

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم الكيمياء الصناعية

M1 GC et GPE

# Méthodes Physico-chimiques d'Analyse



Dr. MENASRA Hayet

## Méthodes Physico-chimiques d'Analyse



## **MPA**

### **Objectifs de l'enseignement:**

Donner les connaissances fondamentales sur les méthodes et techniques expérimentales qui permettent de **caractériser la matière et d'étudier sa structure**. En particulier les techniques et les outils pour lesquels des progrès technologiques sont apparus récemment.

### **Connaissances préalables recommandées:**

Etat de la matière, thermodynamique chimique, propriétés structurales et physico-chimique de la matière, notions de physique et chimie générale.

### **Contenu de la matière:**

<b>Chapitre 1.</b> Les techniques séparatives : la Chromatographie : Aspects généraux, Classification des techniques chromatographiques : chromatographie sur colonne et chromatographie sur plaque.	<b>(2Semaines)</b>
<b>Chapitre 2.</b> Types de chromatographie CPG, HPLC, CCM.	<b>(3Semaines)</b>
<b>Chapitre 3.</b> Les méthodes couplées : CG/MS. LC/MS	<b>(2 Semaines)</b>
<b>Chapitre 4.</b> Spectrométrie d'absorption atomique : Généralités, instrumentation et applications ; Méthode des ajouts dosée	<b>(2 Semaines)</b>
<b>Chapitre 5.</b> Spectrophotométrie d'émission atomique Généralités, instrumentation et applications ; Méthode de l'étalon interne	<b>(2 Semaines)</b>
<b>Chapitre 6.</b> La spectrométrie de fluorescence X Généralités, applications et avantages	<b>(2 Semaines)</b>
<b>Chapitre 7.</b> Analyse thermique : instrumentation et techniques	<b>(2 Semaines)</b>

### **Mode d'évaluation:**

Contrôle continu: 40% ; Examen: 60%.

### **Références bibliographiques:**

- 1- J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, Paris 1995.
- 2- F. Rouessac et A. Rouessac, *Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, Paris 2004.
- 3- P. Arnaud, *Chimie organique*, Dunod, 2009.
- 4- A.Skoog, F.Holler et A. Niemann, *Principes d'analyse instrumentale*, Edition de Boeck, Paris 20





## Historique

On ne connaît pas complètement  
une science tant qu'on n'en sait  
pas l'histoire.

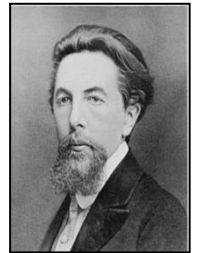


Auguste Comte

[www.citation-celebre.com](http://www.citation-celebre.com)

## En 1906 Botaniste russe « MIKHAIL SEMIONOVITCHSWET »

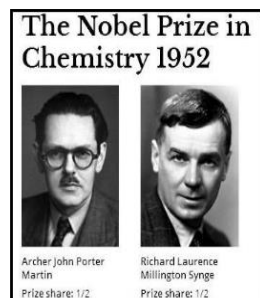
- ✓ Il a séparé des pigments végétaux colorés sur une colonne remplie de carbonate de calcium pulvérulent, les pigments étaient entraînés avec de l'éther de pétrole (mélange pentanes et d'hexanes). Il a observé sur la colonne la formation de bandes de couleur différentes (vert, orange, jaune..).
- ✓ Il a donné à cette technique le nom de chromatographie *du grec khrôma, couleur et graphein, écrire* (écriture des couleurs).
- ✓ Il a défini également les termes : chromatogramme, élution, rétention.



1930 où Edgar Lederer a purifié par la méthode de Tswett la lutéine du jaune d'œuf.



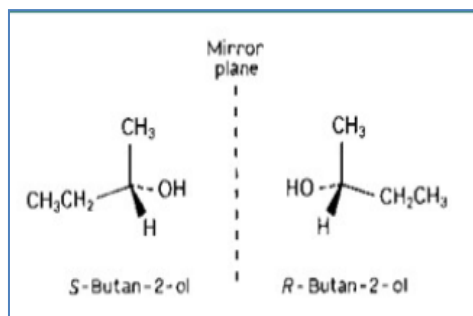
Vers 1940, Martin et Syngé développent la pratique et la théorie de la chromatographie, ils obtiennent le prix Nobel en 1952



En 1952, mise au point de la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).

En 1968, mise au point de la Chromatographie Liquide Haute Performance CLHP ou HPLC en anglais.

- En 1979, première séparation chirale par HPLC. C'est une chromatographie en phase liquide à haute performance



- De nos jours : Amélioration instrumentale (informatisation) et innovation dans le domaine de la miniaturisation (nanotechnologie)

# Les techniques séparatives

---

## Chapitre I

- la Chromatographie:
- Aspects généraux,
- Classification des techniques

- 
1. **Francis Rouessac**, Annick Rouessac, Méthodes et techniques instrumentales modernes « Cours et exercices corrigés », DENOD, 6<sup>ième</sup> édition , 2004, France.
  2. **Thierry Dulaurans**, Physique Chimie 2 livre du professeur, Hachette éducation, 2010, France
  3. **Adjal Fatima**, support de cours Moodel, univ. Biskra, 2016, Algérie
  4. **A. Dari**, Cours techniques chromatographiques, univ. Hassan II, 2016, Maroc
  5. **Les photos**, [www.wekepidia.com](http://www.wekepidia.com)



La chromatographie est une méthode analytique qui est largement utilisée pour la séparation, l'identification et le dosage des constituants chimiques dans des mélanges complexes. Il n'existe aucune autre méthode de séparation qui soit aussi puissante et d'application aussi générale.

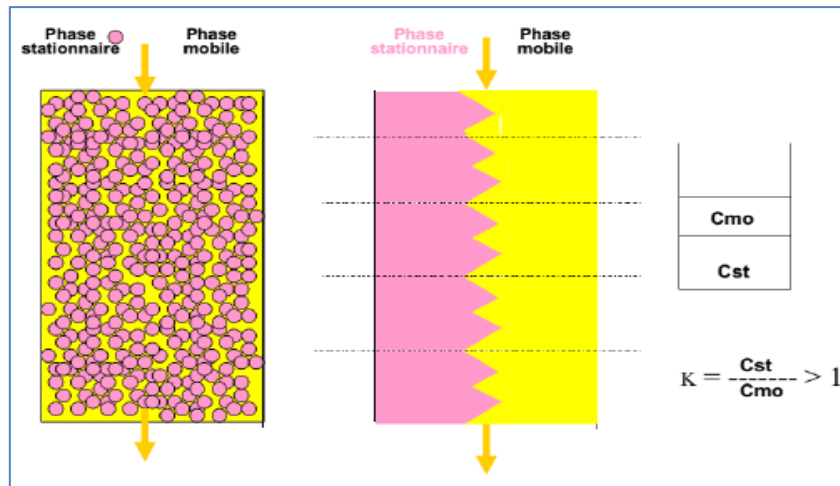
## I. Chromatographie

La chromatographie est une méthode d'analyse qualitative (quelques pictogrammes) et quantitative (plusieurs grammes). Elle permet de séparer et de reconnaître les constituants d'un mélange. Elle peut être utilisée pour isoler et purifier des composés obtenus après réaction chimique, de vérifier la pureté des produits ou de suivre la progression d'une réaction par analyse de prélèvements à intervalles réguliers

### I.1. Principe

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différences d'affinités des substances étudiées pour deux phases, l'une fixe, appelée phase stationnaire et l'autre mobile. La phase mobile entraîne les substances à analyser. Selon la technique chromatographique utilisée, la séparation de ces substances résulte soit de leur adsorption et désorption successives sur la phase stationnaire, soit de leur différence de solubilité entre la phase mobile et la phase stationnaire. Tout repose donc sur les interactions pouvant s'établir entre, d'une part, la phase mobile et la substance à analyser, et d'autre part, entre la phase stationnaire et la substance à analyser. Le coefficient de distribution  $K$  évalue les quantités de substance à analyser entre les deux phases :

$$K = C_s/C_M$$



**Figure I.1 :** illustration de l'équilibre entre la phase stationnaire et la phase mobile dans une colonne chromatographique

Où  $C_s$  est la concentration du soluté dans la phase stationnaire et  $C_M$  la concentration du soluté dans la phase mobile. Les méthodes chromatographiques peuvent être classées soit d'après la nature des phases utilisées, soit d'après les phénomènes se produisant au cours de la séparation.

### Définitions

- **élution** : percolation d'un composé sur une colonne
- **éluant** : solvant permettant d'éluer le composé
- **éluât** : solution recueillie au bas de la colonne
- **chromatogramme**: enregistrement des pics élués perçus par un détecteur
- **La phase stationnaire** qui est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support
- **La phase mobile** se déplace au contact de la phase stationnaire.

### I.2. Les différents phénomènes lors de la séparation

On distingue ainsi: Chromatographie d'adsorption, Chromatographie de partage, Chromatographie d'échange d'ions et Chromatographie d'exclusion stérique (ou par permutation de gel).

#### ✓ Chromatographie d'adsorption = POLARITE

La séparation est basée sur l'adsorption sélective des substances à analyser à la surface de la phase stationnaire. La vitesse de déplacement des substances dépend de deux forces : les forces d'attraction de l'adsorbant sur les substances et les forces d'entraînement de l'éluant qui tendent à les extraire. La phase stationnaire est un adsorbant.

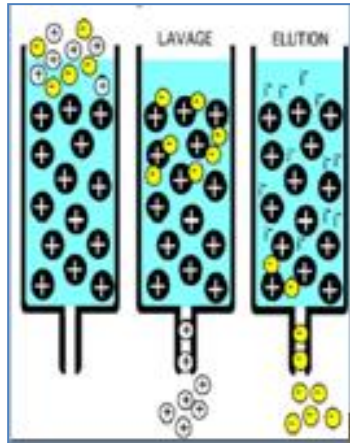
En général, plus un adsorbant est actif (ou polaire), plus il retient fortement les composés polaires. Les adsorbants les plus utilisés, classés par force d'interaction croissante avec les composés polaires, sont : le papier, la cellulose, le gel de silice et l'alumine. Le pouvoir éluant de la phase mobile liquide, c'est-à-dire sa capacité à entraîner des substances plus ou moins polaires, dépend de sa propre polarité. Il est possible de mélanger plusieurs solvants pour obtenir un éluant ayant une polarité bien définie. Le classement de plusieurs solvants par ordre de pouvoir éluant croissant est : éther de pétrole, cyclohexane tétrachlorométhane, toluène, dichlorométhane, éther diéthylique, trichlorométhane, éthanoate d'éthyle, propanone, éthanol, méthanol, eau, acide éthanoïque.

#### ✓ **Chromatographie de partage = SOLUBILITE**

La phase stationnaire est un liquide adsorbé à la surface d'un support inerte. La séparation repose sur les différences de solubilité des composants dans la phase liquide. Le facteur principal déterminant la retenue du soluté par la phase stationnaire ou son déplacement avec la phase mobile, est la solubilité; elle dépend de son coefficient de partage entre chaque phase. Généralement, on peut séparer les solutés dont les coefficients de partage entre les deux phases sont différents. Les plus solubles dans la phase mobile se déplacent plus rapidement que ceux qui le sont moins ; inversement, les plus solubles dans la phase stationnaire y sont davantage retenus que les solutés moins solubles.

#### ✓ **Chromatographie d'échange d'ions = TAILLE DES MOLECULES**

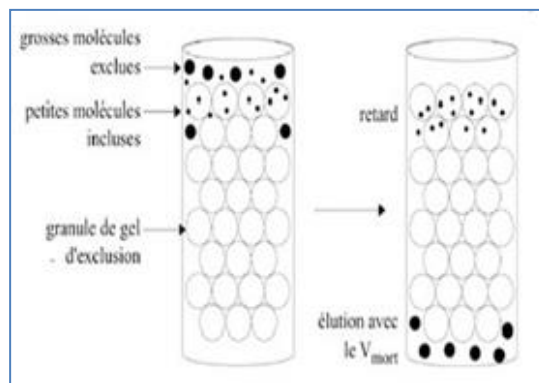
La phase stationnaire est un solide ionisé ou ionisable, dont les ions sont échangeables avec ceux de la phase mobile. La séparation est fondée sur le fait que plus la charge ionique des composants est élevée, plus la rétention à la surface du solide est importante. La phase mobile est habituellement une solution tampon dont le pH permet de contrôler la mobilité des composants du mélange analysé.



**Figure I.2 :** *Chromatographie d'échange d'ions*

✓ **Chromatographie d'exclusion stérique = CHARGE IONIQUES**

La phase stationnaire est constituée d'un solide poreux dont la distribution de la taille des pores est variable. En faisant migrer un mélange à analyser contenant des molécules de masses molaires variables, les molécules sont éluées en fonction de leur taille. La séparation résulte du fait que les plus grosses molécules ne peuvent pas pénétrer dans les pores tandis que les petites, pénétrant plus ou moins dans les pores en fonction de leur taille, sont retenues plus ou moins longtemps dans la colonne. Cette méthode s'applique à la séparation des molécules de polymère.



**Figure I.3 :** *Chromatographie d'exclusion stérique*

**I. 3. Classification des méthodes chromatographique**

On distingue deux types de méthode chromatographique.

- ✓ *En chromatographie sur colonne*, la phase stationnaire est maintenue dans un tube étroit et la phase mobile y progresse par gravité ou sous l'action d'une différence de pression.

- ✓ *En chromatographie planaire*, la phase stationnaire est présente à la surface d'un support plat (chromatographie sur couche mince) ou immobilisée à l'intérieur des pores d'une feuille de cellulose (chromatographie sur papier). dans ce cas, la phase mobile se déplace à travers la phase stationnaire par capillarité ou sous l'effet de la gravité.

Le **tableau I. 1** montre les méthodes de séparation qui se classent en trois catégories selon la nature de la phase mobile: liquide, gaz ou fluide supercritique. La deuxième colonne du tableau répertorie cinq type de chromatographie en phase liquide et trois types de chromatographie en phase gazeuse qui différent par la nature de la phase stationnaire et le type d'équilibre qui s'établit entre les phases.

**Tableau I. 1:** Classification des méthodes chromatographiques sur colonne

<i>Classification générale</i>	<i>Méthode spécifique</i>	<i>Phase stationnaire</i>	<i>Type d'équilibre</i>
<b>Chromatographie en phase liquide</b> <b>(CLP) (phase mobile liquide)</b>	<i>Liquide-Liquide (CLL) ou partage</i>	<i>Liquide immobilisé sur un solide</i>	<i>Partage entre liquides non miscibles</i>
	<i>Liquide-phase greffée</i>	<i>Espèce organique liée chimiquement à une surface solide</i>	<i>Partage entre liquide et surface greffée</i>
	<i>Liquide-solide (CLS) ou adsorption</i>	<i>Solide</i>	<i>Adsorption</i>
	<i>Echange d'ions</i>	<i>Résine échangeuse d'ions</i>	<i>Echange d'ions</i>
	<i>Liquide-gel (CLG) ou perméation</i>	<i>Liquide dans les interstices d'un solide polymérique</i>	<i>Partage/tamisage</i>
<b>Chromatographie en phase gazeuse</b> <b>(CPG) (phase mobile :gaz)</b>	<i>Gaz-liquide (CGL)</i>	<i>Liquide immobilisé sur un solide</i>	<i>Partage entre gaz et liquide</i>
	<i>Gaz-phase greffée</i>	<i>Espèce organique liée chimiquement à une surface solide</i>	<i>Partage entre gaz et surface greffée</i>
	<i>Gaz-solide</i>	<i>Solide</i>	<i>Adsorption</i>
<b>Chromatographie en fluide supercritique (CFS) (phase mobile : fluide supercritique)</b>		<i>Espèce organique liée chimiquement à une surface solide</i>	<i>Partage entre fluide supercritique et surface greffée</i>

## I. 4. Aspects Généraux

### I. 4. 1. Grandeurs Fondamentales

En chromatographie en phase liquide, les séparations sont basées sur la différence de distribution des espèces entre deux phases non miscibles l'une **stationnaire** (particules solides imprégnées ou non d'un liquide), l'autre **mobile** (liquide).

Pour un système chromatographique donné,

- ✓ Le **coefficient de distribution K** (ou coefficient de partage) est défini par:

$$K = C_s/C_m$$

Si les molécules d'un mélange ont des affinités différentes pour chacune des deux phases, il apparaît des différences entre deux vitesses de migration d'où possibilité de séparation. La migration sera d'autant plus lente que l'affinité de la molécule pour la phase stationnaire sera grande.

- ✓ *Une bonne séparation en chromatographie liquide implique*



*que les divers constituants du mélange soient retenus sur la colonne, donc présentent une affinité pour la phase stationnaire suffisante pour qu'ils apparaissent dans l'effluent après un volume supérieur au volume interstitiel de la colonne*

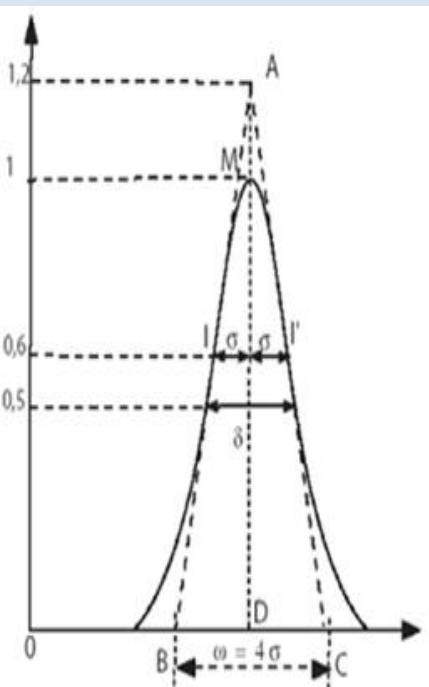
- ◆ *que les différents pics soient bien séparés, ce qui pour deux pics successifs dépend de la distance séparant les sommets et leur largeur.*
- ◆ *que l'analyse soit aussi rapide que possible.*

### I. 4. 2. Chromatogramme

Diagramme montrant l'évolution du signal du détecteur (à la concentration en soluté) en fonction du temps d'élution (plus rarement du volume d'élution).

L'analyse du chromatogramme permet une analyse :

- qualitative** : identification / position du pic
- quantitative** : aire des pics



Une courbe de Gauss est caractérisée par les paramètres suivants :



1-Écart-type =  $\sigma$ . L'écart type  $\sigma$  correspond à la moitié de la largeur du pic mesuré à 60,6% de sa hauteur.

2- Variance =  $\sigma^2$

3- Largeur à mi-hauteur =  $\delta$  mesurée à  $h/2$ . On a la relation:

$$d = 2,35 \sigma$$

4- la "base" du pic =  $w$ . Cette base est extrapolée par des tangentes aux deux branches et passant par les points d'inflexion de la courbe de Gauss.

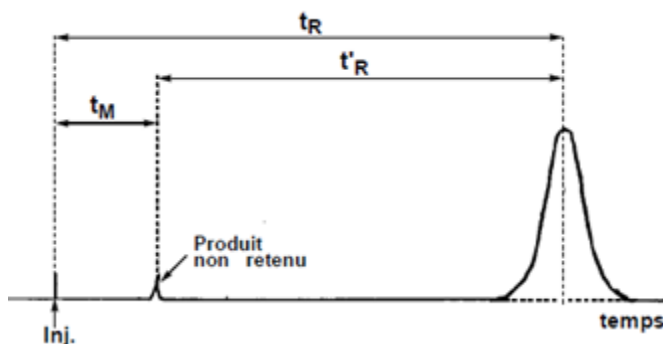
On a la relation:  $w = 4 \sigma$

#### A- Temps de Rétention $t_R$

$t_R$  Représente le temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui qui correspond sur le chromatogramme au maximum du pic qui lui est lié. Dans le cas idéal  $t_R$  est indépendant de la quantité injectée.

Un constituant non retenu sort de la colonne au temps  $t_M$ , appelé temps mort (désigné également par  $t_0$ ).

La différence entre le temps de rétention et le temps mort est désignée par le temps de rétention réduit du composé  $t'_R$ .



$$t'_R = t_R - t_M$$

**B- FACTEUR DE CAPACITE:**

Il permet d'exprimer le temps de "fixation" "d'adsorption", sur la phase stationnaire, des différents composés d'un mélange.

$$k = t'_R / t_M = (t_R - t_M) / t_M$$

**En pratique :**

$$1 < k' < 10$$

**C- Volume d'élution ou volume de rétention  $V_R$**

Le volume de rétention  $V_r$  correspond au volume de phase mobile nécessaire pour éluer le produit **S**. Si  $D$  est le débit de la phase mobile ( $D$  supposé constant) :

$$V_r = t_r * D.$$

**D- Volume de la phase mobile dans la colonne (volume mort  $V_M$ )**

On appelle volume mort  $V_m$  le volume de phase mobile qui passe à travers la colonne pour aller d'une extrémité à l'autre de la colonne (pendant le temps  $t_m$ ). Autrement dit,  $V_m$  est le volume occupé par la phase mobile dans une colonne.

$$V_m = t_m * D. \quad (V_m \text{ ne dépend que de la géométrie et du remplissage de la colonne})$$

**e- Volume et temps de rétention réduits**

On appelle volume de rétention réduit  $V'r$ , la différence entre les termes  $V_r$  (volume de rétention) et  $V_m$  (volume mort).

$$V'r = V_r - V_m$$

Le volume de rétention réduit correspondant au produit **S** est le volume de phase mobile qui doit passer à travers la colonne pour éluer le composé **S**.

De la même façon, on définit un temps de rétention réduit  $t'r$ .

$$t'r = t_r - t_m$$



Les volumes et temps de rétention réduits sont indépendantes des volumes et temps morts, elles dépendent donc moins de l'instrumentation (de la colonne).

**f- Le facteur de rétention (ou de capacité).**

Le facteur de rétention d'après c'est le rapport du temps passé par le soluté dans la phase stationnaire sur le temps passé par ce même soluté dans la phase mobile.

