

Analyse chimique

I.1 Introduction

Il existe de nombreuses définitions de l'analyse chimique, mais il semble bien fondé de dire que c'est **l'application d'un processus, ou d'une série de processus, dans le but d'identifier et/ou de doser une substance, les constituants d'une solution ou d'un mélange ou bien de déterminer la structure de composés chimiques**. C'est dire que le champ de la chimie analytique est très vaste et qu'il couvre toute une gamme de techniques et de méthodes manuelles, chimiques et instrumentales.

L'analyse chimique fait partie du quotidien, par exemple dans le simple geste de sentir un aliment pour vérifier sa fraîcheur ou de le goûter pour savoir s'il est sucré ou salé. Ce sont là des processus analytiques simples. Il n'est toutefois pas toujours indispensable d'appliquer des techniques instrumentales de pointe pour mener à bien des analyses précises : **une analyse simple et rapide est souvent préférable à un processus plus long et compliqué**. Avant de choisir une méthode, il est important d'évaluer intelligemment l'objectif et le but de l'analyse.



Quand on soumet à l'analyse un échantillon totalement inconnu, on lui demande d'abord d'identifier les substances qu'il contient. Cette question fondamentale est parfois formulée différemment : il devra, par exemple, préciser la nature des impuretés présentes dans un échantillon donné ou confirmer l'absence de certaines impuretés.

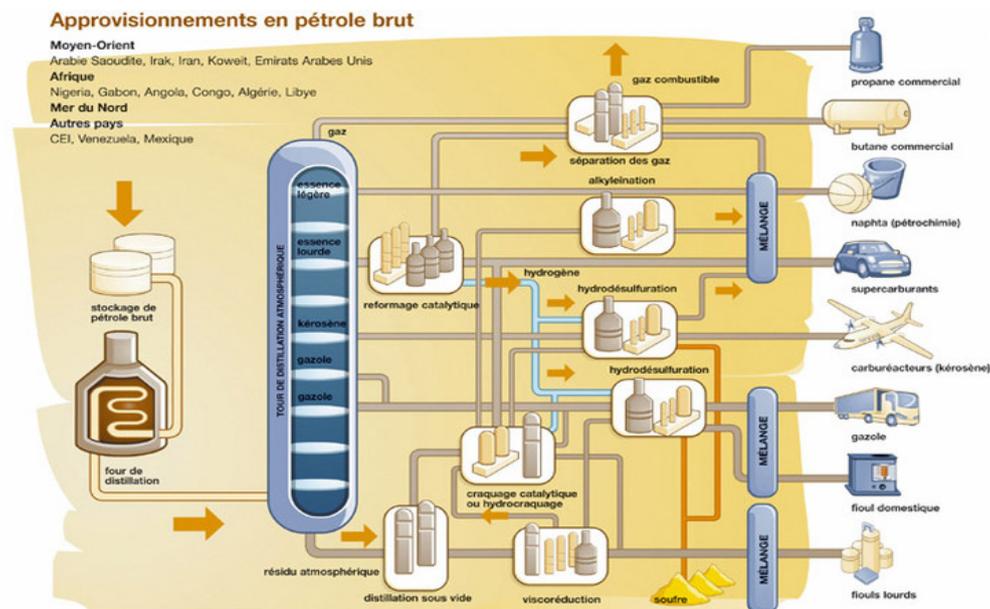
Cette première question résolue, l'analyste est ensuite chargé de déterminer les proportions dans lesquelles se trouvent tous les constituants ou certains d'entre eux en particulier on rentre là dans le domaine de **l'analyse quantitative**, il existe une variété de techniques permettant de fournir les informations requises.



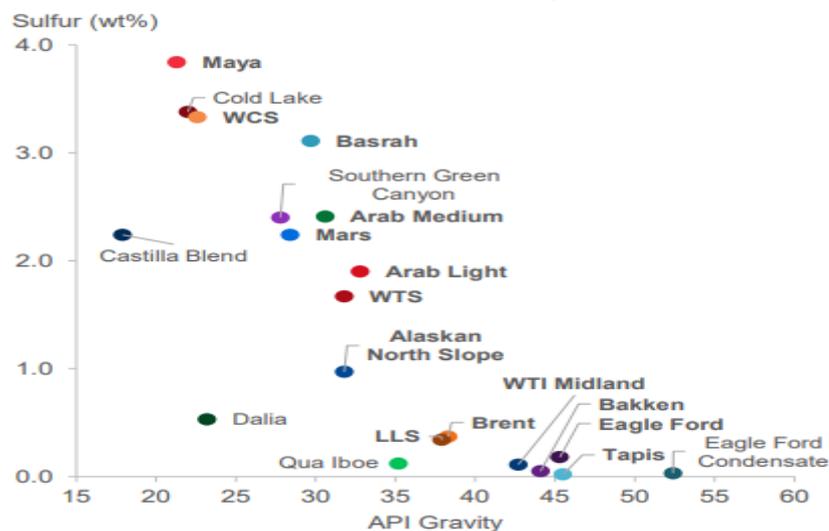
I.2 Applications

Face à la demande sans cesse croissante pour disposer d'une eau plus pure, d'une atmosphère plus propre et de l'aliments mieux contrôlés, le chimiste analyste a un rôle de plus en plus à jouer dans la société moderne. On fait appel à lui pour participer à la détermination de la composition, de la pureté et la qualité de substances allant des matières premières, comme le pétrole ou les minéraux, jusqu'aux parfums ou aux arômes les plus subtils. Les industries manufacturières s'appuient à la fois sur l'analyse qualitative et sur l'analyse quantitative pour s'assurer que les matières répondent à certaines spécifications et pour vérifier la qualité du produit fini. On contrôle les matières premières pour s'assurer qu'elles ne se renferment pas de substances inhabituelles, susceptibles de perturber les processus de fabrication ou de révéler dangereuses dans le produit final.

Par ailleurs, la valeur marchande de la matière première étant souvent fonction de sa teneur en un ingrédient (élément) recherché, on procède à une analyse quantitative pour établir la proportion du constituant essentiel. Le produit manufacturé final est soumis à un **contrôle de qualité** visant à garantir que les constituants essentiels sont présents dans des gammes prédéfinies de concentration tandis que les impuretés ne dépassent pas certaines limites imposées.



Crude Oil Quality



Pour mettre au point de nouveaux produits (souvent des mélanges plutôt que des corps purs, par exemple une combinaison de polymères ou un alliage métallique), on a également recours aux services du chimiste analyste. Il faudra établir la composition du mélange présentant les meilleures quantités pour l'utilisation prévue.

Beaucoup de procédés industriels libèrent des polluant susceptibles d'être nocif. Des analyses quantitatives de l'air, de l'eau et parfois d'échantillon de sols doivent être réalisés pour connaître le niveau de pollution atteint et fixer les seuils d'alerte des polluants.



L'appareil AQ 110 Kimo assure la mesure du niveau du dioxyde de carbone (CO₂) présent dans l'air ambiant

Dans les hôpitaux, on se sert de l'analyse chimique comme aide au diagnostic ou pour suivre l'évolution de l'état des malades. Dans l'agriculture, on s'appuie sur les analyses de sols pour déterminer leur teneur en nutriments essentiels, azote, phosphore et potassium, et en traces d'élément favorables à une bonne croissance végétale, cela afin de choisir la nature du fertilisant et l'amendement nécessaire.

Résultats analytiques			
pH KCl :	7.34	X	Basique
Humus (%) :	4.5	X	Élevé
Nt (g/kg) :			
P (mg/100g) :	2.6	X	Faible
K (mg/100g) :	16.7	X	Bon *
Mg (mg/100g) :	27.7	X	Elevé
Ca (mg/100g) :	4879	X	Elevé

Les études géologiques nécessitent les services des chimistes analystes pour déterminer la composition de l'échantillon de roches ou de sols prélevés sur le terrain. On peut citer l'exemple de l'analyse quantitative et qualitative du sol lunaire rapporté sur terre en 1969 par les premiers astronautes américains qui se sont posés sur la lune.

L'astronaute Alan L. Bean, pilote du module lunaire de la mission Apollo 12, tient dans sa main un échantillon prélevé sur le sol de la Lune, 1969. © NASA



Une grande partie de législation gouvernementale n'est applicable que grâce au travail des chimistes analystes ; c'est le cas a) des accords nationaux et internationaux sur la pollution de l'eau et de l'atmosphère, b) des mesures visant à assurer la sécurité alimentaire, c) de la réglementation concernant le substance nocives et d) les lois sanctionnant l'abus des stupéfiants.

