

Chimie analytique et société

René FAURE

Laboratoire des Sciences Analytiques

LSA UMR 5180

Bâtiment Jules Raulin

E-mail : faure@univ-lyon1.fr

I - Objectifs de la chimie analytique

La chimie analytique a pour objectifs :

- la caractérisation des espèces chimiques,**
- la quantification des espèces chimiques,**
- le développement des méthodes d'analyse,**
- la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les techniques d'analyse.**

**Aucun domaine socio-économique
ou scientifique,
ne peut s'affranchir de l'analyse chimique.**

**La chimie analytique met au point des
méthodes d'analyse adaptées à des demandes
constamment en évolution.**

La chimie analytique développe des méthodes pour résoudre un problème posé :
par une autre discipline,
par le monde socio-économique,
finalement par la société.

**Obtenir ces informations avec
précision (reproductibilité)
et exactitude (vérité)
nécessite une recherche de stratégies analytiques.**

**La société moderne devient procédurière :
demande de garantie de qualité.**

**Cette demande concerne les produits chimiques et industriels,
mais également, l'environnement, la santé, la sécurité, la justice.**

II-Classification des méthodes analytiques

II-1-Les méthodes classiques :

analyse qualitative :

utilisation de réactifs conduisant à des produits reconnaissables à leur couleur.

Ex. : Hg^{2+} + diphénylcarbazone

=> coloration violette

Fe^{3+} + SCN^-

=> coloration rouge

analyse quantitative :

la quantité d'analyte est obtenue

- par pesée d'une espèce précipitée,
- par titrage volumétrique.

II-2-Les méthodes instrumentales

Depuis le début du XX^{ème} siècle,
on exploite les propriétés physiques des analytes.

Conductivité : les ions en solution modifient la résistance de cette solution.

Potentiel d'électrode : une électrode en platine, immergée dans une solution a un potentiel électrique qui dépend de l'équilibre entre espèces.

Absorption de la lumière : un composé absorbe la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques de sa nature.

Émission de la lumière : un atome excité émet de la lumière à des longueurs d'onde caractéristiques de sa nature.

Rapport masse / charge d'un ion : la mesure de ce rapport est caractéristique d'une espèce.

III-Objet de l'analyse.

L'analyse donne essentiellement des informations relatives,

- soit aux espèces atomiques,
- soit aux molécules.

L'analyse élémentaire des espèces atomiques donne la teneur des éléments chimiques dans un échantillon, quelle que soit la forme chimique sous laquelle se trouve l'élément.

Ex. : acier inoxydable, Cr 18%, Ni 10%

L'analyse moléculaire permet d'accéder aux entités moléculaires.

Ex. : dosage du fipronil (Régent) dans les abeilles mortes de la Haute Garonne :

Fipronil : 2 à 8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d'abeilles

L'analyse moléculaire peut parfois ne détecter qu'un groupe fonctionnel.

Ex. : fonction carboxylique COOH .

III-1-Exemple d'analyse élémentaire : **dosage de Pb²⁺.**

Avant l'usage des techniques expérimentales, on a pratiqué des méthodes chimiques telles que la gravimétrie.

**Ex. : Précipitation de Pb²⁺ par SO₄²⁻
PbSO₄ est très insoluble.**

Depuis 1945, on peut utiliser la volumétrie, grâce à la synthèse de nouvelles molécules qui captent les ions Pb²⁺ sous la forme d'un ensemble complexe soluble.

Ces méthodes classiques ne permettent le dosage de Pb²⁺ que si la concentration est relativement importante : quelques centaines de mg/L.

Or la demande d'analyse évolue vers de faibles concentrations.

Par exemple pour la potabilité de l'eau, la tolérance en plomb est de plus en plus faible :
50 µg/L jusqu'en décembre 2003,
25 µg/L jusqu'en décembre 2013,
10 µg/L à partir de janvier 2014.

Les techniques d'analyse doivent évoluer.

Spectrométrie d'émission atomique :
mesure de la lumière émise par les atomes de plomb à l'état gazeux à très haute température.

Mais, il a fallu atteindre des teneurs encore plus basses.

Spectrométrie de masse : mesure du nombre d'ions Pb^+ lorsque l'échantillon est introduit dans un milieu gazeux à très haute température.

Ces ions ont des masses caractéristiques des atomes de plomb.