Le facteur de rétention  $k'$  pour un produit donné est défini comme suit :

$$K' = \frac{V_r - V_m}{V_m} = \frac{V_r'}{V_m} \quad \text{Ou également} \quad K' = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t_r'}{t_m}$$

Ce qui donne :  $V_r = V_m(1 + k')$  et  $t_r = t_m(1 + k')$

Les facteurs de rétention sont des grandeurs sans dimension donc plus générales d'un produit donné que les temps ou les volumes de rétention réduits.

**G- Notion de plateaux théoriques**

L'efficacité d'une colonne chromatographique, dont dépend l'étalement des pics, est mesurée, pour chaque composé, par le nombre de plateaux théoriques  $N$  de la colonne. Une colonne est alors dite comporter  $N$  plateaux théoriques si, dans des conditions données, elle a la même efficacité qu'une colonne fictive de  $N$  plateaux théoriques.

$N$  peut également être calculé à partir de  $t_r$  et de  $\omega$ , ce dernier paramètre étant déterminé depuis l'intersection des tangentes au point d'inflexion avec la ligne de base.

- nombre de plateaux théoriques :

$$N = 16(t_R / \omega)^2 \quad \text{ou} \quad N = 5.545(t_R / \delta)^2$$

$N_{\text{eff}}$  peut également être calculé à partir de  $t_R'$  et de  $\omega$ ,

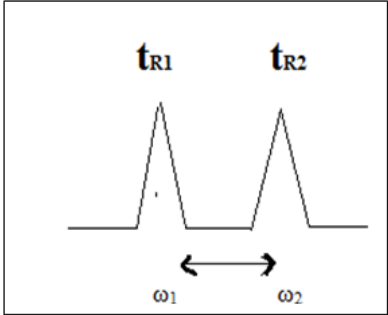
$$\begin{aligned} N_{\text{eff}} &= (t_R' / \sigma)^2 \\ N_{\text{eff}} &= 16(t_R' / \omega)^2 \\ N_{\text{eff}} &= 5.545(t_R' / \delta)^2 \end{aligned}$$

## H- Résolution

La résolution est la qualité de séparation de deux pics voisins. Pour traduire numériquement la plus ou moins bonne séparation entre deux composés, on utilise le facteur de résolution R qui est calculé à partir du chromatogramme, pour deux molécules (1) et (2) :

La résolution  $R_s$  entre deux pics est définie par les relations :

$$R = 2 \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\omega_1 + \omega_2} \quad \text{ou}$$

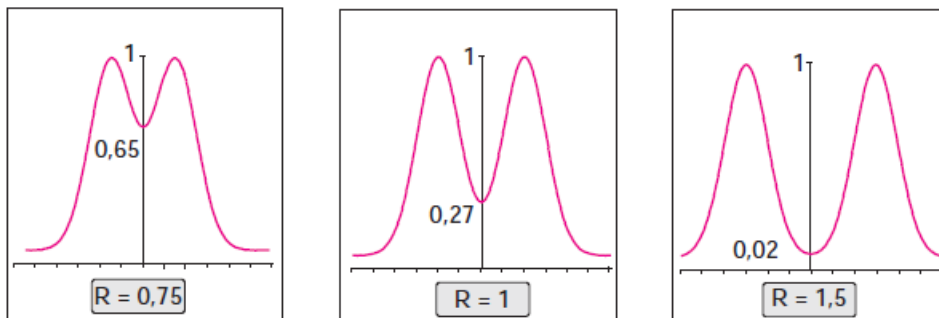
$$\left\{ \begin{array}{l} R = 1,177 \frac{t_{R(2)} - t_{R(1)}}{\delta_1 + \delta_2} \\ R = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{K_2}{1 + K_2} \\ R = \frac{\sqrt{N}}{2} \cdot \frac{K_2 - K_1}{K_2 + K_1 + 2} \end{array} \right.$$


Plus R est Grand, plus les solutés sont mieux séparés. Normalement, des pics voisins ont des  $\sigma$  pratiquement identiques. On trouve alors que:

$$R_s = \frac{\Delta t_R}{4 \sigma}$$

$R_s = 1$  si  $\Delta t_R = 4\sigma$  Une résolution de 1.5 est nécessaire pour une analyse quantitative ( $\Delta t_R = 6\sigma$ ), La séparation est alors complète quand  $R_s = 1.5$  (2 % de recouvrement des 2 pics).

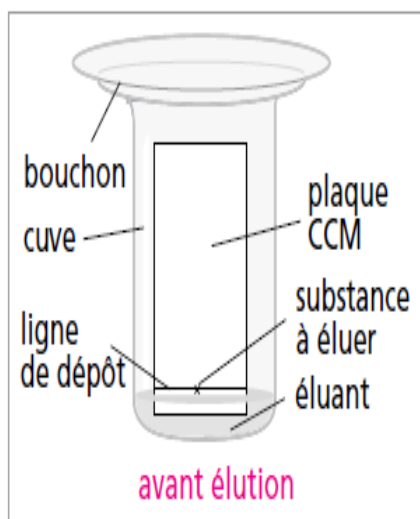
La figure suivant illustre cette différence de résolution.



**Types de  
chromatographie: CCM,  
CC, HPLC, et CGC**

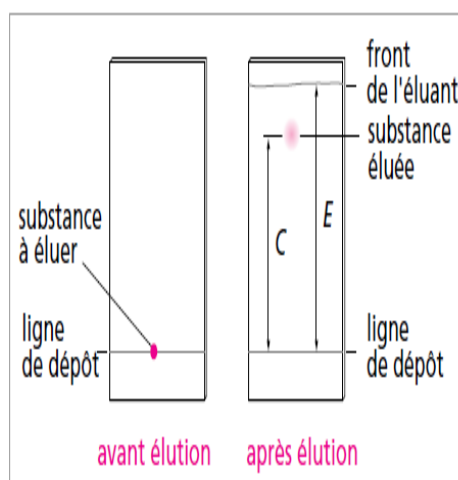
## II. 1. La chromatographie sur couche mince (CCM)

**II. 1.1 Description de la technique:** la phase stationnaire est une plaque de CCM constituée d'un adsorbant fixé sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium. L'adsorbant est du gel de silice, de l'alumine ou de la cellulose. L'adsorbant le plus utilisé pour l'analyse d'un composé inconnu est le gel de silice. L'alumine est plutôt utilisé pour les substances ayant un caractère basique (comme les amines) et la cellulose pour les substances très polaires (comme les acides aminés et les sucres). La phase mobile appelée éluant est un solvant ou un mélange de solvants.



**Figure II.1 :** cellule chromatographique

À environ 1 cm du bas de la plaque, on trace un trait au crayon à papier avec précaution. Ce trait est appelé ligne de dépôt. L'échantillon est déposé sur la ligne de dépôt de la plaque à l'aide d'un tube capillaire. Souvent l'échantillon est dissous ou dilué dans un solvant très volatil afin que ce solvant n'interagisse pas dans le processus de séparation. Le dépôt se présente sous forme d'une tache correspondant à 1 microlitre d'une solution diluée (2 à 5 %). Le diamètre de la tache doit être d'environ 2 mm. Si plusieurs échantillons sont déposés sur la plaque, les taches de chaque dépôt doivent être espacées d'au moins 0,5 cm.



**Figure II.2 :** plaque CCM avant et après élution

Après séchage, la plaque est introduite, en position verticale, dans une cuve (enceinte fermée) contenant l'éluant. Cette cuve doit être saturée en vapeur de solvant avant d'y introduire la plaque. Il n'y a que le bas de la plaque, en-dessous de la ligne de dépôt, qui plonge dans l'éluant. L'éluant migre lentement le long de la plaque, par capillarité, en entraînant les composants de l'échantillon. Chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. La plaque est retirée de la cuve lorsque le front de l'éluant a migré à 1 cm du haut de la plaque. Par un trait de crayon, on repère le front de l'éluant et on fait sécher la plaque.

Lorsque les composants de l'échantillon sont colorés, leur séparation est facilement observable sur la plaque.

Dans le cas contraire, il est nécessaire de rendre visible, on dit de révéler, la position des composés sur la plaque.

### II.1. 2. Révélation

Toutes les substances ayant une absorption dans la région au-dessus de 230 nm sont étudiées sur des supports additionnés de corps fluorescents par irradiation de lumière UV à ondes courtes ( $\lambda_{\text{max}} < 254 \text{ nm}$ ). Certains composés sont colorés : il n'est pas nécessaire de les révéler. La plupart sont incolores. Voici quelques méthodes utilisées pour révéler les plaques.

La plaque peut être révélée, soit en l'exposant à une lampe UV (à condition que la plaque possède un traceur UV et que la substance absorbe en UV), soit en exposant la plaque à des vapeurs de permanganate ou de diiode qui forment des complexes colorés avec un grand nombre de substance, soit par pulvérisation sur la plaque d'un réactif (réactif de Molish)

réagissant avec les substances déposées. La position des taches est marquée avec un crayon à papier.

#### ✓ Révélation UV

Les dérivés aromatiques absorbent dans l'UV, En exposant la plaque à une source de radiation UV, certains composés apparaissent sous forme de taches brillantes. Si la plaque est fluorescente, sous une lampe UV, toute la plaque apparaît verte sauf là où sont les taches que l'on entoure au crayon. Les dérivés aromatiques absorbent dans l'UV. Placer la plaque sous une lampe UV et entourer les taches colorées.

#### ✓ Révélation à l'iode

Beaucoup de composés organiques forment des taches jaune-marron en présence d'iode. Dans un flacon, placer la plaque et quelques cristaux d'iodes, puis boucher. Les taches apparaissent.

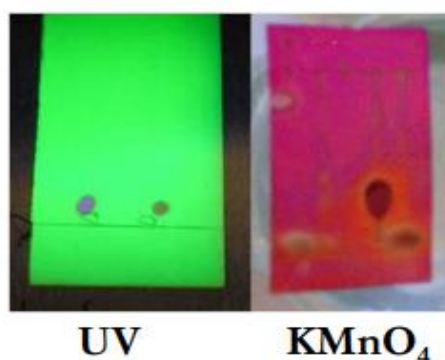
#### ✓ Révélation par atomisation

Cette technique utilise un atomiseur contenant le révélateur en solution. Selon le produit à révéler, la solution peut-être :

- \* Ninhydrine pour les acides  $\alpha$  -aminés (taches violettes qui brunissent pour disparaître en quelques jours)
- \* Acide sulfurique à 50% pour les sucres (taches noires).

#### ✓ Révélation par $\text{KMnO}_4$

La plaque peut être révélée, en l'exposant à des vapeurs de permanganate (ou de diiode) qui forment des complexes colorés avec un grand nombre de substance, soit par pulvérisation sur la plaque d'un réactif (réactif de Molish) réagissant avec les substances déposées. La position des taches est marquée avec un crayon à papier



**Figure II.3 :** Exemple de plaque CCM révélée par UV et  $\text{KMnO}_4$

Il est possible de mesurer, pour chaque substance, la distance parcourue (en mm) entre la ligne de dépôt et le centre de la tache, afin de calculer le rapport frontal  $R_f$  selon :

$$R_f = \frac{C}{E} = \frac{\text{distance parcourue par la substance}}{\text{distance parcourue par l'éluant}}$$

### III. 1. 3. Principe de séparation

Lors de la migration de l'échantillon le long de la plaque, les composés de l'échantillon se déplacent alternativement de la phase stationnaire à l'éluant. La séparation dépend des forces électrostatiques retenant le composé sur la phase stationnaire et de sa solubilité dans la phase mobile. L'action de rétention de la phase stationnaire est principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. La vitesse de migration des composés va dépendre de leur nature chimique et de la nature du solvant.

En général, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les substances polaires.

#### I. 1. 4. Applications de la CCM

La chromatographie sur couche mince est une technique chromatographique analytique. Le rapport frontal d'une substance est une constante à condition de respecter, pour chaque analyse, les mêmes conditions chromatographiques : éluant, nature de la plaque CCM, quantité d'échantillon déposé.

Cette technique est généralement utilisée pour identifier les différents composés d'un mélange ou pour vérifier la pureté d'un composé. Elle peut aussi permettre de suivre la progression d'une réaction chimique, de contrôler une séparation effectuée sur une colonne chromatographique ou de rechercher le solvant adéquat avant de faire une chromatographie sur colonne.

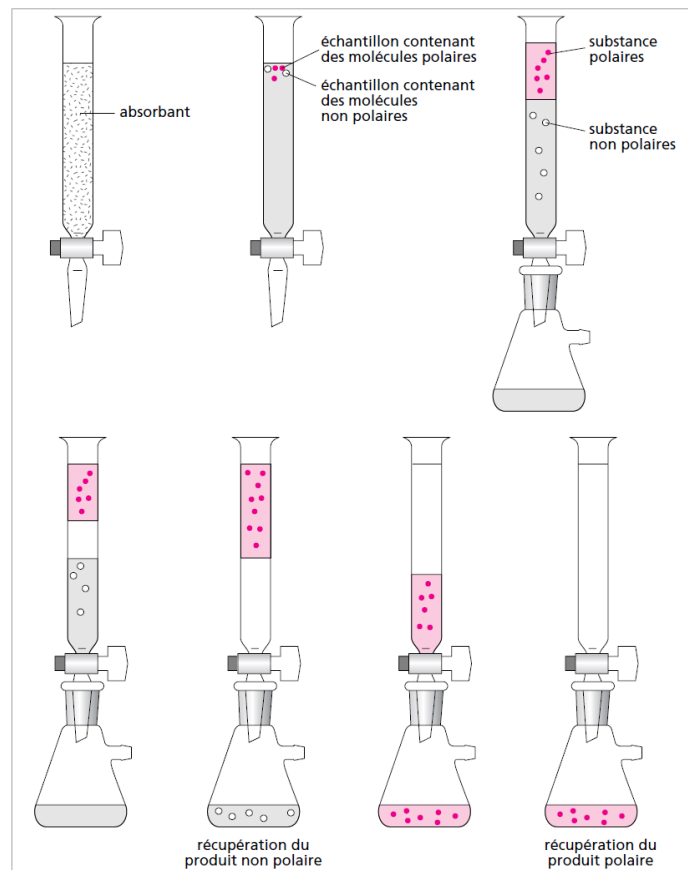
## II. 2. La chromatographie sur colonne

### II. 2. 1. Description de la technique

La colonne en verre est remplie par la phase stationnaire qui est un adsorbant comme ceux utilisés en CCM. Le remplissage de la colonne doit être homogène et exempt de bulle d'air, afin d'éviter toute altération ultérieure de la migration de l'échantillon. Les surfaces inférieures et supérieures de la phase stationnaire doivent être parfaitement horizontales.

La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants.

L'échantillon, en solution concentrée, est déposé au sommet de la colonne. La séparation des composants de l'échantillon résulte de l'écoulement en continu de l'éluant qui traverse la colonne par gravité ou sous l'effet d'une faible pression. Souvent, la polarité de l'éluant est progressivement accrue de façon à accélérer le déplacement des composés.



**Figure II.4 :** les étapes de séparation chromatographique sur colonne

Au début, l'éluant le moins polaire entraîne les substances les moins retenues (les moins polaires), puis les substances de polarités croissantes sont éluées progressivement grâce à l'augmentation de la polarité de l'éluant. On recueille en continu les différentes fractions qui sortent de la colonne.



## **II. 2. Principe de séparation**

Lors de la séparation par chromatographie sur colonne, le principe est le même qu'en CCM. Les substances les plus polaires sont fortement retenues par l'adsorbant. Les solvants polaires entraînent facilement les composés polaires. Pour tout composé adsorbé, il s'établit un équilibre de distribution entre l'adsorbant et l'éluant.

Lorsque l'échantillon est déposé au sommet de la colonne, il est adsorbé sur la phase stationnaire et l'écoulement continu d'éluant provoque alternativement la désorption et l'adsorption des composés de l'échantillon. Les composés sont entraînés à des vitesses variables selon leur affinité pour l'adsorbant et leur solubilité dans l'éluant.

Il est plus difficile d'obtenir une bonne séparation par chromatographie sur colonne qu'en CCM. En plus de la nature de l'adsorbant et de l'éluant, la séparation dépend aussi des dimensions de la colonne et de la vitesse d'élution à travers la colonne. La vitesse doit être suffisamment lente pour permettre l'établissement de l'équilibre du composé entre l'éluant et la phase stationnaire, mais si la vitesse est trop lente, les composés diffusent dans le solvant. Avant d'effectuer une chromatographie sur colonne, il est préférable de réaliser une CCM afin de vérifier les conditions expérimentales.

## **II.2. 3. Applications de la chromatographie sur colonne**

La chromatographie sur colonne est une technique préparative qui permet de traiter plusieurs grammes de produits. Elle permet de séparer les différentes substances d'un mélange et de les isoler. Mais cette technique nécessite l'emploi de grandes quantités d'éluant, la durée d'élution est très grande et il est nécessaire de connaître en permanence la composition des fractions de produit recueillies.

## **II. 3. La chromatographie liquide à haute pression (HPLC)**

La chromatographie liquide haute performance est très utilisée dans tous les domaines de la chimie analytique.

Son succès est dû au fait qu'il est possible de modifier la résolution en jouant sur la composition de la phase mobile.

Elle utilise des colonnes remplies d'une phase stationnaire constituée de particules sphériques de très petites dimensions de diamètre couramment compris entre 2 et 5 µm ce qui conduit à de grandes efficacité et résolution.

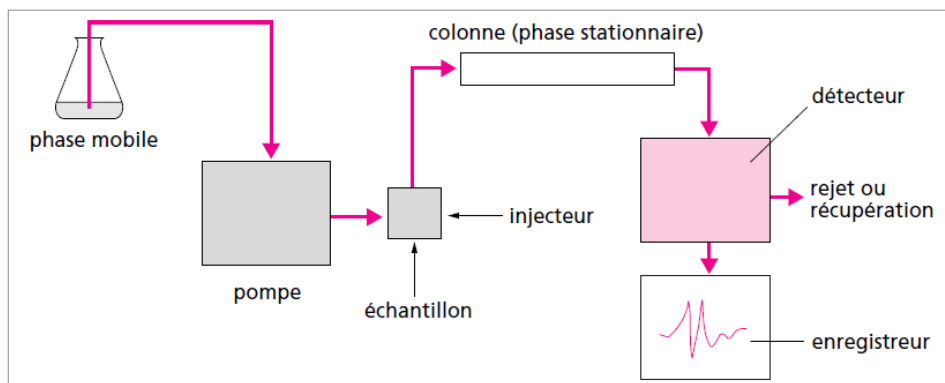
L'inconvénient est que plus les particules sont petites et plus il est difficile de faire s'écouler le solvant, on doit donc utiliser des pompes spéciales qui poussent le solvant sous des pressions très élevées.

A l'origine le P de C.L.H.P correspondait donc au mot Pression.

La grande efficacité de la technique font que le P désigne actuellement le mot Performance.

**II. 3. 1. Principe :** la chromatographie liquide à haute pression (CLHP ou HPLC) signifie que la phase mobile est un liquide soumis à une pression élevée. C'est une technique basée sur les mêmes principes que la chromatographie sur colonne. Selon la nature de la phase stationnaire, la HPLC repose sur les différents phénomènes de séparation : partage, adsorption, échanges d'ions ou exclusion stérique.

**II. 3. 2. Chromatographe :** le schéma d'un chromatographe HPLC est donné ci-après. Les colonnes sont en acier inoxydable et mesure 3 à 15 cm de longueur avec un diamètre intérieur de 4 mm. Il existe un grand nombre de phases stationnaires qui dépendent du type de chromatographie liquide que l'on souhaite mettre en œuvre. Les colonnes peuvent contenir des granulés d'environ 5 mm sur lesquels la phase stationnaire est fixée.



**Figure II.5 :** le schéma d'un chromatographe HPLC

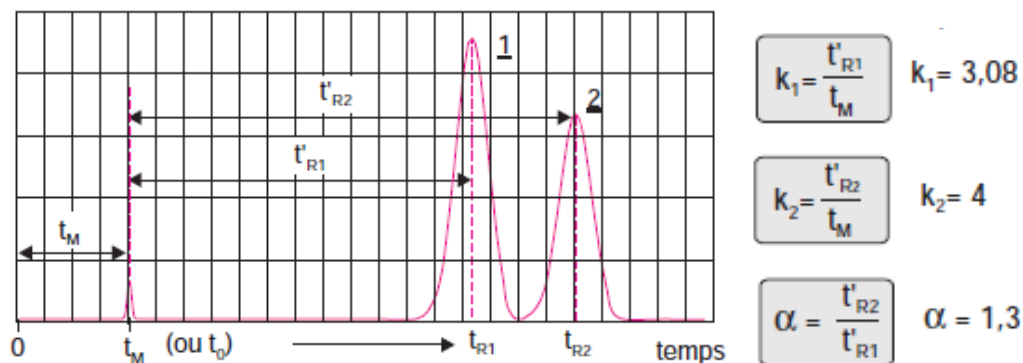
L'éluant doit être filtré et dégazé avant utilisation. Une pompe impose un débit d'éluant stable (souvent 1 mL/min). Le chromatographe est soumis à une pression élevée de 200 bars ou 3000 psi, ce qui a pour conséquence de réduire la durée d'éluant de l'échantillon (5 min à 25 min). Il est possible d'utiliser un seul éluant ou de créer un gradient d'éluant à partir de deux éluants. Un ou plusieurs détecteurs connectés en série à la sortie des colonnes permettent de détecter en continu ce qui sort de la colonne. Les détecteurs les plus utilisés sont le réfractomètre différentiel et le détecteur ultra-violet. Il est possible d'utiliser cette technique pour effectuer des analyses qualitatives ou quantitatives. Dans ce dernier cas, les colonnes et les quantités d'éluant sont alors beaucoup plus grandes.

### II.3. 3. Analyse qualitative

On peut comparer le temps de rétention  $t_R$  de deux solutés en définissant :

- le facteur de sélectivité  $\alpha$  entre les deux solutés : Le facteur de séparation  $\alpha$  permet de préciser les positions relatives de deux pics adjacents A et B sur un chromatogramme (figure II.6 ci-dessous). Il est défini par la relation suivante:

$$\alpha = \frac{t'_R(2)}{t'_R(1)} = \frac{k(2)}{k(1)}$$



Il ne peut, par définition, être inférieur à 1

*si  $\alpha = 1 \Rightarrow$  les pics coïncident*

*si  $\alpha = 1.05$  la séparation est possible*

### II.4. La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse ou CPG s'applique à des échantillons gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par élévation de la température.

