

RÉSUMÉS DE SPECTR'ATOM 2025

S01

AVANCÉES ET PERSPECTIVES FUTURES DE LA SPECTROSCOPIE DE PLASMA INDUIT PAR LASER (LIBS) DANS LES APPLICATIONS ANALYTIQUES. **M. Sabsabi**, P. Bouchard, A. Harhira, J. El Haddad, F. Vanier, D. Gagné, E. Soares De Lima Filho. National Research Council Canada (NRC), Boucherville, QC J4B 6Y4, Canada. (mohamad.sabsabi@cnrc-nrc.gc.ca)

La technique LIBS est une forme de spectroscopie d'émission atomique d'un plasma induit par laser sur le matériau à analyser. En raison de ses caractéristiques uniques, la LIBS suscite actuellement un vif intérêt dans plusieurs secteurs industriels où il existe un besoin d'analyse élémentaire rapide, impossible à satisfaire par les méthodes analytiques conventionnelles. Au cours des cinq dernières années, plus de 5500 articles ont été publiés sur cette technologie. Le principe de fonctionnement du LIBS est relativement simple, bien que les processus physiques impliqués dans l'interaction laser-matière soient complexes et encore mal compris. Le LIBS reste une technologie en constante évolution, les chercheurs en optique et photonique cherchant de nouvelles façons d'exploiter ses atouts et de surmonter certains de ses défis. Des études approfondies ont été menées pour étudier l'influence des paramètres affectant le signal analytique afin d'améliorer les performances du LIBS. Dans cette présentation, nous présenterons la caractérisation du plasma induit par laser et son optimisation pour les aspects analytiques et la spectrochimie, ainsi que les développements passés et récents du LIBS. Nous présenterons une analyse critique des composants du LIBS et de leur utilisation pour les mesures en ligne dans divers domaines. Nous aborderons l'instrumentation du LIBS en termes de robustesse, de performances analytiques et de comparaison avec les techniques conventionnelles. Enfin, nous aborderons brièvement l'avenir du LIBS.

S02

QUANTIFICATION D'ÉLÉMENTS TRACES DANS DES POLYMERES DE SPECIALITE. **Soraya Ihaddaden**¹, Dominic Larivière¹, Pierre-Olivier Morin². ¹Département de chimie, Université Laval, Québec, Québec, Canada, G1V 0A6; ²Brilliant Matters, 237 Rue de Liverpool, Saint-Augustin-de-Desmaures, Québec, Canada, G3A 2C8. (soraya.ihaddaden.1@ulaval.ca)

Un polymère de spécialité est un matériau élaboré pour des usages précis, présentant des caractéristiques distinctives répondant à des besoins avancés. L'analyse des éléments traces dans ces polymères est un enjeu majeur en raison de la complexité de la matrice et des faibles concentrations d'éléments d'intérêt. La quantification précise de ces métaux est essentielle pour des applications industrielles et environnementales, toutefois, cela représente un défi analytique qui requiert des méthodes appropriées. Notre projet de recherche propose une approche qui combine une étape de broyage cryogénique pour la préparation des échantillons et une digestion acide, permettant d'améliorer l'homogénéité et l'efficacité de la libération des métaux. Deux techniques analytiques, ICP-AES et ICP-MS/MS, ont été comparées en termes de limites de détection et de quantification pour différents polymères. Afin d'améliorer la sensibilité et la reproductibilité des mesures, une optimisation de la quantité de polymère à traiter a été effectuée. Les résultats évaluent l'influence de la matrice sur les performances analytiques et orientent une stratégie adaptée aux polymères de spécialité. Cette étude a pour but de développer et valider, conformément à la norme ISO 17025, une méthode robuste et fiable pour la quantification des éléments traces dans une perspective de contrôle qualité.

S03

QUALIFICATION D'UN MATERIEL DE REFERENCE ENVIRONNEMENTAL SOLIDE POUR LA MESURE DE RADIONUCLEIDES A L'ETAT DE TRACES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE. Soumya Gupta¹, **Hélène Isnard**¹, Lucille Chambon², Valérie Lourenço². Université Paris-Saclay, CEA, ¹Service de Physico-Chimie (SPC) et ²LIST, Laboratoire National Henri Becquerel (LNE-LNHB), 91191 Gif sur Yvette, France.. (helene.isnard@cea.fr)

Les techniques de spectrométrie de masse occupent aujourd'hui une place majeure pour la détermination de la composition isotopique et de la teneur en radionucléides dans des échantillons environnementaux. De nombreuses méthodes ont émergées associant des techniques de purification chimique à des mesures par spectrométrie de masse, et notamment la spectrométrie de masse à source Plasma Inductif en tandem, pour la mesure notamment des actinides (U, Pu, Np, Am) dans des échantillons environnementaux [1]. Pour valider ces nouvelles méthodes des matériaux de références sont nécessaires et sont souvent manquants. L'un des objectifs du projet européen MetroPOEM est la fabrication et qualification d'un matériau solide silicaté synthétique dopé en U, Pu, Np et Am. La présentation sera axée tout d'abord sur la qualification des solutions de dopage par des techniques de spectrométrie de masse de haute précision (ICPMS MC, TIMS). Nous présenterons ensuite les tests d'homogénéités et de stabilité qui ont été réalisés sur le matériel silicaté par ICPMS avec et sans séparation. Nous discuterons des limites de détection et des incertitudes obtenues à la fois sur les rapports isotopiques et sur les teneurs.

[1] Diez-Fernandez S., Isnard H., Nonell A., Bresson C. Chartier F. JAAS, 35 (2020) 2793-2819.

