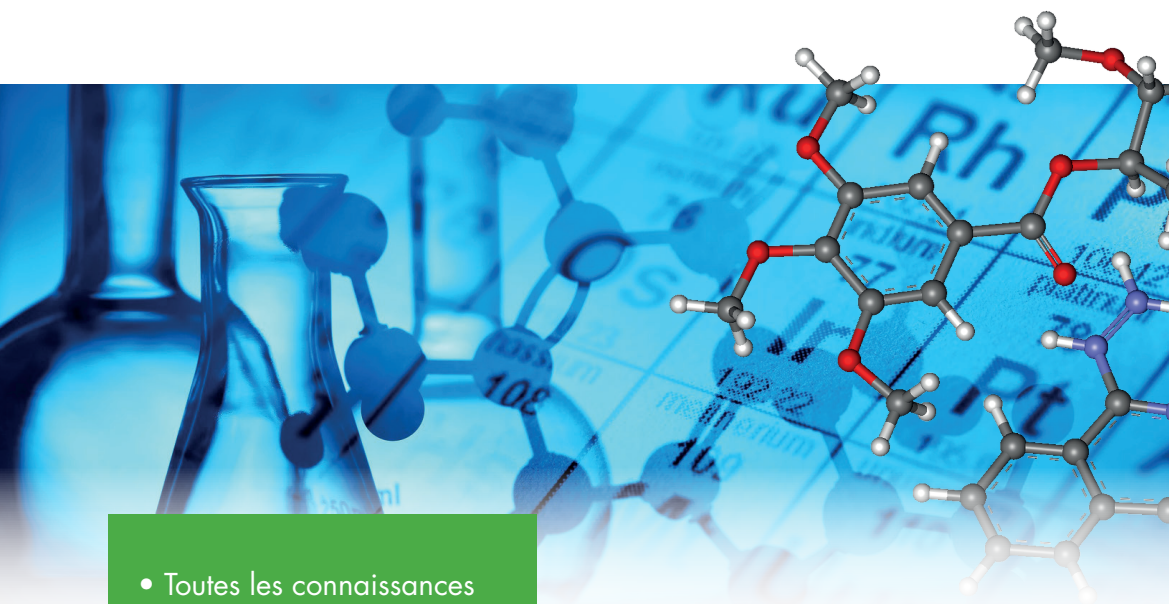


# Chimie analytique

► méthodes de séparation ► méthodes spectrales ► méthodes thermiques

Gwenola Burgot, Jean-Louis Burgot



- Toutes les connaissances sur les méthodes
- Des applications variées
- De nombreux schémas

## Chez le même éditeur

*Chimie analytique, analyse chimique et chimiométrie. Concepts, démarche et méthodes*  
C. Ducauze, 2014

*Le technicien d'analyses biomédicales (coll. Guide théorique et pratique)*  
J. Béraud (coord.), 2<sup>e</sup> édition, 2014

*Réactions et équilibres chimiques. 1. Des liaisons aux transformations chimiques, aspects thermodynamiques et cinétiques*

R. Barlet, B. Baharmast, J. Bouteillon, P. Fabry, J.-C. Poignet, 2014

*Réactions et équilibres chimiques. 2. Les équilibres chimiques en chimie minérale et organique*

R. Barlet, B. Baharmast, J. Bouteillon, P. Fabry, J.-C. Poignet, 2014

*Méthodes électrochimiques d'analyse*

J.-L. Burgot, 2012

*Principes fondamentaux du génie des procédés et de la technologie chimique : aspects théoriques et pratiques*

H. Fauduet, 2012

*Chimie analytique et équilibres ioniques*

J.-L. Burgot, 2<sup>e</sup> édition, 2011

*Chimie analytique en solution – Principes et applications*

J.-L. Brisset, A. Addou, M. Draoui, D. Moussa, F. Abdelmalek, 2<sup>e</sup> édition, 2011

*Mécanique des fluides et des solides appliquée à la chimie*

H. Fauduet, 2011

*Dictionnaire de la chimie et de ses applications*

C. Duval, R. Duval, J.-C. Richer, 2010

*La spectrométrie de masse en couplage avec la chromatographie en phase gazeuse*  
S. Bouchonnet, 2009

*La cytométrie en flux*

X. Ronot, D. Grunwald, J.-F. Mayol, J. Boutonnat (coord.), 2006

*Exercices de chimie organique*

O. Lafont, J. Mayrargue, M. Vayssière, C. Martin, S. Ménager, 2<sup>e</sup> édition, 2006

*Génie de la réaction chimique – Traité de génie des procédés*

D. Schweich (coord.), 2001

## Pour plus d'informations sur nos publications :



[newsletters.lavoisier.fr/9782743020392](https://newsletters.lavoisier.fr/9782743020392)

*Direction éditoriale* : Fabienne Roulleaux

*Édition* : Élodie Lecoquerre

*Fabrication* : Estelle Perez

*Couverture* : Isabelle Godenèche

*Composition* : STDI

# Avant-propos

La chimie analytique peut être définie comme l'étude des méthodes physiques et chimiques de l'analyse chimique. D'ailleurs, l'*Encyclopaedia universalis* définit la chimie analytique comme suit :

*« La chimie analytique est la branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse. Elle s'intéresse également à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les processus et les techniques d'analyse afin de pouvoir sans cesse les améliorer ».*

La définition précédente est rappelée dans un rapport de l'Académie des Sciences (juillet 2000) sur la chimie analytique. Il souligne le rôle incontournable de cette discipline pour maîtriser la qualité dans des domaines aussi divers que ceux de la santé, l'agroalimentaire et l'environnement. Le siècle, qui ne fait que débiter, sera peut-être celui de la biologie mais, posons-nous la question : celle-ci connaîtrait-elle un essor aussi important sans les apports de la chimie analytique ?