Cette technique s'applique donc aux molécules de bas poids moléculaires ( $PM < 500 \text{ g mol}^{-1}$ ) et aux composés stables avec la température. Pour les composés thermolabiles ou peu volatils, l'analyse ne sera possible qu'après des réactions de transformation.

#### II.4. 1. Principe

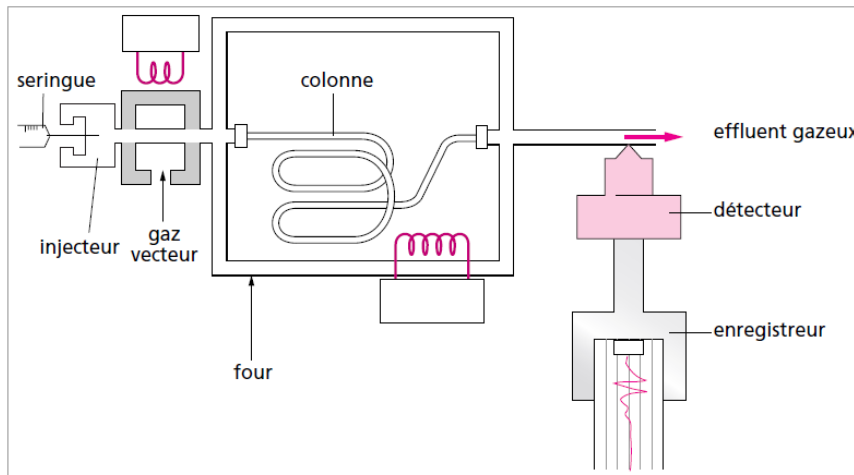
La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique dans laquelle la phase mobile est un gaz, appelé gaz vecteur ou gaz porteur. La séparation dépend surtout de la nature de la phase stationnaire. Il est fréquent d'appliquer le principe suivant :

Les structures de polarités voisines ont des affinités entre elles. Par exemple pour les substances polaires, on utilise une phase polaire car les substances y sont très solubles donc fortement retenues. Dans ce cas, l'ordre de sortie d'une série homologue (même famille de

composés) suit l'ordre croissant de leur point d'ébullition. Si le mélange contient aussi des substances peu polaires, elles seront éluées avant les substances polaires ayant le même point d'ébullition. Sur une phase non polaire, c'est l'inverse qui se produit.

#### II.4. 2. Chromatographe

Le schéma de principe d'un chromatographe CPG est représenté ci- dessous.



**Figure II.7** : schéma de principe d'un chromatographe CPG

- **La colonne** est souvent une colonne capillaire en acier inoxydable de diamètre intérieur de 2 à 3 mm et de 2 m de longueur. Elle est enroulée sur elle-même et installée dans une enceinte thermostatée (un four). L'échantillon est vaporisé dès son injection.

- Dans le cas de la chromatographie gaz-liquide, la phase stationnaire est un liquide déposé par imprégnation sur un support constitué de granulés poreux dont les dimensions varient de 60 à 70  $\mu\text{m}$ .

- **Le gaz vecteur** est en général de l'azote, de l'hélium ou de l'hydrogène (inerte chimiquement vis-à-vis de substances à chromatographier). il doit avoir une très grande pureté, il ne doit pas contenir, entre autres des traces d'eau ou d'oxygène souvent préjudiciables aux phases stationnaires. On installe donc un double filtre desséchant et réducteur entre la bouteille de gaz et le chromatogramme.

La seule fonction du gaz est de transporter l'analyte dans la colonne d'où le nom de gaz vecteur. En chromatographie gazeuse, la température est le seul facteur de modification important.

Le débit du gaz vecteur est un paramètre important.

- Il doit être suffisamment lent pour laisser le temps aux molécules de l'échantillon injecté de s'équilibrer entre les deux phases.

- Il ne doit pas être trop rapide, sinon il se produit une diffusion importante des molécules dans le gaz vecteur. Parmi les détecteurs utilisés en sortie de colonne, les plus courants sont le détecteur à conductibilité thermique appelé catharomètre et le détecteur à ionisation de flamme.

- **La chambre d'injection** possède une double fonction :

- provoquer la volatilisation instantanée des échantillons liquides
- assurer un mélange homogène de la vapeur ainsi formée et du gaz vecteur

Les échantillons sont toujours injectés en petites quantités (1 à 10  $\mu\text{l}$ ), à des concentrations pas trop élevées et cette injection doit être rapide pour éviter l'élargissement des pics.

Les systèmes d'injection sont soit manuels, soit automatisés.

\*En mode automatique :

Les constructeurs proposent des injecteurs automatiques pour lesquels les mouvements de la seringue sont automatisés. Les échantillons sont placés sur un carrousel porte échantillons, et l'automatisation permet de contrôler de façon fiable et reproductible :

- la phase de prélèvement,
- l'introduction rapide dans l'injecteur (0,2 sec),
- le rinçage de la seringue.

Un autre système d'injection automatique en CPG est *l'espace de tête (Head space)* qui est utilisé principalement pour l'analyse des substances très volatiles (essence, alcools, solvants chlorés...) se trouvant dans des milieux liquides complexes.

- **les injecteurs**: La phase d'injection est une étape importante de l'analyse. L'introduction trop lente des échantillons cause souvent un élargissement des pics et réduit la résolution. Les caractéristiques des injecteurs ainsi que les modes d'injection diffèrent suivant les types de colonnes auxquelles ils sont connectés.

- **Le Four** : La température de la colonne est un paramètre important qui doit être contrôlée à quelques dixième de degré. C'est pourquoi on place la colonne dans un four qui est une enceinte thermostatée. L'atmosphère de ce four d'inertie thermique faible, est agitée en permanence par une ventilation forcée.

Le four peut fonctionner :

- soit en isotherme avec une régulation de température de 40 à 450°C stabilisée au 1/10<sup>ème</sup> de degré,
- soit en programmation de température pour l'analyse d'échantillons contenant une gamme étendue de points d'ébullition ou des produits au temps de rétention différents.

- **Les Colonnes:** Trois types de colonnes sont utilisés :

- les colonnes remplies ou à garnissage
- les colonnes capillaires
- les colonnes 530 µm ou semi-capillaire.

Ces différentes colonnes n'offrent pas les mêmes performances.

- **Les Détecteurs:** Les détecteurs décèlent la présence des substances chromatographiées dans le gaz vecteur au fur et à mesure de leur élution. Ils sont toujours placés en sortie de colonne. Ces substances modifient une propriété chimique ou physique du gaz et ces variations sont transformées par le détecteur en signaux électriques qui sont amplifiés et transcrits sous forme d'un graphique.

Un détecteur idéal doit présenter les caractéristiques suivantes :

- bonne sensibilité
- bonne stabilité et reproductibilité
- réponse linéaire qui s'étend sur plusieurs puissances de dix
- large domaine de températures de fonctionnement (de la température ambiante jusqu'à 400°C)
- temps de réponse rapide
- grande fiabilité et souplesse d'emploi.

Aucun détecteur ne remplit toutes ces conditions. Le choix du détecteur sera fonction de l'analyse effectuée. On peut répartir les détecteurs en trois groupes :

- les détecteurs qui ne donnent que le temps de rétention. Certains sont non spécifiques, d'autres sont spécifiques à une certaine catégorie de composés.
- les détecteurs qui donnent en plus des informations structurales sur les composés détectés.

### **II.4.3. Domaines d'applications**

- **Industrie chimique** : production, contrôle...
- **Industrie alimentaire** : corps gras, arôme...
- **Industrie cosmétique et parfums**
- **Industrie pharmaceutique**
- **Energie** : raffinerie de pétrole, gaz naturel, biomasse...
- **Contrôle pollution** : eaux, sols, atmosphère
- **Exploration spatiale**
- **Police scientifique**
- **Recherche scientifique**

## *Chapitre III*

- Spectrométrie de masse
- Le couplage (HPLC or CG)/MS
- Choix de la phase mobile

# **Les méthodes couplées CG/MS et LC/MS**

---



### III-1 Introduction

La chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse [liquid chromatography – mass spectrometry] ou (CG or LC-MS) est une méthode d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse afin d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances, comparée aux techniques d'HPLC classiques qui ne permettent pas d'analyse qualitative. La (LC or CG) - MS demande un travail très important de mise au point méthodologique et de traitement des données

[<https://lgc.cnrs.fr/services/lc-ms/>].

### III.2. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de détecter et d'identifier les molécules d'intérêt en fonction de leur masse.

#### III.2.1. Principe

La première étape consiste à ioniser les molécules présentes dans l'échantillon à analyser. Les molécules sont ensuite séparées en fonction de leur rapport masse sur charge  $m/z$  par un analyseur avant d'arriver au détecteur.

#### III.2.2. Intérêt

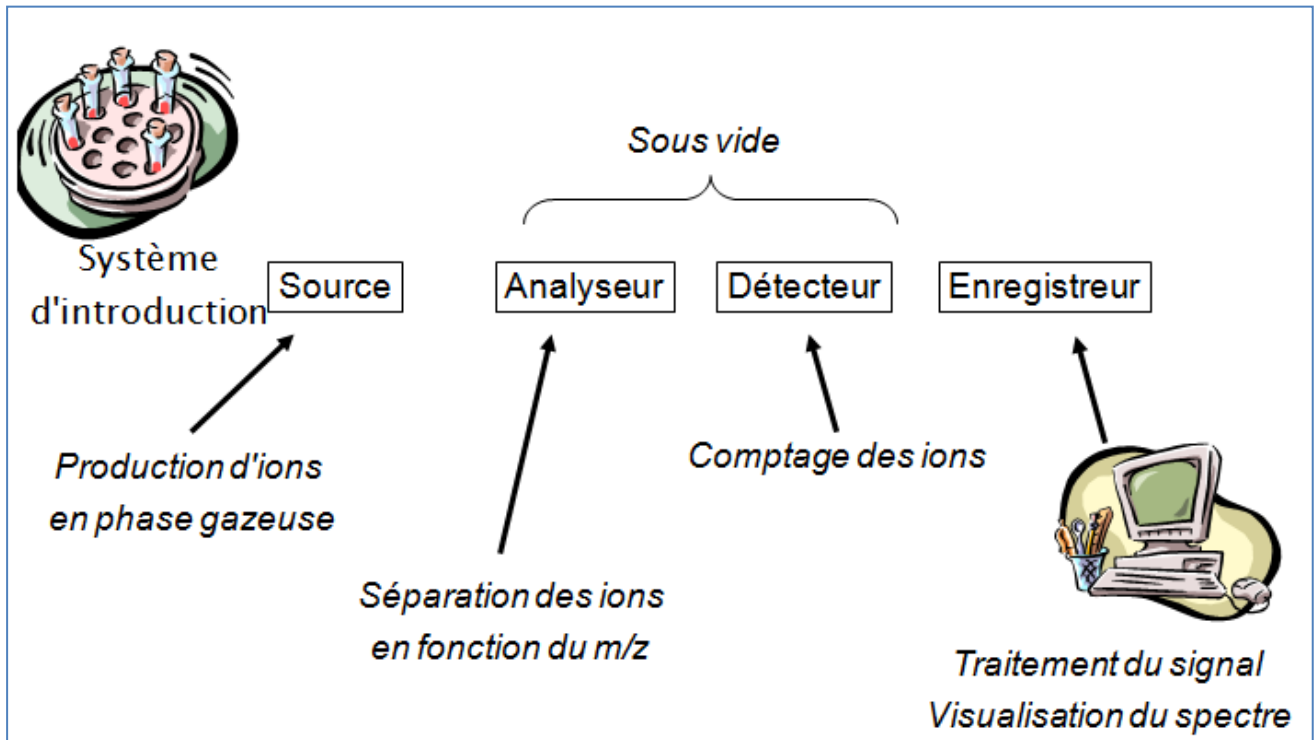
Le spectromètre de masse est un détecteur sensible et facile à coupler à des méthodes séparatives telles que l'HPLC. L'utilisation croissante des spectromètres de masse en tandem (présence de plusieurs analyseurs) a permis de gagner en sensibilité et en spécificité.

Donc, La spectrométrie de masse est utilisée pour

- ✓ Localiser un gisement en analysant les hydrocarbures dans les roches
- ✓ Détecter et identifier l'usage de stéroïdes chez les athlètes
- ✓ Etudier la composition de molécules trouvées dans l'espace
- ✓ Détecter la présence de dioxines dans des aliments contaminés
- ✓ Etudier des mutations génétiques
- ✓ Découvrir de nouveaux marqueurs pathologiques
- ✓ Analyser et dater des pièces archéologiques
- ✓ Suivre les processus de fermentation ...

### III. 2. 3. Les étapes d'analyse par MS

La figure III.1 présente le schéma des étapes d'analyse par spectromètre de masse



**Figure III.1 :** Schéma général de spectromètre de masse

Trois étapes :

- Volatilisation
  - Séparer les molécules les unes des autres
  - Passer de l'état de matière condensée à un état gazeux
    - Ionisation et fragmentation
  - Transformer les molécules en ions
  - Utilisation d'un champ électrique
    - Analyser
- Calculer masse moléculaire à partir du rapport :  $m / z = \text{masse} / \text{nb de charges}$

Selon le processus suivant dans les deux cas :

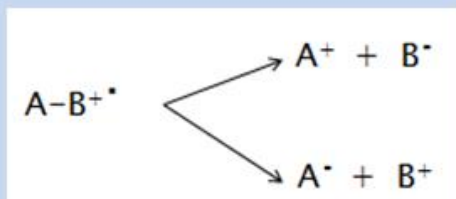
**Ionisation :**

1. Par protonation:  $A-BH^+$
2. Par déprotonation :  $A-B^-$
3. Par perte d'électron:  $A-B^+$
4. Par cationisation:  $A-B-Na^+$



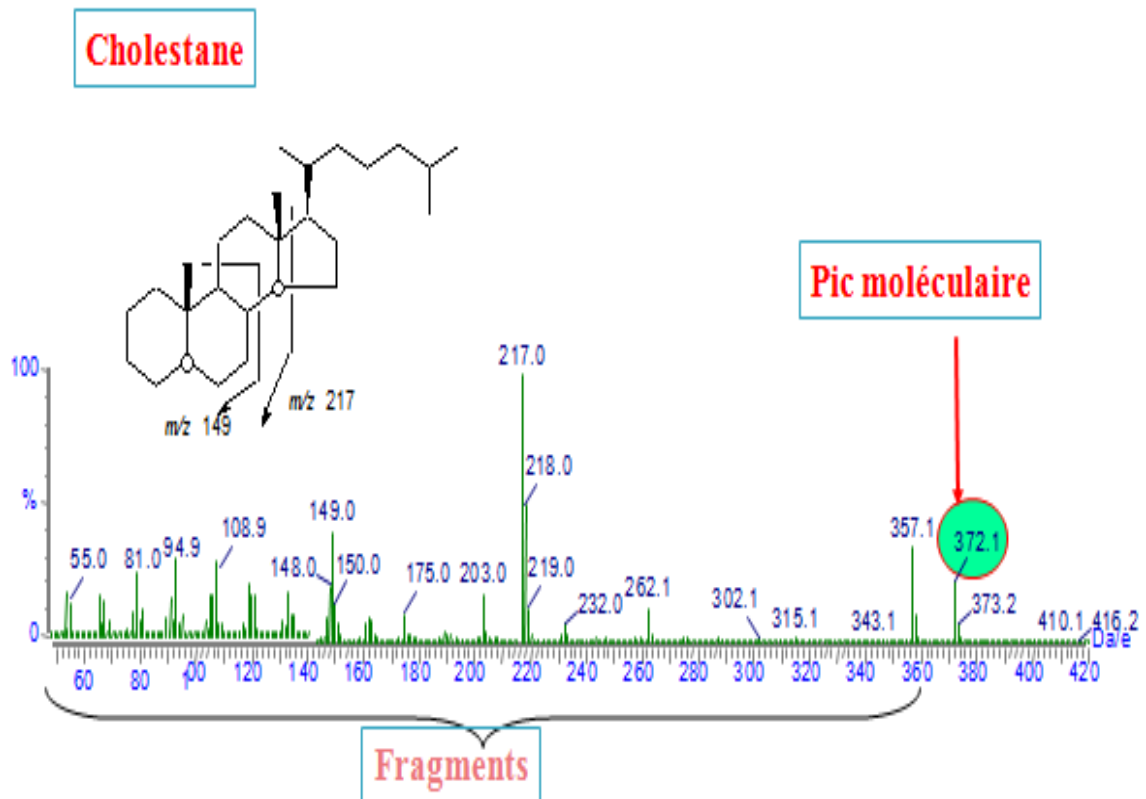
**Fragmentation :**

*Lorsque les ions possèdent un trop plein d'énergie interne*



## Exemple du cholestane

- 1- La valeur  $m/z$  du pic moléculaire permet de calculer la **masse moléculaire**
- 2- Les pics de fragmentation permettent de reconstituer une partie de la **structure**
- 3- L'intensité des pics permet de faire de l'**analyse quantitative**



Malgré la puissance analytique de la spectromètre de masse, cette technique présente de fortes limitations dans l'étude de mélange très complexe (produits naturels, matrices complexes...)

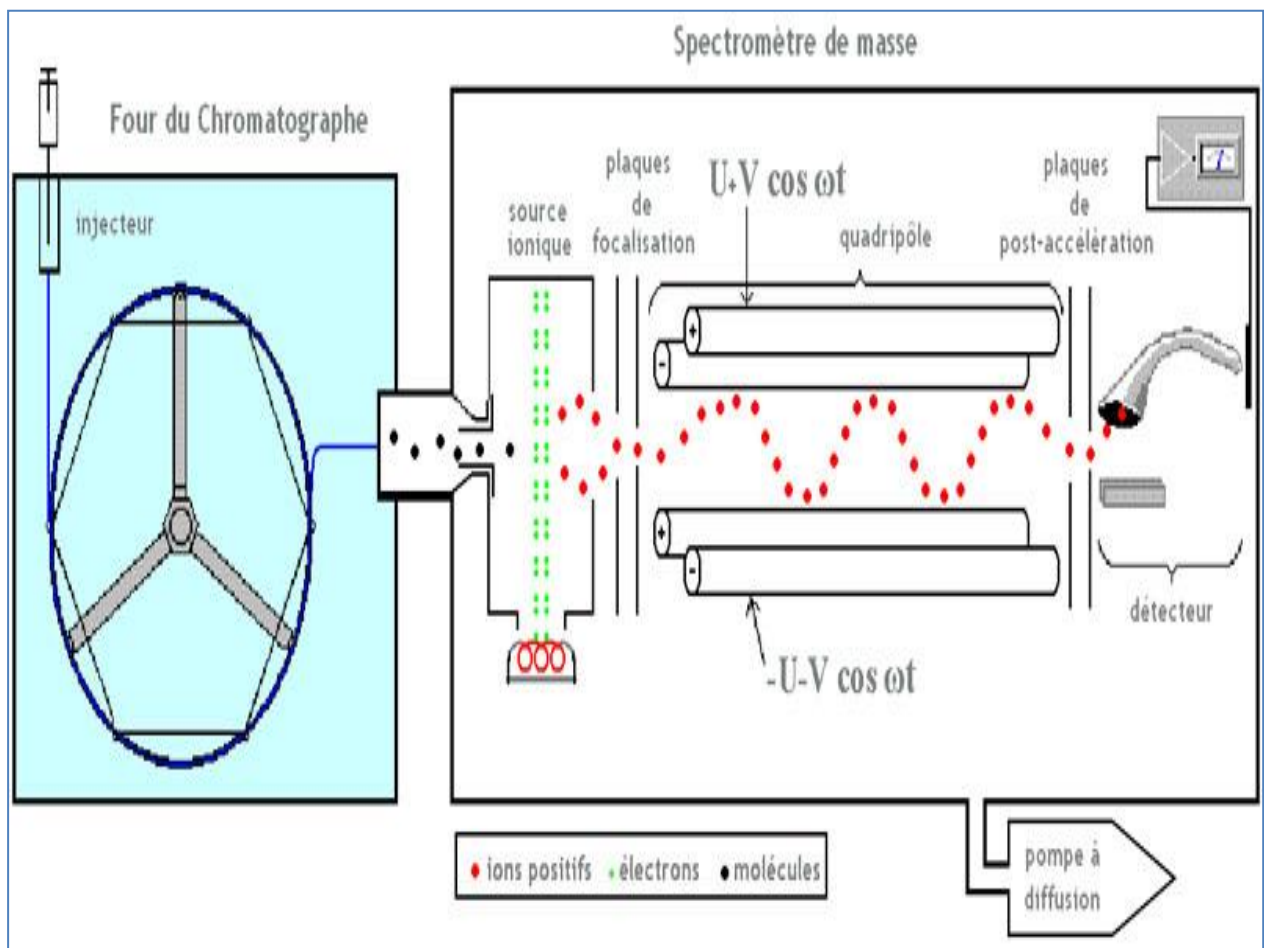
- Perte de signal due au trop grand nombre de composés à analyser
- Perte de sensibilité
- Perte de résolution

### III.3. Le couplage (HPLC or CG)/ MS

En chromatographie en phase gazeuse (GC), un échantillon est volatilisé et transporté par un gaz inerte à travers une colonne capillaire en verre revêtu. La «phase stationnaire» est liée à l'intérieur de la colonne. Le temps de rétention est le temps nécessaire à un composé pour traverser la colonne jusqu'au détecteur. Enfin, l'échantillon est identifié en comparant l'échantillon à une référence.

Dans l'étape habituelle de spectrométrie de masse (MS) de la GC-MS, les composés quittant la colonne GC sont fragmentés par impact électronique. Les fragments chargés sont détectés et le spectre obtenu ultérieurement peut être utilisé pour identifier la molécule. Les modèles de fragmentation sont reproductibles et peuvent être utilisés pour produire des mesures quantitatives (Figure III.2).