***Le protocole de Montréal** relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone a été conclu le 16 septembre 1987 et est entré en vigueur le 1^{er} janvier 1989. Il définit des mesures pour contrôler la production et la consommation des substances nocives pour la couche d'ozone, tels que les chlorofluorocarbures (CFC) et les halons, les plus destructeurs, les hydrobromofluorocarbures, le tétrachlorure de carbone (CCL₄), les hydrochlorofluorocarbures (HCFC), le méthylchloroforme et le bromochlorométhane*

I.3 Etapes de l'analyse

Même pour une seule substance, une analyse chimique complète implique une série d'opérations dans le cadre d'un protocole expérimental. La validité et l'efficacité de chacune ont été soigneusement étudiées afin de réduire, autant que possible, les erreurs et d'obtenir des résultats à la fois justes et reproductibles. Les différentes opérations d'un mode opératoire sont énumérées dans le tableaux suivant :

Etapes	Exemples d'opérations
1. Echantillonnage	Dépend de la taille et de la nature physique de l'échantillon
2. Préparation de l'échantillon	Réduction de la taille de la particule, mélange pour assurer l'homogénéité, séchage, mesure de la masse ou du volume de l'échantillon.
3. Dissolution de l'échantillon	chauffage, calcination, fusion, utilisation de solvants, dilution
4. Elimination des espèces interférant avec l'analyte	Filtration, extraction par un solvant, séparation chromatographique sur résine échangeuse d'ions.
5. Mesure de l'échantillon et contrôle des facteurs instrumentaux	Mise de l'appareil à des condition standard, étalonnage, optimisation, mesure du temps de réponse ; d'absorption, signal d'émission, potentiel, Intensité du courant...
6. Résultats	Calcul des résultats de l'analyse et examen statistique de la qualité des données.
7. Présentation des données	Impression des résultats, représentations graphiques, sauvegarde de données (archivage).

Pour obtenir une bonne fiabilité, la qualité de l'échantillonnage est essentielle. Cela est encore plus vrai quand les résultats obtenus par l'analyse quantitative de certains constituants d'un échantillon donné doivent servir de référence pour le calcul de la composition ou de la valeur commerciale d'une grande quantité de substance ; il est alors essentiel que l'échantillon choisi soit représentatif du tout.

Contrairement au cas d'un liquide homogène, pour lequel il n'y a pas de problème de l'échantillonnage, le prélèvement d'échantillons est plus difficile pour un mélange solide. Il faudra combiner plusieurs prélèvements pour être certain que l'échantillon soumis à l'analyse est bien représentatif du lot ; l'analyste doit donc être formé aux méthodes normalisées d'échantillonnage de divers types de substances.

Les échantillons de liquides et de gaz permettent fréquemment des traitements automatiques ; les protocoles les plus facilement automatisés sont ceux impliquant l'emploi d'instruments de mesure et permettent l'optimisation de l'étalonnage, l'analyse statistique, la présentation des données et leur sauvegarde. Lorsque toutes les opérations des étapes du tableau précédent se déroulent sans l'intervention humaine, on considère que l'analyse est entièrement automatique. Beaucoup d'auto-analyseurs utilisés dans les laboratoires cliniques sont totalement automatisés, depuis l'échantillonnage jusqu'à la présentation des résultats.



L'analyseur automatique de laboratoire clinique de la Biochimie (AM-B200)

<http://www.amismed.com/>

I.4 Choix de la méthode

Les analystes ont souvent l'embarras du choix entre les différentes méthodes possibles pour analyser un échantillon donné. Ils devront donc être au courant des détails pratiques propres à chaque technique et des principes théoriques sur lesquels elle s'appuie. Ils devront également connaître les conditions de fiabilité de chaque méthode, envisager les interférences possibles et trouver la meilleure façon de contourner les difficultés. Les analystes auront également le souci de la justesse et la précision, du temps requis pour une analyse ainsi que de son coût. La méthode la plus précise pour une analyse donnée peut se révéler trop longue ou nécessiter des réactifs coûteux, et il est parfois préférable du point de vue économique de choisir une méthode un peu moins juste mais qui donne des résultats suffisamment exacts dans un délai raisonnable.

Parmi les facteurs importants à prendre en compte lors du choix d'une méthode d'analyse, il faut considérer, entre autre : a) la nature de l'information recherchée, b) la taille de l'échantillon disponible et la proportion du constituant à analyser et c) le but pour lequel les données analytiques sont requises.

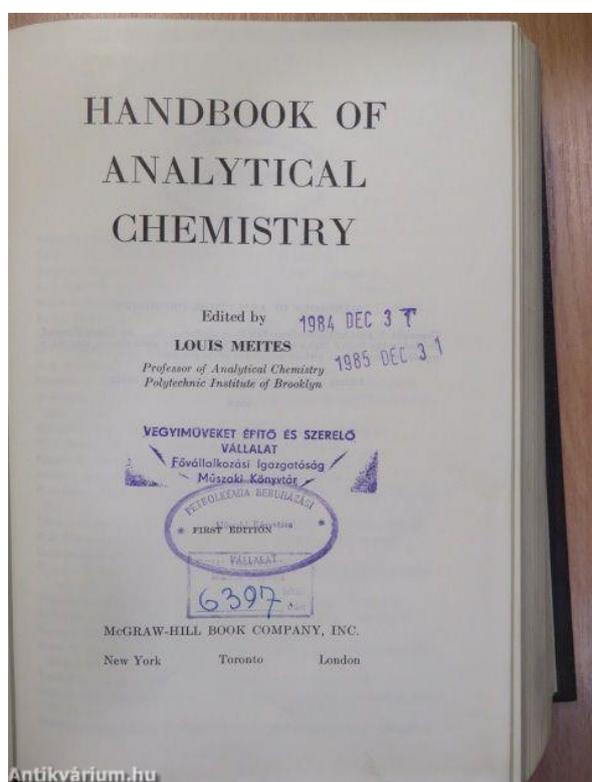
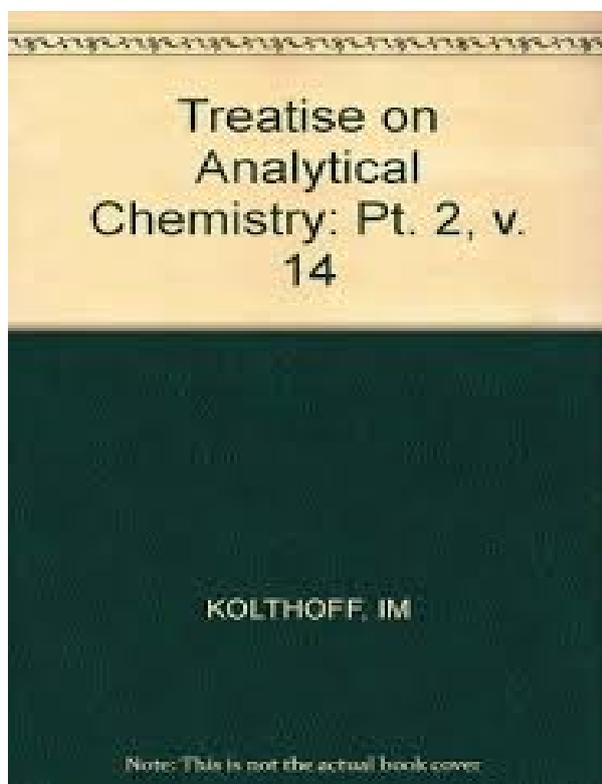
L'information recherchée peut nécessiter des données très détaillées ou, au contraire, des résultats plus approximatifs. Les analyses quantitatives chimiques peuvent être classées en quatre (4) catégories suivant les données qu'elles fournissent :

- 1- **L'analyse élémentaire** : permet de déterminer la quantité de chacun des éléments d'un échantillon mais pas l'état dans lequel il se trouve.
- 2- **L'analyse partielle** : permet de doser certains constituants particuliers de l'échantillon
- 3- **L'analyse de traces** : est un type de l'analyse partielle appliqué à des constituants présents en quantités très minimes.
- 4- **L'analyse complète** : permet de déterminer les proportions de tous les constituants de l'échantillon.

Les méthodes analytiques peuvent être aussi classées sur la base de la taille de l'échantillon...

I.5 Recherche documentaire

Le chimiste analyste aura souvent à mettre au point des analyses entièrement nouvelles et il cherchera les données déjà publiées dans la littérature chimique. Pour cela, il consultera des ouvrages de références (par exemple, Kolthoff and Elving, *Treatise on analytical chemistry*; Wilson and Wilson, *Comprehensive analytical chemistry*; ou bien un compendium de méthodes tel que Meites, *Handbook of analytical chemistry*; ou encore des monographies spécialisées traitant de techniques particulières ou de types de produits. Les descriptions détaillées des techniques normalisées pour l'analyse de nombreux produits sont publiées par différents organismes officiels, tels que l'*American Society for Testing and Materials (ASTM)*, la *British Standards Institution* ou la *Commission européenne*. Toutefois, une recherche dans les revues de résumés (par exemple, *Analytical Abstracts* ou *Chemical Abstracts*) fournira souvent des renseignements complémentaires sur les récents développements ou sur des protocoles analytiques spécifiques. On trouvera également des critiques de méthodes ou de résultats dans les revues périodiques (*Annual Reports of The Chemical Society*), et, dans les journaux spécialisés de chimie analytique (*The Analyst* et *Analytical Chemistry*), l'état de la recherche actuelle.