S04

DETERMINATION DES ELEMENTS ECHANGEABLE DES SOLS PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE DE PLASMA INDUITE PAR LASER (LIBS). **Fanny Hernandez**¹, Maxime Magre¹, Marc Ramon¹, Matthieu Chazalon², Clotilde Aschero², Guillaume Desperrières², Matthieu Dubernet^{1,2}. ¹Laboratoires Dubernet et ²Terra Mea, 35, rue de la combe du meunier, 11100 Montredon des Corbières – France. (fanny.hernandez@dubernet.com)

Le sol est un écosystème essentiel fournissant la nourriture, la biomasse et participant à la régulation des cycles de l'eau, du carbone et des nutriments. Des mesures de sols précises sont cruciales pour faire face aux enjeux environnementaux actuels. De plus, la gestion des sols en système agricole est primordiale et dépend de la connaissance de ses propriétés chimiques, physiques et biologiques. Les principaux paramètres sont couramment déterminés par des méthodes d'analyse chimiques longues et fastidieuses qui nécessitent plusieurs techniques. La spectrométrie d'émission optique de plasma induite par laser (LIBS) est une technique alternative qui a déjà montré des résultats prometteurs pour l'analyse de plusieurs paramètres des sols tels que le pH, la granulométrie, la teneur en matière organique des sols, la teneur en éléments totaux... L'objectif de cette étude est de développer et valider une méthode d'analyse des éléments échangeables des sols par LIBS en utilisant une méthode de régression multivariée des moindres carrés partiels (PLS).

S05

ÉTUDE COMPARATIVE POUR LA MESURE DU RADIUM PAR ICP-MS DANS DIVERSES MATRICES AQUEUSES. **Dominic Lariviere**¹, Audrey Laberge-Carignan¹, Marine Roulier¹, Steeve Roberge², Guillaume Blanchet-Chouinard². ¹Département de chimie, Université Laval, Québec, QC G1V 0A6, Canada; ²Division de la chimie inorganique du milieu, Direction de l'expertise et de l'analyse en chimie, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs, QC G1P 3W8, Canada. (dominic.lariviere@chm.ulaval.ca)

Les isotopes radioactifs à longue durée de vie, tels que le ²²⁶Ra et le ²²⁸Ra, sont largement répandus dans l'environnement mais à de faibles concentrations (fg à pg/L). À de si faibles concentrations (ultra-traces), l'analyse de celui-ci par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) nécessite une préalable séparation et concentration du ²²⁶Ra. Plusieurs approches méthodologiques ont été développées à cet effet, fondées sur des procédures de séparation sur résine. Bien que les performances analytiques de ces méthodes aient été rapportées individuellement, leur comparaison directe et précise à partir uniquement des données de la littérature est rendue impossible par les différentes natures des échantillons et des instruments/paramètres analytiques utilisés. Par conséquent, nous avons sélectionné cinq méthodologies se basant sur diverses résines (AG50W-X8, Analig Ra-01, Sr-Spec) ainsi que sur différentes conditions de chargement d'échantillon, de rinçage et d'élution du ²²⁶Ra. Nous avons appliqué ces méthodologies à des échantillons d'eau certifiés ainsi qu'un lixiviat minier et avons déterminé le ²²⁶Ra dans les échantillons finaux par ICP-MS en utilisant les mêmes paramètres instrumentaux. Cette étude fournit une comparaison exhaustive qui permet de sélectionner les méthodologies appropriées en fonction des besoins spécifiques en termes de performances (rendement, limites de détection, etc.) et de coûts.

S06

DÉTECTION DE MULTINANOPARTICULES MÉTALLIQUES DANS LES FLUIDES BIOLOGIQUES PAR SP-ICP-MS, **Laurie Daigle** (UQTR), Ciprian Mihai Cirtiu (UQTR, INSPQ), Simon Ricard (UQTR, GRSF) et Normand Fleury (INSPQ). (laurie.daigle@inspq.qc.ca)

Les nanoparticules (NPs) métalliques sont couramment utilisées en raison de leurs propriétés exceptionnelles. Elles trouvent application dans divers domaines (automobile, science forensique, pharmaceutique, énergie...) et les plus rencontrées sont celles à base de métaux (Al, Ag, Au, Fe, Pt, Pb) ainsi que d'oxydes métalliques (TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CeO₂, CuO). Toutefois, leur impact potentiel sur la santé suscite des préoccupations. Des études ont démontré la présence de nanoparticules dans l'environnement ainsi que dans les aliments [1, 2]. Il est donc crucial de détecter leur présence dans les fluides biologiques et les tissus pour évaluer l'exposition humaine. Cette recherche vise le développement de méthodes de dépistage de nanoparticules métalliques en utilisant l'approche sp-ICP-MS, de manière qualitative ou semi-quantitative, autant pour les nanoparticules monoélémentaires que multiélémentaires. Il serait ainsi possible d'effectuer des analyses multinanoparticulaires de la signature chimique et de créer une empreinte spectrale à partir de ces éléments, ce qui pourrait permettre d'inférer leur source et potentiellement la région d'origine d'un sujet. Une telle approche démontre tout le potentiel de la sp-ICP-MS pour transformer des signaux discrets en véritables empreintes élémentaires exploitables.

[1] M-L. A, Avramescu, Casey, Levesque, Chen, Wiseman, Beauchemin, *STOTEN* 924 (2024).

[2] J.V, Vidmar, Hässmann, Loeschner, *J. Agric. Food Chem* 69 (2021) 9979–9990.

S07

QUELQUES AVANCEES RECENTES EN LA-ICP-MS POUR L'ETUDE D'ARCHEOMATERIAUX : APPLICATION A LA DATATION U/TH ET LA TRAÇABILITE DE L'OR. **Christophe Pécheyran**¹, Matthieu Boccas¹, Fanny Claverie¹, Gaelle Barbotin¹, Sandrine Baron¹, Asmodée Galy², Norbert Mercier², Louise de Palaminy³, Frank Poitrasson³. ¹Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour L'environnement et les Matériaux, UMR 5254, Université de Pau et des Pays de L'Adour – CNRS, 2 avenue Pierre Angot – 64000 Pau – France; ²Archéosciences Bordeaux, UMR 6034 CNRS - Université Bordeaux Montaigne, Maison de l'archéologie, Esplanade des Antilles, 33607 PESSAC Cedex, France; ³Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse, (GET) IRD-CNRS-UPS-CNES, France. (christophe.pecheyran@univ-pau.fr)

