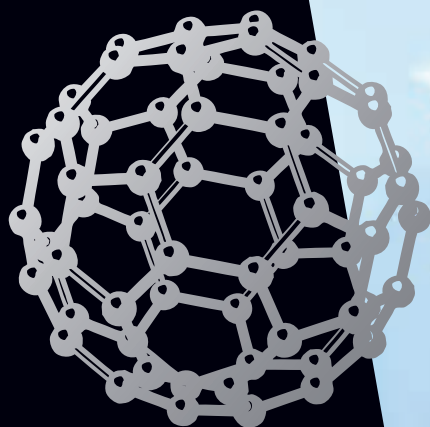


Skoog | West | Holler | Crouch

Chimie analytique

Traduction de C. Buess-Herman, J. Dauchot
et T. Doneux

3^e édition



 de boeck

 NOTO
VERSION NUMÉRIQUE 

Chimie analytique

Chez le même éditeur

ATKINS & DE PAULA, Chimie physique, 4^e éd.

ATKINS & JONES, Principes de chimie, 3^e éd.

BURROWS, Chimie³. Introduction à la chimie inorganique, à la chimie organique et à la chimie-physique

CLAYDEN, GREEVES, WARREN, WOTHERS, Chimie organique, 2^e éd.

HOUSECROFT, SHARPE, Chimie inorganique

MCQUARRIE & ROCK, Chimie générale, 3^e éd.

MURRAY, BENDER, BOTHAM, KENNELLY, RODWELL, WEIL, Biochimie de Harper, 5^e éd.

SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMLE, Identifiant spectrométrique de composés organiques, 2^e éd.

VOET & VOET, Biochimie, 2^e éd.

VOLLHARDT & SCHORE, Traité de chimie organique, 6^e éd.

Skoog | West | Holler | Crouch

Chimie analytique

Traduction et révision scientifique de C. Buess-Herman,
J. Dauchot et T. Doneux

3^e édition

Ouvrage original

Skoog, West, Holler, Crouch *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Nine edition. Published in the English language by **Brooks Cole**, a Cengage Learning Company. Copyright © 2014. All rights reserved.

Pour toute information sur notre fonds et les nouveautés dans votre domaine de spécialisation, consultez notre site web: <http://www.deboecksuperieur.com>

© DB SUP s.a., 2015
Fond Jean Pâques, 4, 1348 Louvain-la-Neuve
Pour la traduction et l'adaptation française

3^e édition

Tous droits réservés pour tous pays.

Il est interdit, sauf accord préalable et écrit de l'éditeur, de reproduire (notamment par photocopie) partiellement ou totalement le présent ouvrage, de le stocker dans une banque de données ou de le communiquer au public, sous quelque forme et de quelque manière que ce soit.

Imprimé en *Italie*

Dépôt légal:
Bibliothèque nationale, Paris : juin 2015
Bibliothèque royale de Belgique, Bruxelles : 2015/0074/088

ISBN 978-2-8041-9071-2

Sommaire

Chapitre 1 Qu'est-ce que la chimie analytique ? 1

Partie I Les outils de la chimie analytique 14

Chapitre 2 Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires de chimie analytique 15

Chapitre 3 Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique 48

Chapitre 4 Calculs utilisés en chimie analytique 62

Chapitre 5 Les erreurs dans les analyses chimiques 82

Chapitre 6 Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique 93

Chapitre 7 Traitement et évaluation des données statistiques 123

Chapitre 8 L'échantillonnage et l'étalonnage 153

Partie II Les équilibres chimiques 196

Chapitre 9 Les solutions aqueuses et les équilibres chimiques 197

Chapitre 10 Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques 235

Chapitre 11 Résolution de problèmes d'équilibre pour des systèmes complexes 249

Partie III Les méthodes classiques d'analyse 279

Chapitre 12 Les méthodes gravimétriques d'analyse 280

Chapitre 13 Les titrages en chimie analytique 302

Chapitre 14 Principes des titrages acido-basiques 322

Chapitre 15 Systèmes acido-basiques complexes 348

Chapitre 16 Applications des titrages acido-basiques 381

Chapitre 17 Réactions et titrages par complexation et par précipitation 400

Partie IV Les méthodes électrochimiques 441

Chapitre 18 Introduction à l'électrochimie 442

Chapitre 19 Applications des potentiels standard d'oxydoréduction 473

Chapitre 20 Applications des titrages d'oxydoréduction 509

Chapitre 21 Les méthodes potentiométriques 535

Chapitre 22 Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques 578

Chapitre 23 Les méthodes voltampérométriques 610

Partie V Les méthodes spectrochimiques 649

- Chapitre 24** Introduction aux méthodes spectrochimiques 650
- Chapitre 25** Les appareils de spectrométrie optique 683
- Chapitre 26** La spectroscopie d'absorption moléculaire 722
- Chapitre 27** La spectroscopie de fluorescence moléculaire 760
- Chapitre 28** La spectroscopie atomique 773
- Chapitre 29** La spectrométrie de masse 802

Partie VI Cinétique et séparations 818

- Chapitre 30** Les méthodes cinétiques d'analyse 819
- Chapitre 31** Introduction aux séparations analytiques 847
- Chapitre 32** La chromatographie en phase gazeuse 887
- Chapitre 33** La chromatographie liquide à haute performance 912
- Chapitre 34** Quelques méthodes de séparation 935

Partie VII Aspects pratiques de l'analyse chimique 959

- Chapitre 35** Analyse des échantillons réels 960
- Chapitre 36** Préparation des échantillons pour l'analyse 970
- Chapitre 37** Décomposition et dissolution des échantillons 976
- Chapitre 38** Quelques méthodes d'analyse 986

Glossaire G-1

Appendice 1 La littérature de chimie analytique A-1

Appendice 2 Produits de solubilité à 25°C A-6

Appendice 3 Constantes d'acidité à 25°C A-8

Appendice 4 Constantes de formation à 25°C A-10

Appendice 5 Potentiels rédox standard et potentiels conditionnels A-12

Appendice 6 Utilisation des exponentielles et des logarithmes A-15

Appendice 7 Calculs volumétriques utilisant la normalité et la masse équivalente A-19

Appendice 8 Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants A-27

Appendice 9 Établissement des équations de propagation d'erreurs A-29

Réponses aux questions et aux problèmes choisis A-34

Index I-1

Table des matières

Chapitre 1 Qu'est-ce que la chimie analytique ? 1

- 1A Le rôle de la chimie analytique 2
- 1B Les méthodes d'analyse quantitative 4
- 1C Les étapes d'une analyse quantitative 4
- 1D Les systèmes de contrôle avec rétroaction : un rôle crucial en analyse chimique 9

Encadré 1-1 La mort des cerfs : une enquête illustrant l'utilisation de la chimie analytique pour résoudre un problème de toxicologie 10

Partie I Les outils de la chimie analytique 14

Chapitre 2 Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires de chimie analytique 15

- 2A Choix et manipulation des produits chimiques 16
- 2B Nettoyage et marquage du matériel de laboratoire 17
- 2C Évaporation des liquides 18
- 2D Mesure de la masse 18
- 2E Équipement et manipulations associés à la pesée 25
- 2F Filtration et calcination des solides 28
- 2G Mesure du volume 34
- 2H Étalonnage du matériel jaugé 43
- 2I Le cahier de laboratoire 45
- 2J La sécurité au laboratoire 46

Chapitre 3 Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique 48

- 3A Comment conserver les données et faire les calculs 49
- 3B Exemples plus complexes 52

Chapitre 4 Calculs utilisés en chimie analytique 62

- 4A Quelques unités de mesure importantes 62

Encadré 4-1 Les unités de masse atomique et la mole 65

Encadré 4-2 L'analyse dimensionnelle appliquée à l'exemple 4-2 67

- 4B Les solutions et leurs concentrations 67
- 4C La stœchiométrie chimique 75

Chapitre 5 Les erreurs dans les analyses chimiques 82

- 5A Quelques termes importants 84
- 5B Les erreurs systématiques 87

Chapitre 6 Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique 93

- 6A Nature des erreurs aléatoires 93

Encadré 6-1 Pile ou face : une expérience d'étudiants pour illustrer une distribution normale 97

- 6B Traitement statistique de l'erreur aléatoire 98

Encadré 6-2 Calcul des aires sous la courbe gaussienne 101

Encadré 6-3 La signification du nombre de degrés de liberté 104

Encadré 6-4 Équation pour calculer des écarts-types groupés 107

- 6C Écart-type des résultats calculés 110

- 6D Modes de présentation des résultats calculés 115

Chapitre 7 Traitement et évaluation des données statistiques 123

- 7A Les intervalles de confiance 124

Encadré 7-1 W. S. Gossett ("Student") 127

- 7B Aide statistique à la vérification d'hypothèses 129

- 7C Analyse de la variance 140

- 7D Détection des erreurs grossières 146

Chapitre 8 L'échantillonnage et l'étalonnage 153

- 8A Les échantillons et les méthodes analytiques 153

- 8B L'échantillonnage 156

- 8C Traitement automatisé des échantillons 164

- 8D L'étalonnage 167

Encadré 8-1 Laboratoire sur puce 168

Encadré 8-2 Une méthode de comparaison pour les aflatoxines 169

Encadré 8-3 Étalonnage à plusieurs variables 180

- 8E Chiffres significatifs pour les méthodes analytiques 186

Partie II Les équilibres chimiques 196

Chapitre 9 Les solutions aqueuses et les équilibres chimiques 197

- 9A La composition chimique des solutions aqueuses 197

- 9B L'équilibre chimique 202

Encadré 9-1 Les constantes de formation successives et globales des ions complexes 205

Encadré 9-2 Une relation très utile 206

Encadré 9-3 Forces relatives des couples acide-base conjugués 212

Encadré 9-4 La méthode des approximations successives 217

9C	Les solutions tampons	219		
Encadré 9-5	L'équation de Henderson-Hasselbalch	221		
Encadré 9-6	Les pluies acides et le pouvoir tampon des lacs	227		
Chapitre 10	Effet des électrolytes sur les équilibres chimiques	235		
10A	Influence des électrolytes sur les équilibres chimiques	235		
10B	Les coefficients d'activité	239		
Encadré 10-1	Les coefficients d'activité moyens	242		
Chapitre 11	Résolution de problèmes d'équilibre pour des systèmes complexes	249		
11A	Méthode systématique pour résoudre des problèmes impliquant des équilibres multiples	250		
11B	Calcul de la solubilité par la méthode systématique	256		
Encadré 11-1	Expressions algébriques nécessaires pour calculer la solubilité de CaC_2O_4 dans l'eau	262		
11C	Séparation d'ions par contrôle de la concentration du réactif précipitant	268		
Encadré 11-2	Test immunologique : équilibres dans le dosage spécifique de drogues	272		
Partie III Les méthodes classiques d'analyse 279				
Chapitre 12	Les méthodes gravimétriques d'analyse	280		
12A	La gravimétrie par précipitation	280		
Encadré 12-1	La surface spécifique des colloïdes	287		
12B	Calcul des résultats à partir des données gravimétriques	291		
12C	Applications des méthodes gravimétriques	294		
Chapitre 13	Les titrages en chimie analytique	302		
13A	Quelques termes utilisés en titrimétrie volumétrique	303		
13B	Les solutions étalons	305		
13C	Les calculs volumétriques	306		
Encadré 13-1	Une autre approche de l'exemple 13-6(a)	311		
Encadré 13-2	Comment arrondir la réponse de l'exemple 13-7	312		
13D	Les titrages gravimétriques	314		
13E	Les courbes de titrage	315		
Encadré 13-3	Calcul des volumes de NaOH de la première colonne du tableau 13-1	317		
Chapitre 14	Principes des titrages acido-basiques	322		
14A	Solutions et indicateurs employés dans les titrages acido-basiques	322		
14B	Titrage des acides forts et des bases fortes	326		
Encadré 14-1	Calcul des courbes de titrage à l'aide de l'équation du bilan des charges	328		
Encadré 14-2	Les chiffres significatifs dans les calculs des courbes de titrage	331		
14C	Courbes de titrage des acides faibles	332		
Encadré 14-3	Détermination des constantes de dissociation des acides et des bases faibles	334		
Encadré 14-4	Équation directrice pour les titrages acide faible/base forte	336		
14D	Courbes de titrage des bases faibles	337		
Encadré 14-5	Détermination des valeurs des pK des acides aminés	339		
14E	Composition des solutions pendant les titrages acido-basiques	341		
Encadré 14-6	Détermination des points de fin de titrage à partir de mesures de pH	342		
Chapitre 15	Systèmes acido-basiques complexes	348		
15A	Mélange d'un acide fort et d'un acide faible ou d'une base forte et d'une base faible	348		
15B	Acides et bases polyfonctionnels	352		
15C	Solutions tampons comprenant des acides polyprotiques	354		
15D	Calcul du pH de solutions de sels amphotères	356		
15E	Courbes de titrage des acides polyfonctionnels	360		
Encadré 15-1	La dissociation de l'acide sulfurique	368		
15F	Courbes de titrage des bases polyfonctionnelles	369		
15G	Courbes de titrage des espèces amphotères	371		
Encadré 15-2	Comportement acido-basique des acides aminés	371		
15H	Composition des solutions d'un acide polyfonctionnel en fonction du pH	373		
Encadré 15-3	Expression générale des valeurs de α	374		
Encadré 15-4	Diagrammes logarithmiques de concentration	375		
Chapitre 16	Applications des titrages acido-basiques	381		
16A	Réactifs des titrages acido-basiques	382		
16B	Quelques applications des titrages acido-basiques	387		
Encadré 16-1	Dosage du total des protéines sériques	388		
Encadré 16-2	Autres méthodes pour doser l'azote organique	388		
Encadré 16-3	Masses équivalentes des acides et des bases	394		
Chapitre 17	Réactions et titrages par complexation et par précipitation	400		
17A	Formation des complexes	400		
Encadré 17-1	Calcul des valeurs de α pour des complexes métalliques	403		
17B	Titrages par des réactifs complexants inorganiques	406		
Encadré 17-2	Dosage du cyanure d'hydrogène dans des effluents de réacteurs d'acrylonitrile	407		
17C	Réactifs complexants organiques	413		
17D	Titrages par des acides aminocarboxyliques	414		
Encadré 17-3	Les espèces présentes dans une solution d'EDTA	415		
Encadré 17-4	L'EDTA utilisé comme conservateur	418		
Encadré 17-5	Les courbes de titrage par l'EDTA en présence d'un agent complexant	428		
Encadré 17-6	Augmentation de la sélectivité des titrages par l'EDTA à l'aide d'agents masquants et démasquants	435		
Encadré 17-7	Trousses pour le dosage de la dureté de l'eau	436		
Partie IV Les méthodes électrochimiques 441				
Chapitre 18	Introduction à l'électrochimie	442		
18A	Caractérisation des réactions d'oxydoréduction	442		

- Encadré 18-1** Comment équilibrer les équations d'oxydoréduction 444
- 18B Les cellules électrochimiques 447
- Encadré 18-2** La pile à densité de Daniell 451
- 18C Les potentiels d'oxydoréduction 454
- Encadré 18-3** Pourquoi ne peut-on pas mesurer les potentiels absolus d'électrode ? 456
- Encadré 18-4** Les anciennes conventions de signe 464
- Encadré 18-5** Pourquoi y a-t-il deux potentiels pour Br_2 dans le tableau 18-1 ? 466
- Chapitre 19** Applications des potentiels standard d'oxydoréduction 473
- 19A Calcul de la tension des cellules électrochimiques 473
- 19B Détermination expérimentale des potentiels standard 480
- Encadré 19-1** Systèmes rédox biologiques 482
- 19C Calcul des constantes d'équilibre des réactions rédox 482
- Encadré 19-2** Expression générale pour calculer les constantes d'équilibre à partir des potentiels standard 487
- 19D Construction des courbes de titrage rédox 488
- Encadré 19-3** Approche de l'équation directrice inverse pour les courbes de titrage rédox 497
- Encadré 19-4** Vitesses de réaction et potentiels rédox 502
- 19E Les indicateurs d'oxydoréduction 502
- 19F Les points de fin de titrage potentiométriques 505
- Chapitre 20** Applications des titrages d'oxydoréduction 509
- 20A Les réactifs auxiliaires 509
- 20B Applications des réducteurs étalons 511
- 20C Applications des oxydants étalons 515
- Encadré 20-1** Dosage du chrome dans des échantillons d'eau 517
- Encadré 20-2** Les antioxydants 522
- Chapitre 21** Les méthodes potentiométriques 535
- 21A Principes généraux 536
- 21B Les électrodes de référence 537
- 21C Les potentiels de jonction liquide 539
- 21D Les électrodes indicatrices 540
- Encadré 21-1** Une électrode sélective à membrane liquide facile à construire 552
- Encadré 21-2** La structure et les performances des senseurs ISFET 554
- Encadré 21-3** Analyses dans un centre médical : gaz du sang et électrolytes du sang avec un appareillage portatif 558
- 21E Les instruments de mesure des tensions de cellule 560
- Encadré 21-4** L'erreur de charge dans les mesures de potentiel 560
- Encadré 21-5** Mesures de tension à l'aide d'un amplificateur opérationnel 562
- 21F La potentiométrie directe 563
- 21G Les titrages potentiométriques 569
- 21H Détermination potentiométrique des constantes d'équilibre 573
- Chapitre 22** Les méthodes électrogravimétriques et coulométriques 578
- 22A Effet du courant sur la tension de cellule 579
- Encadré 22-1** Surtension et accumulateur au plomb 586
- 22B Sélectivité des méthodes électrolytiques 586
- 22C Les méthodes électrogravimétriques 588
- 22D Les méthodes coulométriques 594
- Encadré 22-2** Titrage coulométrique du chlorure dans les fluides biologiques 603
- Chapitre 23** Les méthodes voltampérométriques 610
- 23A Types de programmations en potentiel 611
- 23B Les appareils de voltampérométrie 612
- Encadré 23-1** Appareils voltampérométriques utilisant des amplificateurs opérationnels 613
- 23C La voltampérométrie hydrodynamique 618
- 23D La polarographie 633
- 23E La voltampérométrie cyclique 635
- 23F La voltampérométrie impulsionnelle 639
- 23G Applications de la voltampérométrie 642
- 23H Les méthodes par redissolution 643
- 23I La voltampérométrie avec des microélectrodes 645
- Partie V Les méthodes spectrochimiques 649**
- Chapitre 24** Introduction aux méthodes spectrochimiques 650
- 24A Propriétés du rayonnement électromagnétique 651
- 24B Interaction entre rayonnement et matière 654
- Encadré 24-1** La spectroscopie et la découverte des éléments 657
- 24C Absorption d'un rayonnement 658
- Encadré 24-2** Établissement de la loi de Beer 660
- Encadré 24-3** Pourquoi une solution rouge est-elle rouge ? 665
- 24D Émission de rayonnement électromagnétique 674
- Chapitre 25** Les appareils de spectrométrie optique 683
- 25A Les composantes de l'appareil 683
- Encadré 25-1** Sources à laser : la lumière fantastique 687
- Encadré 25-2** Établissement de l'équation 25-1 693
- Encadré 25-3** Fabrication des réseaux gravés et holographiques 695
- Encadré 25-4** Établissement de l'équation 25-2 698
- Encadré 25-5** Les signaux, le bruit et le rapport signal-bruit 700
- Encadré 25-6** Mesure de courants photoélectriques à l'aide d'amplificateurs opérationnels 708
- 25B Photomètres et spectrophotomètres UV/visible 710
- 25C Les spectrophotomètres infrarouge 713
- Encadré 25-7** Comment fonctionne un spectromètre à transformée de Fourier ? 715
- Chapitre 26** La spectroscopie d'absorption moléculaire 722
- 26A Spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible 722
- 26B Méthodes photométriques et spectrophotométriques automatisées 744
- 26C Spectroscopie d'absorption infrarouge 746

Encadré 26-1	Production de spectres à l'aide d'un spectromètre FTIR	751
Chapitre 27	La spectroscopie de fluorescence moléculaire	760
27A	Théorie de la fluorescence moléculaire	760
27B	Effet de la concentration sur l'intensité de fluorescence	764
27C	Les appareils de fluorescence	765
27D	Applications des méthodes de fluorescence	766
Encadré 27-1	Utilisation des sondes de fluorescence en neurobiologie	767
27E	La spectroscopie de phosphorescence moléculaire	769
27F	Les méthodes de chimiluminescence	770
Chapitre 28	La spectroscopie atomique	773
28A	Origine des spectres atomiques	774
28B	Production d'atomes et d'ions	776
28C	Spectrométrie d'émission atomique	786
28D	Spectrométrie d'absorption atomique	790
Encadré 28-1	Dosage du mercure par spectroscopie d'absorption atomique de vapeur froide	797
28E	Spectrométrie de fluorescence atomique	799
Chapitre 29	La spectrométrie de masse	802
29A	Principes de spectrométrie de masse	802
29B	Les spectromètres de masse	804
29C	La spectrométrie de masse atomique	808
29D	La spectrométrie de masse moléculaire	811
Partie VI Cinétique et séparations 818		
Chapitre 30	Les méthodes cinétiques d'analyse	819
30A	Les vitesses des réactions chimiques	820
Encadré 30-1	Les enzymes	827
30B	Détermination des vitesses de réaction	833
Encadré 30-2	Les réactions rapides et le mélange à écoulement bloqué	833
30C	Applications des méthodes cinétiques	840
Encadré 30-3	Le dosage enzymatique de l'urée	842
Chapitre 31	Introduction aux séparations analytiques	847
31A	Séparation par précipitation	848
31B	Séparation par distillation	852
31C	Séparation par extraction	852
Encadré 31-1	Dérivation de l'équation 31-3	854
31D	Séparation par échange d'ions	857
Encadré 31-2	Les adoucisseurs d'eau ménagers	860
31E	Séparations chromatographiques	861
Encadré 31-3	Quelle est l'origine des termes <i>plateau</i> et <i>hauteur de plateau</i> ?	871
Encadré 31-4	Établissement de l'équation 31-24	872
Chapitre 32	La chromatographie en phase gazeuse	887
32A	Appareillage de chromatographie gaz-liquide	888
32B	Colonnes de chromatographie gazeuse et phases stationnaires	897
32C	Applications de la chromatographie gaz-liquide	901
Encadré 32-1	Identification des métabolites de médicaments dans le sang par GC-MS	903
32D	La chromatographie gaz-solide	909
Chapitre 33	La chromatographie liquide à haute performance	912
33A	Appareillage	913
Encadré 33-1	LC/MS et LC/MS/MS	920
33B	La chromatographie de partage	921
33C	La chromatographie d'adsorption	924
33D	La chromatographie par échange d'ions	925
33E	La chromatographie d'exclusion stérique	927
Encadré 33-2	Séparation des fullerènes par chromatographie	929
33F	La chromatographie d'affinité	931
33G	La chromatographie chirale	931
33H	Comparaison de la chromatographie liquide à haute performance et de la chromatographie gaz-liquide	932
Chapitre 34	Quelques méthodes de séparation	935
34A	Les séparations en phase supercritique	935
34B	La chromatographie planaire	940
34C	L'électrophorèse capillaire	942
Encadré 34-1	Barrette d'électrophorèse capillaire pour le séquençage ADN	949
34D	L'électrochromatographie capillaire	949
34E	Le fractionnement d'écoulement de champ	952
Partie VII Aspects pratiques de l'analyse chimique 959		
Chapitre 35	Analyse des échantillons réels	960
35A	Les échantillons réels	960
35B	Choix d'une méthode analytique	962
35C	L'exactitude dans l'analyse de matériaux complexes	967
Chapitre 36	Préparation des échantillons pour l'analyse	970
36A	Préparation des échantillons de laboratoire	970
36B	L'humidité dans les échantillons	972
36C	Dosage de l'eau dans les échantillons	975
Chapitre 37	Décomposition et dissolution des échantillons	976
37A	Sources d'erreur lors de la décomposition et de la dissolution	977
37B	Décomposition d'échantillons par des acides inorganiques en récipient ouvert	977
37C	Décompositions par micro-ondes	979
37D	Méthodes de combustion pour décomposer des échantillons organiques	982
37E	Décomposition de matériaux inorganiques par des fondants	984
Chapitre 38	Quelques protocoles analytiques	986
38A	Quelques manipulations préliminaires	987
38B	Méthodes d'analyse gravimétrique	996
38C	Titrages acido-basiques	1000
38D	Titrages par précipitation	1009

38E	Titrages par complexation avec l'EDTA	1012
38F	Titrages par le permanganate de potassium	1015
38G	Titrages par l'iode	1021
38H	Titrages par le thiosulfate de sodium	1023
38I	Titrages par le bromate de potassium	1026
38J	Méthodes potentiométriques	1028
38K	Méthodes électrogravimétriques	1032
38L	Titrages coulométriques	1034
38M	Voltampérométrie	1036
38N	Méthodes basées sur la photométrie	1038
38O	Fluorescence moléculaire	1042
38P	Spectroscopie atomique	1043
38Q	Applications des résines échangeuses d'ions	1046
38R	Chromatographie gaz-liquide	1048

Glossaire G-1**Appendice 1** La littérature de chimie analytique A-1**Appendice 2** Produits de solubilité à 25°C A-6**Appendice 3** Constantes d'acidité à 25°C A-8**Appendice 4** Constantes de formation à 25°C A-10**Appendice 5** Potentiels rédox standard et potentiels conditionnels A-12**Appendice 6** Utilisation des exponentielles et des logarithmes A-15**Appendice 7** Calculs volumétriques utilisant la normalité et la masse équivalente A-19**Appendice 8** Composés recommandés pour la préparation de solutions étalons de quelques éléments courants A-27**Appendice 9** Établissement des équations de propagation d'erreurs A-29**Réponses aux questions et aux problèmes choisis** A-34**Index** I-1

Avant-propos

La neuvième édition de *Fundamentals of Analytical Chemistry* est un manuel d'introduction conçu essentiellement pour un cours d'un ou deux semestres des études supérieures en chimie. Depuis la publication de la huitième édition, le champ d'application de la chimie analytique a continué à évoluer et donc, nous avons inclus dans cette édition de nombreuses applications à la biologie, la médecine, la science des matériaux, l'écologie, la médecine légale et d'autres domaines connexes. Comme dans l'édition précédente, nous avons incorporé beaucoup d'applications de feuilles de calcul, d'exemples et d'exercices. Nous avons revu certains anciens traitements pour y intégrer l'appareillage et les techniques contemporains. En réponse aux commentaires de nombreux lecteurs et critiques, nous avons ajouté un chapitre sur la spectrométrie de masse de manière à dispenser un enseignement détaillé sur ce sujet essentiel le plus tôt possible dans le curriculum de chimie. L'ouvrage associé *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, disponible via le site <http://www.cengage.com/> offre aux étudiants un guide d'étude pour l'application des feuilles de calcul à la chimie analytique et présente beaucoup d'exploitations supplémentaires des feuilles de calcul.