III-2-Exemple d'analyse moléculaire : analyse d'un mélange de molécules.

Beaucoup de domaines sont confrontés à l'analyse d'échantillons contenant des molécules d'une même famille.

Ex. :

Pharmacie : antibiotiques, stéroïdes;

Biochimie : acides aminés, protéines;

Alimentaire : additifs antioxydants, pesticides;

Environnement : pesticides.

L'analyse de ces mélanges est souvent réalisée à l'aide d'une technique chromatographique.

Le mélange à analyser peut être transformé sous forme gazeuse : chromatographie gazeuse.

Le mélange à analyser peut être une solution : chromatographie liquide.

Dans les deux cas, le mélange à analyser est envoyé dans une colonne qui contient souvent un remplissage spécifique des produits à analyser.

Selon leur affinité pour le remplissage, les molécules parcourent la colonne plus ou moins rapidement.

Toutes les molécules d'un même composé se retrouvent en même temps à la sortie de la colonne.

Ainsi les différents types de molécules sont séparés et arrivent en bout de colonne à des temps différents.

Ces méthodes chromatographiques sont des méthodes de séparation.

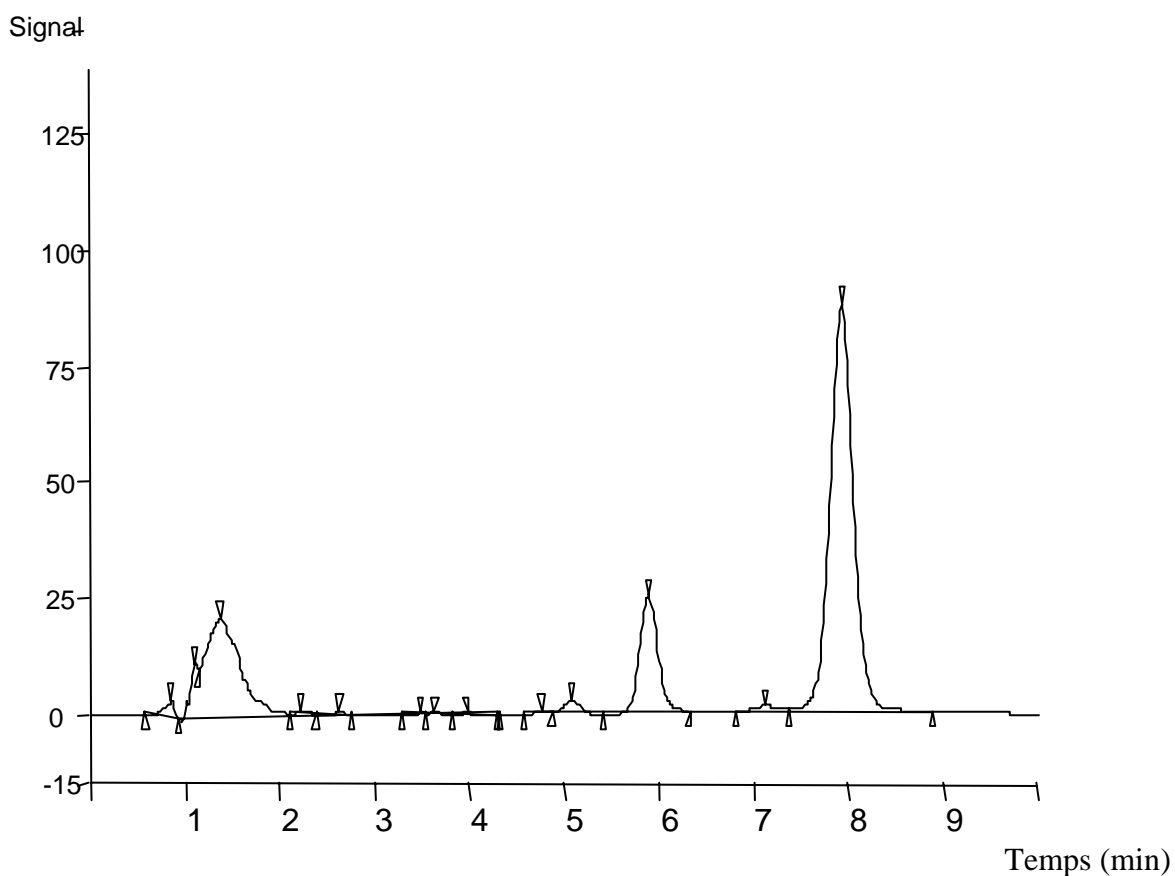
**Introduction de
l'échantillon
(mélange de
composés)**

```
graph TD; A[Introduction de l'échantillon (mélange de composés)] --> B[Colonne de séparation]; B --> C[Détection : sortie des composés à des temps différents];
```

Colonne de séparation

**Détection :
sortie des
composés
à des temps
différents**

Il suffit alors d'avoir au bout de la colonne une technique d'analyse instrumentale qui donne un signal quand un type de molécules sort de la colonne.