Ce livre<sup>1</sup> rassemble de manière condensée les informations essentielles concernant de nombreuses méthodes de la chimie analytique. Il correspond à une partie du cours que nous dispensons à la faculté de pharmacie de l'université de Rennes 1. Il est illustré par la présentation de nombreux exemples qui permettent d'apprécier les développements théoriques. Conçu pour les étudiants en pharmacie, il s'adresse également à ceux des filières scientifiques, de l'agroalimentaire et de l'environnement mais aussi aux responsables de laboratoires d'analyses pharmaceutiques et biologiques.

---

1. Ce livre s'inscrit dans la continuité de la 3<sup>e</sup> édition de l'ouvrage *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications* paru en 2011.

L'ensemble se compose de trois parties. La première est consacrée aux **méthodes de séparation**, la deuxième aux **méthodes spectrales** et la troisième à celles de l'**analyse thermique**.

La plupart du temps, l'analyse chimique s'effectue en deux temps. Chronologiquement, ce sont :

- la séparation des constituants d'un mélange, appelée résolution d'un mélange ;
- la détermination de la quantité ou de la concentration de l'un ou plusieurs de ceux-ci.

Malgré l'avènement de puissantes méthodes instrumentales d'analyse quantitative sinon spécifiques du moins relativement sélectives des composés à doser, le besoin de résolution préalable des mélanges à étudier se fait souvent sentir. L'une des causes de cet état de fait tient probablement à la complexité de plus en plus grande des milieux à analyser. Nous pensons là, notamment, aux matrices complexes environnementales, alimentaires ou biologiques dont l'étude à l'échelle moléculaire progresse. Ainsi, la **séparation** des constituants d'un mélange, et notamment celle de composés de propriétés physiques et chimiques très proches, reste un problème très important qu'il faut souvent résoudre préalablement.

Les **méthodes spectrales** invoquent des échanges d'énergie entre radiations et matière, et cela au niveau moléculaire. Non seulement elles permettent d'obtenir des informations quantitatives, mais aussi des renseignements concernant la structure des molécules des substances analysées. Elles se situent parmi les méthodes d'analyse les plus puissantes.

Les **méthodes thermiques** peuvent être utilisées en analyse immédiate, qualitative et quantitative. Elles permettent l'étude du polymorphisme. C'est la raison pour laquelle elles intéressent notamment le domaine de la pharmacie. En effet, bon nombre de principes actifs médicamenteux présentent à l'état solide plusieurs formes polymorphes. Les interactions qu'elles présentent à l'état solide peuvent être responsables de la divergence de leurs propriétés pharmacologiques.

Une brève bibliographie termine cet ouvrage.

Gwenola Burgot et Jean-Louis Burgot

## *Sigles et abréviations*

ADN	Acide désoxyribonucléique
AMD	<i>Automated Multiple Development</i> – Analyse à développements multiples
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i> – Ionisation chimique à pression atmosphérique
ARN	Acide ribonucléique
ATD	Analyse thermique différentielle
CCM	Chromatographie sur couche mince
CGL	Chromatographie gaz-liquide
CGS	Chromatographie gaz-solide
CI	<i>Chemical Ionization</i> – Ionisation chimique
CLHT	Chromatographie liquide haute température
CLUHP	Chromatographie liquide ultra-haute performance
COV	Composés organiques volatils
CP	Chromatographie planaire
dmsO	Diméthylsulfoxyde
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> – Analyse thermique différentielle
ECC	Électrochromatographie capillaire
edta	Acide éthylène diaminetétracétique
EI	<i>Electron Impact</i> ou <i>Electron Ionization</i> – Ionisation électronique
ELISA	<i>Enzyme Linked ImmunoSorbent Assay</i>
ELONA	<i>Enzyme Linked Oligonucleotide Assay</i>
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> – Électronébulisation électrospray