Method
5480
5482
5501
5580



ASTM Standards

ASTM

ASTM D-5480 Engine Oil Volatility by GC

Originally designed for
D-5480-95

Stock Column Resolution Standard

D-5480-CR-PAK 5 x 1 mL
Each comp. at 10 µg/mL in CS₂ 5 comps.
D-5480-CR-100X-PAK 5 x 1 mL
Each comp. at 1000 µg/mL in CS₂ 5 comps.
n-Decane *n*-Octadecane
n-Dodecane *n*-Tetracosane
n-Hexadecane

Internal Standard Solution

D-5480-IS-5ML 1 x 5 mL
D-5480-IS-5ML-PAK SAVE 20% 5 x 5 mL
Each comp. at equal weights 3 comps.
n-Decane *n*-Dodecane
n-Undecane

Tetracosane (Solution A)

D-5480-C40-5ML 1 x 5 mL
D-5480-C40-5ML-PAK SAVE 20% 5 x 5 mL
500 µg/mL in CS₂
n-Tetracosane

Standards of Interest

Alternative *n*-Paraffin standards are available on page 15 for further method development work or more Detailed Hydrocarbon Analysis (DHA).

ASTM D-5482 & D-5191 Vapor Pressure Standards

Originally designed for
D-5482-99 & D-5191-99

Vapor Pressure Quality Control Samples

Cat. No.	Vapor Pressure	Set of 10
ASTM-P-124-01	88.3kPa (9.91 psi)	10 x 10 mL
ASTM-P-124-02	88.0kPa (9.86 psi)	10 x 10 mL
ASTM-P-124-03	51.1kPa (7.41 psi)	10 x 10 mL
ASTM-P-124-04	46.7kPa (6.77 psi)	10 x 10 mL
ASTM-P-124-05	22.5kPa (3.28 psi)	10 x 10 mL
ASTM-P-124-06	7.1kPa (1.03 psi)	10 x 10 mL

Technical Note

Consists of pure solvents with known vapor pressure.

ASTM D-5501 Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by GC

Denatured Fuel Ethanol Calibration Set

Originally designed for
D-5501-94

D-5501-94-SET set of 7 x 1 mL

Cat. No.	Comp.1 Wt./ Wt. %	Comp.2 Wt./ Wt. %	Comp.3 Wt./ Wt. %	Unit
D-5501-94-01	Ethanol 92	Methanol 0.6	Heptane 7.4	1 x 1 mL
D-5501-94-02	Ethanol 93	Methanol 0.5	Heptane 6.5	1 x 1 mL
D-5501-94-03	Ethanol 94	Methanol 0.4	Heptane 5.6	1 x 1 mL
D-5501-94-04	Ethanol 95	Methanol 0.3	Heptane 4.7	1 x 1 mL
D-5501-94-05	Ethanol 96	Methanol 0.2	Heptane 3.8	1 x 1 mL
D-5501-94-06	Ethanol 97	Methanol 0.1	Heptane 2.9	1 x 1 mL
D-5501-94-07	Ethanol 98	Methanol 0.05	Heptane 1.95	1 x 1 mL

Technical Note

Additional Oxygenate calibration, check standards, and independent reference standards can be found in ASTM method D-4815 (page 24) or D-5622-94 (page 37). The required QA/QC procedures in EPA methods stipulate a calibration check standard be used once per analytical batch or per 10 sample set. AccuStandard has bulk packaged check standards to meet this increased usage.

ASTM D-5580 Benzene, Toluene, Ethylbenzene, m/p-Xylene, o-Xylene, C₉ and Heavier Aromatics, & Total Aromatics In Finished Gasoline by GC

Originally designed for
D-5580-00

Aromatics Quantitative Calibration Mixes (without Internal Standard)

D-5580-95-CAL-SET-10ML set of 5 x 10 mL of 6 component mix:

Analyte	Analyte Calibration range	Std. 1 Wt. %	Std. 2 Wt. %	Std. 3 Wt. %	Std. 4 Wt. %	Std. 5 Wt. %
Benzene	0.10 - 5.00	0.10	0.50	1.00	2.00	5.00
Toluene	1.00 - 15.00	15.00	10.00	5.00	2.50	1.00
Ethylbenzene	0.50 - 10.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00
o-Xylene	0.50 - 10.00	1.00	2.50	10.00	5.00	0.50
1,2,4-Trimethylbenzene	0.50 - 10.00	1.00	10.00	0.50	5.00	2.50
Isooctane		82.40	76.00	81.00	80.50	81.00

Aromatics Quantitative Calibration Mixes (with Internal Standard)

D-5580-95-CAL-IS-SET set of 5 x 1 mL of 7 component mix:

Analyte	Analyte Calibration range	Std. 1 Wt. %	Std. 2 Wt. %	Std. 3 Wt. %	Std. 4 Wt. %	Std. 5 Wt. %
Benzene	0.09 - 4.50	0.09	0.45	0.90	1.80	4.50
Toluene	0.90 - 13.50	13.50	9.00	4.50	2.25	0.90
Ethylbenzene	0.45 - 9.00	0.45	0.90	2.25	4.50	9.00
o-Xylene	0.45 - 9.00	0.90	2.25	9.00	4.50	0.45
1,2,4-Trimethylbenzene	0.45 - 9.00	0.90	9.00	0.45	4.50	2.25
2-Hexanone (Internal Std.)		10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Isooctane		74.16	68.40	72.90	72.45	72.90



Structural, optical and NO₂ gas sensing properties of ZnMgO thin films prepared by the sol gel method



W. Chebil^{a,b,*}, M.A. Boukadhaba^{a,b}, I. Madhi^c, A. Fouzri^{a,b,d}, A. Lusson^e, C. Vilar^e, V. Sallet^e

^a Unité de Service Commun de Recherche « High resolution X-ray diffractometer », Département de Physique, Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, Avenue de l'Environnement, 5019, Monastir, Tunisia

^b Laboratoire Physico-chimie des Matériaux, Département de Physique, Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, Avenue de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisia

^c Laboratoire de Photovoltaïque, Centre de Recherche et des Technologies de l'Energie, Technopole de Borj-Cédria, BP 95, 2050, Hammam-Lif, Tunisia

^d Physics Department, College of Sciences University of Dammam, Kingdom of Saudi Arabia

^e Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC), CNRS-Université de Versailles St Quentin en Yvelines, Université Paris-Saclay, 45 avenue des Etats-Unis, 78035, Versailles Cedex, France

ARTICLE INFO

Keywords:

ZnO
Thin films
Sol-gel
ZnMgO
NO₂ sensing

ABSTRACT

In this present work, ZnO and ZnMgO thin films prepared by a sol-gel process were deposited on glass substrates via spin coating technique. The structural, morphological and optical properties of the obtained films were investigated. X-ray diffraction study revealed that all layers exhibit a hexagonal wurtzite structure without any secondary phase segregation. The atomic force microscopy (AFM) depicts that the grains size of our samples decreases as magnesium content increases. The absorption spectra obtained on ZnMgO thin films show a band gap tuning from 3.19 to 3.36 eV, which is also consistent with blue shifting of near-band edge PL emission, measured at low temperature. The incorporated amount of magnesium was calculated and confirmed by EDX. The gas sensing performances were tested in air containing NO₂ for different operating temperatures. The experimental result exhibited that ZnMgO sensors shows a faster response and recovery time than the ZnO thin films. The resistivity and the sensor response as function of Mg content were also investigated.

1. Introduction

As a semiconducting material with wide band gap (3.37 eV) and large exciton binding energy (60 meV), Zinc oxide (ZnO) thin films have gained the great attention among researchers in the studies of their practical applications in thin-film including solar cells [1], chemical sensors [2], thin film transistors [3] and in short-wavelength optoelectronic devices, such as light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes (LDs) [4,5].

Zinc oxide is considered one of the promising NO₂ sensing materials due to its easy fabrication and high chemical stability [6]. Also ZnO is presented as a promising candidate used as the host material for doping with other elements and it's one of the most exclusive ways to enhance its sensing properties [7,8].

