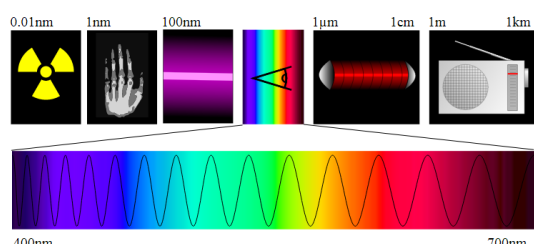


Méthodes et Techniques Instrumentales



Dr. Lynda IDJOUADIENE

Université A. Mira de Bejaia

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Email : lynda.
idjouadiene@univ-bejaia.dz

1.0

Avril 2022

Table des matières

Objectifs	3
Introduction	4
I - Chapitre I : Introduction et notions de base	5
1. La chimie analytique	5
2. Choix de la technique d'analyse et préparation de l'échantillon	5
3. Notions de statistique	6
4. Acquisition de spectres	10

Objectifs

Ce cours a pour objectif de familiariser l'étudiant avec les notions théoriques nécessaires à la maîtrise d'un certain nombre de techniques courantes instrumentales.

Par ailleurs:

- Familiariser les étudiants avec les différentes techniques instrumentales.
- Savoir régler les instruments pour optimiser la qualité des spectres.
- Réussir à identifier des signaux réels du bruit.
- Appliquer les lois arithmétique sur les spectres et réduction de données (identification des pics, des bandes et des éléments et structures moléculaires correspondantes).

Ce cours est adressé aux étudiants de Master I en Chimie Analytique. Il leur permet de connaître les différentes techniques instrumentales spectroscopiques utilisés dans les laboratoires de Chimie afin d'approfondir leur connaissance sur le matériel à utiliser et savoir interpréter les résultats obtenus.

Introduction

Les méthodes d'analyses instrumentale sont une science proche de la **chimie physique** qui permet de connaître les différents problèmes d'analyse et d'apprécier la justesse d'une méthode analytique. En revanche, un grand nombre d'analyses s'effectuent par l'intermédiaire d'**instruments** variés que l'on trouve souvent installés ailleurs que dans des laboratoires d'analyses classiques. Beaucoup relèvent par exemple de la **spectroscopie appliquée**. Ainsi est née l'**analyse instrumentale** avec son formidable arsenal de procédés, grâce auquel l'analyste est à même de répondre à des demandes de plus en plus nombreuses et variées.

Ce cours sert à introduire des notions et concepts importants dans le domaine des techniques instrumentales spectroscopiques, il comprend trois grandes parties: une partie portant sur une **introduction aux notions de bases**, une partie portant sur **les méthodes d'analyses spectrométriques** et la dernière partie sur les **traitement des spectres et logiciels scientifiques**. Tout au long du cours des illustrations de leurs applications seront présentées pour mieux transmettre l'information aux étudiants.

I Chapitre I : Introduction et notions de base

1. La chimie analytique

Définition

La chimie analytique est une science fondamentale multidisciplinaire « **utilisée en sciences expérimentales** », elle s'intéresse aux propriétés **chimiques**, mais également aux propriétés **physico-chimiques**, des éléments et de composés chimiques que ce soit en phase pure ou en solution. Ces propriétés dépendent essentiellement des conditions de **préparation** (concentration...) et d'**analyse** (paramètres de l'analyse ...).

Complément

En chimie analytique deux catégories de méthodes d'analyse sont à distinguer :

- **Méthodes d'analyse chimiques** : Dans cette catégorie sont regroupées les méthodes chimiques qui permettent seulement l'étude des propriétés chimiques de la matière, sous forme de vapeur (éléments chimiques) ou sous forme de composés solides ou même sous forme de solutions.
- **Méthodes physiques et physico-chimiques** : cette catégorie de méthodes d'analyse regroupe les méthodes d'analyse physiques et physico-chimiques qui sont en relation avec les propriétés chimiques de la matière à étudier (l'échantillon).

