organophosphorés et organochlorés qui absorbent dans l'ultra-violet. Ces composés présentent un spectre Raman de faible intensité dans le visible (50).

vit. = 20 cm^{-1}/mn $\tau = 0,8 \text{ s}$
F = 2 cm^{-1} Objectif = X 100

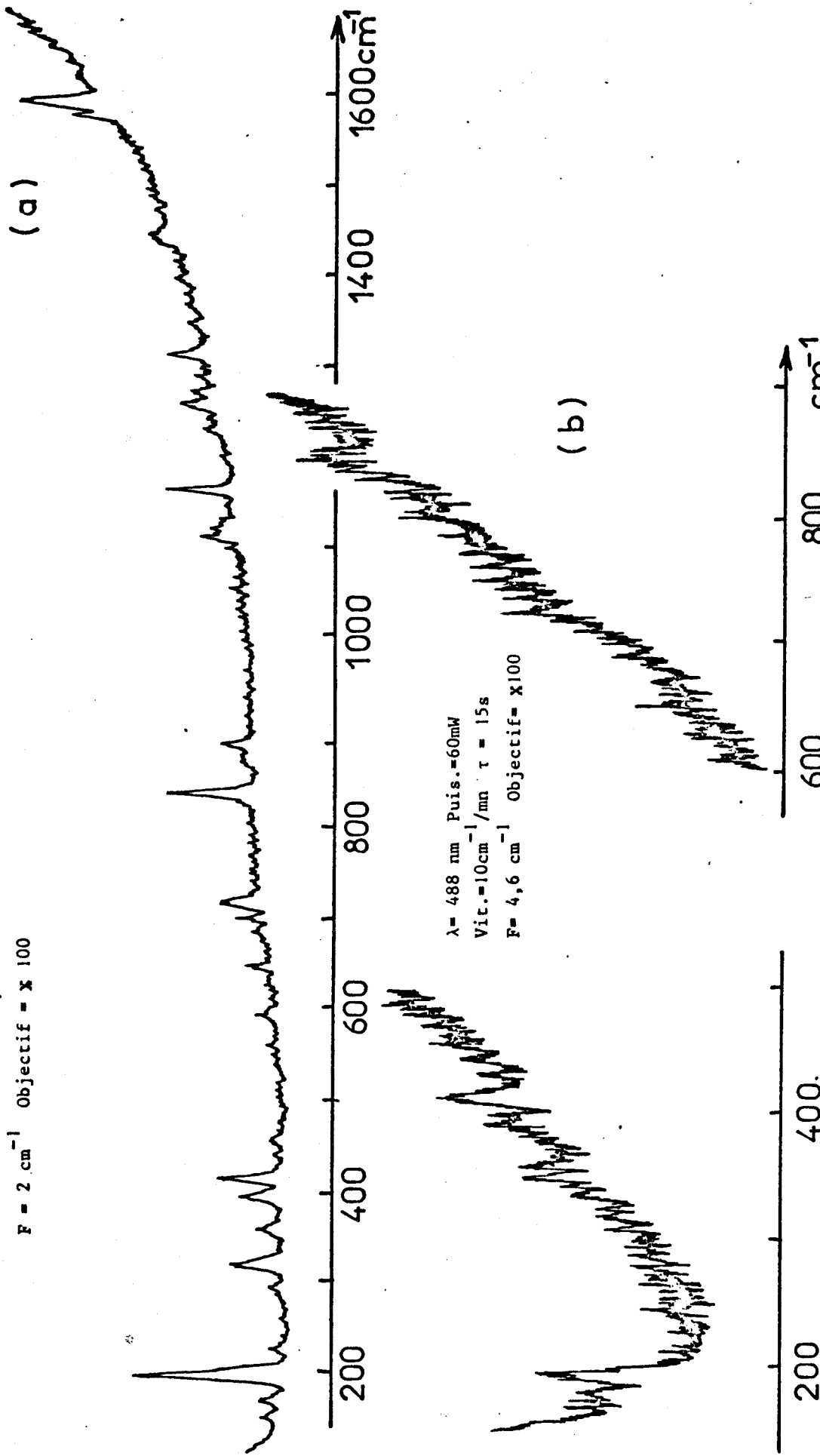


Fig:40 Spectres du 2,4-D

a) solide pur

b) adsorbé sur plaque de chromatographie

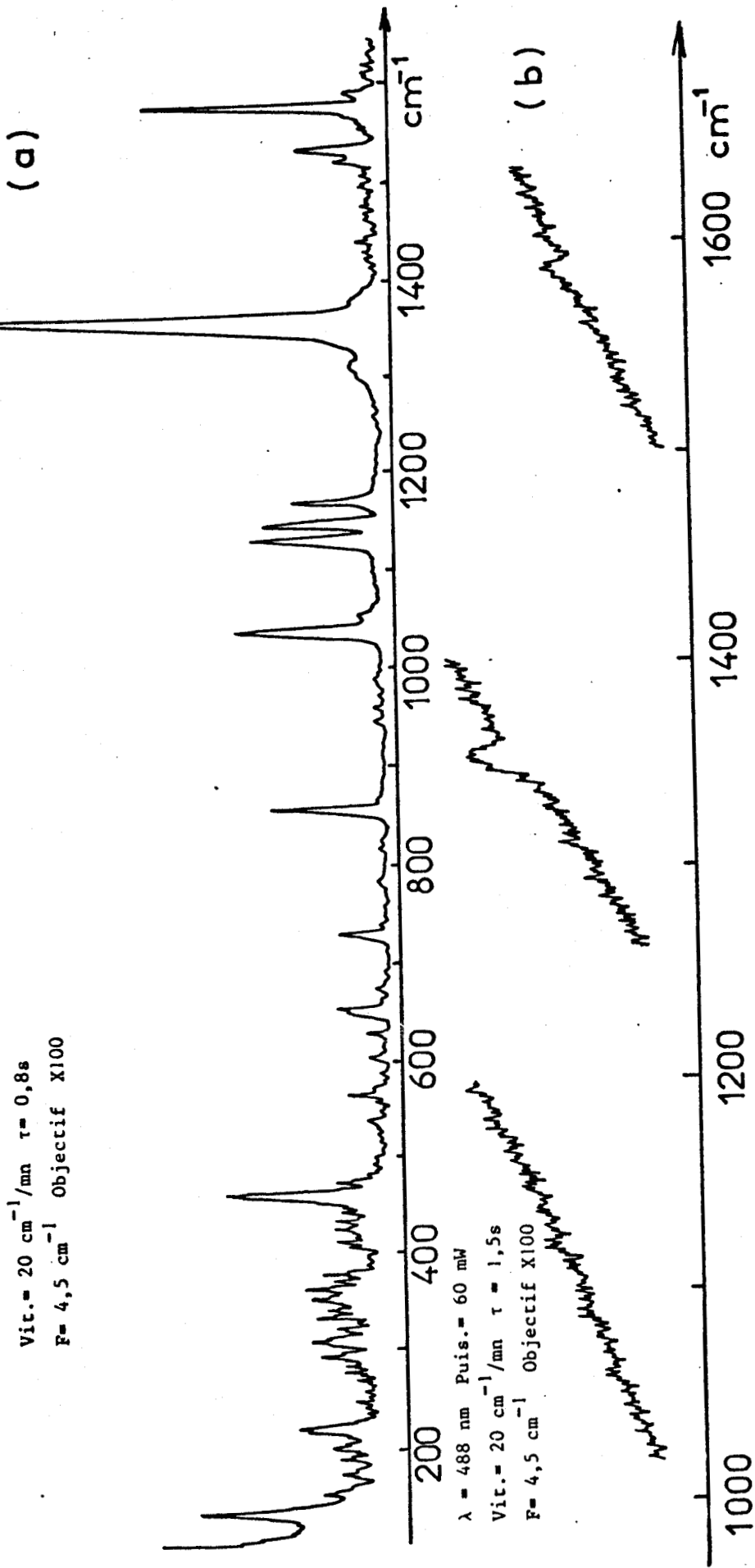


Fig:41 Spectres du 2-Chloronitrobenzène
 a) solide pur
 b) absorbé sur plaque de chromatographie

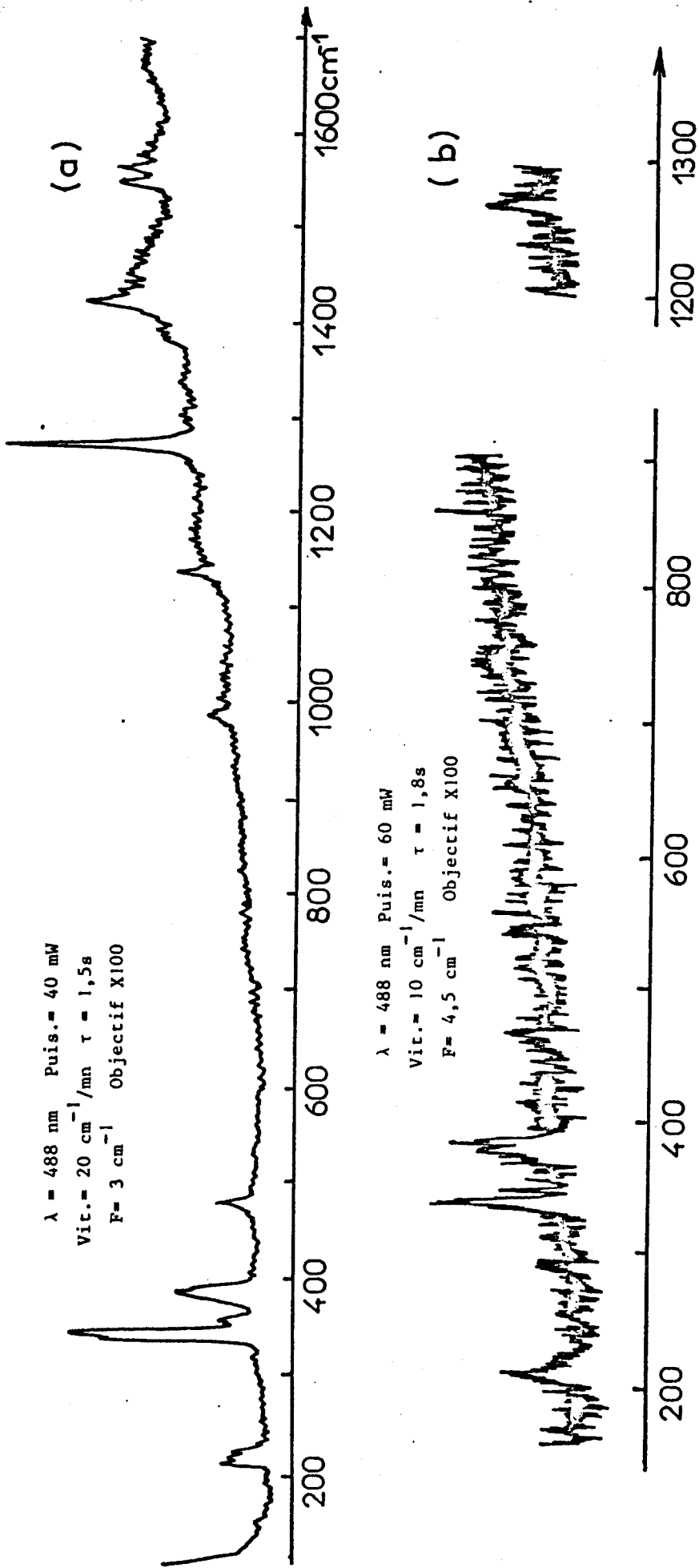


Fig:42 Spectres du Pentachlorophénol

a) solide pur

b) adsorbé sur plaque de chromatographie

TABLEAU XX : Valeurs des fréquences de vibration observées pour le
2,4-D

Solide pur (en cm^{-1})	En solution dans le méthanol (en cm^{-1})	Adsorbé sur gel de silice (en cm^{-1})
1596		
1582		
1446		
1394		
1310		
1272		
1256		
1230		
1160		
1116		
1106		
1052		
1026		
894		
840	841	842
718		718
700		
644		
592		
560		
456		
440	440	
414		414
396		394
360		350
320		
290		
224		
196		194
166		
150		



TABLEAU XXI : Valeurs des fréquences de vibration observées pour le
Pentachlorophénol

