

LICENCE | PHARMACIE | IUT

SCIENCES SUP

Plus de 350
illustrations

QCM et exercices
corrigés

Francis Rouessac, Annick Rouessac
Avec la collaboration de Daniel Cruché et Arnaud Martel

Analyse chimique

Méthodes et techniques instrumentales

9^e ÉDITION

LES + EN
LIGNE



DUNOD



Table des matières

Avant-propos	XII
Introduction	1
Chapitre 1 Chromatographie, aspects généraux	3
1. La chromatographie analytique	3
2. Le chromatogramme	6
3. Pics gaussiens et pics réels	7
4. Modèle des plateaux	8
5. Coefficient (ou Constante) de distribution de Nernst (K)	10
6. Efficacité d'une colonne	11
7. Grandeurs de rétention	14
8. Facteur de séparation (ou sélectivité)	16
9. Facteur de résolution	16
10. Influence de la vitesse de la phase mobile	17
11. Optimisation d'une analyse	21
12. Classification des techniques chromatographiques	22
13. Principe et relation de base	25
14. Logiciels de chromatographie	26
15. Méthode de l'étalonnage externe	26
16. Méthode de l'étalonnage interne	28
17. Méthode par normalisation interne	30
Chapitre 2 Chromatographie en phase gazeuse	38
1. Une installation de CPG	38
2. Gaz vecteur et régulateur de débit	40
3. Chambre d'injection	41
4. Enceinte thermostatée	46
5. Colonnes	46

6.	Phases stationnaires	49
7.	Principaux détecteurs	54
8.	Optimisation d'une séparation	60
9.	CPG « rapide » et microchromatographie	60
10.	Indices de rétention et constantes des phases stationnaires	62
Chapitre 3	Chromatographie liquide haute performance	74
1.	Conception d'un appareil de CLHP	74
2.	Pompes et gradients d'élution	76
3.	Injecteurs	79
4.	Colonnes	79
5.	Phases stationnaires	82
6.	Phases mobiles	89
7.	Colonnes particulières	92
8.	Principaux détecteurs	94
9.	Optimisation en CLHP	102
10.	Nouveaux développements de la CLHP	104
Chapitre 4	Chromatographie par échange d'ions	114
1.	Principe de base	114
2.	Phases stationnaires pour la CEI	117
3.	Phases mobiles	119
4.	Détecteur à conductivité	120
5.	Pic de l'eau et pic de système	121
6.	Le suppresseur d'ions de l'électrolyte	122
7.	Chromatographie par exclusion d'ions	125
8.	Analyseurs d'acides aminés	126
9.	Passage de la CEI à l'Ultra-CEI	127

Chapitre 5	Chromatographie planaire	133
	1. Mise en œuvre de la chromatographie planaire	133
	2. Particularités liées à la CCM	137
	3. Phases stationnaires	138
	4. Paramètres de séparation et de rétention	140
	5. CCM quantitative	141
Chapitre 6	Chromatographie en phase supercritique	148
	1. Rappel sur les fluides supercritiques	148
	2. Le dioxyde de carbone comme phase mobile	150
	3. Instrumentation	150
	4. Comparaison entre CPS, CLHP et CPG	152
	5. Séparation des énantiomères par CPS	153
	6. Autres applications de la CPS	155
Chapitre 7	Chromatographie d'exclusion stérique	160
	1. Principe de la CES	160
	2. Phases stationnaires et phases mobiles	162
	3. Instrumentation	164
	4. Domaines d'application	165
	5. Caractéristiques des polymères	166
	6. Fractionnement par couplage flux-force	171
Chapitre 8	Électrophorèse capillaire haute performance	177
	1. Le principe de l'électrophorèse	177
	2. Migration des analytes dans le capillaire	180
	3. Instrumentation	184
	4. Techniques électrophorétiques	187
	5. Performances	189
	6. Électrochromatographie	191

Chapitre 9	Spectroscopie d'absorption de l'ultraviolet et du visible	197
	1. Le domaine spectral de l'UV au très proche IR	197
	2. L'origine des absorptions	199
	3. Transitions électroniques des molécules organiques	201
	4. Groupements chromophores	203
	5. Effets dus aux solvants	204
	6. Instrumentation dans l'UV/Visible	206
	7. Les différentes configurations des spectromètres UV/VIS	211
	8. Cellules et dispositifs de mesure	215
	9. Analyse quantitative : lois de l'absorption moléculaire	216
	10. Méthodes utilisées en analyse quantitative	220
	11. Méthodes de correction de ligne de base	226
	12. Distribution des erreurs relatives dues aux appareils	228
	13. Spectrométrie dérivée	229
	14. Colorimétrie visuelle par transmission ou réflectance	231
Chapitre 10	Spectroscopies d'absorption infrarouge et d'émission Raman	238
	1. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge	239
	2. Présentation des absorptions dans l'infrarouge	239
	3. Bandes de vibration-rotation dans l'infrarouge	240
	4. Modèle mécanique des vibrations entre atomes	241
	5. Les composés réels	243
	6. Bandes caractéristiques des composés organiques	244
	7. Spectromètres et analyseurs infrarouges	247
	8. Sources et détecteurs dans le moyen IR	252
	9. Examen des échantillons	255
	10. Techniques couplées	260
	11. Comparaisons de spectres	263