2. Choix de la technique d'analyse et préparation de l'échantillon

Méthode

Afin de réaliser une étude correcte et précise d'une propriété chimique de la matière (échantillon solide, liquide, vapeur...), l'opérateur « l'analyste » doit non seulement maîtriser l'ensemble des connaissances de base nécessaires « **connaissances scientifiques** » mais aussi il doit être capable de choisir la ou les meilleures techniques d'analyse adaptées à cette propriété chimique « **méthodes d'analyse avec les instruments à utiliser** ». Pour toutes ces raisons, il est préférable de savoir dès le début comment organiser les différentes étapes de l'analyse, c'est-à-dire comprendre comment faire pour chaque étape jusqu'à la fin « étape par étape ». Dans le cas d'une étude à plusieurs étapes, la meilleure façon de travail c'est de préparer un plan détaillé, de la première étape jusqu'à la fin de l'analyse. La connaissance de quelques informations sur l'échantillon telles que sa nature, phase, composition chimique, et même son domaine d'application peut nous conduire au meilleur choix de la technique d'analyse.

D'une façon générale, avant d'entamer une telle analyse de n'importe quel échantillon il est recommandé de préparer tous les moyens nécessaires et de vérifier aussi quelques points importants tels que :

- Un personnel compétent pour réaliser correctement les analyses demandées « c'est-à-dire, des scientifiques et des techniciens »
- Nature de l'échantillon : solide, liquide, vapeur ou autre...,
- Degré de précision demandé,
- Pureté et teneur de chaque élément dans l'échantillon, présence d'éléments en très faibles concentration « traces »,
- Analyse partielle ou complète de l'échantillon,
- Évolution dans le temps de l'échantillon « analyse répétitive »,
- Coût de l'analyse,
- Temps nécessaire pour l'analyse et aussi le temps pour fournir le résultat,
- Fiabilité des résultats de la méthode choisie,
- Conséquences des erreurs « erreurs instrumentales et de l'opérateur » sur les résultats.

3. Notions de statistique

Les statistiques se rapporte a ce qui peut être déduit des données par la recherche scientifique, idéalement en tant que partie du cycle expérimental qui peut être divisé en quatre étapes :

- **Planifier:** En se basant sur les connaissances actuelles du problème, on décide quelles données doivent être prélever et comment?
- **Agir:** Nous recueillons les données en réalisant une expérience, en menant une étude, ...
- **Analyser:** Nous analysons les données afin de voir si nous avons obtenu une réponse a notre question initiale
- **Prévoir:** Nous mettons a jour nos connaissances, et les utilisons pour savoir a quoi nos données futures pourraient ressembler.

Méthode : Statistique descriptive (Rappel)

En chimie analytique et pour une meilleure détermination, de la concentration x d'un élément chimique dans une solution nécessite plusieurs mesures. Si le nombre de mesures est n alors les valeurs respectives de x peuvent étre donc représentées par la suite suivante :

$$x = (x_i)_{i=1, \dots, n}$$

Mesure de tendance centrale

La tendance centrale d'une distribution est représentée par une moyenne, c'est-à-dire la valeur la plus représentative de toutes les données. Une notion de « moyenne » peut être défini de plusieurs manières.

Définition : a. Médiane

La médiane est la valeur M telle qu'il y ait autant de valeurs au-dessus de M que de valeurs en dessous de M . En générale, la valeur médiane M est la valeur qui se trouve au milieu des valeurs. Cependant, il peut y voir plusieurs

valeurs possibles pour la médiane : par exemple le cas d'un échantillon (ensemble de n valeurs de x) comportant uniquement deux valeurs ($x_1 < x_2$) ; n'importe quelle valeur entre x_1 et x_2 Convient à une valeur moyenne.

Pour calculer précisément la médiane, l'échantillon doit être ordonné de la manière suivante :

$$\{x_1, \dots, x_n\} = \{x_{(\sigma(1))}, \dots, x_{(\sigma(n))}\} \text{ avec } x_{(\sigma(1))} \leq \dots \leq x_{(\sigma(n))}$$

- Si l'échantillon comporte un nombre impair ($2p+1$) de valeurs, la médiane est :

$$Med(x) = x_{\sigma(p+1)}$$

- Si l'échantillon comporte un nombre pair ($2p$) de valeurs, la médiane est :

$$Med(x) = \frac{x_{\sigma(p)} + x_{\sigma(p+1)}}{2}$$

Définition : b. Mode (classe modale)

Le mode est la valeur la plus fréquente que l'on trouve dans l'échantillon. Dans le cas de plusieurs classes avec le même effectif, la distribution est dite multi – modale.

Fondamental : c. Moyenne arithmétique

La moyenne arithmétique d'un échantillon est définie comme étant le barycentre des données, affectées de coefficients égaux pour chaque valeur.

Définition : Définition

La moyenne arithmétique d'un échantillon (ensemble de n valeurs de x) est définie par :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

On appelle communément $\bar{x}$ la moyenne des valeurs x_i .