[<https://eag.com/fr/techniques/mass-spec/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/>]



**Figure III.2** : Schéma de CG/MS

On note que lors de l'utilisation de la GC-MS, le choix du gaz porteur est primordial car le spectromètre de masse est très sensible aux impuretés d'oxygène, d'eau et

d'hydrocarbures. Des dommages au spectromètre de masse ainsi qu'à la phase stationnaire dans le chromatographe en phase gazeuse peuvent générer d'importants problèmes tels qu'un bruit de référence élevé et un saignement de la colonne dans le chromatogramme du gaz de sortie qui réduisent la sensibilité de l'analyseur ainsi que la durée de vie de la colonne.

Le choix du gaz porteur pour la CG-SM ou SM jumelé est encore plus crucial car il est encore plus sensible aux impuretés. Dans les deux techniques, l'étalonnage d'usage de l'analyseur à l'aide d'un mélange d'étalonnage est une pratique courante

[<http://www.airproducts.fr/Industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications>].

### **Exemple 2 :**

## Mode d'acquisition (spectre de masse):

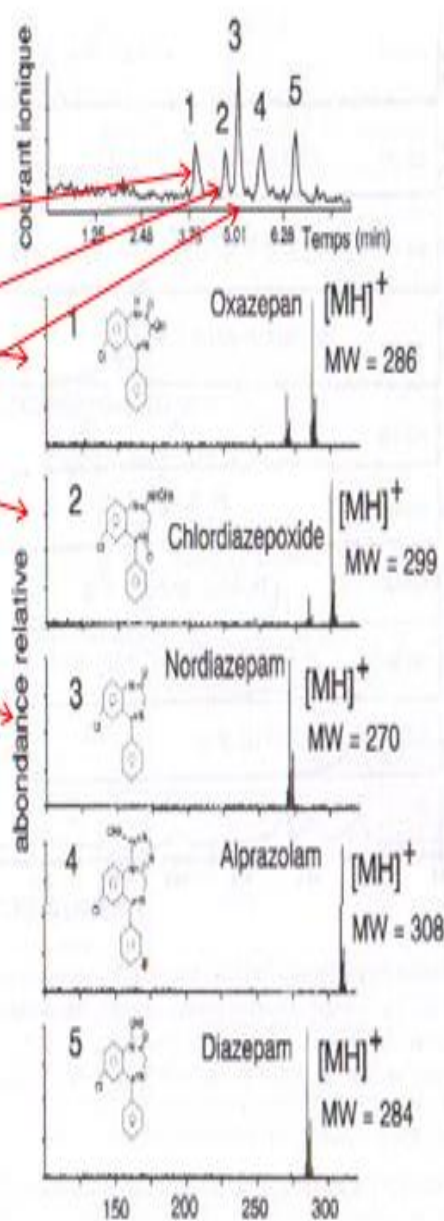
➤ Cas idéal: un pic correspond à un composé

➤ Pic 1 : Oxazepan

➤ Pic 2 : Chlordiazepoxide

➤ Pic 3 : Nordiazepam

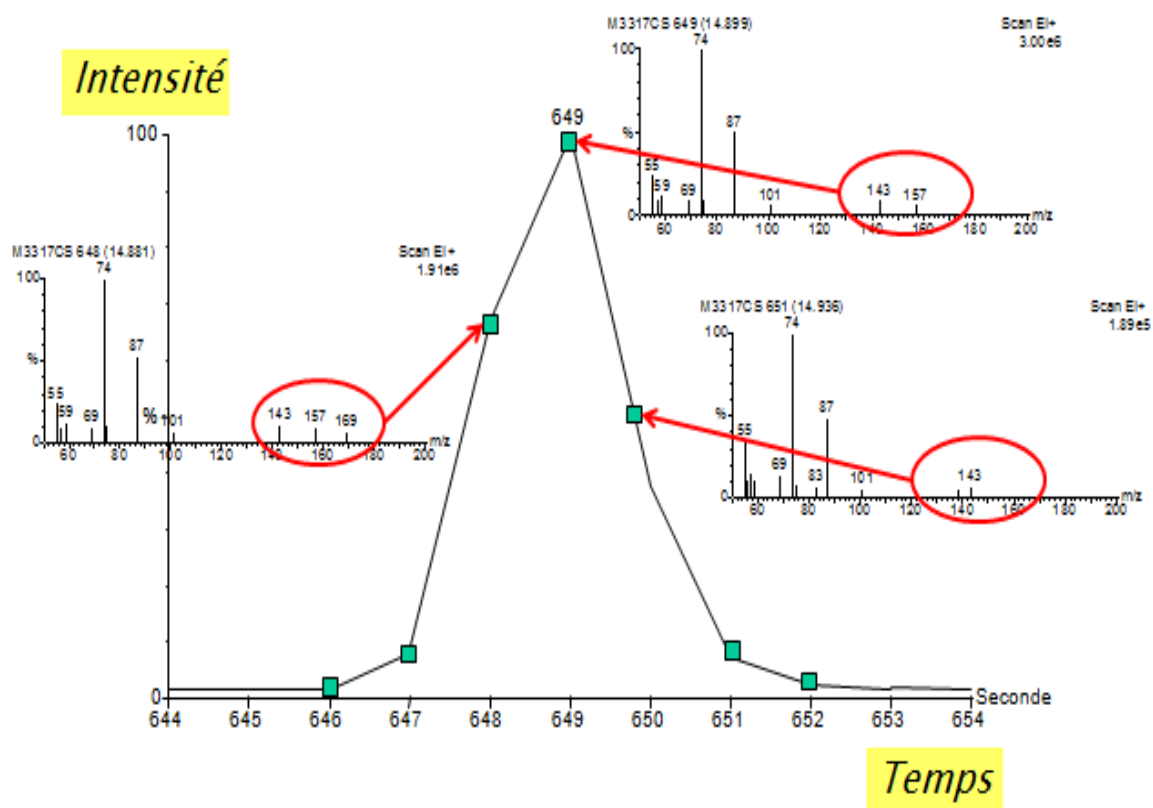
➤ etc...



### Exemple 3 :

## Mode d'acquisition (spectre de masse):

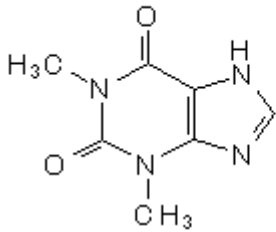
➤ **Cas naturel**: un pic correspond à plusieurs composés





### III.3.1. Choix de la phase mobile

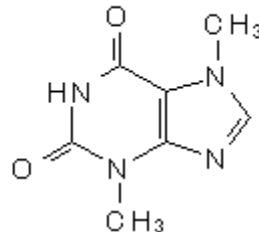
Comparons une analyse avec éluant non volatil et éluant volatil des trois composés suivants :



**Theophylline (TP)**

M. W=180. 17

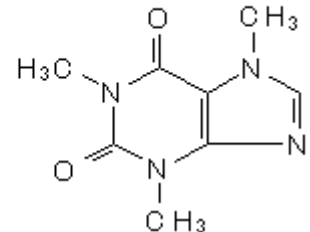
pKa <1, 8. 6



**Theobromine (TB)**

M. W=180. 17

pKa <1, 10. 0

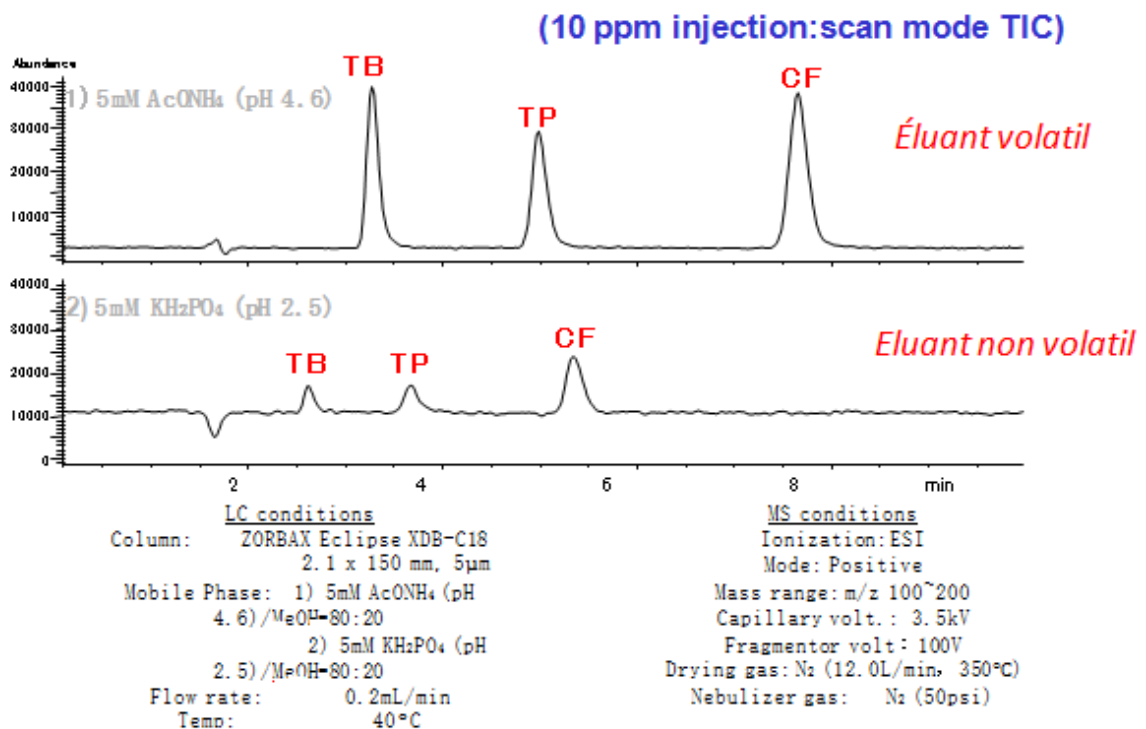


**Caffeine (CF)**

M. W=194. 19

pKa = 14

comparons une analyse avec éluant non volatil et éluant volatil



## *Chapitre IV*

- Généralités,
- instrumentation
- applications
- Méthode des ajouts dosée

# **Spectrométrie d'absorption atomique**

---

- 
- [1] Suzanne Degallaix, Traité des Matériaux: Tome 2, Caractérisation expérimentale des matériaux : propriétés physiques, thermiques et mécaniques, Volume 1, presses polytechniques, 1998, France

## IV.1. Introduction

La spectroscopie atomique est une technique d'analyse spectrale qui étudie les absorptions ou les émissions de lumière par l'atome libre. Les éléments inorganiques (métaux et non métaux) contenus dans un échantillon sont identifiés et quantifiés grâce à leur spectre atomique. Ceci n'est réalisable qu'à la condition qu'une partie significative de l'échantillon moléculaire, solide ou liquide, soit transformé en gaz atomique (vaporisation et atomisation).

## IV . 2. Absorption atomique

L'absorption atomique est le phénomène observé lorsqu'un atome à l'état fondamental absorbe un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde spécifique et passe à un état excité. Il en résulte un spectre de raies noires sur fond clair



**Figure IV.1** : phénomène d'absorption atomique

### IV.2. 1. Aspects théoriques de l'absorption atomique

« Loi de Beer-Lambert, Règle de Kirchoff et Loi de distribution de Maxwell-Boltzman »

✓ Loi de Beer-Lambert

En spectrométrie d'absorption atomique, on mesure l'absorbance :

$$A = K \cdot c$$

**A** : Absorbance (sans unité)

**c** : Concentration de l'élément

**k** : Coefficient propre à chaque élément pour la longueur d'onde choisie.

**Remarque**

- Les mesures se font à une longueur d'onde spécifique de l'élément à doser.
- La linéarité n'est vérifiée que pour les faibles concentrations.
- 

✓ Règle de Kirchhoff

« Un corps soumis à certaines conditions d'excitation, ne peut émettre que les radiations qu'il est susceptible d'absorber dans les mêmes conditions »

✓ Loi de distribution de Maxwell-Boltzman

Permet de calculer l'effet de la température sur chaque transition :

$$\frac{N_n}{N_0} = \frac{P_n}{P_0} e^{-\left(\frac{E_n}{kT}\right)}$$

Avec :

$N_n$  nombre d'atomes sur l'état excité  $n$

$N_0$  nombre d'atomes sur l'état fondamental  $0$

$P_n$  et  $P_0$  : poids statistiques de l'état excité et de l'état fondamental.

$E_n$  : énergie de l'état  $n$  par rapport à l'état fondamental ou potentiel d'excitation

$k$ : constante de Boltzman ( $1,380\ 658\ 10^{-23}\text{J.K}^{-1}$ )

$T$ : température absolue de Kelvins.

Les données du tableau IV.1 suivant présente l'évolution de  $N_n/N_0$  de quelques éléments en fonction de la  $T$ .

**Tableau IV.1** : Evolution de  $N_n/N_0$  de quelques éléments en fonction de la température

Elément	Energie d'excitation (eV)	Longueur d'onde (nm)	$N_n/N_0$		
			2000 K	3000 K	4000 K
Na	2,11	589	$1,0\ 10^{-5}$	$6,0\ 10^{-4}$	$4,5\ 10^{-3}$
Ca	2,93	423	$1,2\ 10^{-7}$	$3,6\ 10^{-5}$	$6,1\ 10^{-4}$
Cu	3,82	325,0	$4,8\ 10^{-10}$	$3,7\ 10^{-7}$	$3,1\ 10^{-5}$
Zn	5,80	214	$7,3\ 10^{-15}$	$5,7\ 10^{-10}$	$1,5\ 10^{-7}$

En SAA, l'absorbance dépend de  $N_0$  (Proportion de la population d'atomes à l'état fondamental): Si :  $\Delta E \uparrow$  et  $T^\circ \downarrow \Rightarrow N_n/N_0 \downarrow$



$\Rightarrow$  La SAA est réalisée à des températures moins élevées.

## IV.2. 2. Principe

Un rayonnement électromagnétique monochromatique est envoyé sur la population d'atomes à doser mis à l'état de vapeur. Ces atomes vont absorber une partie du rayonnement. La mesure de  $I_0$  et  $I_t$  permet de connaître la concentration de l'élément à doser.

Donc, , il n'y a pas de spectres , c'est une méthode de dosage d'éléments métalliques « Aspect quantitatif seulement ».

Les étapes de l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique sont :

- ◆ L'échantillon est réduit en vapeur atomique.
- ◆ Les atomes à l'état fondamental absorbent le rayonnement spécifique.
- ◆ L'absorbance est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser.

En SAA, on obtient les vapeurs atomiques par (voir **figure IV.2**):

Atomisation par nébulisation dans une flamme (SAAF)

Atomisation électrothermique (SAAE)

### IV.2.3. Appareillage

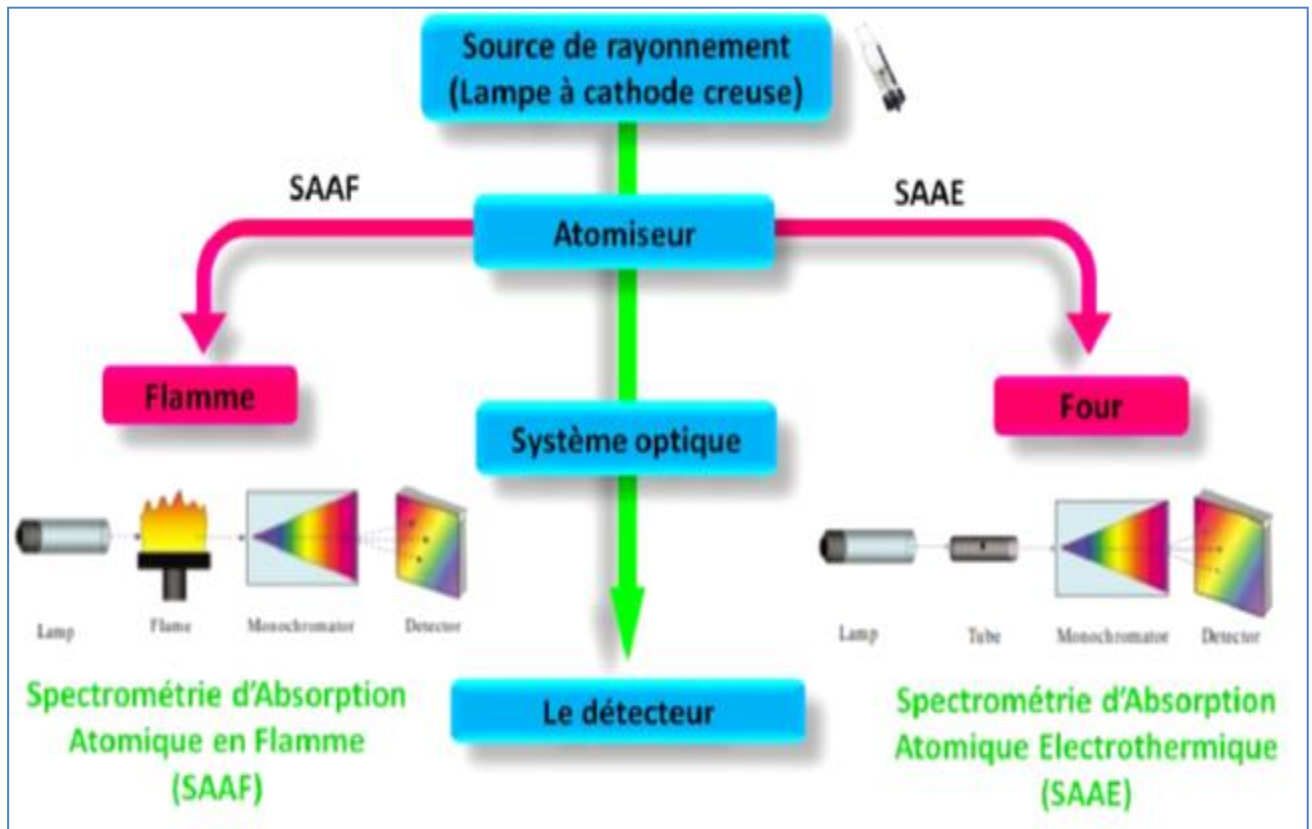


Figure IV. 2 : L'appareillage de la spectrométrie d'absorption atomique

#### A) Sources de radiations

##### *Lampes à vapeur métallique*

Elles utilisent l'émission lumineuse produite par une décharge électrique dans des gaz sous pression réduite. Cette lampe contient l'élément métallique à l'intérieur. Il y a une anode et une cathode ; l'élément métallique doit être volatilisable à la chaleur ( Ex : Hg, Na)

##### *Lampe à cathode creuse*

Elle contient un gaz rare (argon, néon...), et comporte une anode (un filament de tungstène) ; la cathode est constituée de l'élément à doser. Il y a une fenêtre en quartz ; le reste est en verre.

L'application d'une différence de potentiel entre l'anode et la cathode, provoque l'ionisation du gaz rare (Argon par exemple), les ions positifs  $Ar^+$ , sont attirés par la cathode ; si leur énergie est suffisante, ils vont arracher des atomes de métal de la cathode (figure IV.3).

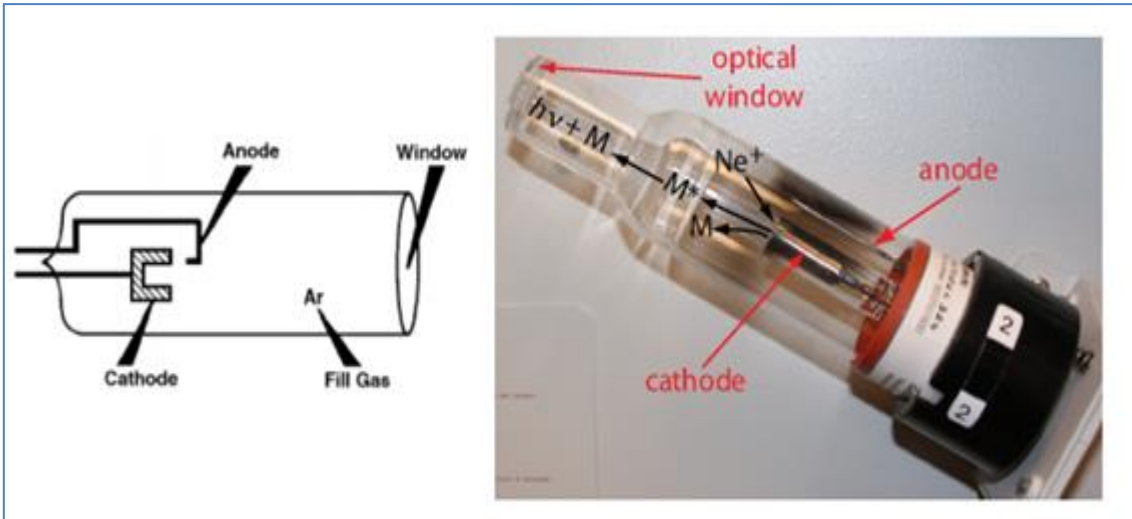


Figure IV.3: Schéma d'une lampe à cathode creuse

## B) L'atomiseur

### B-1. la flamme

- L'atomiseur est un brûleur à fente laminaire (Figure IV.4), alimenté par un mélange (combustible/ comburant) (SAAF).
- L'échantillon est aspiré et fragmenté en fines gouttelettes par un nébuliseur pneumatique.
- L'aérosol formé arrive dans une chambre de nébulisation où les gouttelettes les plus grosses sont éliminées.