L'ablation laser-ICP-MS est désormais une technique de premier plan pour l'analyse des éléments traces et de leurs isotopes dans des échantillons solides. La raison de ce succès repose principalement sur les capacités de micro-échantillonnage direct des lasers utilisés (nano ou femtoseconde) et sur les capacités de détection remarquables des ICP-MS qui permettent de répondre à de nombreux besoins analytiques dans des domaines d'application très variés, allant des géosciences à l'archéométrie, en passant par le biomedical par exemple. Longtemps considérée comme une technique présentant un certain potentiel mais avec une justesse limitée, les progrès considérables réalisés dans la compréhension des processus d'ablation et de formation des particules, ainsi que l'avènement d'une nouvelle génération de cellules d'ablation à temps de rinçage ultra courts (quelques millisecondes), l'ont littéralement propulsé à la pointe de l'analyse. De ces progrès est également née l'imagerie atomique et isotopique qui apporte une nouvelle dimension analytique. Nous présenterons ces avancées à travers la datation d'archéomatériaux (coquilles, dents) par la méthode U/Th dans des contextes archéologiques allant de 50 à 150 ka. Une autre application, visant à comprendre les échanges commerciaux sur le bassin méditerranéen au 11ème siècle sera présentée à travers l'isotopie du cuivre dans des pièces d'or.

S08

UNE NOUVELLE ÉTAPE DANS L'AUTOMATISATION DE LA PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS CLINIQUES AVEC LA SOLUTION prepSTATION. Derrick Quarles¹ and **Aurelien Viscardi**², ¹ESI Omaha, NB, USA; ²ESI France. (Aurelien.Viscardi@icpms.com)

Nous observons une demande croissante du besoin d'automatiser la préparation des échantillons dans les laboratoires à fort débit, Néanmoins cette automatisation apporte également beaucoup de flexibilité pour les laboratoires à plus faible cadence, En effet cela réduit le temps de préparation, limite les erreurs et réduit le cout de l'analyse, un combo parfait qui offre au prepSTATION une place de choix dans tous les laboratoires. Nous étudions ici le cas de l'analyse des échantillons cliniques, avec notamment la spéciation de l'arsenic, et démontrons les capacités inédites des solutions développées par Elemental Scientific.

S09

DÉTERMINATION PRÉCISE DU SEXE DES MOMIES PAR L'ANALYSE MULTIÉLÉMENTAIRE DU TISSU OSSEUX À L'AIDE DE LA VAPORISATION ÉLECTROTHERMIQUE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION OPTIQUE À PLASMA À COUPLAGE INDUCTIF. **Margaret MacConnachie**¹, Jocelyn Williams², Diane Beauchemin³. ¹Mount Royal University, Department of Chemistry and Physics, 4825 Mount Royal Gate SW, Calgary, AB T3E 6K6, Canada; ²Trent University, Department of Anthropology, 1600 West Bank Drive, Peterborough, ON K9L 0G2, Canada; ³Queen's University, Department of Chemistry, 90 Bader Lane, Kingston, ON K7L 3N6, Canada. (mmacconnachie@mtroyal.ca)

La détermination du sexe des individus anciens est indispensable pour l'analyse archéologique, car ça permet une compréhension importante des structures sociales des sociétés anciennes. Généralement réalisée par l'examen des os de la région pelvienne, cette détermination précise peut s'avérer extrêmement difficile en l'absence d'un squelette suffisamment préservé. Ici, une méthode de détermination du sexe pour les momies, impliquant la mesure du magnésium, du strontium, du soufre et du zinc dans les cheveux, ainsi que des statistiques multivariées [1], a été utilisée pour la première fois avec du tissu osseux prélevé sur des momies qui viennent du Pérou au quinzième siècle. Les marqueurs élémentaires du sexe sont présents dans le tissu osseux, soulignant leur potentiel d'utilisation pour les archéologues et n'indiquant aucun effet diagenétique significatif dans les échantillons. Grâce aux informations élémentaires contenues dans le tissu osseux, des prédictions exactes du sexe ont été obtenues pour tous les échantillons avec une grande précision. De plus, la teneur en éléments du tissu osseux a été comparée à celle d'échantillons de cheveux provenant des mêmes individus momifiés. Ce travail pose les bases de méthodes non morphologiques de détermination du sexe en archéologie, comblant ainsi une lacune importante dans le domaine.

[1] M. MacConnachie, S. Lu, Y. Wang, J. Williams, D. Beauchemin, *RSC Adv.* (2022) 27064-27071.

S10

SPÉCIATION DU RUTHÉNIUM AU COURS DE L'ACIDIFICATION D'UNE SOLUTION BASIQUE EN VUE D'UNE ANALYSE PAR SPECTROMÉTRIE ATOMIQUE. **Mathis Leblanc**¹, Sarah Baghdadi¹, Alexandre Quemet¹, Jean Aupiais². ¹CEA, DES, ISEC, DMRC, Univ Montpellier, Marcoule, France; ²CEA, DAM, DIF, 91297 Arpajon, France. (mathis.leblanc@cea.fr)

Le ruthénium est un produit de fission hautement radioactif et volatil, d'intérêt pour les études sur le recyclage du combustible nucléaire. Cet élément connaît aussi certaines applications en médecine nucléaire. En raison de sa volatilité en milieu oxydant, des pièges à gaz alcalins sont utilisés pour capter ses vapeurs. Cependant, l'analyse de ces solutions par ICP-MS ou ICP-OES requiert une acidification. Cette étape conduit à la précipitation d'une grande partie du Ru en solution, menant à un dosage erroné. Cette étude a pour objectif d'identifier et quantifier les espèces formées lors de cette acidification, et de comprendre leurs mécanismes de formation. Le but final est de réaliser une quantification fiable du ruthénium en milieu basique et à faible concentration. Le suivi de la réaction a été réalisé à l'échelle de la milliseconde grâce à un spectromètre UV-Visible rapide, couplé à une sonde in situ. Des milliers de spectres ont été acquis, puis déconvolués à l'aide d'un algorithme de Résolution de Courbes Multivariées (MCR). Les résultats montrent deux étapes successives : la dismutation du ruthénate (RuO_4^{2-}) en perruthénate (RuO_4^-) et un précipité de Ru(V), suivie d'une dismutation du perruthénate en précipité de Ru(V) et en tétroxyde de ruthénium (RuO_4), composé hautement volatil.