Fondamental : Justesse et fidélité d'un ensemble de mesures

Lorsqu'une mesure est répétée n fois (au sens chimique du terme), on obtient des valeurs individuelles légèrement différentes. Dans ce cas, pour calculer le résultat final il est préférable de se baser sur la **moyenne arithmétique** de ces n mesures, désignée par la valeur centrale $\bar{x}$:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Dans les laboratoires d'analyse, chaque mesure x représente la somme de la valeur vraie x_0 et d'une erreur expérimentale absolue ε . L'erreur absolue ε_i sur la mesure i est donc exprimée par : $\varepsilon_i = x_i - x_0$

- Si n est très grand (cas d'une population statistique), la valeur centrale $\bar{x}$ devient la moyenne vraie, m , c'est-à-dire la valeur vraie x_0 en l'absence d'erreurs systématiques et à condition que les mesures suivent la loi dite Normale, appelée distribution de Gauss.
- Si la valeur vraie x_0 est connue (analyse effectuée, par exemple, sur un étalon de composition parfaitement définie), la justesse (exactitude du résultat ou de la méthode utilisée) est caractérisée par l'erreur totale ε calculée comme suit à partir de la moyenne vraie.

$$\varepsilon = m - x_0$$

L'erreur relative E_R sur une mesure (ou sur la valeur centrale) correspond au quotient de la valeur absolue de l'écart correspondant $|\varepsilon_i|$ (ou $|\varepsilon|$), par la valeur vraie. E_R peut s'exprimer en % ou en ppm.

$$E_R = \frac{|x - x_0|}{x_0} \quad (x \text{ pour } x_i \text{ ou } \bar{x})$$

Si x_0 n'est pas connu, ce qui est en général le cas en chimie, l'erreur expérimentale e_i de la mesure i est donc :

$$e_i = x_i - \bar{x}$$

e_i représente l'écart algébrique entre la moyenne et la i mesure. L'erreur expérimentale moyenne d , ou moyenne des écarts, calculée sur les n mesures permet d'apprécier la **fidélité** :

$$\bar{d} = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

Dans cette dernière relation, on fait intervenir les valeurs absolues des erreurs expérimentales, sinon d tend rapidement vers 0 avec n .

💡 Fondamental : Variance et écart – type

L'erreur quadratique $\varepsilon(\mu)$ est la moyenne des carrés des distances entre x_i et la valeur μ . Cette erreur est d'autant plus petite que les données sont concentrées autour de la valeur μ .

$$\varepsilon(\mu) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2$$

$\varepsilon(\mu)$ atteint son unique valeur minimale en $\mu = \bar{x}$.

La dispersion d'un échantillon peut se visualiser en considérant les écarts à la moyenne $\bar{x}$.

L'écart à la moyenne de x_i est :

$$x'_i = x_i - \bar{x}$$

avec :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

La variance d'un échantillon x pour un nombre de mesures n très grand est donnée par :

$$Var(x) = s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

N.B :

- La variance ($s^2 = Var(x)$) n'est autre que la valeur minimale de l'écart quadratique moyen.
- La moyenne arithmétique des écarts est nulle, quel que soit l'échantillon.

Théorème de Koenig : La relation de la variance peut s'écrire :

$$Var(x) = s^2 = \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i^2) - \bar{x}^2$$

La variance d'un échantillon est nulle si, et seulement si, toutes les données sont égales.

- Si les données d'un échantillon sont des grandeurs physiques exprimées par une unité, la variance dans ce cas est exprimée dans l'unité carrée. C'est pourquoi l'écart - type est défini comme étant la racine de la variance :

$$s = \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

- Dans le cas d'un nombre de mesures n petit : l'écart - type s'écrit :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

L'écart - type s'exprime dans la même unité que les grandeurs physiques.

Remarque

L'écart-type relatif (ou RSD pour relative standard déviation), appelé coefficient de variation (CV) est exprimé en % par :

$$CV = 100 * s/\bar{x}$$

Fondamental : Régression linéaire

La régression linéaire est la méthode de modélisation statistique la plus utilisée, elle est appelée aussi régression simple. Elle permet d'exprimer une **variable Y** à l'aide d'une autre **variable X**.

La **variable Y** est appelée **variable dépendante** et les **variables Xi** ($i=1, \dots, n$) sont appelées **variables indépendantes**.

