



# L'analyse physico-chimique

### INTRODUCTION ET DÉFINITION



L'analyse physico-chimique vise à déterminer la nature et la constitution d'un échantillon. Elle a donc pour objectif l'identification, la caractérisation, la quantification des éléments d'un spécimen, ainsi que la détermination de ses propriétés. Quelle est la composition d'un aliment ? Quels sont les principes actifs d'une plante ou d'un médicament ? Quel est le niveau de pollution d'une rivière ? Quelle est l'action de telle molécule sur un organisme ? C'est à ces questions aussi diverses que tente de répondre cette discipline.

Ces informations sont capitales dans la plupart des activités humaines et constituent la base de nos travaux de recherche et de production. L'opération préliminaire à ces investigations est la sélection de la partie à analyser : c'est le prélèvement et la préparation de l'échantillon. Cette étape assure l'homogénéité du composé traité et joue un rôle primordial pour les phases suivantes d'analyse, en particulier pour la qualité et l'interprétation des résultats. Le travail d'analyse à proprement parler nécessite également l'application d'une méthodologie spécifique. La définition de protocoles stricts est indispensable à l'obligation de répéter ces expériences, de les comparer, de les évaluer... et donc de les valider. Ces méthodes s'appuient sur des procédés simples (méthodes dites « classiques » comme les dosages ou les mesures électrochimiques) ou, pour des examens plus poussés, nécessitent une instrumentation complexe (spectromètres, chromatographes...).

### LES APPLICATIONS

Toute innovation ou expérience implique de connaître précisément ce sur quoi l'on travaille, ce qui fait de l'analyse physico-chimique un fondement des activités de recherche : chimie, physique, biologie, écologie... D'autre part, face à une demande croissante des consommateurs et des industriels concernant la qualité d'un produit et la spécification de sa composition, elle trouve des applications dans tous les domaines

de production. Elle joue évidemment un rôle important dans l'amélioration des processus de fabrication.

- L'industrie chimique : notamment dans la pétrochimie pour améliorer les procédés de synthèse et de raffinage ou dans l'industrie minière afin de caractériser la pureté des gisements...

- La construction et les matériaux : pour parfaire les méthodes de fabrication des matériaux et des alliages, et mieux apprécier leurs comportements (résistance, chaleur spécifique, rendement, durabilité...).

- **L'électronique** : pour analyser la



qualité des composants et leurs comportements (conductivité, point de fusion, dissipation thermique...).

- L'industrie textile : pour s'assurer des caractéristiques de conformité, de qualité des produits... et pour élaborer de nouvelles fibres.

- L'énergie : pour mesurer l'efficacité et le rendement des différentes sources énergétiques...

- L'industrie pharmaceutique : pour la synthèse de médicaments ou pour établir des diagnostics de maladies...

- Agro-alimentaire : dans l'agriculture pour l'analyse et la fertilisation des sols ou encore la détermination des taux de décomposition des pesticides, et dans l'alimentaire pour garantir la qualité, la stabilité et l'innocuité des marchandises...

- L'environnement : pour l'identification et l'évaluation des pollutions de l'air, de l'eau, des sols,



des organismes... et pour le traitement de ces pollutions ou des déchets...

### PRÉLEVEMENT ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Une analyse ne peut que très rarement être réalisée sur un

ensemble hétérogène et demande donc en amont de prélever un échantillon représentatif de la substance ou de la matière à étudier.

Il est évidemment impératif d'éviter toute dégradation ou contamination de ce prélèvement, en particulier pendant sa conservation pour des examens futurs.

De la qualité de cet échantillonnage va dépendre :

- la fiabilité de l'analyse,
- la répétabilité des mesures,
- l'interprétation des résultats.

En fonction des besoins d'expertise (qualitatifs et quantitatifs), une méthode d'analyse est sélectionnée et l'échantillon préparé et homogénéisé selon sa nature et les besoins du test. C'est à cette étape que l'on pourra éventuellement séparer les produits à analyser ou extraire les « contaminants ».