Alloying ZnO with MgO is an approach that contributes to the increase of ZnO gap although the fact that ZnO and MgO crystallize in different symmetries, respectively, wurtzite and cubic. The band-gap modulation of Mg doping on the ZnO might also affects its sensor characteristics. Though ZnO and Mg are well known sensing layer and

dopant element respectively in the field of metal oxide gas sensors [9], the influence of Mg concentration on the NO₂ detection property of ZnO synthesized by a simple and low cost method which is the sol-gel has not been studied, as far as we are aware. Liu et al. has studied the effect of Mg doping on the hydrogen-sensing of ZnO thin films [10]. However much research has been focused in the study of other structures toward the NO₂ gas sensor, for instance Stănoiu et al. have studied the NO₂ sensing mechanism of ZnO–Eu₂O₃ materials [11] whereas Hjjiri et al. have interested by the study of ZnO Nanoparticles (NPs) and Nanofibers (NFs) toward the NO₂ gas sensor [12].

In this paper, ZnO and ZnMgO thin films were prepared on glass substrate by sol-gel method. The effect of increasing Mg incorporation on the physical properties of ZnMgO thin films was studied. Sensing properties of the thin films toward NO₂ gas will also be discussed.

* Correspondence to: University of Monastir, 5000, Tunisia.

E-mail address: chbil.widad@live.fr (W. Chebil).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.028>

Received 26 July 2016; Received in revised form 18 October 2016; Accepted 19 October 2016

Available online 21 October 2016

0921-4526/ © 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

ESR: K. Someno
IR: S. Matsuyama, S. Kinugasa, K. Tanabe and T. Tamura
Raman: K. Tanabe and J. Hiraiishi

What's New

URL: <https://sdb.s.db.aist.go.jp>
If you can not access to the Search page, check this [FAQ](#).

2018.07.18	New data were updated.(376 Spectra)
2018.05.11	The service was unavailable around the period 2018.04.17-2018.04.18.

Disclaimer

We are doing our best to compile high quality databases. However, there are no such databases without any errors or mistakes. We make no warranties to those effects and shall not be liable for any damage that may result from errors in the database. You can check the page [Known Errors of Mistakes in SDBS](#). When you find new errors or mistakes, please inform us by email (see [this page](#) for contact details).

Access to this database is free of charge. However we request visitors to our database not to download more than 50 spectra and/or compound information in one day. All accesses are recorded. It is prohibited that you use any information of SDBS for profit-making or commercial use without obtaining proper permission from us. If more spectra are required for some specific purpose or commercial use, you should consult us and describe the intended usage or purpose of our SDBS.

We also request that when you use the data of our SDBS in your publication or presentation, a proper acknowledgement be given as follows:
SDBSWeb : <https://sdb.s.db.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access)

SDBS Compounds and Spectral Search**Compound Name:** **Molecular Formula:**

C, H, then the other elements are alphabetical order, "%*" for the wild card

Molecular Weight: to

Numbers between left and right columns
Up to the first place of a decimal point

CAS Registry No.:

"%*" for the wild card.

SDBS No.:

"%*" for the wild card.

Atoms:

C(Carbon) to
H(Hydrogen) to
N(Nitrogen) to
O(Oxygen) to
F(Fluorine) to
Cl(Chlorine) to
Br(Bromine) to
I(Iodine) to
S(Sulfur) to
P(Phosphorus) to
Si(Silicon) to

Numbers between left and right columns.

Spectrum:

Check the spectra of your interest.

MS IR
 ¹³C NMR Raman
 ¹H NMR ESR

IR Peaks(cm⁻¹): Allowance

" " or space is the separator for multiple peaks.

Use "-" to set a range, eg. 550-750,1650 3000-

Transmittance < | 80 %

¹³C NMR Shift(ppm): Allowance

" " is the separator for multiple shifts, eg.

129.3,18.4,...

No shift regions:

Range defined by two numbers separated by a space, eg. 110 78,...

¹H NMR Shift(ppm): Allowance

" " is the separator for multiple shifts, eg.

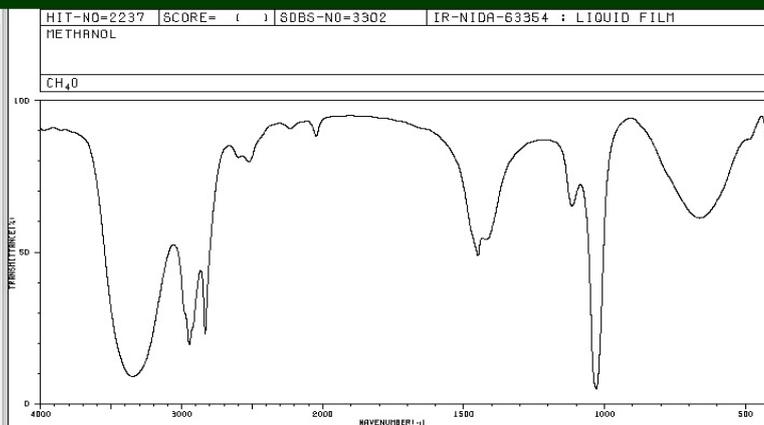
110 22,...

MS Peaks and intensities:

Mass and its intensity are a set of data

separated by a space, eg. 110 22,...

Hit: Sort by: Result Display type: with Structures

SDBS Information**SDBS No.:** 3302**Compound Name:**
methanol**Molecular Formula:** CH₄O**Molecular Weight:** 32.0**CAS Registry No.:**
57-56-1**Spectral Code:****Mass:**[¹³C NMR : in CDCl₃](#)[¹³C NMR : in CD₂CN](#)[¹³C NMR : in DMSO-d₆](#)[¹³C NMR : in CD₂OD](#)[¹³C NMR : in CDCl₃](#)[¹H NMR : 90 MHz in CDCl₃](#)[¹H NMR : 90 MHz in CDCl₃](#)[¹H NMR : parameter in CDCl₃](#)[¹H NMR : in CD₂CN](#)Activer Windows
Accédez aux paramètr

CRC Handbook of Chemistry and Physics

Editor-in-Chief

David R. Lide
Former Director, Standard Reference Data
National Institute of Standards and Technology

Editorial Advisory Board

Grace Baysinger
Swain Chemistry and Chemical Engineering Library
Stanford University