IV-Chimie analytique et protection de l'environnement

La protection de l'environnement implique d'analyser,

-la persistance d'un nouveau produit dans l'environnement,

-mais également son évolution lorsqu'il est soumis :

**au rayonnement solaire,
à l'action des bactéries.**

**Ex. : les pesticides,
les médicaments.**

V - Chimie analytique et réglementation

La réponse à la demande sociale se traduit par une réglementation.

Cela implique un développement de la chimie analytique.

En France, comme dans d'autres pays, des méthodes normalisées existent pour l'analyse de certains composés (ex. : analyse des phénols dans l'eau potable).

Pour d'autres composés, seules les concentrations maximales admissibles sont indiquées.

Ex. : le contrôle des pesticides dans l'eau implique le dosage de plusieurs centaines de molécules qu'il faudrait doser individuellement.

Une bonne décision économique consiste à regrouper le plus grand nombre de pesticides en une seule analyse.

Selon les Directives Européennes concernant les eaux potables, la concentration maximale de chaque pesticide,

- ne doit pas dépasser $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$**
- et la teneur totale en produits pesticides doit être inférieure à $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.**

La réglementation laisse souvent une grande initiative aux laboratoires.

Par exemple, les laboratoires peuvent répondre aux recommandations telles que la diminution de l'utilisation de solvants chlorés en raison de leur impact environnemental.

Les laboratoires ont ainsi changé leurs méthodes d'extraction des composés à analyser, en utilisant des phases solides pour extraire des traces de polluants dans les eaux.

Cela conduit à un développement continu des travaux de chimie analytique.

Le chimiste analyste interagit-il avec la réglementation?

Normalement, non.

Certaines normes sont fondées sur une toxicité démontrée.

Ceci explique que certaines normes sont à des niveaux de concentration très bas.

Ex. : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), cancérigènes

0,2 $\mu\text{g/L}$ dans l'eau,

Benzo[a]pyrène 20 ng/L dans l'eau potable.

Inversement, que penser de la future norme limitant la teneur du plomb dans les eaux potables à 10 $\mu\text{g/L}$, si les tuyauteries internes des immeubles ne sont pas changées ?

Il est difficile de comprendre qu'analyser et identifier des molécules inconnues à des concentrations faibles n'est ni simple, ni immédiat.

En 1987, le Canada a été confronté à un problème de mortalité humaine liée à la consommation de moules.

En 3 semaines seulement, la chimie analytique a permis d'identifier une nouvelle toxine jusque là inconnue, l'acide domoïque produit par des micro-algues.

VI- Évolution de la demande

La demande de caractérisation d'une espèce chimique et de son devenir devrait s'amplifier à l'avenir.

En biologie, il faut être en mesure de suivre les transformations d'une espèce chimique.

Il faut inventer des méthodes de caractérisation et des méthodes de pré-concentration spécifiques.

On retrouve les mêmes problèmes dans l'environnement et dans l'agroalimentaire.

VII-Champs d'action de la chimie analytique

La chimie analytique doit travailler :
à l'échelle de l'infiniment grand,
à celle de l'infiniment petit.

A l'échelle de la planète : mise en place d'un système analytique d'acquisition simultanée d'un grand nombre d'informations.

Ex. : pollution du Danube, 2000.

Rupture accidentelle du bassin de décantation adjacent à une mine d'or (Roumanie).

=> Pollution par les cyanures (CN^-), l'arsenic (As) et les métaux lourds.

Enjeu à court terme :

=> suivre la progression du front de contamination,
=> méthodes analytiques utilisables sur le terrain (capteurs),
=> suspension de la pêche et des prélèvements d'eau.