Solide pur (en cm^{-1})	En solution dans le méthanol (en cm^{-1})	Adsorbé sur gel de silice (en cm^{-1})
1564		
1548		
1422		
1270		1270
1136		
886		
478	469	480
384	381	384
354		
344	338	344
332		

TABLÉAU XXII : Valeurs des fréquences de vibration observées pour le
2-Chloronitrobenzène

Etat solide pur (en cm^{-1})	En solution dans le Disulfure de Carbone (en cm^{-1})	Etat adsorbé (en cm^{-1})
1590		1594
1576		
1570	1570	
1534		
1524		
1335	1355	1350
1313		
1172		
1148		
1132		
1055		
1038	1042	
864		
851		
726		
648		
458		
220		
134		



CONCLUSION	60
ANNEXE I	62
ANNEXE II	71
BIBLIOGRAPHIE	74

CONCLUSION

Les études effectuées au cours de ce travail, montrent que la spectrométrie Raman est une méthode physico-chimique d'analyse, bien adaptée à la détection et à l'identification des pesticides tant en milieu aqueux qu'à l'état adsorbé sur une plaque de chromatographie lorsque l'on peut bénéficier de l'effet Raman de résonance. En effet, ce dernier favorise l'exaltation de certaines raies des composés étudiés au détriment de celles du milieu dans lequel ils sont contenus et permet d'atteindre des concentrations très faibles.

