

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES

Faculté des Sciences

Département de chimie



Polycopié de cours

INITIATION AUX METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

Domaine Sciences de la matière

Pour les étudiants de deuxième année L2

Par Dr. Linda LOUCIF SEIAD

ANNEE UNIVERSITAIRE 2019/2020

AVANT- PROPOS

Nous n'utilisons jusqu'à 2010 aucun polycopié de cours «Initiation aux méthodes physico-chimiques d'analyse» au niveau du Département de Chimie (Faculté des sciences) et même au sein de l'université de Boumerdes. Pour prendre en compte des récents changements dans l'organisation des cours de l'Université et Conformément aux programmes officiels du LMD, nous avons décidé de rédiger une première version de ce polycopié. Nous espérons qu'elle soit claire, précise et simple. Notons qu'après harmonisation des programmes LMD ce cours porte le nom « Techniques d'Analyse Physico-chimique II ».

Conforme aux programmes officiels du LMD, ce polycopié de cours de Techniques d'Analyse Physico-chimique II, s'adresse aux étudiants de deuxième année de l'enseignement supérieur dans le domaine des Sciences de la Matière. Il est conçu de façon à aplanir au mieux les difficultés inhérentes au discours scientifique tout en conservant la rigueur nécessaire.

Le programme de Techniques d'Analyse Physico-chimique II se compose de six grandes parties:

La première partie est consacrée à une introduction aux méthodes spectrales : définition et généralités sur le spectre électromagnétique.

Les lois d'absorption et application de la loi de BEER LAMBERT à la spectrophotométrie UV-Visible sont abordées dans la deuxième partie. Application en analyse quantitative.

La troisième partie porte sur la spectrophotométrie d'absorption atomique, principe, théorie, instrumentation, interférences et applications.

La quatrième partie quant à elle est consacrée à la spectrométrie infrarouge. Elle aborde l'origine des absorptions dans le moyen infrarouge et les bandes caractéristiques des composés organiques.

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire est abordée dans le cinquième chapitre. Principe d'obtention d'un spectre par R.M.N, la R.M.N de l'hydrogène et déplacements chimiques.

La sixième partie concerne la Spectrométrie de Masse. Principe de la méthode. Déviation des ions – spectre de Bainbridge. Performance des spectromètres de masse. Les différents analyseurs.

PROGRAMME- Licence 2 : Sciences de la Matière**Semestre : 4****UE : Découverte****Matière : Techniques d'Analyse Physico-chimique II****Objectifs de l'enseignement**

L'enseignement de cette matière permet à l'étudiant de découvrir les techniques spectroscopiques d'analyses de différents types de rayonnement (UV-Visible, IR, RMN) et les différents appareillages utilisés pour mettre en œuvre ces techniques (spectroscopes, ...).

Connaissances préalables recommandées

Il est recommandé de maîtriser les matières « Chimie I » et « TP Chimie I » enseignées en 41ère année Sciences de la Matière.

Contenu de la matière :

Chapitre 1. Introduction aux méthodes spectrales : Définition et généralités sur le spectre électromagnétique.

Chapitre 2. Les lois d'absorption et application de la loi de BEER LAMBERT à la spectrophotométrie UV-Visible : Principe. Différents domaines d'absorption. Différents chromophores. Application en analyse quantitative.

Chapitre 3. Spectrophotométrie d'absorption atomique : Principe et théorie. Instrumentation. Caractéristiques d'une flamme. Four d'atomisation. Interférences. Applications.

Chapitre 4. Spectrométrie infrarouge : Présentation du spectre du moyen infrarouge. Origine des absorptions dans le moyen infrarouge. Bandes de vibration-rotation du moyen infrarouge. Modèle simplifié des interactions vibrationnelles. Bandes caractéristiques des composés organiques. Instrumentation. Comparaison des spectres.

Chapitre 5. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire : Généralités. Interaction spin/champ magnétique pour un noyau. Les noyaux qui peuvent être étudiés par RMN. Théorie de Bloch pour un noyau dont $I=1/2$. Le principe de l'obtention du spectre par R.M.N. La R.M.N. de l'hydrogène. Le déplacement chimique. Noyaux blindés et déblindés. Structure hyperfine. Couplage spin-spin.

Chapitre 6. Spectrométrie de masse

Principe de la méthode. Déviation des ions – spectre de Bainbridge. Performance des spectromètres de masse. Les différents analyseurs.

Mode d'évaluation : Examen : 100%

Semestre	Code	Intitulé	Cours / semaine	TD/semaine	Total
S4	UED4 (O/P)	Techniques d'Analyse Physico-chimique II	1h30	1h30	3h

TABLE DES MATIERES

AVANT- PROPOS	2
PROGRAMME	3
INTRODUCTION	7
CHAPITRE I : INTRODUCTION AUX METHODES SPECTRALES	8
I. Introduction aux ondes électromagnétiques	8
I.1. Définition d'une onde	8
I.2. Les grandeurs caractéristiques des ondes	8
II. Le spectre électromagnétique	9
II.1. Domaine d'application.....	11
II.2. Spectre d'émission.....	12
II.3. Spectre d'absorption.....	12
CHAPITRE II : SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DE 'ULTRAVIOLET ET DU VISIBLE	
I. Généralités.....	13
II. Activité optique.....	13
II.1. Définition.....	13
II.2. Mise en évidence expérimentale	13
II.3. Indice de réfraction d'un milieu.....	14
II.4. Le pouvoir rotatoire : loi de Biot	14
II.5. Relation entre chiralité et activité optique	14
III. Spectrophotométrie UV-Visible	14
III.1. Introduction	14
III.2. Spectre électromagnétique.....	15
III.3. Couleur et processus d'absorption moléculaire.....	15
III.4. Nomenclature en spectrophotométrie	16
III.5. Loi de BEER –LAMBERT	16
III.6. Appareillage	17
III.7. Spectre d'absorption.....	17
III.8. Spectre électromagnétique et structure moléculaire	17
III.9. Application des méthodes spectrophotométriques	21
III.9.1. Analyse qualitative	21
III.9.2. Analyse quantitative	21
III.9.3. Déviation de la loi de BEER	21
CHAPITRE III : LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE	
I. Généralités.....	22
II. Principe	22
II.2. Absorption atomique.....	23
III. Appareillage	25
IV. Application et interférences	25

CHAPITRE IV : SPECTROMETRIE INFRAROUGE

I. Introduction	26
II. Principe	26
III.1. Modes de vibrations	26
III.1.1. Elongation.....	26
III.1.2. Déformation angulaire	27
IV. Appareillage	28
V. Application de l'IR à la détermination des fonctions d'un composé organique	28
VI. Méthode d'étude d'un spectre IR	30

CHAPITRE V : SPECTROSCOPIE DE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I. Introduction	34
II. Principe	34
III. Mesure de déplacements chimiques	34
IV. Couplage de spin et multiplets	36
IV.1. Intégration signaux.....	36
IV.2. Couplage spin-spin.....	36
V. Domaine d'application.....	40

CHAPITRE VI : SPECTROMETRIE DE MASSE

I. Introduction	41
II. Principe	41
III. Spectromètre de masse	41
III.1. Structure/Analyse	41
II.2. Performances des spectromètres de masse	43
II.2.1. Résolution	43
II.2.2. Vitesse d'analyse (scan rate).....	44
II.2.3. Précision en masse	44
III. Les différents types d'analyseurs	44
IV. Avantages et inconvénients	45
V. Domaine d'application	45
BIBLIOGRAPHIE	46

Liste des abréviations

C : concentration

SI : système international

c : vitesse de la lumière dans le vide

λ : longueur d'onde

ν : fréquence

h : constante de Plank

IR : spectroscopie infrarouge

RMN : spectroscopie de résonance magnétique

SM : spectroscopie de masse

$n_{\lambda, T}$: indice de réfraction

v_m : vitesse de la lumière dans le milieu considéré

α : pouvoir rotatoire ou angle de rotation du plan de polarisation

l : épaisseur de la substance active, épaisseur de la cuve

$[\alpha]_{\lambda, T}$: pouvoir rotatoire spécifique...

UICPA : union international de la chimie pure et appliqué

A : absorbance

ϵ : coefficient d'absorption molaire

I_0, I, I_e : intensité du rayonnement (incident, réfléchi et émis)

T : transmittance

k : constante de proportionnalité

μ : coefficient d'absorption linéaire

K : constante de la force de liaison à l'élongation

m : masse réduite de deux atomes

B_0 : champs magnétique

γ : caractéristique de chaque noyau

TMS : Tétra-Méthyl Silane

INTRODUCTION

La chimie analytique a pour but la séparation des constituants d'un échantillon de matière, leurs identifications et la détermination de leurs quantités respectives. L'analyse qualitative révèle la nature chimique des substances présentes. L'analyse quantitative permet de chiffrer l'importance relative d'une ou de plusieurs d'entre elles, qu'on appellera « analyte ».

La chimie analytique est devenue une science ayant de nombreuses applications dans l'industrie, la médecine et toutes les autres sciences.

Les chimistes classent les méthodes analytiques comme suit :

Méthodes gravimétriques : la masse de l'analyte est déterminée ou d'un composé qui lui est apparenté chimiquement.

Méthodes volumétriques : le volume d'une solution qui contient assez de réactif pour réagir complètement avec l'analyte est mesuré.

Méthodes électro analytiques : mesure des grandeurs électriques potentielles, courant, résistance et quantité d'électricité.

Méthodes spectroscopiques : basée sur la mesure de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des atomes ou molécules d'analytes.

Enfin, il faut mentionner diverses méthodes qui incluent la mesure de grandeurs, telles que le rapport masse/ charge (spectrométrie de masse), la vitesse de désintégration radioactive, la chaleur de la réaction, conductivité thermique, l'activité optique et l'indice de réfraction.

L'analyse quantitative nécessite plusieurs étapes :

* Choix de la méthode : Un choix difficile qui nécessite expérience, intuition et exactitude. Malheureusement, une haute fiabilité requiert toujours du temps. La méthode retenue représente un compromis entre exactitude et économie. 2^{ème} critère lié à des facteurs économiques est le nombre d'échantillons à analyser.

* Obtention d'un échantillon représentatif : Pour donner des résultats significatifs, une analyse doit être effectuée sur un échantillon dont la composition reproduit fidèlement celle de l'ensemble du matériau dont il a été prélevé.

* Préparation d'un échantillon de laboratoire : S'il est solide (échantillon) il est broyé pour reproduire la taille des particules, malaxé pour homogénéiser avant d'être stocker. Il faut déterminer le taux d'humidité.

* Définition de la taille des prises : L'analyse est effectuée sur des prélèvements distincts appelés prise dont la masse ou le volume ont été soigneusement mesurés à l'aide d'une balance analytique ou dispositif volumétrique précis. La répétition des mesures améliore nettement la qualité des résultats.

* Dissolution des échantillons.

* Elimination des interférences : La propriété chimique ou physique décelée lors d'une analyse est rarement spécifiques à une seule substance, d'autres espèces peuvent affecter la mesure finale. Ce sont « les interférences » ou « interférent ». Il faut élaborer une procédure pour isoler l'analyte des interférent avant de faire la mesure finale.

* Mesure de la propriété de l'analyte X : propriété physique de l'analyte variant d'une manière reproductible avec C (concentration d'analyte).

* Calculs (résultat) : Calcul des concentrations en analyte à partir des données expérimentales grâce aux calculatrices ou aux ordinateurs actuels.

* Fiabilité des résultats : L'étude de la fiabilité est primordiale (mesure de l'incertitude).

CHAPITRE I

INTRODUCTION AUX METHODES SPECTRALES

I. Introduction aux ondes électromagnétiques

Le rayonnement électromagnétique est l'une des nombreuses formes sous lesquelles l'énergie se propage dans l'espace. La chaleur d'un feu, la lumière du soleil, les rayons X utilisés en médecine, ainsi que l'énergie utilisée pour cuire les aliments dans un four à micro-ondes sont toutes des formes de rayonnement électromagnétique. Bien que ces sources d'énergie semblent très différentes les unes des autres, elles ont toutes en commun le fait de se comporter comme des ondes.

I.1. Définition d'une onde

Une onde est simplement une perturbation d'un milieu physique ou d'un champ consistant en une vibration ou une oscillation. Les ondes électromagnétiques sont formées de deux ondes oscillant perpendiculairement l'une par rapport à l'autre. Ces deux ondes sont respectivement des champs électrique et magnétique en oscillation ; elles sont représentées comme suit :

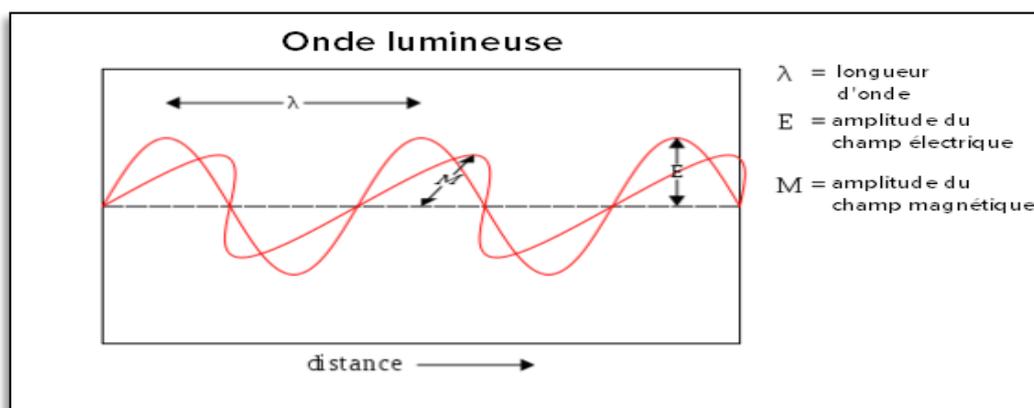


Figure I.1: Onde lumineuse

Un rayonnement électromagnétique est représenté par un champ électrique en oscillation et par un champ magnétique qui oscille de manière perpendiculaire. L'ordonnée représente l'amplitude, et l'abscisse la distance dans l'espace.