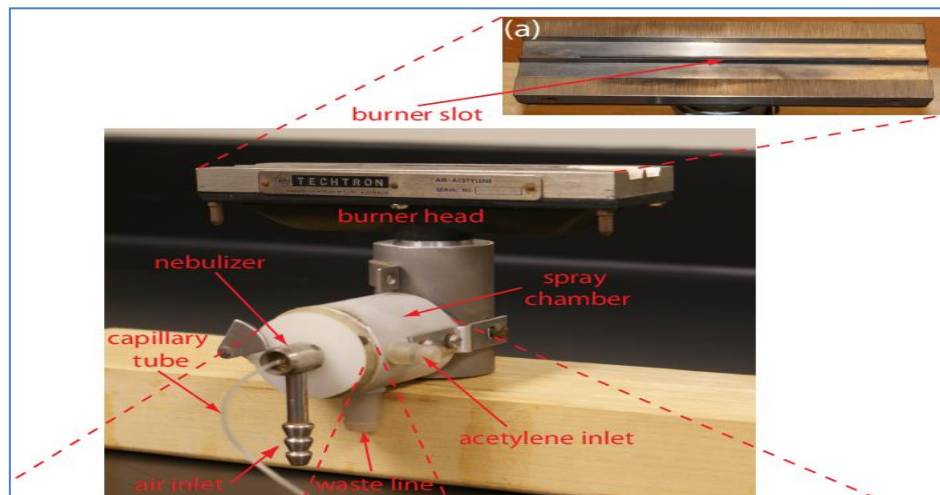


Figure IV.4 : Atomiseuse à flamme laminaire

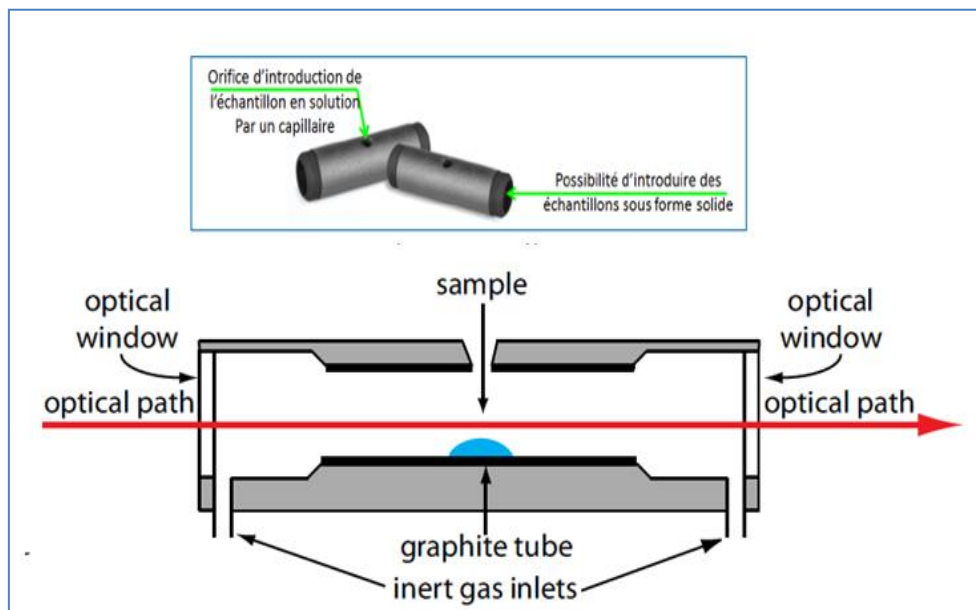
On note que la flamme en SAAF produite est laminaire, sa température dépend de la nature du mélange combustible/comburant.

**Tableau IV.2 :** Températures limites de quelques mélanges combustible/comburant

Mélange combustible/comburant	Température max. (K)
butane/air	2 200
acétylène/air	2 600
acétylène/oxyde nitreux (N <sub>2</sub> O)	3 000
acétylène/oxygène	3 400

### 3- 2. Le Four en graphite

Si l'atomiseur est un four de graphite électrothermique (figure IV.5), l'analyse s'appelle (SAAE).



**Figure IV.5 :** Schema de four en graphite

C'est un tube cylindrique (figure ), traversé par le faisceau incident provenant de la lampe utilisée. A l'intérieur, on trouve une petite plate-forme interchangeable (tube en graphite). Un petit orifice va permettre de réaliser une injection d'un certain volume d'échantillon : quelques micro-litres (1 à 100) sur la plate-forme. Ce cylindre est chauffé (il se comporte comme une résistance électrique). En même temps, le cylindre est balayé par un gaz inerte (l'Argon...) pour le refroidir.

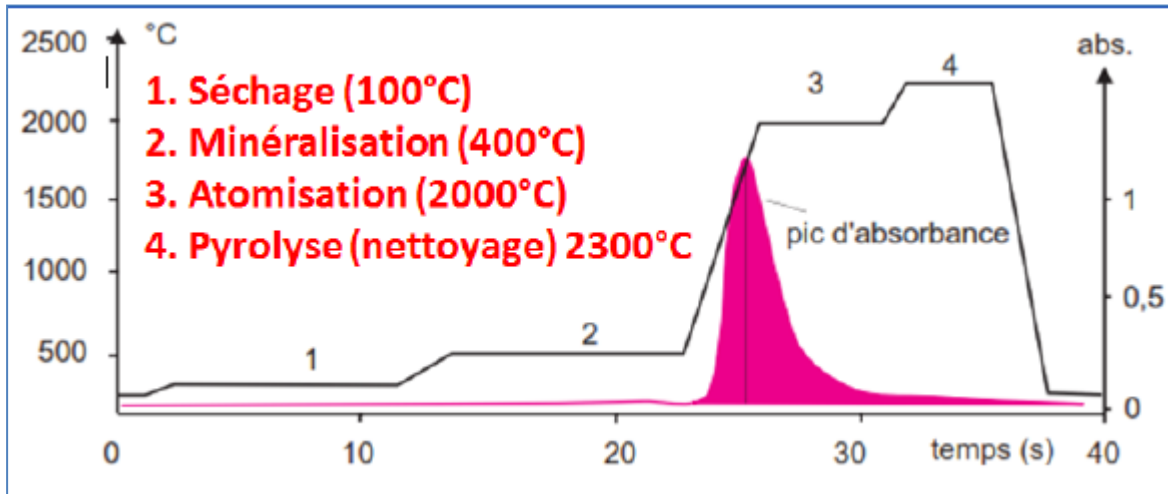
### C) Système de mesure

- C'est un monochromateur comme des prismes, pour sélectionner la raie de résonance et éliminer les raies provenant de la flamme.
- Détecteur, c'est une photodiode ou plus souvent, un photomultiplicateur.



#### d) Programme de température

Le chauffage du four se fait selon un programme spécifique pour l'analyte en 04 étapes.



**Figure IV.6 :** Programme de température en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

#### IV.2. 4. La méthode des ajouts dosés

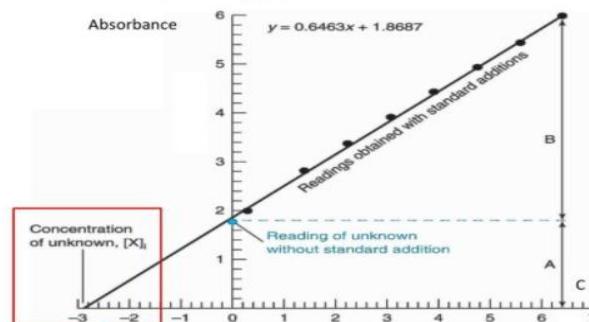
La méthode des ajouts dosés, aussi appelé méthode des additions connues, consiste en une méthode de dosage d'une espèce chimique en solution. Elle constitue une alternative à la méthode de la droite d'étalonnage (ou de la gamme d'étalonnage) notamment lorsque le milieu contenant l'analyte (ou la "matrice", ensemble de tous les constituants présents dans l'échantillon) est complexe (c'est-à-dire constitué de plusieurs espèces) ou lorsque sa composition exacte n'est pas connue avec précision. La préparation de solutions étalons dans les mêmes conditions que celles de l'échantillon est alors délicate, voire impossible. L'utilisation de la méthode des ajouts dosés prend alors tout son sens. Un des critères pour que la méthode des ajouts dosés puisse être utilisée est l'existence d'une relation de linéarité entre le signal  $S$  (la réponse) et la concentration  $C$  :  $S = k.C$  Avec  $k$  une constante de proportionnalité. Il arrive souvent que cette relation de linéarité ne soit valable que pour une gamme donnée de concentration. Ainsi, pour de fortes concentrations en analyte, il est fréquent que cette relation linéaire ne soit plus vérifiée. L'utilisateur devra donc veiller à se situer dans le domaine de linéarité de la méthode pour l'analyte.

La présence d'espèces physico-chimiques autres que l'analyte dans la "matrice" peut entraîner une modification notable (augmentation ou diminution) du signal  $S$  donné par l'analyte en

comparaison de celui obtenu lorsque celui-ci se trouve seul dans une solution étalon. Ceci conduit donc entre autre à un changement de la sensibilité de la méthode.

Alors, on dilue l'échantillon: E , a cette dilution, on ajoute des quantités croissantes et connues de l'élément à doser Qi. On obtient des concentrations croissantes Ci'

$$\begin{aligned}
 C_x &= E + Q_0 A_x & (Q_0 = \text{blanc}) \\
 C'_1 &= E + Q_1 A_1 \\
 C'_2 &= E + Q_2 A_2 \\
 &\vdots \\
 C'_n &= E + Q_n A_n
 \end{aligned}$$



### Exemple de la méthode des ajouts dosés<sup>1</sup>

#### Les avantages

Cette méthode présente de nombreux avantages :

- Elle est très sélective, il n'y pas d'interférences spectrales
- la technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.
- elle est très documentée : tous les pièges sont connus et répertoriés dans le COOK BOOK livré avec l'appareil!
- elle est peu chère : .....

#### Les inconvénients

Cependant, on peut noter un certain nombre de limites :

<sup>1</sup> <https://chimieanalytique.com/spectrophotometrie-absorption-atomique>

- pour des raisons technologiques et non de principes, certains éléments, comme les gaz rares, les halogènes... ne peuvent être analysés par spectrométrie, leur énergie d'absorption n'étant pas comprise entre 180 et 1000 nm).
- les concentrations doivent être à l'échelle de traces afin de rester dans le domaine de linéarité de la loi de Beer Lambert, car sa dynamique est limitée.
- l'existence d'interférences chimiques sévères complique parfois (exemple: calcium/phosphore).
- l'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments à doser afin de choisir la source adaptée

# Spectrométrie d'émission atomique

---

## *Chapitre V*

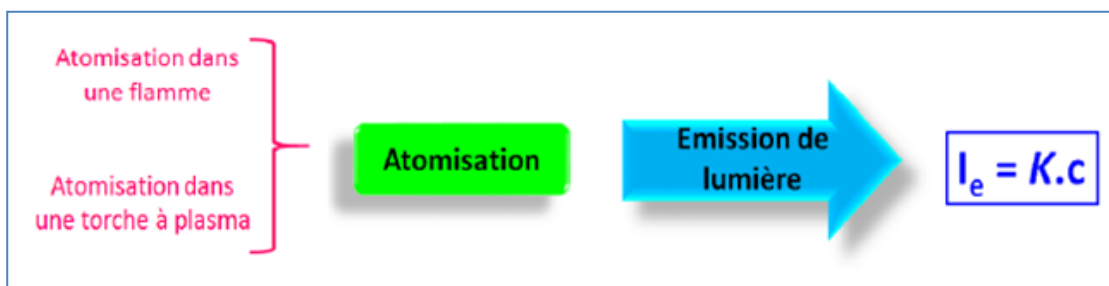
- Généralités,
- instrumentation
- applications
- Méthode de l'étalon interne

## V.1. Définition

La spectrométrie d'émission atomique est une méthode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative basée sur le phénomène d'émission du rayonnement électromagnétique UV-Visible par les vapeurs atomiques dans un domaine énergétique de l'ordre des transitions électroniques.

## V.2. Principe

La **Figure V.1** présente le principe de la spectrométrie d'émission atomique



**Figure V.1** présente le principe de la spectrométrie d'émission atomique

L'échantillon est introduit au niveau de l'atomiseur qui joue un double rôle :

- Production de vapeurs atomiques.
- Excitation des atomes.

Après excitation, le retour à l'état fondamental est accompagné d'émission de rayonnements spécifiques de l'élément à doser (ou des éléments à doser).

L'intensité du rayonnement émis est proportionnelle à la concentration de l'analyte considéré.

## V.3. Appareillage

Un spectromètre d'émission atomique (Figure V.2) est de conception similaire à l'instrumentation pour l'absorption atomique. En fait, il est facile d'adapter la plupart des spectromètres d'absorption atomique à flamme pour l'émission atomique en éteignant la lampe à cathode creuse et en surveillant la différence d'intensité d'émission lors de l'aspiration de l'échantillon et lors de l'aspiration d'un blanc. Cependant, de nombreux spectromètres d'émission atomique sont des instruments dédiés conçus pour tirer parti des caractéristiques propres à l'émission atomique, notamment l'utilisation de plasmas, d'arcs, d'étincelles et de lasers comme sources d'atomisation et d'excitation, ainsi qu'une capacité améliorée d'analyse multi-élémentaire.

Alors, En SEA, il existe deux types d'atomiseurs :

- La flamme (Photométrie d'émission de flamme SEAF).
- La torche à plasma (Spectrométrie d'émission optique à plasma par couplage inductif = Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry ICP-OES).

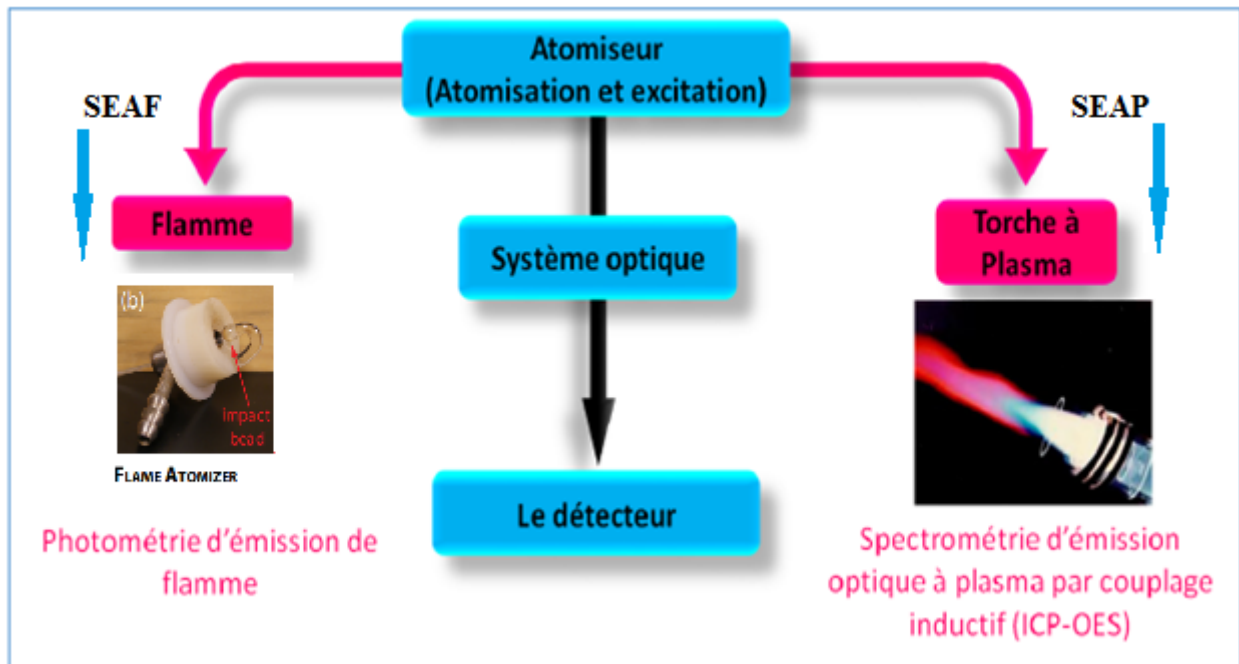


Figure V.2: l'appareillage de la SEA

### V.3.1. Photométrie d'émission de flamme (SEA.F)

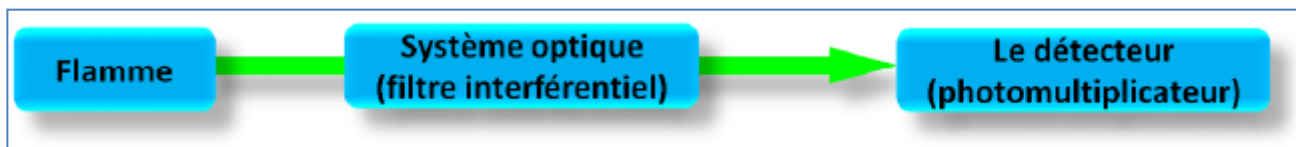


Figure V.2: Schéma d'appareillage de SEA.F

La flamme est produite par combustion d'un gaz combustible. La flamme ainsi produite est source thermique. La substance à analyser est introduite dans la flamme par la nébulisation. L'excitation comporte l'étape de vaporisation du solvant et l'étape de fusion. Il se produit une agitation thermique qui permet aux atomes d'être excités et ionisés.

#### ➤ La flamme

Atomisation de l'échantillon et excitation des atomes réduit en vapeurs.

#### ➤ Le filtre interférentiel

Permet de sélectionner la raie de résonance de l'élément à doser.

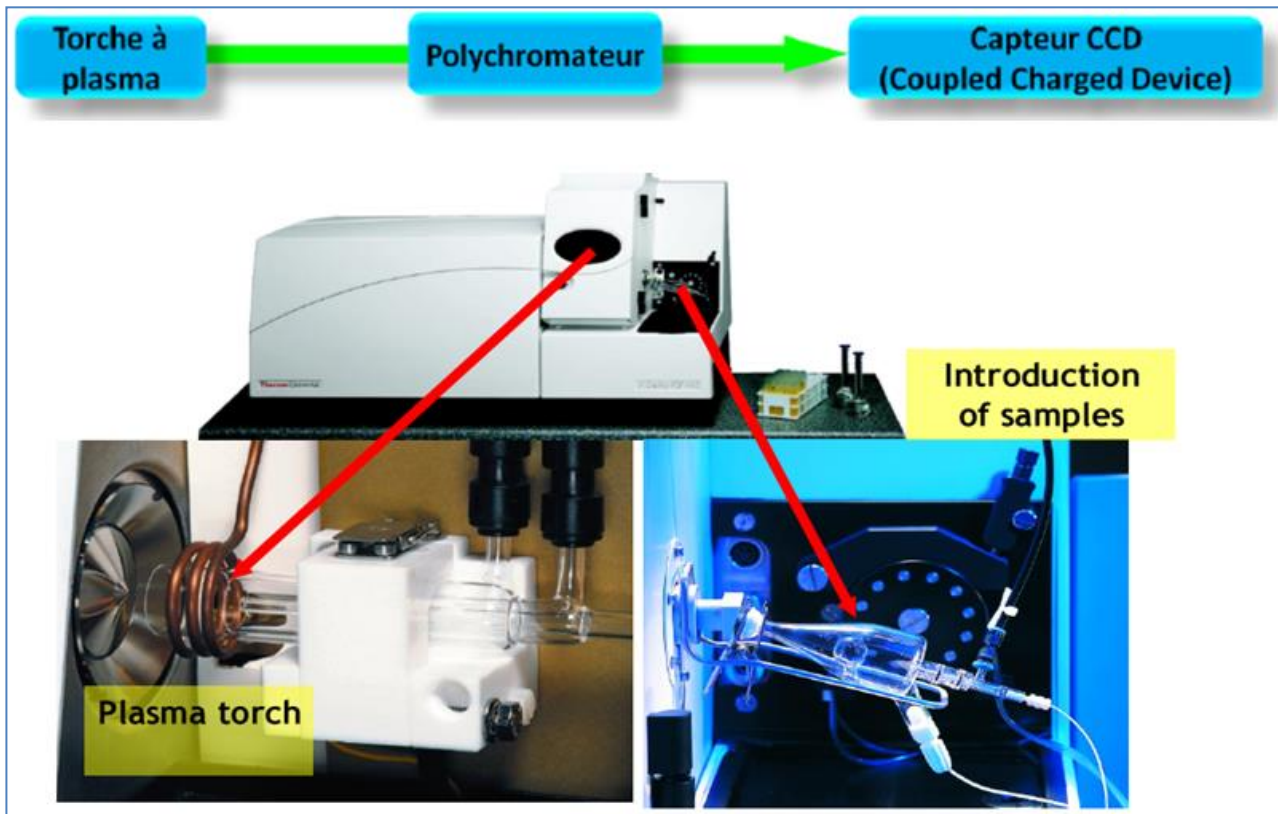
#### ➤ Raie de résonance :

Il s'agit de la raie la plus intense du spectre d'émission atomique qui correspond à la transition la plus facile et la moins énergétique.

#### ➤ Photomultiplicateur :

Permet la conversion des rayonnements émis en courant électrique qui sera amplifié et mesuré par un ampèremètre.

### V.3.2. Photométrie d'émission de flamme (SEA.F)



**Figure V.2:** Schéma d'appareillage de SEA.P

Le plasma est un gaz fortement ionisé. On utilise souvent de l'argon ionisé par un champ électrique fourni par : un courant inductif ou un courant continu

Ar  $\rightarrow$  Ar<sup>+</sup> + é (état d'excitation)

Ar<sup>+</sup> + é  $\rightarrow$  Ar + hν (état de désexcitation)

Le but de cette excitation est de créer l'ionisation de l'argon, après excitation l'argon a tendance à retrouver son état initial.

#### ➤ La torche à plasma :

La torche à plasma est l'atomiseur qui permet aussi l'excitation et/ou l'ionisation des atomes.

#### ➤ Le polychromateur :

Permet la dispersion des raies émises.

#### ➤ Le capteur CCD :

Permet de convertir les rayonnements émis en spectre 3D.

## PLASMA



l'état plasma est le premier état de la matière et aussi le plus état conservé. Mais sur Terre, c'est le quatrième état, après les solides, les liquides et les gaz... et il n'est pas enseigné à l'école ! Les chercheurs montreront que les plasmas dans de nombreux domaines en chimie, en physique, et même maintenant en médecine !

- à des températures élevées favorables aux ionisations, signifiant l'arrachement d'électrons aux atomes.
- le plasma est composé d'électrons et d'ions ce qui le rend très sensible à l'action de champs électrique, magnétique et électromagnétique (internes comme externes) et ce qui rend sa dynamique, en général, d'une grande complexité.
- De plus, les propriétés chimiques de cet état sont assez différentes de celles des autres états ; elles sont parfois dites « exotiques ». Les exemples de plasmas les plus courants sur Terre sont les flammes de haute température et la foudre.