Nous sommes conscients que les cours de chimie analytique varient d'une institution à l'autre et dépendent du matériel disponible, du temps alloué à la chimie analytique dans le curriculum de chimie et des objectifs personnels des enseignants. C'est pourquoi nous avons conçu la neuvième édition de *Fundamentals of Analytical Chemistry* pour que les enseignants puissent adapter le texte à leurs objectifs et que les étudiants découvrent les concepts de chimie analytique à plusieurs niveaux : par des descriptions, des schémas, des illustrations, des encadrés intéressants et pertinents.

Depuis la sortie de la huitième édition de cet ouvrage, les devoirs et les responsabilités de la préparation et de l'écriture d'une nouvelle édition nous sont tombés dessus (FJH et SRC). En effectuant les modifications et les améliorations décrites ci-dessus et dans la suite de l'avant-propos, nous avons conservé la philosophie et l'organisation de base des huit éditions précédentes et avons essayé de conserver les critères de qualité qui caractérisaient ces textes.

Objectifs

Cet ouvrage a pour premier objectif de fournir une base solide aux principes fondamentaux de chimie qui sont particulièrement importants pour la chimie analytique. Deuxièmement, nous souhaitons que les étudiants développent une bonne approche de la tâche difficile que constitue l'évaluation de l'exactitude et de la précision des données expérimentales et qu'ils montrent comment ces estimations peuvent être affinées en appliquant les méthodes statistiques aux données analytiques. Troisièmement, nous visons à introduire une gamme étendue de techniques récentes et classiques utilisées en chimie analytique. Quatrièmement, nous espérons que, avec l'aide de cet ouvrage, les étudiants développeront les aptitudes nécessaires pour résoudre des problèmes analytiques quantitatifs, notamment en s'aidant de feuilles de calcul pour résoudre des

problèmes, effectuer des calculs et créer des simulations de phénomènes chimiques. Enfin, notre but est d'enseigner une pratique de laboratoire qui confortera les étudiants dans l'assurance d'obtenir des résultats analytiques de qualité et qui soulignera l'importance du souci du détail lors de l'acquisition de ces données.

Contenu et plan

La matière de ce manuel couvre à la fois les aspects fondamentaux et les aspects pratiques de l'analyse chimique. Nous avons organisé les chapitres en **parties** qui regroupent des sujets proches. Il y a sept **parties** principales après la brève introduction dans le chapitre 1.

- La **partie I** couvre les outils de chimie analytique et comprend sept chapitres. Le chapitre 2 décrit les produits et l'appareillage utilisés dans un laboratoire d'analyse et contient de nombreuses photographies d'opérations analytiques. Le chapitre 3 est une présentation didactique de l'utilisation de feuilles de calcul en chimie analytique. Le chapitre 4 passe en revue les calculs de base de chimie analytique, comme les expressions des concentrations chimiques et les relations stœchiométriques. Les chapitres 5, 6 et 7 présentent des sujets de statistiques et d'analyse de données qui sont importants en chimie analytique, et font largement appel aux feuilles de calcul. L'analyse de la variance ANOVA est incluse dans le chapitre 7 et le chapitre 8 donne des détails sur l'échantillonnage et l'étalonnage.
- La **partie II** traite des principes et des applications des systèmes à l'équilibre chimique dans l'analyse quantitative. Le chapitre 9 étudie les principes de base des équilibres chimiques. Le chapitre 10 discute des effets des électrolytes sur les systèmes à l'équilibre. L'approche systématique des problèmes d'équilibre des systèmes complexes est le sujet du chapitre 11.
- La **partie III** rassemble plusieurs chapitres traitant de la chimie analytique gravimétrique et volumétrique classique. L'analyse gravimétrique est décrite dans le chapitre 12. Dans les chapitres 13 à 17, on présente la théorie et la pratique des méthodes titrimétriques d'analyse, comme les titrages acido-basiques, les titrages par précipitation et les titrages complexométriques. On exploite une approche systématique de l'équilibre et on utilise des feuilles de calcul.
- La **partie IV** est consacrée aux méthodes électrochimiques. Après une introduction à l'électrochimie dans le chapitre 18, le chapitre 19 décrit les nombreuses utilisations des potentiels d'électrode. Les titrages par oxydoréduction constituent le sujet du chapitre 20. Le chapitre 21 présente l'utilisation des méthodes potentiométriques pour mesurer des concentrations d'espèces moléculaires et ioniques. Le chapitre 22 étudie les méthodes macroélectrolytiques d'électrogravimétrie et de coulométrie. Le chapitre 23 discute des méthodes voltampérométriques comme la voltampérométrie cyclique et à balayage linéaire, la redissolution anodique et la polarographie.
- La **partie V** présente les méthodes spectroscopiques d'analyse. La nature de la lumière et son interaction avec la matière sont étudiées dans le chapitre 24. Les instruments spectroscopiques et leurs composantes sont les sujets étudiés dans le chapitre 25. Les diverses applications des méthodes de spectroscopie d'absorption moléculaire sont discutées en détail dans le chapitre 26, alors que le chapitre 27 aborde la spectroscopie de fluorescence moléculaire. Le chapitre 28 couvre diverses méthodes de spectrométrie atomique, comme les méthodes d'émission de flamme et à plasma et la spectroscopie d'absorption atomique de flamme. Le chapitre 29 sur la spectrométrie de masse atomique est nouveau dans cette édition et fournit une introduction aux sources d'ionisation, aux analyseurs de masse et aux détecteurs d'ions.
- La **partie VI** comprend cinq chapitres traitant de la cinétique et des séparations analytiques. On traite des méthodes cinétiques d'analyse dans le chapitre 30. Le chapitre 31 aborde les séparations analytiques, comme les échanges d'ions et les diverses méthodes chromatographiques. Le chapitre 32 discute de la chromatographie

gazeuse, alors que la chromatographie liquide à haute performance est présentée dans le chapitre 33. Le dernier chapitre de cette partie, le chapitre 34 introduit quelques méthodes de séparation, comme la chromatographie par fluide supercritique, l'électrophorèse capillaire et le fractionnement d'écoulement de champ.

- La **partie VII**, enfin, consiste en quatre chapitres traitant des aspects pratiques de la chimie analytique. On considère des échantillons réels et on les compare aux échantillons idéaux dans le chapitre 35. On discute des méthodes de préparation des échantillons dans le chapitre 36, et des techniques de décomposition et de dissolution d'échantillons dans le chapitre 37. L'ouvrage se termine par le chapitre 38 qui donne des modes opératoires détaillés pour des expériences de laboratoire qui couvrent de nombreux principes et applications présentés dans les chapitres précédents.

Flexibilité

Étant subdivisée en parties, cette édition permet une grande flexibilité pour l'utilisation de son contenu. La plupart des parties peuvent être utilisées de manière isolée ou prises dans un ordre différent. Par exemple, certains enseignants pourraient aborder les méthodes spectroscopiques avant les méthodes électrochimiques ou les séparations avant les méthodes spectroscopiques.

Points forts

Cette édition présente beaucoup de méthodes et d'encadrés destinés à améliorer l'apprentissage de l'étudiant et à fournir un outil d'enseignement polyvalent pour l'enseignant.

Équations importantes. Pour les souligner et les mettre en évidence, les équations jugées les plus importantes sont présentées sur un fond coloré.

Niveau mathématique. En général, les principes d'analyse chimique développés ici sont basés sur l'algèbre élémentaire. Certains des concepts présentés font appel au calcul différentiel et intégral de base.

Exemples résolus. Un grand nombre d'exemples résolus aident à la compréhension des concepts de chimie analytique. Dans cette édition, nous avons titré les exemples pour une identification plus facile. Comme dans la huitième édition, nous continuons à inclure les unités dans les calculs et nous utilisons la convention des chiffres significatifs pour contrôler leur exactitude. Les exemples constituent également des modèles pour la résolution des problèmes proposés à la fin de la plupart des chapitres. Beaucoup de ceux-ci font appel à des feuilles de calcul, comme on le décrit par la suite. En général, les résolutions des exemples traités sont précédées du titre **Solution** pour plus de clarté.

Feuilles de calcul. Tout au long de l'ouvrage, nous avons introduit des feuilles de calcul pour la résolution de problèmes, l'analyse graphique et beaucoup d'autres applications. On a adopté le logiciel Excel de Microsoft® pour ces calculs, mais les instructions pourraient être facilement adaptées à d'autres programmes. Beaucoup d'autres exemples détaillés sont présentés dans l'ouvrage associé *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*. Nous avons essayé de documenter chaque feuille de calcul avec toutes les formules et les données introduites.

Résumés des feuilles de calcul. Des références à l'ouvrage associé *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry* sont données dans les résumés des feuilles de calcul. Elles permettent de diriger l'utilisateur vers des exemples, des travaux pratiques et les sources des sujets présentés.

Question et problèmes. Un grand nombre de questions et de problèmes sont proposés à la fin de la plupart des chapitres. Les réponses à environ la moitié des problèmes sont données à la fin de l'ouvrage. Beaucoup de problèmes se résolvent de préférence à l'aide de feuilles de calcul. Ils sont identifiés par l'icône d'une feuille de calcul placée dans la marge à côté du problème.

Problèmes-défis. La plupart des chapitres comportent un problème-défi après les questions et problèmes classiques. Ce sont des problèmes ouverts, typiques d'un travail de recherche, qui sont plus stimulants que les problèmes habituels. Ils peuvent comporter plusieurs étapes dépendant l'une de l'autre ou peuvent nécessiter des recherches en bibliothèque ou sur Internet. Nous espérons que ces problèmes-défis stimulent la discussion et prolongent les sujets du chapitre vers de nouveaux domaines. Nous encourageons les enseignants à les utiliser de manière innovante, comme dans des projets de groupe, des travaux pratiques liés à des enquêtes et des discussions de cas. Comme beaucoup de problèmes-défis sont souvent ouverts et peuvent avoir plusieurs solutions, nous ne leur donnons pas de réponse ou d'explication.

Encadrés. Tout au long de l'ouvrage, on trouve une série d'encadrés. Ces articles contiennent des applications intéressantes de chimie analytique en relation avec le monde moderne, la dérivation d'équations, des explications de points théoriques relativement difficiles ou des notes historiques. Citons à titre d'exemple : W. S. Gosset (Student) (chapitre 7), les antioxydants (chapitre 20), la spectroscopie à transformée de Fourier (chapitre 25), les méthodes LC/MS/MS (chapitre 33) et l'électrophorèse capillaire pour le séquençage de l'ADN (chapitre 34).

Illustrations et photographies. Nous sommes persuadés que les photographies, les dessins, les schémas et autres aides visuelles constituent une aide importante à l'apprentissage. Nous avons donc inclus des supports visuels nouveaux et mis à jour pour aider l'étudiant. La plupart des schémas sont en deux couleurs afin d'améliorer le contenu informatif et pour souligner les aspects importants des figures. Les photos et les planches en couleurs, réalisées exclusivement pour cet ouvrage par le célèbre chimiste photographe Charles Winters, illustrent les concepts, les équipements et les modes opératoires qu'il est difficile d'illustrer par des schémas.

Légendes de figures plus explicites. Nous avons essayé de rendre les légendes des figures les plus explicites possibles afin que leur lecture apporte un second niveau d'explication de beaucoup de concepts. Dans certains cas, les figures sont autonomes, à la manière des illustrations du *Scientific American*.

Sur le Web. À la fin de la plupart des chapitres, nous avons inséré un bref encadré de recherches à faire sur Internet. On y demande à l'étudiant de trouver des informations sur le Web, d'effectuer des recherches en ligne, de visiter les sites de fabricants d'équipements ou de résoudre des problèmes analytiques. Ces travaux sur le Web et les liens qui y sont donnés visent à pousser l'étudiant à explorer les informations disponibles sur Internet.

Glossaire. À la fin de l'ouvrage, nous avons placé un glossaire qui définit les plus importants termes, phrases, techniques et opérations utilisés dans le texte. Le glossaire vise à donner aux étudiants un accès rapide à la signification des termes sans avoir à les rechercher dans le texte.

Appendices. Dans les appendices, on trouve une mise à jour des références bibliographiques de chimie analytique ; des tables de constantes chimiques, de potentiels d'électrodes et de composés recommandés pour la préparation de solutions étalons ; des textes relatifs à l'utilisation des logarithmes et des exponentielles, et à la normalité et aux équivalents (termes qui ne sont pas utilisés dans l'ouvrage même) ; et une dérivation des équations de propagation d'erreur. Les pages – qui se trouvent à la fin de cet ouvrage présentent un diagramme en couleurs des indicateurs chimiques, un tableau périodique, un tableau UICPA 2009 des masses atomiques et un tableau des masses molaires des composés les plus couramment utilisés en chimie analytique basé sur les masses atomiques de 2009.

Quoi de neuf

Les utilisateurs de la huitième édition trouveront de nombreuses modifications dans la neuvième édition, tant dans le contenu que dans le style et la présentation.

Contenu. On a effectué de nombreuses modifications pour améliorer l'ouvrage.

- Beaucoup de chapitres ont été renforcés par l'ajout d'exemples de feuilles de calcul, d'applications et de problèmes. Le chapitre 3 présente des didacticiels pour l'élaboration et l'utilisation des feuilles de calcul. Beaucoup d'autres exercices se trouvent dans le supplément *Applications of Microsoft® Excel in Analytical Chemistry*, et nombre d'entre eux ont été corrigés, mis à jour et développés.
- Pour se conformer à l'utilisation actuelle de l'UICPA, les définitions de la concentration molaire ont été actualisées dans le chapitre 4 et la terminologie associée comme *la concentration molaire* et *la concentration analytique molaire* a été utilisée tout au long de l'ouvrage.
- Les chapitres sur les statistiques (5–7) ont été mis à jour pour être en conformité avec la terminologie des statistiques modernes. L'analyse de variance (ANOVA) a été incluse dans le chapitre 7. ANOVA est très facile à appliquer à l'aide des programmes des feuilles de calcul actuels et très utile pour résoudre les problèmes analytiques. Ces chapitres sont très proches de notre supplément Excel via les exemples, les encadrés et les résumés.
- Dans le chapitre 8, les explications des notions d'étalon externe, d'étalon interne et des méthodes d'additions connues ont été clarifiées, étendues et décrites de façon plus approfondie. On a porté une attention particulière à l'utilisation de la méthode des moindres carrés dans l'étalonnage.
- Pour le chapitre 11, on a écrit une nouvelle introduction à l'équation du bilan de matière.
- Une explication et une note marginale ont été ajoutées au facteur gravimétrique.
- Un nouvel encadré sur le développement de l'équation directrice a été ajouté au chapitre 14.
- Le chapitre 17 a été réécrit pour inclure les titrages par complexation et par précipitation.
- Les chapitres 18, 19, 20 et 21 sur les cellules électrochimiques et les potentiels de cellule ont été remaniés pour clarifier et unifier la discussion. Le chapitre 23, modifié pour réduire l'accent sur la polarographie classique, comprend à présent une discussion sur la voltampérométrie cyclique.
- Dans le chapitre 25, la discussion sur les détecteurs thermiques IR met maintenant plus l'accent sur le détecteur pyroélectrique DTGS.
- Le chapitre 29 introduit la spectrométrie de masse atomique et la spectrométrie de masse moléculaire, et couvre les similitudes et les différences entre ces méthodes. L'introduction à la spectrométrie de masse permet que les chapitres sur la séparation (31–34) mettent plus l'accent sur des techniques combinées, comme les méthodes chromatographiques avec la détection par spectrométrie de masse.
- Les problèmes-défis ont été mis à jour, augmentés et remplacés si nécessaire.
- Des DOI (*Digital Object Identifier*) ont été ajoutés à la plupart des références bibliographiques. Ces identifiants universels simplifient énormément la localisation des articles par un lien avec le site web **www.doi.org**. On peut taper un DOI sur la page d'accueil, et quand l'identifiant est soumis, le navigateur renvoie directement à l'article sur le site web de l'éditeur. Par exemple, on peut taper 10.1351/goldbook.C01222, et le navigateur renvoie à l'article UICPA sur la concentration. Sinon, on peut entrer directement le DOI dans le blanc URL de n'importe quel navigateur sous la forme <http://dx.doi.org/10.1351/goldbook.C01222>. Notez que les étudiants ou les enseignants doivent avoir un accès autorisé à la publication intéressante.

Style et format. Nous avons continué de modifier le style et la présentation pour rendre le texte plus lisible et convivial.

- Nous avons essayé d'utiliser des phrases plus courtes, d'avoir recours à la voix active et d'utiliser un style d'écriture plus proche de la conversation.
- Nous utilisons des légendes de figures plus descriptives pour permettre à un étudiant de comprendre la figure et sa signification sans avoir à sauter de la légende au texte.
- Dans la plupart des chapitres, des modèles moléculaires s'utilisent largement pour stimuler l'intérêt pour la beauté des structures moléculaires et renforcer les concepts

structuraux et la chimie descriptive présentés dans les cours de chimie générale de niveau supérieur.

- Plusieurs nouvelles figures ont remplacé des figures obsolètes des anciennes éditions.
- Des photographies prises spécialement pour cet ouvrage sont utilisées lorsqu'elles permettent d'illustrer des techniques, des opérations et des appareillages importants.
- Les notes en marge sont utilisées tout au long de l'ouvrage pour souligner les concepts discutés ou renforcer l'information clé.
- Des mots-clés sont définis en marge tout au long de l'ouvrage.
- Tous les exemples séparent bien la question de sa réponse ou de sa résolution.

Remerciements

Nous tenons à remercier pour leurs commentaires et suggestions les nombreux relecteurs qui ont critiqué la huitième édition avant la rédaction de cette édition ou qui ont relu ce manuscrit à divers stades.

Relecteurs

Lane Baker,
Indiana University

Heather Bullen,
Northern Kentucky University

Peter de Boves Harrington,
Ohio University

Jani Ingram,
Northern Arizona University

R. Scott Martin,
St. Louis University

Gary Rice,
College of William and Mary

Kathryn Severin,
Michigan State University

Dana Spence,
Michigan State University

Scott Waite,
University of Nevada, Reno

Nous remercions spécialement pour son aide le professeur David Zellmer, California State University, Fresno, qui a vérifié l'exactitude du manuscrit. Sa profonde connaissance de la chimie analytique, son sens aigu du détail et ses prouesses dans la résolution des problèmes et des feuilles de calcul constituent des acquis importants pour notre équipe. Nous sommes particulièrement reconnaissants au regretté Bryan Walker qui, alors qu'il était étudiant du cours de chimie analytique de David Zellmer, s'amusa à relever plusieurs erreurs que ni Dave (ni nous) n'avions détectées dans la huitième édition. Sa personnalité agréable, son talent académique et son attention aux détails ont inspiré Dave pendant qu'il travaillait avec nous sur cette édition. Nous étendons nos remerciements particuliers à James Edwards, Université de Saint-Louis, qui a vérifié les réponses aux questions et aux problèmes. Nous apprécions également le bon travail du professeur Bill Vining, Université d'État de New York, Oneonta, qui a préparé beaucoup de travaux dirigés en ligne, et de Charles M. Winters qui a contribué à un grand nombre de photographies dans le texte et à la plupart des planches en couleurs.

Notre équipe de rédaction bénéficie de l'aide d'une excellente documentaliste technique, Mme Janette Carver de la bibliothèque scientifique de l'Université du Kentucky. Elle nous a aidés de nombreuses manières dans l'élaboration de cet ouvrage, notamment en vérifiant les références, en effectuant des recherches bibliographiques et en gérant les prêts interbibliothèques. Nous apprécions sa compétence, son enthousiasme et sa bonne humeur.

Nous sommes reconnaissants aux membres du personnel de Cengage qui nous a fourni un solide appui durant l'élaboration de ce texte. Le parrainage de l'éditeur Chris Simpson a assuré une excellente direction et nous a encouragés tout au long de ce projet. C'est notre quatrième ouvrage avec l'éditeur principal Sandi Kiselica. Comme toujours,

elle a effectué un travail magnifique en supervisant et en organisant ce projet, en assurant sa continuité et en faisant de nombreux commentaires et des suggestions importantes. Pour faire simple, elle est la meilleure dans cette activité, et nous apprécions sincèrement son travail. Nous sommes reconnaissants à notre relecteur-correcteur, James Corrick, pour sa régularité et son attention aux détails. Son regard affûté et ses excellentes compétences éditoriales ont contribué de manière significative à la qualité du texte. Alicia Landsberg a effectué un bon travail de coordination des diverses matières secondaires et Jeremy Glover, notre documentaliste photos, s'est acquitté des nombreuses tâches associées à l'obtention des nouvelles photographies et a obtenu les autorisations pour les graphiques. Erin Donahue, chef de projet de PreMediaGlobal, a fait avancer le projet avec des rappels quotidiens et de fréquentes mises à jour du programme tout en coordonnant tout le procédé de production. Son homologue à Cengage était le chef de projet Jennifer Risdén qui a coordonné le processus de rédaction. Enfin, nous remercions Rebecca Berardy Schwartz, notre éditeur chez Cengage pour cette édition.

Ceci est la première édition de *Fundamentals of Analytical Chemistry* rédigée sans les compétences, la supervision et les conseils de nos coauteurs aînés Douglas A. Skoog et Donald M. West. Doug décéda en 2008 et Don le suivit en 2011. Doug fut le professeur de Don alors qu'il était étudiant de troisième cycle à l'Université de Stanford, et ils ont commencé à écrire ensemble des manuels de chimie analytique dans les années 1950. Ils ont produit vingt éditions des trois manuels les plus vendus sur une période de quarante-cinq ans. Les vastes connaissances de chimie analytique et le style accompli de Doug couplés à la compétence organisationnelle et au soin du détail de Don formaient un complément exceptionnel. Nous aspirons à maintenir le niveau d'excellence du Skoog et West en continuant à construire sur leur héritage. En hommage à leur contribution évidente à la philosophie, à l'organisation et à l'écriture de cet ouvrage et de beaucoup d'autres, nous avons choisi de citer leurs noms au-dessus du titre. Depuis la publication de la huitième édition, l'équipe a perdu une autre partenaire, Judith B. Skoog, la femme de Doug, qui mourut en 2010. Judith était une assistante de rédaction de classe mondiale qui a tapé et corrigé les épreuves de vingt éditions de trois manuels (et la plupart des modes d'emploi), ce qui correspond à plus de 100 000 pages. Son exactitude, sa vitesse, sa ténacité, sa bonne humeur et son amitié nous manquent pour produire de beaux manuscrits.

Enfin, nous sommes très reconnaissants à nos épouses Vicki Holler et Nicky Crouch pour leurs conseils, leur patience et leur soutien pendant les années nécessaires à l'écriture de ce texte et de sa préparation pour la publication.

F. James Holler
Stanley R. Crouch

Note liminaire des traducteurs

La parution de la neuvième édition de *Fundamentals of Analytical Chemistry* de Skoog, West, Holler et Crouch démontre clairement que la renommée dont jouit ce traité est totalement justifiée. La remise à jour permanente d'un domaine en évolution souvent rapide, du moins en ce qui concerne les techniques, le souci pédagogique constant des auteurs, qui se traduit par une amélioration régulière de l'exposé de la matière, sont les principales raisons pour lesquelles *Fundamentals of Analytical Chemistry* est devenu et demeure l'un des meilleurs ouvrages de référence auprès de nombreuses générations d'étudiants. Peu de traités de chimie analytique existent en français, aussi est-ce avec beaucoup d'enthousiasme que, en dépit de l'ampleur de la tâche, nous avons accepté la proposition de la maison d'édition De Boeck Supérieur de traduire cette neuvième édition.

La structure et le contenu de ce livre sont clairement exposés dans la préface due aux auteurs, cependant nous voudrions souligner quelques points qui nous paraissent importants. Le manuel a été conçu de manière à s'adapter aisément à tout cours de chimie

analytique destiné à tous les étudiants en Sciences. Les notions essentielles permettant l'évaluation de la qualité des résultats de l'analyse, telles que exactitude et précision, sont définies clairement dans la première partie et utilisées avec beaucoup de pertinence tout au long de l'ouvrage. À côté des modifications introduites pour améliorer et actualiser les techniques déjà présentes dans la huitième édition, il faut souligner qu'un nouveau chapitre consacré à la spectrométrie de masse a été ajouté dans cette nouvelle édition.

Le souci pédagogique constant des auteurs se traduit par l'introduction de nombreux exemples numériques et d'exercices en fin de chapitre. La présence d'encadrés ainsi que de notes en marge facilite grandement la compréhension de la matière exposée en la rendant vivante et proche des problèmes de la vie courante. Enfin, un index très complet permet de trouver rapidement le sujet recherché tandis qu'un glossaire riche de plus de huit cents entrées définit clairement la signification des termes utilisés ; il n'est sans doute pas inutile de préciser que ce glossaire représente plus qu'une traduction littérale de l'original mais qu'il a été adapté par les traducteurs au génie propre de la langue française.