S11

SURMONTER LES LIMITES DE LA SENSIBILITÉ ET DE LA SÉLECTIVITÉ DE LA TECHNIQUE LIBS : ANALYSE AVANCÉE DU PLATINE ET PALLADIUM À L'ÉTAT DE TRACES DANS LES MINÉRAIS PAR LIBS ASSISTÉE PAR LIF (LIBS-LIF). **I. Elhamdaoui**¹, S. Selmani¹, M. Sabsabi², M. Constantin³, P. Bouchard², F. Vidal¹. ¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Énergie Matériaux Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet Blvd., Varennes, QC J3X 1P7, Canada; ²National Research Council Canada, 75 de Mortagne Blvd., Boucherville, QC J4B 6Y4 Canada; ³Université Laval, Département de géologie et de génie géologique, 1065 Ave de la Médecine, Québec, QC G1V 0A6, Canada. (Ismail.elhamdaoui@inrs.ca)

La détermination rapide et précise des éléments du groupe du platine (EGP) dans les minerais est cruciale pour l'industrie minière. La spectroscopie d'émission induite par laser (LIBS) conventionnelle présente des limitations de sensibilité et des interférences spectrales, surtout pour le platine (Pt) et le palladium (Pd) en traces. Cette étude explore la LIBS assistée par fluorescence induite par laser (LIBS-LIF) pour surmonter ces obstacles. Des matériaux de référence de la mine de Lac des Îles, enrichis en Pt et Pd, ont servi à établir des courbes d'étalonnage. Pour le Pd, l'excitation à 276.31 nm avec détection de fluorescence à 351.69 nm atteint une limite de détection (LOD) de 16 ppb, bien inférieure à celle de LIBS (1 ppm). Pour le Pt, l'excitation à 235.71 nm et la fluorescence à 269.84 nm offrent une LOD de 0.15 ppm, environ 140 fois meilleure que la LIBS (21 ppm), tout en évitant les interférences spectrales de la matrice (Fe, Ni). La validation sur des fragments de carotte de forage montre que les concentrations de Pt mesurées par LIBS-LIF concordent avec l'analyse chimique traditionnelle. Pour le Pd, l'analyse sur poudre est fiable, mais l'analyse de surface sur solide indique des écarts en raison de l'hétérogénéité du Pd. La LIBS-LIF est prometteuse pour l'analyse rapide et sensible des EGP, mais l'homogénéité des échantillons est cruciale pour l'interprétation des résultats.

S12

DESIGN DE NANOPARTICULES HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES POUR LA DETECTION EN SINGLE PARTICLE ICP-MS. **Joachim Allouche**, Antonia Toska, Jean-Bernard Ledeuil, Javier Jiménez-Lamana, Stéphanie Reynaud et Christophe Pecheyran. Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM), UPPA/E2S/CNRS, Technopôle Hélioparc, 2 avenue du Président Angot, 64000 Pau, France. (joachim.allouche@univ-pau.fr)

Cette présentation porte sur le développement et l'élaboration de nanoparticules hybrides organiques-inorganiques utilisées pour des applications de détection de métaux et de nanoplastiques par la technique de Single Particle ICP-MS. Au travers de plusieurs exemples, il s'agira de montrer l'apport et l'importance des méthodes de chimie douce pour le design sur mesure et le contrôle des propriétés physico-chimiques (morphologie, fonctionnalisation de surface, nanostructuration...) de matériaux nanostructurés et de nanoparticules fonctionnelles utilisées en Single Particle ICP-MS et caractérisées par des techniques de spectroscopies électroniques. Les applications visées dans le cadre de ces travaux concernent le domaine de la santé, l'environnement et la catalyse.

S13 A

ANALYSE MULTI-ÉLÉMENTAIRE DE CHEVEUX TEINTS PAR VAPORISATION ÉLECTROTHERMIQUE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION OPTIQUE À PLASMA À COUPLAGE INDUCTIF POUR LA DÉTERMINATION DU SEXE. **Chloe Wheeler**, Eleanor Bird et Diane Beauchemin, Queen's University, Département de Chimie, 90 Bader Lane, Kingston, ON K7L 3N6, Canada. (18clw1@queensu.ca)

Cette recherche s'appuie sur une méthode précédemment modifiée [1] utilisant la spectroscopie d'émission optique avec plasma inductif couplé à la vaporisation électrothermique (ICPOES avec ETV) pour la détermination du sexe humain par analyse directe de cheveux. L'étude examine comment la teinture, en tant que facteur exogène, modifie la composition élémentaire dans les cheveux, évalue l'efficacité de la méthode dans ces conditions et étend l'application aux cheveux teints chimiquement. Pour compenser les effets de chargement de l'échantillon sur le plasma, une ligne d'émission de l'argon est utilisée pour une normalisation interne point par point, suivie d'une correction du fond, d'une intégration des aires de pic et d'une analyse de plusieurs variables par l'analyse en composantes principales (ACP) et l'analyse discriminante linéaire (ADL). Les éléments prédictifs ont été modifiés pour inclure le Cd, le Fe, le Ca et le Sr, permettant une détermination précise du sexe à partir d'échantillon de cheveux teints et non teints. En définitive, cette étude présente un modèle plus robuste, basé sur la chimie verte, utilisant un agent vecteur économique et accessible, élargissant ainsi l'applicabilité de la méthode dans les sciences judiciaires.

[1] Wheeler, C.; Beauchemin, D. *At. Spectrosc.* 2024, 45(5), 391-399.