Enjeu à long terme

Une fois le pic de pollution passé, il faut analyser les principaux compartiments du système fluvial :

- la part dissoute susceptible d'être transportée,
- la part adsorbée sur les sédiments,
- la part fixée par la biomasse (algues, poissons).

La chimie analytique doit parfois répondre à une demande encore plus précise, la spéciation des polluants, c'est à dire la répartition d'un élément ou d'une substance sous différentes formes.

Ex. : le chrome(VI) CrO_4^{2-} est plus toxique que le chrome(III) Cr^{3+} .

Le problème de la spéciation est d'effectuer des mesures au cœur des systèmes sans perturber les équilibres chimiques.

L'infiniment petit

La chimie analytique doit analyser des objets infiniment petits tels que des cellules vivantes.

Il faut mesurer en temps réel des concentrations avec une grande précision spatiale.

On peut utiliser des ultra-micro-électrodes de quelques micromètres (μm) de diamètre.

**La communication entre cellules met en jeu des messagers chimiques :
une quantité extrêmement faible,
quelques milliers à quelques millions de
molécules, est relâchée par la cellule émettrice
pendant un temps très bref.**

Mais, cette faible quantité de matière est libérée dans un volume très petit : $1\mu\text{m}^3$.

Cela induit localement une concentration instantanée relativement forte.

Ex. : 6 mille molécules libérées dans $1\mu\text{m}^3$

$$6 \cdot 10^3 / N = 6 \cdot 10^3 / 6 \cdot 10^{23} = 10^{-20} \text{ mol}$$

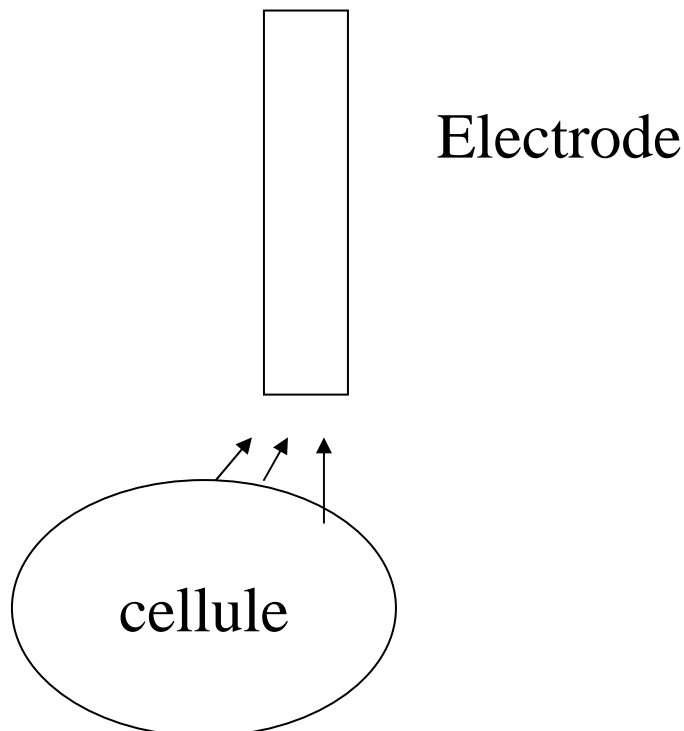
$$1\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m} \Rightarrow 1\mu\text{m}^3 = 10^{-18} \text{ m}^3 = 10^{-15} \text{ L}$$

La concentration atteinte est donc de :