I.2. Les grandeurs caractéristiques des ondes

Une onde, possède un creux (point le plus bas) ainsi qu'une crête (point le plus haut). La distance verticale entre le sommet de la crête et l'axe central de l'onde est appelée amplitude. C'est cette grandeur qui caractérise l'intensité de l'onde (la brillance dans le cas d'une onde de lumière visible). La distance horizontale entre deux creux consécutifs (ou crêtes) représente la longueur d'onde de la vague. Ces longueurs sont représentées de façon concrète sur la figure suivante :

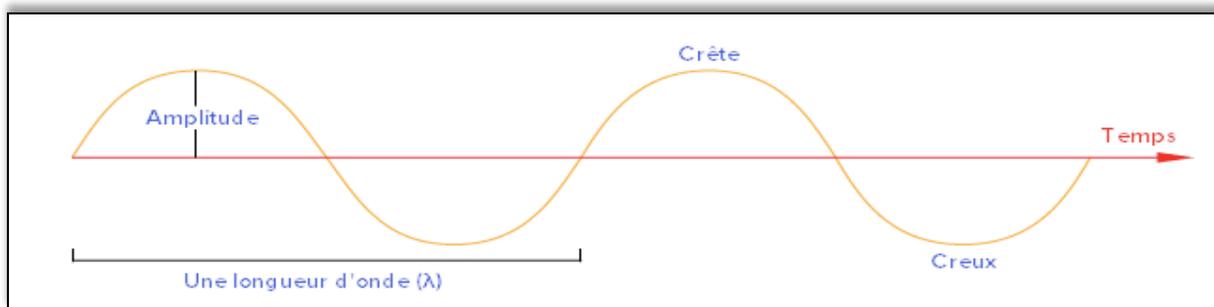


Figure I.2: Représentation bi-dimensionnelle d'une onde

L'amplitude est la distance entre l'axe central (indiqué par la ligne rouge) et le sommet de la crête. La longueur d'onde est la distance crête à crête, ou creux à creux.

Certaines ondes (y compris les ondes électromagnétiques) oscillent également dans l'espace, ce qui signifie qu'elles oscillent, en un point de l'espace donné, dans le temps. La fréquence de l'onde correspond au nombre de longueurs d'onde qui passe par un point donné chaque seconde ; l'unité du système international (SI) de la fréquence est le Hertz (Hz égale à s^{-1}). Naturellement, il en découle que la longueur d'onde et la fréquence sont inversement proportionnelles : plus la longueur d'onde est petite, plus grande est la fréquence, et vice versa. Cette relation est donnée par l'équation 1 (Eq.1).

$$c = \lambda \nu \dots\dots\dots (Eq.1).$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

λ est la longueur d'onde (en mètres)

ν est la fréquence (en Hertz).

Tout rayonnement électromagnétique, quelque soit sa longueur d'onde ou sa fréquence, se propage à la vitesse de la lumière.

II. Le spectre électromagnétique

Les ondes électromagnétiques sont classées et réparties en fonction de leur longueur d'onde ou de leur fréquence ; cette répartition est appelée spectre électromagnétique. Ce spectre est représenté sur la figure I.3, qui consiste en une bande contenant tous les types de rayonnement électromagnétique qui existent dans l'univers. Les rayons gamma ont la plus haute fréquence, tandis que les ondes radio ont la plus basse. La lumière visible se situe approximativement au centre de ce spectre, et n'en représente qu'une infime fraction.

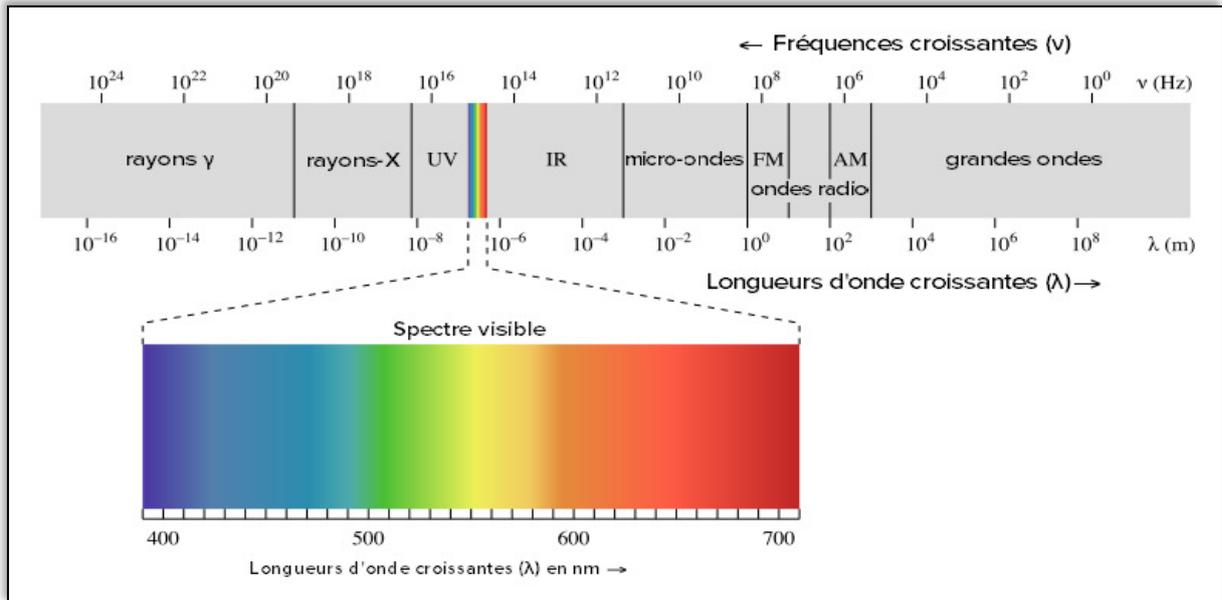


Figure I.3 : Le spectre électromagnétique

Notons que le terme « spectre » fut employé pour la première fois en 1666 par Isaac Newton pour se référer au phénomène par lequel un prisme de verre peut séparer les couleurs contenues dans la lumière du Soleil. La lumière blanche peut se décomposer à l'aide d'un prisme ou d'un réseau de diffraction en arc-en-ciel. Grâce à cette décomposition on peut attribuer à chaque « couleur spectrale » une longueur d'onde précise. Cependant, la physiologie de la perception des couleurs fait qu'une couleur vue ne correspond pas nécessairement à une radiation de longueur d'onde unique mais peut être une superposition de radiations monochromatiques. La spectrométrie étudie les procédés de décomposition, d'observation et de mesure des radiations en ondes monochromatiques.

Le spectre électromagnétique est la décomposition du rayonnement électromagnétique selon ses différentes composantes en termes de fréquence, d'énergie des photons ou encore de longueur d'onde associée, les trois grandeurs sont liées deux à deux par la constante de Planck h et la vitesse de la lumière c (Eq.2 et Eq.3).

$$E = h\nu \dots\dots\dots(\text{Eq.2}).$$

$$c = \lambda\nu \dots\dots\dots(\text{Eq.3}).$$

E : énergie (électron-volt).

λ : longueur d'onde (en mètres).

ν : fréquence (en Hertz).

c : vitesse de la lumière dans le vide.

h : constante de Planck.

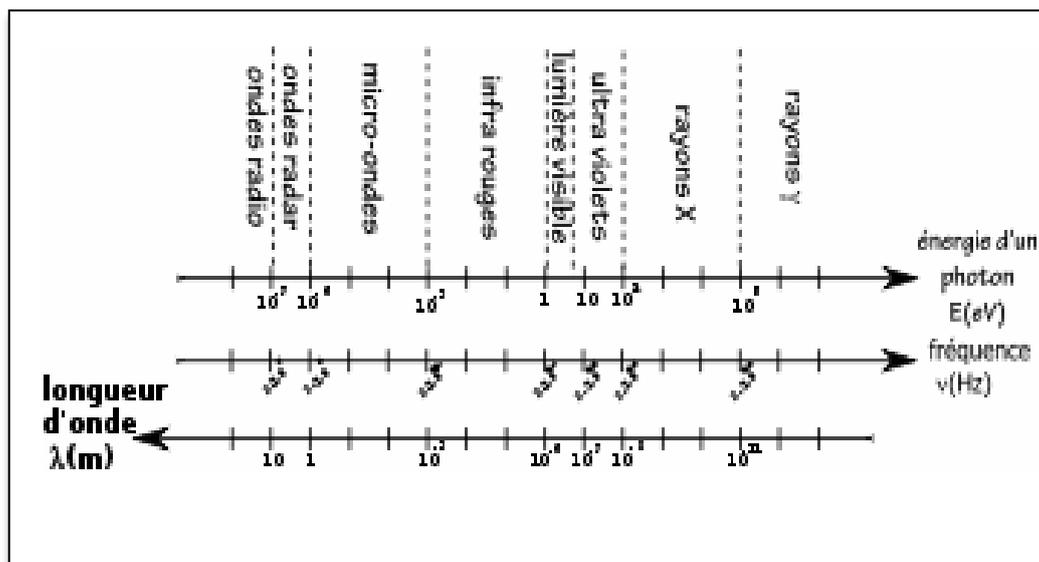


Figure I.4 : Domaines du spectre électromagnétique en fonction de la longueur d'onde, de la fréquence ou de l'énergie des photons

II.1. Domaine d'application

Le tableau suivant donne les longueurs d'onde et leurs domaines d'application

Tableau I.1 : Longueurs d'onde et domaine d'application

Longueur d'onde	Domaine	Vide
> 10 cm	Radio	150 KHz-3 GHz
De 3 mm à 10 cm	Micro-onde et radar	10 cm, 3-100 GHz
De 300 μ m à 3 mm	Terahertz	100 GHz-10 THz
De 1 μ m à 300 μ m	Infrarouge	
De 400 nm à 700 nm	Lumière visible	Rouge (620-700 nm) Orange (592-620 nm) Jaune (578-592 nm) Vert (500-578 nm) Bleu (446-500 nm) Violet (400-446 nm)
De 10 nm à 400 nm De 10^{-8} m à 10^{-7} m	Ultraviolet	400-280 nm
De 10^{-11} m à 10^{-8} m	Rayon X	
De 10^{-14} m à 10^{-11} m	Rayon γ	

II.2. Spectre d'émission

Des atomes ou molécules excités (par exemple par chocs) se désexcitent en émettant une onde électromagnétique. Celle-ci peut se décomposer en une superposition d'ondes sinusoïdales (monochromatiques) caractérisées par leurs longueurs d'onde. Le spectre est constitué par l'ensemble des longueurs d'ondes présentes. On peut le matérialiser à l'aide d'un prisme de décomposition de la lumière en un ensemble de lignes, les raies spectrales, qui correspondent aux différentes longueurs d'ondes émises. Pour plus de précision, on peut également représenter ce spectre comme un graphe de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde. Le spectre d'émission de n'importe quel élément peut être obtenu en chauffant cet élément, puis en analysant le rayonnement émis par la matière. Ce spectre est caractéristique de l'élément.

II.3. Spectre d'absorption

Le principe est exactement le même que celui du spectre d'émission : à un niveau d'énergie donné correspond une longueur d'onde. Mais au lieu d'exciter de la matière (par exemple en la chauffant) pour qu'elle émette de la lumière, on l'éclaire avec de la lumière blanche (donc contenant toutes les longueurs d'ondes) pour voir quelles longueurs d'ondes sont absorbées. Les niveaux d'énergie étant caractéristiques de chaque élément, le spectre d'absorption d'un élément est exactement le complémentaire du spectre d'émission.

CHAPITRE II

SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DE L'ULTRAVIOLET ET DU VISIBLE

I. Généralités

Les méthodes spectrométriques telles que la spectrométrie de la lumière (IR), la résonance magnétique (RMN) et la spectrométrie de masse (SM) forment le plus grand groupe de techniques employées en analyse chimique. Toutes ces techniques qui résultent de l'interaction entre la matière et les radiations électromagnétiques basées sur l'absorption ou l'émission de cette radiation par des systèmes moléculaires entraînent des variations ou des changements d'énergies dans ces systèmes. En analyse, ces techniques sont désignées par la plus petite quantité de substance (l'ordre de nano gramme) qui peut être détecté et également par leur pouvoir d'identification des substances organiques.

II. Activité optique

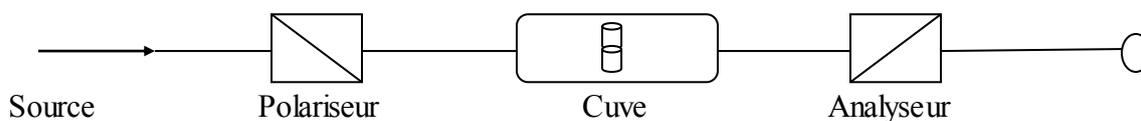
II.1. Définition

L'activité optique est la propriété que possède une structure chirale d'interagir avec un rayonnement électromagnétique. Elle se manifeste par l'existence du pouvoir rotatoire.

II.2. Mise en évidence expérimentale

L'activité optique se manifeste à l'état solide, à l'état liquide ou pour des substances dissoutes. Dans le cas qui suit, on s'intéresse au dernier cas :

_ Plaçons successivement : une source de lumière monochromatique, un polariseur, une cuve destinée à recevoir la substance à analyser et un analyseur dont l'axe est perpendiculaire au polariseur. L'intensité de la lumière transmise par le dispositif est nulle.



_ Remplissons la cuve d'eau, l'intensité de la lumière transmise est nulle : l'eau est un composé optiquement inactif.

_ Introduisons une solution aqueuse de saccharose dans la cuve ; l'intensité de la lumière transmise n'est pas nulle : le saccharose est un composé optiquement actif.

II.3. Indice de réfraction d'un milieu

Par définition, c'est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et celle dans le milieu considéré (Eq.4).

$$n_{\lambda, T} = c / v_m \dots \dots \dots (Eq.4).$$

$n_{\lambda, T}$: indice de réfraction.

c : vitesse de la lumière dans le vide.

v_m : vitesse de la lumière dans le milieu considéré.

Dans la littérature, l'indice de réfraction est souvent donné à 20°C, à la longueur d'onde de référence de la raie D du sodium (589 nm), il s'écrit donc nD20.

II.4. Le pouvoir rotatoire : loi de Biot

Une loi expérimentale découverte par le physicien Biot en 1815 s'applique aux substances actives dissoutes dans un solvant inactif comme l'eau (Eq.5).

$$\alpha = lC[\alpha]_{\lambda, T} \dots \dots \dots (Eq.5).$$

α : Pouvoir rotatoire ou angle de rotation du plan de polarisation (deg).

l : Epaisseur de la substance active traversée (dm).

C : Concentration de la substance dissoute ($g.cm^{-3}$).

$[\alpha]_{\lambda, T}$: Pouvoir rotatoire spécifique ($^{\circ}.dm.g^{-1}.cm^3$), dépend de plusieurs facteurs (longueur d'onde, température et solvant utilisé).