S14

ÉVALUATION RAPIDE DE LA QUALITÉ NUTRITIONNELLE DU FOURRAGE D'ORGE PAR SPECTROSCOPIE LIBS ET MODÉLISATION CHIMIOMÉTRIQUE AVANCÉE. **Jinan Sabsabi**¹, Andressa Adame¹, Mohamad Sabsabi², François Vidal¹. ¹Institut National de la Recherche Scientifique, Energy, Materials and Telecommunications Centre, 1650 Lionel-Boulet Blvd, Varennes, QC, Canada; ²National Research Council of Canada, 75 Mortagne Blvd, Boucherville, QC, Canada. (Jinan.Sabsabi@inrs.ca)

Cette étude explore une méthode rapide et non destructive pour évaluer la qualité nutritionnelle du fourrage d'orge, en combinant la spectroscopie d'émission induite par laser (LIBS) avec des approches chimiométriques multivariées. L'objectif est de prédire simultanément la teneur en protéines et en éléments nutritifs clés (Ca, Mg, Fe, K, Na). Compte tenu des interférences significatives induites par l'azote atmosphérique dans le plasma LIBS, les raies l'azote ont été exclues de l'analyse au profit de raies d'éléments associés aux composés protéiques et aux éléments nutritionnels. Deux algorithmes de modélisation ont été évalués : la régression des moindres carrés partiels (PLS) et l'Extreme Learning Machine (ELM). Les modèles obtenus présentent des performances de prédiction satisfaisantes, démontrant la robustesse de cette approche pour l'analyse multi-élémentaire. Cette stratégie offre une alternative prometteuse pour le développement d'outils portables destinés à l'évaluation rapide de la qualité nutritionnelle des fourrages dans des conditions réelles.

S15

SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION INDUITE PAR LASER (LIBS) POUR LE PROFILAGE PRÉLIMINAIRE DES POLYMÈRES DANS LES ARMES À FEU IMPRIMÉES EN 3D. Kate Moghadam¹, Diane Beauchemin^{1*} et **Claude Dalpé**², ¹Queen's University, Department of Chemistry, Kingston, ON, Canada; ²Gendarmerie royale du Canada, Services nationaux de laboratoire judiciaire, Ottawa, ON, Canada. (Claude.Dalpe@rcmp-grc.gc.ca)

Les armes à feu imprimées en trois dimensions (AF3D) préoccupent les laboratoires judiciaires. En plus de l'absence de sérialisation et de marquage de fabrication utilisés pour le traçage des armes à feu, les AF3D peuvent ne pas avoir les marques d'outils ou les caractéristiques d'empreinte qui sont couramment utilisées dans les examens médico-légaux traditionnels des armes à feu et des munitions déchargées. La caractérisation chimique des traces de polymères à l'aide de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie Raman peut associer les traces de polymères aux matériaux bruts d'impression 3D et aux AF3D correspondants. Cependant, la caractérisation des filaments de polymère de couleur noire est difficile. Cette étude est une évaluation préliminaire de la pertinence de la spectroscopie d'émission induite par laser (LIBS) pour distinguer les différentes classes et marques de filaments de polymère noir disponibles sur le marché commercial. Le prétraitement spectral utilisant la normalisation à la variable normale standard est utilisé pour compenser les variations de mesure et améliorer l'intra-variabilité de l'échantillon, permettant la séparation spatiale ou le regroupement des échantillons dans un modèle d'analyse en composantes principales (ACP). Le score ACP et les graphiques de charge révèlent que les caractéristiques spectrales représentatives des additifs, des charges ou des espèces de la chaîne polymère de base peuvent décrire la plus grande variance parmi seize polymères noirs différents. La LIBS est donc une technique rapide et efficace pour l'analyse et la discrimination des polymères noirs et est complémentaire aux analyses spectroscopiques existantes des AF3D.

S16

L'EXTRACTION AU POINT DE TROUBLE : UNE STRATÉGIE PROMETTEUSE POUR L'ENRICHISSEMENT DES ÉCHANTILLONS EN SPECTROMÉTRIE DE MASSE INORGANIQUE. **Dominic Larivière** et collaborateurs, Laboratoire de radioécologie, Département de chimie, Université Laval, Québec, Canada. (Dominic.Lariviere@chm.ulaval.ca)

Le développement de méthodes analytiques rapides et performantes pour la séparation et la quantification d'ultra-traces d'éléments et de radionucléides est essentiel pour les domaines de la santé et de l'environnement. L'extraction au point de trouble (CPE), fondée sur la déshydratation thermique de surfactants non ioniques induisant l'agrégation micellaire, permet de concentrer les analytes préalablement complexés dans un faible volume. Bien que cette technique ait fait ses preuves pour divers contaminants organiques et certains métaux dans des matrices biologiques et environnementales, son utilisation en spectrométrie de masse inorganique reste limitée, en raison notamment de sa faible compatibilité avec les milieux acides et du manque de sélectivité des agents complexants courants. Cette présentation mettra en avant l'usage de nouveaux agents complexants et de stratégies innovantes visant à adapter la CPE aux environnements acides. Ces développements permettent non seulement d'élargir le champ d'application de la méthode à une plus grande variété d'échantillons, mais aussi d'améliorer significativement les limites de détection et de quantification. Plusieurs exemples illustrant le couplage réussi de la CPE avec la spectrométrie de masse inorganique pour la détection ciblée d'analytes seront présentés.

S17 A

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE D'ANALYSE DIRECTE POUR DÉDUIRE LE SEXE À PARTIR DES CHEVEUX D'ENFANTS AU MOYEN DE LA VAPORISATION ÉLECTROTHERMIQUE COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION OPTIQUE À PLASMA À COUPLAGE INDUCTIF. **Darrian Prendergast**, Yangyang Wang et Diane Beauchemin. Queen's University, Department of Chemistry, Kingston, ON, Canada. (18ddap@queensu.ca)

La détermination du sexe des restes d'enfants est limitée par le nombre de techniques disponibles, que peuvent être mal établies, controversées ou principalement appliquées aux adultes. Des études antérieures ont utilisé l'analyse multi-élémentaire de cheveux humains par vaporisation électrothermique (ETV) couplée à la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICPOES) pour déduire le sexe des adultes [1] et des restes momifiés [2]. Ce projet vise à étendre ces méthodes à l'analyse des cheveux d'enfants afin de faciliter leur identification dans les contextes archéologiques ou médico-légaux. Tous les échantillons ont été lavés avec de l'eau purifiée, séchés, et broyés en une poudre fine. La ligne d'émission d'Ar à 404,442 nm a été utilisée comme étalon interne pour compenser les effets de chargement de l'échantillon sur le plasma. Une soustraction du blanc, l'intégration des pics et une correction de masse précèdent les analyses statistiques multivariées utilisant le logiciel statistique Minitab. L'analyse des composantes principales (PCA) et l'analyse discriminante linéaire (LDA) ont été utilisées comme techniques de réduction des dimensions pour identifier les éléments qui agissent comme différenciateurs clés du sexe. En utilisant Na, S, Ca, Zn, Sr et Mo comme éléments prédictifs, tous les échantillons ont été correctement prédits comme étant de sexe masculin ou féminin, peu importe que l'individu soit un adulte ou un enfant. Ces résultats démontrent une première étape vers le développement d'une méthode de détermination du sexe qui peut être appliquée de façon fiable à l'analyse des restes d'enfants et d'adulte.