À ce propos, il nous semble important de rappeler que tout progrès de la Science nécessite de disposer d'un vocabulaire précis. Nous avons dès lors eu comme souci constant d'utiliser un langage scientifique correct, parfois au détriment d'une certaine élégance de style. Dans ce but, nous avons systématiquement fait appel au *Compendium de la Nomenclature en Chimie Analytique* édité par la Division de Chimie Analytique (UICPA) de la Société Chimique de France ainsi qu'au *Compendium de Terminologie Chimique* de J.C. Richer de l'Université de Montréal.

Lors de ce travail de traduction, nous avons également tenu à améliorer la qualité générale de l'ouvrage par une révision scientifique qui a notamment été consacrée à la correction de nombreuses erreurs, souvent numériques, présentes dans l'édition originale. De plus, étant donné notre formation spécifique et notre expérience de l'enseignement de la Chimie Analytique, il nous a paru nécessaire de modifier l'exposé des bases des méthodes électroanalytiques tout en conservant cependant le cadre défini par les auteurs ; nous avons ainsi été amenés à clarifier les notions de potentiel et de courant, à préciser la manière de mesurer ces deux grandeurs et à mieux décrire le fonctionnement des cellules électrochimiques.

Enfin, il nous paraît important de souligner que cet ouvrage, qui s'adresse en premier lieu aux étudiants en Sciences, ne pourra guère être ignoré par toute personne qui, impliquée dans le vaste domaine de l'analyse chimique, se trouve soudain confrontée à la nécessité d'aborder et de résoudre des problèmes nouveaux.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères aux collègues de l'Université Libre de Bruxelles qui n'ont pas hésité à consacrer le temps nécessaire pour répondre aux questions que nous leur avons posées. Nous tenons également à remercier Philippe Buess pour le temps et la patience consacrés à la mise à jour des textes nouveaux dans cette neuvième édition ; qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Claudine Buess-Herman
Josette Dauchot
Thomas Doneux
Université Libre de Bruxelles

CHAPITRE 1

Qu'est-ce que la chimie analytique ?

La chimie analytique est une science de mesure regroupant un ensemble d'idées et de méthodes puissantes que l'on utilise dans tous les domaines de la science, de la technique et de la médecine. Des illustrations fascinantes de la puissance et de l'importance de la chimie analytique se sont présentées, se présentent et se présenteront au cours des explorations de la NASA sur la planète Mars. Le 4 juillet 1997, le vaisseau spatial Pathfinder déposa le robot Sojourner à la surface de Mars. Des appareils analytiques ont envoyé des informations sur la composition chimique des roches et du sol. Les prélèvements effectués par la sonde suggèrent que Mars fut jadis chaud et humide avec de l'eau liquide à sa surface et de la vapeur d'eau dans son atmosphère. En janvier 2004, les robots Spirit et Opportunity se sont posés sur le sol de Mars pour une mission de trois mois. Le spectromètre de rayons X à particules alpha et le spectromètre Mössbauer embarqués sur le robot Spirit ont fourni un résultat majeur, la découverte de dépôts concentrés de silice, et, sur un site différent, des concentrations élevées de carbonate. Spirit a continué l'exploration et la transmission de données jusqu'en 2010, au-delà des prévisions les plus optimistes. Encore plus stupéfiant, Opportunity continue à parcourir la surface de Mars et a couvert plus de 33 kilomètres en mars 2012, explorant et transmettant des images de cratères, de petites collines et d'autres particularités.

Fin 2011 a été lancé le Mars Science Laboratory, embarqué sur le robot Curiosity. Il est arrivé le 6 août 2012 avec une foule d'instruments d'analyse à bord. Le module



NASA/JPL-Caltech

Le robot *Curiosity* à bord de *Mars Science Laboratory*



NASA/JPL-Caltech

Curiosity observe le paysage martien du cratère Gale, août 2012.

Chemistry and Camera comprend un spectromètre à plasma induit par laser (laser-induced breakdown spectrometer LIBS, voir Chapitre 28) et une télécommande de micro-imagerie. L'appareillage LIBS permet de doser de nombreux éléments sans préparer d'échantillon. Il peut déterminer la nature et la quantité d'éléments majeurs, mineurs ou à l'état de traces et peut détecter des minéraux hydratés. Le module d'analyse d'échantillons inclut un spectromètre de masse à quadripôle (Chapitre 29), un chromatographe en phase gazeuse (Chapitre 32) et un spectromètre à laser modulable (Chapitre 25). Son rôle est d'évaluer les sources de composés carbonés, de rechercher des substances organiques importantes pour la vie, de dévoiler les états chimiques et isotopiques de plusieurs éléments, de déterminer la composition de l'atmosphère de Mars et d'étudier les gaz nobles et les isotopes des éléments légers.¹

L'**analyse qualitative** révèle l'*identité* des éléments et des composés présents dans un échantillon.

L'**analyse quantitative** indique la *quantité* de chaque substance présente dans un échantillon.

Les **analytes** (ou les **inconnus**) sont les constituants d'un échantillon que l'on doit doser.

*Ces exemples montrent que, dans une analyse, on recherche à la fois des informations qualitatives et quantitatives. L'**analyse qualitative** établit la nature chimique des substances présentes dans l'échantillon. L'**analyse quantitative** permet de chiffrer l'importance relative de ces substances qu'on appellera **analytes**. Les données des divers spectromètres sur les robots contiennent ces deux types d'informations. Comme beaucoup de méthodes analytiques, la chromatographie gazeuse et la spectrométrie de masse comportent une étape de séparation qui constitue une partie indispensable du processus analytique. Pour quelques méthodes d'analyse, comme les mesures APXS et LIBS, il n'est pas nécessaire de séparer chimiquement les divers éléments contenus dans les roches puisque ces méthodes donnent des informations extrêmement sélectives. Dans cet ouvrage, nous étudierons des méthodes quantitatives d'analyse, des méthodes de séparation et les principes qui régissent ces méthodes. Une analyse qualitative fait souvent partie intégrante de l'étape de séparation, et la détermination de l'identité des analytes est un ajout essentiel à l'analyse quantitative.*

1A LE RÔLE DE LA CHIMIE ANALYTIQUE

La chimie analytique a de nombreuses applications dans l'industrie, la médecine et toutes les sciences, comme l'illustrent ces quelques exemples. Chaque jour, la mesure des concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone dans des millions d'échantillons sanguins permet de diagnostiquer des maladies et de les traiter. Les quantités d'hydrocarbures, d'oxydes d'azote et de monoxyde de carbone présentes dans les gaz d'échappement des automobiles sont mesurées afin de déterminer l'efficacité des systèmes de contrôle d'émissions. Des mesures quantitatives des ions calcium dans le sérum sanguin aident à diagnostiquer une maladie de la parathyroïde chez l'homme. Le dosage de l'azote dans les aliments permet de connaître leur teneur en protéines, et donc leur valeur nutritive. L'analyse de l'acier au cours de sa production permet d'ajuster les concentrations d'additifs tels que le carbone, le nickel et le chrome nécessaires pour obtenir la solidité, la dureté, la ductilité et la résistance à la corrosion souhaitées. La teneur en mercaptan du gaz de ville est contrôlée en continu afin que le gaz ait une odeur suffisamment désagréable pour avertir de l'existence de fuites dangereuses. Les agriculteurs ajustent les programmes d'irrigation et d'amendement des sols pour répondre à l'évolution des besoins des plantes au cours de leur croissance, en estimant ces besoins par des analyses quantitatives des végétaux et du sol.

Les mesures d'analyse quantitative jouent aussi un rôle vital dans de nombreux domaines de recherche en chimie, en biochimie, en biologie, en géologie, en physique et dans les autres sciences. Ainsi, le dosage des ions potassium, calcium et sodium dans les liquides cellulaires d'animaux permet aux physiologistes d'étudier le rôle de ces ions dans la transmission de l'influx nerveux ainsi que dans le mécanisme de contraction

¹Pour des détails sur la mission *Mars Science Laboratory* et le robot *Curiosity*, voir <http://www.nasa.gov>.

et de relaxation des muscles. Les chimistes élucident les mécanismes de réactions chimiques grâce à l'étude de leur vitesse réactionnelle. On peut calculer les vitesses de disparition des réactifs et de formation des produits dans une réaction chimique à partir de mesures quantitatives effectuées à des intervalles de temps précis. Les spécialistes de la science des matériaux se basent essentiellement sur les analyses quantitatives des cristaux de germanium et de silicium dans l'étude des propriétés des semi-conducteurs dont la concentration en impuretés est de l'ordre de 10^{-6} à $10^{-9}\%$. Les archéologues identifient l'origine de verres volcaniques (obsidiennes) en mesurant les concentrations d'éléments mineurs dans des échantillons provenant de différents sites, ce qui permet de reconstituer les routes commerciales préhistoriques des outils et des armes fabriqués à partir d'obsidienne.

De nombreux chimistes et biochimistes consacrent beaucoup de temps au laboratoire à recueillir des informations quantitatives sur les systèmes qu'ils étudient. Le rôle central de la chimie analytique dans cette tâche et dans beaucoup d'autres est illustré par la **figure 1-1**. Toutes les branches de la chimie font appel aux idées et aux techniques de la chimie analytique. La chimie analytique exerce une fonction similaire à beaucoup



Figure 1-1 Relation entre la chimie analytique, d'autres branches de la chimie et les autres sciences. La position centrale de la chimie analytique dans le diagramme souligne son importance et l'étendue de ses interactions avec beaucoup d'autres disciplines.

d'autres domaines scientifiques repris dans le diagramme. La chimie est souvent appelée *la science centrale* ; sa position en haut de la figure et la position centrale de la chimie analytique font ressortir cette importance. La nature interdisciplinaire de la chimie analytique en fait un outil vital dans les laboratoires médicaux, industriels, gouvernementaux et académiques du monde entier.

1B LES MÉTHODES D'ANALYSE QUANTITATIVE

En général, on calcule les résultats d'une analyse quantitative à partir de deux mesures. L'une est la masse ou le volume de l'échantillon à analyser. La seconde est la mesure d'une grandeur proportionnelle à la quantité d'analyte présente dans l'échantillon, comme la masse, le volume, l'intensité de la lumière ou la charge électrique. Cette seconde mesure clôture habituellement l'analyse, et les méthodes analytiques sont classées selon la nature de cette mesure finale. Dans les **méthodes gravimétriques**, on détermine la masse de l'analyte ou d'un composé qui lui est apparenté chimiquement. Dans les **méthodes volumétriques**, on mesure le volume d'une solution qui contient assez de réactif pour réagir complètement avec l'analyte. Dans les **méthodes électroanalytiques**, on mesure des propriétés électriques telles que le potentiel, le courant, la résistance et la quantité d'électricité. Dans les **méthodes spectroscopiques**, on étudie l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et des atomes ou des molécules d'analyte, ou l'émission d'un rayonnement par des analytes. Enfin, diverses méthodes incluent la mesure de grandeurs telles que le rapport masse/charge d'ions par spectrométrie de masse, la vitesse de désintégration radioactive, la chaleur de réaction, la vitesse de réaction, la conductivité thermique, l'activité optique et l'indice de réfraction.

1C LES ÉTAPES D'UNE ANALYSE QUANTITATIVE

En général, une analyse quantitative comprend la séquence des opérations indiquées dans l'organigramme de la **figure 1-2**. Dans certains cas, on peut omettre une ou plusieurs de ces étapes. Par exemple, si un échantillon est déjà à l'état liquide, on ne passera pas par l'étape de dissolution. Les chapitres 1 à 34 sont consacrés aux trois dernières étapes de la figure 1-2. Dans l'étape de mesure, on détermine une des propriétés physiques mentionnées dans le paragraphe 1B. Dans l'étape de calcul, on trouve la quantité relative de l'analyte présent dans les échantillons. Lors de l'étape finale, on évalue la qualité des résultats et on estime leur fiabilité.

Dans les paragraphes suivants, vous trouverez une brève description de chacune des neuf étapes représentées sur la figure 1-2. On présente ensuite un exemple qui illustre ces étapes en résolvant un important problème analytique pratique. Les détails de ce cas préfigurent nombre de méthodes et d'idées que vous expérimenterez dans votre étude de la chimie analytique.

1C-1 Choix d'une méthode

Comme on le voit sur la figure 1-2, la première étape essentielle de toute analyse quantitative est la sélection d'une méthode. Ce choix, parfois difficile, nécessite expérience et intuition. Une des premières questions à considérer comme critère de sélection est le niveau d'exactitude souhaité. Malheureusement, une haute fiabilité requiert presque toujours un grand investissement en temps. La méthode retenue représente habituellement un compromis entre l'exactitude souhaitée et le temps et le budget disponibles pour l'analyse.

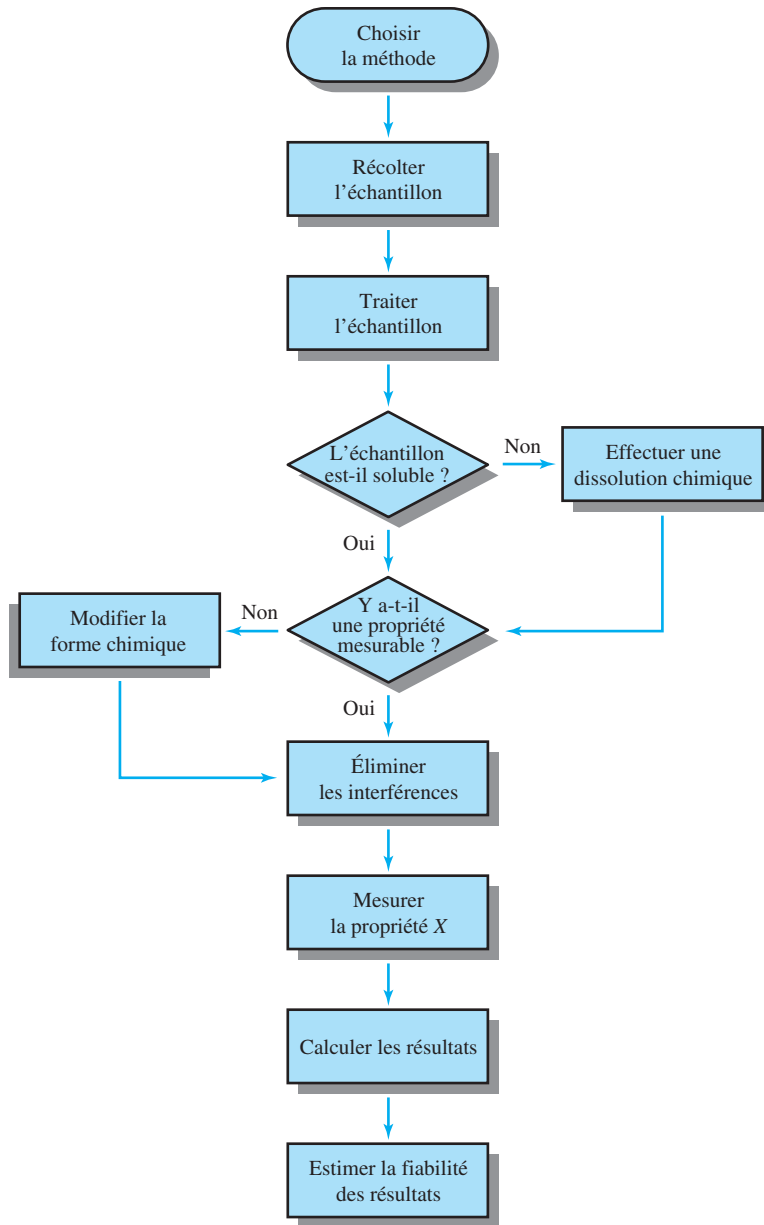


Figure 1-2 Organigramme montrant les étapes d'une analyse quantitative. Il y a plusieurs chemins possibles à travers ces étapes. Dans l'exemple le plus simple représenté par le trajet central, on choisit une méthode, on obtient et on traite l'échantillon, on le dissout dans un solvant adéquat, on mesure une propriété de l'analyte, on calcule les résultats et on estime leur fiabilité. Selon la complexité de l'échantillon et de la méthode choisie, il peut être nécessaire de choisir plusieurs autres trajets.

Un deuxième critère lié à des facteurs économiques est le nombre d'échantillons à analyser. Si ce nombre est élevé, on peut consacrer du temps à des opérations préliminaires de mise au point et d'étalonnage d'instruments et d'équipement ainsi qu'à la préparation de solutions étalons. Pour un seul échantillon, voire quelques-uns, il est préférable de choisir une méthode qui évite ou minimise ces opérations préliminaires.

Enfin, la complexité de l'échantillon ainsi que le nombre de ses constituants influencent toujours quelque peu le choix de la méthode.

1C-2 Échantillonnage

Comme le montre la figure 1-2, la deuxième étape d'une analyse quantitative est l'obtention de l'échantillon. Pour donner des résultats significatifs, une analyse doit s'effectuer sur un échantillon qui a la même composition que l'ensemble du matériau dont il a été prélevé. Lorsque le matériau est volumineux et **hétérogène**, l'obtention

Un matériau est **hétérogène** si l'on peut distinguer les différentes parties qui le constituent soit visuellement, soit à l'aide d'un microscope. Le charbon, les tissus animaux et les sols sont des matériaux hétérogènes.



ScienceCartoonsPlus.com

AUJOURD'HUI, TOUT LE MONDE SE DEMANDE : « QU'Y A-T-IL DANS LA NOURRITURE ? », « QU'Y A-T-IL DANS L'EAU ? », « QU'Y A-T-IL DANS L'AIR ? » C'EST VRAIMENT L'ÂGE D'OR DE LA CHIMIE ANALYTIQUE.

Un **dosage** est un processus de détermination de la teneur (du titre) en une substance donnée dans le matériau qui porte son nom. Par exemple, un alliage de zinc est caractérisé par sa teneur (son titre) en zinc, qui a une valeur numérique particulière.

Nous *analysons* des échantillons et nous *dosons* des substances. Par exemple, on analyse un échantillon de sang pour doser les concentrations de diverses substances telles que les gaz du sang et le glucose. C'est pourquoi on parle de dosage des gaz du sang ou du glucose, mais *pas* d'analyse des gaz du sang ou du glucose.

d'un échantillon représentatif est très difficile. Considérons par exemple un wagon contenant 25 tonnes de minerai d'argent. L'acheteur et le vendeur doivent convenir d'un prix basé essentiellement sur la teneur en argent du chargement. Le minerai lui-même est totalement hétérogène, car il est constitué de nombreux blocs dont la taille et la teneur en argent sont variables. Le **dosage** de cette cargaison sera effectué sur un échantillon qui pèse environ un gramme. Pour que l'analyse soit significative, il faut que la composition de ce petit échantillon soit représentative de celle des 25 tonnes (ou environ 22 700 000 g) de minerai du chargement. Isoler 1 g de matériau qui reflète exactement la composition moyenne de quelque 23 000 000 g de matériau brut est une entreprise difficile qui nécessite une manipulation soigneuse et systématique de tout le chargement. L'**échantillonnage** consiste à obtenir une petite masse de matériau dont la composition représente exactement celle de l'ensemble du matériau dont elle a été prélevée. L'échantillonnage est décrit de manière détaillée dans le chapitre 8.

Un deuxième type de problèmes d'échantillonnage se présente lors de la collecte de spécimens d'origine biologique. L'échantillonnage de sang humain pour le dosage des gaz du sang illustre la difficulté de prélever un échantillon représentatif d'un système biologique complexe. Les concentrations en oxygène et en dioxyde de carbone dans le sang dépendent de divers facteurs physiologiques et environnementaux. Par exemple, l'utilisation incorrecte d'un garrot ou la flexion de la main par le patient peuvent faire varier la concentration en oxygène dans le sang. Comme les médecins prennent des décisions vitales basées sur des résultats d'analyses des gaz du sang, on a développé des procédures rigoureuses de prélèvement des échantillons et de leur transport vers les laboratoires cliniques. Ces procédures garantissent que l'échantillon est représentatif du patient au moment où il est prélevé et que son intégrité est préservée jusqu'à son analyse.

Beaucoup de problèmes d'échantillonnage sont plus faciles à résoudre que ces deux derniers cas. Cependant, quelle que soit la complexité du problème, le chimiste doit s'assurer que l'échantillon de laboratoire soit représentatif de l'ensemble avant de procéder à une analyse. L'échantillonnage est souvent l'étape la plus difficile d'une analyse et constitue la source de la plus grande erreur. La fiabilité des résultats finaux d'une analyse ne sera jamais meilleure que la fiabilité de l'étape d'échantillonnage.

1C-3 Traitement de l'échantillon

Comme le montre la figure 1-2, la troisième étape d'une analyse est le traitement de l'échantillon. Dans certains cas, aucun traitement n'est requis avant l'étape de mesure. Par exemple, si l'on récolte un échantillon d'eau dans un fleuve, un lac ou un océan, on peut mesurer directement son pH. La plupart du temps, les traitements de l'échantillon sont divers et variés, la première étape étant souvent la préparation d'un échantillon de laboratoire.

Préparation des échantillons de laboratoire

Si l'échantillon est solide, il est broyé afin de réduire la taille des particules, malaxé pour assurer son homogénéité et stocké pendant une durée variable avant que l'analyse ne commence. Selon le degré d'humidité de l'environnement, de l'eau peut s'absorber ou se désorber au cours de chacune de ces opérations. Comme un gain ou une perte d'eau modifie la composition chimique des solides, il est conseillé de sécher les échantillons juste avant de commencer une analyse. On peut aussi déterminer le degré d'humidité de l'échantillon au moment de l'analyse par une procédure analytique distincte.

Les échantillons liquides présentent un ensemble de problèmes légèrement différents, quoique liés. Si ces échantillons sont conservés dans des récipients ouverts, le solvant peut s'évaporer et modifier la concentration de l'analyte. Si l'analyte est un gaz dissous dans un liquide, comme dans l'exemple des gaz du sang, le récipient qui le contient doit être conservé dans un second récipient scellé, éventuellement pendant toute la procédure analytique, afin d'empêcher toute contamination par les gaz atmosphériques. Pour préserver l'intégrité de l'échantillon, on peut avoir recours à des moyens exceptionnels comme la manipulation de l'échantillon et la mesure sous atmosphère inerte.

Définition des prises

La plupart des analyses chimiques sont effectuées sur des prélèvements distincts appelés **prises** dont la masse ou le volume ont été soigneusement mesurés à l'aide d'une balance analytique ou d'un dispositif volumétrique précis. La répétition des mesures améliore la qualité des résultats et permet une estimation de leur fiabilité. En général, on fait la moyenne des mesures quantitatives effectuées sur les prises, et divers tests statistiques effectués sur les résultats permettent d'estimer leur fiabilité.

Les **prises** sont des portions de matériau qui ont approximativement la même taille et qui subissent simultanément le même traitement analytique.

Préparation des solutions : transformations physiques et chimiques

La plupart des analyses s'effectuent sur des solutions de l'échantillon dans un solvant adéquat. Idéalement, le solvant doit dissoudre rapidement la totalité de l'échantillon, et pas seulement l'analyte. La dissolution doit s'effectuer dans des conditions qui permettent d'éviter toute perte d'analyte. Dans l'organigramme de la figure 1-2, on demande si l'échantillon est soluble dans le solvant choisi. Malheureusement, beaucoup de matériaux à analyser sont insolubles dans les solvants usuels. C'est le cas, par exemple, de minéraux silicatés, de polymères à masse molaire élevée ou de certains tissus animaux. Dans ces cas, il faut suivre l'organigramme vers le cadre de droite et mettre en œuvre une chimie plutôt agressive. La mise en solution de l'analyte dans ces types de matériaux est souvent la tâche la plus longue et difficile du processus analytique. Cela peut impliquer le chauffage de l'échantillon dans des solutions aqueuses d'acides forts, de bases fortes, d'oxydants, de réducteurs ou d'une combinaison de ces réactifs. Il peut être nécessaire de faire brûler l'échantillon dans l'air ou dans l'oxygène, ou de le faire fondre à haute température en présence de divers fondants. Lorsque l'analyte est dissous, il faut rechercher si l'échantillon possède une propriété mesurable qui soit proportionnelle à la concentration en analyte. Si ce n'est pas le cas, d'autres étapes chimiques peuvent être nécessaires pour convertir l'analyte en une forme qui convienne à l'étape de mesure, comme on le voit sur la figure 1-2. Par exemple, pour doser le manganèse dans l'acier, il faut oxyder le manganèse

en MnO_4^- avant de mesurer l'absorbance de la solution colorée (voir chapitre 26). À ce stade de l'analyse, il peut être possible de procéder directement à l'étape de mesure, mais le plus souvent, il faut éliminer les interférences dans l'échantillon avant d'effectuer la mesure, comme l'illustre l'organigramme.

1C-4 Élimination des interférences

Lorsque l'échantillon est en solution et que l'analyte se trouve sous une forme qui permet d'effectuer une mesure, l'étape suivante consiste à éliminer de l'échantillon les substances qui pourraient interférer avec la mesure (voir figure 1-2). Les propriétés chimiques ou physiques importantes dans une analyse sont rarement spécifiques à une seule substance. Usuellement, les réactions utilisées et les propriétés mesurées sont caractéristiques d'un groupe d'éléments ou de composés. Les espèces autres que l'analyte qui affectent la mesure finale sont appelées des **interférences** ou des **interférants**. Il faut élaborer une procédure pour isoler l'analyte des interférences avant d'effectuer la mesure finale. On ne peut donner aucune règle générale pour éliminer les interférences. La résolution de ce problème peut constituer l'aspect le plus difficile d'une analyse. Les chapitres 31 à 34 décrivent en détail des méthodes de séparation.

Une **interférence**, ou un **interférant**, est une espèce qui cause une erreur dans une analyse en augmentant ou en diminuant la grandeur mesurée.

