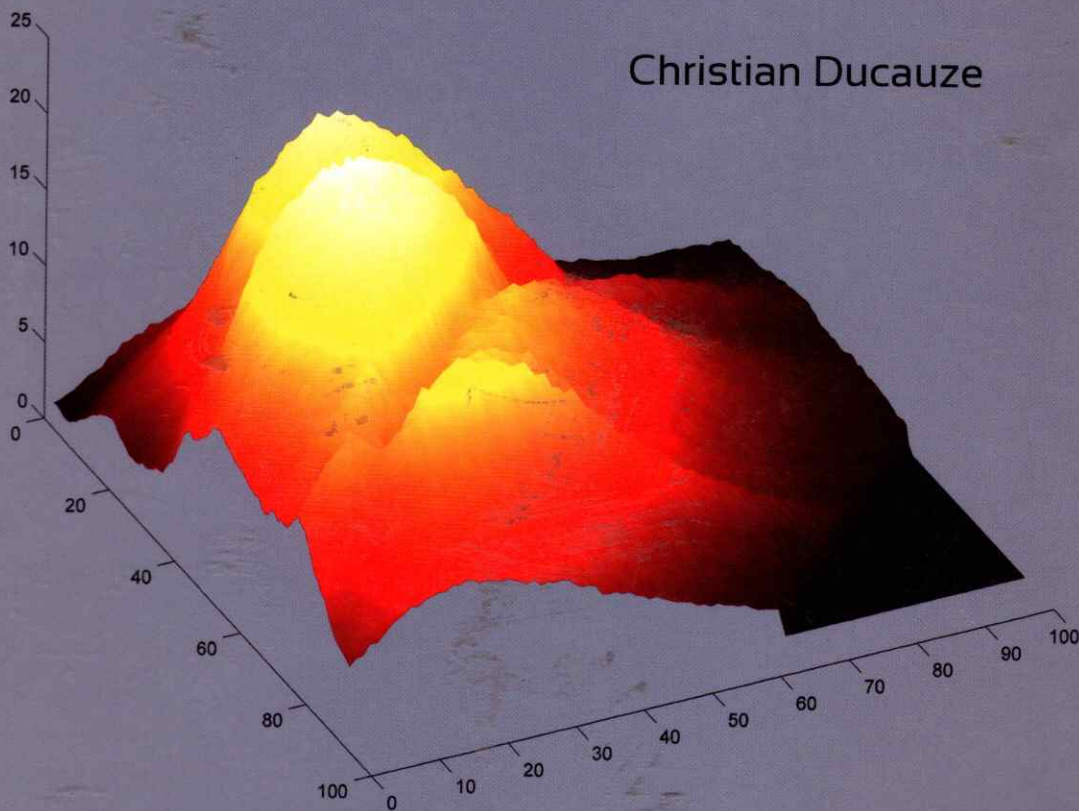


Ingénieurs • Masters

Chimie analytique, analyse chimique et chimiométrie

Concepts, démarche et méthodes

Christian Ducauze



Lavoisier
TEC & DOC

Table des matières

Avant-propos.....	XI
Préface.....	XV

Chapitre 1

Introduction à la chimie analytique : ses définitions, son contenu et sa démarche

1. Un peu d'histoire.....	1
2. Chimie analytique et analyse chimique	3
3. Démarche de l'analyticien	6
3.1. Présentation générale de la démarche	7
3.2. Trajet théorique.....	8
3.2.1. Modélisation	9
3.2.2. Organisation de la collecte des données.....	13
3.2.3. Échantillonnage.....	16
3.3. Trajet pratique.....	18
3.3.1. Mise en œuvre de la procédure analytique.....	20
3.3.2. Structuration de l'information chimique.....	26
3.3.3. Prédiction, solution et décision	30
4. Conclusion : place des méthodes chimiométriques	31

Chapitre 2

L'analyse chimique : de la prise d'essai à la donnée analytique

1. Définition d'une analyse chimique	37
2. Élaboration d'une donnée analytique : approche classique	38
3. Réflexion sur la démarche de l'analyste et ce qui fonde l'usage de statistiques paramétriques	42
4. Exemple : étude des résultats d'une analyse par une approche classique utilisant des statistiques paramétriques	48
5. Nouvelle approche des résultats précédents au moyen de statistiques non paramétriques	56
6. Conclusion : spécificité des méthodes chimiométriques	62

Annexes au chapitre 2

1. Étude d'un exemple	64
2. Test d'élimination de Dixon	64
3. Table de la loi normale.....	65
4. Table de la loi de Student.....	65