[1] L. Huang, D. Beauchemin, *J. Anal. At. Spectrom.* 29 (2014) 1228–1232.

[2] M. MacConnachie et al. *RSC Adv.* 12 (2022) 27064–27071.

S18

AMÉLIORATION DES PERFORMANCES ET DU RECYCLAGE DES BATTERIES LITHIUM-ION GRÂCE À UNE ANALYSE AVANCÉE DES MÉTAUX TRACES. **Jessica Giles**, CEM, en collaboration avec Agilent Technologies. (Jessica.Giles@cem.com)

Dans la quête de l'amélioration des performances des batteries lithium-ion et de l'avancement des méthodes de recyclage, l'analyse précise des métaux traces joue un rôle crucial. Cette présentation se concentre sur la manière dont l'analyse avancée des métaux traces – grâce à des techniques innovantes comme la digestion micro-ondes – peut affiner à la fois les processus de fabrication et de recyclage des batteries lithium-ion. L'intégration de ces avancées permet non seulement une compréhension plus approfondie de la composition métallique des matériaux de batterie, mais optimise également le processus de recyclage en améliorant les taux de récupération des métaux. Ceci, à son tour, conduit à une production et un recyclage des batteries plus durables et rentables.

S19

PERFORMANCES DE LA TECHNOLOGIE LIBS POUR L'ANALYSE DU PALLADIUM DANS LES ROCHES MINERALISÉES, LA CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE DU CRATÈRE ET L'INFLUENCE DE L'HUMIDITÉ. **Samira Selmani**¹, Ismail Elhamdaoui¹, Paul Bouchard², Mohamad Sabsabi², Marc Constantin³, Francois Vidal¹. ¹Institut national de la recherche scientifique, Centre Énergie Matériaux Télécommunications, 1650 Lionel-Boulet Blvd., Varennes, QC J3X 1P7, Canada ; ²National Research Council Canada, 75 de Mortagne Blvd., Boucherville, QC J4B 6Y4 Canada ; ³Université Laval, Département de géologie et de génie géologique, 1065 Ave de la Médecine, Québec, QC G1V 0A6, Canada. (samira.selmani@inrs.ca)

L'industrie minière et les géologues s'intéressent à la caractérisation et à la mesure rapides de la concentration des éléments du groupe du platine dans les roches minéralisées des sites miniers. Ce travail démontre, pour la première fois, la capacité analytique de la technologie LIBS à évaluer la teneur en palladium dans différents types de minerais. Nous avons utilisé trois matériaux de référence certifiés, sous forme de poudres comprimées, avec une concentration quasi homogène de palladium. La concentration en palladium de la carotte de la mine LDI a été déterminée par LIBS en utilisant la raie de Pd à 348,115 nm, puis la concentration moyenne a été comparée à celle obtenue dans le laboratoire de la mine. En outre, à l'aide de la tomographie par cohérence optique (OCT) et de la microscopie électronique à balayage (SEM), nous avons étudié la morphologie des cratères dans les trois phases principales d'un échantillon de minerai de palladium provenant de la mine du Lac des Îles, à savoir le feldspath plagioclase, l'amphibole et les sulfures. L'étude a également souligné l'importance de contrôler l'humidité de l'échantillon, car elle influence le signal LIBS, ce qui est crucial pour garantir la précision des analyses.

S20

DISSOUDRE VOS PROBLÈMES : PRÉPARATION EFFICACE D'ÉCHANTILLONS PAR FUSION AU BORATE ET AU PEROXYDE **Jean-Christophe Tremblay-Cantin**. Environmental Express Katanax, 100-2500 Rue Jean-Perrin, Québec, QC G2C 1X1, Canada. (christophe.tremblay@antylia.com)

Katanax, une marque d'Environmental Express, développe depuis plus de 20 ans des instruments de fusion électrique destinés à la préparation d'échantillons solides. Nos solutions sont utilisées dans des laboratoires à travers le monde pour des analyses ICP et XRF. La fusion au borate et au peroxyde constitue une méthode fiable pour dissoudre des matrices complexes sans recourir à des acides concentrés ou dangereux, tels que l'acide fluorhydrique ou perchlorique. Elle permet une dissolution rapide et reproductible, tout en réduisant les risques chimiques. Conçues pour répondre aux défis posés par des matrices complexes, ces approches sont idéales pour les échantillons géologiques, métallurgiques, industriels et environnementaux. Le succès d'une fusion dépend du choix judicieux de la méthode, du fondant et des paramètres. Une technique bien adaptée au type de matrice permet de simplifier la préparation tout en assurant constance et qualité analytique. Venez en apprendre plus sur les principes de base de la fusion, les différentes approches utilisées selon les matrices, et leur mise en œuvre pour l'analyse par ICP-OES et ICP-MS.

S21 A

SPECIATION DES PHOSPHOLIPIDES DANS LES HUILES DE PYROLYSE BIO PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A INTERACTION HYDROPHILE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE A PLASMA INDUCTIF **Rémi Moulian**¹, Wladimir Ruiz¹, Anne Sophie Marsault¹, Charlotte Mase¹, Caroline Barrere Mangote¹, Christelle Klein¹, ¹TotalEnergies OneTech, TotalEnergies Research & Technology Gonfreville, BP 27, 76700 Harfleur, France (remi.moulian@totalenergies.com)

Les matières premières à base de lipides, notamment les graisses animales, les huiles végétales et les huiles de cuisson usagées jouent un rôle crucial en tant que ressources alternatives pour la production de biocarburants. L'utilisation des déchets lipidiques a gagné en importance en tant que stratégie efficace de gestion des déchets. Les principaux composants des lipides sont les triglycérides (TAG), qui peuvent être convertis en biocarburants. Toutefois, les processus de conversion nécessitent l'utilisation d'un catalyseur qui, selon les rapports, est considérablement inhibé par la présence d'oligo-éléments tels que le phosphore. Le phosphore à l'état de traces est principalement associé à des espèces de phospholipides. La spéciation des phospholipides est une étape clé dans la valorisation des échantillons à base de lipides. Ce poster vise à mettre en évidence les avantages des techniques de spéciation, telles que la chromatographie liquide à interaction hydrophile (HILIC) couplée à la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS) pour l'analyse des phospholipides dans les échantillons biologiques tels que les huiles végétales et les graisses animales.