La **matrice**, ou **matrice de l'échantillon**, est l'ensemble des constituants composant l'échantillon qui contient l'analyte. Les techniques ou les réactions qui ne sont valables que pour un seul analyte sont dites **spécifiques**. Les techniques ou les réactions qui ne s'appliquent qu'à quelques analytes sont **sélectives**.

Un **étalonnage** consiste à déterminer la proportionnalité entre la concentration de l'analyte et une grandeur mesurée.

Un résultat analytique n'a aucune valeur s'il n'est pas accompagné d'une estimation de sa fiabilité.

1C-5 Étalonnage et mesure de la concentration

Tous les résultats analytiques dépendent de la mesure finale X d'une propriété physique ou chimique de l'analyte, comme le montre la figure 1-2. Cette propriété doit varier d'une manière connue et reproductible avec la concentration c_A de l'analyte. Idéalement, la grandeur mesurée est directement proportionnelle à la concentration, donc,

$$c_A = kX$$

où k est un facteur constant. À quelques exceptions près, les méthodes analytiques nécessitent la détermination empirique de k à l'aide d'étalons chimiques pour lesquels c_A est connu.² La détermination de k est donc une étape importante dans la plupart des analyses ; on l'appelle un **étalonnage**. Les étalonnages sont étudiés en détail dans le chapitre 8.

1C-6 Calcul des résultats

Habituellement, le calcul des concentrations en analyte à partir des données expérimentales est relativement aisé, surtout grâce aux ordinateurs. Cette étape est décrite dans l'avant-dernier cadre de l'organigramme de la figure 1-2. Ces calculs sont basés sur les données expérimentales brutes rassemblées dans l'étape de mesure, sur les caractéristiques des instruments de mesure et sur la stœchiométrie de la réaction analytique. Des exemples de ces calculs sont donnés tout au long de cet ouvrage.

1C-7 Évaluation des résultats à partir de l'estimation de leur fiabilité

Comme le montre l'étape finale de la figure 1-2, les résultats d'une analyse sont incomplets sans une estimation de leur fiabilité. L'expérimentateur doit estimer la valeur des incertitudes associées aux résultats calculés pour que les données expérimentales aient quelque valeur. Les chapitres 5, 6 et 7 présentent des méthodes détaillées pour mener à bien cette importante étape finale du processus analytique.

²Deux exceptions sont les méthodes gravimétriques, étudiées dans le chapitre 12, et coulométriques, présentées dans le chapitre 22. Dans ces deux méthodes, k peut être calculé à l'aide de constantes physiques connues.

LES SYSTÈMES DE CONTRÔLE AVEC RÉTROACTION : UN RÔLE CRUCIAL EN ANALYSE CHIMIQUE

1D

La chimie analytique ne constitue généralement pas une fin en soi, mais fait partie d'un contexte plus large dans lequel les résultats des analyses peuvent s'utiliser pour contribuer à préserver ou améliorer la santé des patients, pour contrôler la quantité de mercure dans le poisson, pour vérifier la qualité d'un produit, pour déterminer l'avancement d'une synthèse ou pour découvrir si la vie existe sur Mars. L'analyse chimique est l'élément de mesure dans tous ces exemples et dans bien d'autres cas. Voyons quel est le rôle de l'analyse quantitative dans le dosage et la régulation du glucose dans le sang. L'organigramme de la **figure 1-3** illustre ce processus. Les patients atteints de diabète mellitus (sucré) insulino-dépendant développent une hyperglycémie qui se manifeste par un taux de glucose dans le sang supérieur à la valeur normale comprise entre 65 et 100 mg/dL. Au début de l'exemple, on note que l'état désiré est un niveau de glucose sanguin inférieur à 100 mg/dL. De nombreux patients doivent contrôler leur taux de glucose en soumettant régulièrement des échantillons de sang à un laboratoire d'analyse clinique ou en le mesurant eux-mêmes à l'aide d'un moniteur électronique portable.

La première étape du processus de contrôle consiste à déterminer l'état réel en prélevant un échantillon de sang du patient et en mesurant le taux de glucose sanguin. Les résultats sont affichés et l'état réel est comparé à l'état désiré, comme le montre la figure 1-3. Si le taux de glucose sanguin est supérieur à 100 mg/dL, le taux d'insuline du patient, qui est une grandeur contrôlable, est augmenté par injection ou par voie orale. Après un délai permettant à l'insuline d'agir, le taux de glucose est à nouveau mesuré pour déterminer si l'état souhaité a été atteint. Si la valeur obtenue est inférieure au seuil, c'est que le taux d'insuline dans le sang est suffisant. Après un délai approprié, le taux de glucose sanguin est mesuré à nouveau et le cycle est répété. De cette manière, le taux d'insuline dans le sang du patient, et donc son taux de glucose, est maintenu à un niveau égal ou inférieur au seuil critique, ce qui maintient le métabolisme du patient sous contrôle.

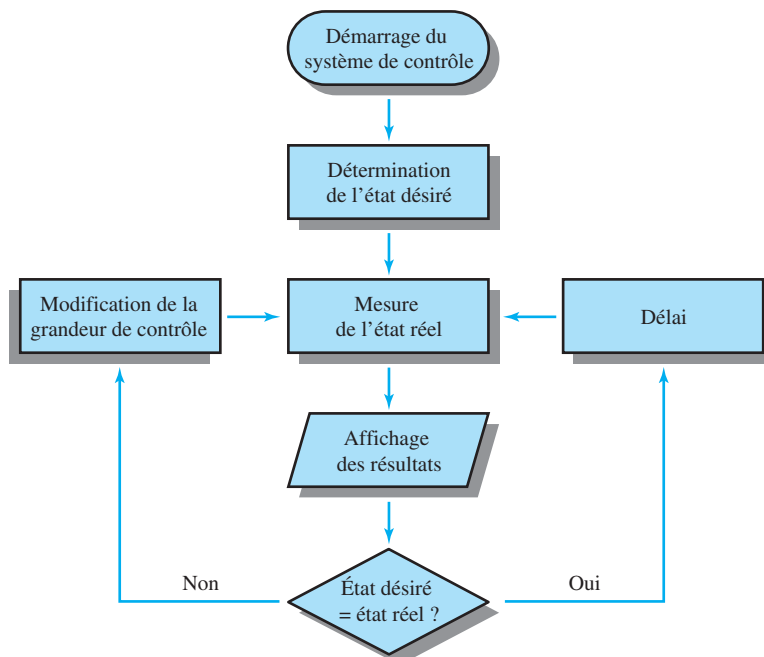


Figure 1-3 Organigramme d'un système de rétroaction. L'état désiré étant déterminé, l'état réel du système est mesuré et les deux états sont comparés. La différence entre les deux états est utilisée pour modifier une grandeur de contrôle qui conduit à une modification de l'état du système. Des mesures quantitatives sont à nouveau effectuées sur le système, et la comparaison est répétée. Si nécessaire, la nouvelle différence entre l'état désiré et l'état réel est encore utilisée pour modifier l'état du système. Le procédé permet un contrôle continu et une rétroaction qui maintient constante une grandeur contrôlable, et donc l'état réel, au niveau approprié. À titre d'exemple, le texte décrit la régulation du taux de glucose dans le sang.

Le processus de mesure et de contrôle en continu est souvent appelé **système de rétroaction*** et le cycle de mesure, comparaison et contrôle est appelé **boucle de rétroaction.**** Ces idées trouvent de nombreuses applications dans les systèmes biologiques et biomédicaux, les systèmes mécaniques et l'électronique. La chimie analytique joue un rôle central dans une vaste gamme de systèmes qui vont de la mesure et du contrôle de la concentration en manganèse dans l'acier au maintien du niveau adéquat de chlore dans une piscine.

ENCADRÉ 1-1

La mort des cerfs : une enquête illustrant l'utilisation de la chimie analytique pour résoudre un problème de toxicologie

La chimie analytique est un puissant outil dans les enquêtes environnementales. Dans cet encadré, on décrit une étude où une analyse quantitative a été utilisée pour déterminer la cause de la mort de plusieurs wapitis dans une réserve naturelle d'un parc national du Kentucky. On commence par la description du problème et on montre ensuite comment on a utilisé les étapes décrites sur la figure 1-2 pour résoudre le problème analytique. Cette enquête montre aussi comment la chimie analytique s'utilise dans un large contexte comme partie intégrante d'un système de contrôle rétroactif, comme le décrit la figure 1-3.

Le problème

Tout a commencé lorsqu'un garde forestier a trouvé un wapiti mort près d'un étang du *Lakes National Recreation Area* dans l'ouest du Kentucky. Le garde demanda l'aide d'un chimiste du laboratoire vétérinaire de l'État afin de déterminer la cause de la mort du cerf pour éviter que d'autres animaux ne subissent le même sort.

Le garde et le chimiste examinèrent le site où l'on avait trouvé la carcasse. À cause de son état de décomposition avancé, aucun échantillon de tissu organique intact ne put être prélevé. Quelques jours après la première découverte, le garde trouva deux autres cerfs morts presque au même endroit. Il rappela le chimiste sur le site et ils chargèrent les cerfs sur un camion pour les emmener au laboratoire de diagnostic vétérinaire. Ensuite, ils examinèrent soigneusement les environs dans l'espoir de trouver des indices pour établir les causes des décès.

La recherche couvrit environ un hectare autour de l'étang. Les enquêteurs remarquèrent que l'herbe entourant les poteaux électriques proches était flétrie et décolorée. Ils supposèrent qu'on avait traité l'herbe avec un herbicide. Un ingrédient courant dans les herbicides est l'arsenic sous une de ses nombreuses formes telles que le trioxyde d'arsenic, l'arsénite de sodium, le méthanearséniate monosodique et le méthanearséniate disodique. Ce dernier composé est le sel disodique de l'acide méthanearsénique, $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$, très soluble dans l'eau et donc utilisé comme ingrédient actif dans de nombreux herbicides.



Les wapitis prolifèrent dans de nombreuses régions du pays.

L'activité herbicide du méthanearséniate disodique est due à sa réactivité avec les groupements sulfuryles (S-H) d'un amino-acide, la cystéine. Lorsque la cystéine présente dans les enzymes de la plante réagit avec les composés arsenicaux, la fonction enzymatique est inhibée et la plante peut mourir. Malheureusement, des effets chimiques semblables se produisent aussi chez les animaux. C'est pourquoi les enquêteurs ont récolté des échantillons d'herbe flétrie pour les comparer à des échantillons provenant des organes des cerfs. Ils ont décidé d'analyser ces prélèvements pour confirmer la présence d'arsenic et, dans l'affirmative, d'en déterminer les concentrations.

Choix d'une méthode

Dans les méthodes publiées par l'*AOAC (Association of Official Analytical Chemists)*,³ on trouve une procédure de dosage de l'arsenic dans des échantillons biologiques. Dans cette méthode, on distille l'arsenic sous forme d'arsine, AsH_3 , que l'on dose ensuite par des mesures colorimétriques.

³ *Official Methods of Analysis*, 18^e éd., Method 973.78, Washington, DC : Association of Official Analytical Chemists, 2005.

* N.d.tr. : on utilise souvent le terme anglais *feedback*.

** N.d.tr. : on utilise souvent l'expression anglaise *feedback loop*.

Obtention d'échantillons représentatifs

Ramenés au laboratoire, les cerfs ont été disséqués et leurs reins prélevés pour analyse. On a choisi les reins parce que le pathogène suspecté (l'arsenic) est rapidement éliminé par l'animal via la voie urinaire.

Préparation d'un échantillon de laboratoire

Chaque rein a été découpé et malaxé dans un broyeur à grande vitesse. Cette étape a permis de réduire la taille des morceaux de tissu et d'homogénéiser l'échantillon de laboratoire.

Définition des prises

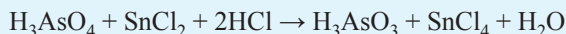
Trois échantillons de 10 g de tissu homogénéisé provenant de chaque cerf ont été placés dans des creusets en porcelaine et ont été utilisés comme prises pour l'analyse.

Dissolution des échantillons

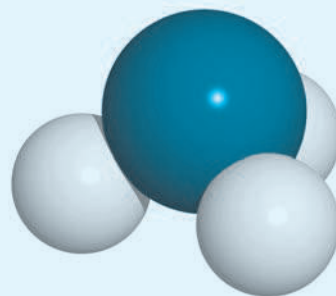
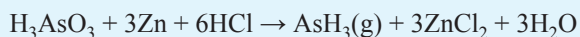
Pour obtenir une solution aqueuse pour l'analyse, il a fallu procéder à une **minéralisation par voie sèche** pour transformer la matrice organique en dioxyde de carbone et en eau. Ce processus consiste à chauffer prudemment chaque creuset et son échantillon sur une flamme nue jusqu'à ce que l'échantillon cesse de fumer. Le creuset a ensuite été placé dans un four et chauffé à 555°C pendant deux heures. La calcination permet de libérer l'analyte du matériau organique et de le transformer en pentoxyde d'arsenic. Le solide sec contenu dans chacun des creusets a ensuite été dissous dans du HCl dilué, ce qui a transformé As_2O_5 en H_3AsO_4 soluble.

Élimination des interférences

On peut séparer l'arsenic d'autres substances qui pourraient interférer dans l'analyse en le transformant en arsine, AsH_3 , un gaz incolore, toxique, qui se dégage lorsqu'une solution de H_3AsO_3 est traitée par du zinc. Les solutions obtenues à partir des échantillons des cerfs et de l'herbe ont été mélangées avec des ions Sn^{2+} , et on a ajouté une petite quantité d'ions iodure pour catalyser la réduction de H_3AsO_4 en H_3AsO_3 selon la réaction suivante :



H_3AsO_3 a ensuite été transformé en AsH_3 par addition de zinc métallique selon la réaction :



Dans cet ouvrage, on présente des modèles de molécules importantes en chimie analytique. Ce modèle représente l'arsine, AsH_3 , un gaz extrêmement toxique, incolore, avec une forte odeur d'ail. Les méthodes analytiques incluant la formation d'arsine doivent s'effectuer avec prudence et sous hotte aspirante.

Cette réaction a été entièrement effectuée dans des flacons munis d'un bouchon et d'un tube de dégagement afin que l'arsine puisse être recueillie dans une solution absorbante comme le montre la **figure 1E-1**. Le dispositif garantit que les interférences restent dans le réacteur et que seule l'arsine est recueillie dans la solution absorbante contenue dans des récipients transparents spéciaux appelés des cuves.

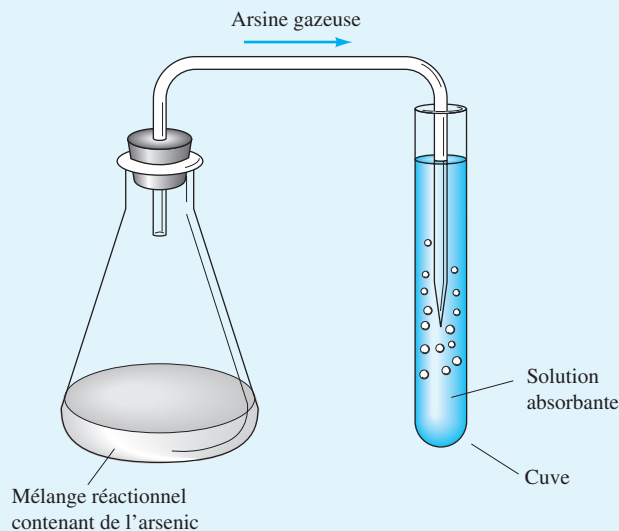
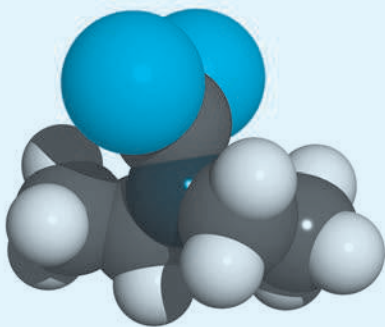
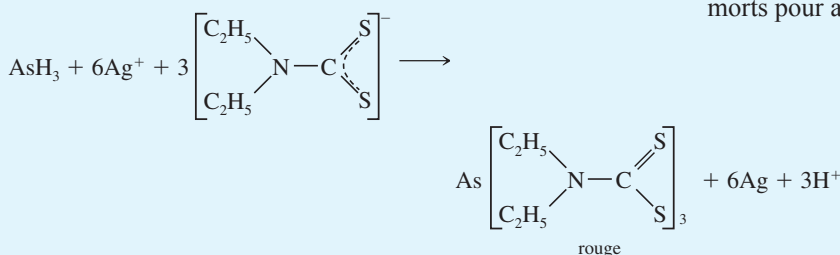


Figure 1E-1 Un générateur à arsine, AsH_3 , facile à construire.



Modèle moléculaire du diéthylthiocarbamate. Ce composé est un réactif analytique utilisé pour doser l'arsenic.

Lorsqu'on fait barboter l'arsine dans la solution qui est dans la cuve, elle réagit avec le diéthylthiocarbamate d'argent pour former un complexe rouge selon la réaction :



En plus des récipients contenant les échantillons de cerf et d'herbe, on a préparé plusieurs flacons contenant des concentrations connues d'arsenic (solutions étalons) ainsi qu'un flacon contenant un blanc, c'est-à-dire tous les réactifs, mais pas d'arsenic.

Mesure de la quantité d'analyte

On a déterminé la quantité d'arsenic dans chaque échantillon en mesurant l'intensité de la couleur rouge des solutions dans les cuves à l'aide d'un appareil appelé spectrophotomètre. Comme on l'explique dans le chapitre 26, un spectrophotomètre affiche un nombre, appelé **absorbance**, qui est proportionnel à l'intensité de la couleur et à la concentration de la substance responsable de la couleur. Pour utiliser l'absorbance à des fins analytiques, il faut préparer une courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance de plusieurs solutions qui contiennent des concentrations connues d'analyte. La partie supérieure de la **figure 1E-2** montre que l'intensité de la couleur augmente lorsque la teneur en arsenic des étalons passe de 0 à 25 parties par million (ppm).

Calcul de la concentration

On porte en graphique les absorbances des solutions étalons contenant des concentrations connues d'arsenic pour établir

une courbe d'étalonnage qui est représentée dans la partie inférieure de la figure 1E-2. Chaque trait vertical entre la partie supérieure et la partie inférieure de la figure 1E-2 relie une solution au point correspondant sur le graphique. L'intensité de la couleur de chaque solution est représentée par son absorbance qui est portée sur l'axe vertical de la courbe d'étalonnage. Notez que l'absorbance passe de 0 à 0,72 lorsque la concentration de l'arsenic passe de 0 à 25 ppm. On utilise ensuite cette courbe pour déterminer la concentration des deux solutions inconnues qui sont à droite : on porte les valeurs de leurs absorbances sur l'axe vertical du graphique et on lit les concentrations correspondantes sur l'axe horizontal. On trouve ainsi que les concentrations en arsenic dans les deux cerfs étaient respectivement de 16 et de 22 ppm.

L'arsenic dans le tissu rénal des animaux étant toxique au-dessus de 10 ppm, il est donc probable que la mort des cerfs est due à l'ingestion d'un composé arsénié. Par ailleurs, les tests ont montré que les échantillons d'herbe contenaient environ 600 ppm d'arsenic. Ce taux d'arsenic très élevé suggère que l'herbe a été aspergée avec un herbicide à base d'arsenic. Les enquêteurs en ont conclu que les cerfs étaient probablement morts pour avoir mangé de l'herbe empoisonnée.

Estimation de la fiabilité des résultats

Les résultats de ces expériences ont été analysés en utilisant les méthodes statistiques décrites dans les chapitres 5 à 8. Pour chacune des solutions étalons d'arsenic et pour les échantillons prélevés sur les cerfs, on a calculé la moyenne des trois mesures d'absorbance. L'absorbance moyenne des prises est une mesure plus fiable de la concentration en arsenic que ne l'est une seule mesure. On a utilisé la méthode des moindres carrés des données étalons (voir paragraphe 8D) pour tracer la meilleure droite qui passe par les points et pour calculer les concentrations des échantillons inconnus avec leurs incertitudes statistiques et leurs limites de confiance.

Conclusion

Dans cette analyse, la formation d'un produit de réaction extrêmement coloré a servi à la fois à confirmer la présence d'arsenic et à donner une estimation fiable de sa concentration dans les cerfs et dans l'herbe. En se basant sur ces résultats, les enquêteurs ont recommandé de cesser d'utiliser des herbicides arsenicaux dans la réserve afin de protéger les cerfs et d'autres animaux qui pourraient s'y nourrir de végétaux.

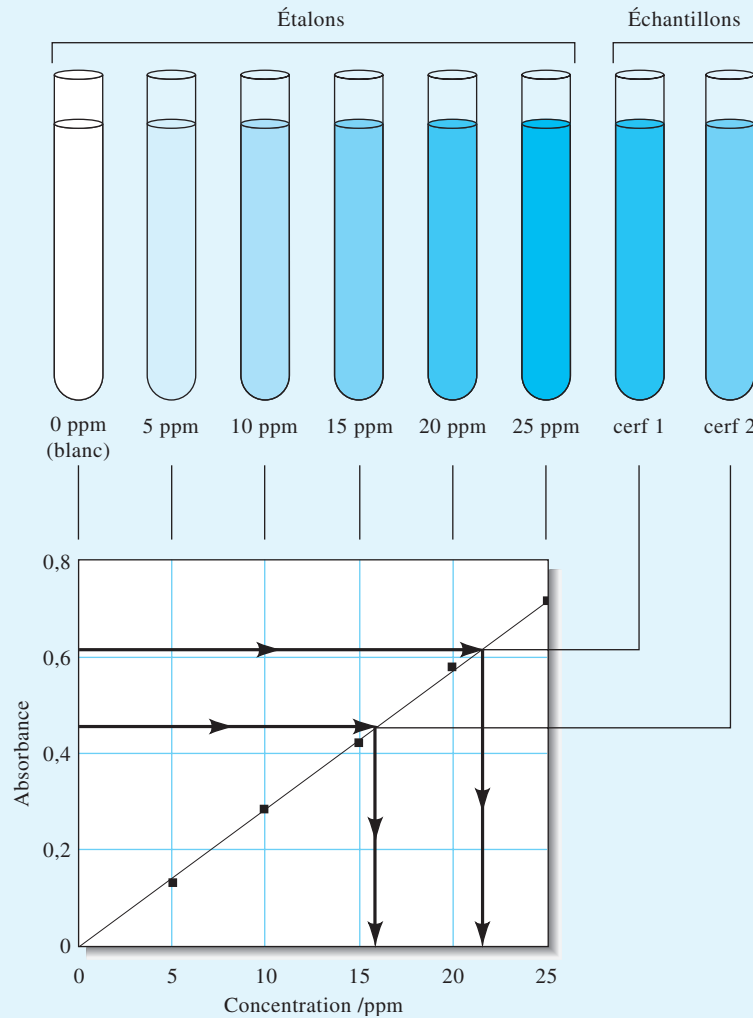


Figure 1E-2 Construction et utilisation d'une courbe d'étalonnage pour le dosage de l'arsenic. Les absorbances des solutions dans les cuves sont mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre. Comme on le voit sur le graphique, on porte ensuite les valeurs des absorbances en fonction des concentrations des solutions dans les cuves. Enfin, on peut lire les concentrations des solutions inconnues sur le graphique, comme le montrent les flèches noires.

L'étude présentée dans l'encadré 1-1 montre comment utiliser une analyse chimique pour identifier et doser des produits chimiques dangereux pour l'environnement. Beaucoup de méthodes et d'instruments de chimie analytique s'utilisent couramment pour fournir des informations vitales dans des études écologiques et toxicologiques de ce type. L'organigramme de la figure 1-3 peut s'appliquer à cette enquête. L'état désiré est une concentration en arsenic inférieure au seuil de toxicité. L'analyse chimique est utilisée pour déterminer l'état réel, soit la concentration en arsenic dans l'environnement, et cette valeur est comparée à la concentration souhaitée. La différence est ensuite utilisée pour déterminer les actions appropriées (comme la diminution de l'usage des pesticides arsenicaux) pour s'assurer que les cerfs ne soient plus empoisonnés par des quantités excessives d'arsenic dans l'environnement, qui, dans cet exemple, est le système contrôlé. Beaucoup d'autres exemples sont donnés dans le texte et les encadrés tout au long de cet ouvrage.

PARTIE I

Les outils de la chimie analytique

Chapitre 2

Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires de chimie analytique

Chapitre 3

Utilisation des feuilles de calcul en chimie analytique

Chapitre 4

Calculs utilisés en chimie analytique

Chapitre 5

Les erreurs dans les analyses chimiques

Chapitre 6

Les erreurs aléatoires dans l'analyse chimique

Chapitre 7

Traitement et évaluation des données statistiques

Chapitre 8

L'échantillonnage et l'étalonnage

CHAPITRE 2

Produits chimiques, équipements de base et opérations unitaires de chimie analytique

La chimie analytique se base sur un ensemble d'opérations et d'appareillages qui sont nécessaires au travail de laboratoire et qui constituent les fondements sur lesquels s'appuient sa croissance et son développement. La photographie montre une étudiante effectuant une des opérations du processus de dosage de l'azote dans un échantillon de matière organique par la méthode de Kjeldahl.

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériel, les techniques et les produits chimiques utilisés en chimie analytique. Le développement de ces outils a commencé il y a plus de deux siècles et se poursuit de nos jours. La technologie de la chimie analytique s'est améliorée avec l'arrivée de balances analytiques électroniques, de titrateurs automatiques et d'instruments contrôlés par ordinateur. De ce fait, la rapidité, la facilité, l'exactitude et la précision des méthodes analytiques se sont également améliorées. Par exemple, la détermination de la masse d'un échantillon qui nécessitait de 5 à 10 minutes il y a 40 ans, s'effectue maintenant en quelques secondes. Les calculs, qui prenaient de 10 à 20 minutes en utilisant des tables de logarithmes, s'effectuent maintenant quasi instantanément grâce à un tableur sur ordinateur. Notre expérience de ces merveilleuses innovations technologiques suscite souvent, vis-à-vis des techniques parfois fastidieuses de la chimie analytique classique, une impatience qui pousse à développer de meilleures méthodologies. En fait, on a souvent modifié des méthodes de base en améliorant leur rapidité ou leur facilité sans dommage pour l'exactitude ni la précision.