---

ESLD	<i>Evaporative Light-Scattering Detection</i> – Détecteur évaporatif à diffusion de lumière
ETAAS	<i>Electrothermic Atomic Absorption Spectrometry</i> – Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> – Spectrométrie d'absorption atomique en flamme
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> – Détecteur à ionisation de flamme – Ne pas confondre avec <i>Free Induction Decay signal</i> (FID) utilisé en RMN
FSOT	<i>Fused Silica Open Tubular</i> – Colonne capillaire à silice fondue
FZCE	<i>Free Zone Capillary Electrophoresis</i> – Électrophorèse capillaire en zone libre
GC-GC	<i>Gas Chromatography</i> – Chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions par « <i>heart-cutting</i> »
GCxGC	Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle intégrale
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i> – Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GC-MS-MS	Couplage spectrométrie de masse tandem à la chromatographie en phase gazeuse
GFCE	<i>Gel Filled Capillary Electrophoresis</i> – Électrophorèse capillaire sur gel
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HEPT	Hauteur équivalente à un plateau théorique
HILIC	<i>Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> – Chromatographie liquide haute performance
HPTLC	<i>High Performance Thin Layer Chromatography</i> – Chromatographie sur couche mince haute performance
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry</i> – Spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry</i> – Spectrométrie de masse couplée au plasma induit par haute fréquence
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry</i> – Spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma inductif
ICTAC	<i>International Conference for Thermal Analysis and Calorimetry</i>
IR	Infrarouge
IUPAC	<i>International Union for Pure and Applied Chemistry</i>
LC-MS	<i>Liquid Chromatography – Mass Spectrometry</i> – Chromatographie liquide couplée au spectromètre de masse
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i> – Désorption/ionisation par laser assistée par une matrice

MECC	<i>Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography</i> – Chromatographie électrocinétique micellaire
MESH	Unité de taille des tamis. Nombre de mailles par pouce carré
MIP	<i>Molecularly Imprinted Polymers</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i> – Spectrométrie de masse
MS-MS	Spectromètres de masse en tandem
MTG ou MTGA	Thermogravimétrie modulée
NOE	<i>Nuclear Overhauser Enhancement</i>
PEEK	Polyétheréthercétone
PLOT	<i>Porous-Layer Open Tubular column</i> – Colonne capillaire à phase stationnaire solide
ppb	Partie par billion (ou milliard) ( $10^{-9}$ )
ppm	Partie par million ( $10^{-6}$ )
psi	<i>Pounds per square inch</i> ( $6,894757 \times 10^3$ Pa)
QDs	<i>Quantum Dots</i>
RAM	<i>Restricted Acces Material</i>
RI	<i>Retention Index</i> – Indice de rétention
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SBSE	Microextraction sur barreau ou <i>Stir Bar Sorptive Extraction</i>
SCOT	<i>Support-Coated Open Tubular column</i> – Colonne capillaire à support inerte solide imprégné de phase stationnaire liquide
SPDE	Extraction dynamique sur phase solide ou <i>Solid-Phase Dynamic Extraction</i>
SPE	Extraction en phase solide ou <i>Solid-Phase Extraction</i>
SPME	Microextraction en phase solide ou <i>Solid-Phase Microextraction</i>
TG ou TGA	Thermogravimétrie
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i> – Chromatographie sur couche mince
TMS	Tétraméthylsilane
TSH	Thyréostimuline
UHPLC	Chromatographie ultra haute performance
UPLC	<i>UltraPerformance Liquid Chromatography</i> – Chromatographie liquide ultra performante
USP	<i>United States Pharmacopoeia</i>
WCOT	<i>Wall-Coated Open Tubular column</i> – Colonne capillaire à film mince





# Table des matières

Avant-propos .....	III
Sigles et abréviations .....	V

## Partie 1

### Méthodes de séparation : extraction, chromatographies et électrophorèses

#### Chapitre 1

<b>Distillation</b> .....	3
1. Rappels .....	4
1.1. Composé pur .....	4
1.2. Mélange de deux composés miscibles .....	8
2. Distillation simple des composés miscibles .....	19
2.1. Principe et appareillage .....	19
2.2. Étude qualitative .....	20
2.3. Étude quantitative .....	22
2.4. Distillation flash .....	26
2.5. Distillation moléculaire .....	26
3. Rectification ou distillation fractionnée .....	27
3.1. Première approche de la notion de reflux .....	27
3.2. Appareillage et étude qualitative .....	27
3.3. Étude théorique .....	29
3.4. Cas des azéotropes .....	38
3.5. Aspects pratiques de la rectification .....	39

4. Distillation d'un mélange de composés non miscibles par entraînement à la vapeur . . . . .	40
5. Applications de la distillation . . . . .	42

*Chapitre 2*

<b>Coefficient de partage : fondements thermodynamiques . . . . .</b>	<b>45</b>
1. Extraction et séparation . . . . .	45
2. Énergie de Gibbs molaire partielle . . . . .	46
3. Potentiel chimique . . . . .	47
4. Différence de potentiel et courant électrique . . . . .	47
5. Équilibre d'un soluté entre deux phases liquides . . . . .	48
6. Coefficient de partage thermodynamique . . . . .	49
7. Coefficient de partage . . . . .	50
8. Coefficients de partage et solubilité . . . . .	51
9. Loi de Berthelot-Jungfleish . . . . .	51
10. Non-validité de la loi de Berthelot-Jungfleish . . . . .	51
11. Cas où les deux solvants sont partiellement miscibles – Diagramme ternaire . . . . .	52

*Chapitre 3*

<b>Extraction simple par un solvant non miscible . . . . .</b>	<b>55</b>
1. Principe . . . . .	55
2. Étude quantitative . . . . .	56
2.1. Notations . . . . .	56
2.2. Paramètres à calculer . . . . .	56
2.3. Calcul pour une distribution régulière . . . . .	57
2.4. Discussion . . . . .	58
2.5. Distribution irrégulière . . . . .	58
3. Exemple . . . . .	59
4. Modalités pratiques . . . . .	60
5. Séparation et fractionnement . . . . .	61
6. Termes utilisés en « extraction » . . . . .	61