Henry V. Kehiaian
ITODYS
University of Paris VII

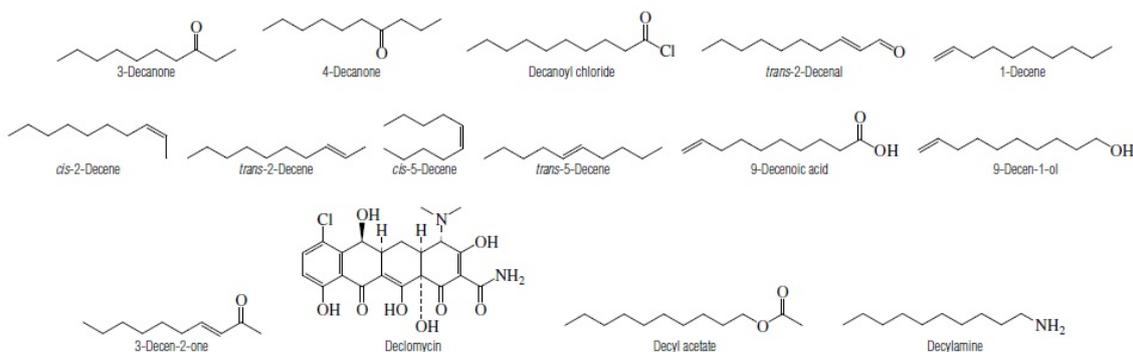
3-136

Physical Constants of Organic Compounds

No.	Name	Synonym	Mol. Form.	CAS RN	Mol. Wt.	Physical Form	mp/°C	bp/°C	den/g cm ⁻³	n _D	Solubility
2764	3-Decanone	Ethyl heptyl ketone	C ₁₀ H ₂₀ O	928-80-3	156.265	liq	1.3	203	0.8251 ²⁰	1.4252 ²⁰	s EtOH, eth, ctc
2765	4-Decanone	Hexyl propyl ketone	C ₁₀ H ₂₀ O	624-16-8	156.265	liq	-9	206.5	0.824 ²⁰	1.4240 ²¹	i H ₂ O; msc EtOH, eth
2766	Decanoyl chloride	Caprinoyl chloride	C ₁₀ H ₁₉ ClO	112-13-0	190.710	liq	-34.5	95	0.919 ²⁵	1.4410 ²⁰	s eth, ctc
2767	<i>trans</i> -2-Decenal		C ₁₀ H ₁₈ O	3913-81-3	154.249			230; 107 ¹¹			
2768	1-Decene		C ₁₀ H ₂₀	872-05-9	140.266	liq	-66.3	170.5	0.7408 ²⁰	1.4215 ²⁰	i H ₂ O; msc EtOH, eth
2769	<i>cis</i> -2-Decene		C ₁₀ H ₂₀	20348-51-0	140.266	col liq		174.2			
2770	<i>trans</i> -2-Decene		C ₁₀ H ₂₀	20063-97-2	140.266	col liq		173.3			
2771	<i>cis</i> -5-Decene		C ₁₀ H ₂₀	7433-78-5	140.266	col liq	-112	171; 73 ²⁰	0.7445 ²⁰	1.4258 ²⁰	i H ₂ O; msc EtOH, eth; sl ctc
2772	<i>trans</i> -5-Decene		C ₁₀ H ₂₀	7433-56-9	140.266	col liq	-73	171	0.7401 ²⁰	1.4243 ²⁰	i H ₂ O; msc EtOH, eth; sl ctc
2773	9-Decanoic acid	Caproic acid	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	14436-32-9	170.249		26.5	158 ²¹ , 142 ⁴	0.9238 ¹⁵	1.4507 ¹⁵	vs eth, EtOH
2774	9-Decen-1-ol	Decylenic alcohol	C ₁₀ H ₂₀ O	13019-22-2	156.265			236	0.876 ²⁵	1.4480 ²⁰	
2775	3-Decen-2-one	Heptylidene acetone	C ₁₀ H ₁₈ O	10519-33-2	154.249			102 ^{15,3}	0.8473 ²⁰	1.4480 ²⁰	
2776	Declomycin	Demeclocycline	C ₂₇ H ₂₇ ClN ₂ O ₆	127-33-3	464.853	cry	176 dec				
2777	Decyl acetate		C ₁₇ H ₃₄ O ₂	112-17-4	200.318	liq	-15	244	0.8671 ²⁰	1.4273 ²⁰	i H ₂ O; s EtOH, po eth, bz, ctc, HOAc

Physical Constants of Organic Compounds

3-137

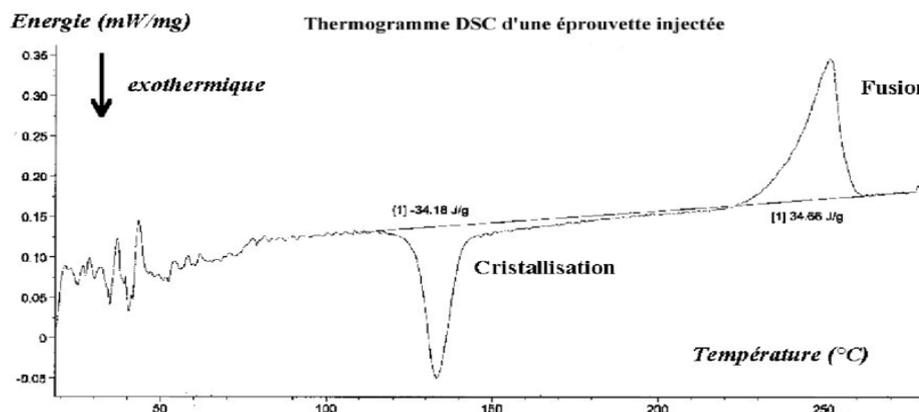
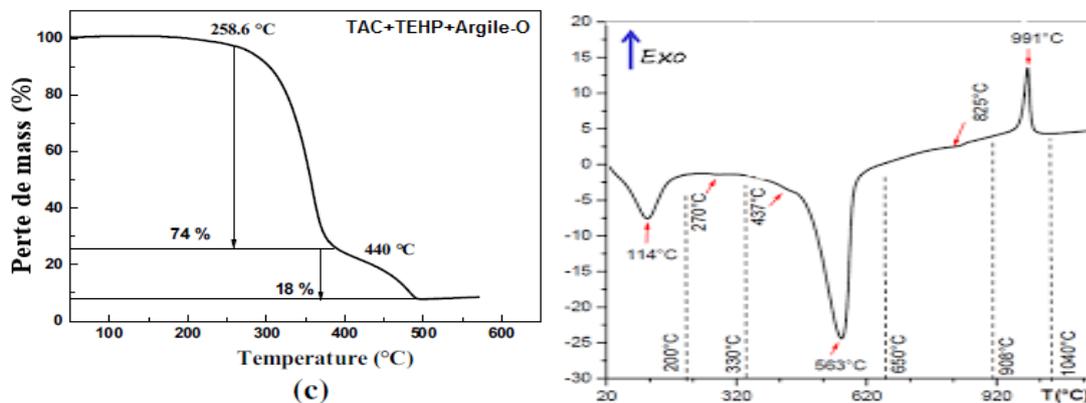


I.6 Analyse quantitative

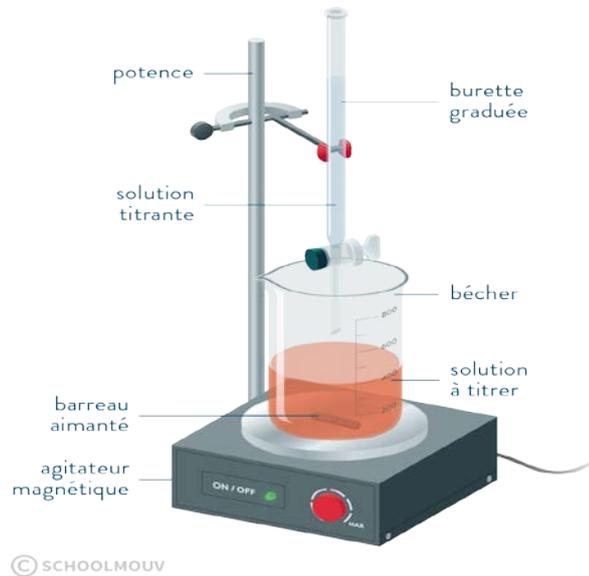
Les techniques principales de l'analyse quantitative s'appuient a) sur le caractère quantitatif de réactions chimiques appropriées avec soit la mesure de la quantité de réactif nécessaire pour avoir une réaction complète, soit celle de la quantité de produit final obtenu ; b) sur des mesures électriques (potentiométrie par exemple) ; c) sur la mesure de propriétés spectroscopiques (spectres d'absorption par exemple) ; d) sur la mesure de la vitesse de migration caractéristique d'une espèce dans un milieu défini et dans des conditions contrôlées. On associe parfois deux ou plusieurs de ces techniques pour à la fois identifier et doser (par exemple, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse).

C'est sur le caractère quantitatif de certaines réactions chimiques que reposent les méthodes traditionnelles, dites « classiques », d'analyse chimique : gravimétrie, titrimétrie et volumétrie. En **analyse gravimétrique**, la substance à doser est convertie en un précipité insoluble que l'on recueille et que l'on pèse ; dans le cas particulier de l'**électrogravimétrie**, on effectue une électrolyse et l'on pèse le produit qui se dépose sur l'une des électrodes. Mesure de masse et de variations d'énergie ont également leur importance dans les méthodes thermiques d'analyse, dans lesquelles on enregistre ces caractéristiques en fonction de la température.

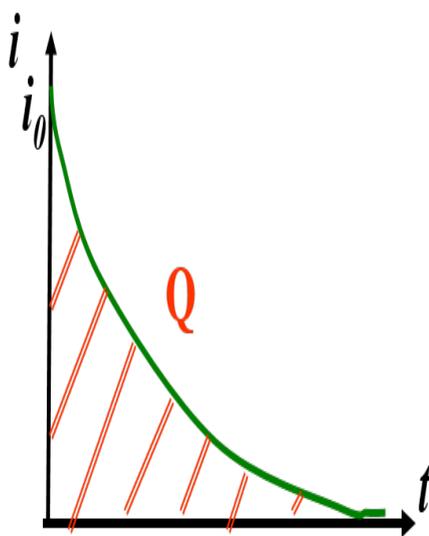
On, pourra par exemple, déterminer dans quelles conditions le précipité d'une analyse gravimétrique peut être séché en toute sécurité. Dans certaines techniques courantes, on enregistre les variations d'un paramètre en fonction de la température ou du temps. En **analyse thermogravimétrique**, ATG, on enregistre les variations de masse ; en **analyse thermique différentielle**, ATD, celles la différence de température entre une substance à doser et un produit de référence inerte ; en **analyse calorimétrique différentielle**, ACD, celles de l'énergie nécessaire pour que reste égale à zéro la différence de température entre une substance étudiée et un produit de référence.