La microsonde Raman M.O.L.E. facilite l'étude des pesticides après leur migration sur une plaque de chromatographie. Elle permet de localiser et d'identifier le composé à étudier de façon non destructive.

Nous avons ainsi détecté et identifié par spectrométrie Raman, quelques pesticides organonitrés, organochlorés et organophosphorés.

Les pesticides organonitrés qui présentent une bande d'absorption électronique située dans le visible, sont détectés assez facilement à de faibles quantités tant en milieu aqueux qu'à l'état adsorbé sur plaque de chromatographie en gel de silice: on bénéficie dans ce cas de l'effet Raman de prérésonance. Les pesticides organochlorés et organophosphorés qui ont leur bande d'absorption électronique située entièrement dans l'Ultra-Violet et un spectre Raman de faible intensité dans le visible, n'ont pu être détectés à l'état de trace en milieu aqueux. L'utilisation d'un spectromètre Raman dans l'Ultra-Violet devrait améliorer ce résultat en bénéficiant de l'effet Raman de résonance. La détection de ces pesticides peut-être effectuée après extraction du milieu aqueux et concentration dans un autre solvant. Sur la plaque de chromatographie en gel de silice, leur détection limite est relativement plus élevée que celle

des pesticides organonitrés.

En utilisant un détecteur à ionisation de flamme, il est possible d'observer sur la couche mince de chromatographie jusqu'à 10^{-8} g de produits (67). Cette dernière méthode a cependant l'inconvénient de détruire le composé lors de sa mise en évidence. En utilisant comme détecteur le spectromètre Raman nous avons mis en oeuvre une méthode non destructive de l'échantillon.

La possibilité de disposer de laser émettant dans l'Ultra-Violet devrait permettre une détection aisée à de plus faibles concentrations des pesticides tant organochlorés ou organophosphorés qu'organonitrés sur la plaque de chromatographie. Enfin, une informatisation de la Microsonde M.O.L.E. augmenterait les avantages déjà nombreux de cet appareil.

La mise au point de la méthode d'analyse que nous avons réalisée dans ce travail devrait permettre de rendre plus facile et plus rapide la détection et l'identification des pesticides dans un milieu pollué.

ANNEXE I

PESTICIDES ORGANOCHLORES

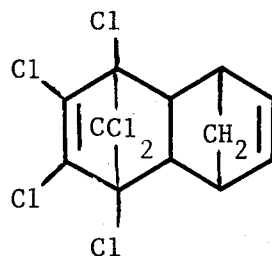
Insecticides

NOM USUEL

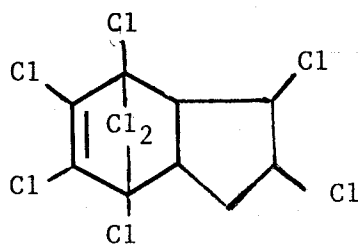
SYNONYMES

FORMULE

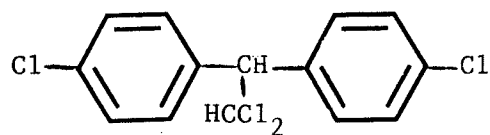
Aldrine
 H H D N
 1,2,3,4,10,10-Hexachloro 1,4,4a,5,8,8a-Hexahydro 1,4,5,8 Endro-Exodiméthano-Naphtalène



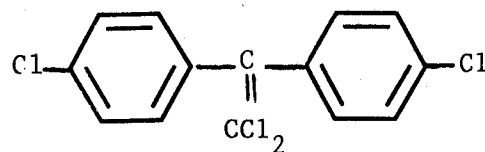
Chlordane
 60-75% de 1,2,4,5,6,7,8,8a-Octachloro



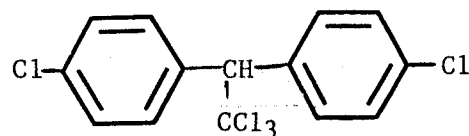
D.D.D.
 Dichlorodiphényl-Dichloroéthane



D.D.E.
 Dichlorodiphényl-Dichloroéthylène



D.D.T.
 1,1,1-Trichloro 2,2bis(Parachloro-phényl) Ethane

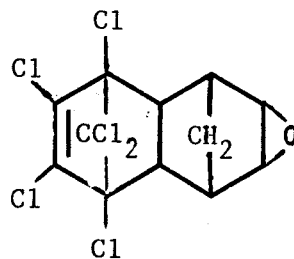


NOM USUEL

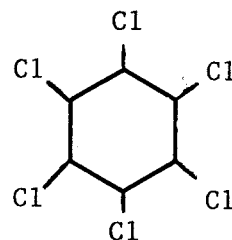
SYNONYMES

FORMULE

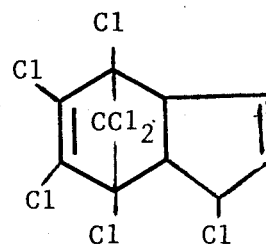
Dieldrine
1,2,3,4,10,10-Hexachloro 6,7-Epoxy
1,4,4a,5,6,7,8,8a-Octahydro 1,4-Endo,
Exo 5,8-Diméthano-Naphtalène
H.E.O.D.



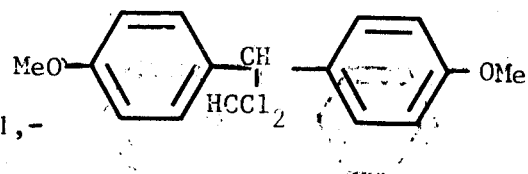
H.C.H. Hexachlorocyclohexane



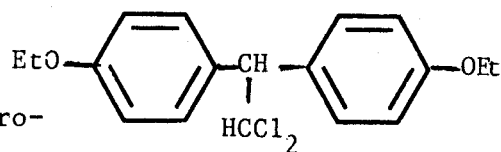
Heptachlore
1,4,5,6,7,8,8a-Heptachloro 3a,4,7,7a-
Tétrahydro 4,7-Méthanoindène



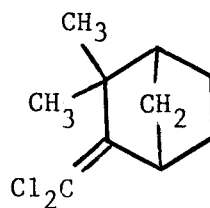
Méthoxychlore
2,2bis-(Para-Méthoxydiphényl) 1,1,1,-
Trichloroéthane