*Chapitre 4*

<b>Extraction simple et équilibres chimiques dans les deux phases . .</b>	<b>63</b>
1. Superposition d'un équilibre acide-base et influence du pH . . . . .	63
2. Superposition d'un équilibre de complexation . . . . .	66
3. Superposition d'un équilibre de dimérisation . . . . .	67
4. Manipulation du taux de distribution ou du coefficient de partage . . . .	68
5. Application analytique de la variation du taux de distribution avec le pH . . . . .	69

*Chapitre 5*

<b>Extractions répétées</b> .....	71
1. Principe et notations .....	71
2. Étude quantitative .....	72
2.1. Paramètres à calculer .....	72
2.2. Calculs pour une distribution régulière .....	72
3. Exemple de calcul .....	77
4. Modalités pratiques .....	78
4.1. Au laboratoire .....	78
4.2. Dans l'industrie .....	79
5. Extraction avec fractionnement .....	79
6. Conclusion .....	80

*Chapitre 6*

<b>Extraction à contre-courant ou épuisement à contre-courant</b> ....	81
1. Principe .....	81
2. Assimilation d'une colonne d'extraction à une suite de $n$ étages théoriques .....	82
3. Étude quantitative dans le cas d'une distribution régulière .....	82
3.1. Notations .....	82
3.2. Étude algébrique .....	83
3.3. Étude géométrique .....	86
4. Étude quantitative dans le cas d'une distribution irrégulière .....	88
5. Exemple de calcul pour une distribution régulière .....	88
6. Modalités pratiques .....	89
7. Applications .....	90

*Chapitre 7*

<b>Séparation à contre-courant</b> .....	91
1. Description de l'appareil .....	91
2. Préparation de l'expérience .....	92
3. Fonctionnement – Cas d'un seul soluté, étude qualitative et quantitative .....	93
3.1. Étude d'une seule opération .....	93
3.2. Deuxième opération .....	95
3.3. Généralisation .....	96
4. Fraction de la quantité de substance présente dans un tube .....	97
5. Séparation de plusieurs composés .....	98
6. Inconvénient de la méthode .....	99

*Chapitre 8*

<b>Retour sur la notion de reflux</b> .....	101
1. Reflux et enrichissement maximal .....	101
2. Extractions liquide-liquide .....	102
2.1. Extractions répétées .....	102
2.2. Chromatographie et séparation à contre-courant .....	103
2.3. Épuisement à contre-courant .....	104
3. Reflux .....	106

*Chapitre 9*

<b>Extraction et microextraction sur phase solide</b> .....	109
1. Méthode d'extraction sur phase solide exhaustive ou <i>Solid-Phase Extraction</i> (SPE) .....	110
1.1. Principe de la méthode .....	110
1.2. Mise en œuvre .....	110
1.3. Phases adsorbantes .....	114
1.4. Solvants ou mélanges de solvants .....	117
1.5. Applications .....	119
2. Méthodes d'extraction sur phase solide non exhaustives .....	120
2.1. Microextraction sur phase solide .....	120
2.2. Autres méthodes .....	127

*Chapitre 10*

<b>Généralités sur les méthodes chromatographiques</b> .....	129
1. Principe des méthodes chromatographiques .....	129
2. De la séparation à contre-courant à la chromatographie de partage liquide-liquide .....	130
3. Différents temps d'une chromatographie .....	132
3.1. Chromatographie d'élution .....	132
3.2. Chromatographie de développement .....	132
4. Classifications des chromatographies .....	133
4.1. Classification fondée sur les phénomènes physico-chimiques à la base de la séparation .....	133
4.2. Classification fondée sur l'état physique des deux phases .....	135
4.3. Classification fondée sur la nature de la phase mobile .....	135
4.4. Classification fondée sur les modalités adoptées pour immobiliser la phase stationnaire .....	135
5. Pics chromatographiques .....	136
6. Intérêt .....	136

## Chapitre 11

<b>Aspects théoriques fondamentaux de la chromatographie d'élution</b> .....	137
1. Définitions. ....	137
1.1. Chromatographies linéaire et non linéaire – Isothermes de partage .....	137
1.2. Chromatographies idéale et non idéale .....	138
2. Bref survol des théories de la chromatographie .....	138
3. Théorie des plateaux .....	140
3.1. Généralités. ....	140
3.2. Théorie. ....	141
3.3. Représentations graphiques. ....	145
3.4. Courbe d'élution et conséquences de la théorie des plateaux ...	151
3.5. Critique de la théorie des plateaux .....	153
4. Théories cinétiques. ....	154
4.1. Phénomène de diffusion – Lois de Fick. ....	154
4.2. Conservation de la matière .....	159
4.3. Théorie de Van Deemter, Zwieterweg et Klinkenberg .....	159
4.4. Optimisation d'une chromatographie en jouant sur la vitesse de la phase mobile .....	163
4.5. Théorie de la migration stochastique .....	165