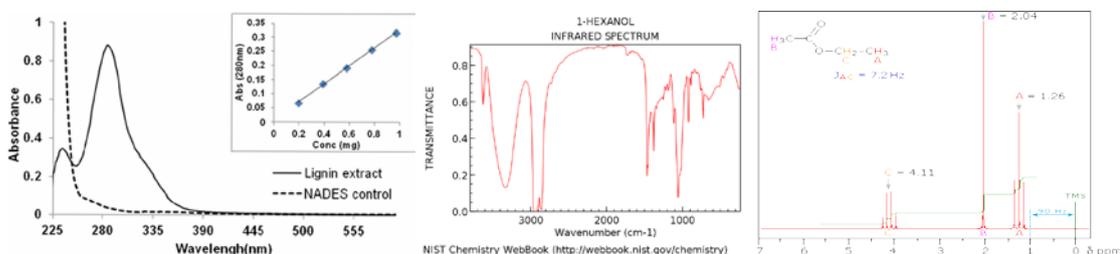
En analyse titrimétrique (parfois appelée analyse volumétrique), on fait réagir la substance titrée avec un réactif approprié, ajouté sous forme de solution étalon, et l'on mesure le volume de solution nécessaire pour que la réaction soit complète. Les réactions les plus courantes de la titrimétrie sont les réactions de neutralisation (acide-base), de formation de complexe, de précipitation et d'oxydo-réduction. En volumétrie, on mesure le volume de gaz dégagé ou absorbé au cours d'une réaction chimique.



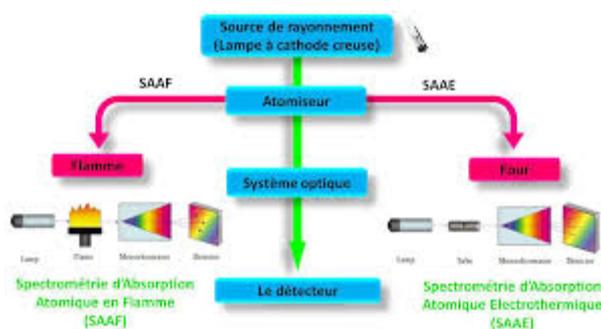
Les méthodes électrochimiques d'analyse (à l'exception de l'électrogravimétrie) impliquent la mesure de l'intensité d'un courant, d'une tension ou d'une résistance, quantités liées à la concentration d'une espèce donnée en solution ; elles comprennent notamment la voltampérométrie (mesure du courant à potentiel imposé au niveau d'une microélectrode). La coulométrie (mesure du courant et du temps nécessaire pour qu'une réaction électrochimique soit complète ou pour obtenir suffisamment de réactif titrant pour réagir complètement avec un analyte donné) et la potentiométrie (mesure du potentiel d'une électrode à l'équilibre dans une solution de l'ion dosé).



Les méthodes spectroscopiques d'analyse reposent sur la mesure du flux énergétique d'une radiation de longueur d'onde donnée, absorbée par l'échantillon, ou sur celle du flux énergétique d'une radiation de longueur d'onde donnée qu'il émet. Les méthodes spectroscopiques d'absorption sont habituellement classées d'après la longueur d'onde, en spectrophotométrie dans le visible, l'ultraviolet ou l'infrarouge. La spectrophotométrie visible est parfois appelée colorimétrie. En analyse quantitative des composés organiques, on associe de plus en plus à ces techniques la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.



En spectroscopie d'absorption atomique, on atomise le spécimen, souvent en pulvérisant une solution dans une flamme, puis on étudie l'absorption du rayonnement émis par une lampe électrique, ce qui donne le spectre caractéristique de l'élément analysé. Les méthodes de turbidimétrie et de néphélométrie mesurent respectivement la quantité de lumière respectivement arrêtée et diffusée par une suspension. Ce ne sont pas des méthodes d'absorption au sens strict, mais elles méritent d'être signalées ici.

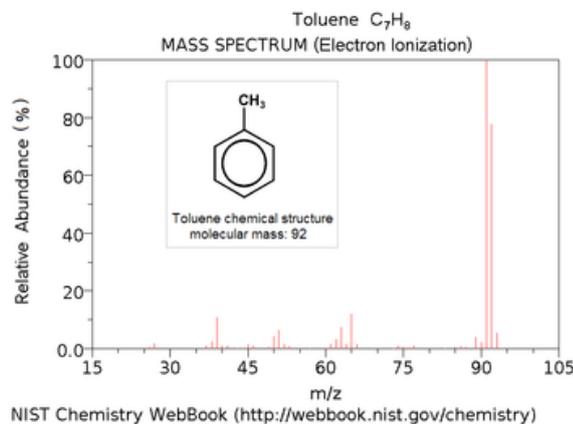


Les méthodes d'émission consistent à soumettre l'échantillon à un traitement thermique ou électrique qui porte les atomes à des états excités leur permettant d'émettre de l'énergie, et l'on mesure l'intensité de cette énergie. Les techniques d'excitation les plus courantes sont, par exemple:

1. La spectroscopie d'émission, où l'on soumet l'échantillon à un plasma induit par haute fréquence et où l'on analyse le rayonnement émis (qui peut s'étendre jusque dans l'ultraviolet).
2. La photométrie de flamme, où l'on projette l'échantillon dans une flamme.
3. La fluorimétrie, où l'on porte une substance appropriée (habituellement un complexe de métal avec un ligand fluorescent) à un état excité par un rayonnement visible ou ultraviolet.
4. Les méthodes de chromatographie et d'électrophorèse sont des techniques séparatives applicables aux mélanges, mais elles peuvent être adaptées à l'identification de leurs composants. Les détecteurs modernes en font des techniques d'analyse quantitative fiables.

En spectrométrie de masse, la substance à analyser est vaporisée sous un vide poussé et la vapeur est soumise au bombardement d'un faisceau d'électrons de haute énergie. Un grand nombre de molécules à l'état vapeur subissent une fragmentation et produisent des ions de différentes tailles. Ces ions peuvent être différenciés par

application d'un champ électrique qui les accélère, puis d'un champ magnétique qui dévie leur trajectoire, avec un rayon de courbure qui dépend des rapports masse/charge (m/z), vers un appareil de détection et d'enregistrement. Chaque espèce d'ions donne un pic dans le spectre de masse. Cette technique est aussi applicable aux composés inorganiques non volatils en provoquant la vaporisation à l'aide d'une étincelle électrique sous haute tension.



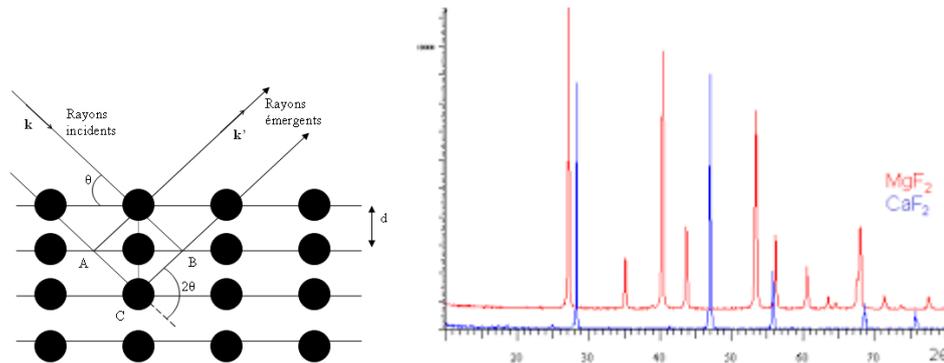
La spectrométrie de masse peut être utilisée pour l'analyse des gaz, ainsi que pour celle des produits pétroliers, et pour détecter des impuretés dans les semi-conducteurs. Elle est particulièrement adaptée à la détermination de la structure des composés organiques.

1.7 Techniques particulières

Méthodes utilisant les rayons X

Des rayons X sont produits en envoyant un faisceau d'électrons accélérés sur une cible solide (qui peut être le corps à analyser lui-même). Ce sont des rayons X primaires. Le faisceau d'électrons éjecte un électron d'une couche interne d'un atome de la cible, et le remplacement de l'électron perdu par un électron d'une couche externe est accompagné d'une émission d'énergie sous forme de rayons X. Dans le spectre d'émission, il est possible d'identifier certains pics caractéristiques des éléments contenus dans la cible. Les longueurs d'onde de ces pics sont fonction des numéros atomiques des éléments et permettent donc d'identifier les éléments présents. De plus, les intensités des pics peuvent être exploitées dans des conditions bien définies pour déterminer les quantités respectives. C'est le principe de la microsonde de Castaing, dans laquelle le faisceau des électrons est focalisé sur une toute petite surface de l'échantillon cible. Cette technique a des applications importantes en recherche relative à la métallurgie, dans l'étude des échantillons géologiques ou pour détecter la présence d'éléments métalliques dans des échantillons. Lorsqu'un faisceau de rayons X primaires de courtes longueurs d'onde frappe une cible solide, un mécanisme comparable à celui que l'on vient de décrire provoque l'émission de rayons X à des longueurs d'onde caractéristiques des atomes de la cible. Ce phénomène est dit rayonnement secondaire ou fluorescence X. La surface de l'échantillon peut alors tirer grande et la hauteur des pics du rayonnement de fluorescence peut fournir des indications sur la composition de l'échantillon. L'analyse par fluorescence X est une technique analytique rapide qui trouve des applications dans les laboratoires de métallurgie, dans le traitement des minerais métalliques et dans l'industrie du ciment.