12.	Analyse quantitative	264
13.	Analyse dans le proche infrarouge	266
14.	Principe de l'effet Raman	271
15.	Instrumentation	274
16.	Domaines d'applications	275
Chapitre 11	Spectroscopie de fluorescence et chimiluminescence	284
1.	Origine de la fluorescence	284
2.	Les composés fluorescents	288
3.	Relation entre fluorescence et concentration	289
4.	Diffusion Rayleigh et diffusion Raman	291
5.	Instrumentation	293
6.	Particularités et applications	298
7.	Chimiluminescence	300
Chapitre 12	Spectroscopie de fluorescence X	309
1.	Principe de base	309
2.	Le spectre de fluorescence X	311
3.	Sources d'excitation en fluorescence X	313
4.	Détection des rayons X	317
5.	Les diverses catégories d'instruments	319
6.	Préparation des échantillons	323
7.	Absorption des rayons X - densimétrie X	324
8.	Analyse quantitative par fluorescence X	324
9.	Applications de la fluorescence X	325
Chapitre 13	Spectroscopie d'absorption atomique	335
1.	Effet de la température sur un élément	335
2.	Application aux appareils actuels	338
3.	Dosages par SAA	339

	4. Instrumentation de base	340
	5. Perturbations physiques et chimiques	347
	6. Corrections des absorptions non spécifiques	350
	7. Sensibilité et limite de détection en SAA	353
Chapitre 14	Spectroscopie d'émission atomique	360
	1. Spectrométrie d'émission optique (OES)	360
	2. Principe de l'analyse par émission atomique	361
	3. Procédés pour dissocier l'échantillon en atomes ou ions	362
	4. Systèmes dispersifs et raies spectrales	366
	5. Appareils simultanés et appareils séquentiels	368
	6. Performances	372
	7. Applications de la spectrométrie d'émission atomique	374
	8. Photométrie de flamme	374
Chapitre 15	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	381
	1. Généralités	381
	2. Interaction spin/champ magnétique pour un noyau	383
	3. Les noyaux qui peuvent être étudiés par RMN	384
	4. Théorie de Bloch pour $I = 1/2$	384
	5. Fréquence de Larmor	386
	6. Obtention du spectre par RMN impulsionnelle	388
	7. Les processus de relaxation des noyaux	392
	8. Le déplacement chimique	392
	9. Mesure des déplacements chimiques	393
	10. Noyaux blindés ou déblindés	394
	11. Facteurs affectant les déplacements chimiques	395
	12. Structure hyperfine – Couplages spin-spin	397
	13. Découplage de spin et séquences particulières	403
	14. Comparaison de spectres	

14.	RMN ^{13}C	404
15.	RMN bi-dimensionnelle (RMN-2D)	404
16.	RMN du fluor et du phosphore	409
17.	Applications de la RMN	410
Chapitre 16	Spectrométrie de masse	425
1.	Principes de base	426
2.	Introduction de l'échantillon	430
3.	Principaux procédés d'ionisation sous vide	433
4.	Procédés d'ionisation à pression atmosphérique	438
5.	Les analyseurs	441
6.	Détecteurs à ions	456
7.	Identification au moyen d'une spectrothèque	458
8.	Analyse de la composition élémentaire des ions	459
9.	Fragmentation des molécules organiques	462
10.	Analyse des protéines	466
11.	Couplage ICP-SM	467
Chapitre 17	Analyses isotopiques et méthodes de marquage	476
1.	Principe des méthodes par dilution isotopique	476
2.	Dosage par ajout d'un radio-isotope	477
3.	Dosage par ajout d'un isotope stable	479
4.	Mesure des rapports isotopiques d'un élément	480
5.	Dosages par marquage enzymatique	482
6.	Analyse par activation neutronique (NAA)	488
7.	Rappel sur les isotopes radioactifs	492
8.	Période τ , constante de radioactivité λ et activité A	492
9.	Molécules organiques marquées radioactives	493
10.	Détection et comptage de l'activité radioactive	494
11.	Précautions particulières	495

Chapitre 18	Analyseurs spécifiques	502
	1. Analyses particulières	502
	2. Analyse élémentaire organique	503
	3. Analyseurs d'azote total	506
	4. Analyseurs de soufre total	507
	5. Analyseurs de carbone total	509
	6. Analyseurs de mercure	509
	7. Spectrométrie de mobilité d'ions (<i>IMS</i>)	510
	8. Méthode volumétrique de Karl Fischer	512
Chapitre 19	Méthodes potentiométriques et ionométriques	522
	1. Cellules de mesure	522
	2. L'électrode pH	524
	3. Les électrodes ioniques sélectives (<i>EIS</i>)	526
	4. Méthodes de quantification	529
	5. Quelques applications	532
Chapitre 20	Méthodes voltampérométriques	538
	1. La méthode voltampérométrique	538
	2. L'électrode à goutte de mercure	540
	3. Polarographie à courant continu	541
	4. Le courant de diffusion	542
	5. Polarographie à impulsions	543
	6. Polarographie à courant alternatif	544
	7. Voltampérométrie à redissolution	546
	8. Dosages coulométriques	547
	9. Teneur en eau par la méthode coulométrique	548
	10. Détection voltampérométrique en CLHP et ECHP	550
	11. Capteurs ampérométriques	550

Chapitre 21	Traitement des échantillons	561
1.	La nécessité d'un traitement préalable	561
2.	Extraction en phase solide (SPE)	562
3.	Cartouches d'immuno-extraction	564
4.	Procédés de micro-extraction	565
5.	Extraction gazeuse sur colonne ou sur disque	566
6.	Espace de tête (<i>HEADSPACE</i>)	568
7.	Extraction par solvant à l'état supercritique	570
8.	Digesteurs à micro-ondes	571
9.	Analyseurs en ligne	572
	Table des constantes physico-chimiques	574
	Bibliographie	575
	Index	576