## Chapitre 12

<b>Conséquences pratiques de la théorie des plateaux : aspects qualitatifs et quantitatifs de la chromatographie</b> .....	169
1. Grandeurs chromatographiques et facteurs d'identification des solutés	170
1.1. Grandeurs de rétention .....	170
1.2. Facteur de rétention $k'$ .....	171
1.3. Facteur de sélectivité .....	172
1.4. Capacité de séparation .....	173
2. Aspects qualitatifs .....	174
3. Aspects quantitatifs .....	175
3.1. Étalonnage interne avec un seul point d'étalonnage .....	176
3.2. Étalonnage interne avec gamme d'étalonnage .....	177
4. Séparation de solutés et résolution .....	178
4.1. Séparation de pics chromatographiques. ....	178
4.2. Définition de la résolution .....	178
4.3. Optimisation de la résolution. ....	179
5. Étude des comportements non idéaux (facteur d'asymétrie). ....	184
6. Rapport signal sur bruit. ....	185

*Chapitre 13*

<b>Principaux types de séparation chromatographique</b> .....	187
1. Chromatographie d'adsorption .....	187
1.1. Phénomènes d'adsorption et de désorption .....	187
1.2. Aspects théoriques .....	188
1.3. Forces à l'origine du processus d'adsorption-désorption .....	189
1.4. Nature des substances adsorbables .....	190
1.5. Substances adsorbantes .....	191
1.6. Solvants .....	192
1.7. Applications .....	194
2. Chromatographie de partage .....	194
2.1. Principe .....	194
2.2. Historique .....	195
2.3. Supports .....	195
2.4. Phases stationnaires .....	196
2.5. Phases mobiles .....	199
3. Chromatographie sur échangeurs d'ions .....	199
3.1. Définition .....	199
3.2. Historique .....	200
3.3. Échangeurs d'ions .....	200
3.4. Mécanismes de rétention .....	205
3.5. Applications .....	214
4. Chromatographie par formation de paires d'ions .....	215
4.1. Définition .....	215
4.2. Mécanismes .....	216
4.3. Facteurs qui influencent la formation de paires d'ions .....	217
4.4. Applications .....	218
5. Chromatographie d'exclusion stérique .....	219
5.1. Définition et historique .....	219
5.2. Nomenclature .....	219
5.3. Principe .....	219
5.4. Aspects théoriques .....	220
5.5. Aspects pratiques .....	225
5.6. Applications .....	230
6. Chromatographie d'affinité .....	232
6.1. Principe .....	232
6.2. Étapes d'une chromatographie d'affinité .....	233
6.3. Applications .....	234

*Chapitre 14*

<b>Chromatographies instrumentales</b> .....	237
1. Chromatographie en phase gazeuse .....	237
1.1. Définition et historique .....	237
1.2. Principe .....	237

1.3. Appareillage . . . . .	238
1.4. Aspects théoriques . . . . .	255
1.5. Choix des conditions opératoires . . . . .	255
1.6. Applications . . . . .	257
2. Chromatographie liquide haute performance . . . . .	260
2.1. Généralités . . . . .	260
2.2. Différences entre la HPLC et la GC . . . . .	262
2.3. Optimisation des conditions d'une analyse . . . . .	264
2.4. Appareillage . . . . .	265
2.5. Applications . . . . .	276
3. Chromatographies planaires . . . . .	278
3.1. Principe . . . . .	278
3.2. Aspects pratiques . . . . .	280
3.3. Étude théorique . . . . .	285
3.4. Applications . . . . .	286
3.5. Études comparatives des techniques des chromatographies planaires et liquide haute performance . . . . .	288

### *Chapitre 15*

<b>Méthodes de séparation électrophorétiques . . . . .</b>	<b>289</b>
1. Aspects théoriques . . . . .	289
1.1. Phénomènes électrocinétiques . . . . .	289
1.2. Électrophorèse . . . . .	290
1.3. Théorie élémentaire de l'électrophorèse . . . . .	291
1.4. Insuffisances de la théorie élémentaire . . . . .	292
1.5. Théories plus élaborées de l'électrophorèse . . . . .	292
1.6. Electro-endosmose . . . . .	294
1.7. Facteurs influençant la mobilité électrophorétique . . . . .	295
2. Techniques électrophorétiques de zone ou en veine liquide . . . . .	297
2.1. Techniques de séparation basées sur les différences de mobilité . . . . .	297
2.2. Techniques de séparation basées sur des différences de point isoélectrique : isofocalisation . . . . .	300
2.3. Appareillage . . . . .	301
2.4. Applications . . . . .	302
3. Électrophorèse capillaire . . . . .	302
3.1. Principe . . . . .	302
3.2. Mécanismes de migration . . . . .	302
3.3. Appareillage . . . . .	304
3.4. Les modes de séparation en électrophorèse capillaire . . . . .	307
3.5. Facteurs influant sur la séparation . . . . .	310
3.6. Caractéristiques de la méthode . . . . .	311
3.7. Applications . . . . .	312