Perthane
1,1bis-(Para-Ethylphényl) 2,2-Dichloro-
Éthane



Toxaphène
1,1-Dichloro-Camphène



PESTICIDES ORGANOCHLORES

Herbicides

NOM USUEL	SYNONYMES	FORMULE
2,4,D	Acide 2,4 Dichloro-phénoxyacétique	
Dicamba	Acide 2-Méthoxy 3,6-Dichlorobenzoïque	
Diuron	3-(3,4-Dichlorophényl) 1,1-Diméthyl-Urée	
M.C.P.A.	Acide Méthyl-2, chloro-4 phénoxyacétique	
M.C.P.B.	Acide 4-(2-Méthyl-4-Chlorophénoxy) Butyrique	

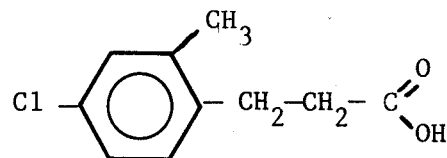
NOM USUEL

SYNONYMES

FORMULE

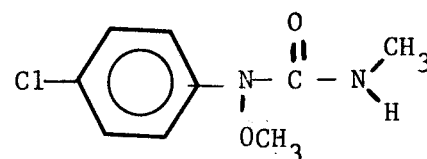
M.C.P.P.

Acide 3-(2-Méthyl-4 chlorophénoxy)
-Propionique



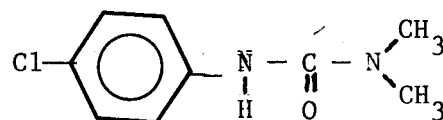
Monolinuron

1-(Para Chlorophényl)-1-Méthoxy-
3-Méthyl-3-Urée



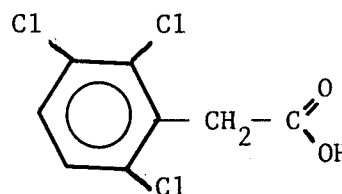
Monuron

3-(Para-Chlorophényl) 1,1-Diméthyl
Urée



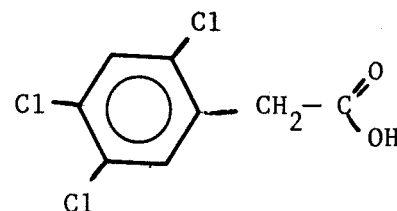
Phénac

Acide
2,3,6-Trichlorophénoxyacétique



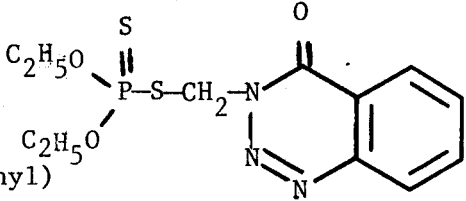
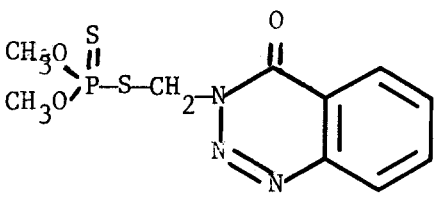
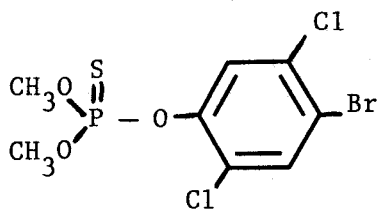
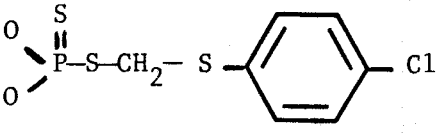
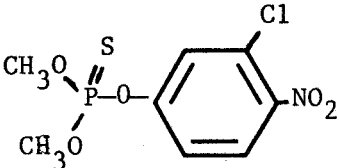
2,4,5 T

Acide 2,4,5-Trichlorophénoxy -
acétique



PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES

Insecticides

NOM USUEL	SYNONYMES	FORMULE
Azinphos-Ethyl	Diéthyl S-(4-Oxobenzotriazino-3-Méthyl) Phosphorothiolothionate Ethylguthion	
Azinphos-Méthyl	Diméthyl S-(4-Oxobenzotriazino-3-Méthyl) Phosphorothiolothionate Guthion	
Bromophos	4-Bromo-2,5-Dichlorophényldiméthyl Phosphorothionate Nexion Brofène	
Carbophénothion	S-(P-Chlorophénylthiométhyl) Diéthyl Phosphorothiolothionate Trithion	
Chlorthion	3-Chloro-4-Nitrophényldiméthylphosphorothionate	

NOM USUEL

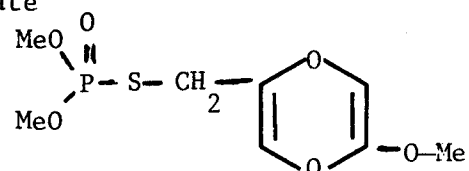
SYNONYMES

FORMULE

Endothion

Diméthyl S-(5-Méthoxy-4-Oxo-4 H-Pyran-2-yl-Méthyl)Phosphorothiolate

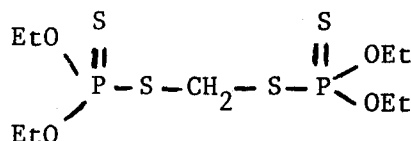
Exothion



Ethion

Tétraéthyl S,S'-Méthylène bis(Phosphorothiolothionate)

Nialate

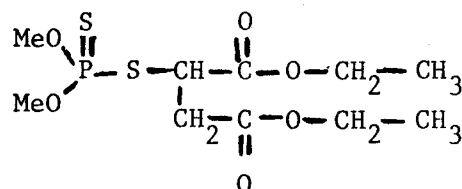


Malathion

S- 1,2-Di(Ethoxycarbonyl)Ethyl Diméthyl-Phosphorothiolothionate

Cythion

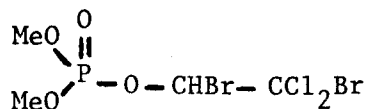
Karbofos



Naled

1,2-Dibromo 2,2-Dichloroéthyl diméthyl-Phosphate

Dibrom

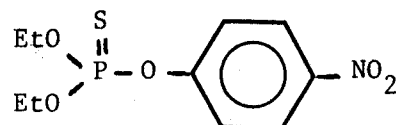


Parathion-Ethyl

0,0-Diéthyl p-Nitrophénylphosphorothionate

Folidol

Thiophos



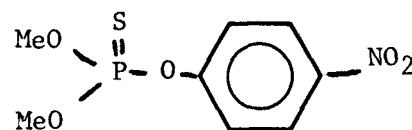
NOM USUEL

SYNONYMES

FORMULE

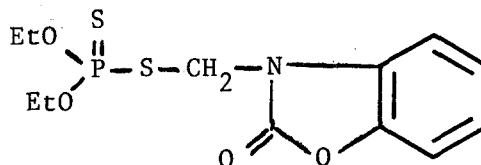
Parathion-
Méthyl

0,0-Diméthyl p-Nitrophénylphospho-
rothionate



Phosalone

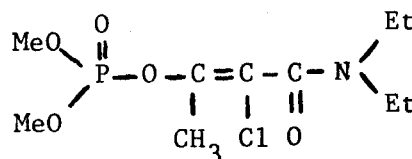
S-(6-Chlorobenzoxazolone-3-ylméthyl)
Diéthyl-Phosphorothio-
lone