L'analyse s'effectue ensuite sur différents aliquotes (fractions d'échantillon ou « prise d'essai ») et sur un échantillon témoin ou « blanc », ce dernier assurant que les réactifs et matériaux de la méthode employée n'interfèrent pas dans les résultats.

Ces résultats peuvent alors être comparés à des étalons pour l'identification et la quantification des éléments détectés.

Les procédés d'investigation utilisés mettent cependant en évidence certaines incohérences : ces incertitudes sont inhérentes à toute mesure et sont le fait de l'opérateur, de l'appareillage ou de la méthode d'analyse... Elles peuvent être systématiques ou aléatoires et demandent donc à être éliminées ou évaluées avant l'interprétation des résultats.

Les erreurs systématiques sont liées à l'exactitude d'un résultat, qui caractérise la réalité de la mesure : la valeur mesurée est elle la valeur exacte ? On évalue alors l'ensemble du processus pour rectifier les défaillances.

Les erreurs aléatoires sont en relations avec la précision de l'analyse, c'est-à-dire la capacité à reproduire un résultat. Cela se traduit par la valeur de répétabilité qui est estimée par méthode statistique (écart type et double écart-type notamment).

### LES MÉTHODES D'ANALYSE

#### LES TYPES D'ANALYSE

Les analyses sont dissociées en trois types selon leur nature.

- L'analyse qualitative permet d'identifier les constituants d'un échantillon. L'intérêt est ici de déterminer la composition d'un produit ou de révéler la présence d'impuretés ou de substances

toxiques.

- L'analyse quantitative mesure les proportions des différents constituants.

- L'analyse structurale détermine la structure atomique et moléculaire de ces constituants.

D'autre part, selon les techniques employées, on parle également d'analyse classique ou instrumentale. La première repose sur des réactions et des dosages et ne réclame qu'un appareillage élémentaire (**balance**, ustensile de



mesure et contenants, matériel électronique élémentaire tel que le pH-mètre...). L'analyse instrumentale requiert au contraire un matériel complexe (spectromètre, microscope...). Le renforcement de ces dispositifs et leurs évolutions sont en grande partie dus au développement de l'outil informatique.

#### LES DOSAGES CHIMIQUES

Deux méthodes sont employées pour ces analyses : la gravimétrie et la volumétrie.

- La gravimétrie ou dosage par précipitation permet de faire précipiter de façon sélective des ions en solution aqueuse. Le précipité ainsi obtenu est alors quantifié par pesée.

- Dans le cas de la volumétrie, le dosage (ou titrage) permet de connaître la concentration d'une espèce chimique (analyte) dans une solution (matrice) :

- réaction acido-basique : on utilise une solution de concentration connue pour neutraliser un composé dans une solution inconnue. Le réactif (acide ou base) est versé progressivement à l'aide d'une burette graduée dans la solution titrée (acide ou basique) ce qui induit une réaction chimique. Un indicateur coloré ou l'évaluation du pH permet de juger de cette neutralisation, d'interrompre la réaction et de mesurer ainsi le résultat de concentration.

- réaction d'oxydoréduction : c'est une réaction de transfert d'électrons d'un composé à un autre. Celui qui perd des électrons est appelé « réducteur » tandis que celui qui les capte est dit « oxydant ». Sur le même principe que précédemment, on mesure la concentration de l'espèce chimique.

- réaction de complexation : un complexe est formé de plusieurs atomes : un ion ou un atome central sur lequel sont fixés des ligands (ions ou molécules). Le principe d'analyse est ensuite le même que pour un dosage acido-basique. Le ligand le plus utilisé est l'EDTA (éthylène diamine tétra-acétique) qui permet de doser les ions métalliques en solution.

#### LES ANALYSES THERMIQUES

Les analyses thermiques permettent d'étudier l'évolution d'une propriété physique ou chimique d'un échantillon en fonction de la température, en particulier lors d'un chauffage ou d'un refroidissement. Les techniques les plus courantes sont les suivantes :

- l'analyse thermique différentielle indique la température de transformation ou de réaction d'un échantillon,

- la thermogravimétrie mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température,
- la microcalorimétrie mesure la variation de la capacité calorifique,
- la thermoconductimétrie mesure les propriétés conductrices,
- l'analyse thermomécanique mesure les déplacements,
- la dilatométrie mesure la variation de longueur.