*Partie 2*  
**Méthodes spectrales**

*Chapitre 16*

<b>Généralités sur les méthodes spectrales</b> .....	317
1. Absorption de la lumière .....	317
2. Classification des spectres – Condition de Bohr .....	319
2.1. Spectres d'émission .....	319
2.2. Spectres d'absorption .....	320
2.3. Autres spectres .....	320
3. Spectres d'absorption moléculaire .....	320
4. Devenir des molécules excitées .....	321
5. Quelques précisions concernant les spectres d'absorption moléculaire .	321
6. Quelques précisions concernant les spectres d'absorption et d'émission atomiques .....	324
6.1. Cas des atomes et espèces hydrogénoïdes .....	325
6.2. Cas des espèces à plusieurs électrons .....	325
7. Exploitation analytique de la spectroscopie .....	327

*Chapitre 17*

<b>Spectrophotométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet/visible</b> .....	329
1. Généralités .....	329
2. Terminologie .....	330
3. Les paramètres importants d'un spectre UV/Visible .....	330
4. Origine des transitions électroniques et intensité des bandes .....	332
4.1. La molécule de dihydrogène .....	333
4.2. La molécule d'éthylène .....	334
4.3. Le formaldéhyde .....	334
5. Spectres UV/Visible et structures moléculaires .....	336
5.1. Groupements chromophores .....	336
5.2. Conjugaison .....	337
5.3. Groupements auxochromes .....	338
5.4. Classement empirique des bandes UV .....	338
6. Rôle du solvant .....	339
7. Spectroscopies UV/Visible et mesures quantitatives : loi de Beer-Lambert .....	339
8. Propriétés et limites de validité de la loi de Beer-Lambert .....	341
8.1. Nature du rayonnement incident .....	342
8.2. Influence du milieu .....	343
8.3. Concentration de l'échantillon .....	344
9. Appareillage .....	345
9.1. Sources lumineuses .....	345



9.2. Sélecteurs de longueurs d'onde . . . . .	345
9.3. Cellules . . . . .	348
9.4. Système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur photoélectrique . . . . .	349
9.5. Configurations des spectrophotomètres . . . . .	350
9.6. Traitement du signal et affichage . . . . .	352
10. Conditions analytiques de mesure de l'absorbance . . . . .	353
10.1. Protocoles quantitatifs . . . . .	353
10.2. Optimisation des mesures . . . . .	354
11. Applications . . . . .	355
11.1. Analyse qualitative ou identification de substances . . . . .	356
11.2. Analyse quantitative . . . . .	356
11.3. Détermination de constantes thermodynamiques . . . . .	361
11.4. Colorimétrie . . . . .	364
12. Qualification de l'appareillage de spectrophotométrie UV/Visible . . . . .	366

### *Chapitre 18*

<b>Spectrofluorométrie moléculaire . . . . .</b>	<b>369</b>
1. Définition . . . . .	369
2. Origine du phénomène de fluorescence . . . . .	369
3. Aspects quantitatifs de la fluorescence . . . . .	373
4. Facteurs influençant l'intensité de la fluorescence . . . . .	375
4.1. Augmentation de la fluorescence . . . . .	375
4.2. Diminution de la fluorescence ou quenching . . . . .	376
5. Appareillage . . . . .	378
5.1. Source lumineuse . . . . .	378
5.2. Monochromateur d'excitation . . . . .	379
5.3. Cuves . . . . .	379
5.4. Monochromateur d'émission . . . . .	379
5.5. Détecteur et traitement de l'information . . . . .	379
6. Conditions de fluorescence d'une molécule . . . . .	380
7. Applications de la fluorescence . . . . .	381
7.1. Applications qualitatives . . . . .	381
7.2. Applications quantitatives . . . . .	382

### *Chapitre 19*

<b>Turbidimétrie et néphélométrie . . . . .</b>	<b>387</b>
1. Introduction et définitions . . . . .	387
2. Théories de la néphélométrie et de la turbidimétrie . . . . .	388
2.1. Turbidimétrie . . . . .	389
2.2. Néphélométrie . . . . .	390
3. Appareillage . . . . .	390
3.1. Sources lumineuses . . . . .	390
3.2. Configurations des appareils . . . . .	391

4. Applications . . . . .	393
4.1. Titrages turbidimétriques . . . . .	393
4.2. Précipitation en milieu liquide . . . . .	393
4.3. Biologie clinique . . . . .	394
4.4. Agroalimentaire . . . . .	394

*Chapitre 20*

<b>Transformées de Fourier . . . . .</b>	<b>395</b>
1. Rappels . . . . .	396
1.1. Mouvement sinusoïdal . . . . .	396
1.2. Fonctions périodiques . . . . .	396
1.3. Relation d'Euler . . . . .	397
1.4. Multiplicité des types de fonctions périodiques . . . . .	397
2. Développements en série de Fourier . . . . .	398
2.1. Théorème de Fourier . . . . .	398
2.2. Série de Fourier . . . . .	398
2.3. Expressions des coefficients $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n, b_1, b_2, \dots, b_0$ . . . . .	399
2.4. Autres expressions des séries de Fourier . . . . .	399
3. Transformées de Fourier . . . . .	401
4. Exemple de développement en série de Fourier . . . . .	402
5. Applications des transformées de Fourier . . . . .	404
5.1. Transformation des données expérimentales . . . . .	404
5.2. Autres avantages d'ordre technologique de l'utilisation des transformées de Fourier . . . . .	405
6. Appendices . . . . .	407
6.1. Appendice 1 . . . . .	407
6.2. Appendice 2 . . . . .	408