Phosphamidon

1-Chloro-1-N,N-Diéthylcarbamoyl-1
1-Propen-2 yl Diméthylphosphate

Dimecron



PESTICIDES ORGANOPHOSPHORES

Herbicide

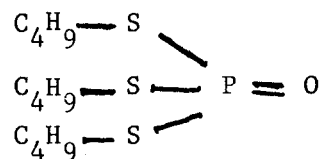
NOM USUEL

SYNONYMES

FORMULE

D E F

S,S,S-Tributylphosphorotri-
thiolate



Butifos

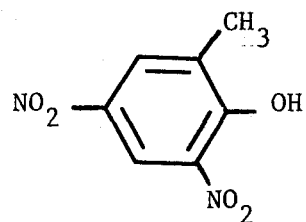
PESTICIDES ORGANONITRES

Herbicides

DNOC

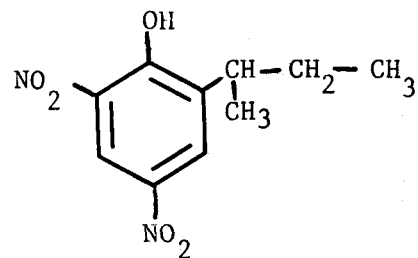
2-Méthyl 4,6-Dinitrophénol

4,6-Dinitro-Ortho-Crésol



DINOSEB

4,6-Dinitro-2-sec-Butylphénol

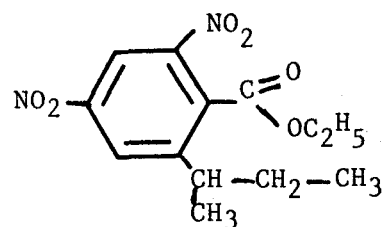


DINOSEBE

4,6-Dinitro-2-sec-Butylphényl

Carbonate d'Ethyl

4,6-Dinitro 2-Sec-Butylbenzoate
d'Ethyl



ANNEXE II

APPAREILLAGE

Pour entreprendre notre étude, nous avons utilisé deux appareils conçus et mis au point dans le laboratoire : le Ramanor HG.2 et la Microsonde M.O.L.E.

a) Le Ramanor HG.2 :

En collaboration avec la Société LIRINORD, le laboratoire a réalisé le prototype de ce spectromètre qui fut ultérieurement commercialisé par Instruments S.A.

La figure 43 reproduit le trajet optique du spectromètre qui est un double monochromateur équipé de réseaux holographiques concaves. Ces réseaux, de focale proche de 1 m et de rayon de courbure 920,5 mW, possèdent 2000 traits/mm. Les deux étages dispersifs sont couplés par l'intermédiaire d'un miroir concave M_c et quatre miroirs plans M_2 , M_3 , M_4 et M_5 . L'ouverture des fentes peut atteindre 15 mm.

Le signal lumineux est détecté par un photomultiplicateur "Hamamatsu, type n° R 943" pratiquement utilisable dans tout le domaine du visible (66). Le courant issu du photomultiplicateur est envoyé à un amplificateur à courant continu possédant des constantes de temps RC adaptées aux balayages lents pour ce spectromètre.

Caractéristiques des réseaux:

- dimension du support: 110 x 110 mm
- dimension tracé : 105 x 105 mm
- rayon de courbure : 920,5 mm
- nombre de traits/mm : 2000
- taux de lumière parasite $< 10^{-10}$
- focale : 1m
- $2\theta < 4^\circ$ pour minimiser l'astigmatisme