II.5. Relation entre chiralité et activité optique

La chiralité est une propriété structurale des molécules dissymétriques. L'activité optique est une manifestation physique, parmi d'autres de la chiralité. C'est le chimiste Louis Pasteur qui dans une étude remarquable a été le premier à mettre en relation l'activité optique et la chiralité : un composé chiral est optiquement actif et inversement (un composé optiquement actif est chiral).

III. Spectrophotométrie UV-Visible

III.1. Introduction

Dans la spectrophotométrie UV-visible, un échantillon de substance se trouvant en solution dans une cuve est exposé à une radiation lumineuse d'une longueur d'onde déterminée ou variable. Une partie de cette lumière incidente est absorbée par la substance provoquant des changements dans la molécule et l'autre partie est transmise. La quantité d'énergie absorbée est proportionnelle à la concentration de la substance et c'est cette proportionnalité qui est la base quantitative des méthodes spectrophotométriques.

Il y a deux manières d'aborder un dosage par spectrophotométrie :

- La plus simple consiste à mesurer directement l'énergie absorbée par un ion ou une molécule.
- La 2^{ème} est employée avec des substances dont les pouvoirs d'absorption sont faibles, pour cela il est nécessaire de les convertir en substances absorbantes fortement la lumière de manière à être détectée.

III.2. Spectre électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique est une forme d'énergie qui est transmise à travers l'espace à très grande vitesse. Comparé à d'autres phénomènes vibratoires, comme le son, le rayonnement électromagnétique n'a pas besoin de support pour sa transmission et peut donc voyager à travers le vide. Cette propriété peut être expliquée en termes de dualité « onde-corpuscule ». Les expériences mettant en évidence les phénomènes de réflexion, réfraction, diffraction et d'interférence montrent que la radiation a des caractéristiques ondulatoires, alors que des phénomènes tels l'absorption ou l'émission sont mieux décrits par la théorie corpusculaire.

Le rayonnement électromagnétique peut être considéré comme un champ de forces électriques oscillant dans l'espace et perpendiculaire à ce champ est associé un champ magnétique. La combinaison de la vibration et de la propagation donne lieu au rayonnement un mouvement ondulatoire. Le mouvement d'une onde peut être décrit en termes de longueur d'onde ou de fréquence. L'unité de λ utilisée dans le domaine de l'UV et visible est le nanomètre (10^{-9} m). Selon la théorie corpusculaire, un faisceau de radiation est considéré comme un flux de particules (paquets d'énergie « E ») appelé photon ou quanta. Ce sont ces particules qui sont absorbées par les substances chimiques en solution. Le spectre électromagnétique couvre une gamme très vaste de λ et d'énergie « E ». La gamme de λ perceptible par l'œil humain ne représente qu'une petite partie (380-780) de ce vaste ensemble. L'UV s'étend de 10 à 380 nm mais la région représentant un intérêt analytique est de 200 nm à 380 nm c'est le proche UV.

III.3. Couleur et processus d'absorption moléculaire

Le processus d'absorption d'une radiation électromagnétique peut être illustré en considérant l'absorption de lumière dans la région du visible. Un objet n'est perceptible que parce qu'il transmet ou réfléchit une portion de lumière dans cette région. Quand une lumière polychromatique traverse un objet dans la région du visible, l'objet absorbera certaines longueurs d'ondes et laissera passer le reste : ce sont ces λ transmises qui feront apparaître la couleur de l'objet. Cette couleur est complémentaire aux couleurs absorbées (tableau II.1).

Tableau II.1 : Relation entre couleur absorbée et couleur du composé.

Longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur absorbée par le composé	Couleur du composé (couleur complémentaire)
400-420	Violet	Jaune verdâtre
420-445	Bleu indigo	Jaune
445-490	Bleu	Orange
490-510	Bleu-vert	Rouge
510-530	Vert	Pourpre
530-545	Vert-jaune	Violet
545-580	Jaune	Bleu-indigo
580-630	Orange	Bleu
630-720	Rouge	Bleu-vert

Si une substance chimique est traversée par un rayonnement électromagnétique, l'énergie « E » des photons incidents peut être transférée aux atomes et aux molécules tout en élevant de l'état fondamental à l'état excité. Ce processus appelé absorption est accompagné d'une

atténuation de la radiation incidente et ne peut avoir lieu que si la différence d'énergie entre les deux états correspondant exactement à l'E des photons (Eq.6).

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \dots\dots\dots (Eq.6).$$

III.4. Nomenclature en spectrophotométrie

Tous les termes utilisés en spectrophotométrie appartiennent à la nomenclature UICPA (IUPAC) (union internationale de la chimie pure et appliquée). Cependant, il est encore possible de trouver dans la littérature spécialisée des termes qui ne sont plus utilisés de nos jours. Pour éviter toute confusion (voir tableau II.2) :

Tableau II.2 : Noms et symboles

Nom et symbole	Autres noms et symboles
Absorbance (A)	Densité optique (D) ou extinction (E)
Transmittance (T)	Transmission (T)
Absorptivité (a)	Coefficient d'extinction (k) ou indice d'absorbance (a')
Absorptivité molaire (ε)	Coefficient d'extinction molaire (k') ou indice d'absorbance molaire (am)

III.5. Loi de BEER –LAMBERT

Si un flux de lumière monochromatique d'intensité I₀ frappe une couche homogène d'une substance, une partie de ce flux est absorbée et une partie y traverse la couche.

La quantité de lumière absorbée par les espèces en solution dépend du nombre d'ions ou de molécules. Cette fraction de lumière est d'autant plus importante que le nombre d'ions ou de molécules de la substance est plus grand. L'intensité de la lumière dépend de la nature de la substance absorbante et de l'épaisseur «l» de la couche de la solution traversée par la lumière (Eq.7).

$$A = \log I_0/I = \epsilon.C.l \dots\dots\dots (Eq.7).$$

ε : coefficient d'absorption molaire (L.cm⁻¹.mol⁻¹).

C : concentration de la solution (mol.L⁻¹).

l : épaisseur de la cuve (cm).

I₀: Intensité du rayonnement incident.

I : Intensité du rayonnement transmis.

Bien que l'absorbance (A) soit le paramètre le plus souvent utilisé, il arrive que la transmittance (T) soit employée (Eq.8):

$$T = I/I_0 \dots\dots\dots (Eq.8).$$

III.6. Appareillage

Les composés essentiels d'un spectre photométrique sont : une source de rayonnement, un système de sélection de longueur d'onde monochromatique, une cuvette ou cellule, un détecteur, un système de traitement de signal.

a) Source de rayonnement UV-visible : Dans le visible on emploie des lampes de tungstène, avec éventuellement un cycle à halogène permettant d'atteindre des températures plus grandes et un meilleur rendement. Dans l'UV on utilise couramment des lampes à hydrogène ou au deutérium avec une enveloppe en quartz.

b) Système de sélection de longueur d'ondes : Ce sont des éléments qui permettent de séparer ou disperser les différentes longueurs d'ondes dans un faisceau polychromatique de manière à sélectionner uniquement les fréquences permettant les transitions électroniques. Pour cela on utilise soit des fibres optiques soit un dispositif dispersant.

c) Cuvette ou cellule : Les cuvettes sont de forme rectangulaire avec une épaisseur bien précise. Celles employées dans le visible sont fabriquées en verre de qualité, elles peuvent être utilisées jusqu'à 310 nm. En dessous de cette valeur il est préférable d'utiliser les cuvettes en quartz ou en silice.

d) Détecteur : Plusieurs types de détecteurs peuvent être utilisés, le plus simple est la photodiode.

e) Affichage des résultats : Le courant produit par le détecteur est amplifié et le résultat est soit porté sur l'enregistreur soit affiché sur le spectrophotomètre.

III.7. Spectre d'absorption

Il est nécessaire d'enregistrer le spectre d'absorption d'une solution avant de pouvoir la quantifier. Cette étape est indispensable pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximum. On fait passer un faisceau lumineux de longueur d'onde aussi petite que possible à travers la substance en solution, on fait varier la longueur d'onde et on mesure l'absorbance on obtient A en fonction de λ .

III.8. Spectre électromagnétique et structure moléculaire

Les transitions électroniques ayant lieu dans les régions du visible et de l'UV du spectre sont dues à l'absorption de radiation par différents types de groupes, liaisons et groupements fonctionnels se trouvant dans la molécule. Avant d'énumérer les différents groupes de transition, il est nécessaire de rappeler la signification des principaux termes utilisés en spectrophotométrie.

Chromophore : c'est le groupe absorbant dans une molécule.

Chromogène : molécule contenant un chromophore.

Auxochrome : élément ou composé n'absorbant pas de radiation mais de part sa présence dans une molécule il peut soit augmenter l'absorption du chromophore soit déplacer la longueur d'onde quand il est lié à un chromophore.

Effet bathochrome : cela correspond à un déplacement du maximum d'absorption d'une bande vers des longueurs d'ondes plus grandes ; le phénomène inverse est appelé **hypsochrome**.

Effet hyperchrome : cela correspond à une augmentation de l'absorptivité molaire au maximum d'absorption alors que l'effet hypochrome est l'inverse.

Types de transitions

Les transitions électroniques dans une molécule (figure II.1) peuvent être classées comme suit :

- Les électrons internes ne participant pas aux liaisons, une grande énergie d'excitation est nécessaire ; ils ne contribuent donc pas au processus d'absorption dans la région de l'UV et visible.
- Les électrons formant des liaisons covalentes simples : ils possèdent aussi une grande énergie d'excitation pour pouvoir contribuer à l'absorption de radiation UV ou visible
- Les doublets d'électrons de valence non liant que l'on trouve sur les halogènes ; ils nécessitent une moins grande énergie que les électrons de la liaison covalente et peuvent donc être excités par UV ou visible.
- Les électrons des orbitales π se trouvant dans les liaisons doubles ou triples sont les plus facilement excitables et sont donc responsables de la majorité des spectres.

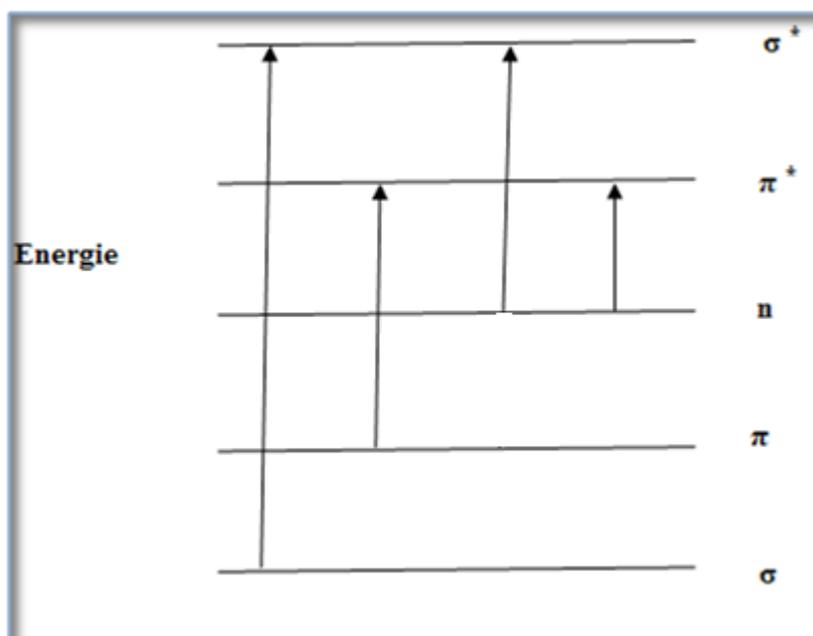


Figure II.1 : Niveau relatif des divers types d'orbitales moléculaires d'une molécule organique.

Les données spectrales pour quelques chromophores et quelques systèmes conjugués sont regroupés dans les tableaux II.3 et II.4.

Tableau II.3 : Données spectrales pour quelques chromophores

Chromophores	chromogènes	λ_{\max} (nm)	ξ_{\max}	Solvant
C=C	Ethylène	170	15000	(Vapeur)
	Cyclohexène	184	10000	Hexane
-C=C-	Benzène	184	47000	
		204	74000	
		254	204	
-C≡C-	Acétylène	173	6000	(Vapeur)
C=O	Acétone	188	900	n-Hexane
		279	15	Heptane
C=O	Acétaldéhyde	277	8	Eau
		293	11.2	Alcool
-CO ₂ H	Acide acétique	204	60	Eau
-ClC=O	Chlorure d'acétyle	235	53	Hexane
-CONH ₂	Acétamide	208		
C=N—	Acétoxime	190	5000	Eau
-C≡N	Acétonitrile	160	Faible	(Vapeur)
-N=N-	Azométhane	347	5	Ethanol
C=N ₂	Diazométhane	410	1200	(Vapeur)
C=N-OH	Acétoxime	190	5000	Eau
-N=O	Nitrosobutane	300	100	Ether
		665	30	
-NO ₂	Nitométhane	271	19	Ethanol
-ONO ₂	Nitrate d'éthyle	270	12	Dioxane
-ONO	Nitrile d'amyle	219	1120	Ether de pétrole
		357	56	
C=S	Thiobenzophénone	620	70	Ether

S=O	Cyclohexyle sulfoxyde	210	1500	Ethanol
SO ₂	Diméthyl sulfone	180		

Tableau II.4 : Données spectrales pour quelques systèmes conjugués

Chromophores	chromogènes	λ_{max} (nm)	ξ_{max}	Solvant
$CH_2=(CH)_2=CH_2$	Butadiène	217	20000	Hexane
$HC\equiv C-CH=CH_2$	Vinylacétylène	219	7600	Hexane
$CH_2=CH-CHO$	Aldéhyde crotonique	218	18000	Ethanol
		320	30	
$CH_3-CH=CH-CO-CH_3$	Pentène 3, one 2	224	9750	Ethanol
		314	38	
$CH\equiv C-CHO$	Hexyl 1, one 3	214	4500	Ethanol
		308	20	Eau
$CH_2=CH-COOH$	Acide crotonique	206	13500	Ethanol
		242	250	Eau
$HC\equiv C - COOH$	Acide butylpropiolique	210	6000	Ethanol
$CH_2=C-CH=NH$	Butylcrotonadimine	219	25000	Hexane
$CH_2=CH-C\equiv N$	Methacrylonitrile	215	680	Ethanol
$CH_2=CH-NO_2$	Nitro 1, propène 1	229	9400	Ethanol
		235	9800	
$O=CH-CHO$	Glyoxal	195	35	Ethanol
		280	3	
		463	4	
HO_2C-CO_2H	Acide oxalique	185	4000	Eau
		250	63	

III.9. Application des méthodes spectrophotométriques

La procédure est similaire aux autres méthodes instrumentales d'analyse. Cela consiste à préparer une courbe d'étalonnage ayant pour ordonnée l'absorbance et pour abscisse la concentration. Théoriquement on obtient une ligne droite passant par l'origine. La concentration de la solution inconnue C_x peut être déterminée à partir du graphe directement.

