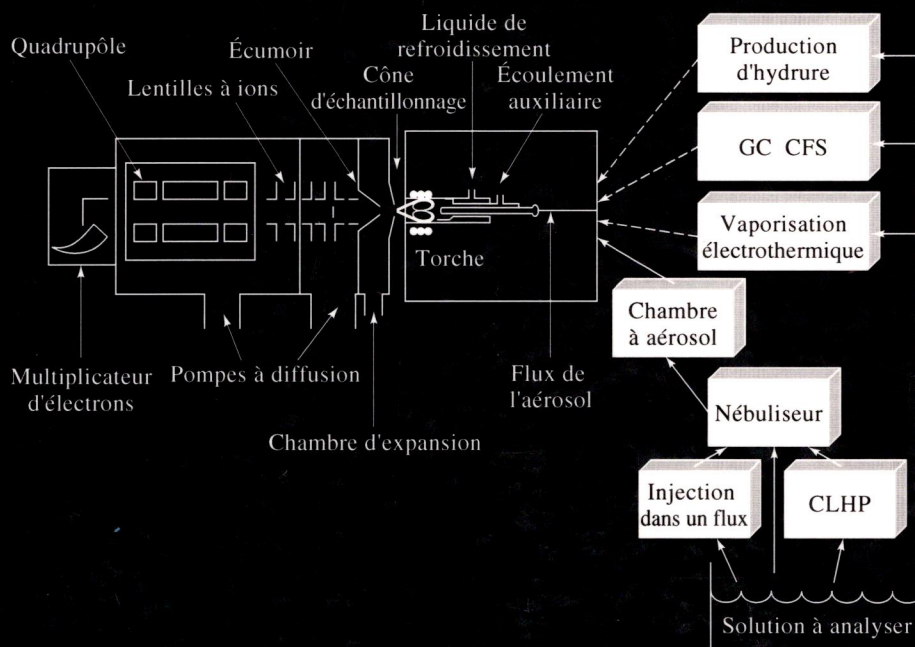


PRINCIPES D'ANALYSE INSTRUMENTALE

•SKOOG•HOLLER•NIEMAN•

Traduction et révision scientifique de la 5^e édition américaine
par Claudine Buess-Herman et Freddy Dumont



de boeck

PRINCIPES D'ANALYSE INSTRUMENTALE

•SKOOG•HOLLER•NIEMAN•

Les scientifiques possèdent une panoplie de moyens puissants et élégants leur permettant de rassembler des informations qualitatives et quantitatives concernant la composition et la structure de la matière.

Le choix judicieux d'une **technique d'analyse** et l'utilisation efficace de l'**instrumentation moderne d'analyse** exigent toutefois la compréhension préalable des principes fondamentaux à la base de la technique et du fonctionnement des appareils.

Cet ouvrage qui traite de toutes les grandes techniques d'analyse actuelles tant d'un point de vue **théorique** que **pratique** constitue un guide indispensable pour les étudiants des 2^e et 3^e cycles en sciences ainsi que pour les futurs pharmaciens et ingénieurs.

Les matières présentées dans cet ouvrage aideront les futurs scientifiques à, d'une part, choisir les moyens de résoudre un problème d'analyse et, d'autre part, exploiter au mieux les résultats obtenus. Ils prendront également conscience des pièges qui accompagnent toute mesure physique et se familiariseront avec les indispensables notions de limites de sensibilité, de précision et d'exactitude des techniques.