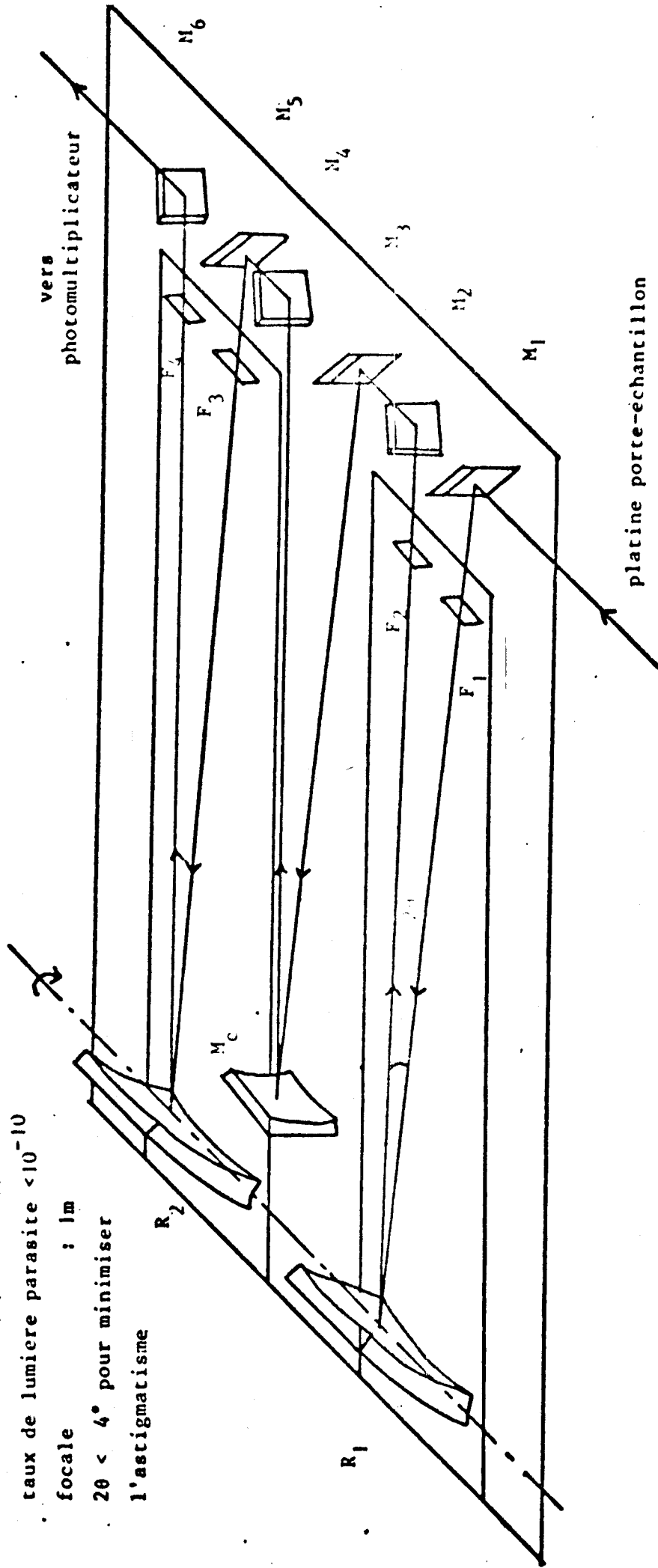


FIG.43 : Schéma optique du double monochromateur
du RAMANOR HG 2

La figure 44 montre le mécanisme qui permet d'effectuer le balayage spectral. Un moteur pas à pas entraîne une vis à pas fin sur laquelle se déplace un écrou. La glissière, solidaire de l'écrou, fait pivoter la barre cosécante et le bloc porte-réseaux assurant ainsi le balayage linéaire en nombre d'ondes $\bar{\nu}$. Les vitesses de balayage spectral varient entre 1 et 2000 cm^{-1} par minute.

L'adaptation d'un système de balayage spectral rapide permet d'explorer un intervalle spectral réglable entre 0 et 1500 cm^{-1} en un temps d'une seconde au minimum.

Le mécanisme de balayage rapide fournit un signal qui, après amplification, est visualisé comme spectre Raman sur un oscilloscope. Les spectres peuvent être tracés au moyen d'un enregistreur rapide immédiatement, ou transférés dans un système d'acquisition et de traitement de données en vue de les accumuler, les lisser, de faire leur différence... Nous avons utilisé pour cela l'Interzoom S.E.I.N. qui permet de faire des accumulations de spectres et quelques traitements simples tels que les lissages et les soustractions. Une table traçante X-Y est couplée en sortie à ce processeur.

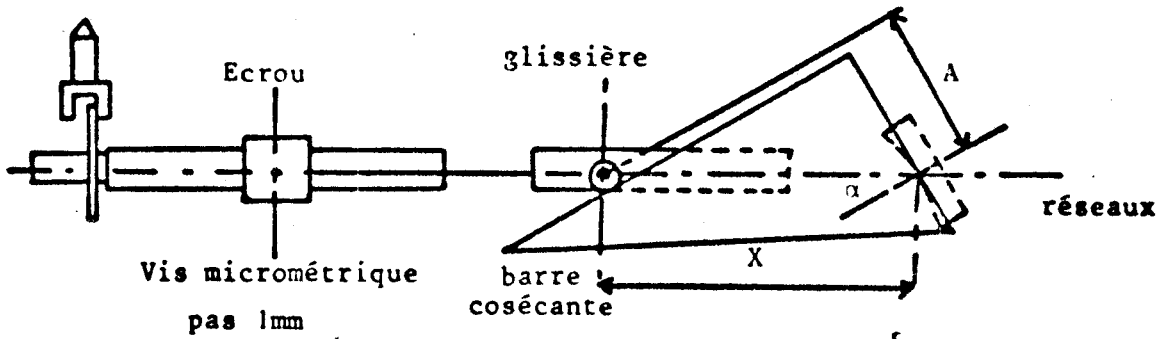
b) Microsonde M.O.L.E. :

C'est un spectromètre Raman réalisé par M. DELHAYE et P. DHAMELINCOURT (67) commercialisé par la Société I.S.A. JOBIN-YVON. Il permet d'effectuer une micro-analyse des échantillons dans un mélange hétérogène, à l'air libre ou sous atmosphère contrôlée. Ces échantillons, tant organiques que minéraux, ne subissent en général pas de destruction. On peut ainsi obtenir le spectre Raman d'un composé microscopique de quelques dizaines de microns carrés à quelques microns carrés de surface.

Sur la figure n°45 est présenté le schéma de principe de l'appareil. Le faisceau laser est focalisé sur la surface d'un échantillon par l'intermédiaire de l'objectif d'un microscope optique. La lumière diffusée est reprise par le même objectif. Elle peut permettre l'observation directe de l'image sur l'écran de visualisation du microscope ou être envoyée vers la fente d'entrée du filtre optique. Ce dernier, constitué par un double monochromateur à réseaux holographi-

FIG.44 Mécanisme de balayage conventionnel

moteur pas à pas (200 impulsions par tour avec réduction de 5)



$$2 \sin \alpha = kN\lambda$$

$$\sin \alpha = \frac{A}{X} = \frac{N\lambda}{2}$$

$$\Rightarrow \text{pour } k=1 \quad X = \frac{2A}{N} \bar{\nu}$$

$$\Rightarrow X \text{ mm} = \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) \times 10^{-2}$$

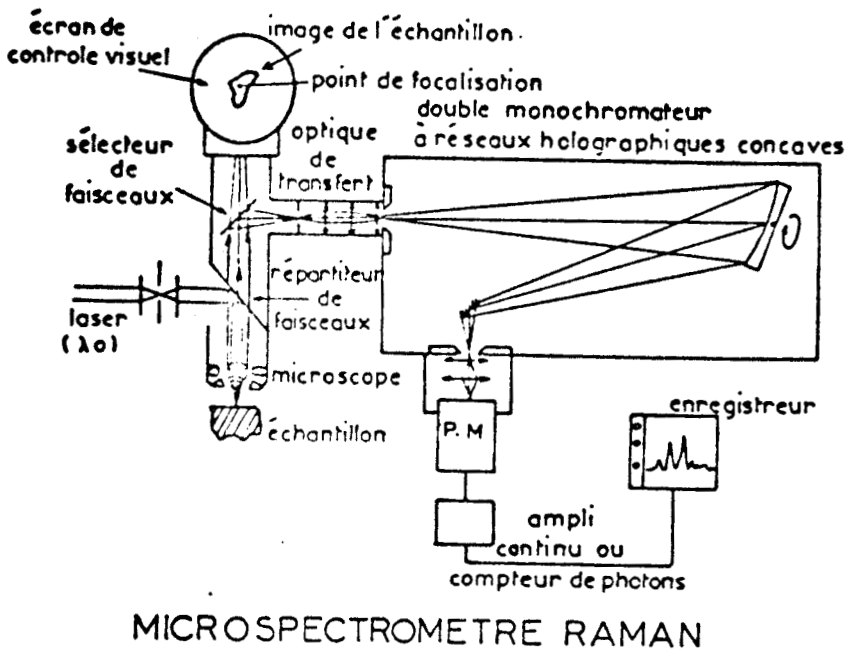
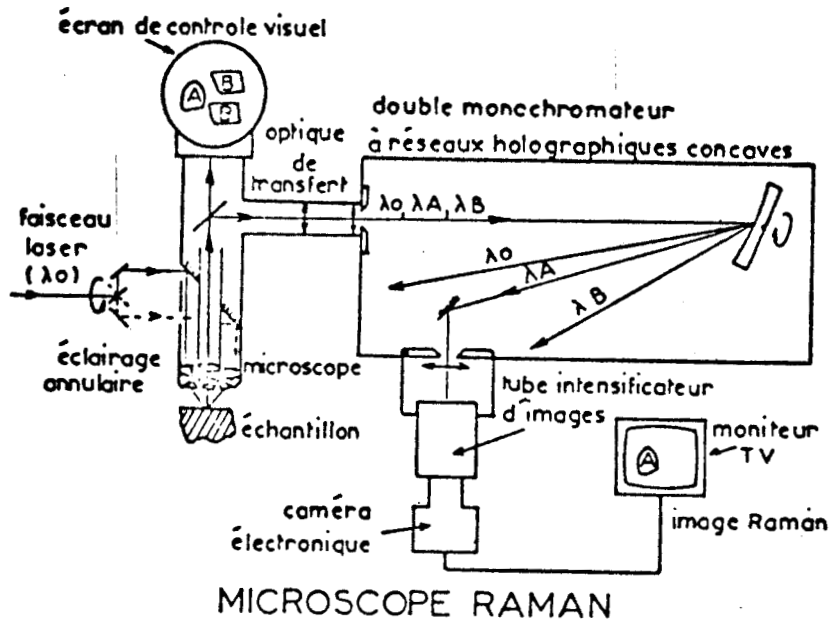