III.9.1. Analyse qualitative

La spectrophotométrie dans la région de l'UV-visible est de seconde importance dans l'identification des substances et en analyse structurale. La largeur des bandes et la simplicité des spectres rendent la différenciation entre deux composés de structures voisines très difficile. Cette technique est par conséquent peu précise et il est préférable de l'utiliser en combinaison avec d'autres méthodes.

III.9.2. Analyse quantitative

La spectrophotométrie basée sur le principe de combinaison de l'absorbance d'une solution étalon de concentration différente et de solution inconnue à une longueur d'onde bien déterminée, est l'une des techniques les plus utilisés en analyse chimique.

III.9.3. Déviation de la loi de BEER

Quand la loi de BEER est respectée, on obtient obligatoirement une ligne droite. Ce n'est pas toujours le cas et on peut observer des déviations soit d'origine expérimentale, soit d'origine chimique. Il arrive aussi que des déviations d'ordres physiques ont lieu à des concentrations très élevées, les solvants peuvent également avoir un effet sur l'absorptivité du soluté.

CHAPITRE III

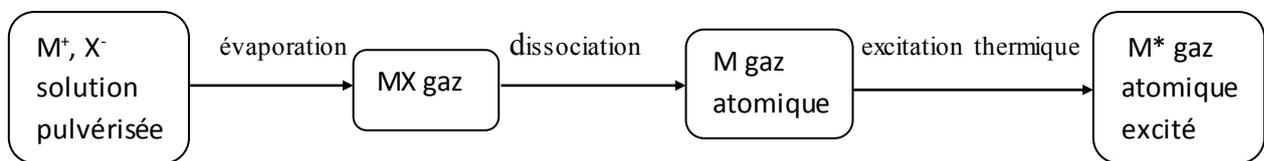
LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

I. Généralités

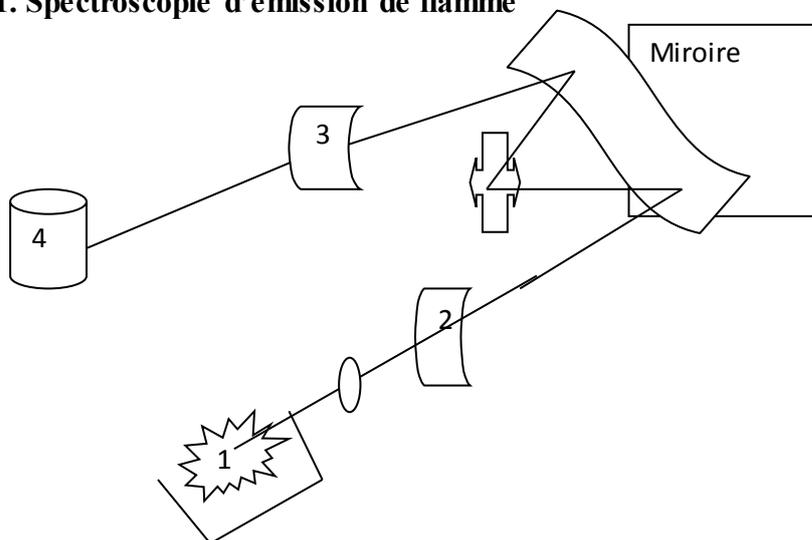
Une bonne partie de nos connaissances actuelles sur la constitution des atomes et des molécules provient des expériences dans laquelle la lumière et la matière s'influencent mutuellement.

La spectroscopie atomique fut la première de ces méthodes expérimentales à fournir des données nécessaires pour faire avancer la théorie de l'atome. La spectroscopie repose sur les transitions énergétiques, qui peuvent se produire dans le courant électrique.

II. Principe



II.1. Spectroscopie d'émission de flamme



1 : bruleur 2 : fente 3 : réseau+fente=monochromateur 4 : capteur optoélectronique (photodiode)

Figure III.1: Appareillage de la spectroscopie d'émission de flamme.

On pulvérise la solution à étudier en un très fin brouillard dans la flamme. Cette dernière excite les atomes dont la désexcitation provoque l'émission de rayonnement. Pour étudier les différentes longueurs d'ondes émises et leurs intensités, on utilise un système dispersif couplé à un détecteur. On mesure la puissance rayonnée par la fraction d'atomes excités thermiquement, pour une longueur d'onde λ correspondant à une transition caractéristique de l'élément à doser. L'intensité émise (I_e), pour de faibles concentrations, est donnée par l'équation 9 (Eq.9).

$$I_e = k C \dots \dots \dots (Eq.9).$$

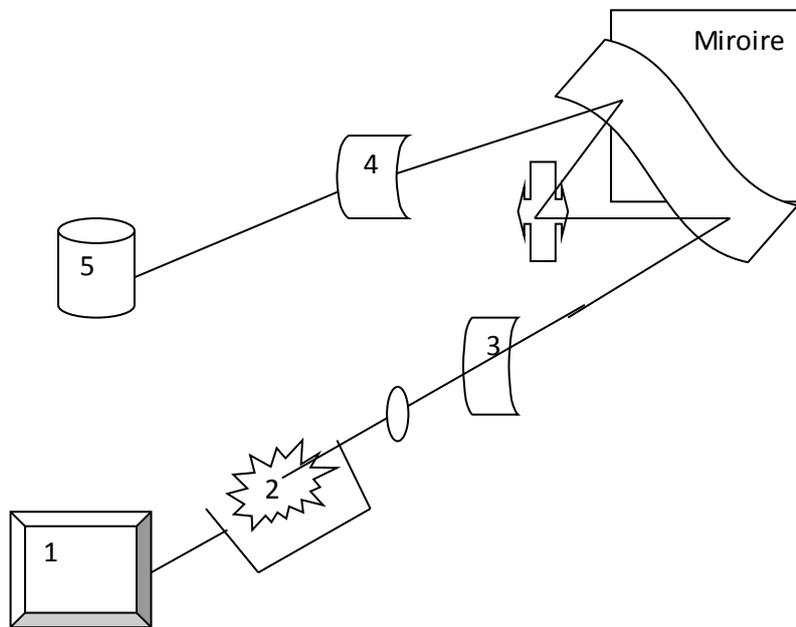
I_e : Intensité du rayonnement émis.

k: Constante de proportionnalité pour une température et une longueur d'onde donnée.

En pratique, on effectue les mesures pour les étalons et la solution inconnue en même temps afin d'être exactement dans les mêmes conditions.

II.2. Absorption atomique

La solution est pulvérisée dans une flamme ou dans un four en graphite où elle est transformée en vapeurs atomiques. On envoie sur ces vapeurs une radiation caractéristique des atomes à doser qui est produite par la source qui est généralement une lampe à cathode creuse contenant l'élément à doser. La radiation est absorbée par les atomes non excités sur le trajet de la lumière.

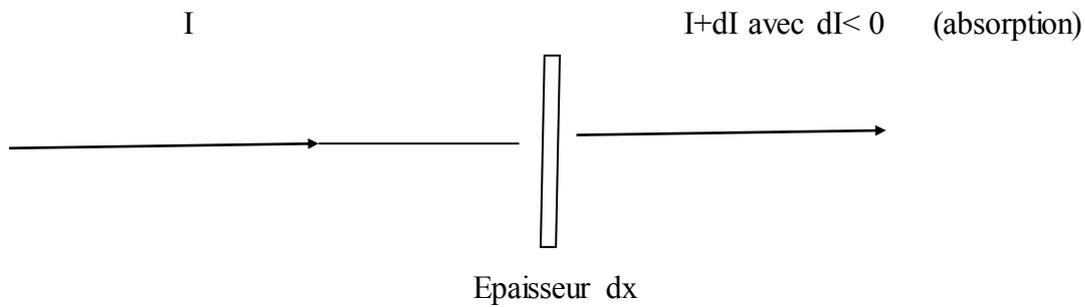


1 : source 2 : flamme 3 : fente 4 : réseau+fente 5 : détecteur

Figure III.2 : Appareillage de l'absorption atomique.

Loi générale d'absorptiométrie

Faisceau incident monochromatique



$$dI = - \mu I dx$$

I : Intensité du rayonnement incident.

I+dI : Intensité du rayonnement transmis.

μ : coefficient d'absorption linéaire en m^{-1} , il est caractéristique de la substance absorbante et de la quantité d'atomes ou de molécules absorbantes ; il dépend de la longueur d'onde.

$\mu = k\rho$ dans le cas d'un solide (avec ρ masse volumique).

$\mu = kC$ dans le cas d'une solution.

Par intégration si un faisceau d'intensité incidente I_0 traverse une épaisseur « e » de substance absorbante, alors l'intensité I transmise sera (Eq.10) :

$$I = I_0 \exp (-\mu e) \dots \dots \dots (Eq.10).$$

Or en pratique, on mesure l'absorbance A (Eq.11).

$$A = \log (I_0/I) \dots \dots \dots (Eq.11).$$

Ou on mesure la transmittance T (Eq.8).

$$T = I/I_0 \dots \dots \dots (Eq.8).$$

III. Appareillage

Les principaux constituants sont :

* Une source : Une lampe à cathode creuse, constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. Cette anode est en zirconium ou en tungstène. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mmHg (centaines de Pa). Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts (300 V) entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse lequel est lui-même l'élément à doser (sachant qu'il existe plusieurs types de lampes en fonction de l'élément que l'on veut doser). La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

* Un Bruleur / Nébuliseur : le nébuliseur aspire la solution qui renferme l'échantillon et la pulvérise en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Ce brouillard homogène pénètre alors dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène (mélange comburant/combustible) est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2600°C. La flamme N₂O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène.

* Un monochromateur : il sélectionne la longueur d'onde.

* Un détecteur : qui consiste en un photomultiplicateur.

IV. Application et interférences

L'élément à doser doit être en solution diluée [dosage d'élément en traces de l'ordre de ppm (parties par million ou mg/L)]. La lampe doit émettre des photons dont l'énergie correspond à l'excitation d'un atome. Un étalonnage du spectromètre doit se faire au préalable. L'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. On trace donc une droite d'étalonnage : Absorbance (A) en fonction de la concentration connue (C) de solutions étalonnées. La valeur de l'Abs de la concentration inconnue est reportée sur cette droite. La valeur de la concentration inconnue est déterminée. Cependant on peut observer des déviations dues aux interférences qui peuvent être soit :

* Interférences physiques: elles sont liées à des perturbations de la nébulisation ou des caractéristiques physiques de la flamme (modification des débits du gaz ou de la viscosité de la solution au cours de l'analyse, qui peuvent agir sur le débit d'aspiration et la température de flamme.

* Interférences spectrales : elles sont de deux types soit par recouvrement de raies, ou par recouvrement de la raie d'analyse avec une bande d'absorption moléculaire

* Interférences chimiques : Les interactions sont dues soit aux anions ou aux cations de la matrice ou aux interactions par ionisation.

CHAPITRE IV

SPECTROMETRIE INFRAROUGE

I. Introduction

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation d'une molécule. L'IR est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes, de plus l'utilisation est simple et le coût de son instrumentation. En effet, C'est un outil accessible à la plupart des laboratoires. L'IR permet de déterminer les groupes fonctionnels présents dans la molécule.

II. Principe

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Or sous l'action de l'agitation thermique (énergie thermique) les molécules vont être animées de mouvements de rotation et de vibrations de leurs liaisons chimiques, les vibrations se font différemment selon la nature des liaisons ainsi que l'environnement.

Si on irradie une molécule par une onde dans le domaine IR, il y a absorption de l'onde incidente quand la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des fréquences de ceux de la molécule. Ainsi si on trace un graphe représentant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence, on verra apparaître des bandes d'absorption aux différentes fréquences on obtient alors un spectre IR dont l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter à la structure des molécules. Un spectre IR est présenté en transmittance T [fraction de l'intensité transmise (I) par rapport à l'intensité incidente (I_0)] exprimée en pourcentage en fonction du nombre d'onde (l'inverse de la longueur d'onde) sur l'axe dirigé vers la gauche. Il s'étale entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (ν nombre d'onde). Dans les spectres IR les pics pointent vers le bas. La transmittance est donnée par l'équation 8 (déjà cité aux chapitres précédents).

$$T = I/I_0 \dots \dots \dots (\text{Eq.8}).$$

III.1. Modes de vibrations

La spectroscopie IR s'utilise principalement par l'analyse qualitative d'une molécule. Elle permet de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. En spectroscopie IR on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation en effectuant un balayage de fréquence, lorsque la fréquence de cette radiation incidente est égale à la fréquence de vibration de la liaison qui existe dans la molécule il y a absorption (le nombre d'onde est l'unité la plus utilisée en IR).

L'absorption du rayonnement IR par les composés correspond à deux types de vibration atomique :

- Vibration de valence ou d'élongation
- Vibration de déformation angulaire

III.1.1. Elongation

Appelé aussi de valence, ce mode concerne la vibration de la molécule le long des liaisons et qui modifie leurs longueurs. Les vibrations peuvent être symétriques ou asymétriques, elles se trouvent dans la zone IR. La fréquence d'élongation dépend de deux facteurs : La masse des atomes et la force de la liaison. La fréquence d'absorption en IR augmente quand la masse des atomes diminue et que la force de liaison augmente elle est donnée par la relation (Eq.12):

$$\nu = (1/2\pi c) \sqrt{(K/m)} \dots \dots \dots (Eq.12).$$

ν : la fréquence de la liaison (cm^{-1}).

K : la constante de la force de la liaison à l'élongation proportionnelle à l'énergie de la liaison (dyne cm^{-1}).

c: la vitesse de la lumière (cm sec^{-1}).

m: la masse réduite des deux atomes reliés avec $m = (m_1 * m_2) / (m_1 + m_2)$.

Ainsi les liaisons multiples plus énergétiques que les simples ayant une constante de force plus élevée donc une fréquence de vibration (remplacé dans la pratique par le nombre d'onde) plus élevé que celles des liaisons simples entre atome identiques. Par contre, les liaisons X-H ou X est un atome quelconque (C, N, O..) auront une fréquence plus élevée que celles d'une liaison C-X car la masse réduite de X-H est plus petite.