www.deboeck.com

SKOOGANA

ISBN 978-2-7445-0112-8

Table des matières

AVANT-PROPOS	V	2B Les circuits en courant alternatif	28
NOTE LIMINAIRE DES TRADUCTEURS	IX	2B-1 Les courants sinusoïdaux	28
SOMMAIRE	XI	2B-2 La réactance dans les circuits électriques	29
CHAPITRE 1 Introduction	1	2B-3 Les condensateurs et les capacités : les circuits <i>RC</i> en série	30
1A Classification des méthodes analytiques	1	2B-4 La réponse des circuits <i>RC</i> en série à un signal sinusoïdal	33
1A-1 Les méthodes classiques	1	2B-5 Les filtres basés sur les circuits <i>RC</i>	35
1A-2 Les méthodes instrumentales	1	2B-6 La réponse des circuits <i>RC</i> à des impulsions	37
1B Caractéristiques des méthodes instrumentales	2	2B-7 Les mesures de courant, de tension et d'impédance en courant alternatif	37
1C Les appareils d'analyse	3	2C Les semi-conducteurs et les systèmes à semi-conducteurs	38
1C-1 Les domaines des données	3	2C-1 Les propriétés semi-conductrices du silicium et du germanium	39
1C-2 Les domaines non électriques	4	2C-2 Les diodes semi-conductrices	39
1C-3 Les domaines électriques	5	2C-3 Les transistors	41
1C-4 Les détecteurs, les transducteurs et les senseurs	9	2D Les alimentations et les régulateurs de tension	44
1C-5 Les systèmes d'affichage	10	2D-1 Les transformateurs	44
1C-6 Les microprocesseurs et les ordinateurs dans l'instrumentation	10	2D-2 Les redresseurs et les filtres	44
1D Le choix d'une méthode analytique	11	2D-3 Les régulateurs de tension	44
1D-1 Définition du problème	11	2E Les appareils de lecture	46
1D-2 Performances des appareils. Coefficients de mérite	11	2E-1 Les oscilloscopes	46
1E Étalonnage des méthodes instrumentales	15	2E-2 Les enregistreurs	47
1E-1 Les courbes d'étalonnage	15	2E-3 L'affichage alphanumérique	49
1E-2 La méthode des additions connues	15	2F Questions et problèmes	49
1E-3 La méthode de l'étalon interne	18	CHAPITRE 3 Les amplificateurs opérationnels dans l'instrumentation chimique	53
1F Questions et problèmes	18	3A Propriétés des amplificateurs opérationnels	53
PARTIE 1		3A-1 Représentation schématique des amplificateurs opérationnels	53
PRINCIPES DES MESURES	21	3A-2 Caractéristiques générales des amplificateurs opérationnels	54
CHAPITRE 2 Les composants électriques et les circuits	22	3B Circuits de l'amplificateur opérationnel	56
2A Les circuits et les mesures en courant continu	22	3B-1 Les circuits à rétroaction	56
2A-1 Les lois de l'électricité	22	3B-2 La réponse en fréquence d'un circuit à rétroaction négative	57
2A-2 Les circuits élémentaires en courant continu	23	3B-3 Le circuit suiveur de tension	58
2A-3 Les mesures de courant, de tension et de résistance dans les circuits continus	26	3C Amplification et mesure des signaux générés par les transducteurs	58
		3C-1 Mesure du courant	58

3C-2	Mesure de la tension	60
3C-3	Mesure de la résistance ou de la conductance.....	60
3C-4	Comparaison des signaux de sortie des transducteurs.....	61
3D	Utilisation des amplificateurs opérationnels dans le contrôle de la tension et du courant.....	63
3D-1	Les sources de tension constante	63
3D-2	Les sources de courant constant.....	63
3E	Utilisation des amplificateurs opérationnels dans les opérations mathématiques	64
3E-1	Multiplication et division par une constante.....	65
3E-2	Addition ou soustraction.....	65
3E-3	Intégration.....	66
3E-4	Dérivation.....	66
3E-5	Génération de logarithmes ou d'exponentielles	68
3F	Utilisation des amplificateurs opérationnels dans la commutation.....	68
3G	Questions et problèmes	69
 CHAPITRE 4 L'électronique numérique et les micro-ordinateurs..... 73		
4A	Les signaux analogiques et numériques.....	74
4B	Comptage et arithmétique à l'aide de nombres binaires	74
4B-1	Le système des nombres binaires.....	75
4B-2	Conversion des nombres binaires et décimaux.....	75
4B-3	Arithmétique binaire	76
4C	Les composants de base des circuits numériques	76
4C-1	Les dispositifs de mise en forme du signal	76
4C-2	Les compteurs binaires.....	76
4C-3	Le comptage décimal.....	78
4C-4	Les diviseurs de fréquence.....	78
4C-5	Les horloges	78
4C-6	Les convertisseurs numérique-analogique (DAC, Digital to Analog Converter).....	80
4C-7	Les convertisseurs analogique-numérique (ADC, Analog to Digital Converter).....	80
4D	Les microprocesseurs et les micro-ordinateurs	83
4D-1	La terminologie des ordinateurs.....	83
4D-2	Les modes de travail des appareils pilotés par ordinateur	84
4E	Les différentes parties d'un ordinateur.....	85
4E-1	L'unité centrale de traitement (CPU, Central Processing Unit)	85
4E-2	Les lignes de transmission de l'information ou bus..	85
4E-3	La mémoire	86
4E-4	Les systèmes d'entrée et de sortie.....	87
4F	Le logiciel	89
4F-1	La programmation	89
4F-2	Les applications des logiciels de haut niveau	89
4G	Applications des ordinateurs.....	91
4G-1	Applications passives	92
4G-2	Applications actives.....	93
4H	Les réseaux d'ordinateurs	94
4I	Questions et problèmes	96