Les corps cristallins peuvent diffracter un faisceau de rayons X, de sorte que l'on peut utiliser l'analyse par diffraction X sur poudre pour identifier les constituants d'un mélange. Ces techniques utilisant des rayons X sont des exemples d'analyse non destructrice.

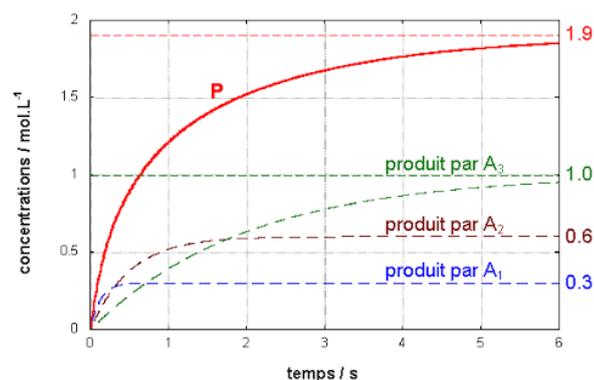


Radioactivité

Les méthodes basées sur la radioactivité appartiennent au domaine de la radiochimie et peuvent impliquer, soit la mesure de l'intensité du rayonnement émis par une substance naturellement radioactive, soit celle de la radioactivité induite par l'exposition de l'échantillon à une source de neutrons (analyse par activation), soit la dilution isotopique, soit enfin des radioimmunoessais. Ces techniques sont utilisées notamment pour identifier des éléments à l'état de traces dans l'étude des problèmes de pollution, pour analyser les échantillons géologiques ou pour effectuer des contrôles de qualité dans la fabrication des semi-conducteurs.

Méthodes cinétiques

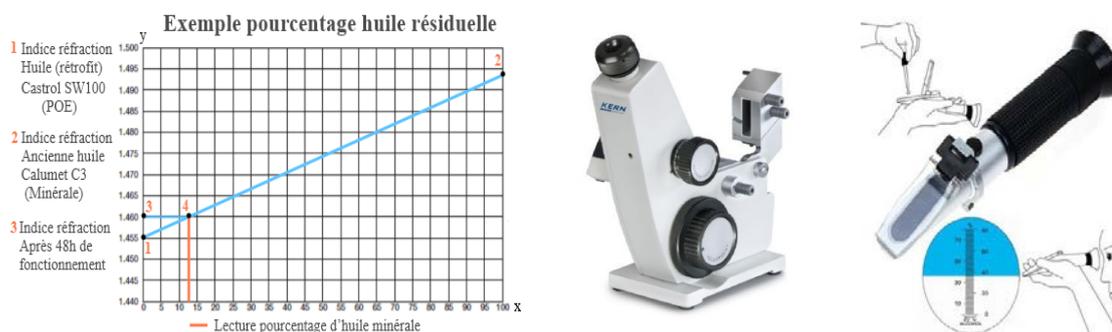
Les méthodes cinétiques reposent sur l'augmentation de la vitesse d'une réaction due à l'addition d'une petite quantité de catalyseur. En effet, dans une certaine mesure, la vitesse de la réaction catalysée dépend de la quantité de catalyseur présent, et, en reportant les données de vitesse de réaction sur une courbe d'étalonnage représentant la vitesse de réaction en fonction de la quantité de catalyseur utilisée, on détermine la quantité de catalyseur qui a pu être ajoutée. Cette méthode est assez sensible pour doser des quantités au-dessous du microgramme de certains composés organiques. Elle peut également être adaptée au dosage de substances en solution en ajoutant un catalyseur qui les détruit complètement et en mesurant la variation concomitante d'absorption d'un rayonnement visible ou ultraviolet. Ces techniques sont appliquées en chimie clinique.



Méthodes optiques

Certaines méthodes optiques sont particulièrement bien adaptées aux composés organiques. Ainsi, un réfractomètre permet de mesurer l'indice de réfraction des liquides, et cela constitue souvent un moyen d'identifier des composés purs et, par comparaison avec une courbe étalon, d'analyser le mélange de deux liquides. On peut

aussi mesurer la rotation optique des composés optiquement actifs et, par des mesures de polarimétrie, identifier des substances pures. Cette technique peut également être utilisée en analyse quantitative.



1.8 Méthodes Instrumentales

Bon nombre des méthodes citées ci-dessus, par exemple celles qui permettent de mesurer une propriété électrique, l'absorption d'une radiation ou l'intensité d'une émission, nécessitent l'utilisation d'un instrument adéquat, tel qu'un polarographe, un spectrophotomètre, etc. Ces méthodes sont dites instrumentales. Habituellement beaucoup plus rapides que celles purement chimiques, elles sont généralement applicables à des concentrations beaucoup trop faibles pour les méthodes classiques et trouvent de nombreuses applications dans l'industrie. Le plus souvent, l'instrument est doté d'un micro-ordinateur permettant de tracer automatiquement les courbes d'absorption, les polarogrammes, les courbes de titrage, etc. En incorporant un servomécanisme approprié, la totalité du processus analytique peut être entièrement automatisée.

Bien que très largement utilisées en raison de leurs nombreux avantages, les méthodes instrumentales n'ont pas détrôné les méthodes classiques et purement chimiques. On doit en effet considérer les points suivants:

1. L'appareillage nécessaire aux méthodes classiques est peu coûteux et facilement disponible dans tous les laboratoires, tandis que celui des méthodes instrumentales est souvent onéreux, et son utilisation ne se justifie que pour l'analyse d'un grand nombre d'échantillons ou pour le dosage de substances présentes en quantités minimales (analyse de traces, de subtraces ou d'ultratraces).

2. Les méthodes instrumentales nécessitent une opération préalable d'étalonnage en prenant comme référence un échantillon de substance de composition connue.

3. Les méthodes instrumentales sont souvent idéales dans le cas d'un grand nombre de mesures de routine, mais, pour une analyse occasionnelle, il est parfois plus simple de choisir une méthode classique. L'étalonnage des instruments est une opération qui peut prendre beaucoup de temps.

4. Pour obtenir des résultats précis avec les méthodes instrumentales, il reste toujours nécessaire de peser et de doser avec soin les réactifs et de préparer des solutions étalons. L'analyse classique apporte à l'analyste un apprentissage de base et une bonne expérience professionnelle.

Un bon chimiste analyste ne doit pas méconnaître l'intérêt de développer ses compétences en analyse classique pour optimiser la qualité des protocoles instrumentaux.

1.9 Facteurs intervenant dans le choix d'une méthode analytique :

Les techniques d'analyse présentent différents niveaux de sophistication, de sensibilité et de sélectivité ; les temps de dosage et les coûts induits sont aussi sensiblement différents. Il incombe à l'analyste de choisir la meilleure méthode pour chaque détermination. Pour cela, il devra considérer attentivement les critères suivants :

a) Type d'analyse : élémentaire ou moléculaire, de routine ou occasionnelle.

b) Problèmes propres à la nature de la substance analysée : elle peut, par exemple, être radioactive, corrosive ou sensible à l'eau.

c) Interférences possibles : présence de constituants autres que ceux que l'on veut doser.

d) Domaine de concentration à étudier.

e) Exactitude attendue.

f) Equipement et, surtout, instruments disponibles.

g) Temps alloué à l'exécution de l'analyse. Ce critère est particulièrement important lorsque les résultats sont attendus rapidement pour le contrôle d'un processus de fabrication. La précision des résultats devra alors dans certains cas devenir secondaire ; on devra parfois avoir recours à des instruments coûteux ou effectuer une analyse en ligne en continu.

h) Nombre d'analyses du même type à effectuer : le nombre de déterminations est-il réduit ou bien faut-il un grand nombre d'analyses répétitives ?

i) La nature et la taille de l'échantillon disponible ou le type d'information recherchée exigent-ils d'avoir recours à des méthodes non destructrices au lieu des méthodes appliquées habituellement mais nécessitant une dissolution préalable de l'échantillon ?

Le personnel de laboratoire ignore souvent le coût d'une analyse envisagée. La charge financière liée au fonctionnement de la plupart des instruments modernes est déjà par elle-même extrêmement élevée, et il faut les utiliser régulièrement et judicieusement pour justifier la dépense initiale. Il ne faut jamais oublier que des analyses ponctuelles ou exploratoires peuvent se faire à moindre coût et souvent plus rapidement par titrimétrie ou gravimétrie ne nécessitant qu'un minimum de l'échantillon. Le recours à certaines méthodes instrumentales ne se justifie tout à fait que dans le cas d'analyses multiples. Le coût d'une analyse ne se limite pas à la durée réelle d'utilisation de l'appareil, il faut donc aussi tenir compte d'une partie des coûts d'entretien et du temps d'immobilisation.