Tableau IV.1. Longueur d'onde des liaisons ν

Liaison	Nombre d'onde ($\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$)
C≡C	2200
C=C	1640
C-C	1000
C-H	3000
C-O	2100
C-Cl	700

III.1.2. Déformation angulaire

Considérons une structure CH_2 , en plus de la vibration de valence l'angle des liaisons peut varier ; il y a déformation. Ces déformations peuvent avoir lieu dans le plan des deux liaisons concernées ou hors du plan. Il y a possibilité de déformation symétrique ou asymétrique. Ces vibrations constituent la région du spectre dite « empreinte digitale » ça correspond aux valeurs du nombre d'ondes inférieur à 1500 cm^{-1} . Quant aux valeurs supérieures c'est la région des groupes fonctionnels.

Conditions d'activité en IR

A chaque mode de vibration d'un groupe d'atomes donné correspond une fréquence caractéristique, mais seuls les mouvements qui donnent naissance à une vibration du moment dipolaire électrique donnent lieu à des bandes d'absorption IR :



La vibration symétrique ne modifie pas le moment dipolaire, elle ne sera pas absorbée en IR.
La vibration asymétrique modifie le moment dipolaire absorbe en IR.

IV. Appareillage

Les principaux constituants sont :

*La source : solides portés à hautes températures et rayonnant par incandescence (spectre d'émission continu). Céramiques (T=1000K) ou Globar (SiC) (T= 800k)

L'analyseur : destiné à extraire l'information. Monochromateurs (spectres dispersifs à balayage ou à onde continue) ou Interféromètres (spectromètre à transformée de fourrier)

*Le porte-échantillon

*Le détecteur : de type thermique, le plus utilisé est un détecteur pyroélectrique. Il s'agit d'un cristal de phosphate de triglycine (TGS) dopé avec de la L'alanine. En dessous d'une température connue comme "point de Curie", les corps ferroélectriques, comme le TGS, montrent une forte polarisation spontanée entre certaines faces du cristal. Si la température d'un tel cristal varie, par exemple sous l'action d'un rayonnement IR, sa polarisation varie. On obtient ainsi une variation de tension fonction de la variation de température du cristal.

V. Application de l'IR à la détermination des fonctions d'un composé organique

Pour le chimiste organicien, l'IR ne sert qu'à la détermination des fonctions présentes dans la molécule. Chaque substance organique donne un spectre unique, le groupe fonctionnel absorbe la lumière IR à une fréquence unique.

*Les groupements carbonés saturés (ALCANE $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)

On trouve principalement les vibrations d'élongation de la liaison C-H entre (3000-2480 cm^{-1}) et C-C (1000-1250 cm^{-1}).

*Double liaison (ALCENE C_nH_{2n})

Par rapport aux alcanes il paraît 2 nouveaux pics à (3000,3100 cm^{-1}) C-H et (1625-1680 cm^{-1}) C=C.

*Triples liaisons (ALCYNES $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$)

Il faut remarquer que la faible bande d'élongation $\text{C}\equiv\text{C}$ à (2100,2250 cm^{-1}) on la voit pas toujours surtout lorsque il s'agit d'alcyne disubstitué $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$, par contre la bande d'élongation C-H alcyne monosubstitués est toujours intense et soit (3300-3310 cm^{-1}).

***Alcools**

Les bandes caractéristiques concernent les liaisons C-O et O-H, l'élongation de O-H d'un alcool donne une absorption intense dont la fréquence dépend de l'existence ou non de la liaison hydrogène (O...OH). Pour une molécule diluée dans un solvant apolaire donc lorsque n'il n'y a pas de liaison hydrogène, la fréquence O-H se situe entre (3600-3584)

En solution ou en liquide pure, les hydrogènes sont engagés dans les liaisons H ce qui a pour effet d'une part d'affaiblir la liaison et d'autre part de provoquer l'élargissement des pics à (3200-3400 cm^{-1}).

***Cétones**

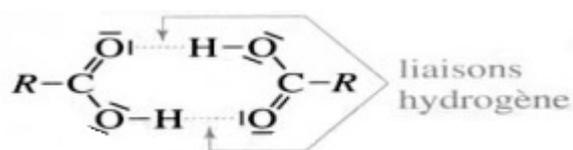
Tous les composés organiques comportant un groupement carbonyle C=O ont une absorption caractéristique intense vers 1700 cm^{-1} , région peu sollicitée par d'autres absorptions et donc facilement reconnaissable; c'est la bande la plus intense et la plus nette d'un spectre IR. Les cétones présentent une absorption caractéristique entre $1650-1780 \text{ cm}^{-1}$.

***Aldéhydes**

L'absorption de C=O fait pour une fréquence un peu plus élevée que pour une cétone ($1740-1720 \text{ cm}^{-1}$) une nouvelle bande apparaît celle du à l'absorption C-H aldéhyde (entre $2700-2900 \text{ cm}^{-1}$) sous forme de doublet faible.

***Acide carboxylique**

En solution concentré ou en liquide pur les acides carboxyliques présentent une bande beaucoup plus large entre $2500-3200 \text{ cm}^{-1}$. Les acides carboxyliques existent sous forme de dimères à cause de très fortes liaisons H existant entre C=O et O=H.



En solution très diluée dans un solvant aprotique la fréquence O-H acide est vers 3520 cm^{-1} . Lorsque le dimère existe on a au contraire une bande très large et très intense entre ($3300-2500 \text{ cm}^{-1}$) le C=O monomère est intense et absorbe vers ($1680-1710 \text{ cm}^{-1}$) dans le dimère (qui est la structure habituelle) la liaison CO est faible par la liaison H et la bande d'absorption C=O est entre ($1720-1706 \text{ cm}^{-1}$).

***Esters**

C=O ester apparaît entre $1700-1740 \text{ cm}^{-1}$ et C-O ester apparaît entre $1050-1450 \text{ cm}^{-1}$.

***Amines**

- Amine primaire : $R-NH_2$
- Amine secondaire : $R-NH-R'$
- Amine tertiaire : $R-\underset{\substack{| \\ R''}}{N}-R'$

En phase gazeuse, les vibrations des liaisons N-H se présentent sous la forme d'une bande fine entre 3300-3500 cm^{-1} . Les hydrogènes des atomes d'azote ayant moins tendance à former des liaisons H que leurs analogues oxygénés. L'infrarouge permet de distinguer entre différents classes d'amines puisque le groupe NH_2 d'une amine primaire présentera qu'une seule bande d'intensité moyenne et pas de bande N-H d'amine tertiaire.

Une table détaillée des nombres d'ondes est donnée dans le tableau IV.2.

VI. Méthode d'étude d'un spectre IR

Ne pas essayer d'identifier chaque bande d'absorption. Remarquer la présence des bandes d'élongation des groupes fonctionnels importants. Procéder ensuite par élimination.

1) Rechercher la présence d'un groupe C=O présence d'une bande intense vers 1700-1800 cm^{-1} . Si ainsi continuer ci-dessous sinon passer à la partie 2.

1-1. Essayer de trouver d'autres bandes caractéristiques :

- ❖ Des fonctions comportant C=O
- ❖ Doublet C-H des aldéhydes entre 2700-2800 cm^{-1} .
- ❖ Bande large et forte O-H des acides carboxyliques entre 2500-3300 cm^{-1} .
- ❖ Bandes très forte C-O des esters à 1200 cm^{-1} .

1-2. Vérifier la fréquence d'absorption C=O.

2) Rechercher la présence de bandes fortes et pas trop large vers 3250-3500 cm^{-1} . Il s'agit d'élongation O-H des alcools (forts), N-H amines (2 bandes pour les primaires et une bande pour les secondaires) (moyenne ou faible) ou C-H alcynes vrais ($\text{R-C}\equiv\text{C-H}$) forte à très forte vers 3250 cm^{-1} .

3) Enfin étude des liaisons C-H autre que celle vues auparavant :

- C-H alcanes (2850-2950).

-C-H alcènes (3050-3080) C=C 1640 cm^{-1} .

-C-H aromatiques 3020-3050 cm^{-1} avec C-H de la substitution vers 650-900 cm^{-1} et C=C (aromatique) 1450-1600 cm^{-1} .

Une illustration de spectres IR de quelques molécules est donnée dans les figures IV.1 à IV.5.

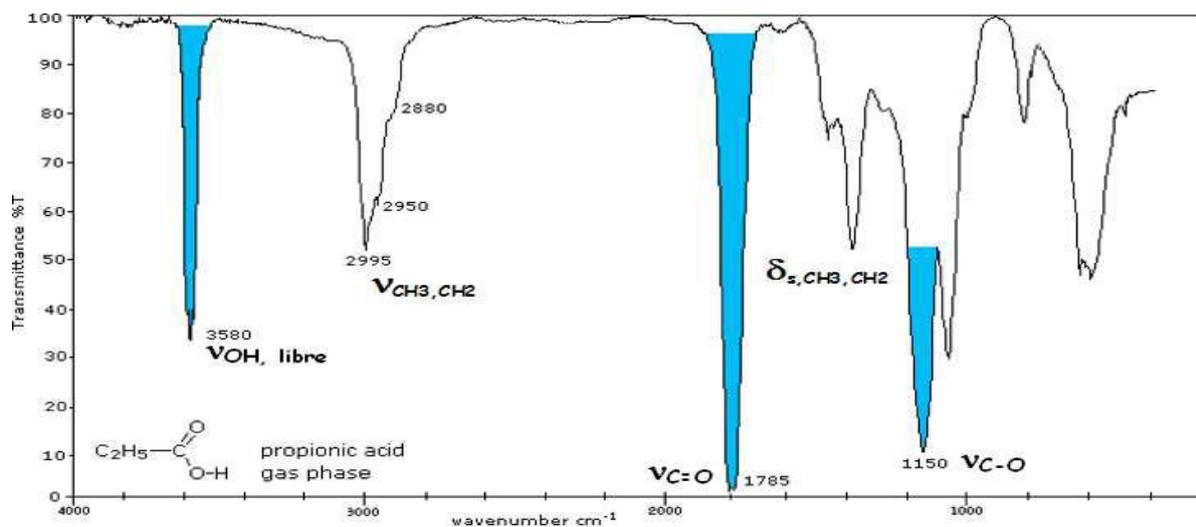


Figure IV.1 : Spectre IR de l'acide propionique.

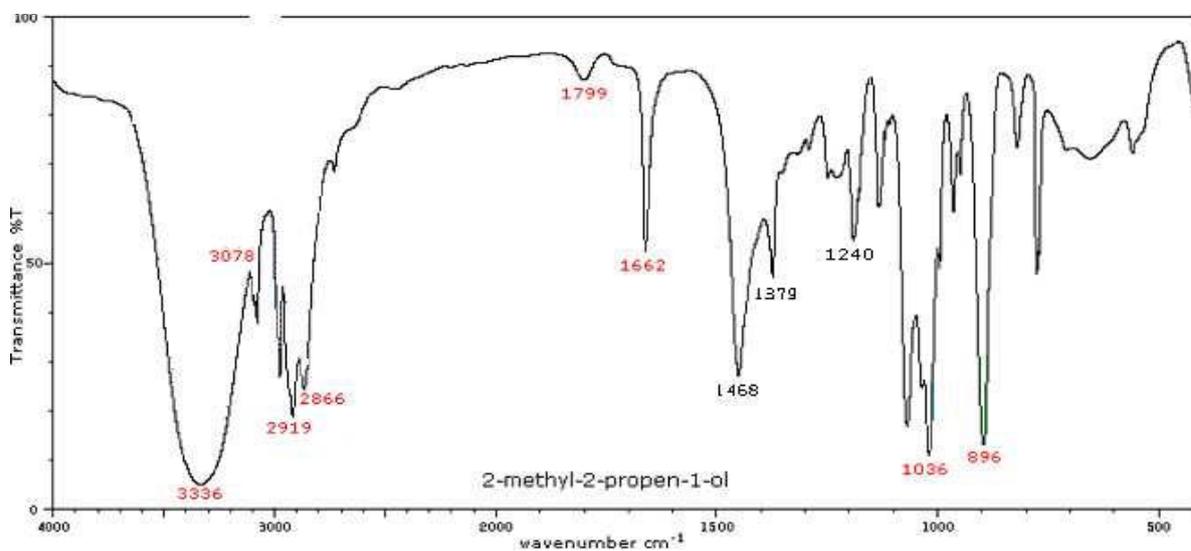


Figure IV.2 : Spectre IR du 2-méthyl-2-propene-1-ol.

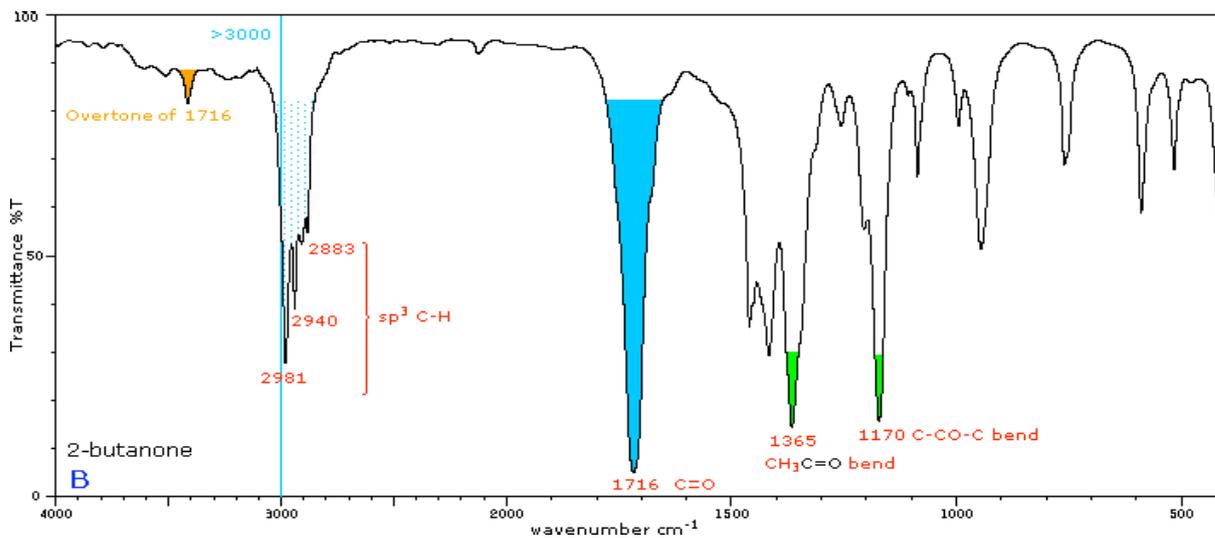


Figure IV.3 : Spectre IR du 2-butanone.