CHAPITRE 5 Les signaux et le bruit 99

5A	Le rapport signal/bruit.....	99
5B	Les sources de bruit en analyse instrumentale	100
5B-1	Le bruit chimique	100
5B-2	Le bruit instrumental.....	100
5C	L'amélioration du rapport signal/bruit.....	102
5C-1	Quelques dispositifs techniques de réduction du bruit.....	103
5C-2	Les méthodes basées sur l'utilisation de logiciels ..	107
5D	Questions et problèmes.....	113

PARTIE 2**SPECTROSCOPIE ATOMIQUE..... 115****CHAPITRE 6 Introduction aux méthodes
spectrométriques..... 116**

6A	Propriétés générales du rayonnement électromagnétique	116
6B	Propriétés ondulatoires du rayonnement électromagnétique	117
6B-1	Paramètres de l'onde.....	117
6B-2	Le spectre électromagnétique	118
6B-3	Description mathématique d'une onde	120
6B-4	Superposition des ondes	120
6B-5	Diffraction du rayonnement.....	121
6B-6	Le rayonnement cohérent.....	124
6B-7	Transmission du rayonnement	124
6B-8	Réfraction du rayonnement.....	125
6B-9	Réflexion du rayonnement	126
6B-10	Diffusion du rayonnement.....	127
6B-11	Polarisation du rayonnement	127
6C	Propriétés quantiques du rayonnement.....	128
6C-1	L'effet photoélectrique	128
6C-2	Les états d'énergie des espèces chimiques.....	130
6C-3	L'émission de rayonnement.....	131
6C-4	L'absorption du rayonnement.....	134
6C-5	Les mécanismes de relaxation	137
6C-6	Le principe d'incertitude	138
6D	Aspects quantitatifs des mesures spectrochimiques	138
6D-1	Les méthodes d'émission, de luminescence et de diffusion	138
6D-2	Les méthodes d'absorption	139
6E	Questions et problèmes.....	141

**CHAPITRE 7 Les composantes des
instruments d'optique 143**

7A	Conception des instruments d'optique	143
7B	Les sources de rayonnement	145
7B-1	Les sources continues.....	146

11C La spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif	262
11C-1 Les appareils de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif	262
11C-2 Les interférences en spectrométrie de masse atomique	264
11C-3 Applications de l'ICPMS	266
11D La spectrométrie de masse à source à étincelle	269
11D-1 Les spectres	270
11D-2 Applications qualitatives	270
11D-3 Applications quantitatives	270
11E La spectrométrie de masse à décharge lumineuse	270
11F L'analyse élémentaire de surface par spectrométrie de masse	271
11G Questions et problèmes	271

CHAPITRE 12 Spectrométrie atomique par rayons X

12A Principes fondamentaux	272
12A-1 L'émission de rayons X	272
12A-2 Les spectres d'absorption	276
12A-3 La fluorescence X	278
12A-4 La diffraction des rayons X	278
12B Les composantes de l'appareil	279
12B-1 Les sources	279
12B-2 Les filtres à rayons X	280
12B-3 Les monochromateurs de rayons X	281
12B-4 Les transducteurs de rayons X et les unités de traitement du signal	282
12B-5 Les unités de traitement du signal	286
12C Les méthodes de fluorescence X	288
12C-1 Appareillage	288
12C-2 Analyse qualitative et semi-quantitative	290
12C-3 Analyse quantitative	292
12D Les méthodes d'absorption des rayons X	293
12E Les méthodes de diffraction des rayons X	294
12E-1 Identification des composés cristallins	294
12E-2 Interprétation des spectres de diffraction	295
12F La microsonde à électrons	296
12G Questions et problèmes	296

PARTIE 3

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE

CHAPITRE 13 Introduction à la spectrométrie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible