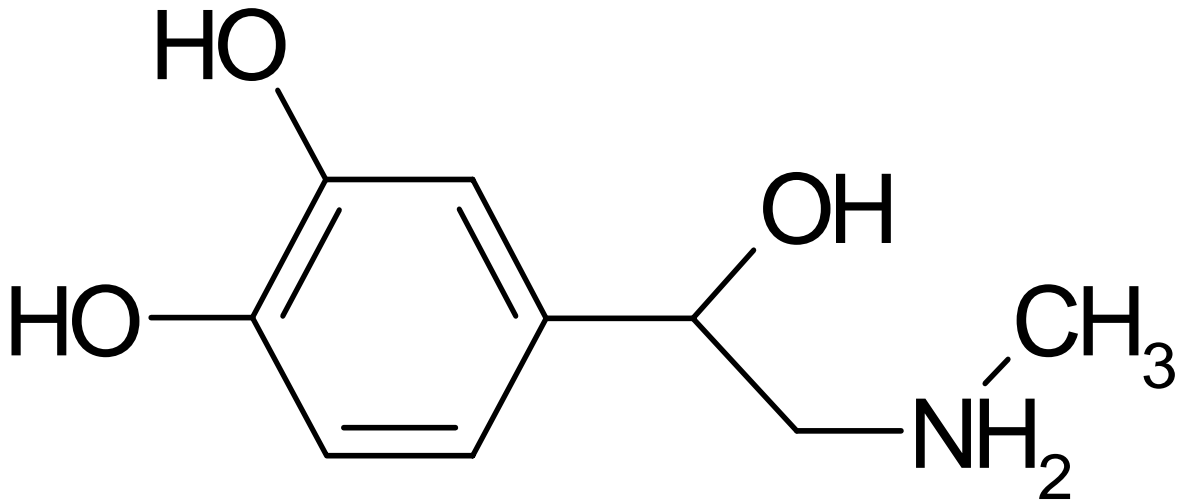
$$10^{-20} \text{ mol} / 10^{-15} \text{ L} = 10^{-5} \text{ mol/L} = 10 \mu\text{mol/L}$$

Une telle concentration est détectable avec une ultra-micro-électrode placée près de la cellule.

Ex. :



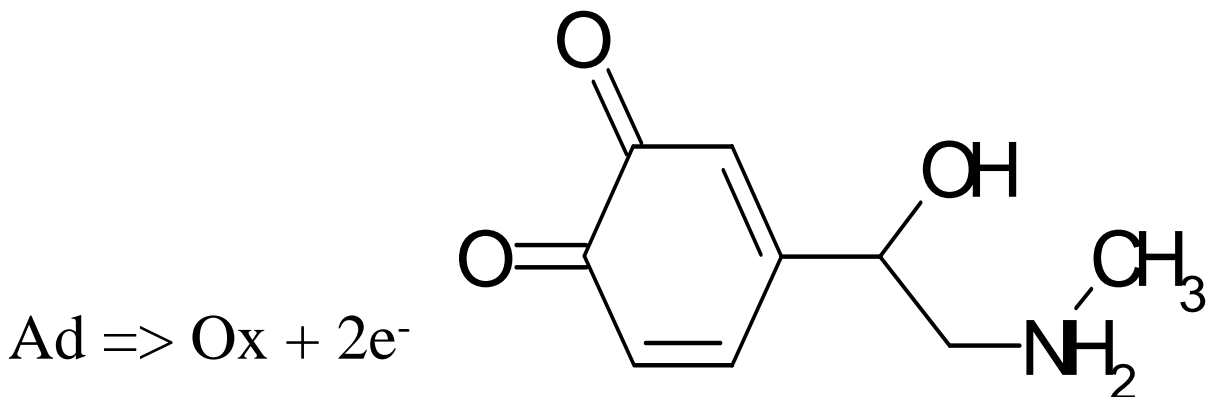
Ex. : libération de molécules d'adrénaline (Ad)



Une libération d'Ad par une cellule se traduit par le passage d'un courant électrique (pA) dans l'ultra-micro-électrode.

En effet, l'adrénaline (Ad) est la forme réduite d'un couple oxydoréducteur.

La forme oxydée (Ox) a les deux fonctions phénoliques qui passent sous forme de quinone par apport d'énergie électrique.



VIII– La chimie analytique explorateur du temps

Le premier objectif est de mieux connaître les oeuvres du passé.

Le deuxième objectif est de conserver les matériaux sans conséquence irréversible.

Chimie analytique et archéologie préhistorique

L'analyse de matériaux organiques archéologiques, témoigne de diverses activités techniques ou culinaires.

Ces analyses donnent les structures moléculaires des produits organiques utilisés par les populations préhistoriques.

Ces matériaux organiques sont :

- des résines ayant servi à emmancher des silex sur des hampes en bois,**
- des teintures végétales,**
- des préparations médicinales (graisses, huiles, cires),**
- des résidus de préparations alimentaires (lipides, protéines, sucres).**

L'analyse chimique de tels échantillons est un véritable défi car :

- il s'agit de matériaux en faible quantité,**
- transformés par l'homme,**
- naturellement dégradés au cours du temps.**

Ex. : adhésifs préhistoriques

Bien souvent, ils ont été fabriqués à partir d'écorce de bouleau.

Mise au point de méthodes non destructives

Les objets précieux du passé ne peuvent être échantillonnés.