### V.4. Étalonnage interne

Selon les étapes suivantes :

- On ajoute aux solutions étalons  $C_1, C_2, \dots, C_n$  et à l'échantillon  $C_x$ , une quantité constante d'un autre élément que celui à doser (étalon interne).
- Donc on fait des mesures à deux longueurs d'ondes différentes.
- On mesure simultanément le signal à la longueur d'onde de l'élément. On obtient  $S_1, S_2, \dots, S_n, S_x$ . et à la longueur d'onde de la lumière émise par l'étalon interne.
  - on obtient:  $I_1, I_2, \dots, I_n, I_x$ .

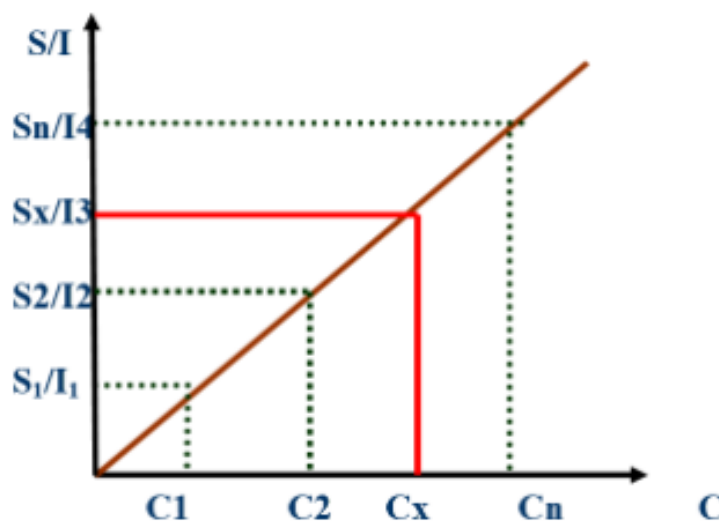


Figure V.5: graphe de dosage par étalonnage interne



- On fait le rapport :  $\frac{S_1}{I_1}, \frac{S_2}{I_2}, \frac{S_3}{I_3}, \frac{S_n}{I_n}$
- S'il y a une variation de la température de la flamme.  $S_n$  varie, mais  $I_n$  varie aussi, on est donc à l'abri:
  - de l'instabilité de la flamme
  - de la variation du rendement de nébulisation.

**L'étalon interne doit avoir les caractéristiques suivantes :**



- potentiel d'excitation voisin de celui de l'élément à doser
- une longueur d'onde d'émission voisine de celle de l'élément à doser

Exemple :

pour doser Na et K l'étalon interne sera Li.

*Li 670nm; Na 589nm; K 766,5nm*

[www.chimieanalytique.com/emission-atomique-de-flamme](http://www.chimieanalytique.com/emission-atomique-de-flamme)

## V.5. Les Avantages

Les techniques d'émission atomique présentent deux avantages majeurs.

- Certains éléments peuvent être analysés avec une plus grande sensibilité et moins d'interférences
- L'émission atomique permet d'effectuer des analyses qualitatives, ce qui n'est pas le cas en absorption. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans une spectroscopie d'émission. Cela signifie que plusieurs éléments peuvent être analysés simultanément, ce qui représente un gain de temps appréciable, et donc un gain d'argent, même si un spectromètre d'analyse multi-éléments en émission coûte beaucoup plus cher qu'un spectromètre d'absorption atomique.

## I. DOMAINES D'APPLICATION : ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

- ✓ Analyse environnementales : Sols, plantes ...
- ✓ Analyse des denrées alimentaires : Métaux dans le poisson, les céréales.
- ✓ Métallurgie et pétrochimie : La céramique, le verre, les alliages, le pétrole ...
- ✓ Médecine : Métaux lourds dans les cheveux, les ongles ...
- ✓ Industrie pharmaceutique : Matière première et produit finis.

## 2. APPLICATIONS PHARMACEUTIQUES : ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

- ✓ Identification et dosage des substances actives ou des principes actifs lors du contrôle des matières premières ou des produits finis pharmaceutiques à base de minéraux (fortifiants, tonifiants, anti-stress ...).
- ✓ Contrôle des impuretés élémentaires et des métaux lourds qui ont pour origines :
  - Les catalyseurs et les réactifs métalliques utilisés dans la voie de synthèse des substances actives et excipients.
  - Les lignes de production et de transfert
  - Le conditionnement du vrac
  - L'environnement
  - Les solvants utilisés pour le nettoyage

*Tableau 05: Tableau comparatif entre les différentes techniques spectrométriques atomiques d'absorption et d'émission*

	Nature de l'élément	Sensibilité	Vitesse de l'analyse	Coût
<b>SAA-flamme</b>	Métaux de transition (Fe, Cu, Mn, Co...)		La plus longue	+
<b>SAA-four</b>	Mg, Al, Si Métaux de transition et métaux lourds	++		++
<b>SEA-flamme</b>	Alcalins Li, Na, K, Rb, Cs			-
<b>SEA-ICP</b>	Tout les éléments du tableau périodique sauf les non métaux.	++ ++		++++

# La spectrométrie de fluorescence X

---

## Chapitre VI

- Généralités,
- instrumentation
- applications

- 
- [1] Valérie Thirion-Merle. Spectrométrie de fluorescence X. Circulation et provenance des matériaux dans les sociétés anciennes, Editions des archives contemporaines, 2014, Collection Sciences Archéologiques, France.
- [2] Boufas S. Synthèse et étude structurale de composés à base d'étain II et d'étain IV, mémoire de magistère 2004, Constantine, Algérie
- [3] J.-L. Martin, A. George, Caractérisation expérimentale des matériaux II, Analyse par rayons X, électrons et neutrons, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, collection Traité des matériaux, (1998).
- [4] <https://www.analyticaltoxicology.com/spectrometrie-de-fluorescence-x>

## VI.1. Introduction

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon.

Cette technique peut être utilisée pour des matériaux très variés : minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres... sous forme solide ou liquide. Elle permet l'analyse de tous les éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100%, avec des résultats précis et surtout reproductibles.

## VI.2. Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

## VI.2. Les rayons X et fluorescence

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques. On distingue, des plus énergétiques aux moins énergétiques, les rayons gamma, les rayons X, les Ultra Violet, la bande du visible, l'Infra Rouge. Les rayons X représentent la partie du spectre électromagnétique comprise entre 100eV et 1 MeV. L'énergie contenue dans les photons X est donc bien plus grande que celle des photons lumineux et est suffisamment grande pour pouvoir arracher des électrons situés au cœur des atomes. L'énergie  $E$  et la longueur d'onde  $\lambda$  sont liées par la relation  $E = h.c/\lambda$  où  $h$  est la constante de Planck ( $6,6.10^{-34}$  J.s) et  $c$  la vitesse de la lumière ( $3.10^8$  m/s).

En spectrométrie de fluorescence X, les sources de rayonnements X habituellement utilisées sont les tubes à rayons X ou les sources radioactives (surtout pour les appareils portables mais qui tendent à disparaître avec le développement des mini-tubes). Du fait de leur énergie

importante, les photons X émis par un tube ont la capacité d'arracher des électrons situés sur les couches proches du noyau des atomes. L'atome alors ionisé va tendre à revenir à l'état d'équilibre : un électron d'une couche plus externe va venir combler la lacune laissée par l'électron qui a été éjecté. Cette transition électronique s'accompagne d'une libération d'énergie sous forme d'un photon X d'énergie caractéristique de l'atome. C'est le phénomène de fluorescence X. Plusieurs transitions électroniques sont possibles, un atome pouvant émettre plusieurs types de photons X. Pour les nommer on utilise la notation  $\dots\beta, L\alpha, L\beta, K\alpha$  de Siegbahn, on parle de raies K Pour l'analyse du rayonnement de fluorescence X émis par l'échantillon.

### VI.3. Appareille

Il existe deux grands types d'appareillage (figure VI.1) : les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WD-XRF, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) et les spectromètres à dispersion en énergie (ED-XRF, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry).

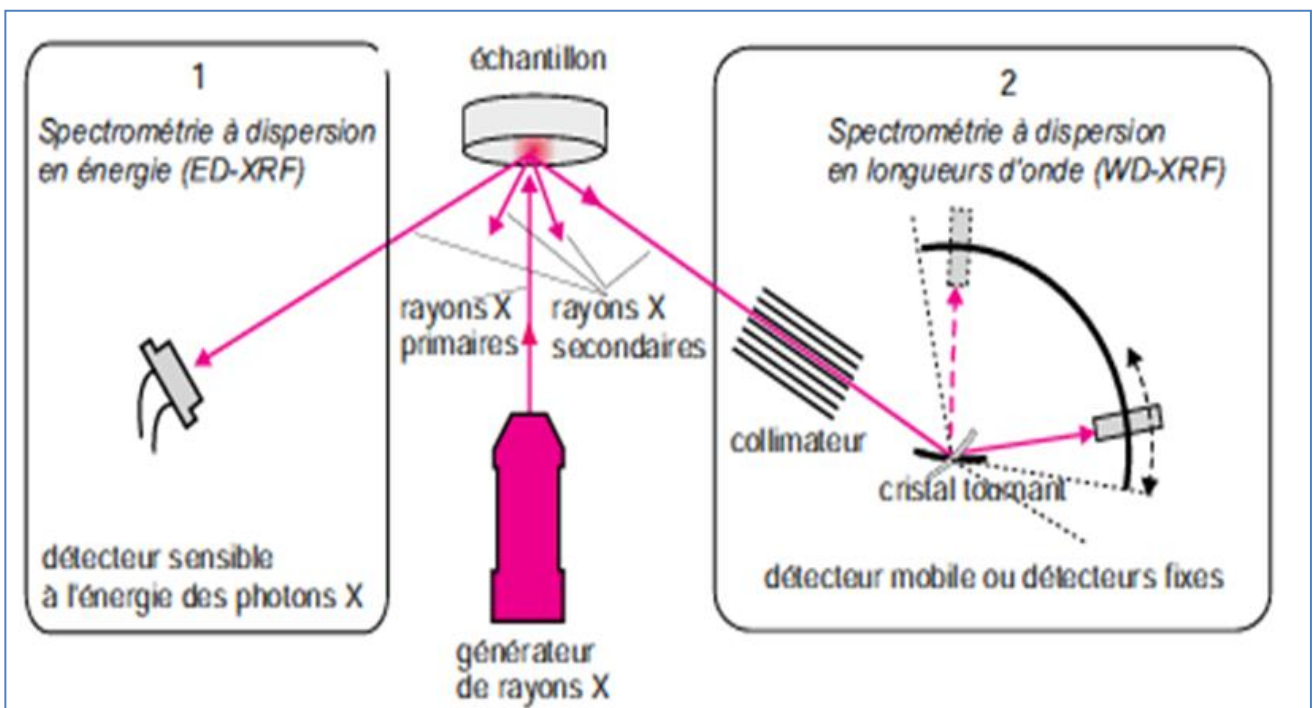
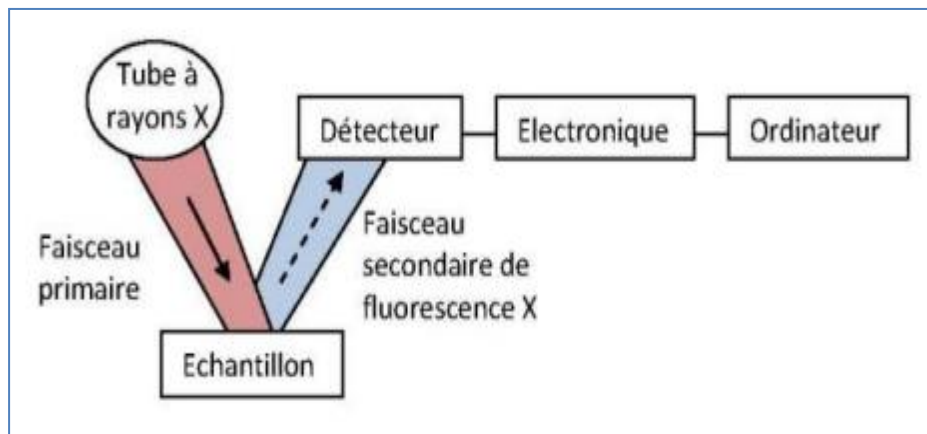


Figure VI.1: Fluorescence X

#### VI.3.1. Les spectromètres à dispersion en énergie (EDS) [1]

Ces spectromètres utilisent la sensibilité de détecteurs à l'énergie des photons X émis par les atomes qui constituent l'échantillon à analyser. (Figure VI.2) Il s'agit de détecteurs de type semiconducteur connectés à un amplificateur. Les photons X qui pénètrent dans le

détecteur vont provoquer des ionisations dans le semi-conducteur, les paires électrons/trous vont migrer sous l'effet du champ électrique de polarisation et provoquer des impulsions de courant dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie du photon. Le détecteur convertit les photons X en charge électrique et l'amplificateur transforme le signal en impulsion électrique. Plus le photon X incident aura une énergie élevée, plus il créera de défauts dans le semiconducteur et plus l'amplitude de l'impulsion électrique sera grande. Ainsi l'amplitude des impulsions est directement proportionnelle à l'énergie du photon X pénétrant dans le détecteur. L'énergie des photons X incidents étant caractéristique des atomes constitutifs de l'échantillon, on pourra utiliser la hauteur des impulsions pour connaître la nature de ces atomes. Plus la concentration d'un élément est élevée, plus l'appareil captera de photons X ayant la même énergie ou la même hauteur d'impulsion. Pour établir la concentration des éléments présents dans un échantillon, il faut compter le nombre d'impulsions de même hauteur.



**Figure VI.2:** Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en énergie

### VI.3.2. Les spectromètres à dispersion en longueur d'onde (WDS)

Dans ce type d'appareillage, la propriété des solides cristallins de pouvoir diffracter des rayons X dans certaines conditions est présente. Un solide cristallin peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules) et être caractérisé par des plans réticulaires espacés d'une distance  $d$  passant par les centres de ces éléments. Ces plans ont la propriété de diffracter un rayonnement X de  $\theta$  entre ce rayonnement X et les plans du solide  $\theta$  lorsque l'angle incident  $\lambda$  longueur d'onde cristallin est tel que l'équation dite de Bragg (1) est satisfaite.

avec

$$n\lambda = 2 d \sin \theta$$

$\lambda$  Longueur d'onde du rayonnement X incident,

$n$  ordre de la réflexion (entier positif),

$d$  distance interréticulaire du cristal analyseur,

$\theta$  angle d'incidence du rayonnement X

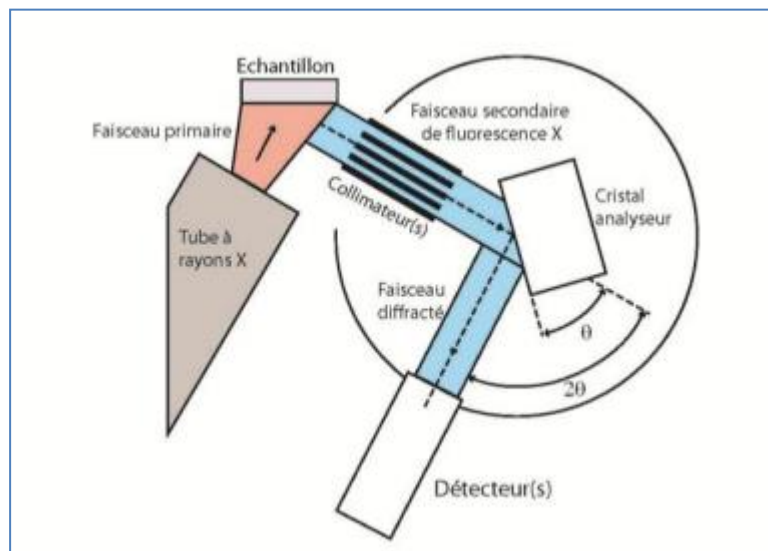
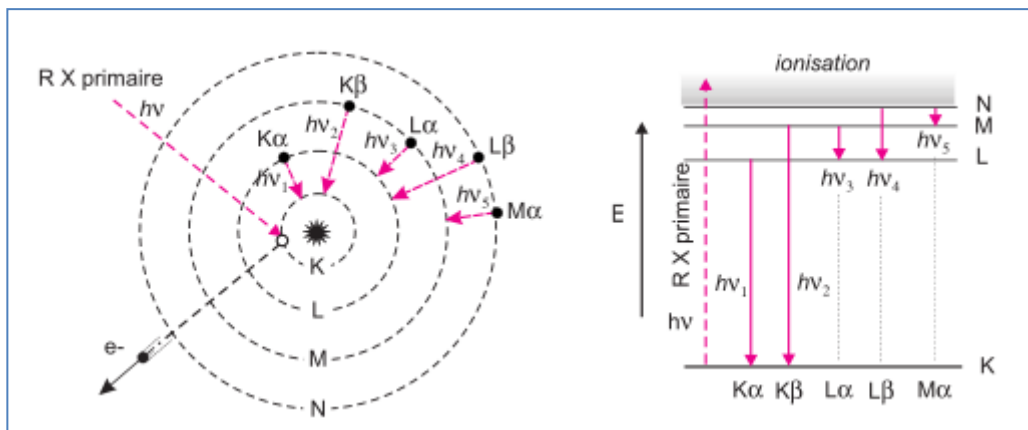


Figure VI. 3: Schéma de principe d'un spectromètre à dispersion en longueur d'onde (WDS)

#### VI.4. Le spectre de fluorescence X

La fluorescence X d'un atome isolé résulte d'un processus en deux temps :

- ◆ **photo-ionisation de l'atome**, au cours de laquelle l'impact du photon extérieur incident se traduit par l'arrachement d'un électron interne de l'atome, tel un électron K si le photon a suffisamment d'énergie. Cet effet photoélectrique conduit à l'émission d'un photoélectron et à un atome ionisé par suite d'une lacune interne. L'énergie de chaque photoélectron a pour valeur la différence entre l'énergie du photon X incident et celle du niveau occupé initialement par l'électron éjecté.



**Figure VI. 4:** Schéma simplifié montrant l'origine de quelques transitions de fluorescence. Sur l'image classique d'un atome de masse atomique moyenne, ont été représentées différentes réorganisations des électrons suite au départ d'un électron de la couche K [4].

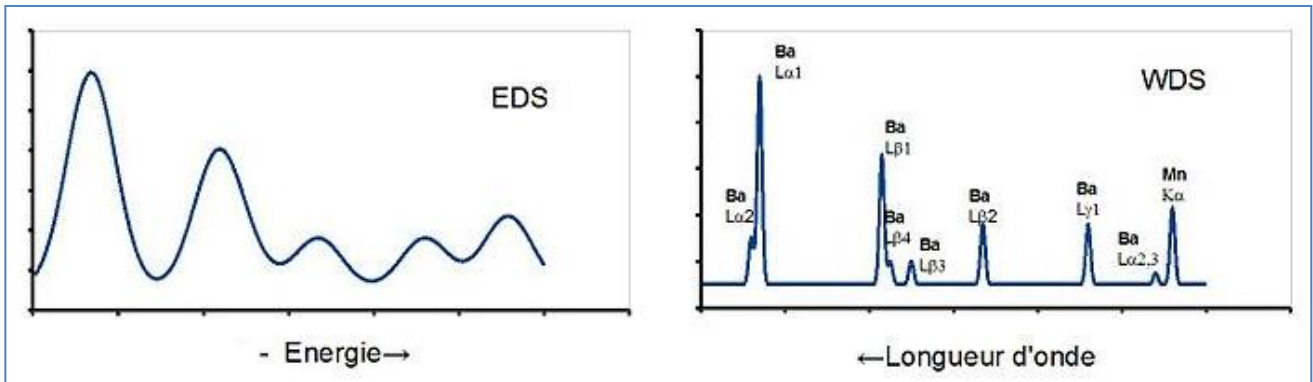
- ◆ **Stabilisation de l'atome ionisé**, qui correspond à la ré-émission de tout ou partie de l'énergie acquise au cours de l'excitation. La lacune créée précédemment est suivie d'une réorganisation quasi instantanée (en  $10^{-16}$  s) des électrons situés dans les différents niveaux de cet atome ionisé, ce qui le ramène très vite vers un état de faible énergie.

Des réarrangements en cascade sont observés pour les atomes lourds, à la différence des éléments légers dont les électrons se répartissent sur un nombre plus restreint de niveaux de base.

Cette réorganisation fait naître des photons de fluorescence. En désignant par  $E_1$  l'énergie de l'électron qui occupait la lacune considérée et par  $E_2$  l'énergie de l'électron qui vient combler cette lacune, il pourra apparaître (probabilité comprise entre 0 et 1) un photon de fluorescence caractérisé par une fréquence  $\nu$ , tel que :

$$h \nu = |E_2 - E_1|$$

La Figure VI.5 montre une comparaison entre des spectres obtenus par WDS et par EDS. La figure représente une partie d'un spectre obtenu par microsonde sur un verre contenant notamment 35 % de BaO et 5 % de MnO<sub>2</sub>. La raie Ba L <sub>$\alpha$ 1</sub> est à 4,466 KeV et la raie Mn K <sub>$\alpha$</sub>  est à 5,899 KeV



**Figure VI.5 :** Spectres EDS et WDS du (35% BaO et 5% de MnO<sub>2</sub>)

## VI. 5. Les avantages de fluorescence X

- ◆ Mesurer l'épaisseur des couches métalliques jusqu'à une profondeur en  $\mu\text{m}$
- ◆ Cartographie pour un wafer entier (jusqu'à 300 mm) de l'épaisseur des couches, avec une grande précision et une grande exactitude
- ◆ Identification élémentaire des solides inconnus, des liquides inconnus et des poudres inconnues
- ◆ Identification des alliages métalliques



# Analyse thermique

---

## Chapitre VII

- Généralités,
- TG, TD, DSC, TMA, et DMA
- applications

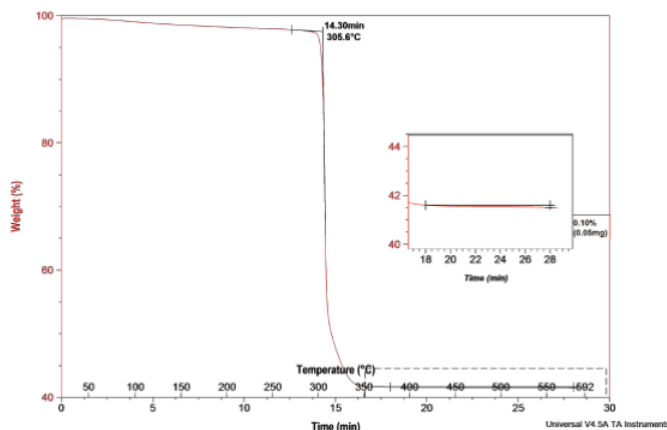
[1] <https://eag.com/fr/resources/appnotes/thermal-analysis-techniques>

## VII.1. Introduction

Les scientifiques utilisent plusieurs techniques d'analyse thermique qui jouent un rôle clé dans l'identification détaillée des matériaux, l'analyse des défauts et les études de déformation (ingénierie inverse) telles que :

- [TGA](#) (Analyse thermogravimétrique),
- TG-EGA (analyse thermogravimétrique avec analyse des gaz dégagés),
- [DSC](#) (Calorimétrie à balayage différentiel),
- [DMA](#) (Analyse mécanique dynamique).