13A Mesure de la transmittance et de l'absorbance	300
13B Loi de Beer	302
13B-1 Application de la loi de Beer aux mélanges	303
13B-2 Limites de validité de la loi de Beer	303

13C Effets du bruit instrumental sur les analyses spectrophotométriques	306
13C-1 Effet du bruit instrumental sur la transmittance	307
13C-2 Origines du bruit instrumental	307
13C-3 Effet de la largeur de fente sur les mesures d'absorbance	311
13C-4 Effet de la lumière diffusée aux longueurs d'onde extrêmes d'un appareil	312
13D Appareillage	312
13D-1 Les composantes de l'appareil	313
13D-2 Les types d'appareils	314
13D-3 Quelques appareils particuliers	316
13E Questions et problèmes	325

CHAPITRE 14 Applications de la spectrométrie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible

14A Ordre de grandeur des coefficients d'absorption molaire	329
14B Les espèces absorbantes	330
14B-1 Les espèces absorbantes qui contiennent des électrons π , σ et n	330
14B-2 L'absorption impliquant des électrons d et f	335
14B-3 L'absorption par transfert de charge	338
14C Application des mesures d'absorption en analyse qualitative	340
14C-1 Les méthodes de représentation graphique des données spectrales	340
14C-2 Les solvants	341
14C-3 Détection des groupements fonctionnels	342
14D Analyse quantitative par mesure de l'absorption	342
14D-1 Champ d'application	342
14D-2 Détails expérimentaux	343
14D-3 La spectrophotométrie dérivée et la spectrophotométrie à deux longueurs d'onde	345
14E Titrages photométriques	347
14E-1 Les courbes de titrage	347
14E-2 Appareillage	348
14E-3 Applications des titrages photométriques	348
14F La spectroscopie photoacoustique	349
14F-1 L'effet photoacoustique	349
14F-2 Les spectres photoacoustiques	350
14F-3 Appareils	350
14F-4 Applications	350
14G Questions et problèmes	351

CHAPITRE 15 Spectrométrie de luminescence moléculaire

15A Théorie de la fluorescence et de la phosphorescence	356
15A-1 Les états excités qui produisent la fluorescence et la phosphorescence	356
15A-2 Les vitesses d'absorption et d'émission	358
15A-3 Les processus de désactivation	358

19C Les spectromètres RMN.....	470
19C-1 Composantes d'un spectromètre à transformée de Fourier	470
19C-2 Les aimants	470
19C-3 Sonde porte-échantillon	472
19C-4 Le détecteur et le système de traitement des données	473
19C-5 Manipulation de l'échantillon	475
19D Applications de la RMN du proton	476
19D-1 Identification de composés.....	476
19D-2 Utilisation de la RMN en analyse quantitative	476
19E RMN du carbone-13.....	479
19E-1 Découplage des protons	480
19E-2 Application de la RMN du ^{13}C dans la détermination de structure	481
19F Applications de la RMN à d'autres noyaux	484
19F-1 Le phosphore-31	484
19F-2 Le fluor-19	484
19G RMN à transformée de Fourier à deux dimensions.....	485
19H Imagerie par résonance magnétique (IRM).....	486
19I Questions et problèmes	491

CHAPITRE 20 Spectrométrie de masse moléculaire.....498

20A Les spectres de masse des molécules.....	499
20B Les sources d'ions	499
20B-1 Les sources par impact électronique	501
20B-2 Les sources à ionisation chimique et les spectres correspondants	506
20B-3 Les sources à ionisation de champ et les spectres correspondants	506
20B-4 Les sources à désorption	508
20C Les spectromètres de masse	511
20C-1 Description générale des composantes de l'appareillage	511
20C-2 Les systèmes d'introduction de l'échantillon.....	512
20C-3 Les analyseurs de masse	514
20C-4 Les appareils à transformée de Fourier	519
20C-5 Les spectromètres de masse informatisés.....	521
20D Applications de la spectrométrie de masse moléculaire	524
20D-1 Identification de substances pures.....	524
20D-2 Analyse de mélanges par couplage de la spectrométrie de masse à d'autres techniques	528
20E Applications quantitatives de la spectrométrie de masse	531
20E-1 Analyse quantitative des espèces moléculaires.....	531
20F Questions et problèmes	533

CHAPITRE 21 Analyse de surface par spectroscopie et microscopie.....535

21A Introduction à l'étude des surfaces.....	535
21A-1 Définition d'une surface solide.....	535
21A-2 Types d'analyse de surface	535