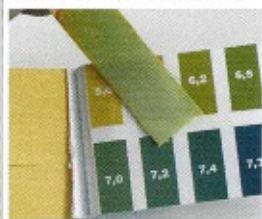
#### LES MÉTHODES ÉLECTROCHIMIQUES

Ces procédés exploitent les propriétés électriques des molécules et permettent ainsi de les séparer et de les quantifier.

#### La pH-métrie

Le pH ou potentiel Hydrogène permet de définir l'acidité ou la basicité d'une solution. Cet indice caractérise la concentration de protons (H<sup>+</sup>) dans une solution. Son échelle varie de 0 (acide) à 14 (basique).

La détermination du pH est effectuée par dosage avec un **indicateur coloré** ou à l'aide d'un pH-mètre,



appareil mesurant la différence de potentiel entre deux électrodes.

#### La potentiométrie

Cette technique permet de mesurer l'échange ionique d'une solution. L'état d'une réaction chimique est ainsi évalué, tout comme la concentration de l'analyte. Le potentiomètre est composé de deux

### Historique

*Fin du XVIII<sup>e</sup> siècle*

*Développement de l'électrochimie.*

*1859*

*Invention de la spectroscopie.*

*1892*

*Invention de l'électrophorèse.*

*1903*

*Invention de la chromatographie.*

*1909*

*Apparition de la notion de pH.*

*1913*

*Invention de la spectrométrie de masse.*

*1929*

*Invention de la spectroscopie nucléaire.*

*1935*

*Invention de la microscopie électronique.*

*1945*

*Invention de la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).*

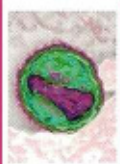
*1960*

*Invention du laser.*

*1980*

*Invention du microscope à effet tunnel.*

*La microscopie électronique à transmission*



électrodes : une électrode de référence (potentiel constant) et une électrode indicatrice (potentiel variable suivant la solution).

#### Les autres méthodes

On dénombre certains nombres d'autres procédés exploitant les caractéristiques électriques des solutions et des matériaux : l'ampérométrie, la coulométrie, la conductimétrie, la polarimétrie...

#### L'électrophorèse

L'électrophorèse permet de séparer des molécules chargées sous l'effet



d'un champ électrique. Ces molécules vont alors migrer en fonction de leur charge et de leur masse. Le résultat est une indication de la quantité et de la masse d'une molécule.

L'électrophorèse bidimensionnelle intègre ces deux dimensions : une première migration selon la charge ionique de la molécule et une seconde suivant son poids.

Différents supports sont exploités selon le type : l'électrophorèse en veine liquide (notamment utilisée dans le domaine préparatif) et l'électrophorèse de zones sur des supports poreux (papier, acétate de cellulose, gel).

#### LA CHROMATOGRAPHIE

La chromatographie est à la base une méthode de séparation donnant des résultats qualitatifs et quantitatifs. Ce système fonctionne sur le principe de l'adsorption sélective (rétention des molécules). Un échantillon est entraîné par un solvant (phase mobile). Les composants possédant des vitesses de séparation spécifiques sont retenus dans différentes zones d'un adsorbant (phase stationnaire). Il existe plusieurs types de chromatographies selon la phase exploitée.

#### Les chromatographies en phase liquide

• La chromatographie sur colonne : la séparation s'effectue le long d'une colonne, un liquide servant de solvant. Lorsque ce liquide est soumis à une pression, on parle de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

• La chromatographie ionique : dans ce cas, le support est un échangeur d'ions,



• La chromatographie sur papier : elle consiste à placer une goutte d'échantillon sur un support en papier, lui-même immergé dans un solvant. Ce dernier migre par capillarité et déplace en même temps

les composants échantillonnés. La comparaison du résultat obtenu avec un étalon donne l'identification des molécules.

• Enfin, la chromatographie en couche mince fait appel au même principe que précédemment mais utilise un support sous forme de gel (couche mince).