*Chapitre 21*

<b>Résonance magnétique nucléaire à ondes continues ou conventionnelle : principes généraux . . . . .</b>	<b>409</b>
1. La RMN en bref . . . . .	410
2. Quantification du moment cinétique . . . . .	410
3. Spin électronique – Spin nucléaire . . . . .	411
3.1. Rappel : spin électronique . . . . .	411
3.2. Spin nucléaire . . . . .	412
4. Moment magnétique nucléaire . . . . .	413
4.1. Moment magnétique . . . . .	413
4.2. Rappel : moment magnétique de l'électron . . . . .	413
4.3. Moment magnétique nucléaire . . . . .	415
5. Relation entre moment cinétique et moment magnétique – Rapport gyromagnétique . . . . .	416
6. Dipôles magnétiques dans un champ magnétique . . . . .	417
7. Énergie des aimants dans un champ magnétique . . . . .	417

8. Comportement des noyaux actifs dans un champ magnétique . . . . .	418
8.1. Positionnement des axes des noyaux en formant l'angle $\theta$ avec la direction du champ . . . . .	418
8.2. Mouvement de précession . . . . .	419
9. Les transitions énergétiques en RMN . . . . .	420
10. La résonance magnétique nucléaire . . . . .	422
11. Échanges d'énergie-saturation . . . . .	423
12. Phénomènes de relaxation . . . . .	425
13. Appareillage . . . . .	426
14. Forme des pics, élargissement des raies et intensité d'un signal d'absorption . . . . .	428
15. Processus cinétiques, changements de configurations et échanges d'atomes . . . . .	429
16. Appendice : moment cinétique (ou moment angulaire) . . . . .	430
16.1. Moment d'un vecteur par rapport à un point et par rapport à un axe . . . . .	430
16.2. Moment cinétique ou moment angulaire . . . . .	431

## Chapitre 22

<b>Spectres de RMN : caractères fondamentaux et applications analytiques . . . . .</b>	<b>433</b>
1. Définition d'un spectre de RMN et allure générale d'un spectre . . . . .	434
2. Effet d'écran électronique . . . . .	435
3. Déplacement chimique . . . . .	436
4. Couplages spin-spin . . . . .	437
4.1. L'hexachloro 1,1,1,2,3,3-propane . . . . .	438
4.2. L'éthylbenzène . . . . .	438
5. Compléments sur la description d'un spectre de RMN . . . . .	439
6. Retour sur le déplacement chimique . . . . .	440
6.1. Effets de blindage . . . . .	441
6.2. Effets d'anisotropie . . . . .	442
6.3. Changements de déplacements chimiques sous l'influence de certains réactifs . . . . .	443
7. Retour sur les couplages spin-spin . . . . .	444
7.1. Exemple du couplage dans le groupement éthyle . . . . .	444
7.2. Constantes de couplage . . . . .	445
7.3. Spectres du premier et du deuxième ordre . . . . .	446
7.4. Équivalence chimique : équivalence magnétique . . . . .	446
7.5. Caractéristiques des spectres du premier ordre . . . . .	448
7.6. Simplification des spectres de RMN – Technique de la double résonance . . . . .	449
7.7. Quelques valeurs de constantes de couplage . . . . .	450
7.8. Constantes de couplage et échange d'atomes . . . . .	450
8. RMN <sup>13</sup> C . . . . .	451
9. RMN <sup>19</sup> F . . . . .	453

10. Analyse quantitative par RMN .....	453
10.1. Détermination d'une quantité de matière (ou d'une concentration) .....	454
10.2. Détermination de la fraction molaire des constituants d'un mélange .....	454
11. Applications de la RMN .....	456
11.1. Identification des composés et des impuretés éventuelles .....	456
11.2. Analyse qualitative et en particulier structurale .....	457
11.3. Analyse conformationnelle .....	457
11.4. Analyse quantitative .....	458
11.5. Analyse des groupements fonctionnels .....	458
11.6. La RMN en chimie physique .....	459
12. Appendice : substituants homotopiques, énantiotopiques et diastéréotopiques .....	459
12.1. Homotopes .....	459
12.2. Énantiotopes .....	459
12.3. Diastéréotopes .....	460

### *Chapitre 23*

<b>RMN à transformée de Fourier (RMN FT)</b> .....	463
1. Étapes successives mises en œuvre en RMN FT .....	463
2. Principales étapes de l'enregistrement d'un spectre de RMN FT et devenir des noyaux .....	464
2.1. Application du champ magnétique statique .....	464
2.2. Application des impulsions .....	464
2.3. Relaxation et signal FID .....	465
2.4. Acquisition des données .....	466
3. Avantages et applications de la RMN FT .....	469
4. Appendice : compléments sur l'instauration de la résonance et sur la FID .....	469
4.1. Effets du champ magnétique statique .....	469
4.2. Application des impulsions .....	470
4.3. Processus accompagnant la FID .....	471