Il nous faut toutefois insister sur le fait que beaucoup d'opérations unitaires utilisées en chimie analytique sont intemporelles. Ces opérations éprouvées et correctes ont évolué progressivement au cours des deux derniers siècles. Parfois, les instructions données dans ce chapitre peuvent paraître quelque peu didactiques. Bien que nous tentions d'expliquer pourquoi les opérations unitaires sont effectuées de la manière que nous décrivons, vous pourriez être tentés de modifier une procédure ou de sauter une étape afin de gagner du temps. Nous devons vous prévenir de ne pas modifier de technique ni de procédure sans en avoir discuté avec votre assistant et en avoir soigneusement étudié les conséquences. De telles modifications peuvent mener à des résultats imprévus, notamment des niveaux d'exactitude et de précision inacceptables. Dans le pire des scénarios, un accident grave pourrait en résulter. De nos jours, le temps nécessaire pour préparer une solution étalon d'hydroxyde de sodium est à peu près le même qu'il y a un siècle.



Fuse/Geometrized/JupiterImages

La maîtrise des outils de chimie analytique vous sera très utile pour les cours de chimie et les disciplines scientifiques apparentées. De plus, vos efforts seront récompensés par la satisfaction d'avoir mené à bien une analyse avec un haut niveau de bonne pratique analytique et avec un degré de précision et d'exactitude en accord avec les limites de la technique.

CHOIX ET MANIPULATION DES PRODUITS CHIMIQUES

2A CHIMIQUES

La pureté des réactifs utilisés détermine l'exactitude que l'on peut attendre de toute analyse. Il est donc essentiel que la qualité d'un réactif réponde à l'usage auquel il est destiné.

2A-1 Classification des produits chimiques

*Qualité « pour analyse »**

Les produits « pour analyse » sont conformes aux normes minimales établies par le *Reagent Chemical Committee* de l'*American Chemical Society* (ACS)¹ et s'utilisent habituellement dans les travaux analytiques. Certains fournisseurs indiquent les limites maximales d'impuretés permises par les normes ACS, alors que d'autres donnent les teneurs réelles des diverses impuretés présentes.

Qualité étalon primaire

Les qualités requises pour un **étalon primaire**, en plus d'une extrême pureté, sont énoncées dans le paragraphe 13A-2. Les réactifs étalons primaires ont été rigoureusement analysés par le fournisseur et les résultats sont imprimés sur l'étiquette du récipient. Le *National Institute of Standards and Technology* est une des meilleures sources d'étalons primaires. Cette agence fournit également des **étalons de référence**, c'est-à-dire des substances complexes qui ont été analysées de manière exhaustive.²

Réactifs chimiques à usage particulier

On peut également se procurer des produits chimiques préparés pour des applications spécifiques, notamment des solvants destinés à la spectrophotométrie et à la chromatographie liquide à haute performance. Des informations appropriées relatives à leur utilisation sont jointes à ces réactifs. Ainsi, les données accompagnant un solvant spectrophotométrique peuvent inclure son absorbance à quelques longueurs d'onde et sa longueur d'onde limite dans l'ultraviolet.

2A-2 Règles de manipulation des réactifs et des solutions

Une analyse chimique de qualité requiert des réactifs et des solutions de pureté connue. Un flacon de réactif pour analyse que l'on vient d'ouvrir peut généralement être utilisé sans réticence. Cette confiance est moins justifiée si le flacon est à moitié

Le *National Institute of Standards and Technology* (NIST) est le nom actuel de l'ancien *National Bureau of Standards* (NBS).

*N.d.tr. : en anglais : *reagent grade*.

¹Committee on Analytical Reagents, *Reagent Chemicals*, 10^e éd. Washington, DC : American Chemical Society, 2005, disponible en ligne.

²Le *Standard Reference Materials Program* (SRMP) du NIST met en vente des milliers de matériaux de référence. Le catalogue du NIST et la liste de prix de ces produits sont accessibles sur un site web relié au site principal du NIST : www.nist.gov. Les étalons de référence peuvent être achetés en ligne.

vide parce que tout dépend de la manière dont il a été utilisé après avoir été ouvert. Pour prévenir toute contamination accidentelle des réactifs et des solutions, observez les règles suivantes :

1. Choisissez la meilleure qualité des produits pour analyse. Lorsque c'est possible, prenez le plus petit flacon contenant la quantité souhaitée.
2. Refermez chaque flacon *immédiatement* après le prélèvement du réactif ; ne vous reposez pas sur quelqu'un d'autre pour le faire.
3. Gardez en main les bouchons des flacons de réactif ; ne déposez jamais un bouchon sur un plan de travail.
4. *Sauf spécification contraire, ne remettez jamais de réactif prélevé en excès dans le flacon d'origine.* Cette perte est largement compensée par le risque de contaminer la totalité du flacon.
5. Sauf indication contraire, n'introduisez jamais de spatule, de cuillère ou de couteau dans un flacon qui contient un produit solide. Il est préférable de secouer vigoureusement le flacon fermé ou de le tapoter sur une table en bois pour fragmenter les incrustations éventuelles, et de déverser ensuite la quantité souhaitée. Si cette méthode est malgré tout inefficace, utilisez une cuillère en porcelaine bien nettoyée.
6. Gardez l'étagère à réactifs et la balance de laboratoire dans un état de propreté parfaite. Nettoyez immédiatement toute salissure.
7. Utilisez des récipients adéquats pour récupérer les excédents de réactifs et de solutions.

NETTOYAGE ET MARQUAGE DU MATÉRIEL DE LABORATOIRE

2B

Une analyse chimique étant généralement répétée deux ou trois fois, chaque récipient qui contient un échantillon doit être marqué pour que son contenu puisse être correctement identifié. Les fioles, les béchers et certains creusets ont de petites surfaces dépolies sur lesquelles on peut écrire au crayon.

Pour les surfaces de porcelaine, il existe des encres spéciales qui peuvent être fixées de manière permanente en les portant à haute température. On peut également utiliser une solution saturée de chlorure de fer(III), bien que ce procédé soit moins satisfaisant que le recours aux préparations commerciales.

Chaque bécher, fiole ou creuset destiné à contenir l'échantillon doit être soigneusement nettoyé avant utilisation. Il faut laver l'appareillage avec une solution chaude de détergent puis le rincer, d'abord avec de grandes quantités d'eau du robinet et finalement avec plusieurs petites portions d'eau désionisée.³ Une verrerie convenablement nettoyée doit pouvoir être uniformément mouillée par un film continu d'eau. *Il est rarement nécessaire de sécher les parois intérieures de la verrerie avant utilisation* ; le séchage est généralement une perte de temps, voire une source potentielle de contamination.

L'emploi d'un solvant organique, comme le benzène ou l'acétone, permet d'enlever les films de graisse. Les distributeurs de produits chimiques fournissent également des préparations qui éliminent de tels films.

◀ Sauf indication contraire, ne séchez pas les surfaces intérieures de la verrerie ou des récipients en porcelaine.

³ Dans ce chapitre et dans le chapitre 38, les références à l'eau désionisée s'appliquent également à l'eau distillée.



Charles D. Winters

Figure 2-1 Dispositif pour évaporer un liquide.

Les **projections** résultent de la formation brusque et violente d'une bulle qui tend à expulser une partie de la solution.

La **minéralisation par voie humide** est l'oxydation des constituants organiques d'un échantillon par des réactifs oxydants tels que l'acide nitrique, l'acide sulfurique, le peroxyde d'hydrogène, le brome aqueux ou un mélange de ces réactifs.

Une **balance analytique** a une capacité maximale comprise entre un gramme et quelques kilogrammes et une précision d'au moins $1/10^5$ à sa capacité maximale.

Une **macrobalance** est le type le plus courant de balance analytique, et elle a une charge maximale comprise entre 160 et 200 g et une précision de 0,1 mg.

Une balance **semi-microanalytique** accepte une charge maximale de 10 à 30 g avec une précision de 0,01 mg.

Une balance **microanalytique** accepte une charge maximale de 1 à 3 g avec une précision de 0,001 mg soit 1 μg .

2C ÉVAPORATION DES LIQUIDES

Il est souvent nécessaire de réduire le volume d'une solution qui contient un soluté non volatil. La **figure 2-1** montre comment effectuer cette opération. Le verre de montre nervuré permet à la vapeur de s'échapper tout en protégeant la solution d'une contamination accidentelle.

L'évaporation est souvent difficile à contrôler en raison des surchauffes locales qui peuvent se produire avec certaines solutions. Il en résulte des **projections** de liquide qui peuvent être assez fortes pour entraîner des pertes. On minimise ce risque en réduisant le chauffage. Lorsqu'on peut en utiliser, des billes de verre régularisent également l'ébullition.

Certaines espèces indésirables peuvent être éliminées par évaporation. Ainsi, on peut chasser les ions chlorure et nitrate d'une solution en y ajoutant de l'acide sulfurique et en évaporant jusqu'à ce qu'il y ait dégagement d'importantes fumées blanches de trioxyde de soufre (cette opération doit être menée sous hotte). L'urée permet d'éliminer l'ion nitrate et les oxydes d'azote à partir de solutions acides. Le chlorure d'ammonium s'élimine de préférence par addition d'acide nitrique concentré et réduction de la solution à un petit volume par évaporation. L'ion ammonium s'oxyde rapidement au cours du chauffage et la solution est ensuite évaporée à sec.

Les constituants organiques d'une solution s'éliminent fréquemment par addition d'acide sulfurique et chauffage jusqu'à l'apparition des fumées de trioxyde de soufre (sous hotte). On appelle ce processus **minéralisation par voie humide**. On peut ajouter de l'acide nitrique en fin de chauffage afin d'accélérer l'oxydation des dernières traces de matière organique.

2D MESURE DE LA MASSE

Dans la plupart des analyses, une *balance analytique* doit être utilisée pour déterminer les masses avec exactitude. Des *balances de laboratoire* moins exactes sont également employées dans les laboratoires d'analyse pour les pesées dont la fiabilité n'est pas critique.

2D-1 Les types de balances analytiques

Une **balance analytique** est un instrument de pesée dont la capacité maximale est comprise entre 1 g et quelques kilogrammes avec une précision d'au moins $1/10^5$ au maximum de sa capacité. La précision et l'exactitude de la plupart des balances analytiques modernes dépassent $1/10^6$ à pleine capacité.

Les balances analytiques les plus courantes (**macrobalances**) ont une capacité maximale comprise entre 160 et 200 g. Avec ces balances, on peut faire des mesures avec un écart-type de $\pm 0,1$ mg. Les **balances semi-microanalytiques** ont une charge maximale comprise entre 10 et 30 g avec une précision de $\pm 0,01$ mg. Les **balances micro-analytiques** ont une capacité de 1 à 3 g et une précision de $\pm 0,001$ mg (1 μg).

Les balances analytiques ont évolué de manière spectaculaire au cours des dernières décennies. La balance analytique traditionnelle possédait deux plateaux attachés aux extrémités d'un fléau léger qui pivotait sur l'arête d'un couteau situé en son centre. On plaçait sur l'un des plateaux l'objet à peser et sur l'autre l'ensemble des poids étalons nécessaires pour ramener le fléau à sa position d'équilibre. Les pesées effectuées à l'aide de ces **trébuchets** étaient longues et laborieuses.

La première **balance analytique à un seul plateau** est apparue sur le marché en 1946. La rapidité et la commodité des pesées effectuées avec cette balance étaient largement supérieures à ce qui pouvait être réalisé avec la balance traditionnelle. C'est

pourquoi cette dernière a été rapidement remplacée dans la plupart des laboratoires. On remplace actuellement la balance à un plateau par la **balance analytique électronique** qui n'a ni fléau, ni couteau. Ce type de balance est décrit dans le paragraphe 2D-2. La balance à un plateau est encore utilisée dans certains laboratoires, mais la rapidité, la robustesse, la facilité, l'exactitude ainsi que la possibilité de commande par ordinateur et d'enregistrement de données des balances électroniques font que la balance analytique mécanique à un plateau disparaîtra bientôt de la scène. La conception et le mode opératoire de la balance à un plateau sont brièvement discutés dans le paragraphe 2D-3.

2D-2 La balance analytique électronique⁴

La **figure 2-2** montre un schéma et une photo d'une balance analytique électronique. Le plateau repose sur un cylindre métallique creux qui est entouré d'un solénoïde et qui coulisse autour du pôle intérieur d'un aimant permanent cylindrique. Le passage d'un courant électrique dans le solénoïde crée un champ magnétique qui soutient par **lévitation** le cylindre, le plateau et le bras indicateur ainsi que la charge posée sur le plateau. Le courant est préalablement réglé de manière à ce que le niveau du bras indicateur se trouve en position zéro lorsque le plateau est vide. Lorsqu'on y dépose un objet, le plateau et le bras indicateur descendent, ce qui a pour effet d'augmenter la quantité de lumière qui atteint la cellule photoélectrique du détecteur de zéro. Le courant résultant est amplifié et active le solénoïde, ce qui entraîne une augmentation du champ magnétique et ramène le plateau à sa position de zéro initiale. Un tel dispositif, dans lequel un petit signal électrique ramène un système mécanique à sa position zéro, constitue un **système asservi**. Le courant requis pour maintenir le plateau et sa charge en position zéro est directement proportionnel à la masse de l'objet. Il peut être facilement mesuré, digitalisé et affiché. Pour étalonner une balance électronique, on utilise une masse étalon et on ajuste le taux d'amplification du courant pour que l'affichage corresponde à la masse exacte de l'étalon.

La **lévitation** consiste à faire flotter un objet dans l'air.

Un **système asservi** est un dispositif où l'apparition d'un petit signal électrique fait revenir un système mécanique à sa position de zéro.

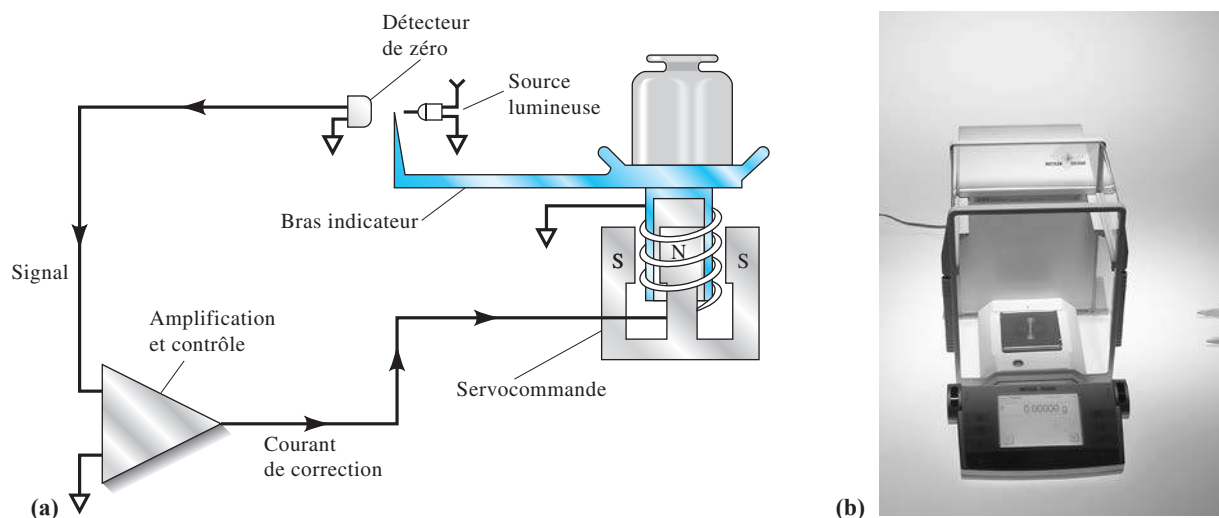


Figure 2-2 Balance analytique électronique. (a) Schéma. (b) Photo d'une balance électronique. [(a) D'après R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 973A. Publié 1982 American Chemical Society.]

⁴Pour une discussion plus détaillée, voir R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 973A, DOI: 10.1021/ac00245a003.

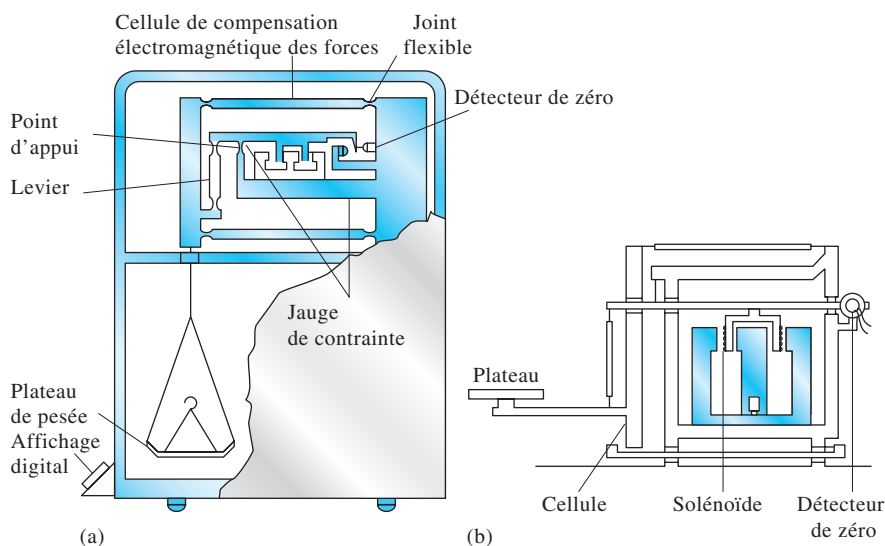


Figure 2-3 Balances analytiques électroniques. (a) Configuration classique avec le plateau sous la cellule. (b) Un modèle à plateau supérieur dont le mécanisme est enfermé dans une enceinte vitrée. [(a) D'après R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 973A. Publié 1982 American Chemical Society. (b) K. M. Lang, *Amer. Lab.*, **1983**, 15 (3), 72. Copyright 1983 by International Scientific Communications, Inc.]

La **figure 2-3** montre les configurations de deux modèles de balances analytiques électroniques. Dans les deux cas, le plateau est attaché à un système mécanique appelé **cellule**. La cellule comporte plusieurs **joints flexibles** qui permettent de limiter le mouvement du plateau et empêchent les forces de torsion (résultant d'un mauvais centrage de la charge) de perturber l'alignement du mécanisme de la balance. Au zéro, le fléau est parallèle à l'horizon gravitationnel et chacun des axes de fléchissement est en position neutre.

La figure 2-3a représente une balance électronique dont le plateau est placé sous la cellule. Sa précision est supérieure à celle du modèle de la figure 2-3b où le plateau est situé au-dessus de la cellule. Toutefois, les balances électroniques à plateau supérieur ont une précision au moins égale à celle des meilleures balances mécaniques et leur plateau est bien plus accessible.

Les balances électroniques possèdent généralement un système automatique de **tarage** qui permet d'afficher le zéro lorsqu'un récipient (comme un creuset ou un pèse-filtre) est posé sur le plateau. La plupart des balances permettent un tarage égal à 100% de leur capacité. Certaines balances électroniques ont deux capacités et deux précisions, ce qui permet de passer de la capacité d'une macrobalance à celle d'une semi-microbalance (30 g) avec un gain concomitant en précision à 0,01 mg. On dispose ainsi pratiquement de deux balances en une.

Les balances analytiques électroniques modernes sont caractérisées par une vitesse et une facilité d'utilisation exceptionnelles. Ainsi, une seule commande à touches digitales en permet le contrôle. Une position permet d'allumer l'appareil ou de l'éteindre, une autre étalonne automatiquement la balance à l'aide d'une ou deux masses étalons et la troisième affiche le zéro en présence ou en l'absence d'un objet sur le plateau. On peut ainsi obtenir des valeurs de masses fiables pratiquement sans apprentissage.

La **tare** est la masse d'un récipient vide. Le **tarage** consiste à amener la lecture d'une balance à zéro avec la tare sur son plateau.

Les planches en couleur 19 et 20 sont des photographies d'une balance électronique moderne.

2D-3 La balance analytique mécanique à un seul plateau

Composantes

Bien qu'on ne fabrique plus de balances mécaniques à un seul plateau, on trouve encore beaucoup de ces dispositifs robustes et fiables dans les laboratoires. Nous décrivons cette balance pour des raisons historiques. La **figure 2-4** est le schéma d'une balance mécanique à un seul plateau. La pièce maîtresse de cet instrument est un **fléau** léger dont le **couteau** taillé en forme de prisme (*A*) repose sur une surface plane. À l'extrémité gauche du fléau est attaché un plateau où l'on dépose l'objet à peser et une série complète de poids maintenus par des crochets. Ces poids peuvent être soulevés individuellement par un système mécanique contrôlé par une série de boutons situés à l'extérieur de l'enceinte de la balance. L'extrémité droite du fléau soutient un contrepoids qui équilibre exactement le plateau et les poids de l'extrémité gauche.

Près de l'extrémité gauche du fléau, un second couteau (*B*) supporte une seconde surface plane située à l'intérieur d'un **étrier** qui couple le plateau et le fléau. Les deux couteaux et leurs surfaces planes sont faits d'un matériau extrêmement dur (agate ou saphir synthétique) et forment deux axes porteurs qui permettent le mouvement du fléau et du plateau avec un minimum de frottement. Les performances d'une balance mécanique dépendent essentiellement de la perfection mécanique de ses deux systèmes porteurs.

Les balances à un plateau sont également équipées d'un **arrêt de fléau** et d'un **arrêt de plateau** qui évitent d'abîmer les supports lorsqu'on y dépose ou qu'on enlève des objets. L'arrêt de fléau est un système mécanique qui soulève le fléau pour que le couteau central ne touche plus sa surface porteuse et qui libère simultanément l'étrier de tout contact avec son couteau. Lorsqu'il est engagé, l'arrêt de plateau supporte le poids du plateau et de son contenu, ce qui bloque les oscillations. Les deux arrêts sont contrôlés par un levier qui est situé à l'extérieur de l'enceinte de la balance et qui doit rester verrouillé lorsque que la balance n'est pas utilisée.

Les deux **couteaux** d'une balance mécanique sont des prismes en agate ou en saphir qui forment des axes porteurs par leur contact avec deux surfaces planes qui font partie des **étriers** et sont également en agate ou en saphir.

Pour éviter d'endommager les arêtes des couteaux et leurs surfaces portantes, le système d'arrêt d'une balance analytique doit être constamment engagé, sauf lors des pesées.

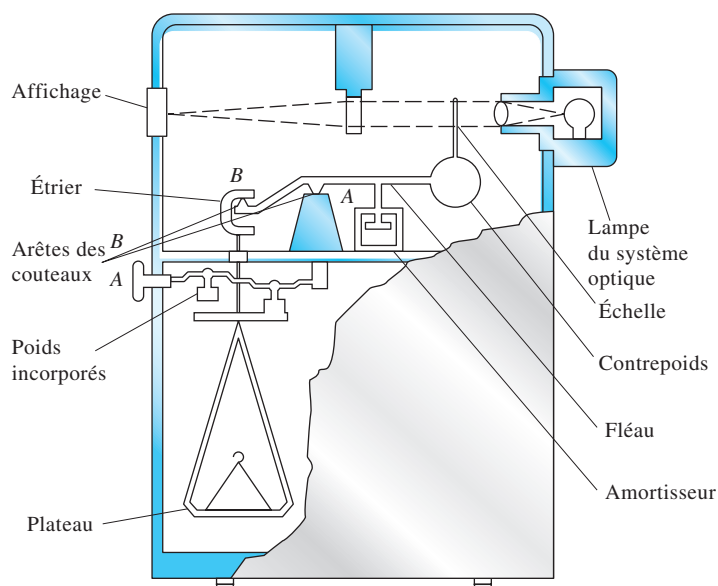


Figure 2-4 Balance analytique mécanique à un seul plateau. (D'après R. M. Schoonover, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 973A. Publié 1982 American Chemical Society.)

Le **papier cristal** est obtenu par un procédé particulier appelé calandrage. Pour commencer, on écrase des fibres de pulpe de papier par battage. La fibre battue est ensuite pressée dans des moules puis séchée en forme de feuilles. Ces dernières sont alors entraînées à travers un supercalandreur, qui est une série alternée de rouleaux durs en acier chauffé et de rouleaux élastiques en fibre. On répète plusieurs fois cette étape qui permet d'aplatir les fibres de pulpe et de les orienter dans la même direction. Le produit final est un papier extrêmement lisse qui peut être utilisé comme barrière protectrice contre de nombreuses sortes de graisses, de gaz ou de liquides. Le papier cristal s'utilise comme feuille intercalaire dans l'assemblage de livres, surtout pour éviter le contact entre des illustrations fragiles et les pages en regard. Ce papier peut être fabriqué à pH neutre et protège des dégâts par éclaboussure, exposition ou frottement. On l'emploie dans l'industrie alimentaire comme barrière entre des couches de produits tels que viande, viennoiseries et fromage, par exemple. En chimie, on utilise le papier cristal pour peser des échantillons poudreux ou granulaires, car les particules adhèrent très peu à ce papier très léger et bon marché. De fines bandelettes de papier cristal conviennent particulièrement pour manipuler des pèse-filtres ou d'autres ustensiles qui doivent être transférés manuellement au plateau d'une balance.

L'**erreur due à la poussée d'Archimède** est l'erreur de pesée qui survient lorsque la densité de l'objet pesé est significativement différente de celle des poids.