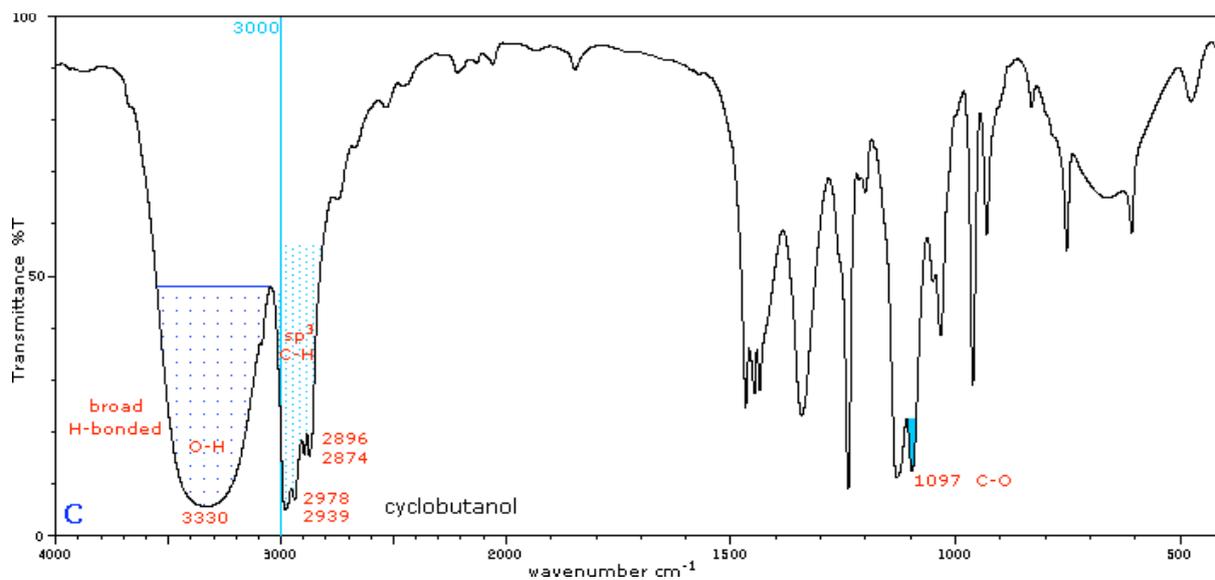


Figure IV.4 : Spectre IR du cyclobutanol.

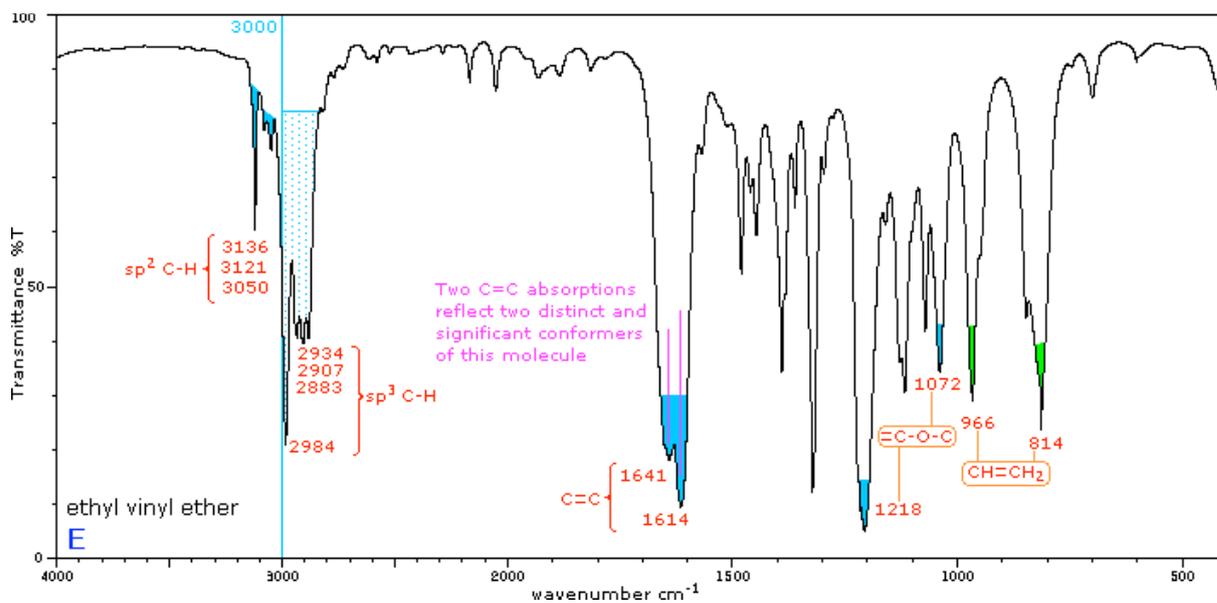


Figure IV.5 : Spectre IR de l'éthyl vinyl ether.

Tableau IV.2 : Table détaillée des nombres d'ondes

Liaison	Nombre d'onde (cm-1)	Intensité F(fort), m(moyen), f (faible)
O-H alcool libre	3580-3670	F ; large
O-H alcool lié	3200-3400	F ; large
N-H amine, imine	3100-3500	m
N-H amide	3100-3500	F
C _{di} -H	3300-3310	m ou f
C _{tri} -H	3000-3100	m
C _{tri} -H aromatique	3030-3080	m
C _{tét} -H aromatique	2800-3000	F
C _{tri} -H aldéhyde	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	2500-3200	F à m ; large
C=C	2100-2250	f
C=N	2120-2260	F ou m
CO anhydride	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	1770-1820	F
C=O ester	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730 (Abaissement de 20 à 30 cm-1 si conjugaison)	F
C=O acide	1680-1710	F
C=C	1625-1685	m
C=C aromatique	1450-1600	Variable; 3 ou 4 bandes
NO	1510-1580 1325-1365	F ; 2 bandes
CN	1600-1680	F
NH amine ou amide	1560-1640	F ou m
C _{tét} -H	1415-1470	F
C _{tét} -H (CH ₃)	1365-1385	F ; 2 bandes
CO	1050-1450	F
CC	1000-1250	F
CF	1000-1040	F
C _{tri} -H aromatique	730-770	F ; 2 bandes
C _{tri} -H monosubstitué	690-770	
C _{tri} -H aromatique(o-disubstitué)	735-770	F
C _{tri} -H aromatique(m-disubstitué)	750-810 680-725	F et m ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique(p-disubstitué)	800-860	F
C _{tri} -H aromatique(tri-substitué)	770-800	F et m ; 2 bandes
1,2,3	685-720	
1,2,4	860-900 800-860	F et m ; 2 bandes
1,3,5	810-865 675-730	F ; 2 bandes
C-Cl	700-800	F
C-Br	600-750	F
C-I	500-600	F

CHAPITRE V

SPECTROSCOPIE DE RESONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

I. Introduction

La RMN est une technique de spectroscopie appliquée aux particules ou ensemble de particules atomiques qui ont un spin nucléaire non nul. C'est un phénomène par lequel, un noyau de l'atome considéré absorbe les rayonnements électroniques d'une fréquence spécifique en présence d'un fort champ magnétique.

II. Principe

Dans cette méthode, on utilise le spin des rayons des atomes. Certains noyaux possèdent un spin nul mais d'autres ont un spin nucléaire différent de 0, ce qui implique que l'on peut leur associer un moment magnétique de spin qui se comporte comme un moment magnétique; les atomes de ^{12}C et ^{16}O sont très répondeu mais leur spin nucléaire est nul. En revanche, l'hydrogène n'a qu'un proton et son moment magnétique est le plus utilisé.

La physique quantique nous apprend qu'un moment magnétique de spin $1/2$ placé dans un champ magnétique extérieur peut avoir deux énergies possibles (deux niveaux d'énergie). La RMN consiste à faire passer le moment magnétique nucléaire du niveau de plus basse énergie à celui de plus grande énergie (faire le retournement de spin) par absorption d'un photon. Lorsque l'énergie du photon permet cette transition, il y a résonance.

La relation mathématique existant entre le champ magnétique imposé de norme B_0 et la fréquence de résonance ν (retournement de spin) est très simple (Eq.13).

$$\nu = \gamma B_0/2\pi \dots \dots \dots \text{(Eq.13)}$$

γ : caractéristique de chaque noyau étudié.

La transition du spin vers son retour à l'équilibre (relaxation) entraîne l'émission d'une onde électromagnétique qui peut être détecté par un capteur.

III. Mesure de déplacements chimiques

On repère les signaux de composé par rapport au signal d'un composé de référence qui est généralement le TMS (Tétra-Méthyle Silane, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). Ses 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. La résonance a lieu à champ fort dans la plupart des cas donc son pic d'absorption est bien séparé des autres et à l'extrémité droite de l'enregistrement. Ce pic est l'orifice de l'échelle de mesure.

$$\delta = \text{distance du pic par rapport à celui du TMS(Hz)} / \text{fréquence de l'appareil en MHz}$$

Le déplacement chimique δ est exprimé en ppm.

Pour le proton les déplacements chimiques vont de 0 à 15 et par définition δ du TMS = 0.

Quelques déplacements chimiques du proton sont données en figure V.1 ainsi que les déplacements chimiques des principaux types de protons (figure.2).

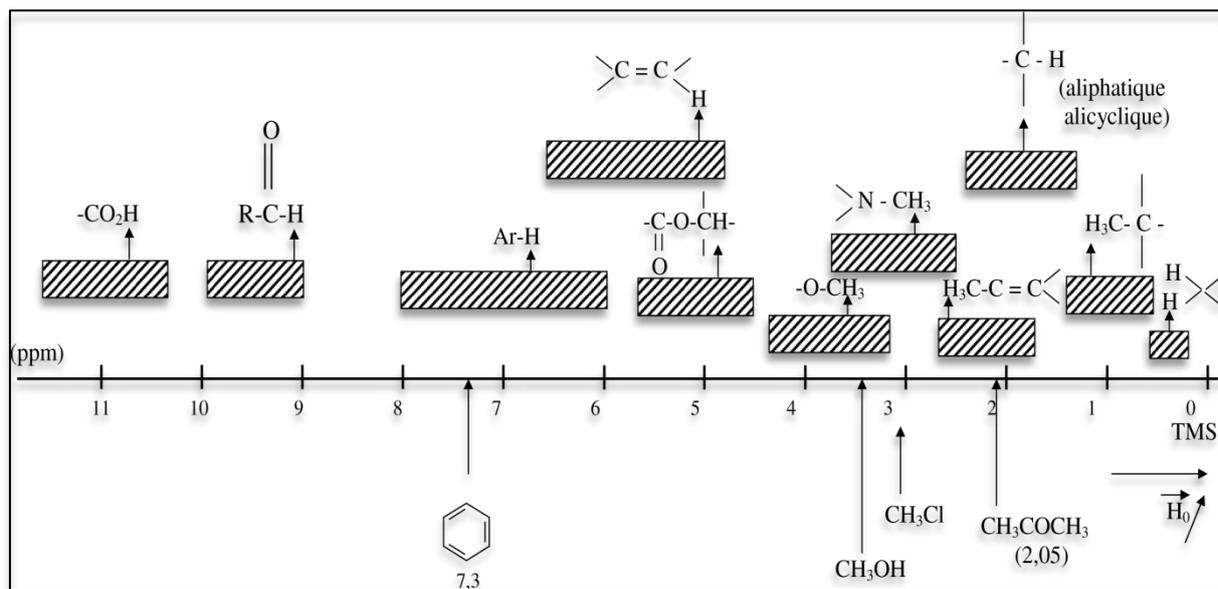


Figure V.1 : Représentation de quelques déplacements chimiques du proton.

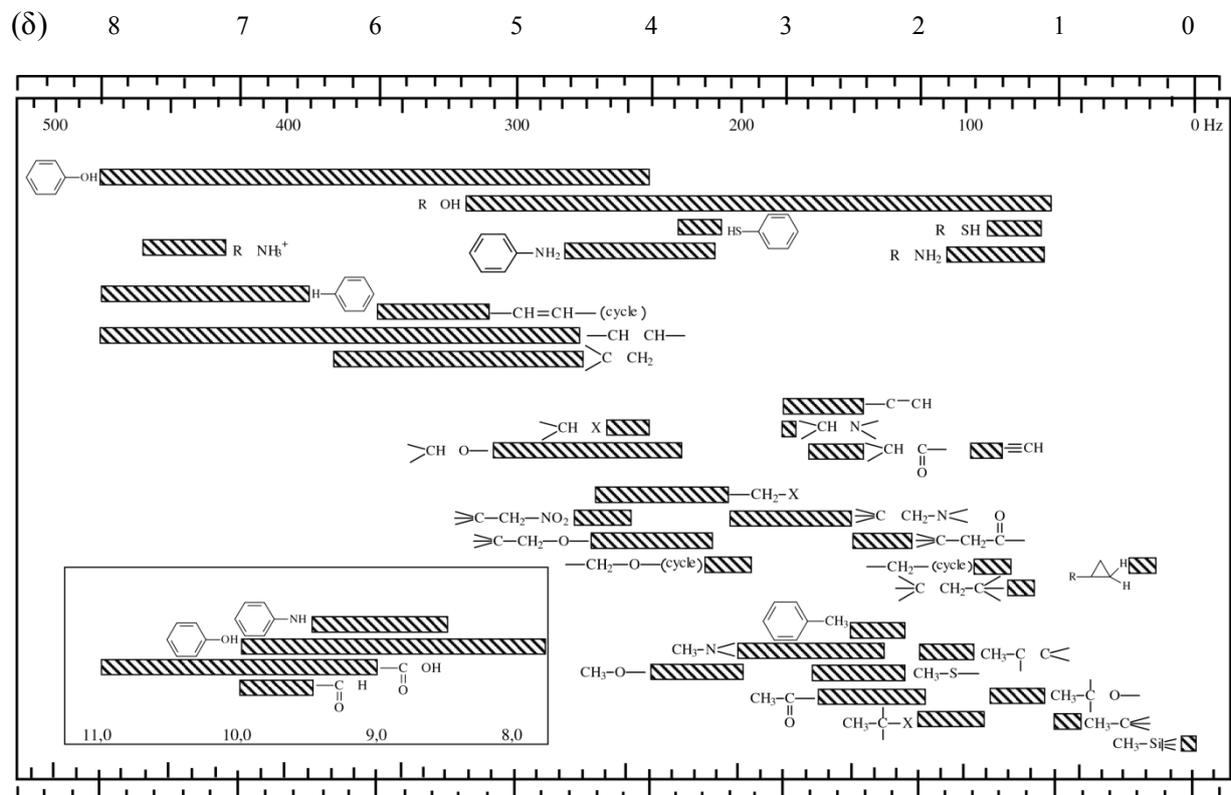


Figure V.2 : Déplacements chimiques des principaux types de protons en chimie organique.