[1] W.Ruiz, S.Fontagne-Dicharry, S.Verdier, D.Dayton, J.Guillemant, R.Moulian, P.Giusti, C.Barrere-Mangote, B.Bouyssiere. Anal.Chem Vol 96/38 (2024) 15142–15150.

S22

ANALYSE COMPARATIVE DE LA LIBS, DE LA MIRS ET DE L'IMAGERIE HYPERSPECTRALE (VNIR, SWIR) POUR LA QUALIFICATION ET LA QUANTIFICATION DU CONTENU EN CaCO_3 ET CaO : INTÉGRATION DES APPROCHES CHIMIOMÉTRIQUES ET D'APPRENTISSAGE AUTOMATIQUE. **Assaad Kanaan**¹, François Vidal¹, Josette El Haddad², Paul Bouchard², Christian Padioleau². ¹Institut National de la Recherche Scientifique, Energy, Materials and Telecommunications Centre, 1650 Lionel-Boulet Blvd, Varennes, QC, Canada; ²National Research Council of Canada, 75 Mortagne Blvd, Boucherville, QC, Canada. (assaad.kanaan@inrs.ca)

Les performances analytiques de quatre techniques avancées - la spectroscopie d'émission induite par laser (LIBS), la spectroscopie dans l'infrarouge moyen (MIRS) et l'imagerie hyperspectrale dans l'infrarouge à ondes courtes (HSI SWIR) et dans le visible-proche infrarouge (HSI VNIR) ont été comparées pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons pelletisés contenant des concentrations précises de CaCO_3 et de CaO . Ces composés riches en calcium jouent un rôle important dans la séquestration du carbone, car ils capturent le dioxyde de carbone atmosphérique et le convertissent en formes solides stables. Ils contribuent ainsi à l'atténuation du changement climatique. Pour évaluer la capacité de chaque technique à caractériser avec précision la composition chimique d'échantillons complexes, des outils chimiométriques tels que l'analyse en composantes principales (PCA) et la régression par moindres carrés partiels (PLS) ont été utilisés. Les résultats comparatifs mettent en évidence les forces et les limites de chaque méthode, offrant ainsi des perspectives stratégiques pour leur application dans le suivi environnemental, la caractérisation des matériaux et le développement de technologies de captage du CO_2 .

S23

DATATION U/Th DE COQUILLES D'ESCARGOTS PROVENANT DU SITE PALEOLITHIQUE DE TINSHEMET (ISRAEL) : ANALYSES PAR ABLATION LASER HR-ICPMS. **Norbert Mercier**¹, Asmodée Galy^{1,2}, Christophe Pécheyran², Fanny Claverie², Gaëlle Barbotin², Chantal Tribolo¹, Marion Prevost³, Yossi Zaidner³. ¹Archéosciences Bordeaux, UMR 6034 CNRS-Université Bordeaux Montaigne, Pessac Cedex, France; ²Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau Cedex, France. ³Institute of Archaeology, Hebrew University, Jerusalem, Israël. (norbert.mercier@u-bordeaux-montaigne.fr)

Le site paléolithique de Tinshevet (Israël) a focalisé ces dernières années l'attention des paléoanthropologues et des préhistoriens car y ont été mis au jour les restes de 5 individus appartenant au groupe Homo, associés à une riche industrie lithique moustérienne, à de nombreux vestiges de faune et à un grand nombre de fragments d'ocre rouge. Le positionnement chronologique de ces vestiges a, dans un premier temps, été précisé par la mise en œuvre de méthodes de datation paléodosimétriques (Thermoluminescence sur silex chauffés et Luminescence Stimulée Optiquement sur sédiments). Pour compléter et affiner ces données, des coquilles d'escargots trouvées dans les couches moustériennes ont été analysées à l'IPREM par ablation laser couplée à un HR-ICPMS dans le but de cartographier certains radioéléments de la série de l'uranium (238U, 234U, 230Th), mais aussi 232Th qui, souvent, est associé à des éléments exogènes à la coquille, sources de pollution. L'analyse de ces cartographies a permis d'identifier les zones les mieux préservées (dépourvues de pollution et non affectées par une évolution du rapport 234U/238U au cours de l'enfouissement), et d'obtenir in fine des datations U/Th qui complètent celles obtenues par les méthodes paléodosimétriques.

S24

PROGRÈS VERS LA MESURE SENSIBLE ET ROBUSTE DES NANOPARTICULES ET DES MICROPLASTIQUES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A PLASMA A COUPLAGE INDUCTIF. Zichao Zhou et **Diane Beauchemin**, Queen's University, Department of Chemistry, 90 Bader Lane, Kingston, ON K7L 3N6, Canada. (diane.beauchemin@queensu.ca)

Le système conventionnel de nébulisation utilisé pour la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif en mode particule unique (spICPMS) ne livre que 3-10% de la solution d'échantillon au plasma. L'efficacité d'introduction et le débit d'échantillon doivent être mesurés et pris en compte si l'étalonnage est effectué avec des solutions étalons. Ces mesures sont d'importantes sources d'erreur, car elles peuvent être affectées par la matrice de l'échantillon. Pour éliminer ces mesures, un système de nébulisation offrant une efficacité de transport de 100 % peut être utilisé en combinaison avec une analyse par injection en flux continu ou une analyse en flux monosegmenté, qui permet l'injection reproductible d'un volume connu de solution. Au cours de cette présentation, le résultat de l'optimisation d'un système d'introduction d'échantillons chauffés par infrarouge à consommation totale pour la mesure de nanoparticules par spICPMS sera présenté. Les résultats préliminaires indiquent que la sensibilité pour Au et Pt augmente par environ quatre fois. Les résultats de l'optimisation séparée de ce système pour l'analyse des microplastiques par spICPMS seront aussi discutés. Les signaux de Ba et S ont été surveillés lors de l'introduction de microplastiques marqués au Ba. Comme le signal de particules de microplastiques dure environ 0,3 ms, la mesure simultanée de deux éléments dans chaque particule a été tentée.