FIG. 45: Schémas optiques simplifiés rappelant le principe des principaux modes de fonctionnement

ques concaves, permet d'obtenir deux types d'informations suivant le mode d'utilisation choisi.

La Microsonde M.O.L.E. possède deux modes d'éclairement de l'échantillon :

- Mode d'éclairement ponctuel

Le faisceau laser est focalisé sur un point de l'échantillon à analyser. Le système de détection peut être un photomultiplicateur relié à un amplificateur de courant continu puis suivi d'un enregistreur. Le point d'impact du faisceau laser est de un micron carré environ. On observe le spectre Raman du composé présent en ce point de focalisation du faisceau laser.

En se fixant une longueur d'onde d'analyse fixe pour le filtre optique, on peut faire subir à l'échantillon un déplacement linéaire et obtenir ainsi la localisation précise du produit analysé sur l'échantillon.

- Mode d'éclairement global

Dans ce cas, un système de miroirs fait tourner le faisceau laser de telle sorte que son point d'impact sur la surface de l'échantillon soit un peu plus large (100 à 150 μ de diamètre). La lumière diffusée à une longueur d'onde fixée peut être envoyée vers un tube intensificateur d'images suivi d'une caméra et un moniteur de T.V. On obtient alors des images Raman. C'est la détection multicanale.

En balayant le domaine des longueurs d'ondes, la lumière diffusée peut être reçue par un photomultiplicateur suivi d'un amplificateur et d'un compteur de photons. On obtient alors des spectres Raman sur l'enregistreur. C'est la détection monocanale.

Les deux modes d'éclairage et les systèmes de détection sont indépendants les uns des autres et offrent donc divers modes d'utilisation de l'appareil.

BIBLIOGRAPHIE

- 1.- A.COLAS
La technique de l'eau, 290, 1971, 21- 36
- 2.- P.MICHEL
La pollution des eaux marines, p.105
Gauthier- Villars Paris, 1976
- 3.- J.M.PERES
La pollution des eaux marines, p.19
Gauthier- Villars Paris, 1976
- 4.- M.FONTAINE
La pollution des eaux marines, p.15
Gauthier- Villars Paris, 1976
- 5.- C.A.EDWARDS
Pesticids in aquatics environnements, Ed.Plenum Press,
Section I, 11-38, New York 1977
- 6.- R.MESTRES, M.G.LEONARD, M.C. CHEVALIER
Etude sur la mesure des résidus de pesticides dans les eaux naturelles
Délégation à l'Aménagement du Territoire et à l'Action Régionale
Ed.Faculté de Pharmacie, Montpellier 1968
- 7.- J.LHOSTE
Les insecticides de synthèse
Ed. Institut de Phytopharmacie, Faculté de Médecine et de Pharmacie
Marseille, 1962
- 8.- J.B. WEBER
Advances in chemistry, Série 111, 1972, 55- 121
Am.Chem.Soc., Washington D.C.

9.- R.MESTRES

Caractères généraux de pollution collective. Pollution par des pesticides
Congrès pollution et traitement des eaux
Montpellier 6-17 Avril 1970, 27- 50

10.- J.P.VERLOOVE, M.LARROQUE, J.BONNAT

Mémoire de thèse d'Ingénieur IBANA, Juin 1972
Université de Dijon

11.- P.KOPPE, F.DIETZ, J.TRAUD, CH.RÜBELT

Z.Anal.Chem.285, 1977, 1- 19

12.- M.EL DIB, OSANA A.ALY

J.of the A.O.A.C., Vol.55, n°6, 1972, 1272- 79

13.- P.D.GOULDEN, PETER BROOLESBANK, M.B.DAY

Analytical Chemistry, vol.45, n°4, Déc.1973, 2430- 33

14.- H.O.FRIESTAD, D.E.OTT, F.A.GUNTHER

Analytical chemistry, vol.41, n°13, Nov.1969, 1750- 54

15.- R.MESTRES, Mme C.CHAVE

Annales Fals.Expertise chimique, 1967, 29- 32

16.- R.C.GORE, R.W.HANNAH, S.C.PATTACINI, T.J.PORRO

J.of the A.O.A.C., vol.54, n°5, 1971, 1040- 82

17.- J.YUN, T.CHEN, R.W.DORITY

J. of the A.O.A.C. , vol.55, n°1, 1972, 15- 31

18.- C.J.PERCIVAL, P.GRIFFITHS

Analytical chemistry, vol.47, n°1, 1975, 154- 56

- 19.- R.N.Mc COY, E.C.FIEBIG
Analytical chemistry, vol.37,n°4, 1965, 593-95
- 20.- S.S.T.KING
J.Agr.Food Chem., vol.21, n°4, 1973, 526- 30
- 21.- D.C.ABBOTT, H.EGAN and J.THOMSON
J.Chromatog.,vol.16, 1964, 481- 87
- 22.- D.W.ARMSTRONG , R.Q. TERRILL
Analytical Chemistry, vol.51,n°13, 1979, 2160- 63
- 23.- M.SALAME
J.of chromatography, vol.16, 1964, 476- 80
- 24.- J.BARBEAU
Annales Fals.Expertise chimique, 1967, 367- 82
- 25.- J.P.BRAUD
Thethys, vol.4, n°1, 1972, 41- 50
- 26.- C.D.CHRISWELL, R.C.CHANG, J.S.FRITZ
Analytical chemistry,Vol.47, n°8, 1975, 1325- 29
- 27.- J.D.MILLAR, R.E.THOMAS, H.J.SCHATTENBERG
Analytical chemistry, vol.53,1981, 214-19
- 28.- R.MESTRES,F.BARTHES, Mme M.DUDIEUZERE- PRIU
Annal.Fals.Expertise chimique, 1967, 59- 67
- 29.- Mme F.ERB
Actualité chimique, Jan.1979, 20- 26