#### La chromatographie en phase gazeuse

Elle est employée pour séparer des mélanges gazeux. C'est donc un gaz qui sert de « porteur » pour l'échantillon. L'appareillage plus sophistiqué comprend en sortie de colonne un détecteur qui mesure la quantité des divers composants.

#### LA SPECTROMÉTRIE (OU SPECTROSCOPIE)

De nombreuses méthodes sont fondées sur l'étude du rayonnement électromagnétique.

La spectrométrie utilise la propriété des atomes à réagir à un rayonnement électromagnétique (« lumière »), défini par une longueur d'onde. Toutes les techniques de spectroscopie vont dépendre de ce paramètre et donner l'occasion de s'intéresser à certains composants de la matière.

Le résultat de l'analyse est un spectre électromagnétique, présentant des raies d'absorption spécifiques à chaque substance analysée, ce qui permet de les identifier (on parle de « signature spectrale »).

Ce spectre peut être :

- un spectre d'émission, émis par le spécimen après rayonnement,
- un spectre d'absorption représentant le rayonnement transformé par le spécimen.

Selon les longueurs d'onde mises en œuvre, on parle de :

- la spectroscopie d'absorption moléculaire dans le visible ou l'UV : l'identification des composés restent limitée avec cette méthode qui est plutôt associée à d'autres techniques (dosages) pour des analyses quantitatives,
- la spectroscopie IR est utilisée pour l'identification et l'analyse quantitative,
- la spectroscopie rayon X permet de scruter la structure des atomes,
- la spectrofluorimétrie analyse les propriétés de fluorescence de certains éléments,
- les spectroscopies d'émission ou d'absorption atomique permettent d'identifier des interactions chimiques ou physiques et de déterminer les concentrations des éléments,
- la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) s'intéresse aux déplacements chimiques et aux structures des molécules.

Il existe également une méthode particulière : la spectroscopie de masse. Elle se différencie des précédentes par l'utilisation d'une ionisation qui « casse » les molécules. La masse des fragments est alors déterminée, d'où le nom de cette technique.

#### LES MÉTHODES NUCLÉAIRES D'ANALYSE

Ces techniques d'analyse concernent les éléments « traces » (peu abondants) d'une matrice.

Deux principales méthodes sont employées.

• La méthode PIXE (Proton Induced X ray Emission) : la substance à étudier est soumise à une irradiation (par un

## Spectre électromagnétique

Rayonnement	Longueur d'onde	Composants étudiés
Rayons gamma	< à 0,1 nanomètre	Noyau
Rayon X	0,001 à 100 nanomètres	Élément atomique
Ultra-violet (UV)	0,01 à 0,4 micromètre	Électrons de valence et liaisons chimiques
Visible	0,4 à 0,8 micromètre	Électrons de valence
Infrarouge (IR)	0,8 micromètre à 0,1 mm	Molécules
Micro ondes	0,1 à 3 cm	Vibration, rotation et spin électronique
Ondes radio	> à 1 cm	Structure de molécules

faisceau de protons) et chaque élément engendre un spectre de rayon X spécifique et reconnaissable.

• La méthode AAN (Analyse par Activation Neutronique) : cette fois, la matière et un échantillon de composition connue sont irradiés par un flux de particules (généralement des neutrons). Il s'ensuit la production d'isotopes radioactifs dont la mesure est effectuée par un détecteur. Le résultat est un spectre gamma qui donne le dosage de l'élément.

#### LA MICROSCOPIE

Le rôle de la microscopie est de fournir des images de la structure des échantillons étudiés. La mise en évidence de la composition est réalisée généralement à l'aide d'un éclairage par transmission : la lumière traverse la préparation et est captée par l'objectif (concentration de la lumière), l'image étant formée à l'aide d'un oculaire.

L'observation se fait à l'œil nu ou enregistrée sur un support photographique ou vidéographique. Selon les techniques employées, on distingue deux grands types de microscopie : la microscopie optique et la microscopie électronique.

#### La microscopie optique

Elle est également nommée **microscopie photonique** du fait de



l'utilisation des photons (particules élémentaire de la lumière). Son principe est d'agrandir (selon plusieurs grossissements) la représentation d'un échantillon à l'aide d'un objectif composé de lentilles. La résolution du microscope optique (sa capacité à séparer les détails) reste cependant réduite.