S25

MAXIMISER L'EFFICACITÉ DES ANALYSES PAR ICP-OES OU ICP-MS AVEC LE TOUT NOUVEAU SYSTÈME DE DILUTION AVANCÉ D'AGILENT ADS2. **Anne-Catherine Breton** Agilent Technologies, 6705 Millcreek Drive Unit 5, Mississauga, ON L5N 8B3, Canada. (anne-catherine.breton@agilent.com)

L'efficacité d'une analyse par ICP-OES ou ICP-MS dépend fortement des tâches manuelles méticuleuses exécutées par l'analyste. Parmi ces tâches critiques figurent la préparation des étalons de calibration et la dilution de l'échantillon avant l'analyse. Ces processus peuvent demander beaucoup de travail et de temps, et comportent le risque d'introduire des contaminants et des erreurs, ce qui peut compromettre la qualité des résultats. De plus, les échantillons dont la concentration s'avère supérieure à la normale au cours de l'analyse doivent être dilués davantage, ce qui peut perturber le flux de travail quotidien de l'analyste. Pour aider les laboratoires à réduire les délais d'exécution des échantillons et à minimiser le coût par analyse, Agilent présente le système de dilution avancé ADS2. Il s'agit d'un système de dilution en ligne, spécialement conçu pour les instruments ICP-OES et ICP-MS d'Agilent. L'ADS2 peut préparer automatiquement des étalons d'étalonnage multipoints à partir d'un seul étalon de base, diluer les échantillons avant l'analyse d'un facteur prescrit, et diluer et remesurer l'échantillon immédiatement lorsqu'un dépassement de la concentration de l'échantillon est détecté. L'auto-dilution en ligne et la préparation automatique des étalons d'étalonnage réduisent non seulement le travail manuel, mais évitent également le risque d'erreur humaine et de contamination lors de la préparation des échantillons. L'ADS2 apporte une aide précieuse aux opérateurs moins expérimentés dans la réalisation d'analyses de routine, rationalise le flux de travail de l'ICP-OES et de l'ICP-MS et garantit des résultats d'analyse précis.

S26 A

MÉTHODE DE PRÉCONCENTRATION DES MÉTAUX NOBLES ANALYSÉS PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE À PLASMA À COUPLAGE INDUCTIF AVEC INJECTION EN FLUX CONTINU. **Madison Langley**, Sarah Meston, Diane Beauchemin. Queen's University, Department of Chemistry, 90 Bader Lane, Kingston ON K7L 3N6, Canada. (19mell@queensu.ca)

Les métaux nobles sont des métaux ayant une grande importance économique utilisés dans plusieurs applications industrielles. Toutefois, des limites analytiques existent pour la détermination des métaux nobles dans les échantillons environnementaux, à cause de leurs faibles concentrations dans des matrices complexes. Cette étude fait suite à une méthode de préconcentration utilisant l'alumine (oxyde d'aluminium) comme adsorbent. Dans la méthode précédente, bien que l'utilisation d'un éluant à base de thiourée permettait une préconcentration complète de Au, Ag, Pt, et Pd accumulés sur l'alumine, elle ne fut pas employée pour éviter une dérive significative du signal [1]. Ici, l'injection en flux continu a été utilisée pour éviter la dérive, permettant ainsi l'utilisation de la thiourée afin de réaliser une élution complète. Les échantillons ont été élués avec un mélange de thiourée et d'eau régale, puis analysés par la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif. L'effet de divers paramètres a été étudié afin de trouver les conditions permettant une préconcentration de 25 fois pour tous les métaux nobles dans une seule élution à partir d'un échantillon.

[1] A. Asfaw, W.R. MacFarlane, D. Beauchemin, Anal. Chim. Acta 1136 (2020) 151-156.

CLASSIFICATION MINÉRALOGIQUE SANS COURBE D'ÉTALONNAGE DES SPECTRES OBTENUS AVEC UN APPAREIL LIBS PORTATIF. **Jonathan Côté**¹, Marc Constantin², Jocelyn Bouchard¹, Silum Ghebreyesus², Mariam Coulibaly², Marc Constantin². Université Laval, Centre E4m, ¹Département de génie chimique et ²Département de géologie et de génie géologique, 1065, avenue de la Médecine, Québec, QC G1V 0A6, Canada. (jonathan.cote.24@ulaval.ca)

La réduction des coûts d'exploration minière représente un enjeu majeur pour l'industrie qui cherche à répondre à la demande des métaux stratégiques dont le lithium [1]. Cela suscite le besoin de méthodes d'identification rapides et fiables des minéraux directement sur le terrain afin d'améliorer les décisions d'exploration [2]. Dans ce contexte, la spectroscopie laser induite par plasma (SLP ou LIBS en anglais) permet une identification rapide des éléments légers sans préparation préalable des échantillons [3], ce qui est un atout en contexte d'exploration. Toutefois, identifier le minéral hôte des métaux stratégiques pour évaluer le potentiel d'exploitation future reste un enjeu. Une approche d'identification des minéraux basée sur l'évaluation des rapports d'intensité élémentaires donnés par la SLP est proposée. Une analyse par composantes principales est effectuée sur les rapports d'intensité de la SLP pour identifier ceux qui permettent une classification des minéraux.

[1] L.B. Andrade, M. Frenzel, B. Bookhagen, C. Kresse, M. Schmidt, N. Nassar, E. Alonso, E. Shojaeddini, D. Sandmann, *Resources Policy* 99 (2024) 1-2.

[2] C. Lawley, A. Somers, B. Kjarsgaard, *Journal of Geochemical Exploration* 222 (2021) 1-4.

[3] R.S. Harmon, C.J.M. Lawley, J. Watts, C.L. Harraden, A.M. Somers, R.R. Hark, *Minerals* 718 (2019) 35-36.