IV. Couplage de spin et multiplets

IV.1. Intégration signaux

Dans le spectre RMN l'intensité du signal qui est mesurée par sa surface est proportionnelle au nombre de protons d'un groupe particulier. L'intégration des aires des signaux se présentent sous forme d'une série de palliés, la hauteur de chaque pallier est proportionnelle à l'aire intégrée du signal correspondant en mesurant la hauteur du pallier et en le comparant aux autres signaux. Il est possible d'estimer quantitativement les rapports du nombre de protons. C'est un paramètre très important pour l'interprétation du spectre.

IV.2. Couplage spin-spin

De nombreux spectres contiennent plus de pics que la molécule contient de proton ceci est dû aux interactions des protons avec les protons voisins cette interaction est le couplage spin-spin. Cette caractéristique importante nous informe sur le voisinage des noyaux. Ce couplage se traduit par le fractionnement de certains signaux en multiplets (plusieurs pics rapprochés séparés par une distance caractéristique (constante de couplage J)).

Il faut insister que les constantes de couplage peuvent exister entre protons non équivalents c'est à dire entre deux protons voisins. Le couplage est nul si les hydrogènes sont séparés de plus de 3 liaisons (à partir de J^4). Avec J^n : n nombre de liaisons qui séparent les H voisins.

En général, les règles suivantes peuvent être appliquées pour expliquer la structure de ces multiplets.

- Le signal d'un proton situé au voisinage de n protons équivalents aura une multiplicité de (n+1) (signal correspondant est divisé en n+1 raies).
- Les intensités relatives des pics d'un même signal sont données par le coefficient du triangle de Pascal.
-

1	singulet
1 1	doublet
1 2 1	triplet
1 3 3 1	quadruplet
1 4 6 4 1	quintuplet
1 5 10 10 5 1	sextuplet

1^{er} cas : Absence de protons voisins dans un composé de type C_2HX_5 , le signal apparaît sous forme d'une raie unique (singulet).

2^{ème} cas : Dans le spectre d'un composé de type $C_2H_2X_2A_2$, les signaux des protons H_X et H_A ne se présentent pas sous forme de raies uniques mais, sous forme de doublet.

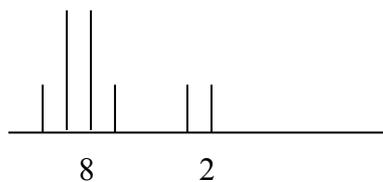
3^{ème} cas : Dans le spectre d'un composé de type $C_2H_3A_2B$, lorsque H_A est sous l'influence de $2H_B$ (identique). H_A apparaît comme un triplet dont le pic central est le double des deux autres et le H_B apparaît sous forme de doublet.

4^{ème} cas : Dans le spectre d'un composé de type $C_2H_4A_2$, H_A apparaît sous forme de quadruplet (les rapports des pics 1.3.3.1).

Applications :

✓ $C_2H_4Br_2$ $n_I = 0$

$\delta = 2$ ppm doublet C-C-H
/H

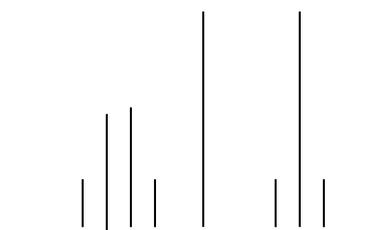


$\delta = 8$ ppm quadruplet C--C-H
/H /H

✓ $C_4H_8O_2$ $n_I = 1$

$\delta = 1.2$ ppm, 3H, triplet H-C- C-H
/H /H

$\delta = 2$ ppm, 3H, singlet H-C- C-O
/H /H



$\delta = 4.1$ ppm, 2H, quadruplet H-C-C-H
/H

Une illustration de spectre RMN 1H est donnée dans les figures V.3 et V.4.

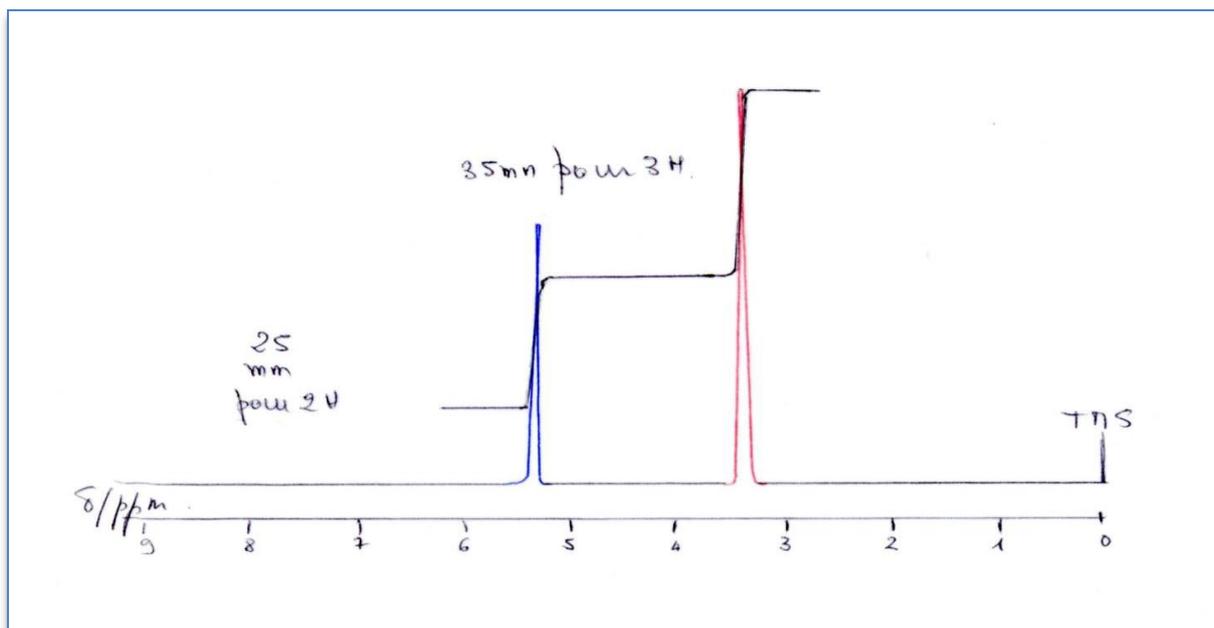


Figure V.3 : Spectre RMN du composé $\text{Cl-CH}_2\text{-O-CH}_3$.

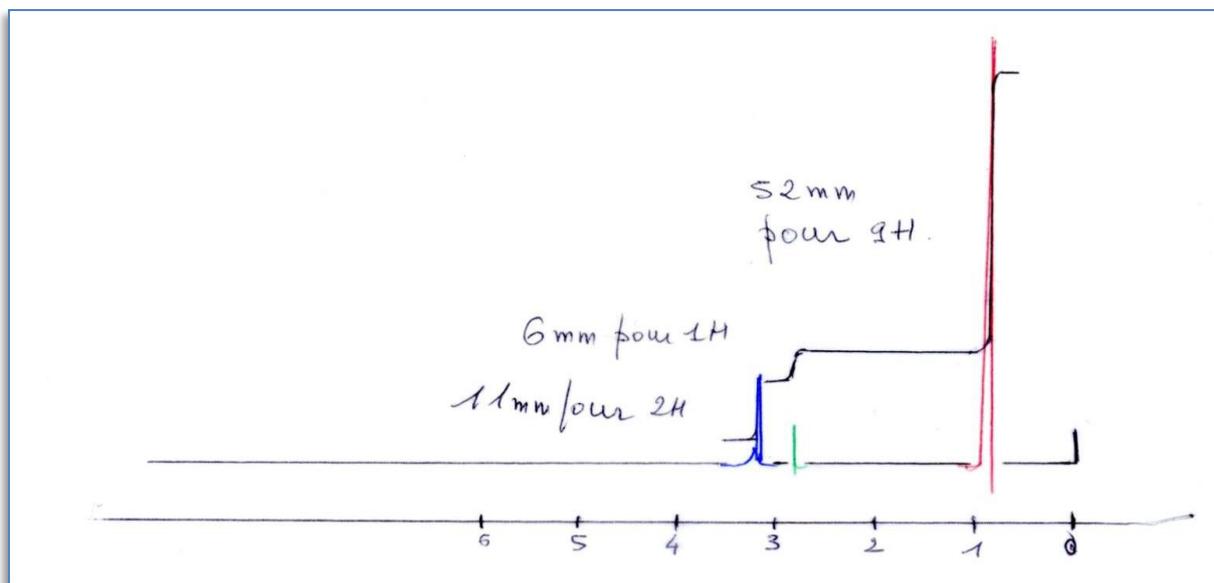


Figure V.4 : Spectre RMN du composé $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$.

Tableau V.1 : Déplacements chimiques moyens de quelques types de protons (R est un groupe aliphatique saturé ; Ar est un groupe aromatique).

Protons CH ₃	δ	Protons CH ₂	δ	Protons CH	δ
Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :	
CH ₃ -C	0,9	CH ₂ -C	1,3	CH-C	1,5
CH ₃ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,15	CH ₂ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,3	CH-C-OH(ou OR)	1,6-2
CH ₃ -C-Ar	1,25	CH ₂ -C-Ar	1,6	CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -C-OH(ou OR)	1,15-1,3	CH ₂ -C-OH(ou OR)	1,8		
En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:	
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂ -C=C	2,1-2,3	CH-C=C	2,5
CH ₃ -CO-OR	2,0	CH ₂ -C≡C	2,6	CH-C≡N	2,7
CH ₃ -CO-OH	2,1	CH ₂ -CO-OR	2,2	CH-CO-OH	2,6
CH ₃ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2-2,1	CH ₂ -CO-OH	2,35	CH-CO-R	2,5-2,7
CH ₃ -C=C-C=O		CH ₂ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,2	CH-Ar	3,0
CH ₃ -CO-R	2,0	CH ₂ -C=C-C=O		CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -Ar	2,1-2,2	CH ₂ -CO-R	2,4		
CH ₃ -CO-Ar	2,3-2,4	CH ₂ -Ar	2,4		
	2,6	CH ₂ -CO-Ar	2,7		
			2,9		
Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome	
CH ₃ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,3	CH ₂ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,5	CH-NH ₂ (ou NR ₂)	2,9
CH ₃ -NH-COR	2,8-2,9	CH ₂ -NH-COR	3,3	CH-NH-COR	3,8-4,1
CH ₃ -OR	3,3	CH ₂ -OR	3,4	CH-OR	3,7
CH ₃ -OH	3,4	CH ₂ -OH	3,6	CH-OH	3,9
CH ₃ -OCOR	3,7	CH ₂ -OCOR	4,2	CH-OCOR	4,8-5,1
CH ₃ -OAr	3,8	CH ₂ -OAr	4,0	CH-OAr	4,0
CH ₃ -NO ₂	4,3	CH ₂ -NO ₂	4,4	CH-NO ₂	4,5-4,7
Protons liés à un C insaturé:	δ	Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.			
-C≡CH	1,8-3,1	OH	NH		
-C=CH-	4,5-6,0	Alcool (ROH): 0,7-5,5	Amine aliphatique (RNH ₂ , RNH-): 0,6-5,0		
ArH	6,5-8,2	Phénol (ArOH): 4,5-7,1	Amine aromatique (ArNH ₂ , ArNH-): 2,9-4,7		
	(benzène : 7,27)	Amides (-CO-NH ₂ , CO-NH-): 6,0-8,5			
		Acide (R-CO-OH): 10,5-12,5			
RCH=O	9,5-10,0				
ArCH=O	9,7-10,5				

V. Domaine d'application

Le caractère non destructif de cette technique a conduit à divers développements de cette méthode qui est désormais employée en médecine pour étudier le corps humain (IRM : imagerie par résonance magnétique) ou en chimie organique pour réaliser des analyses structurales. La RMN est l'outil d'analyse actuellement le plus utilisé en chimie organique. Elle permet d'obtenir des informations qualitatives ou quantitatives sur l'échantillon analysé, suivant la technique employée. L'échantillon à analyser est mis en solution dans un solvant deutéré ce solvant, généralement du chloroforme deutéré est normalement invisible en RMN du proton (^1H). La RMN de ^1H est relativement rapide et permet une analyse quantitative aisée, grâce à la connaissance empirique des déplacements chimiques des protons présents dans chaque groupement fonctionnel, il est possible de déterminer la structure développée de toutes les molécules organiques par application d'un raisonnement logique simple. La RMN de ^{13}C permet de retrouver tous les carbones de la molécule, grâce là aussi à la connaissance empirique des déplacements chimiques des carbones faisant partie des différents groupements fonctionnels.

CHAPITRE VI

SPECTROMETRIE DE MASSE

I. Introduction

La spectrométrie de masse (SM) est une technique qui permet de déterminer la masse d'une molécule. Grâce à sa sensibilité (limites de détection de l'ordre d'attomole sont souvent atteints), sa sélectivité et l'analyse quantitative rapide, la SM joue un rôle important dans plusieurs domaines, comme la médecine, l'antidopage, la protéomique, la métabolomique, ect ... Les spectromètres de masse sont de plus en plus performants, ils offrent de très haute résolution et des précisions en masse de inférieur au ppm, permettant de proposer la composition élémentaire d'une molécule, d'une séquence peptidique, ou oligonucléotide... De plus la SM en tandem en particulier, est un outil très efficace qui offre la possibilité de sonder la structure d'une molécule et d'expliquer une rupture ou un arrangement d'une liaison en phase gazeuse. La SM, permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives sans oublier qu'elle peut être couplée à la chromatographie augmentant ainsi son efficacité.

II. Principe

Un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à 70 eV. L'ion ainsi obtenu, appelé ion moléculaire, permet la détermination de la masse molaire du composé. Il peut y avoir des ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire, formant ainsi des ions fragments caractéristiques puisque cette dissociation éventuelle ne se fait pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés. Ces ions fragments sont ensuite séparés en fonction de leur rapport (masse/charge) par l'application d'un champ magnétique et/ou électronique, puis collectés par un détecteur. L'ensemble des ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la structure moléculaire.