Pour une bonne visualisation, les échantillons doivent être très fins (pour laisser passer la lumière) et parfaitement plats (pour avoir une zone de netteté optimale sur l'ensemble de la surface).

Cette méthode globale présente plusieurs techniques selon la nature de l'interaction avec la source lumineuse.

- La microscopie en lumière directe : l'éclairage se fait à travers l'échantillon qui peut éventuellement être colorée pour mieux différencier les structures,
- La microscopie en réflexion : la source de lumière éclaire l'échantillon et c'est la réflexion lumineuse qui est examinée. Ce procédé n'autorise que l'étude des surfaces,

- La microscopie en contraste de phase : un objet possédant les mêmes propriétés « visuelles » que son environnement ne pourra être différencié en microscopie classique. Au contraire, la technique en contraste de phase exploite les différences d'indice de réfraction entre les objets pour former une image en niveaux de gris,
- La microscopie à fluorescence : certaines molécules émettent une lumière fluorescente lorsqu'elles sont excitées par une lumière de longueur d'onde supérieure. Le résultat des images est alors beaucoup plus contrasté,
- La **microscopie confocale** résout



l'une des limites de la microscopie classique, à savoir une zone de netteté (profondeur de champ) très réduite. La technique consiste à réaliser à l'aide d'un laser (source de lumière) une succession de clichés de très faible profondeur de champ, puis de les reconstituer en une image tridimensionnelle.

#### La microscopie électronique

La principale restriction de la microscopie optique est sa faible résolution (pouvoir séparateur). En microscopie électronique, l'utilisation

des électrons dont la longueur d'onde est bien inférieure à celle des photons aboutit à une résolution des images beaucoup plus fine.

La microscopie électronique à transmission est la plus efficace : le faisceau d'électrons traverse la préparation et l'image est transmise sur un écran fluorescent par des lentilles magnétiques.

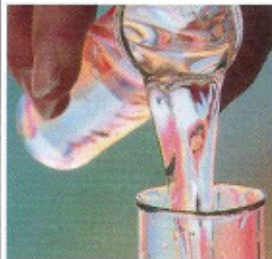
Pour la **microscopie électronique à balayage**, le faisceau d'électrons



balaye la surface de l'échantillon qui réémet des particules. Celles-ci sont analysées et permettent de reconstruire une image en 3D de la surface.

#### UN EXEMPLE CONCRET : L'ANALYSE DE L'EAU

Les problématiques rencontrées autour de la thématique de l'eau ont nécessité



la mise en place de plusieurs critères d'évaluation, en particulier sur sa qualité.

Dans ce cas de figure, plusieurs mesures sont réalisées et font appel aux différentes techniques d'analyse physico-chimique. Parmi les paramètres évalués, on peut trouver des minéraux, des polluants, des matières en suspension...

## Analyse de l'eau

#### Paramètres

pH  
Conductivité  
Oxygène dissous  
Matières en suspension  
Ammonium  
Nitrites  
Nitrates

Phosphates  
Potassium  
Sodium  
Dureté  
Calcium  
Magnésium  
Carbonates  
Alcalinité  
Chlorure  
Sulfates  
Azote  
Silicate  
Arsenic  
Plomb  
Aluminium  
Pesticides  
Fluor

#### Méthodes

Électrochimie (pH-mètre)  
Électrochimie  
Dosage ou électrochimie (sonde)  
Filtration  
Potentiométrie, chromatographie  
Colorimétrie, chromatographie  
Colorimétrie, chromatographie, spectrométrie  
Colorimétrie, chromatographie  
Chromatographie  
Chromatographie  
En fonction du Ca et Mg  
Chromatographie, dosage, spectrométrie  
Chromatographie, dosage, spectrométrie  
Spectrométrie  
Dosage  
Chromatographie, dosage  
Chromatographie  
Minéralisation  
Colorimétrie  
Spectrométrie  
Spectrométrie  
Spectrométrie  
Chromatographie  
Électrochimie