Un **amortisseur à air** est monté à l'extrémité du fléau opposée au plateau. Ce dispositif est constitué d'un piston qui se déplace à l'intérieur d'un cylindre concentrique attaché à l'enceinte de la balance. Lorsque le fléau se met en mouvement, l'air du cylindre est périodiquement comprimé et dilaté, et s'oppose ainsi au mouvement du fléau qui s'immobilise rapidement.

La détection de petites différences de masse (< 1 mg) nécessite que les balances analytiques soient protégées des courants d'air. Elles sont donc toujours enfermées dans des enceintes équipées d'accès à glissières qui permettent de déposer et d'enlever les objets à peser.

Pesée à l'aide d'une balance à un seul plateau

Le fléau d'une balance bien réglée est pratiquement horizontal lorsque le plateau est vide et tous les poids en place. Lorsque le système d'arrêt est débloqué, le fléau peut osciller sur l'arête de son couteau. Si l'on place un objet sur le plateau, l'extrémité gauche du fléau s'abaisse. On soulève alors les divers poids un par un jusqu'à ce que le déséquilibre devienne inférieur à 100 mg. L'angle de déflexion du fléau par rapport à l'horizontale est alors directement proportionnel à la masse qui doit être enlevée pour ramener le fléau à sa position initiale. Le système optique représenté dans la partie supérieure de la figure 2-4 mesure cet angle de déflexion et le convertit en milligrammes. Un **réticule**, c'est-à-dire une échelle graduée de 0 à 100 mg gravée sur un petit écran transparent, est monté sur le fléau. Un faisceau lumineux traverse l'échelle dont l'image est focalisée à l'aide d'une lentille sur un verre dépoli situé sur la face avant de la balance. Un vernier permet de lire cette échelle à $\pm 0,1$ mg.

Règles d'utilisation d'une balance analytique

Une balance analytique est un appareil délicat qu'il faut manipuler avec soin. Consultez votre assistant sur le mode opératoire détaillé de votre modèle de balance. Quels qu'en soient la marque ou le modèle, observez les règles générales suivantes :

1. Centrez le mieux possible la charge sur le plateau.
2. Protégez la balance de la corrosion. Les objets à poser sur le plateau doivent être en métaux inertes, en plastiques non réactifs ou en matériaux vitreux.
3. Prenez des précaution spéciales (voir paragraphe 2E-6) pour peser les liquides.
4. Consultez l'assistant si la balance semble dérégulée.
5. Maintenez la balance dans un état de propreté rigoureux. Utilisez une brosse en poil de chameau pour éliminer les poussières et tout produit renversé.
6. Avant de le peser, laissez refroidir à la température ambiante tout objet qui a dû être chauffé.
7. Utilisez des pinces, des gants ou des bandes de papier cristal pour manipuler les objets secs et éviter d'y déposer des traces de doigts.

2D-4 Les sources d'erreurs de pesée⁵

La poussée d'Archimède

Une erreur due à la **poussée d'Archimède** affecte la mesure de la masse de tout objet dont la densité diffère significativement de celle des poids étalons. Cette erreur trouve son origine dans la différence des forces de poussée exercées par le milieu (l'air) sur

⁵Pour plus d'informations, voir R. Battino et A. G. Williamson, *J. Chem. Educ.*, **1984**, *64*, 51, DOI:10.1021/ed1061p51.

l'objet et sur les poids. Pour les balances électroniques⁶, la correction d'Archimède peut s'effectuer à l'aide de l'équation

$$W_1 = W_2 + W_2 \left(\frac{d_{\text{air}}}{d_{\text{objet}}} - \frac{d_{\text{air}}}{d_{\text{poids}}} \right) \quad (2-1)$$

où W_1 est la masse corrigée de l'objet, W_2 la masse des poids étalons, d_{objet} la masse volumique de l'objet, d_{poids} la masse volumique des poids et d_{air} la masse volumique de l'air déplacé par les masses et l'objet. La valeur de d_{air} est de $0,0012 \text{ g/cm}^3$.

L'impact de l'équation 2-1 est montré sur la **figure 2-5** où l'erreur relative due à la poussée d'Archimède est portée en fonction de la masse volumique d'objets pesés dans l'air à l'aide de poids en acier inoxydable. Notez que cette erreur est inférieure à 0,1% lorsque la masse volumique des objets est égale ou supérieure à 2 g/cm^3 . Il est donc rarement nécessaire de corriger la masse de la plupart des solides. Toutefois, dans le cas des solides de faible masse volumique, des liquides ou des gaz, les effets de la poussée d'Archimède sont significatifs et il faut appliquer la correction.

La masse volumique des poids utilisés dans les balances à un seul plateau (ou pour étalonner les balances électroniques) est comprise entre $7,8$ à $8,4 \text{ g/cm}^3$ selon le fabricant. Dans la plupart des cas, on utilise une valeur de 8 g/cm^3 . Si l'on a besoin d'une plus grande exactitude, on peut trouver la valeur des masses volumiques nécessaires dans les spécifications de la balance.

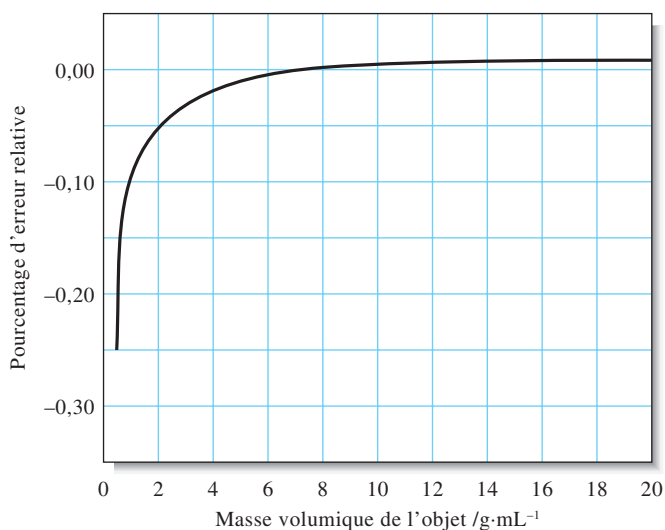


Figure 2-5 Effet de la poussée d'Archimède sur les valeurs pesées (masse volumique des poids = $8,0 \text{ g/cm}^3$). Graphique de l'erreur relative en fonction de la masse volumique de l'objet pesé.

⁶Les corrections d'Archimède pour les balances mécaniques à un seul plateau diffèrent quelque peu des corrections pour les balances électroniques. Pour une discussion approfondie des différences de corrections, voir M. R. Winward et al., *Anal. Chem.*, **1977**, *49*, 2126, DOI: 10.1021/ac50021a062.

Effets de la température

Si l'on pèse un objet dont la température diffère de celle du milieu ambiant, il peut en résulter une erreur significative. Cela se produit le plus souvent si l'on ne laisse pas assez de temps à l'objet pour revenir à la température ambiante. Les erreurs dues à la différence de température ont deux origines. Tout d'abord, les courants de convection dans l'enceinte de la balance exercent un effet de poussée sur le plateau et l'objet. De plus, l'air chaud piégé dans un récipient fermé pèse moins que le même volume d'air à une température plus basse. Ces deux effets conduisent à une valeur trop faible de la masse apparente de l'objet. Cette erreur peut atteindre 10 à 15 mg pour un creuset filtrant en porcelaine ou un pèse-filtre (voir [figure 2-6](#)). Par conséquent, les objets chauds doivent toujours être refroidis à la température ambiante avant d'être pesés.

Avant de le peser, laissez toujours revenir à la température ambiante tout objet qui a dû être préalablement chauffé.

EXEMPLE 2-1

Un flacon pèse 7,6500 g à vide, et 9,9700 g après introduction d'un liquide organique de masse volumique égale à 0,92 g/cm³. Les poids de la balance sont en acier inoxydable ($d = 8,0$ g/cm³). Corrigez la masse de l'échantillon en tenant compte de la poussée d'Archimède.

Solution

La masse apparente du liquide vaut $9,9700 - 7,6500 = 2,3200$ g. Puisque la même force de poussée agit sur le flacon lors des deux pesées, il ne faut tenir compte que de la poussée qui s'exerce sur les 2,3200 g de liquide. Si l'on remplace d_{air} par 0,0012 g/cm³, d_{objet} par 0,92 g/cm³ et d_{poids} par 8,0 g/cm³ dans l'équation 2-1, on trouve que la masse corrigée vaut

$$W_1 = 2,3200 + 2,3200 \left(\frac{0,0012}{0,92} - \frac{0,0012}{8,0} \right) = 2,3227 \text{ g}$$

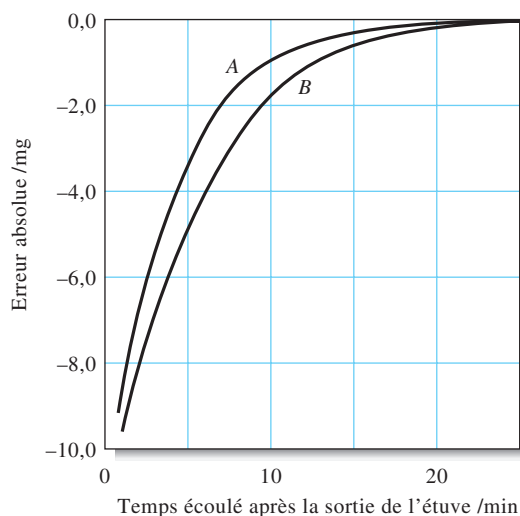


Figure 2-6 Effet de la température sur les mesures de pesée. Erreur absolue sur la masse en fonction du temps après que l'objet ait été retiré d'une étuve à 110°C. *A* : creuset filtrant en porcelaine. *B* : pèse-filtre contenant environ 7,5 g de KCl.

Autres sources d'erreurs

Un objet en verre ou en porcelaine peut parfois acquérir une charge électrique statique suffisante pour entraîner une réponse erratique de la balance. Ce problème est particulièrement sérieux lorsque l'humidité relative est faible. Une décharge spontanée se

produit parfois après un certain temps. Une faible source radioactive (comme une brosse de photographe Static-Master® contenant une minuscule quantité de polonium) placée dans l'enceinte de la balance émet assez d'ions pour assurer une décharge efficace. On peut aussi essayer l'objet avec une peau de chamois légèrement humidifiée.

Il faut contrôler régulièrement l'exactitude de l'échelle optique des balances à un seul plateau, surtout dans le domaine des charges où toute l'étendue de l'échelle est utilisée. Ce contrôle s'effectue à l'aide d'un poids étalon de 100 mg.

2D-5 Les balances auxiliaires

Dans les laboratoires d'analyse, on utilise très souvent des balances moins précises que les balances analytiques. Ces balances offrent de nombreux avantages tels que rapidité, robustesse, commodité et grande capacité, et devraient être utilisées chaque fois qu'une sensibilité élevée n'est pas nécessaire.

Les balances auxiliaires à plateau supérieur sont particulièrement commodes. Elles permettent de peser 150 à 200 g avec une précision d'environ 1 mg, soit dix fois moins bien qu'une balance macroanalytique. Certaines balances de ce type acceptent des charges de 25 000 g avec une précision de $\pm 0,05$ g. La plupart sont équipées d'un dispositif de tarage qui permet d'amener la lecture à zéro avec un récipient vide posé sur le plateau. Certaines sont entièrement automatiques, ne nécessitent aucune manipulation de poids, ni de bouton de réglage et fournissent un affichage digital de la masse. Les balances modernes à plateau supérieur sont électroniques.

On peut également utiliser une balance à trois fléaux dont la sensibilité est moindre que celle d'une balance à plateau supérieur. C'est une balance à un seul plateau possédant trois décades de poids que l'on peut déplacer sur trois échelles individuelles calibrées. La précision d'une balance à trois fléaux peut être de 10 à 100 fois moins bonne que celle d'un appareil à plateau supérieur, mais elle suffit pour de nombreuses pesées. Ce type de balance est simple, durable et peu onéreux.

Utilisez les balances de laboratoire auxiliaires pour les pesées qui ne nécessitent pas une grande exactitude.

ÉQUIPEMENT ET MANIPULATIONS ASSOCIÉS À LA PESÉE

2E

La masse apparente de nombreux solides varie avec l'humidité en raison de leur tendance à absorber des quantités notables d'eau. Cet effet est particulièrement prononcé lorsqu'une grande surface de l'objet est en contact avec l'atmosphère, comme lorsqu'un réactif ou un échantillon a été réduit en fine poudre. La première étape d'une analyse consiste donc à sécher l'échantillon de manière à ce que les résultats ne soient pas faussés par le taux d'humidité ambiante.

Un échantillon, un précipité ou un récipient est amené à poids constant par une suite d'opérations comprenant chauffage (généralement d'au moins une heure) à une température adéquate, refroidissement et pesée. Cette séquence est répétée jusqu'à ce que l'on obtienne deux masses successives qui ne diffèrent pas de plus de 0,2 à 0,3 mg. La mesure d'une masse constante donne une certaine garantie que les processus physiques et chimiques qui se produisent au cours du chauffage (ou de la calcination) sont arrivés à leur terme.

Le **séchage** ou la **calcination à poids constant** est un processus au cours duquel un solide passe successivement par des étapes de chauffage, de refroidissement et de pesée jusqu'à ce que sa masse soit constante à 0,2 ou 0,3 mg près.

2E-1 Les pèse-filtres

Les **pèse-filtres** sont des récipients utilisés pour sécher et conserver des solides. Deux modèles courants sont présentés sur la **figure 2-7**. Dans le modèle de gauche, le joint dépoli est situé à l'extérieur du pèse-filtre et n'entre pas en contact avec le contenu, ce



Figure 2-7 Pèse-filtres.

Un dessiccateur sert à sécher des substances ou des objets.

qui élimine la possibilité de piéger une partie de l'échantillon sur la surface dépolie et donc d'en perdre une partie. La robustesse est le principal avantage des pèse-filtres en plastique par rapport aux pèse-filtres en verre, mais le plastique s'érode facilement et ne se nettoie pas aussi facilement que le verre.

2E-2 Les dessiccateurs et les desséchants

Le séchage à l'étuve est la manière la plus courante d'éliminer l'eau des solides. Cette méthode ne convient pas pour les substances qui se décomposent ou pour celles dont l'eau ne s'élimine pas à la température de l'étuve.

Pour minimiser la réabsorption d'humidité durant leur refroidissement, les matériaux séchés sont entreposés dans un **dessiccateur**. La **figure 2-8** représente les différentes parties d'un dessiccateur. Le fond contient un desséchant tel que du chlorure de calcium anhydre, du sulfate de calcium (Driérite), du perchlorate de magnésium anhydre (Anhydron ou Déhydrite) ou du pentoxyde de phosphore. Les surfaces en verre dépoli entre le couvercle et la base sont enduites d'une légère couche de vaseline pour assurer l'étanchéité lorsque le couvercle est en place.

Pour enlever ou replacer le couvercle d'un dessiccateur, il faut opérer par glissement latéral pour minimiser le risque de perturber l'échantillon. On réalise un joint étanche par une légère rotation du couvercle suivie d'une pression sur celui-ci.

Lorsqu'on place un objet chaud dans un dessiccateur, l'augmentation de pression qui résulte de l'échauffement de l'air confiné peut être suffisante pour desceller le joint entre le couvercle et la base. Par contre, si le joint n'est pas rompu, le refroidissement d'objets chauds peut créer un vide partiel. Ces deux phénomènes peuvent entraîner des pertes physiques du contenu du dessiccateur ou sa contamination. Bien que cela aille à l'encontre de l'emploi rationnel du dessiccateur, il faut laisser quelque peu refroidir l'objet avant de fermer complètement le couvercle. Il est également utile de rompre l'étanchéité une ou deux fois au cours du refroidissement pour compenser tout vide excessif qui pourrait se développer. Par ailleurs, il est prudent de maintenir le couvercle avec les pouces lorsqu'on déplace le dessiccateur.

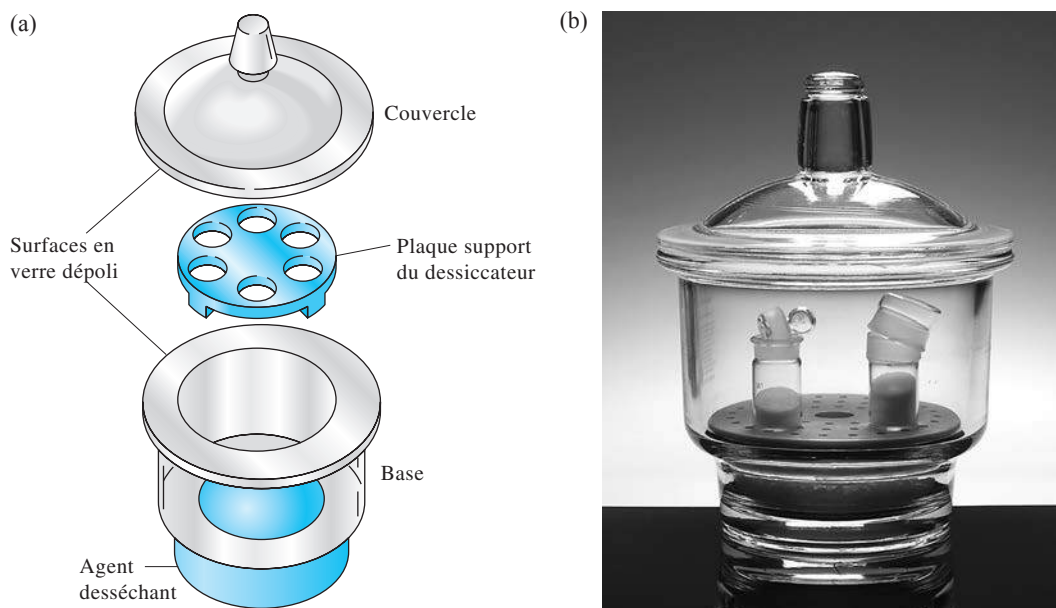


Figure 2-8 (a) Composantes d'un dessiccateur. La base contient un agent chimique desséchant et est généralement couverte d'une grille ou d'une plaque en porcelaine percée de trous qui supporte les pèse-filtres ou les creusets. (b) Photo d'un dessiccateur contenant des pèse-filtres avec des solides secs.

Il faut entreposer les matériaux très hygroscopiques dans des récipients munis de bons couvercles, tels que des pèse-filtres, le couvercle restant en place même dans le dessiccateur. La plupart des autres solides peuvent y être conservés sans couvercle.

2E-3 La manipulation des pèse-filtres

Il suffit de chauffer pendant 1 heure de 105 à 110°C pour éliminer l'humidité de la surface de la plupart des solides. La **figure 2-9** montre le dispositif conseillé pour sécher un échantillon. Le pèse-filtre est placé dans un bécher surmonté d'un verre de montre nervuré. Ce dispositif protège l'échantillon d'une contamination accidentelle tout en permettant la libre circulation de l'air. On peut traiter de la même manière les creusets contenant un précipité qui doit être débarrassé de son humidité par simple séchage. Le bécher qui contient le pèse-filtre ou le creuset sera marqué pour permettre son identification.

Évitez de toucher avec les doigts les objets séchés, car des quantités détectables d'eau et de graisse (les empreintes digitales) peuvent s'y déposer. Utilisez plutôt des pinces, des doigtiers en peau de chamois, des gants propres en coton ou des bandelettes de papier pour manier les objets séchés à peser. La **figure 2-10** montre comment manipuler un pèse-filtre avec des pinces et des bandelettes de papier.



Charles D. Winters

Figure 2-9 Dispositif de séchage des échantillons.

2E-4 La pesée par différence

La pesée par différence est une méthode simple pour déterminer les masses d'une série de prises. On pèse d'abord le flacon avec son contenu, puis on transvase une partie de ce contenu dans un récipient. En tapotant doucement le bord du flacon tout en le faisant légèrement tourner, on peut contrôler la quantité de prise déversée. Après ce transfert, on pèse le flacon avec ce qui lui reste de contenu. La masse de la prise est égale à la différence entre les deux pesées. Il est indispensable que tout le solide prélevé du flacon pesé soit intégralement transvasé dans le récipient.

2E-5 La pesée de solides hygroscopiques

Les substances hygroscopiques absorbent rapidement l'humidité atmosphérique et nécessitent donc une manipulation spéciale. Prenez autant de pèse-filtres que de prises à peser. Introduisez la quantité approximative nécessaire dans chaque pèse-filtre individuel et chauffez pendant un temps approprié. Dès que le chauffage est terminé, fermez rapidement les pèse-filtres et refroidissez-les dans un dessiccateur. Pesez un pèse-filtre après l'avoir brièvement ouvert pour compenser le vide. Transvasez rapidement son contenu dans un récipient approprié, fermez-le immédiatement et pesez-le à nouveau avec le solide qui n'a pas été transvasé. Recommencez pour chaque prise et déterminez les masses des échantillons par différence.

2E-6 La pesée des liquides

La masse d'un liquide se détermine toujours par différence. Les liquides non corrosifs et relativement peu volatils peuvent être transvasés dans des récipients préalablement pesés munis d'un couvercle hermétique (comme des pèse-filtres). La masse du récipient est soustraite de la masse totale.

Tout liquide volatil ou corrosif doit être scellé dans une ampoule en verre tarée. L'ampoule est chauffée et son extrémité est plongée dans l'échantillon. Au cours du refroidissement, le liquide est aspiré dans l'ampoule. Celle-ci est ensuite renversée et



Charles D. Winters

Figure 2-10 Transfert quantitatif d'un échantillon solide. Notez l'utilisation de pinces pour tenir le pèse-filtre et d'une bande de papier pour tenir le couvercle afin d'éviter tout contact entre le verre et la peau.

son extrémité est scellée à la flamme. L'ampoule et son contenu, ainsi que tout morceau de verre qui se serait détaché au cours de la fermeture, sont amenés à la température ambiante et pesés. L'ampoule est alors transférée dans un récipient approprié et y est brisée. Il faut effectuer une correction de volume pour le verre de l'ampoule si cette dernière a été transférée dans une fiole jaugée.

2F FILTRATION ET CALCINATION DES SOLIDES

Plusieurs dispositifs techniques expérimentaux permettent de filtrer et de calciner des solides avec le minimum de contamination et d'erreur.

2F-1 Appareillage

Les creusets simples

Les creusets simples ne servent que de récipients. Les creusets en porcelaine, en oxyde d'aluminium, en silice et en platine conservent une masse constante, aux erreurs expérimentales près, et sont utilisés principalement pour amener les précipités dans l'état où ils doivent être pesés. Le solide est d'abord recueilli sur un papier-filtre. Le filtre et son contenu sont ensuite placés dans un creuset préalablement pesé, et le papier est calciné.

Les creusets simples en nickel, en fer, en argent et en or sont utilisés comme récipients pour la fusion à haute température d'échantillons insolubles dans les réactifs aqueux. L'attaque de ces creusets par l'atmosphère et par leur contenu peut entraîner des variations de leur masse. De plus, ces attaques contaminent l'échantillon avec des espèces constitutives du creuset. Il faut donc choisir le type de creuset qui causera le moins d'interférences dans les étapes ultérieures de l'analyse.

Les creusets filtrants

Les creusets filtrants servent non seulement de récipients, mais également de filtres. On utilise le vide pour accélérer la filtration. L'étanchéité entre le creuset et le récipient de filtration est réalisée à l'aide d'un adaptateur en caoutchouc (voir [figure 2-11](#)). Un système de filtration complet est représenté sur la figure 2-16. La récupération d'un précipité sur creuset filtrant est généralement beaucoup plus rapide que sur un filtre en papier.

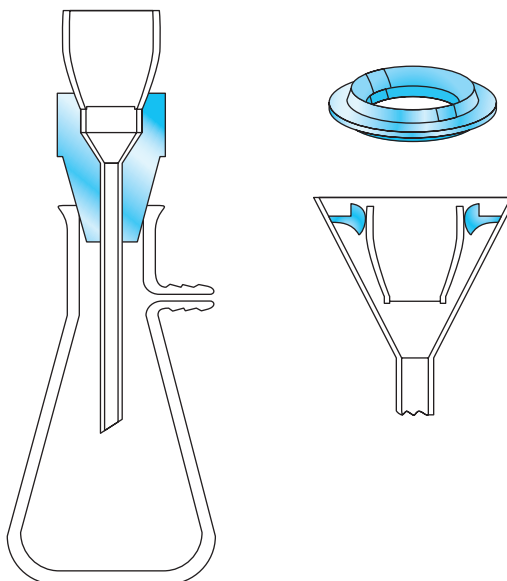


Figure 2-11 Sièges pour creusets filtrants.

L'élément filtrant du creuset est constitué d'un disque de **verre fritté** dont la porosité (indiquée sur le creuset) est fine, moyenne ou grossière. La température supérieure d'utilisation d'un creuset en verre fritté est habituellement de l'ordre de 200°C. Les creusets filtrants constitués totalement de quartz peuvent être portés sans dommage à des températures nettement supérieures. Il en est de même pour les creusets dont le frittage est en porcelaine non vitrifiée ou en oxyde d'aluminium. Ces derniers sont moins coûteux que le quartz.

Le **creuset de Gooch** a un fond perforé qui soutient un matériau fibreux. L'amiante a été longtemps le milieu filtrant d'élection des creusets de Gooch, mais les règlements actuels relatifs à ce matériau ont pratiquement éliminé son utilisation. L'amiante est actuellement remplacée par de petits disques en verre fibreux qui sont utilisés en double pour éviter leur désintégration au cours de la filtration. Ils peuvent supporter des températures supérieures à 500°C et sont nettement moins hygroscopiques que l'amiante.

Le papier-filtre

Le papier constitue un moyen de filtration très utilisé. On fabrique du papier qui ne laisse pas de cendres à partir de fibres de cellulose traitées par les acides chlorhydrique et fluorhydrique qui éliminent les impuretés métalliques et la silice ; ensuite on neutralise les acides par de l'ammoniaque. La quantité de sels d'ammonium qui subsiste dans de nombreux papiers-filtres est parfois suffisante pour fausser le dosage de l'azote par la méthode de Kjeldahl (voir paragraphe 38C-11).