III. Spectromètre de masse

III.1. Structure/Analyse

Un spectromètre de masse est composé de:

- Un système d'introduction de l'échantillon
- Une source d'ions ou chambre d'ionisation
- Un analyseur qui sépare les ions en fonction de leur masse et de leur charge
- Un détecteur qui détecte les ions sortant de l'analyseur.

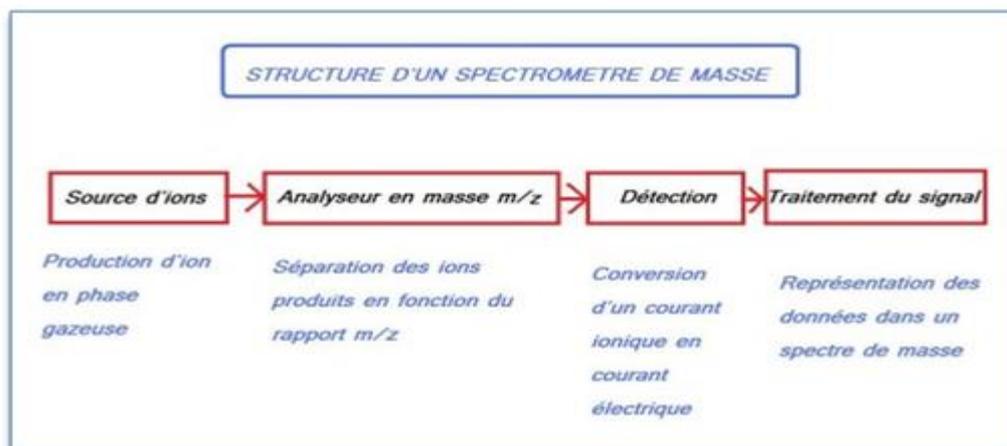


Figure VI.1 : Structure d'un spectromètre de masse

L'analyse se fait en trois étapes :

La première consiste à introduire l'échantillon dans la source d'ion. Cette introduction dépendra de l'état physique de l'échantillon (gaz, solide ou liquide). Pour les gaz et les liquides volatils, l'introduction s'effectue à l'aide d'un ballon chauffé mis en relation avec la source d'ion. Pour les solides, on utilisera une canne d'introduction possédant un filament sur lequel on déposera l'échantillon préalablement dissout dans un solvant organique. L'échantillon peut être également introduit par un système séparatif comme la chromatographie en phase gazeuse, liquide, ou électrophorèse capillaire couplée à la spectrométrie de masse.

La deuxième consiste à vaporiser et ioniser les molécules. Une source d'ionisation peut être utilisée soit en mode positif pour étudier les ions positifs, soit en mode négatif pour étudier les ions négatifs. Plusieurs type de sources existent et sont utilisées en fonction du résultat recherché et des molécules analysées.

Plusieurs techniques sont utilisées :

- * L'impact électronique (EI-MS) consiste à obtenir, sous vide, l'interaction d'une molécule et d'un électron accéléré à quelques dizaines de volts.
- * L'ionisation chimique (CI-MS) est une méthode qui utilise un gaz réactif qui est ionisé par un faisceau d'électrons et donne une série d'ions qui à leur tour réagissent avec les substances à analyser. On peut utiliser divers gaz, parmi lesquels l'ammoniac, le méthane et l'isobutane.
- * L'electrospray est une technique qui permet d'ioniser, sous pression atmosphérique, les molécules d'échantillons dissoutes dans un solvant sous l'influence d'un champ électrique.
- * La spectrométrie de masse à ions secondaires avec cible liquide (L.S.I.M.S) est une technique de désorption-ionisation par des ions rapides (Cs^+ accélérés à 30kV) en présence d'une matrice liquides.
- * Le bombardement par atomes rapides (F.A.B) est une technique dont le matériau à analyser est dissous dans une matrice liquide puis bombardé sous vide avec une énergie élevée par un faisceau d'atomes.
- * La désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) est une technique permettant de ioniser un échantillon solide préalablement dispersé dans une grande quantité de matrice en irradiant par des photons émis par un laser dont la longueur d'onde est située dans la bande d'absorption de la matrice.

Au cours de la troisième étape un ou plusieurs analyseurs sont mis en place dans lesquels les ions sont manipulés (transportés, tournés, triés, sélectionnés, fragmentés...).

Toutes les informations sont collectées par un détecteur qui compte les ions et amplifie leurs signaux ou enregistre l'image d'un courant induit par le mouvement des ions.

Enfin, un système informatique collecte toutes les données pour générer un spectre de masse. Le spectre est sous forme de traits verticaux dont le plus intense est appelé pic de base auquel on donne une valeur de 100. Toutes les autres intensités étant calculées à partir de cet indice (figure VI.2).

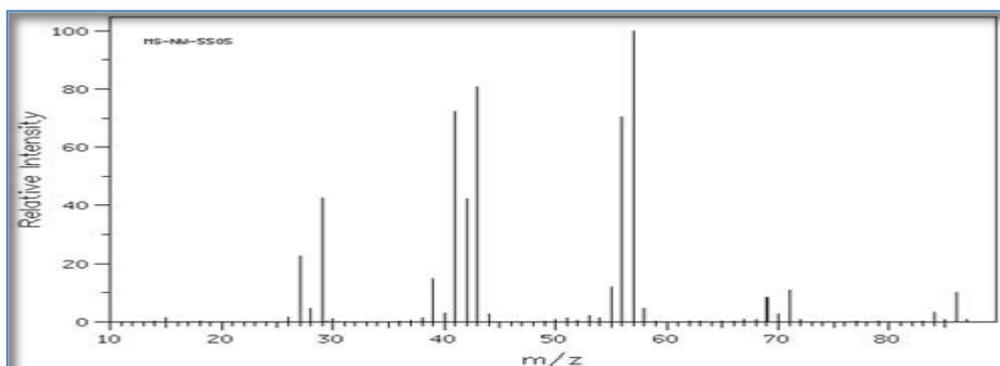


Figure VI.2 : Spectre da masse.

II.2. Performances des spectromètres de masse

II.2.1. Résolution

La capacité à séparer deux pics adjacents est mesurée soit au pied du pic soit à mi-hauteur de pic (figure VI.3). Dans tous les spectromètres de masse, la résolution est diminuée quand le rapport de masse sur charge (m/z) augmente. La diminution est plus ou moins rapide selon le type de l'appareil, par exemple, pour les spectromètres de masse à transformée Fourier, elle décroît de façon exponentielle en fonction du m/z , mais pour un spectromètre de masse à analyseur Time of Flight (TOF) elle diminue linéairement. Selon le type d'appareils, la résolution est de quelques milliers pour les spectromètres de masse à basse résolution (piège ionique, quadripôle) à quelques centaines de milliers pour les spectromètres de masse à très haute résolution (Orbitrap, FT-ICT).

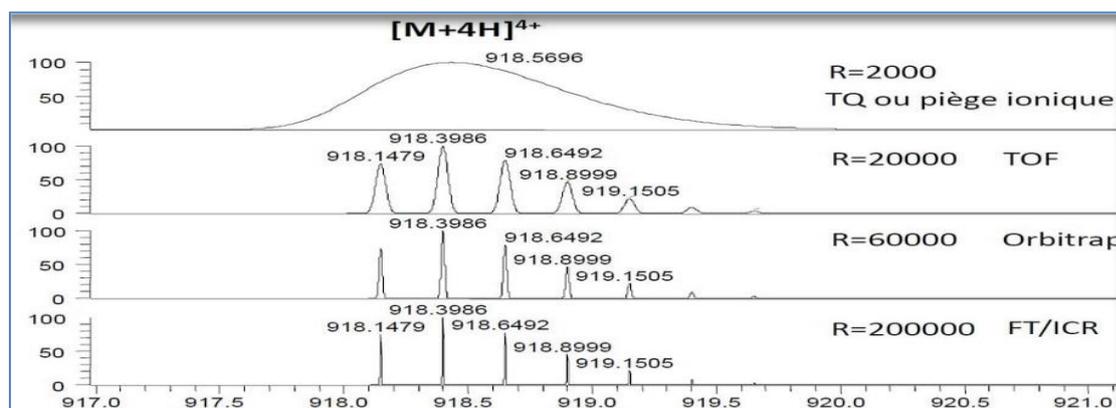


Figure VI.3 : Illustration de la résolution pour un ion 4 fois chargés. à basse résolution, les pics sont chevauchés.

II.2.2. Vitesse d'analyse (scan rate)

La vitesse d'analyse représente le nombre de spectre que le spectromètre de masse peut effectuer en une seconde, elle est exprimée en Hz. Pour une expérience en infusion directe en spectrométrie de masse, la vitesse d'analyse n'a pas beaucoup d'importance, la plupart du temps l'utilisateur ne voit pas vraiment la différence de vitesse d'analyse entre les appareils. Mais elle est très importante pour le couplage avec la chromatographie pour les échantillons très chargés comme les échantillons en biologie. Par exemple, pour une analyse protéomique, la solution peut contenir des centaines de milliers molécules, pour des appareils dont la vitesse d'analyse est de l'ordre 1Hz (une seconde par analyse) ce n'est pas suffisant. Dans ce cas il faut des appareils ayant une vitesse d'analyse de l'ordre de dizaine Hz.

II.2.3. Précision en masse

Elle est exprimée en *ppm*, elle est importante pour déterminer et identifier les molécules, de plus pour les appareils possédants une très grande précision en masse (de l'ordre de quelques *ppm*), ils peuvent proposer les formules brutes exploitables pour les molécules inconnues. La bonne résolution est un critère important pour avoir la bonne précision mais ce n'est pas tout, la précision est dépendante de nombreux facteurs comme la stabilité de l'appareil, la température, les conditions de calibration interne et externe, les équations mathématiques.

III. Les différents types d'analyseurs

Il existe différents types d'analyseurs. Ils sont tous basés sur des principes physiques différents, mais tous les analyseurs mesurent des valeurs (m/z). Ces analyseurs peuvent être soit :

BE: Déflexion par un champ magnétique (c'est l'analyseur le plus ancien).

Q: Déflexion par un champ quadrupolaire.

IT: Confinement dans un piège à ion (Ion Trap).

TOF: Mesure d'un temps de vol (Time Of Flight).

FT-ICR: Résonance Cyclotronique d'Ions à Transformée de Fourier.

Les ions formés dans la source sont dirigés (extraction et focalisation) vers l'analyseur par des champs électrostatiques qui peuvent être de quelques volts (Q, IT, FT-ICR) ou de plusieurs dizaines de kilovolts (TOF, B).

Les caractéristiques principales d'un analyseur sont :

- La résolution R.
- La gamme m/z qu'il peut analyser.
- La rapidité de balayage en (m/z).
- La sensibilité.
- La vitesse avec laquelle les ions le traversent.

Souvent avec un même analyseur on peut augmenter l'une de ces caractéristiques aux dépens des autres, mais seulement dans certaines limites.

Tableau VI.1 : Caractéristiques des analyseurs

Analyseurs	Résolution	Gamme m/z
Quadripôle (Q)	2000	8000
Magnétique (EB)	20000	20000
Magnétique (EB)	20000	20000
Temps de vol (TOF)	20000	50000
Trappe ionique	5000	6000
Cyclotron à résonance des ions (FT-ICR)	1000000	4000

IV) Avantages et inconvénients

Parmi les avantages sa versatilité, sa sensibilité et sa capacité à être couplée aux techniques séparatives. Les inconvénients par contre c'est la mesure de masse qui ne peut être effectuée que sur la molécule isolée, il est donc nécessaire de transformer un échantillon généralement liquide ou solide en gaz dilué nécessitant un vide poussé.

V) Domaine d'application

Cette méthode est très utilisée dans les hôpitaux, les musées, les aéroports, les laboratoires, en archéométrie et par la police scientifique.

Bibliographie

- [1] Analyse chimique quantitative de Vogel. Mendham. Denney. Barnes. Thomas. 6^{ème} édition Boeck, 2006.
- [2] La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Dominique Bertrand. Eric dufour Coordonnateurs. 1^{ère} édition TEC&Doc Lavoisier, 2000.
- [3] La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Dominique Bertrand. Eric Dufour Coordonnateurs. 2^{ème} édition TEC&Doc Lavoisier, 2006.
- [4] Methodes spectroscopiques pour la chimie organique. Manfred Hess, Herbert Meier, Bernd Zeeh. Edition Masson, 1997.
- [5] Identification spectrométrique de composés organiques. Silverstein. Basler. Morill 5^{ème} édition Boeck, 1998.
- [6] Identification spectrométrique de composés organiques. Silvestein. Webster. Kiemle. 2^{ème} édition Boeck, 2007.
- [7] Analyse chimique. Methodes et techniques instrumentales modernes. Cours et exercices résolus. Francis Rouessac Annick Rouessac. 5^{ème} édition Dunod, 2000.
- [8] Chimie organique. Graham Solomons Craig Fryhle. 5^{ème} édition Modulo, 2000.
- [9] Chimie Organique Cours avec 350 questions et exercices corrigés. Paul Arnaud. 18^{ème} édition Dunod, 2009.
- [10] Spectroscopie Infrarouge et Raman. Rene Poilblanc et François Crasnier. Edition EDP, 2006.
- [11] Modélisation et estimation des erreurs de mesures. Michel Neuilly. 2^{ème} édition. Lavoisier Tec@Doc 1998.
- [12] Chimie analytique. Application aux méthodes instrumentales, radiologiques et à la chimie de l'environnement. Denys Monnier, Werner Haerdi, Jacques Buffle, Yvonne Rusconi. Librairie de l'université Georg@Cie S.A. Geneve, 1979.

Quelques sites sur internet :

w.w.w.faidherbe.org/site/cours/dupuis/ actiopt.htm.

w.w.w.educnet.education.fr/rnchimie/phys/spectro/cours/spectro.htm.

w.w.w. spectronic

w.w.w. secoman.fr

w.w.w.jascoinc.com

w.w.w.varianinc.com

w.w.w.gbcsoci.com

w.w.w.oceanoptics.com

http://crpp001.uqtr.ca/COR/Notes_cours/chap6/chap6.htm

Polycopié de cours

INITIATION AUX METHODES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

**Après harmonisation des programmes LMD : TECHNIQUES D'ANALYSE
PHYSICO-CHIMIQUE II**

ANNEE UNIVERSITAIRE 2019/2020