## VII. 2. Analyse thermogravimétrique (ATG)



### VII. 2.1. Principe

La **TGA** mesure les changements de poids de l'échantillon dans un environnement thermique contrôlé en fonction de la température ou du temps. Les changements de poids (masse) de l'échantillon peuvent être le résultat d'altérations des propriétés chimiques ou physiques.

**TGA** est utile pour étudier la stabilité thermique de solides et de liquides. Une microbalance sensible mesure le changement de masse de l'échantillon chauffé ou maintenu de manière isothermique dans un four. Le gaz de purge entourant l'échantillon peut être soit chimiquement inerte, soit réactif. Les instruments TGA peuvent être programmés pour commuter les gaz pendant le test afin de fournir un large éventail d'informations au cours d'une seule expérience.

## **VII. 2. 2. Applications communes**

- Etudes de stabilité / dégradation thermique
- Recherche des pertes de masse résultant de changements physiques et chimiques
- Quantification des volatiles / humidité
- Additifs de dépistage
- Vaporisation, sublimation
- Analyse de déformulation / échec
- Perte sur le séchage
- Teneur en résidus / charges
- Cinétique de décomposition

## **VII. 2. 3. Poins forts**

- Petite taille de l'échantillon
- Analyse des solides et des liquides avec une préparation minimale des échantillons
- Analyse quantitative d'événements thermiques de perte de masse multiple résultant de modifications physiques et chimiques de matériaux
- Séparation et analyse de multiples événements de perte de masse se chevauchant

## **VII. 2. 4. Limitation**

- Les produits évolués sont identifiés uniquement lorsque le TGA est connecté à un analyseur de gaz dégagé (par exemple, TGA / MS ou TGA / FTIR)

## **VII.3. Analyse thermogravimétrique avec analyse des gaz dégagés**

### **VII.3.1. Principe**

La **TG-EGA** l'instrumentation est utilisée pour étudier les processus physiques et chimiques qui entraînent une perte ou un gain de masse. Comme le TGA standard, l'échantillon est chauffé dans une atmosphère de gaz contrôlée en utilisant un balayage de température programmé ou une attente isothermique. Mais **TG-EGA** va encore plus loin: un analyseur de gaz est couplé au four TGA à l'aide d'une ligne de transfert chauffée, ce qui permet d'analyser les gaz dégagés par l'échantillon lors du chauffage et de la pyrolyse. L'analyseur de gaz dégagé

est utilisé pour identifier les produits chimiques présents dans les composants dégageant des gaz et pyrolysés.

Options de l'analyseur de gaz évolué pour **TG-EGA** comprennent :

- Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) - identification de la famille chimique et, dans certains cas, d'un composé spécifique
- Analyseur de masse - les résidus chimiques sont spécifiquement assignés, mais ont parfois d'autres réponses possibles

### **VII.3. 2. Applications communes**

- Études de stabilité thermique (dégradation)
- Surveillance des variations de masse sous atmosphère et température contrôlées avec identification des produits de dégazage et de pyrolyse
- Analyse des substances volatiles à l'état de traces, déshydratation, additifs, réactions chimiques, composants de la formulation, mécanisme de décomposition
- Analyse de polymères, de matériaux organiques et inorganiques

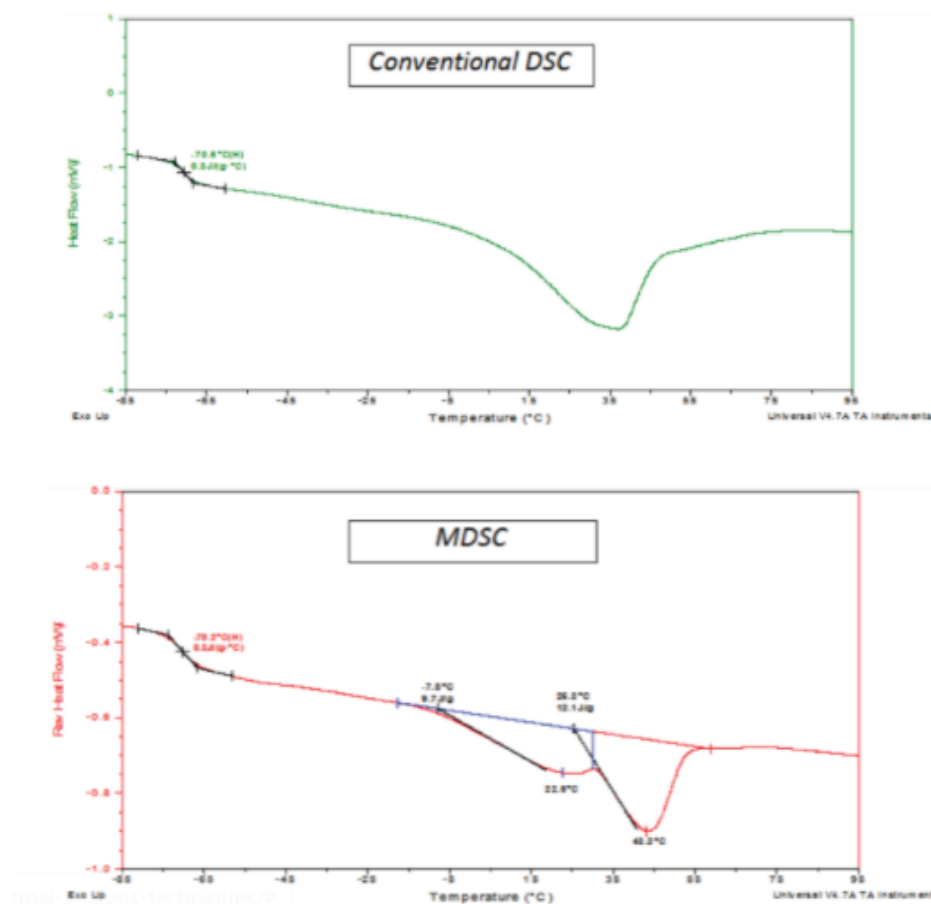
### **VII.3. 3. Points forts**

- Analyse thermogravimétrique simultanée (TGA) et caractérisation des résidus chimiques évolués
- Petite taille de l'échantillon
- Analyse des solides et des liquides avec une préparation minimale des échantillons
- Détection de multiples événements thermiques de perte de masse résultant de modifications physiques et chimiques de matériaux

### **VII.3. 4. Limitations**

- TGA-FTIR ne détecte pas les molécules non polaires, telles que H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, L'<sub>2</sub>
- L'identification spectrale TGA-FTIR des gaz du produit peut être limitée à la famille ou à la classe chimique
- Les réactions en phase gazeuse secondaire peuvent compliquer l'identification des gaz produits

## VII.4. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)



### VII.4.1. Principe

La **DSC** effectue des mesures calorimétriques quantitatives sur des échantillons solides, liquides ou semi-solides. Le flux thermique DSC mesure la différence de température ( $T$ ) entre l'échantillon et une référence inerte et calcule la quantité de flux thermique ( $q$ ) entrant ou sortant de l'échantillon à l'aide de l'équation  $q = \Delta T / R$ , où  $R$  est la résistance thermique du transducteur (cellule DSC).

Série DSC  $Q^{TM}$  Des modèles (TA Instruments, Inc.) mesurent le flux thermique absolu en appliquant des étalonnages de résistance et de capacité de cellules. Cette fonctionnalité permet la mesure directe de la capacité thermique spécifique d'un matériau à l'aide d'une seule expérience. La série  $Q^{TM}$  disposent d'un mode de fonctionnement spécial appelé température **modulée** DSC (**MDSC**). MDSC applique une modulation de température sinusoïdale superposée à une vitesse de chauffage linéaire. MDSC est une technique puissante qui permet de mesurer les transitions faibles, de séparer les événements thermiques se chevauchant et de fournir des mesures très précises de la capacité thermique.

## VII.4. 2. Applications communes

- Analyser les transitions de phase et les réactions: point de fusion, cristallisation, transition vitreuse, température de durcissement, delta H
- Mesurer la capacité thermique de composés purs et de mélanges
- Comparer la qualité (CQ, analyse des défaillances, évaluation des nouveaux matériaux)
- Identifier les matériaux inconnus
- Évaluer les formulations, les mélanges et les effets des additifs
- Déterminer les effets du vieillissement et évaluer l'historique thermique
- Estimer le pourcentage de cristallinité
- Déterminer le pourcentage de pureté de produits organiques relativement purs
- Étudier la cinétique de durcissement ou de cristallisation et l'effet des impuretés sur la cristallisation
- Déterminer la séparation de phase de mélanges de polymères et de copolymères
- Estimer le degré de guérison; mesurer la cure résiduelle
- Évaluer le point eutectique
- Caractériser les matériaux polymorphes
- Résoudre les transitions de phase subtiles, faibles ou se chevauchant

## VII.4. 3. Points forts

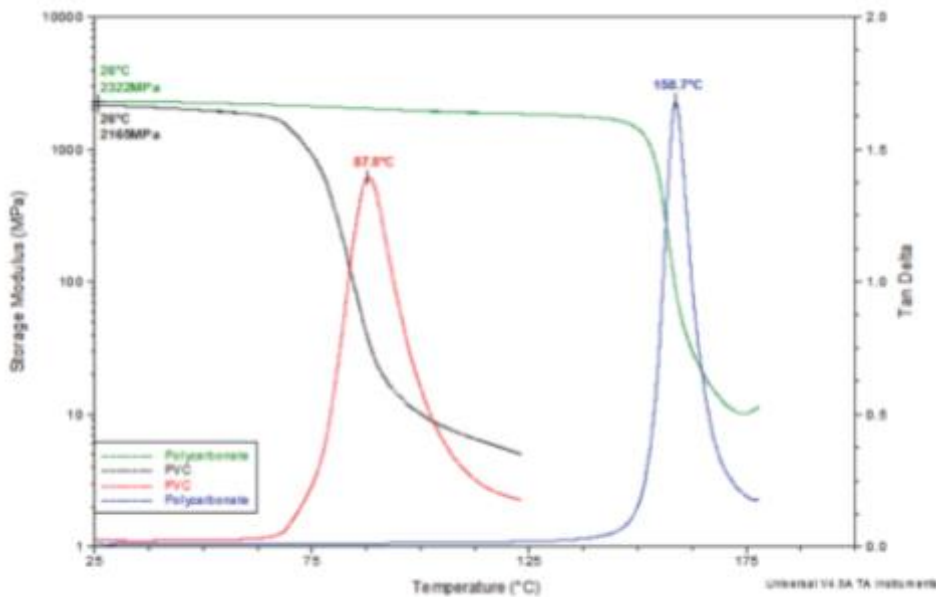
- Petite taille de l'échantillon
- Mesure extrêmement précise des transitions de phase et des capacités thermiques
- Contrôle de la température très précis (cales isothermes et rampes de chauffage / refroidissement)
- Séquences programmables
- Mesure sensible des transitions de phase subtiles ou faibles
- Possibilité de séparer les transitions thermiques qui se chevauchent

## VII.4. 4. Limitations

- Convient mieux aux échantillons dont la surface est relativement étendue au fond du «creuset» ou du plateau.

- Il est impossible d'obtenir des données précises lorsque la décomposition se produit dans la même région de température que la transition de phase (par exemple, la fusion).
- La masse de l'échantillon doit rester constante dans le plateau pour une mesure précise; cela signifie pas de perte d'échantillon à l'évaporation ou à la sublimation pendant le test

## VII.5. Analyse mécanique dynamique (DMA)



### VII.5.1 Principe

Les polymères réagissent à l'énergie du mouvement de deux manières: la réponse élastique (1) est importante pour la récupération de la forme et la réponse visqueuse (2) est essentielle pour la dispersion de l'énergie mécanique et la prévention des ruptures. Analyse mécanique dynamique (**DMA**) est utilisé pour étudier ces réponses, appelées propriétés viscoélastiques, dans des conditions de faible force mécanique appliquée.

La viscoélasticité des polymères dépend de la température et du temps. Le chauffage et / ou le refroidissement contrôlés sont incorporés dans les instruments DMA pour étudier les effets de la température sur la rigidité et la résilience du polymère. La vitesse de test ou l'échelle de temps utilisée pour déformer mécaniquement le polymère permet d'étudier les effets du temps (ou de la fréquence) sur la résistance à la déformation permanente. Les connaissances acquises grâce à une utilisation stratégique des paramètres de force, de température, de temps ou de fréquence constituent la base de la prévision des performances du polymère dans des applications du monde réel.

Le DMA utilise un système de pinces pour le test mécanique des matériaux polymères solides. L'échantillon de polymère doit d'abord être coupé, coupé ou moulé selon une forme qui convient au type de pince sélectionné. La sélection des pinces pour les échantillons de polymères est basée sur le type de mouvement mécanique le plus approprié pour le type d'étude spécifique:

1. Tension (étirement)
2. Compression (push)
3. Flexure (courbure)
4. Cisaillement (mouvement parallèle à la surface de l'échantillon)

Toutes les configurations de pinces DMA comportent une pince mobile et une ou plusieurs pinces fixes, utilisées pour monter l'échantillon. La partie mobile applique une force et déplace l'échantillon en l'étirant, en le pliant, en le cisillant ou en le comprimant. Certains types de pinces doivent appliquer une force initiale faible sur l'échantillon avant de mettre la pince en mouvement. Ceci maintient l'échantillon sous tension (tension) ou maintient le contact entre la pince mobile et l'échantillon (compression, courbure à la pointe 3) tout au long d'un test dynamique.

Dans les essais dynamiques, un mouvement sinusoïdal est appliqué à l'échantillon par la pince mobile. Comme le déplacement cyclique du matériau se produit à la force spécifiée, l'amplitude de la réponse sinusoïdale est mesurée. Les réponses aux contraintes et aux déformations du matériau sont calculées en fonction de la géométrie et des dimensions de l'échantillon, ainsi que de l'angle de phase entre l'entrée et la réponse sinusoïdales.

Les valeurs de contrainte et de déformation des matériaux viscoélastiques, y compris des polymères, sont fonction de la température, du temps, de la fréquence et de l'amplitude d'oscillation appliquée. Toutefois, pour les tests dynamiques, la meilleure pratique consiste à conserver les mesures indépendamment de l'amplitude. Par conséquent, le développement de la méthode DMA incorpore un balayage d'amplitude pour sélectionner les paramètres d'amplitude dans la plage linéaire viscoélastique (LVR) du matériau. Pour la plupart des matériaux, des amplitudes de déformation inférieures à 1% sont recommandées pour assurer le fonctionnement dans le LVR.

L'angle de phase mesuré par DMA est utilisé pour dériver des équations trigonométriques de contrainte et de déformation. La dérivation mathématique de ces équations dépasse le cadre de cet article. Cependant, la relation contrainte-déformation dépend de l'angle de phase ou du



retard de la réponse du polymère derrière l'entrée de déformation. La relation trigonométrique contrainte-déformation incorporant l'angle de phase donne trois quantités décrivant dans quelle mesure la réponse de l'échantillon est en phase et déphasée par rapport à l'entrée mécanique.

Ce sont:

- $E'$  = module de stockage
- $E''$  = module de perte
- $E''/E' = \tan \delta$

Lorsque l'échantillon est testé en mode cisaillement, les modules de mémorisation et de perte sont respectivement notés  $G'$  et  $G''$ . Et  $\tan \delta$  devient  $G''/G'$ .

Le module de stockage ( $E'$  ou  $G'$ ) correspond à l'énergie mécanique stockée par le matériau lors d'un cycle de chargement. Par conséquent, le module de stockage est lié à la rigidité et à la récupération de la forme du polymère pendant le chargement. Le module de perte ( $E''$  ou  $G''$ ) représente le comportement d'amortissement, ce qui indique la capacité du polymère à disperser de l'énergie mécanique par le biais de mouvements moléculaires internes. Par comparaison,  $\tan \delta$  est le rapport  $E''/E'$ . Le pic maximum en  $\tan \delta$  représente le mieux la transition vitreuse ( $T_g$ ) lorsque le matériau présente un mouvement moléculaire coopératif à longue distance compatible avec un écoulement caoutchouteux, une déformation permanente ou les deux en fonction de la structure moléculaire.

## VII.5. 2. Applications communes

- Étudiez le «spectre viscoélastique», qui montre les changements de module dépendants de la température (et du temps) de dur / rigide à doux / caoutchouteux
- Déterminer la transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères
- Étudier les modifications du module d'élasticité (stockage) en fonction de la fréquence
- Caractériser «amortissement»: dissipation d'énergie mécanique par un mouvement interne (module de perte,  $\tan \delta$ )
- Analyse comparative et d'échec des polymères
- Étude de la séparation de phase de mélanges de polymères ou de copolymères
- Déterminer les effets du vieillissement physique, de la réticulation ou de la post-polymérisation sur les propriétés mécaniques et la  $T_g$
- Superposition temps-température (TTS): prédire le comportement du matériau sur une plage de fréquences plus large (ou plus longue) à l'aide de quelques tests DMA stratégiques.

### **VII.5.3. Points forts**

- Balayage de contrainte: utilise une gamme d'amplitudes de contrainte pour trouver la région de performance viscoélastique linéaire à température constante
- Balayage de fréquence: utilise différentes vitesses d'oscillation pour déterminer l'effet de la fréquence sur les propriétés mécaniques
- Rampe de température ou conditions isothermes: chauffage et refroidissement de précision pour étudier l'effet de la température sur la réponse mécanique
- Différents modes de déplacement: 1) Tension (étirement) pour films minces et fibres; 2) Flexion (courbure) pour les polymères chargés et cristallins, les thermoplastiques, les polymères réticulés, les élastomères et les composites; 3) Cisaille pour mousses, gels et caoutchouc mous
- Modes de force / déplacement contrôlés: test non oscillatoire mesurant la réponse mécanique après application d'une force ou d'un déplacement instantané: 1) Fluage / récupération; 2) Relaxation au stress.

### **VII. 5. 4. Limitations**

- Éprouvettes à géométrie uniforme
- Les échantillons doivent être exempts d'inclusions, de bulles et de fissures

# **Les séries d'exercices**

## TD 01.....

### **Exercice 01 :**

On réalise sur une plaque CCM de 4 cm sur 9 cm le chromatogramme de trois solutions : Sur la ligne de dépôt, située à 1 cm du bas on pose une micro-goutte du colorant E122, une autre du colorant E124 et la dernière d'un sirop de fraise à base de ces deux colorants. On arrête l'éluion lorsque le front de l'éluant arrive à 1 cm du bord supérieur de la phase fixe.

Avec l'éluant donné, on détermine les rapports frontaux de ces deux colorants :  $R_f(E124) = 0,57$  ;  $R_f(E122) = 0,70$ . a)

- Calculer les hauteurs atteintes par les taches
- Dessiner le chromatogramme obtenu en grandeur nature
- Indiquer en légende les mots soulignés dans le texte

### **Exercice 02 :**

Deux espèces chimiques, A et B sont séparées par chromatographie gazeuse isotherme, à l'aide d'une colonne de 2,00 m ayant 5000 plateaux théoriques au débit de 15,0 ml/min.

Le pic de l'air non absorbé apparaît au bout de 30 s ; le pic de A apparaît au bout de 5 min et celui de B au bout de 12 min.

- Calculer le volume mort  $V_M$  de la colonne, et les volumes de rétention  $V_A$  et  $V_B$  ?
- Calculer les volumes réduits  $V'_A$  et  $V'_B$  ?
- Calculer les coefficients de rétention  $k'_A$  et  $k'_B$  ?
- Quelles sont les largeurs à la base des pics A et B ?
- Quelle est la valeur de H pour cette colonne ?
- Déterminer la valeur de la sélectivité  $\alpha$  de cette séparation ?
- Calculer la résolution R de la séparation ?

### **Exercice 03 :**

Le chromatogramme suivant a été obtenu pour un mélange de chaînes droites d'hydrocarbures :  $C_nH_{2n+2}$ . Le pic M est dû à un corps non absorbé ; le pic A est celui de  $C_3H_8$  ; le pic F est celui de  $C_{20}H_{42}$ . La colonne mesure 120 cm de longueur et est utilisée à température constante avec un débit de gaz de 50,0 cm<sup>3</sup>/min. On trouve les données concernant les temps de rétention et la largeur des pics dans le tableau 12-2.