*Chapitre 3***L'analyse chimique :
choix et validation d'une méthode d'analyse**

1. Choix d'une méthode d'analyse.	77
2. Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse	81
3. Mise au point de la méthode d'analyse choisie par le laboratoire	85
3.1. Objectifs du laboratoire d'analyse	85
3.2. Principales étapes de la mise au point.	86
3.2.1. Préparation du matériau de référence du laboratoire (MRL)	86
3.2.2. Estimation du biais de la méthode	86
3.2.3. Élimination du biais de la méthode	88
4. Validation de la méthode d'analyse retenue	94
4.1. Étude de la réponse sur des solutions étalons.	94
4.2. Étalonnage de la méthode d'analyse	98
5. Contrôle de la qualité des analyses au laboratoire	100
6. En conclusion.	102

*Chapitre 4***Méthodes d'analyse : panorama des principales méthodes
physicochimiques d'analyse et de leurs performances**

1. Méthodes de traitement de l'échantillon	106
1.1. Objectifs de cette étape de l'analyse	106
1.2. Principales voies de minéralisation	107
1.3. Quelques exemples de minéralisation	108
1.3.1. La méthode de Kjeldahl (voie humide). Dosage des protéines dans le lait	108
1.3.2. Détermination des éléments minéraux dans les végétaux et les matrices environnementales (voie sèche)	110
1.3.3. Analyse des éléments traces dans des sédiments marins.	111
1.3.4. Recherche de métaux lourds dans le lait.	112
1.4. Méthodes d'extraction	113
1.4.1. Propriétés des solvants : notion de polarité	114
1.4.2. Quelques techniques d'extraction	116
1.5. Réflexion sur cette étape de l'analyse	118
2. Méthodes chromatographiques	119
2.1. Principe, mise en œuvre et techniques	119
2.2. Description succincte de quelques mécanismes	122
2.3. Données chromatographiques	125
2.4. Intérêt et performances des méthodes chromatographiques	128
2.4.1. Améliorations du pouvoir de séparation	128
2.4.2. Améliorations des moyens de détection	131
2.5. Choix et mise en application d'une méthode chromatographique.	134
3. Méthodes de mesure	136
3.1. Panorama des méthodes	136
3.2. Caractérisation et dosage des ions en solution	139

3.3. Dosage des éléments minéraux : spectrométrie atomique 148
 3.4. Identification et dosage des composés organiques (molécules) 150
 3.4.1. Spectrométrie de masse 151
 3.4.2. Résonance magnétique nucléaire 152
 3.4.3. Spectrométries de la molécule 158
 3.5. Analyse des molécules biologiques et systèmes complexes 164
 3.6. Réflexion globale sur les méthodes de mesure 166
 4. Conclusion et perspectives 169

Chapitre 5

**Optimisation de la collecte des données :
stratégies et méthodes**

1. Modélisation d'un problème analytique 174
 2. Principales stratégies de collecte des données 176
 3. Principe et intérêt des plans d'expériences 181
 3.1. Présentation générale de la méthode 181
 3.2. Plan d'expérience optimal pour une pesée 183
 3.3. Ordre des essais dans un plan d'expérience optimal 189
 4. Plans factoriels complets et plans fractionnaires 191
 4.1. Plan d'expérience choisi pour déterminer une droite d'étalonnage 192
 4.2. Plans factoriels complets usuels 193
 4.3. Plans factoriels fractionnaires 201
 5. Application d'une stratégie de plans d'expériences à l'optimisation
 d'une méthode de dosage 206
 5.1. Analyse fonctionnelle de la méthode 206
 5.2. Étude des sources de variabilité : hiérarchisation, dépendance
 et interactions 210
 5.3. Construction des plans d'expériences 221
 Mise en œuvre des deux plans d'expériences 226
 6. Méthodologie de la surface de réponse et autres stratégies 227

Annexes au chapitre 5

1. Intérêt d'un plan en 8 essais obtenu par la méthode de Plackett
 et Burman 233
 2. Impact du choix d'un plan d'expérience sur la détermination
 des coefficients d'un modèle 235

Chapitre 6

**Structuration des données et modélisation :
méthodes de classification, de classement et de régression**

1. Rappels de statistique classique 241
 1.1. Test de Student 242
 1.1.1. Principe du test 243
 1.1.2. Exemple d'application 245
 1.2. Analyse de variance (ANOVA) 247
 1.2.1. Principe et méthodes 248

1.2.2. Deux applications de l'analyse de variance	251
1.3. Méthodes de régression	257
1.3.1. Régression linéaire simple	258
1.3.2. Régression linéaire multiple (RLM)	260
2. Méthodes d'analyse des données	262
2.1. Analyse en composantes principales (ACP)	264
2.1.1. Matrice de variance-covariance des données	266
2.1.2. Espace des individus	267
2.1.3. Espace des caractères	269
2.1.4. Recherche des composantes principales, des axes et facteurs principaux	270
2.1.5. Mise en œuvre de la méthode et interprétation des résultats	272
2.2. Analyse factorielle discriminante	274
2.3. Analyse canonique	275
2.4. Méthodes de classification	278
2.4.1. Méthodes de classification non hiérarchique	278
2.4.2. Méthodes de classification hiérarchique	280
2.5. Application des méthodes de l'analyse statistique multidimensionnelle : étude de deux exemples d'exploration des données (Data mining)	281
2.5.1. Analyse des données chimiques recueillies sur un ensemble de céramiques	281
2.5.2. Analyse du spectre infrarouge de différentes huiles végétales	287
3. Conclusion : validation des modèles et prédiction	293