- 30.- E.B.BRADLEY, C.A.FREUZEL
Water Research, vol.4, 1979, 125- 28
- 31.- D.E.IRISH, H.CHEN
Applied spectroscopy, vol.25, n°1, 1971, 1- 7
- 32.- M.DELHAYE, Mme M.DEPORCQ- STRATMAINS
Chimie Analytique , vol.50, n°12, 1968, 625- 37
- 33.- Mme DEPORCQ- STRATMAINS, R.DEMOL
Revue du G.A.M.S., vol.5, n°3, 1969, 234- 38
- 34.- P.DHAMELINCOURT, F.WALLART, M.LECLERCQ, D.D.LANDON, H.T.NGUYEN
Analytical chemistry, vol.51, 1979, 414 A
- 35.- J.C.MERLIN
Thèse d'Etat, Université Lille I, 1979
- 36.- M.DELHAYE, J.C.MERLIN
Biochimie, vol.57, 1975, 401
- 37.- Mme C.BENY- BASSEZ
Thèse Docteur Ingénieur, Université Lille I, 1978
- 38.- J.TANG, A.C.ALBRECHT
Raman Spectroscopy, vol.2, 33- 68
H.A.SZYMANSKI, Plenum Press, NY 1970
- 39.- R.J.H.CLARK
Advances in IR and Raman spectroscopy, vol.1, 143- 72
R.J.H.CLARK, R.E.HESTEN, Heyden 1975
- 40.- P.V.THOAI
Thèse de 3ème cycle, Université Paris VI, 1976

- 41.- A.C.ALBRECHT, M.C.HUTLEY
J.Chem. Phys.,55,1971, 4433-43
- 42.- T.G.SPIRO, T.M.LOEHR
Advances in IR and Raman Spectroscopy, Vol.1, 98- 142
R.J.H.CLARK, R.E.HESTER, Heyden, 1975
- 43.- M.MINGARDI, W.STEBRAND
J.Chem.Phys.,Vol.62, n°3, 1975, 1074- 85
- 44.- J.BEHRINGER
Raman Spectroscopy, vol.1, 169- 223
H.A.SZYMANSKI, Plenum Press, NY, 1967
- 45.- J.TANG, A.C.ALBRECHT
Raman Spectroscopy, vol.2, 33-68
H.A.SZYMANSKI Ed. Plenum Press, NY 1967
- 46.- R.S.L.CHAO, E.L.LIPPINCOTT
Applied Spectroscopy, vol.30, n°3, 1976, 270- 81
- 47.- W.L.PETICOLAS, L.NAFIE, P.STEIN, B.FANCONI
J.Chem.Phys., 53, 1970, 1576
- 48.- T.C.STREKAS, T.G.SPIRO
J.Raman Spectroscopy, 1, 1975, 387
- 49.- M.L.NICHOLAS, D.L.POWELL, T.R.WILLIAMS, R.A.BROMUND
J.of A.O.A.C., vol.59, n°1, 1976, 197- 208
- 50.- R.S.VICKERS, P.W.CHEN
Spectroscopy Letters, vol.6, n°2, 1973, 131- 37

- 51.- R.J.THIBEAU, L.VAN HAVERBEKE, C.W.BROWN
Applied Spectroscopy, vol.32, n°1, 1978, 98- 100
- 52.- J.P.EBENGA
D.E.A. Spectrochimie et Méthodes d'Analyse, Université Lille I, 1979
- 53.- L.VAN HAVERBEKE, M.A.HERMAN
Analytical Chemistry, vol.51, n°7, 1979, 932- 36
- 54.- S.HIGUCHI, O.AIKO, S.TANAKA
Analytica chimica Acta, 116, 1980, 1- 6
- 55.- N.FURUYA, A.MATSUYUKI, S.HIGUCHI, S.TANAKA
Water Research, vol.13, 1979, 371- 74
- 56.- N.FURUYA, A.MATSUYUKI, S.HIGUCHI, S.TANAKA
Water Research, vol.14, 1980, 747- 52
- 57.- L.VAN HAVERBEKE, C.W.BROWN
American Laboratory, vol.10,n°13, 1978, 62- 68
- 58.- J.V.CZARNECKI, H.W.HIEMESCH
Actualité chimique, Avril 1980, 55- 56
- 59.- J.P.HUVENNE, G.VERGOTEN, J.CHARLIER, Y.MOSCHETTO, G.FLEURY
C.R.Acad.Sc.Paris, t.286 série C, 19 Juin 1978
- 60.- M.M.GOMEZ- TAYLOR, D.KWEHL, P.R.GRIFFITHS
Applied Spectroscopy, vol.30, n°9, 1975, 3697- 3707
- 61.- K.KUMAR , P.R.CAREY
J.Chemical Physics, vol.63, n°9, 1975, 3697-3707
- 62.- D.C.ABBOTT, J.THOMSON
Analyst, vol.89, 1964, 613- 18

- 63.- J.ASKEW, J.H. RUZICKA, B.B. WHEALS
Analyst, vol.94, 1969, 275- 83
- 64.- R.MESTRES, F.BARTHES
Ann.Fals.Exp.Chim., 1967, 53- 58
- 65.- R.MESTRES, Mme C.CHAVE, F.BARTHES
Ann.Fals.Exp.Chim., 1967, 47- 52
- 66.- J.M. BENY
Thèse 3ème Cycle, Université Lille I, 1978
- 67.- a) M.DELHAYE, P.DHAMELINCOURT
J.Raman Spectrosc., 3, 1975, 33- 43
b) P.DHAMELINCOURT, P.BISSON
Microsc.Acta, 79, 1977, 267- 76
c) P.BISSON
Thèse 3ème Cycle, Université Lille I, 1977
d) P.DHAMELINCOURT
Thèse d'Etat, Université Lille I, 1979
- 68.- D.M.BRADLEY, C.R.RICKARDS, N.S.T. THOMAS
Clinica Chimica Acta, 92, 1979, 293- 302