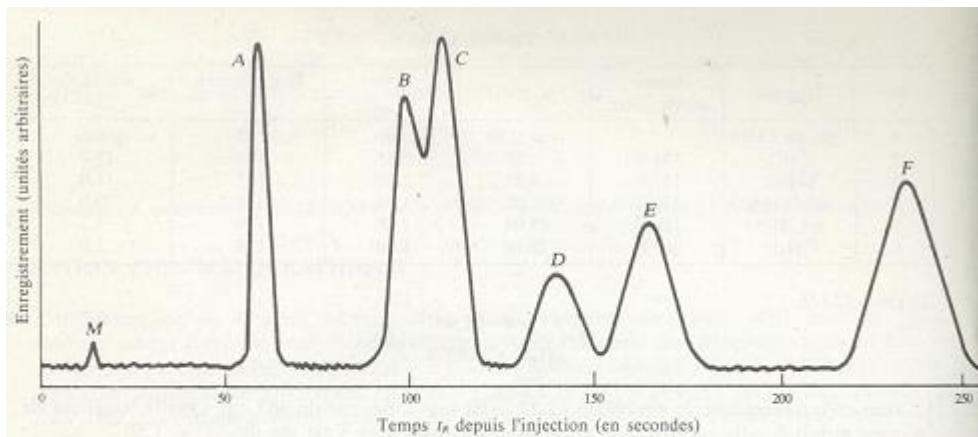


Fig. 12-2

Tableau 12-2

Pic	M	A	B	C	D	E	F
$t_R, s$	15	60	100	110	140	165	235
$\omega (s)$	petit	9,00	15,00	16,50	21,00	24,75	35,25
Aire, $cm^2$	petit	0,900	1,200	1,650	0,610	1,040	1,900

- Trouver le nombre de plateaux théoriques  $N_A$  en se basant sur le pic A ?
- Calculer la résolution entre les pics B-C, D-E ?
- Quelle longueur de colonne aurait il fallu pour que la résolution des pics B et C ait été de  $R' = 1,5$  ?
- En déduire la nouvelle résolution des pics D et E ?
- Déterminer le  $t_R$  de F sur une colonne de longueur déterminée au (d) et conclure ?

#### **Exercice 04**

Un mélange d'alkyles de bromes est séparé par CPG. Les paramètres de la colonne sont :  $L = 150$  cm,  $T = 140^\circ C$ , gaz vecteur He, débit =  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , détection FID. Le chromatogramme a été obtenu avec un mélange de composition inconnue, néanmoins, on sait que le pic F est dû à du  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ . Le tableau résume les données pour les différents pics.

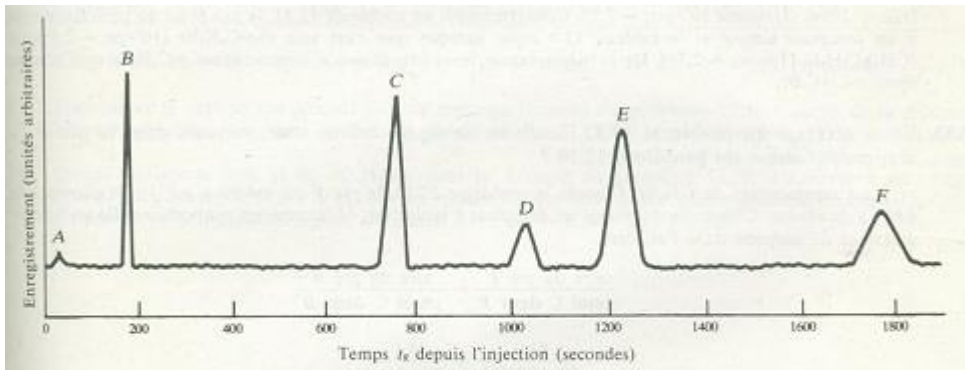


Fig. 12-3

Tableau 12-3

Pic	A	B	C	D	E	F
$t_R, s$	$t_M = 25$	177	750	1029	1222	1775
$\omega (s)$	1,7	11,8	54,5	68,6	81,5	118,3
Aire, $cm^2$	0,01	18,1	101,1	26,5	98,9	61,0

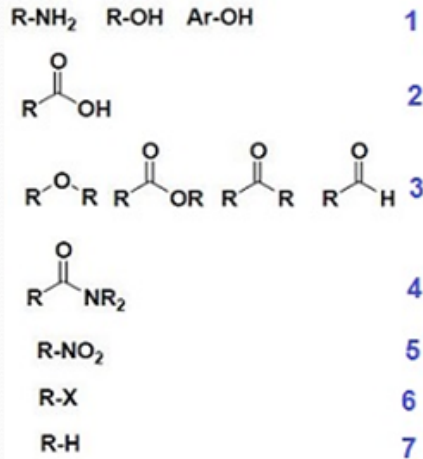
- (a) Quelle peut être la longueur de la colonne minimale pour que les pics D et E puissent être résolus avec moins de 1% de recouvrement ?
- (b) Déterminer le nombre de plateaux théoriques  $N$ , pour les pics B, C, D, E et F ?
- (c) Commenter la valeur de  $N_C$  ?

**Exercice 01 :**

Lors d'une chromatographie CCM, on utilise pour la phase stationnaire des adsorbants plus ou moins polaires. L'ordre croissant de la polarité des groupements fonctionnels neutres (Figure ci dessous) montrée par les adsorbants est le suivant:

cocher une seule réponse

- 5-7-6-1-2-4-3
- 1-3-4-2-5-6-7
- 7-6-5-1-2-4-3
- 1-2-3-4-5-6-7
- 7-6-5-3-4-1-2



**Remarque : la polarité des groupements fonctionnels dépend :**

- des atomes électro-négatives et
- leurs géométrie dans l'espace
- pour calculer le moment dipolaire
- La nature des éluants.....

**Exercice 02**

Deux espèces chimiques, A et B sont séparées par chromatographie gazeuse isotherme, à l'aide d'une colonne de 2.45 m ayant 3400 plateaux théoriques au débit de 11,5 ml/min.

Le pic de l'air non absorbé apparaît au bout de 35 s ; le pic de A apparaît au bout de 7 min et celui de B au bout de 15 min.

- (h) Calculer le volume mort  $V_M$  de la colonne, et les volumes de rétention  $V_A$  et  $V_B$  ?
- (i) Calculer les volumes réduits  $V'_A$  et  $V'_B$  ?
- (j) Calculer les coefficients de rétention  $k'_A$  et  $k'_B$  ?
- (k) Quelles sont les largeurs à la base des pics A et B ?
- (l) Quelle est la valeur de H pour cette colonne ?
- (m) Déterminer la valeur de la sélectivité  $\alpha$  de cette séparation ?
- (n) Calculer la résolution R de la séparation ?

### **Exercice 03 :**

Calculer le facteur de séparation entre 2 composés 1 et 2 dont les volumes de rétention sont respectivement égaux à 6 et 7 mL. Le volume mort de la colonne utilisée est de 1 mL.

Montrer que ce facteur est égal au rapport des coefficients de distribution  $K_2/K_1$  de ces composés ( $t_{R(1)} < t_{R(2)}$ ).

### **Exercice 04**

Une colonne tubulaire ouverte avec  $L = 30,1$  m et  $DI = 0,530$  mm est revêtue sur la paroi intérieure d'une couche de phase stationnaire de  $3,1$   $\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Le soluté non retenu passe à travers en 2,16 min, tandis qu'un soluté particulier a un temps de rétention de 17,32 min.

- Trouvez le facteur de capacité du soluté et la fraction de temps passé en phase stationnaire (facteur de séparation).
- Trouvez le coefficient de partage  $C_s / C_m$  pour ce soluté.

**DI le diamètre (unité de longueur)**

**D le débit ( voir le fichier attaché)**

### **Exercice 05**

Parmi les propositions suivantes concernant la **chromatographie sur colonne**, ? On augmente la résolution de deux solutés:

- a) En augmentant la longueur de la colonne
  - b) En changeant la nature de la phase mobile
  - c) En modifiant la vitesse de la phase mobile
  - d) En augmentant le facteur de sélectivité
  - e) En augmentant le diamètre des particules
- aussi En augmentant le nombre de plateaux théoriques



**TD 03**.....

**Exercice N°1**

Quel est du sodium ou du magnésium l'élément dont l'intensité d'émission sera la plus élevée à 2000K?

élément	$\lambda$ de transition du niveau fondamental au niveau de résonance en nm	gr/g0
Na	589,00	2
Mg	285,21	3

**Exercice N°2**

En absorption atomique, le zinc absorbe à 213.856nm. Son nombre quantique vaut 3, Quelle est l'énergie, exprimée en ev, correspondant à cette transition électronique ? A4000K, quel est le nombre d'atomes se trouvant à l'état excité par rapport à l'état fondamental.

**Exercice N°3 (programme de température)**

Après traitement l'échantillon à analyse est sous forme d'une solution aqueuse qui contient environ 0,3 mg.mL<sup>-1</sup> de calcium, et quelques autres éléments en plus faible teneur ne donnant pas lieu à interférences.

Les conditions sont les suivantes :  
 - prise d'essai de 10 mL  
 - programme de température :

phase n°	température en °C	durée de rampe* en s	durée de palier en s
1	105-110	10	10
2	1200	5	10
3	2400	1	5
4	2700	2	4
refroidissement			

\*durée nécessaire pour atteindre le palier

La limite de détection est, exprimée en quantité minimale détectable dans les conditions ci-dessus, de 10<sup>-12</sup> g de calcium.

- 1 - Que se passe t'il lors de la phase n°1?
- 2 - Nommer la phase n°2, que s'y passe t'il ?
- 3 - Que se passe t'il lors de la phase n°3?
- 4 - Quel est le gradient de température pour passer du palier 2 au palier 3. Pourquoi est-il si élevé ?
- 5 - Que se passe t'il lors de la phase n°4?
- 6 - Si la température de l'étape n°3 est fixée à 2200°C l'absorbance du pic est divisée par deux. Pourquoi ?
- 7 - Quel autre paramètre du programme de température peut influencer sur l'absorbance du pic?

#### **Exercice N°4 (les ajouts dosés)**

Une solution de 100.5 g de mannitol est préparée dans 250ml d'eau. Une solution de Ni<sup>++</sup> (10.6ppm) est utilisée pour préparer une droite d'étalonnage en ajoutant 0.-0.5-1-1.5ml de cette solution à 50ml de la solution de mannitol, chaque volume est ensuite amené à 100ml. L'analyse de ces solutions donne une réponse de : 0.378-0.543-0.718-0.891.

Quelle est la teneur en nickel de mannitol (ppm).

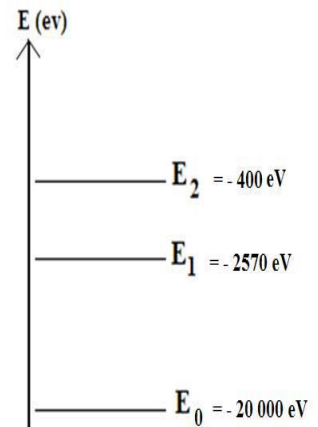
**Exercice n°1**

Un photon a pour énergie  $E_{ph} = 50 \text{ keV}$ .

1. Déterminer la longueur d'onde de ce photon.
2. Rappeler les limites des rayons X et conclure si ce photon est un photon X ou non.
3. On rappelle la loi d'absorption des photons X par un matériau  $I = I_0 e^{-ka}$ . Indiquer ce que représentent I,  $I_0$ , k et a.
4. Pour le plomb, on donne  $k = 7910 \text{ m}^{-1}$  dans ces conditions, l'épaisseur de la plaque de plomb est de 1 mm et l'intensité du faisceau est  $I_0 = 100 \text{ W.m}^{-2}$ . Déterminer I.
5. Citer quelques applications utilisant les rayons X.

**Exercice 2**

L'émission d'un photon X par un métal est due à certaines transitions électroniques entre deux niveaux d'énergie. Le diagramme des niveaux d'énergie du molybdène est donné ci-dessous.



1.1 Transitions électroniques.

1.1.a. Reproduire le schéma ci-dessus et indiquer par des flèches toutes les transitions envisageables qui s'accompagnent de l'émission d'un photon.

1.1.b. Calculer en électronvolts (eV), les variations d'énergies correspondant à ces transitions.

1.2 L'énergie E transportée par un photon X associé à un rayonnement de fréquence n est donnée par la relation de Planck :  $E = h.n$ .

1.2.a. Connaissant l'énergie E transportée par un photon X, donner la relation permettant de déterminer la longueur d'onde l du rayonnement associé.

1.2.b. Quelle est, parmi les transitions envisagées, celle qui produit le photon X associé au rayonnement ayant la plus petite longueur d'onde ? Justifier.

1.2.c. Calculer la valeur de cette longueur d'onde.

### **Exercice n°3**

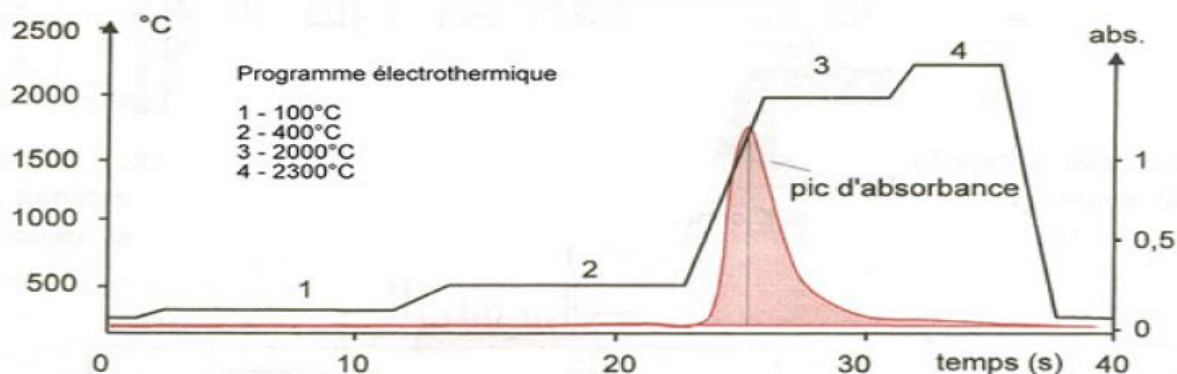
On envoie sur une plaque de cuivre de 10 mm d'épaisseur un faisceau de rayons X. Calculer la fraction de faisceau transmise de l'autre côté de la plaque,  $I/I_0$  dans les deux cas suivants :

1. Pour  $\lambda = 0.015$  nm, on a  $k = 462$  m<sup>-1</sup>.
2. Pour  $\lambda = 0.050$  nm, on a  $k = 13863$  m<sup>-1</sup>.
3. Quelle est l'influence de la longueur d'onde sur l'absorption ?

**Exercice 1 questions de cours (6 points)**

1/ C'est quoi le mode d'étalonnage des ajouts dosés ?

2/ la figure suivante est : programme de température en spectrométrie d'adsorption atomique électrothermique



- a- Nommer chaque palier de température (1, 2, 3, et 4)
- b- Que se passe t'il lors de l'étape n°3
- c- Quel est la différence entre la fluorescence X et la spectrométrie d'émission ? (citer deux selement)
- d- L'émission de fluorescence X peut être induite par quelles particules ?

**Exercice 2 (6 points)**

Un cabinet d'imagerie médicale possède un appareil de radiologie émettant des rayons X ayant une énergie de 41.4 keV.

1. Calculer la longueur d'onde des rayons X émis par l'appareil.
2. Pour chacun des deux matériaux figurant dans le tableau, on souhaite calculer la valeur de l'épaisseur « e » nécessaire pour arrêter 90% du rayonnement.

Matériau	Fer	Plomb
Numéro atomique Z	26	82
Coefficient d'absorption k (en m <sup>-1</sup> )	2550	14400

- a. Exprimer, dans ce cas, l'intensité I du faisceau transmis en fonction de l'intensité I<sub>0</sub> du faisceau incident.
- b. Calculer alors la valeur de l'épaisseur e pour chacun des deux matériaux
- c. En déduire quel est, de ces deux matériaux, le mieux adapté à la radioprotection.

### **Exercice 3 (8points)**

Deux espèces chimiques, **A** et **B** sont séparées par chromatographie gazeuse isotherme, à l'aide d'une colonne de **2,00 m** ayant **5000** plateaux théoriques au débit de **15,0 ml/min**.

Le pic de l'air non absorbé apparaît au bout de **0.5min** ; le pic de **A** apparaît au bout de **5 min** et celui de **B** au bout de **12 min**.

- (o) Calculer le volume mort  $V_M$  de la colonne, et les volumes de rétention  $V_A$  et  $V_B$  ?
- (p) Calculer les volumes réduits des deux espèces chimiques, **A** et **B**?
- (q) Quelles sont les largeurs à la base des pics A et B ?
- (r) Quelle est la valeur de H pour cette colonne ?
- (s) Déterminer la valeur de la sélectivité  $\alpha$  de cette séparation ?
- (t) Calculer la résolution R de la séparation ?

**QCM** .....(13 pts) : Parmi les propositions suivantes, laquelle (lesquelles) est (sont) exacte(s)?

**QCM 01)** La SAA- flamme permet de doser:

- Le Sodium
- Le calcium
- Le cuivre
- Le plomb
- Non-métaux
- Le Zinc

**QCM02)** La SEA- à torche plasma permet de doser:

- Les métaux de transitions
- Le calcium
- Le Soufre
- L'Aluminium
- L'Iode
- Le Potassium

**QCM03)** Si des impuretés sont trouvées dans les substances médicinales, laquelle des méthodes suivantes serait utile ?

- SM
- HPLC/ SM
- HPLC
- SAA ou SEA
- CGC

**QCM04)** Souvent, pour une identification qualitative d'une substance, on utilise les indices de séparation chromatographique

- Facteur de rétention relative
- Facteur de rétention  $R_f$
- Facteur de résolution
- Temps de rétention mort
- Temps de rétention

**QCM05)** En absorption atomique à flamme, quel paramètre va influencer ?

- La température de la flamme utilisée pour l'analyse
- La longueur d'onde étudiée
- La hauteur où est réalisée l'analyse dans la flamme
- La composition de la flamme (type de combustible/comburant)
- La proportion combustible/comburant
- Le type d'élément

**QCM 06)** Quand on parle des niveaux d'énergie dans un atome, qu'est-ce qu'un "état excité"?

- L'état d'énergie le plus élevé d'un atome.
- Tout niveau supérieur à l'état fondamental.
- L'état d'énergie le plus bas d'un atome.
- Quand un atome perd un électron

**QCM 07)** Lequel des éléments suivants ne peut pas être utilisé comme adsorbant dans la chromatographie par adsorption sur colonne?

- Oxyde de magnésium
- Gel de silice
- Alumine activée
- Permanganate de potassium

**QCM 08)** Si la valeur de la constante de distribution «k» est un, alors que peut-on déduire de la distribution du soluté?

- Sa distribution en phase stationnaire est plus importante
- Sa distribution en phase mobile est plus importante
- Il est également réparti en phase stationnaire et mobile
- Il est distribué de manière aléatoire

**Q 01)** L'émission de fluorescence X peut être induite par quelles particules ?

- .....
- .....

**Q 02)** Quelles sont les principales différences entre CPG et HPLC (cité deux)?

- CPG**
- .....
- .....
- HPLC**
- .....
- .....

**Exercice 2 (05 points : La caféine dans coca-cola\*)**

Une solution de caféine de référence à **1.021 g.L<sup>-1</sup>** est utilisée pour préparer une droite d'étalonnage en ajoutant **0 - 5 - 10 - 15 µL** de cette solution à **50 µL** de la solution mère (**Sm** de coca-cola\*) de caféine à doser, chaque volume est ensuite amené à 20 ml. L'analyse de ces solutions donne une réponse de : **0.508 - 0.562 - 0.618 - 0.671**.

1°- Tracer la droite d'étalonnage, ensuite calculer la concentration en caféine dans le Coca-Cola\* en (**mg.L<sup>-1</sup>**)?

2°- Donnez le nom de la technique utilisée dans l'expérience précédente, puis expliquez-la brièvement?

Remarque : **µL = 10<sup>-3</sup> ml**



**Exercice 1 (06 pts)**

- a) Cité deux avantages de Spectrophotométrie d'émission de flamme ?
- b) Quelles sont les principales différences entre CPG et HPLC (cité deux)
- c) Pourquoi le tableau des raies d'émission de fluorescence X ne commence-t-il qu'au lithium?
- D) Quatre solutés **A, B, C et D** sont séparés par HPLC. Leurs facteurs de rétention sont les suivants :

$$k_A = 0.81 \quad k_B = 1.6 \quad k_C = 2.44 \quad k_D = 3.9$$

Est-ce que les quatre solutés sont bien séparés ?

Est-ce que la séparation de ces quatre solutés peut également être accomplie avec une colonne de 300 plateaux, avec le même système de phase et une résolution minimale de 1 ? Justifier.

On donne :  $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$

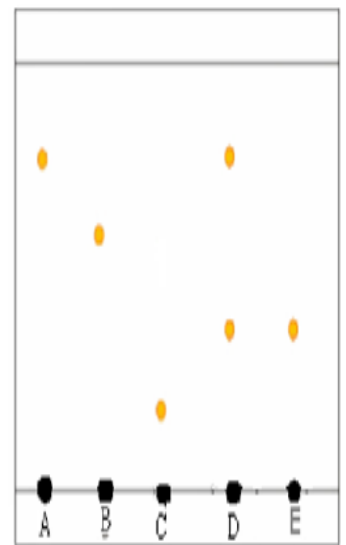
**Exercice 2 (06 pts)**

On réalise la CCM d'une boisson de fraise

On pose une goutte de ce boisson sur la ligne de dépôt et on pose quelques gouttes des constituent suivants :

- Le bleu E131..... $R_f = 0.4$
- Le colorant vert E102.....  $R_f = 0.9$
- L'azorubine E122..... $R_f = 0.75$
- Le colorant vert E124..... $R_f = 0.6$

On obtient le chromatogramme suivant :



- 1- On a oublié de marquer la solution correspondant à chaque une des gouttes **A, B, C, D et E**. En utilisant les données identifier chacune des espèces **A, B, C, D et E** en justifiant votre réponse.
- 2- Quels sont les colorants qui se trouvent dans le boisson de Fraise
- 3- Si les constituants analysés sont tous incolores ; Quelles techniques peut-on utiliser pour les révéler sur le chromatogramme ?

### Exercice 3 (8 points)

Une solution de caféine de référence à  $1.021 \text{ g.L}^{-1}$  est utilisée pour préparer une droite d'étalonnage en ajoutant **0 - 5 - 10 - 15 ml** de cette solution à 50 mL de la solution mère (**Sm** de coca-cola\*) de caféine à doser, chaque volume est ensuite amené à 20 ml. L'analyse de ces solutions donne une réponse de : **0.508 - 0.562 - 0.618 - 0.671**.

Quelle est la concentration en caféine dans le Coca-Cola\* ?

Comment appelle-t-on cette technique d'analyse ?