Pour des données obtenues:

le but de la régression linéaire simple est de déterminer **l'équation de la droite** qui, dans le **plan (x, y)**, s'ajuste le mieux à l'ensemble des points. L'équation de cette droite, dite **droite de régression**, est sous la forme suivante :

$$Y = a X + b$$

Avec:

- a: le coefficient de régression.
- b: l'ordonnée à l'origine ou terme indépendant

La méthode de détermination des paramètres a et b est connue sous le nom de la méthode des **moindres carrés**, car elle revient à rendre minimum la somme des carrés des écarts entre les valeurs Y_i de la variable dépendante et les valeurs correspondantes $Y(x_i)$ de la droite de régression, c'est-à-dire :

$$\sum_{i=1}^n [Y_i - Y(X_i)]^2 \quad \text{ou} \quad \sum_{i=1}^n [Y_i - a X_i - b]^2$$

Avec :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{et} \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$$

$$a = \frac{\text{Cov}(x,y)}{\text{Var}(x)} \quad ; \quad b = \bar{y} - \frac{\text{Cov}(x,y)}{\text{Var}(x)} \bar{x}$$

et :

$$\text{Var}(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad ; \quad \text{Cov}(x,y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

$\text{Cov}(x,y)$: est la covariance.

Coefficients de corrélation R est donné par la relation suivante :

$$R^2 = \frac{(\text{Cov}(x,y))^2}{\text{Var}(x) \cdot \text{Var}(y)} \quad \text{et} \quad \text{Var}(y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

4. Acquisition de spectres

Le spectre :

Le spectre est la **séparation de la lumière en couleurs élémentaires**. L'arc-en-ciel est le plus simple des spectres. On appelle cette séparation: **dispersion**.

🔍 Définition : Définition en physique

Un spectre est un ensemble des **radiations monochromatiques** résultant de la **décomposition d'une lumière** ou, plus généralement, d'un rayonnement complexe ; ensemble des radiations **émises, absorbées, diffusées**, etc., par un élément, une espèce chimique, dans des conditions déterminées.

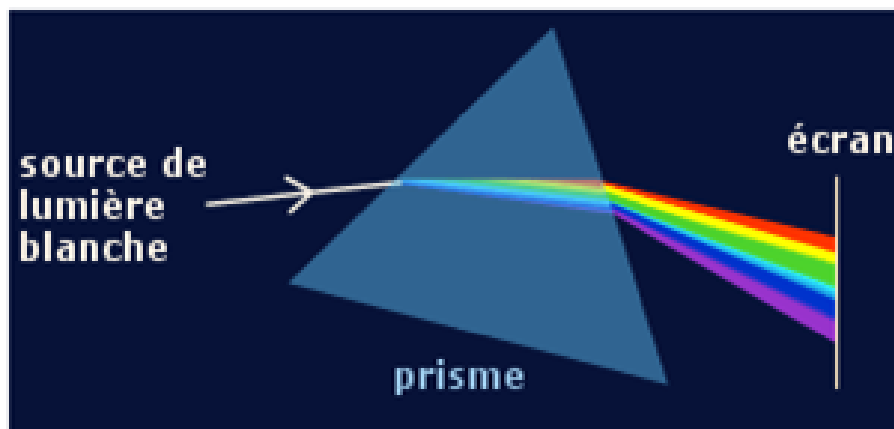


Figure 01 : Dispersion de la lumière par un prisme

🔍 Exemple

Exemple d'explication des étapes à suivre pour l'obtention d'un spectre par une lumière incidente