**Il n'est pas possible de prélever une partie :
d'un papyrus célèbre,
d'une émeraude ou d'un rubis,
d'un tableau de Rembrandt ou de Léonard de Vinci.**

Il faut utiliser des appareils pratiquant une analyse non destructive (cf : Laboratoire de Recherche des Musées de France, au Louvre).

Lorsque l'échantillonnage est possible, la matière disponible est réduite.

Il faut utiliser une méthode d'analyse adaptée aux micro-échantillons.

Ex. : les fards de l'Égypte ancienne

Les égyptiens ont employé des fards très souvent à base de plomb.

La galène (PbS), pour les tons foncés, la cérusite (PbCO₃), la phosgénite (Pb₂Cl₂CO₃) et la laurionite (PbOHCl) qui sont des matières blanches.

D'autres minéraux apportent de la couleur : la pyrolusite (MnO₂), la chrysocolle (CuSiO₃, 2H₂O) et la malachite (Cu₂CO₃(OH)₂).

Aujourd'hui, on peut travailler sur de minuscules échantillons (1mm³).

La diffraction X permet l'identification minéralogique.

La cérusite ou la galène sont des produits naturels facilement accessibles.

Par contre, la laurionite et la phosgénite sont très rares dans la nature.

La présence de ces produits ne peut s'expliquer par des mécanismes d'altération.

Il faut considérer que les égyptiens ont synthétisé ces produits.

Cette présomption est renforcée par les recettes décrites par Pline l'Ancien au Ier siècle après JC en partant de monoxyde de plomb PbO , mélangé dans l'eau avec du sel gemme ($NaCl$) et parfois du natron (carbonate de sodium).

La présence dans les fards de ces produits dès le début du deuxième millénaire avant JC, conduit à considérer que leurs synthèses ont dû être mises en œuvre par les égyptiens.

Ex. : analyse des liants en peintures murales

L'analyse des liants est une information sur la technique de peinture.

Liants protéiques :collagène, caséine, jaune d'œuf.

Liants à base d'huiles et de cires.

L'analyse est délicate :

-la taille des échantillons limite le choix technique,

-l'interprétation des résultats fait appel à des bibliothèques (spectres de références de produits anciens qui parfois n'existent plus),

-les produits ont vieilli au cours du temps et se sont dégradés.

Ex. : analyse des éléments traces et origine des gemmes historiques

Les pierres précieuses ont toujours été recherchées par l'homme pour leur valeur esthétique et symbolique.

Les gemmes anciennes sont des témoins des routes d'échanges.

L'analyse chimique permet d'identifier les gemmes et parfois, d'en retracer l'origine.

Ex. : expertise d'une statuette de Babylone

L'analyse a été réalisée par bombardement d'ions H^+ qui provoque l'émission de photons X caractéristiques des éléments présents.

Ces techniques non destructives permettent d'analyser directement des pierres montées.

L'objectif est double :

- identifier des incrustations rouges :
verre, pierres naturelles, pierres teintées?**
- rechercher les éléments traces dans ces
incrustations pour établir la provenance du
matériau.**

Les incrustations sont des rubis naturels.

La réponse est claire.

**Les deux composants des rubis sont présents :
alumine (Al_2O_3), 99%**

Cr, 1% responsable de la couleur rouge du rubis.

De plus, des éléments traces ont aussi été détectés : Ti, V, Fe, Cu, Ga qui se retrouvent dans les pierres naturelles...

Une étude de rubis contemporains de provenances connues a permis de trouver l'origine géographique des rubis de la statuette.

En fonction de leur provenance (Afghanistan, Birmanie, Cambodge...) les pierres ont des teneurs en éléments traces spécifiques.

Les rubis de la statuette viennent de Birmanie, témoignant d'échanges entre l'Asie du sud-est et la Mésopotamie.

IX- l'analyse isotopique

Un domaine où l'instrumentation a fait un pas gigantesque est la spectrométrie de masse qui permet de travailler sur la répartition isotopique d'un élément.

Ex. : pollution par le plomb à l'échelle planétaire

Dans les années 50, Clair Patterson (California Institute of Technology) a voulu utiliser un spectromètre de masse pour analyser les isotopes du plomb, afin de chiffrer l'âge de la terre.

Le plomb a effectivement une abondance isotopique naturelle qui dépend de l'origine des roches.