Annexes au chapitre 6

1. Rappels de calcul matriciel	298
1.1. Matrices : définitions	298
1.2. Principales opérations	299
1.2.1. Addition et soustraction	299
1.2.2. Multiplication d'une matrice par un scalaire	299
1.2.3. Transposition d'une matrice	299
1.2.4. Multiplication d'une matrice par une autre	300
1.3. Inversion d'une matrice	301
1.3.1. Calcul du déterminant d'une matrice	301
1.3.2. Calcul de l'inverse d'une matrice	302
1.4. Intérêt de la notation matricielle pour l'étude de systèmes linéaires	303
2. Table du F de Fisher-Snedecor	304

Chapitre 7

Stratégies d'échantillonnage : prélèvement, préparation et conservation des échantillons

1. Représentativité d'un échantillon	307
2. Échantillonnage aléatoire simple	311
3. Autres stratégies d'échantillonnage	316
4. Préparation et conservation des échantillons	319

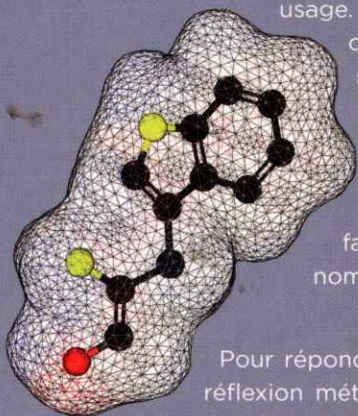
4.1. Nombre et taille des prélèvements élémentaires	319
4.2. Du prélèvement élémentaire à l'échantillon de laboratoire	320
4.3. Conservation des échantillons	325
5. Échantillonnage en vue d'un contrôle de qualité	326
5.1. Validation d'une information chimique	327
5.2. Risques de première et de deuxième espèce	328
5.3. Contrôle de réception	330
5.4. Contrôle en cours de fabrication	333
6. Conclusion : réflexion à propos de l'expertise chimique.....	336

Annexe au chapitre 7

Conclusion.....	343
Bibliographie.....	347
Index.....	355

Ce livre est un ouvrage de référence pour **les étudiants** qui souhaitent se spécialiser en chimie analytique et pour les universitaires enseignant tout ou partie de cette discipline. Il pourra constituer également un vade-mecum pour **les ingénieurs et techniciens des laboratoires d'analyses**.

Chimie analytique, analyse chimique et chimiométrie. Concepts, démarche et méthodes contient tous les éléments indispensables à une bonne pratique de la chimie analytique, science de l'information chimique et de son bon usage. Obtenir une information pertinente au moindre coût, objectif de l'analyticien, implique la maîtrise de savoirs pour choisir une stratégie d'échantillonnage, optimiser l'organisation de la collecte des données, s'assurer de leur validité, s'interroger sur leur signification et les structurer. Une telle démarche implique de s'appuyer sur un raisonnement rigoureux faisant appel à des méthodes statistiques adaptées, nommées méthodes chimiométriques.



Pour répondre à ce besoin, il est proposé, en 7 chapitres, une réflexion méthodologique approfondie sur la chimie analytique prise dans sa totalité pour : mieux comprendre son mode de raisonnement (chapitre 1) ; mieux connaître ses méthodes, leurs bases théoriques, leurs performances et leurs limites (chapitres 2 à 7).

On sera ainsi en mesure de choisir une méthode et de l'appliquer à bon escient aux différentes étapes de la démarche : élaborer une donnée analytique (chapitre 2), valider une méthode d'analyse (chapitre 3), effectuer une analyse (chapitre 4), choisir une stratégie de collecte des données (chapitre 5), structurer et interpréter les données (chapitre 6), choisir une stratégie pour l'échantillonnage et le prélèvement des échantillons (chapitre 7). Les exemples choisis faciliteront la compréhension de ces différents points.

Christian Ducauze a été professeur titulaire de la chaire de chimie analytique à l'Institut national agronomique (AgroParisTech). Il a fondé puis présidé l'École européenne de chimie analytique. Rédacteur en chef de la revue scientifique *Analisis*, il a longtemps représenté la France auprès des divisions de chimie analytique puis de chimie des aliments de la Fédération européenne des sociétés chimiques (EuCheMS).