21B Méthodes de spectroscopie de surface	536
21B-1 Technique générale de spectroscopie de surface	536
21B-2 Spectroscopie d'électrons	537
21B-3 Spectroscopie de photoélectrons X	538
21B-4 Spectroscopie des électrons Auger	543
21B-5 Spectrométrie de masse des ions secondaires.....	547
21B-6 Spectrométrie de masse par microsonde laser	548
21B-7 Microsonde à électrons	548
21C Microscopie électronique à balayage.....	549
21C-1 Microscope électronique à balayage.....	550
21D Microscopes à balayage par sonde.....	553
21D-1 Microscope à effet tunnel	553
21D-2 Microscope à force atomique	557
21E Questions et problèmes.....	561

PARTIE 4

CHIMIE ÉLECTROANALYTIQUE.....563

CHAPITRE 22 Introduction à la chimie électroanalytique.....564

22A Les cellules électrochimiques.....	565
22A-1 Conduction dans une cellule électrochimique	565
22A-2 Structure de la solution et double couche électrique..	566
22A-3 Courants faradiques et non faradiques.....	566
22A-4 Transport de matière dans les cellules électrochimiques	567
22A-5 Cellules galvaniques et électrolytiques.....	567
22A-6 Anodes et cathodes	567
22A-7 Cellules sans jonction liquide	567
22A-8 Représentation schématique des cellules électrochimiques	568
22B Tensions des cellules électrochimiques.....	569
22B-1 Étude thermodynamique des tensions des cellules électrochimiques	569
22B-2 Les potentiels de jonction liquide.....	570
22C Les potentiels d'électrode	571
22C-1 Potentiels d'électrode et production de réactions électrochimiques	571
22C-2 L'électrode standard à hydrogène.....	572
22C-3 Les électrodes de référence utilisées en pratique	573
22C-4 Définition du potentiel d'électrode	573
22C-5 La convention de signe des potentiels d'électrode ..	574
22C-6 L'effet de l'activité sur le potentiel d'électrode	575
22C-7 Le potentiel standard d'électrode ou potentiel standard d'oxydo-réduction E^0	575
22C-8 Mesure des potentiels d'électrode	576
22C-9 Calcul des potentiels de demi-cellules à partir des valeurs de E^0	577
22C-10 Les potentiels d'électrode en présence d'un réactif précipitant ou complexant.....	578
22C-11 Limites d'utilisation des potentiels standard d'oxydo-réduction.....	579
22D Calcul de la force électromotrice des piles à partir des potentiels d'électrode.....	580

26A-1	Classification des méthodes chromatographiques.....	675
26A-2	La chromatographie d'élution sur colonne	675
26B	Vitesse de déplacement des solutés	678
26B-1	Les constantes de distribution	678
26B-2	Le temps de rétention	679
26B-3	Relation entre le temps de rétention et la constante de distribution.....	679
26B-4	Vitesse de progression du soluté : le facteur de rétention ou facteur de capacité	680
26B-5	Vitesses de progression différentielles : le facteur de sélectivité	680
26C	Élargissement des bandes et efficacité des colonnes.....	680
26C-1	La forme des bandes chromatographiques.....	681
26C-2	Méthodes de description de l'efficacité d'une colonne	681
26C-3	Paramètres qui déterminent l'élargissement de la bande	683
26D	Optimisation des performances d'une colonne	687
26D-1	Résolution de la colonne	688
26D-2	Effet des facteurs de rétention et de sélectivité sur la résolution.....	689
26D-3	Effet de la résolution sur le temps de rétention	689
26D-4	Paramètres qui déterminent la performance de la colonne.....	689
26D-5	Problème général de l'élution	692
26E	Résumé des relations importantes en chromatographie	693
26F	Applications de la chromatographie	695
26F-1	Analyse qualitative	695
26F-2	Analyse quantitative.....	695
26G	Questions et problèmes	697