En moyenne l'abondance isotopique est :

^{204}Pb 1,5 %

^{206}Pb 23,6 %

^{207}Pb 22,6 %

^{208}Pb 52,3 %

d'où une masse molaire moyenne de 207,2 g/mol

Dans les roches à analyser, le plomb est souvent en très faible teneur : quelques grammes par tonne.

Il fallait donc réaliser des opérations chimiques pour le concentrer en vue de son analyse.

Clair Patterson découvrit que les réactifs utilisés contenaient plus de plomb que ce qu'il cherchait à analyser!

Considérant un échantillon purifié dans un flacon, il suffisait d'ouvrir le flacon pour le polluer par des traces de plomb!

Cela a conduit à construire les premières salles blanches.

Quelle est l'origine de la pollution par le plomb?

Clair Patterson fit rapidement la relation avec le tetraéthylplomb $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ additif des essences transporté par l'atmosphère.

Il se spécialisa dans l'analyse d'ultra-traces de plomb et démontra que cette pollution est à l'échelle planétaire.

Il fut le premier à doser les traces de plomb dans des carottes de glace prélevées aux pôles.

L'analyse de la glace démontre la circulation planétaire du plomb.

La glace des pôles est une banque d'informations sur l'évolution de la pollution.

Chaque niveau de glace correspond à une époque.

Patterson a établi une corrélation entre

l'augmentation de la dose de plomb dans la glace et l'augmentation de la circulation automobile.

C'est cette étude qui est à l'origine de l'interdiction du plomb dans l'essence.

On constate dans la glace une augmentation de la teneur en plomb au temps des romains à cause de l'extraction de l'argent à partir de minerais contenant du plomb (minerais de plomb argentifères).

On retrouve cet effet mémoire dans les sédiments des lacs alpins où sont nettement marquées : d'une part l'époque romaine (métallurgie), d'autre part l'époque moderne (utilisation du plomb dans les carburants).

X-Les méthodes de la chimie analytique

Les **méthodes classiques** sont des séparations telles que :

précipitation, extraction ou distillation.

Ces séparations sont souvent couplées aux méthodes instrumentales.

Exemples de méthodes instrumentales

**1-Émission de rayonnements électromagnétiques.
Spectrométrie d'émission atomique.**

Un atome libère des photons caractéristiques suite à une excitation de son nuage électronique :

excitation forte => émission de rayons X

excitation plus faible => émission de photons UV-Visible

**2-Absorption de rayonnements électromagnétiques
Spectrométries UV, visible et IR.**

Les atomes et les molécules absorbent la lumière à des énergies caractéristiques.

3 - Diffraction des rayons X.

Analyse des cristaux.

4 – RMN.

Mesure de l'absorption d'ondes électromagnétiques dans le domaine des micro-ondes (100-1000 MHz).

Ce sont les noyaux des atomes qui sont impliqués.

5 – Spectrométrie de masse par plasma.

Formation d'ions atomiques qui sont analysés en fonction de leur rapport m/z (spectromètre de masse).

6 – Spectrométrie de masse moléculaire.

Formation d'ions moléculaires qui sont analysés en fonction de leur rapport m/z (spectromètre de masse).

7-Électrochimie analytique.

Potentiométrie (mesure de la tension de cellules électrochimiques).

Coulométrie (électrolyse).

8-Méthodes chromatographiques

(méthodes de séparation).

Échantillon traversant une colonne de séparation.

Tous les constituants de l'échantillon n'ont pas la même affinité pour la colonne.

Les espèces fortement retenues se déplacent très lentement dans la colonne.

Inversement, les espèces peu retenues se déplacent très vite.

Les constituants sont ainsi séparés; il ne reste qu'à les détecter à la sortie de la colonne.

On distingue essentiellement :

**la chromatographie en phase liquide,
la chromatographie en phase gazeuse.**

**Les UE de chimie analytique en
Licence Sciences et Technologies
mention chimie
parcours chimie**

**S4 - UE Méthodes spectrales d'analyse
moléculaire**

**S4 - UE Multi-équilibres, capteurs
électrochimiques**

**S5 - UE Méthodes de séparation et
spectrométrie atomique**

S5 - UE Statistiques pour la chimie

S6 - UE Radiochimie

**Poursuite en Sciences Analytiques
Master Professionnel
Master Recherche**