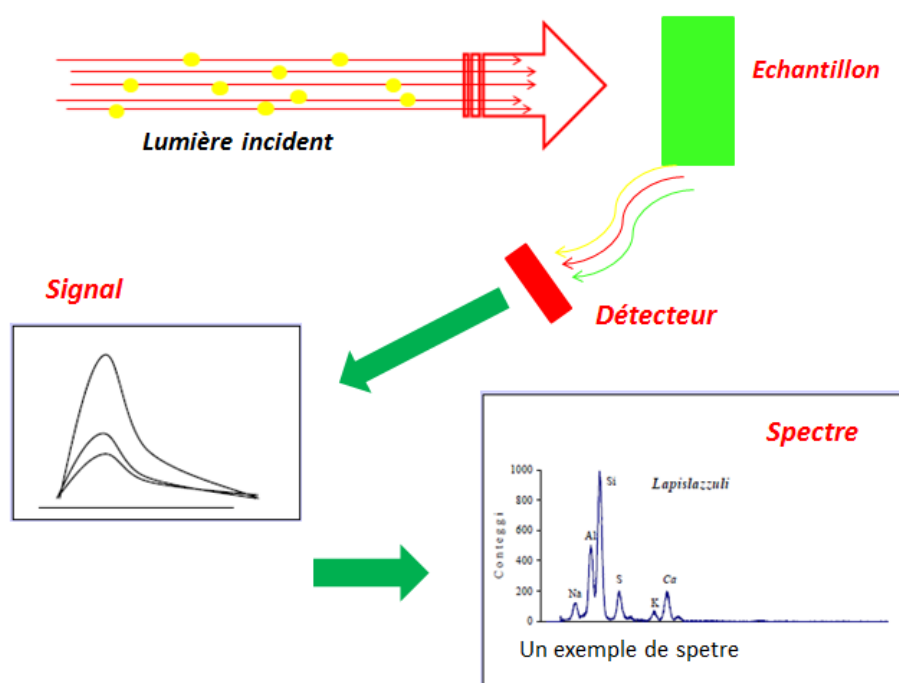


Figure 02 : Les étapes à suivre pour l'obtention d'un spectre par une lumière incidente

💡 Fondamental : Réglages et mises au point des instruments

Le réglage d'un instrument se fait selon le matériel et les moyens dont on dispose pour chaque instruments, de nombreux montages sont possibles. Pour un travail bien structurée nous nous limiterons aux plus simples qui ont une particularité en commun :

Calibration :

L'étalonnage d'un **instrument** de mesure est une opération consistant à mesurer la même grandeur avec l'équipement à étalonner et l'équipement étalon, et à comparer les indications des deux **instruments**, puis à exploiter les résultats de cette comparaison.

⊕ Complément : Temps d'acquisition et nombre de spectres à moyenner

- Dans chaque mesure le **temps d'acquisition** reste toujours important à définir car parfois plus le temps est assez grand plus on risque de faire **brûler notre échantillon**.
- Le **nombre de spectre à moyenner** est toujours aussi un point important à considérer, plus le nombre augmente plus on minimise le **bruit**!

⊕ Complément : Sources possibles d'erreurs

- Parfois, on se trompe sur la calibration de l'instrument.
- Possible qu'une autre personne a mal nettoyé l'instrument ou mal réglé l'instrument lors de la dernière utilisation.
- Les ondes de différents instruments à cotés en cas d'allumage.

💡 Fondamental : Perturbation et biais lors de la mesure

Le signal:

On appelle signal physique la grandeur qu'on souhaite mesurer et qui contient de l'information utile. Le plus souvent c'est une grandeur variable au cours du temps.

💡 Fondamental

Le détecteur:

C'est un instrument possédant une caractéristique mesurable qui est sensible à la grandeur physique qu'on veut mesurer.

💡 Fondamental

Le bruit:

L'opération de conversion en signal électrique n'est pas parfaite. La génération d'un signal électrique est toujours soumise à des fluctuations aléatoires, d'origines diverses.

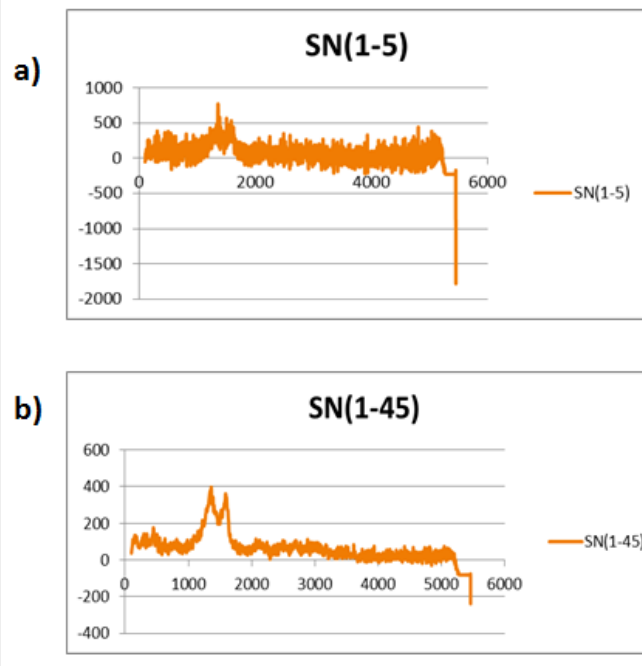


Figure 03 : Exemple d'un spectre : a) avec bruit ; b) Après traitement sans bruit