Tous les papiers ont tendance à absorber l'humidité atmosphérique, et le papier sans cendres n'y fait pas exception. Il est donc nécessaire de détruire le papier par calcination avant de peser le précipité recueilli. Le résidu de calcination d'un filtre circulaire d'une dizaine de centimètres de diamètre pèse généralement moins de 0,1 mg, ce qui est négligeable dans la plupart des cas. Le papier sans cendres est disponible en plusieurs porosités.

Les précipités gélatineux, comme l'oxyde hydraté de fer(III), colmatent les pores de tous les filtres. Un papier-filtre de porosité grossière est le plus efficace pour de tels solides, mais même avec ce papier, il peut y avoir colmatage. Ce problème peut être minimisé en mélangeant une dispersion de papier-filtre avec le précipité avant la filtration. Sur le marché, on trouve de la pulpe de papier-filtre en tablettes ; sinon, on peut en préparer en traitant du papier-filtre sans cendre par de l'acide chlorhydrique concentré et en éliminant l'acide par lavage de la masse obtenue.

Le **tableau 2-1** résume les propriétés des systèmes de filtration courants. Aucun ne répond à l'ensemble des exigences répertoriées.

TABLEAU 2-1

Comparaison des substrats de filtration en analyse gravimétrique					
Propriété	Papier	Creuset de Gooch, Verre fibreux	Creuset en verre	Creuset en porcelaine	Creuset en oxyde d'aluminium
Vitesse de filtration	lente	rapide	rapide	rapide	rapide
Utilisation	laborieuse	commode	commode	commode	commode
Température de calcination maximale/°C	aucune	> 500	200–500	1100	1450
Réactivité chimique	le carbone est réducteur	inerte	inerte	inerte	inerte
Degrés de porosité	nombreux	plusieurs	plusieurs	plusieurs	plusieurs
Comportement vis-à-vis de précipités gélatineux	satisfaisant	inadapté, colmatage	inadapté, colmatage	inadapté, colmatage	inadapté, colmatage
Coût	faible	faible	élevé	élevé	élevé

Le système de chauffage

De nombreux précipités peuvent être pesés directement après avoir été amenés à poids constant dans une étuve à basse température. Ces étuves sont chauffées électriquement et leur température peut être maintenue constante à mieux que 1°C. Les températures maximales qu'elles peuvent atteindre sont comprises entre 140°C et 260°C, selon les modèles. Pour de nombreux précipités, une température de séchage de 110°C est suffisante. Le séchage est largement accéléré par une circulation forcée d'air. Le passage d'air préséché à travers une étuve conçue pour opérer sous pression réduite constitue une amélioration supplémentaire.

L'usage des fours à micro-ondes de laboratoire s'est largement répandu car, quand il est applicable, il raccourcit considérablement les cycles de séchage. Ainsi, des échantillons de boue qui nécessitent 12 à 16 heures de séchage dans une étuve conventionnelle sont séchés en 5 à 6 minutes dans un four à micro-ondes.⁷ La durée de séchage des précipités de chlorure d'argent, d'oxalate de calcium et de sulfate de baryum utilisés en analyse gravimétrique est également réduite de manière significative.⁸

Une lampe chauffante ordinaire permet de sécher un précipité qui a été recueilli sur un papier-filtre et aussi de carboniser le papier. Cette opération doit se poursuivre par une calcination à température élevée dans un four à moufle.

Les brûleurs s'utilisent comme sources de chaleur intense. La température maximale que l'on peut atteindre dépend du modèle et du combustible. Parmi les trois brûleurs employés couramment au laboratoire, le Meeker permet d'atteindre des températures plus élevées que le Tirrill et le Bunsen.

Un four électrique très performant (**four à moufle**) est capable de maintenir et de contrôler des températures jusqu'à plus de 1100°C. On a besoin de pinces à longs manches et de gants résistant à la chaleur pour transférer des objets dans un tel four.

2F-2 Filtration et calcination des précipités

Préparation des creusets

La masse d'un creuset utilisé pour amener un précipité sous une forme qui convient à la pesée doit demeurer constante, dans les limites des erreurs expérimentales, pendant le séchage ou la calcination. Le creuset est d'abord soigneusement nettoyé (les creusets filtrants peuvent se nettoyer facilement par lavage inversé à l'aide du système de filtration) et soumis au même régime de chauffage et de refroidissement que celui que requiert le précipité. Ces opérations sont répétées jusqu'à l'obtention d'une masse constante (page 25), c'est-à-dire jusqu'à ce que les pesées successives ne diffèrent pas de plus de 0,3 mg.

Filtration et lavage des précipités

La filtration d'un précipité analytique comporte trois étapes : la **décantation**, le **lavage** et le **transfert**. Lors de la décantation, on fait passer sur le filtre le plus possible de liquide surnageant sans perturber le précipité accumulé au fond du bécher où il s'est formé. Cette procédure accélère la vitesse globale de filtration en retardant le moment où les pores du filtre se colmatent. On utilise une baguette en verre* pour diriger l'écoulement du liquide (**figure 2-12a**).

À la fin du transvasement, la goutte de liquide formée au bout du bec verseur est ramenée dans le bécher à l'aide de la baguette en verre. On ajoute ensuite du liquide de lavage dans le bécher où il est intimement mélangé avec le précipité. On laisse sédimenter le solide, puis le liquide surnageant est également déversé sur le filtre. Selon la nature du

Le lavage inversé d'un creuset filtrant s'effectue en retournant le creuset sur l'adaptateur (figure 2-11) et en aspirant de l'eau à travers le creuset renversé.

La **décantation** consiste à séparer par gravité un liquide des matières qu'il contient en suspension et qu'on laisse déposer. Le liquide surnageant peut ensuite être versé très doucement de manière à ne pas perturber le solide au fond du récipient.

⁷E. S. Beary, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 742, DOI: 10.1021/ac00159a003.

⁸R. Q. Thomson et M. Ghadrahdi, *J. Chem. Educ.*, **1993**, *70*, 170, DOI: 10.1021/ed070p170.

*N.d.tr. : En anglais : *stirring rod*.

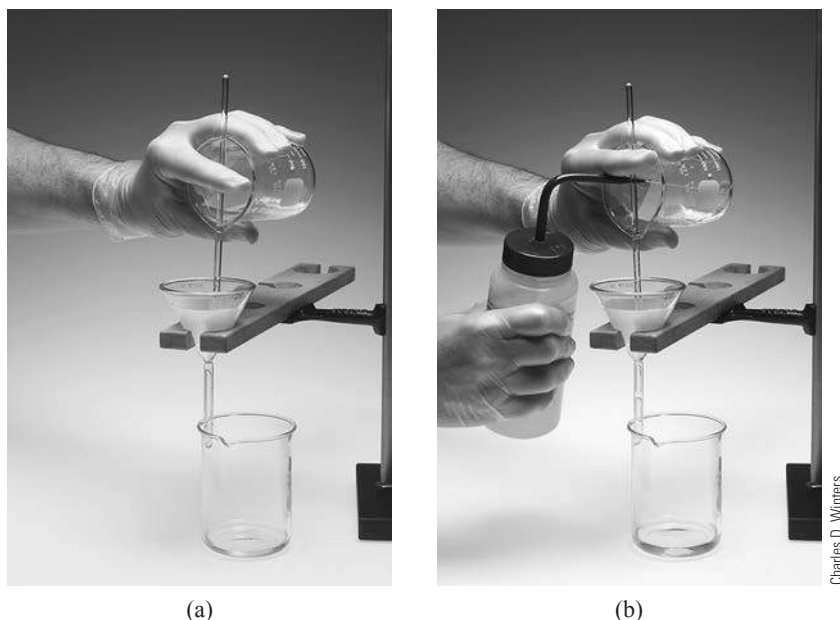


Figure 2-12 (a) Lavage par décantation. (b) Transfert du précipité.

précipité, on peut effectuer plusieurs lavages successifs *avant* que le solide ne soit finalement transféré ; il en résulte un lavage plus poussé du précipité et une filtration plus rapide.

La méthode de transfert du précipité est illustrée sur la **figure 2-12b**. La plus grande partie du précipité est transférée du bécher sur le filtre à l'aide de jets de liquide de lavage. Comme dans la décantation et le lavage, l'écoulement s'effectue le long d'une baguette en verre.

Les dernières traces de précipité qui adhèrent à la paroi de bécher sont détachées à l'aide d'un **racloir*** (constitué d'un petit morceau de tuyau en caoutchouc qui coiffe une baguette en verre) que l'on mouille avec le liquide de lavage avant utilisation. Tout le solide ainsi récupéré est transféré sur le filtre. De petits morceaux de papier-filtre peuvent être utilisés pour récupérer les dernières traces de précipités d'oxydes hydratés déposées sur la paroi du bécher. Ces papiers seront calcinés avec le papier-filtre sur lequel on a recueilli le précipité.

De nombreux précipités ont l'exaspérante propriété de **grimper** le long des surfaces mouillées à l'encontre des forces de gravité. Il ne faut jamais remplir les filtres au-delà des trois quarts de leur capacité en raison du risque de pertes résultant de cette ascension capillaire. L'addition d'une petite quantité de détergent non ionique, tel que le Triton X-100, au liquide surnageant ou au liquide de lavage permet de minimiser ce phénomène.

Un précipité gélatineux doit être complètement lavé avant d'être séché. Comme ces précipités se contractent et forment des crevasses en cours de séchage, toute addition trop tardive de liquide de lavage s'évacue directement par ces crevasses et est donc totalement inefficace.

L'**ascension capillaire** est un processus par lequel un solide grimpe le long de la paroi d'un récipient mouillé ou d'un papier filtre.

Ne laissez pas un précipité gélatineux sécher avant qu'il ne soit complètement lavé.

2F-3 Consignes pour la filtration et la calcination des précipités

Préparation d'un papier-filtre

La **figure 2-13** montre comment plier un papier-filtre et le disposer dans un entonnoir de 60° d'ouverture. Le papier est plié exactement en deux (a), le pli est bien marqué et le papier est à nouveau plié (b). On détache un petit morceau triangulaire de l'un des coins, parallèlement au second pli (c). On ouvre alors le papier de manière à former un

*N.d.tr. : En anglais : *rubber policeman*.

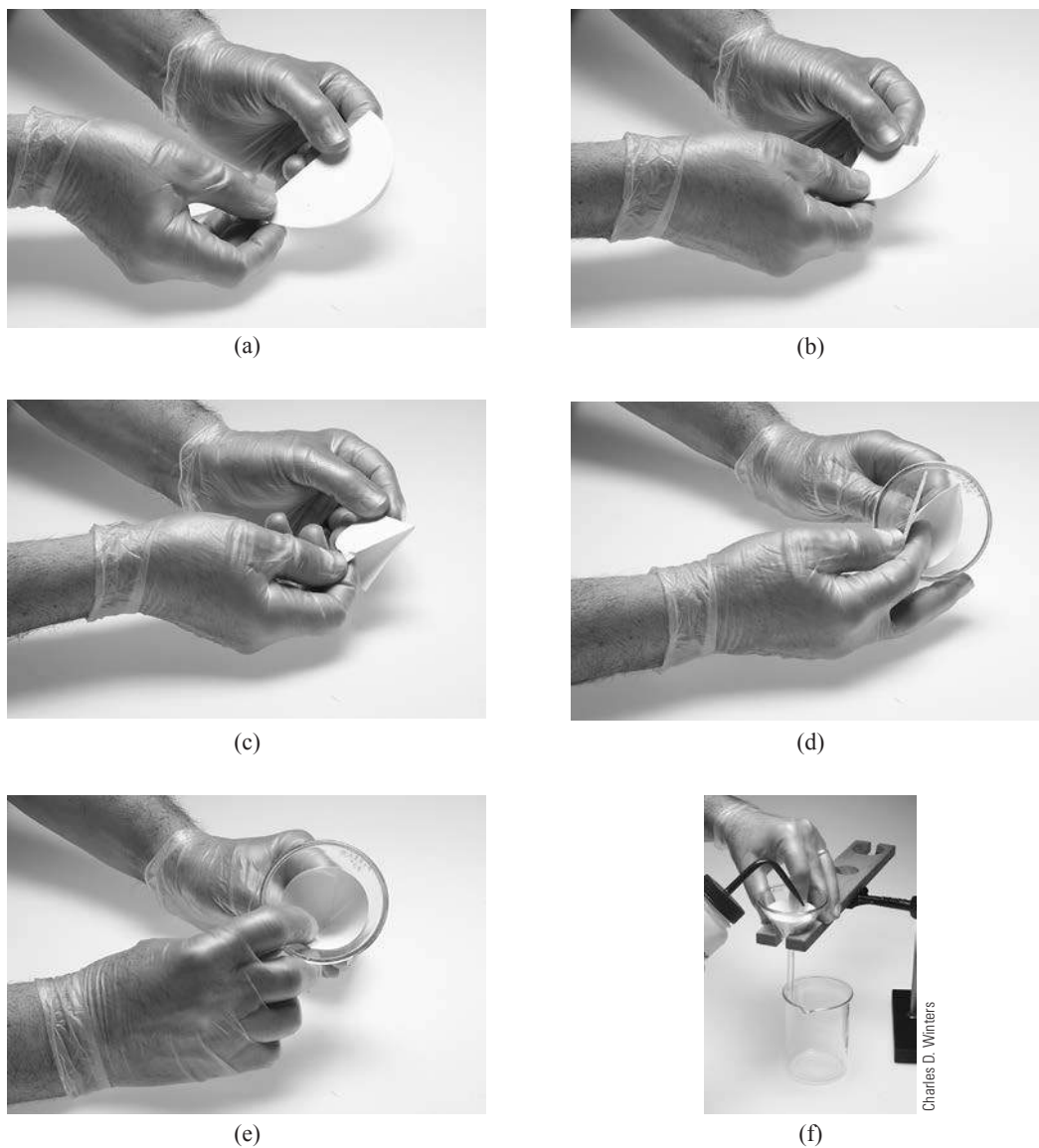


Figure 2-13 Pliage et disposition d'un papier-filtre. (a) Pliez le papier exactement en deux et marquez bien le pli. (b) Pliez le papier une seconde fois. (c) Déchirez un des coins parallèlement au second pli. (d) Ouvrez la moitié non déchirée du papier de manière à former un cône. (e) Placez le cône dans l'entonnoir. (f) Humectez le cône avec de l'eau de lavage et le maintenez en place.

cône avec la moitié qui n'a pas été déchirée (d). Le cône est placé dans l'entonnoir et le second pli est renforcé (e). On termine la mise en place en humectant le cône avec de l'eau de lavage et en le tapotant *délicatement* avec un doigt (f). Il n'y a aucune occlusion d'air si le cône est installé correctement. De plus, il doit subsister une colonne ininterrompue de liquide dans la tige de l'entonnoir.

Transfert du papier et du précipité dans un creuset

Après filtration et lavage, le filtre et son contenu doivent être transférés de l'entonnoir à un creuset qui a été amené à poids constant. Le papier-filtre mouillé est très peu résistant et doit être manipulé avec précaution au cours du transfert. Le risque de déchirure est considérablement réduit si on le laisse un peu sécher avant de l'enlever de l'entonnoir.

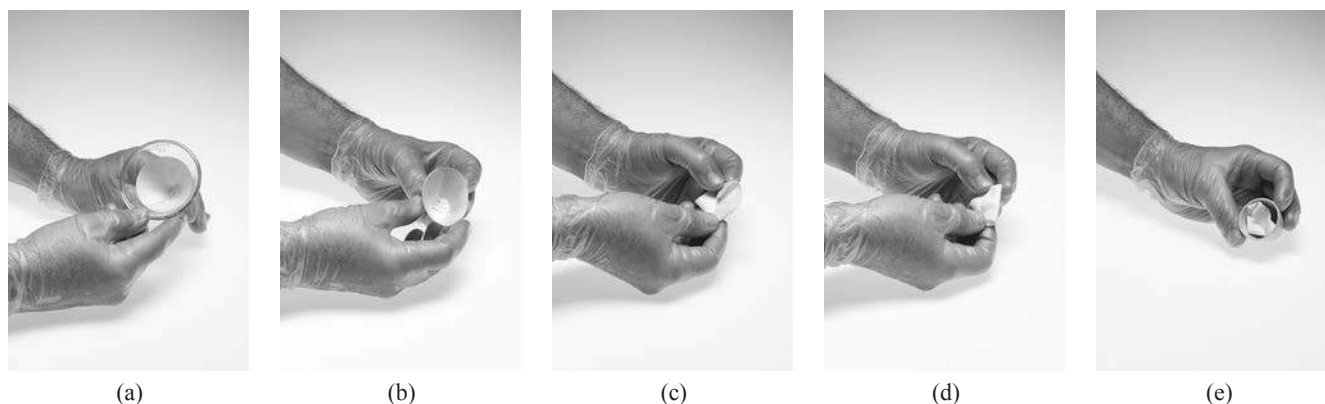


Figure 2-14 Transfert d'un papier-filtre avec précipité d'un entonnoir à un creuset. (a) Rabattez la triple épaisseur de papier de l'autre côté de l'entonnoir. (b) Enlevez le papier-filtre de l'entonnoir et aplatissez le cône. (c) Repliez les coins vers l'intérieur. (d) Rabattez le bord supérieur de manière à enfermer le précipité dans le papier. (e) Déposez délicatement le papier plié et son contenu dans le creuset.

La **figure 2-14** illustre l'opération de transfert. La triple épaisseur de papier-filtre est tirée à travers l'entonnoir (a) de manière à aplatir le cône (b) ; les coins sont ensuite repliés vers l'intérieur (c) et le bord supérieur est rabattu (d). Enfin, le papier et son contenu sont déposés dans le creuset (e) de manière à ce que le gros du précipité se trouve au fond.

Calcination du papier-filtre

Si l'on utilise une lampe chauffante, on dépose le creuset sur une surface propre inerte, comme une toile métallique recouverte d'une feuille d'aluminium. La lampe est placée à environ 1 cm au-dessus du bord du creuset et allumée. La carbonisation s'effectue sans nécessiter plus d'attention. Ce processus est considérablement accéléré si l'on humidifie le papier avec une seule goutte de solution concentrée de nitrate d'ammonium. Le carbone résiduel est ensuite éliminé à l'aide d'un brûleur, comme on le décrit dans le paragraphe suivant.

La calcination du papier-filtre à l'aide d'un brûleur nécessite beaucoup plus d'attention parce que le brûleur développe des températures beaucoup plus élevées qu'une lampe chauffante. Ainsi, il peut y avoir des pertes mécaniques de précipité si l'humidité est éliminée trop rapidement au début du chauffage ou si le papier s'enflamme. De plus, la réduction partielle de certains précipités peut résulter de leur réaction avec le carbone à la température élevée produite par la carbonisation du papier. Cette réduction constitue un problème sérieux si la réoxydation après calcination est difficile. On peut minimiser ces difficultés en plaçant le creuset comme l'indique la **figure 2-15**. La position inclinée facilite l'accès de l'air. Il faut se munir d'un couvercle propre afin d'éteindre toute flamme qui pourrait se développer.

On commence par chauffer avec une petite flamme. La température augmente progressivement au fur et à mesure de l'élimination de l'humidité, et le papier commence à se carboniser. L'intensité du chauffage est réglée en fonction de la quantité de fumée dégagée. De petites volutes sont normales. Une augmentation importante du dégagement de fumée indique que le papier est sur le point de s'embraser et que le chauffage doit être momentanément interrompu. Toute flamme doit être immédiatement éteinte à l'aide du couvercle. (Le couvercle peut se colorer en raison de la condensation de produits carbonés qui doivent être éliminés par calcination afin de contrôler l'absence de particules de précipité qui auraient pu être entraînées.) Lorsque le dégagement de fumée a cessé, on active le chauffage afin d'éliminer le carbone résiduel. Une température élevée peut être nécessaire. Cette suite d'opérations précède habituellement la calcination finale du précipité dans un four à moufle dont l'atmosphère ne peut être réductrice.

Il faut un brûleur pour chaque creuset. Avec de l'adresse, on peut calciner plusieurs papiers filtres en même temps.

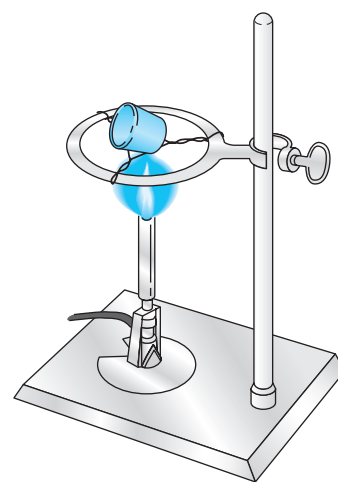


Figure 2-15 Calcination d'un précipité. Position correcte du creuset au début de la calcination.

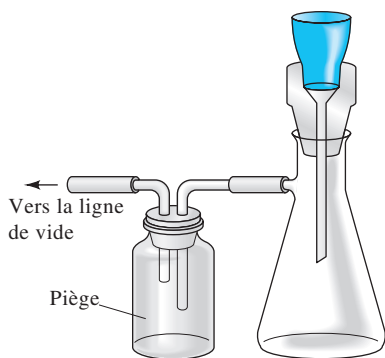


Figure 2-16 Système de filtration sous vide. Le piège isole le flacon de filtration de la canalisation de vide.

Un litre vaut un décimètre cube.
Un millilitre vaut 10^{-3} L.

Utilisation de creusets filtrants

Lorsqu'on remplace le papier par un creuset filtrant, on utilise un système de filtration sous vide (figure 2-16). Un piège est intercalé entre le flacon de filtration et la canalisation de vide.

2F-4 Règles de manipulation d'objets chauds

Le respect strict des règles suivantes minimise les risques de pertes accidentelles de précipité :

1. Entraînez-vous aux manipulations non familières avant de les effectuer.
2. Ne déposez *jamais* un objet chaud directement sur une table de laboratoire, posez-le sur une toile métallique ou sur une plaque en céramique résistant à la chaleur.
3. Laissez refroidir quelque temps (sur une toile métallique ou sur une plaque en céramique) un creuset qui a été exposé à la flamme d'un brûleur ou à un four à moufle avant de le mettre dans le dessiccateur.
4. Maintenez dans un état de propreté impeccable les pinces utilisées pour manipuler les objets chauds. En particulier, ne posez pas leurs extrémités sur la table de laboratoire.

2G MESURE DU VOLUME

Dans beaucoup de méthodes analytiques, la mesure précise du volume est aussi importante que la mesure précise de la masse.

2G-1 Les unités de volume

L'unité de volume est le **litre** (L) qui, par définition, vaut un décimètre cube. Le **millilitre** (mL) vaut un millièème de litre (0,001 L) et s'utilise lorsque le litre constitue une unité de volume trop grande et donc peu maniable. Le microlitre (μL) vaut 10^{-6} L ou 10^{-3} mL.

2G-2 Effet de la température sur les mesures de volume

Le volume occupé par une masse donnée de liquide varie avec la température. Il en est de même pour le récipient qui contient le liquide au cours de la mesure. La plupart des instruments de mesure volumétriques sont en verre, qui présente un coefficient de dilatation assez faible. Les variations de volume d'un récipient en verre avec la température ne doivent donc pas être prises en compte dans les travaux analytiques courants.

Le coefficient de dilatation des solutions aqueuses diluées (environ $0,025\%/^{\circ}\text{C}$) est tel qu'une variation de température de 5°C a un effet mesurable sur la fiabilité des mesures volumétriques ordinaires.

EXEMPLE 2-2

On prélève un échantillon de 40,00 mL d'une solution aqueuse à 5°C . Quel volume occupe-t-il à 20°C ?

Solution

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = V_{5^{\circ}\text{C}} + 0,00025 (20 - 5) (40,00) = 40,00 + 0,15 = 40,15 \text{ mL}$$

Les mesures volumétriques doivent être rapportées à une température de référence, souvent 20°C. La température qui règne dans la plupart des laboratoires est généralement assez proche de 20°C pour qu'il ne soit pas nécessaire d'effectuer de corrections de température sur les mesures de volumes de solutions aqueuses. Par contre, le coefficient de dilatation des liquides organiques peut être tel que des corrections soient être requises pour des écarts de température de 1°C ou même moins.

2G-3 Appareillage pour la mesure précise des volumes

La mesure précise d'un volume s'effectue à l'aide d'une **pipette**, d'une **burette** ou d'une **fiolle jaugée**.

La verrerie jaugée est marquée par le fabricant pour indiquer sa méthode d'étalonnage (usuellement *Ex* pour « écoulement » et *In* pour « contenu »)* ainsi que la température à laquelle cet étalonnage correspond. Les pipettes et les burettes sont étalonnées pour délivrer les volumes indiqués, les fioles jaugées pour les contenir.

Les pipettes

Les pipettes permettent de transférer des volumes exactement connus d'un récipient à un autre. La **figure 2-17** en montre quelques exemples courants et des informations

On trouve des verreries de classe A et de classe B. La verrerie de classe A est fabriquée avec le plus grand soin en verre pyrex, borosilicate ou Kimax (voir les tableaux des pages 36 et 37). La précision de la verrerie de classe B (produit économique) est environ deux fois moins bonne que celle de la classe A.