### *Chapitre 24*

<b>Introduction à la spectroscopie atomique</b> .....	473
1. Généralités .....	473
2. Origine des transitions .....	474
2.1. Expériences de Kirchhoff et Bunsen .....	474
2.2. Interprétation : structure fine des spectres d'émission et d'absorption atomiques .....	475
3. Les différentes étapes d'une analyse par spectroscopie atomique .....	480
4. Critères de choix entre l'absorption et l'émission atomiques .....	480

5. Aspects quantitatifs . . . . .	481
5.1. Aspects quantitatifs en absorption atomique . . . . .	481
5.2. Aspects quantitatifs en émission atomique . . . . .	484
6. Aspects pratiques . . . . .	485
7. Performances des techniques . . . . .	486

### *Chapitre 25*

<b>Spectrométries d'absorption atomique . . . . .</b>	<b>487</b>
1. Principe . . . . .	487
2. Appareillage . . . . .	487
2.1. Systèmes de nébulisation . . . . .	487
2.2. Atomisation de l'élément . . . . .	488
2.3. Partie optique . . . . .	491
3. Problèmes de correction de bruit de fond . . . . .	493
3.1. Correction des interférences spectrales . . . . .	494
3.2. Correction des interférences chimiques . . . . .	497
4. Applications . . . . .	497
5. Intérêts de l'absorption atomique . . . . .	499

### *Chapitre 26*

<b>Spectrométries d'émission atomique . . . . .</b>	<b>501</b>
1. Principe . . . . .	501
2. Appareillage . . . . .	501
2.1. Sources d'énergie . . . . .	501
2.2. Système optique . . . . .	504
3. Applications . . . . .	505
3.1. Émission atomique en flamme ou photométrie de flamme . . . . .	506
3.2. ICP-AES et ICP-MS . . . . .	506

## *Partie 3*

### **Méthodes thermiques d'analyse**

#### *Chapitre 27*

<b>Thermogravimétrie . . . . .</b>	<b>509</b>
1. Principe . . . . .	509
2. Définitions . . . . .	510
3. Appareillage . . . . .	510
4. Exemples . . . . .	512
5. Applications de la thermogravimétrie . . . . .	512
5.1. Mise en évidence d'impuretés volatiles . . . . .	513
5.2. Étude de la transformation ou de la décomposition d'un composé sous l'action de la chaleur . . . . .	514

*Chapitre 28*

<b>Analyse thermique différentielle et analyse calorimétrique différentielle</b> .....	515
1. Définitions .....	515
2. Phénomènes physiques de base .....	515
3. Aspects théoriques .....	517
4. Appareillages .....	519
5. Applications de l'ATD et de la DSC .....	521
5.1. Analyses immédiate, qualitative et quantitative .....	521
5.2. Possibilités d'application dans le domaine de la chimie-physique .	527
5.3. Études de réactions chimiques .....	528
5.4. ATD, DSC et technologie pharmaceutique .....	529

*Chapitre 29*

<b>Titrimétrie thermométrique</b> .....	531
1. Principe de la méthode .....	531
2. Appareillage .....	532
3. Possibilités de la titrimétrie thermométrique .....	534
4. Thermogrammes réels .....	536
5. Possibilités analytiques de la titrimétrie thermométrique .....	537
6. Quelques exemples d'applications analytiques .....	538
7. Applications dans le domaine de la chimie-physique .....	540
<b>Bibliographie</b> .....	543
<b>Index</b> .....	547



Actualisé et enrichi de nouveaux chapitres, cet ouvrage de référence rassemble les connaissances essentielles sur les méthodes parmi les plus utilisées en analyse chimique. Il traite la plupart des :

- **méthodes de séparation** (distillation, extraction, chromatographies, électrophorèses...) qui permettent, non seulement, de résoudre les mélanges les plus complexes en leurs composants purs, mais aussi, dans certains cas, d'apprécier quantitativement ces derniers ;
- **méthodes spectrales** (spectrophotométrie, spectrofluorométrie, spectroscopies...) qui permettent, suivant les conditions dans lesquelles elles sont utilisées, les analyses qualitatives, quantitatives et même structurales des composés étudiés ;
- **méthodes thermiques** (thermogravimétrie, analyses thermique et calorimétrie différentielles, titrimétrie thermométrique...) qui, elles aussi, présentent des applications en analyses immédiate, qualitative et quantitative. Certaines sont utiles pour l'étude du polymorphisme.

*Chimie analytique* comporte également certains développements théoriques approfondis concernant les principes fondamentaux de ces méthodes afin d'en faciliter la compréhension. Les chapitres consacrés à la **RMN** et aux **transformées de Fourier** en sont des exemples manifestes.

Toutes les méthodes sont illustrées par de nombreux exemples et des applications choisies dans des domaines aussi variés que la pharmacie, l'agroalimentaire, l'environnement ou l'analyse biologique.

Conçu pour les étudiants en pharmacie, cet ouvrage s'adresse également à ceux des filières scientifiques, de l'agroalimentaire et de l'environnement, mais aussi aux responsables de laboratoires d'analyses pharmaceutiques et biologiques.

**Gwenola Burgot**, docteur ès sciences pharmaceutiques, pharmacien des hôpitaux, est professeur de chimie analytique à la faculté de pharmacie de Rennes.

**Jean-Louis Burgot**, docteur ès sciences pharmaceutiques, docteur ès sciences physiques, est professeur honoraire de chimie analytique.