1.10 Interférences

Quelle que soit la méthode finalement choisie pour une analyse, elle devrait, dans l'idéal être spécifique, c'est-à-dire qu'elle devrait permettre de mesurer avec exactitude la quantité d'une substance donnée, quelles que soient les autres espèces présentes. Dans la pratique, peu de méthodes permettent d'être dans cette situation idéale, mais un grand nombre d'entre elles sont sélectives, c'est-à-dire qu'elles peuvent être utilisées pour doser certains des ions ou molécules parmi d'autres d'un ensemble donné. La sélectivité peut souvent être améliorée en contrôlant soigneusement les conditions opératoires, notamment dans le cas de séparations ou d'analyses chromatographiques.

Il arrive souvent, cependant, que la présence d'autres substances empêche d'obtenir directement les résultats recherchés. On peut ainsi être amené à effectuer certaines opérations pour supprimer les espèces susceptibles d'interférer avec l'analyte ou pour éviter qu'elles n'interviennent dans le processus analytique. Dans le cas des substances inorganiques, on utilise des techniques réservées aux ions, tandis que, pour les substances organiques, on préfère des méthodes chromatographiques ou d'extraction par des solvants. Les méthodes employées peuvent être classées en six catégories:

1. Précipitation sélective :

L'addition de certains réactifs permet de faire précipiter et d'éliminer par filtration les ions interférents, mais il est souvent nécessaire de contrôler soigneusement le pH pour effectuer une bonne séparation. Les substances présentes dans la solution ayant tendance à s'adsorber sur les précipités, on veillera à ce que la quantité d'analyse perdue de cette façon soit aussi faible que possible.

2. Addition d'agents manquants

On ajoute à l'échantillon un agent complexant. Si les complexes formés sont suffisamment stables, ils ne réagiront pas avec les réactifs ajoutés ultérieurement, par exemple lors d'une titrimétrie ou d'une précipitation gravimétrique.

3. Oxydation (réduction) sélective

On traite l'échantillon avec un agent oxydant ou réducteur sélectif qui réagira avec certains des ions présents ; il en résulte des changements d'état d'oxydation qui facilitent souvent la séparation. Pour précipiter, par exemple, le fer sous forme d'hydroxyde, on oxyde toujours la solution de façon à former l'hydroxyde de Fer (III). Ce dernier précipite à un pH plus bas que l'hydroxyde de Fer (II) qui pourrait être contaminé par les hydroxydes d'un grand nombre de métaux bivalents.

4. Extraction par un solvant

Par traitement avec des réactifs organiques appropriés, les ions métalliques donnent des complexes chélatés solubles dans les solvants organiques et pouvant être extraits de la solution aqueuse. Par ailleurs, beaucoup de ces complexes d'association, qui comportent des ions volumineux presque exclusivement de caractère organique (l'ion tétraphénylarsonium $(C_6H_5)_4As^+$, par exemple), sont solubles dans les solvants organiques et peuvent donc servir à extraire les ions métalliques appropriés de la solution aqueuse. L'extraction par un solvant, conjuguée à l'emploi d'acides et de bases appropriés, peut également être utilisée pour séparer des composés organiques avant de les doser.

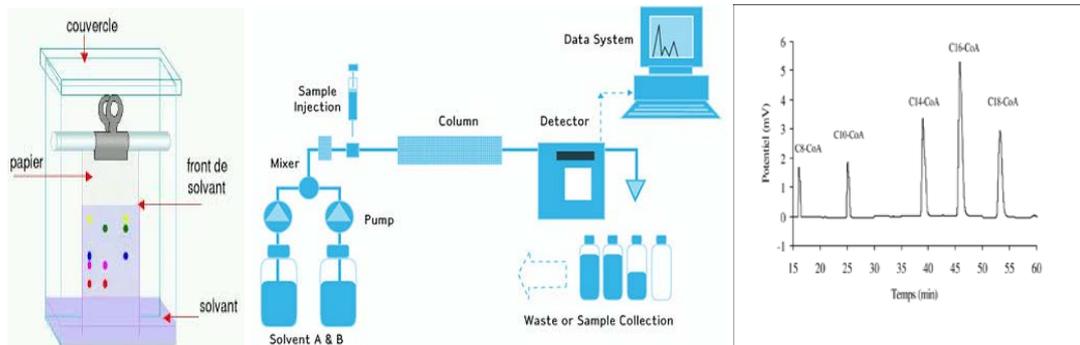
5. Échange d'ions

Les résines insolubles échangeuses d'ions contiennent soit des anions soit des cations capables de s'échanger avec les ions des solutions qui les traversent. On les utilise pour extraire les impuretés des solutions ou pour les enrichir en espèces étudiées. L'échange d'ions est particulièrement intéressant pour concentrer une solution de faible teneur en ions avant d'effectuer une analyse quantitative par une méthode relativement peu sensible.

6. Chromatographie

La chromatographie couvre toute une gamme de techniques de séparation, dans lesquelles les espèces chimiques en solution sont entraînées dans des colonnes ou sur des surfaces par des liquides ou par des gaz et séparés les uns des autres en raison de leurs caractéristiques moléculaires différentes. Il faut savoir que, sous une

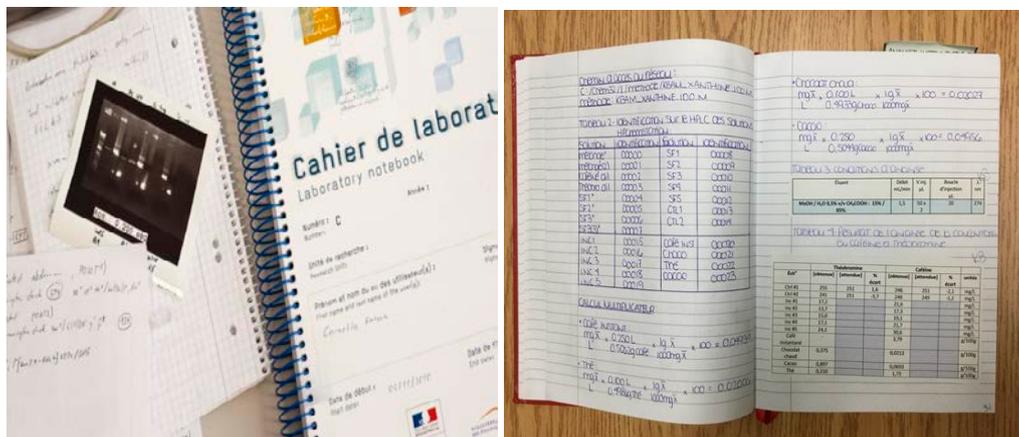
forme ou sous une autre, la chromatographie est maintenant applicable à pratiquement toutes les substances inorganiques et organiques, à l'exception des polymères très insolubles. Ses différentes formes sont d'un intérêt considérable pour les analyses quantitatives. Parmi les applications les plus caractéristiques, on peut citer la recherche de stupéfiants en chimie médico-légale ou le contrôle de qualité des aliments.



1.11 Analyse des données :

Après avoir choisi la meilleure méthode pour régler le problème des interférences et la meilleure méthode de dosage, il faut effectuer l'analyse au moins deux fois. Tous les résultats des analyses doivent être soigneusement consignés dans le **cahier de laboratoire**, afin de disposer d'un historique permanent des travaux. De plus, les instruments modernes étant souvent pilotés par des ordinateurs, les résultats ne sont pas seulement affichés sur appareil, mais ils sont également présentés sous forme graphique ou de tableaux pour constituer un compte-rendu plus complet. Un grand nombre d'instruments sont désormais capables de traiter les données brutes, de les confronter aux courbes d'étalonnage et aux valeurs limites de la méthode, ainsi que d'effectuer des analyses statistiques. Comme pour toute mesure physique, tout résultat est assorti d'un certain degré d'incertitude, dont il convient d'établir l'ordre de grandeur pour que les résultats aient un sens. Il faut donc indiquer la précision des résultats, c'est-à-dire dans quelle mesure ils sont reproductibles. Cette précision s'exprime généralement à partir des différences entre les valeurs expérimentales et la valeur moyenne de tous les résultats. La différence entre la plus élevée et la plus faible d'une série de valeurs est appelée dispersion ; elle donne une indication de la précision des mesures, mais celle-ci est surtout caractérisée par l'écart-type et la variance, grandeurs sur lesquelles nous reviendrons dans le chapitre 2.

La différence entre le résultat analytique le plus probable et la vraie valeur pour un échantillon donné est appelée erreur systématique ; elle indique le degré d'exactitude (ou de justesse) de l'analyse.



1.12 Résumé

Lorsqu'on est confronté à une analyse quantitative nouvelle, on procède comme suit :

1. Échantillonnage.
2. Recherche documentaire et choix des méthodes de dosage.
3. Examen des interférences éventuelles et des protocoles permettant de les éliminer.