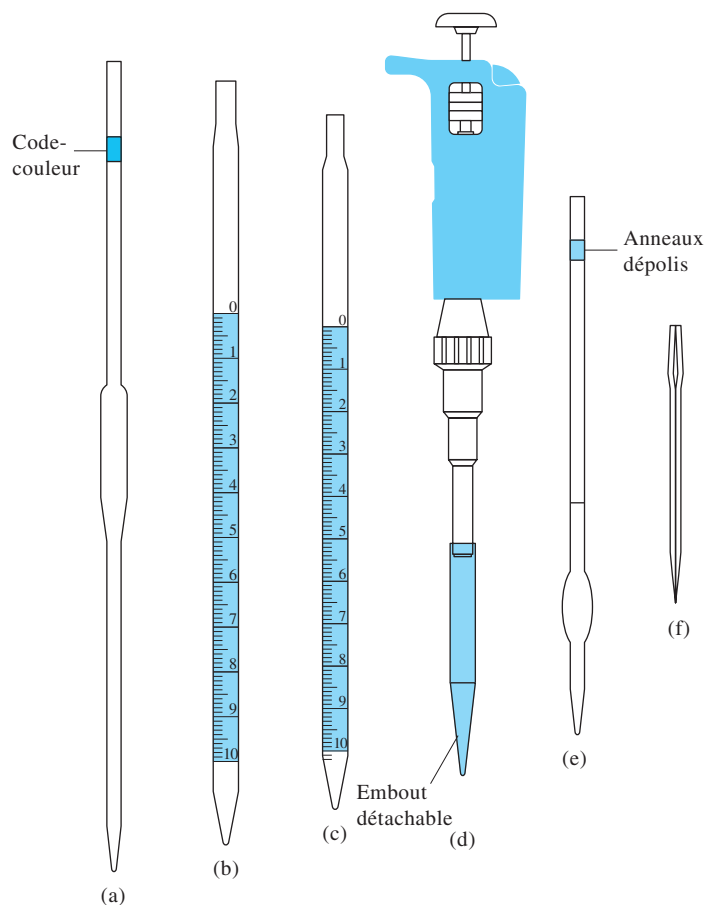


Figure 2-17 Exemples de pipettes : (a) jaugée, (b) de Mohr, (c) sérologique, (d) micropipette d'Eppendorf, (e) d'Ostwald-Folin, (f) lambda.

*N.d.tr. : En anglais : *TD* pour *to deliver* et *TC* pour *to contain*.

TABLEAU 2-2

Caractéristiques des pipettes				
Nom	Type d'étalonnage*	Fonction	Capacité disponible/mL	Type d'écoulement
Jaugée	Ex	Délivre un volume fixe	1–200	Libre
Mohr	Ex	Délivre un volume variable	1–25	Jusqu'au trait inférieur
Sérologique	Ex	Délivre un volume variable	0,1–10	Dernière goutte à souffler**
Sérologique	Ex	Délivre un volume variable	0,1–10	Jusqu'au trait inférieur
Ostwald-Folin	Ex	Délivre un volume fixe	0,5–10	Dernière goutte à souffler**
Lambda	In	Contient un volume fixe	0,001–2	Lavé avec un solvant approprié
Lambda	Ex	Délivre un volume fixe	0,001–2	Dernière goutte à souffler**
Eppendorf	Ex	Délivre un volume fixe ou variable	0,001–1	Embout vidé par déplacement d'air

* Ex pour « écoulement » et In pour « contenu ».

** Un anneau dépoli situé près de l'embout des pipettes récentes indique qu'il faut souffler la dernière goutte.

Tolérances des pipettes de classe A	
Capacité /mL	Tolérances /mL
0,5	± 0,006
1	± 0,006
2	± 0,006
5	± 0,01
10	± 0,02
20	± 0,03
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08

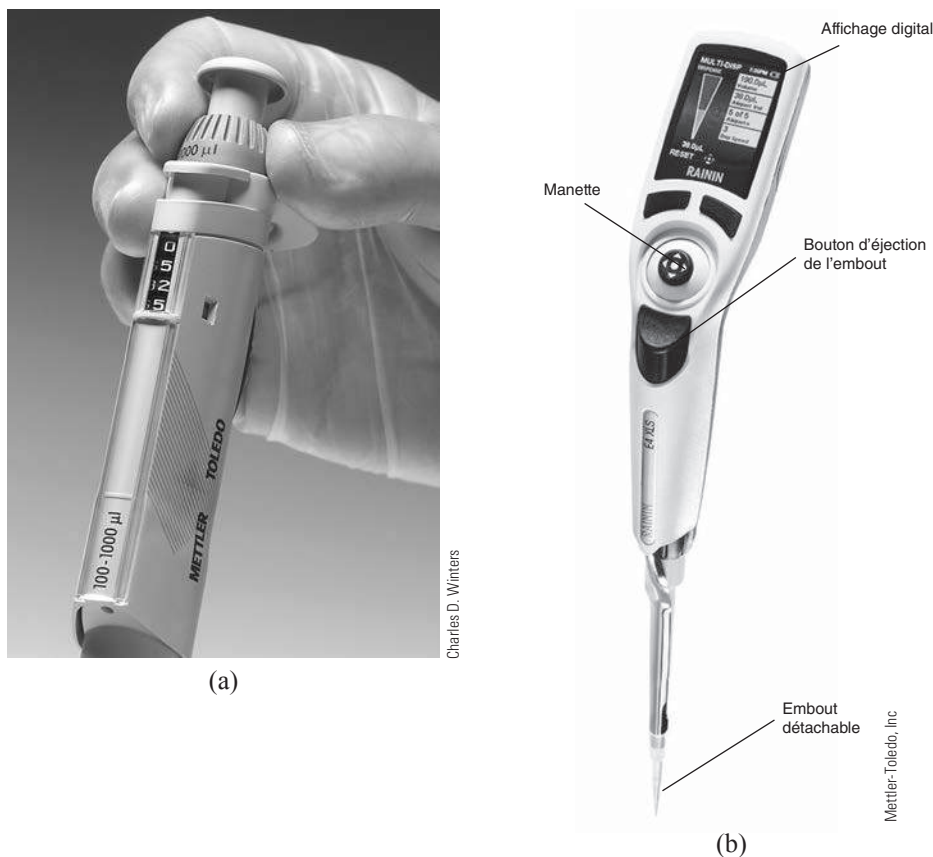
Capacité et précision de quelques micropipettes d'Eppendorf	
Volume / μ L	Écart-type
1–20	<0,04 @ 2 μ L
	<0,06 @ 20 μ L
10–100	<0,10 @ 15 μ L
	<0,15 @ 100 μ L
20–200	<0,15 @ 25 μ L
	<0,30 @ 200 μ L
100–1000	<0,6 @ 250 μ L
	<1,3 @ 1000 μ L
500–5000	<3 @ 1,0 mL
	<8 @ 5,0 mL

relatives à leur utilisation sont données dans le [tableau 2-2](#). Une **pipette jaugée** (figure 2-17a) délivre un seul volume fixe compris entre 0,5 et 200 mL. Beaucoup de ces pipettes portent un code-couleur de volume, afin de faciliter leur identification. Les **pipettes graduées** (figures 2-17b et c) sont étalonnées de manière à permettre de délivrer tout volume jusqu'à leur capacité maximale qui est comprise entre 0,1 mL et 25 mL.

Toutes les pipettes jaugées et graduées sont d'abord remplies jusqu'au trait, mais la manière d'effectuer le transfert dépend du type de pipette. En raison des forces attractives entre le verre et la plupart des liquides, un petit volume de liquide est toujours retenu dans la pointe de la pipette. Ce liquide résiduel ne doit pas être expulsé des pipettes jaugées, ni de certaines pipettes graduées ; il ne doit être évacué par soufflage que pour certains types de pipettes (voir tableau 2-2).

Les micropipettes manuelles d'Eppendorf (figures 2-17d et [2-18a](#)) délivrent des volumes contrôlables de liquide de l'ordre du microlitre. Dans ces pipettes, un volume d'air connu et ajustable est expulsé du cône détachable en plastique en enfonçant jusqu'à un premier arrêt un bouton-poussoir situé au sommet de la pipette. Ce bouton agit sur un piston, actionné par un ressort de rappel, qui chasse l'air de la pipette. Le volume d'air déplacé peut être modifié en réglant le micromètre digital situé sur le corps du dispositif. L'embout en plastique est plongé dans le liquide à délivrer et la pression sur le bouton est relâchée, ce qui entraîne le remplissage par le liquide. L'embout est alors placé contre la paroi du récipient récepteur et le bouton-poussoir est à nouveau enfoncé jusqu'au premier arrêt. Après une seconde, le bouton-poussoir est enfoncé jusqu'au deuxième cran, ce qui purge complètement la pipette. Le domaine des volumes et la précision des pipettes courantes sont donnés dans la marge. L'exactitude et la précision des pipettes automatiques dépendent un peu de la dextérité et de l'expérience de l'utilisateur et doivent donc être étalonnées avant toute étude approfondie.

Beaucoup de pipettes *automatiques* permettent de délivrer un volume donné de manière répétitive. De plus, il existe des micropipettes à moteur, contrôlées par ordinateur ([figure 2-18b](#)), qui peuvent être programmées pour s'utiliser comme pipettes, comme distributeurs de volumes multiples, comme burettes ou comme systèmes de dilution d'échantillons. Il suffit d'encoder le volume désiré, et le liquide est délivré par un piston commandé par un moteur. Les volumes maximaux sont compris entre 10 μ L et 20 mL.



Les burettes

Tout comme les pipettes graduées, les burettes permettent de délivrer n'importe quel volume inférieur ou égal à leur capacité maximale. La précision d'une burette dépend du volume délivré.

Une burette est constituée d'un tube calibré qui contient la solution titrante et d'un dispositif de contrôle de l'écoulement de la solution. Le type de vanne mise en œuvre constitue la principale différence entre les diverses burettes. La vanne la plus simple est constituée d'une bille de verre qui bloque le petit tuyau de caoutchouc qui relie la burette à son embout (voir [figure 2-19a](#)) ; l'écoulement du liquide ne se produit que lorsqu'on déforme le tuyau par pincement.

L'étanchéité d'une burette munie d'un robinet en verre est assurée par le graissage des surfaces en verre dépoli de la carotte du robinet et de son siège. Certaines solutions, notamment les bases, peuvent entraîner à la longue le blocage du robinet ; un rinçage soigneux est donc nécessaire après chaque utilisation. Au cours des dernières décennies, la plupart des burettes ont des robinets en téflon qui sont insensibles à la plupart des réactifs courants et qui ne doivent pas être graissés (voir [figure 2-19b](#)).

Les fioles jaugées

Les fioles jaugées (voir [figure 2-20](#)) ont des capacités comprises entre 5 mL et 5 L et sont usuellement étalonnées pour contenir un volume spécifié lorsqu'elles sont remplies jusqu'au trait gravé sur leur col. Elles sont utilisées pour préparer les solutions étalons et pour amener des échantillons à volume fixe avant d'en prélever des prises à l'aide d'une pipette. Certaines fioles sont également étalonnées pour délivrer un volume connu et sont aisément reconnaissables par la présence de deux traits gravés sur le col. Si l'on désire délivrer le volume indiqué, on remplit la fiole jusqu'au trait supérieur.

Tolérances des burettes de classe A	
Volume /mL	Tolérances /mL
5	± 0,01
10	± 0,02
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,20

Tolérances des fioles jaugées de classe A	
Capacité /mL	Tolérances /mL
5	± 0,02
10	± 0,02
25	± 0,03
50	± 0,05
100	± 0,08
250	± 0,12
500	± 0,20
1000	± 0,30
2000	± 0,50

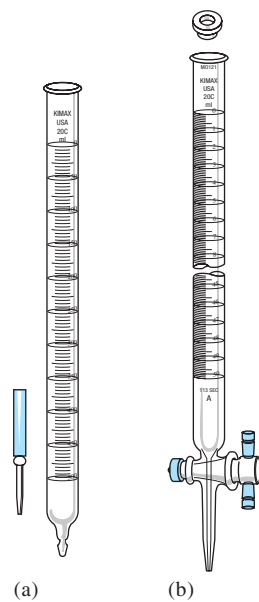


Figure 2-19 Burettes :
(a) vanne à pince,
(b) robinet en téflon.



Figure 2-20 Fioles jaugées.

Charles D. Winters

2G-4 Utilisation du matériel jaugé

Les traits indiquant le volume sont gravés par le fabricant sur le matériel jaugé propre. Un degré de propreté identique est requis au laboratoire afin que ces traits correspondent au volume indiqué. Un film continu de liquide ne se forme que sur une surface de verre propre. La saleté ou la graisse entraînent la rupture de ce film, donc, la présence de gouttelettes est l'indication certaine d'une surface qui n'est pas propre.

Nettoyage

Un bref trempage dans une solution chaude de détergent suffit généralement à éliminer la graisse et la saleté responsables de la rupture du film d'eau. Il faut éviter un trempage prolongé, car une zone ou un anneau de dépôt peuvent se former à l'interface air/détergent. Cet anneau, d'élimination difficile, peut amorcer la rupture du film de solution, ce qui empêche toute utilisation correcte de la verrerie.

Après nettoyage, il faut rincer la verrerie à fond à l'eau de ville, puis avec trois ou quatre portions d'eau distillée. Il est rarement nécessaire de sécher la verrerie jaugée.

L'erreur de parallaxe

La surface supérieure d'un liquide enfermé dans un tube étroit présente une courbure appelée **ménisque**. On utilise généralement la partie inférieure du ménisque comme point de repère lors de l'étalonnage et de l'utilisation de la verrerie jaugée. Ce minimum peut être repéré plus exactement si l'on place une carte opaque ou un morceau de papier derrière les graduations.

Lorsqu'on lit un volume, l'œil doit se trouver au niveau de la surface du liquide afin d'éviter l'erreur de **parallaxe** : le volume semble plus petit que sa valeur réelle si le ménisque est regardé d'en haut, et plus grand s'il est visé par le bas (voir **figure 2-21**).

Un **ménisque** est la surface courbe d'un liquide en contact avec l'atmosphère.

L'**erreur de parallaxe** est le déplacement apparent d'un index ou du niveau d'un liquide lorsque l'observateur change de position. Elle se produit lorsqu'on vise l'objet sous un angle autre que l'angle droit.

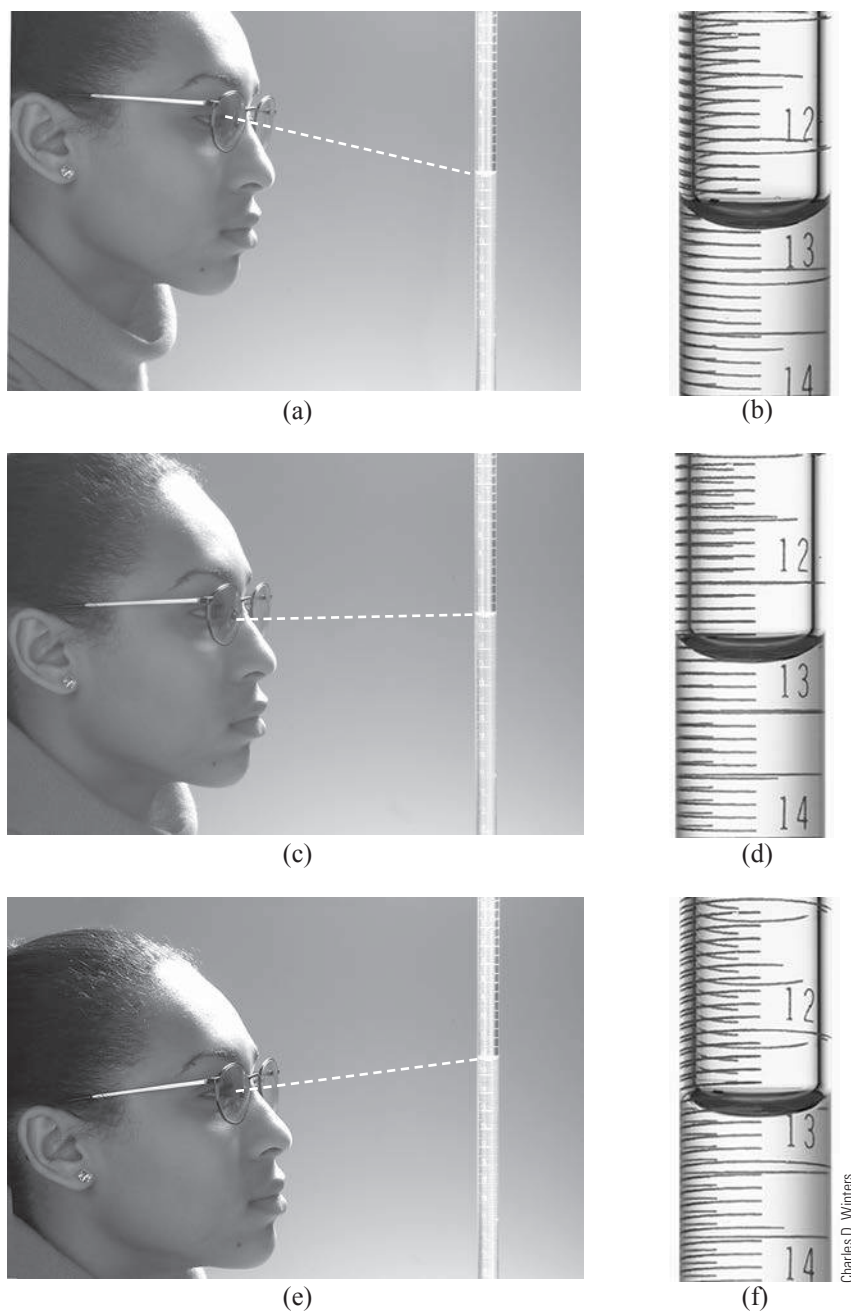


Figure 2-21 Lecture d'une burette. (a) L'axe de lecture est *au-dessus* de la perpendiculaire à la burette et la valeur lue (b) est de 12,58 mL. (c) L'axe de lecture *se confond avec* la perpendiculaire à la burette et la valeur lue (d) est de 12,62 mL. (e) L'axe de lecture est *en dessous* de la perpendiculaire à la burette et la valeur lue (f) est de 12,67 mL. Pour éviter l'erreur de parallaxe, l'œil doit être au niveau du ménisque, comme en (c) et (d).

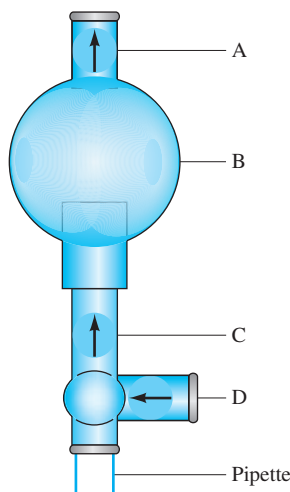
2G-5 Règles d'utilisation d'une pipette

Les règles suivantes s'appliquent spécifiquement aux pipettes jaugées, mais peuvent être adaptées à d'autres modèles.

Le liquide est aspiré dans la pipette par application d'un léger vide. *N'aspirez jamais avec la bouche en raison du risque d'absorption accidentelle du liquide à prélever.* Utilisez plutôt une poire (comme celle que l'on montre en haut de la page suivante) ou l'un des systèmes vendus dans le commerce.

Nettoyage

Aspirez une solution de détergent jusqu'à 2 à 3 cm au-dessus du trait de la pipette. Laissez s'écouler cette solution et ensuite rincez plusieurs fois la pipette à l'eau de ville. Vérifiez l'absence de rupture du film liquide et, si nécessaire, répétez cette partie



On trouve dans le commerce de nombreux ustensiles pour remplir les pipettes et les vider de leur liquide. Le dispositif représenté ici est proposé par un grand nombre de fournisseurs et de fabricants. Appelée initialement Propipette[®], cette **poire à pipeter** est un ustensile très pratique, constitué d'un bulbe en caoutchouc (B) connecté à trois petits morceaux de tube. Chacun de ces segments renferme une petite bille (A, C, D), chimiquement inerte, qui fait office de valve permettant à l'air de circuler, habituellement dans le sens indiqué par les flèches. On peut ouvrir ces valves en les pinçant entre le pouce et l'index. Pour commencer l'opération de pipetage, on enfonce légèrement l'embout de la pipette dans le bas de la poire, on ouvre la valve A et on comprime la poire B pour en chasser l'air. Ensuite on ferme la valve A, on ouvre la valve C afin d'aspirer le liquide dans la pipette jusqu'au niveau désiré et on ferme la valve C. On ajuste alors le niveau du liquide dans la pipette par l'ouverture contrôlée de la valve D, et enfin le liquide est transféré par l'ouverture complète de la valve D.

du cycle de lavage. Enfin, remplissez la pipette d'eau distillée à environ un tiers de sa capacité et faites-la soigneusement tourner sur elle-même de manière à mouiller toute sa surface intérieure. Répétez ce rinçage au moins deux fois.

Mesure d'une prise

Avant de l'utiliser, vérifiez que la pipette soit propre et sèche à l'extérieur. Aspirez un petit volume de l'échantillon liquide dans la pipette (**figure 2-22a**) et mouillez-en soigneusement toute la surface intérieure (**figure 2-22b**). Répétez *au moins* deux fois cette opération. Ensuite remplissez soigneusement la pipette jusqu'à un niveau légèrement supérieur à son trait. Vérifiez l'absence de bulles dans le liquide ou de mousse à sa surface. Amenez la pointe de la pipette contre la paroi du récipient en verre comme le montre la **figure 2-22c** (*pas* dans le récipient dans lequel on va transférer la prise), et laissez s'écouler lentement le liquide jusqu'à ce que le bas du ménisque coïncide exactement avec le trait de jauge (**figure 2-22d**). Enlevez la pipette de la fiole jaugée, inclinez-la jusqu'à ce que le liquide y rentre légèrement, et essuyez la pointe avec un mouchoir en papier comme le montre la **figure 2-22e**. Introduisez alors l'extrémité de la pipette dans le récipient récepteur et laissez le liquide s'écouler le long de la paroi interne du récipient (**figure 2-22f**). Après l'écoulement, maintenez la pointe en contact avec la paroi pendant au moins dix secondes (**figure 2-22g, h**). Enfin, retirez la pipette avec un mouvement de rotation pour enlever le liquide adhérent à la pointe. *Le petit volume restant à l'intérieur de la pointe d'une pipette jaugée ne doit jamais être soufflé ni rincé dans la fiole réceptrice*. Rincez soigneusement la pipette après utilisation.

Une prise (un prélèvement) est une fraction mesurée du volume d'un échantillon liquide.

2G-6 Règles d'utilisation d'une burette

Avant qu'une burette soit mise en service, elle doit être rigoureusement propre, et sa vanne doit être étanche.

Nettoyage

Nettoyez soigneusement le tube de la burette avec du détergent et un goupillon. Rincez soigneusement à l'eau de ville et ensuite à l'eau distillée. Vérifiez l'intégrité du film liquide. Répétez le traitement si nécessaire.

Graissage d'un robinet en verre

Éliminez soigneusement toute trace de graisse résiduelle de la carotte en verre et de son siège à l'aide d'une serviette en papier, et séchez complètement les deux parties. Graissez légèrement la carotte en évitant la zone adjacente à la lumière. Placez la carotte dans le

Skoog | West | Holler | Crouch

Chimie analytique

Les nouveautés de la 3^e édition

Chimie analytique est un manuel d'introduction conçu essentiellement pour un cours d'un ou deux semestres des études supérieures en chimie. Le champ d'application de la chimie analytique ne cesse de continuer d'évoluer. Dans cette édition, de nombreuses applications à la biologie, la médecine, la science des matériaux, l'écologie, la médecine légale et d'autres domaines connexes ont été inclus dans un souci d'actualisation de l'ouvrage.

Les enseignants peuvent adapter le texte à leurs objectifs et les étudiants découvrent les concepts à plusieurs niveaux : par des descriptions, des schémas, des illustrations, des encadrés intéressants et pertinents.

Cette édition présente également beaucoup de méthodes et d'encadrés destinés à améliorer l'apprentissage de l'étudiant et à fournir un outil d'enseignement polyvalent.

Des objectifs variés et actuels

Cet ouvrage poursuit différents objectifs comme fournir une base solide aux principes fondamentaux de la chimie ; développer une bonne approche de l'évaluation de l'exactitude et de la précision des données expérimentales et affiner ces estimations en appliquant les méthodes

statistiques aux données analytiques ; introduire des techniques récentes et classiques ; développer les aptitudes nécessaires pour résoudre des problèmes analytiques quantitatifs et créer des simulations de phénomènes chimiques ; et enfin, enseigner une pratique de laboratoire en vue d'obtenir des résultats analytiques de qualité.

Traduction et révision scientifique de la 9^e édition par Claudine Buess-Herman, Josette Dauchot et Thomas Doneux

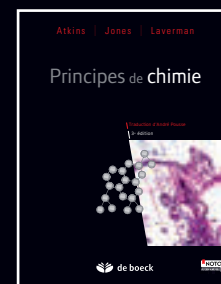
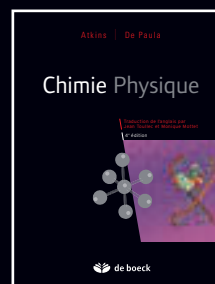
Claudine Buess-Herman possède un doctorat en Sciences Chimiques. Elle est professeur ordinaire à la Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles et directrice du Service de Chimie Analytique et Chimie des Interfaces (CHANI).

Josette Dauchot possède un doctorat en Sciences Chimiques. Elle est actuellement retraitée. Elle fut chargée de Recherches du Fonds National de la Recherche Scientifique et chef de travaux à l'Université Libre de Bruxelles.

Thomas Doneux est docteur en Sciences Chimiques, et actuellement Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de l'Université Libre de Bruxelles.

- Une iconographie importante
- Un texte plus lisible et convivial
- Grâce à une subdivision en parties, grande flexibilité pour l'utilisation de son contenu
- Un chapitre inédit sur la spectrométrie de masse
- De nouveaux exercices, exemples, applications, problèmes et feuilles de calculs

Chez le même éditeur



<http://noto.deboeck.com> : la version numérique de votre ouvrage

- 24h/24, 7 jours/7
- Offline ou online, enregistrement synchronisé
- Sur PC et tablette
- Personnalisation et partage

 de boeck

ISBN : 9782804190712



9782804190712

SKOOG