CHAPITRE 27 Chromatographie en phase gazeuse

27A	Principes de la chromatographie gaz-liquide.....	702
27A-1	Volume de rétention.....	702
27A-2	Relation entre V_g et K	702
27A-3	Effet du débit de la phase mobile	703
27B	Appareillage de chromatographie gaz-liquide	703
27B-1	Alimentation en gaz vecteur.....	703
27B-2	Système d'injection de l'échantillon	704
27B-3	Configuration des colonnes et de leurs fours.....	705
27B-4	Systèmes de détection.....	705
27C	Colonnes de chromatographie en phase gazeuse et phases stationnaires	711
27C-1	Les colonnes capillaires.....	711
27C-2	Les colonnes remplies.....	712
27C-3	L'adsorption sur les matériaux de remplissage et sur les parois du capillaire	712
27C-4	La phase stationnaire.....	713
27D	Applications de la chromatographie gaz-liquide	716
27D-1	Analyse qualitative	716
27D-2	Analyse quantitative.....	717
27D-3	Interfaçage de la chromatographie en phase gazeuse avec les méthodes spectroscopiques	718

27E	La chromatographie gaz-solide.....	721
27E-1	Tamis moléculaires	721
27E-2	Polymères poreux	722
27F	Questions et problèmes.....	722

CHAPITRE 28 Chromatographie liquide à haute performance

28A	Champ d'application de la chromatographie liquide à haute performance	726
28B	Efficacité de la colonne en chromatographie liquide	726
28B-1	Effets de la granulométrie de la phase stationnaire.....	727
28B-2	Élargissement de bande hors colonne en chromatographie liquide	727
28B-3	Effet du volume de l'échantillon sur l'efficacité de la colonne	727
28C	Appareillage de la chromatographie liquide	728
28C-1	Les réservoirs de phases mobiles et les dispositifs de traitement du solvant	728
28C-2	Les dispositifs de pompage.....	729
28C-3	Systèmes d'injection de l'échantillon	731
28C-4	Colonnes de chromatographie liquide	731
28C-5	Différents matériaux de remplissage	732
28C-6	Les détecteurs	733
28D	Chromatographie de partage	739
28D-1	Colonnes de chromatographie liquide-phase greffée	739
28D-2	Mise au point des méthodes en chromatographie de partage.....	741
28D-3	Applications de la chromatographie de partage	744
28E	Chromatographie d'adsorption	748
28E-1	Choix du solvant en chromatographie d'adsorption	749
28E-2	Applications de la chromatographie d'adsorption	750
28F	Chromatographie par échange d'ions	750
28F-1	Équilibre d'échange ionique	752
28F-2	Supports en chromatographie ionique	753
28F-3	Applications inorganiques de la chromatographie ionique	753
28F-4	Applications de la chromatographie ionique en chimie organique et en biochimie	755
28F-5	Chromatographie d'exclusion ionique.....	756
28G	Chromatographie d'exclusion.....	756
28G-1	Supports.....	757
28G-2	Théorie de la chromatographie d'exclusion.....	758
28G-3	Applications de la chromatographie d'exclusion	760
28H	Chromatographie sur couche mince	761
28H-1	Champ d'application de la chromatographie sur couche mince.....	761
28H-2	Mode opératoire des séparations sur couche mince	762
28H-3	Paramètres de la chromatographie planaire	763
28H-4	Applications de la chromatographie planaire	764
28I	Questions et problèmes.....	766

CHAPITRE 29 Chromatographie en fluide supercritique et extraction

29A	Propriétés des fluides supercritiques	768
29B	Chromatographie en fluide supercritique.....	769

APPENDICE 1 **Évaluation des données analytiques**851

a1A	Fiabilité.....	851
a1A-1	Précision.....	851
a1A-2	Exactitude	851
a1B	Traitement statistique des erreurs aléatoires.....	855
a1B-1	Populations et échantillons	856
a1B-2	Limites de confiance (LC)	860
a1B-3	Test de la présence d'une erreur systématique.....	864
a1B-4	La propagation des erreurs	865
a1B-5	Problèmes d'arrondi des résultats dans les calculs numériques	866
a1C	La méthode des moindres carrés.....	868
a1D	Questions et problèmes.....	870

APPENDICE 2 **Les coefficients d'activité** ...875

a2A	Propriétés des coefficients d'activité.....	875
a2B	Évaluation expérimentale des coefficients d'activité...	876
a2C	L'équation de Debye-Hückel	876

APPENDICE 3 **Potentiels rédox standard et potentiels conditionnels**. 878

APPENDICE 4 **Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants** 882

APPENDICE 5 **Acronymes et sigles fréquents en chimie analytique**..... 884

RÉPONSES AUX PROBLÈMES CHOISIS..... 893

INDEX 920