

Table des matières

Avant-propos.....	XI
Préface.....	XV

Chapitre 1

Introduction à la chimie analytique : ses définitions, son contenu et sa démarche

1. Un peu d'histoire.....	1
2. Chimie analytique et analyse chimique	3
3. Démarche de l'analyticien	6
3.1. Présentation générale de la démarche	7
3.2. Trajet théorique.....	8
3.2.1. Modélisation	9
3.2.2. Organisation de la collecte des données.....	13
3.2.3. Échantillonnage.....	16
3.3. Trajet pratique.....	18
3.3.1. Mise en œuvre de la procédure analytique.....	20
3.3.2. Structuration de l'information chimique.....	26
3.3.3. Prédiction, solution et décision	30
4. Conclusion : place des méthodes chimiométriques	31

Chapitre 2

L'analyse chimique : de la prise d'essai à la donnée analytique

1. Définition d'une analyse chimique	37
2. Élaboration d'une donnée analytique : approche classique	38
3. Réflexion sur la démarche de l'analyste et ce qui fonde l'usage de statistiques paramétriques	42
4. Exemple : étude des résultats d'une analyse par une approche classique utilisant des statistiques paramétriques	48
5. Nouvelle approche des résultats précédents au moyen de statistiques non paramétriques	56
6. Conclusion : spécificité des méthodes chimiométriques	62

Annexes au chapitre 2

1. Étude d'un exemple	64
2. Test d'élimination de Dixon	64
3. Table de la loi normale.....	65
4. Table de la loi de Student.....	65

Chapitre 3

L'analyse chimique : choix et validation d'une méthode d'analyse

1. Choix d'une méthode d'analyse.	77
2. Performances et critères de choix d'une méthode d'analyse	81
3. Mise au point de la méthode d'analyse choisie par le laboratoire.	85
3.1. Objectifs du laboratoire d'analyse	85
3.2. Principales étapes de la mise au point.	86
3.2.1. Préparation du matériau de référence du laboratoire (MRL)	86
3.2.2. Estimation du biais de la méthode	86
3.2.3. Élimination du biais de la méthode	88
4. Validation de la méthode d'analyse retenue	94
4.1. Étude de la réponse sur des solutions étalons.	94
4.2. Étalonnage de la méthode d'analyse	98
5. Contrôle de la qualité des analyses au laboratoire	100
6. En conclusion.	102

Chapitre 4

Méthodes d'analyse : panorama des principales méthodes physicochimiques d'analyse et de leurs performances

1. Méthodes de traitement de l'échantillon	106
1.1. Objectifs de cette étape de l'analyse	106
1.2. Principales voies de minéralisation	107
1.3. Quelques exemples de minéralisation	108
1.3.1. La méthode de Kjeldahl (voie humide). Dosage des protéines dans le lait	108
1.3.2. Détermination des éléments minéraux dans les végétaux et les matrices environnementales (voie sèche)	110
1.3.3. Analyse des éléments traces dans des sédiments marins.	111
1.3.4. Recherche de métaux lourds dans le lait.	112
1.4. Méthodes d'extraction	113
1.4.1. Propriétés des solvants : notion de polarité	114
1.4.2. Quelques techniques d'extraction	116
1.5. Réflexion sur cette étape de l'analyse	118
2. Méthodes chromatographiques	119
2.1. Principe, mise en œuvre et techniques	119
2.2. Description succincte de quelques mécanismes	122
2.3. Données chromatographiques.	125
2.4. Intérêt et performances des méthodes chromatographiques.	128
2.4.1. Améliorations du pouvoir de séparation.	128
2.4.2. Améliorations des moyens de détection.	131
2.5. Choix et mise en application d'une méthode chromatographique.	134
3. Méthodes de mesure	136
3.1. Panorama des méthodes.	136
3.2. Caractérisation et dosage des ions en solution	139

3.3. Dosage des éléments minéraux : spectrométrie atomique	148
3.4. Identification et dosage des composés organiques (molécules)	150
3.4.1. Spectrométrie de masse	151
3.4.2. Résonance magnétique nucléaire	152
3.4.3. Spectrométries de la molécule	158
3.5. Analyse des molécules biologiques et systèmes complexes.	164
3.6. Réflexion globale sur les méthodes de mesure.	166
4. Conclusion et perspectives.	169

Chapitre 5

Optimisation de la collecte des données : stratégies et méthodes

1. Modélisation d'un problème analytique	174
2. Principales stratégies de collecte des données.	176
3. Principe et intérêt des plans d'expériences.	181
3.1. Présentation générale de la méthode	181
3.2. Plan d'expérience optimal pour une pesée.	183
3.3. Ordre des essais dans un plan d'expérience optimal	189
4. Plans factoriels complets et plans fractionnaires	191
4.1. Plan d'expérience choisi pour déterminer une droite d'étalonnage	192
4.2. Plans factoriels complets usuels	193
4.3. Plans factoriels fractionnaires	201
5. Application d'une stratégie de plans d'expériences à l'optimisation d'une méthode de dosage.	206
5.1. Analyse fonctionnelle de la méthode	206
5.2. Étude des sources de variabilité : hiérarchisation, dépendance et interactions	210
5.3. Construction des plans d'expériences	221
Mise en œuvre des deux plans d'expériences	226
6. Méthodologie de la surface de réponse et autres stratégies	227

Annexes au chapitre 5

1. Intérêt d'un plan en 8 essais obtenu par la méthode de Plackett et Burman	233
2. Impact du choix d'un plan d'expérience sur la détermination des coefficients d'un modèle.	235

Chapitre 6

Structuration des données et modélisation : méthodes de classification, de classement et de régression

1. Rappels de statistique classique.	241
1.1. Test de Student.	242
1.1.1. Principe du test.	243
1.1.2. Exemple d'application	245
1.2. Analyse de variance (ANOVA)	247
1.2.1. Principe et méthodes.	248

1.2.2. Deux applications de l'analyse de variance	251
1.3. Méthodes de régression	257
1.3.1. Régression linéaire simple	258
1.3.2. Régression linéaire multiple (RLM)	260
2. Méthodes d'analyse des données	262
2.1. Analyse en composantes principales (ACP)	264
2.1.1. Matrice de variance-covariance des données.	266
2.1.2. Espace des individus	267
2.1.3. Espace des caractères	269
2.1.4. Recherche des composantes principales, des axes et facteurs principaux	270
2.1.5. Mise en œuvre de la méthode et interprétation des résultats.	272
2.2. Analyse factorielle discriminante	274
2.3. Analyse canonique	275
2.4. Méthodes de classification	278
2.4.1. Méthodes de classification non hiérarchique	278
2.4.2. Méthodes de classification hiérarchique	280
2.5. Application des méthodes de l'analyse statistique multidimensionnelle : étude de deux exemples d'exploration des données (Data mining).	281
2.5.1. Analyse des données chimiques recueillies sur un ensemble de céramiques	281
2.5.2. Analyse du spectre infrarouge de différentes huiles végétales.	287
3. Conclusion : validation des modèles et prédiction.	293

Annexes au chapitre 6

1. Rappels de calcul matriciel	298
1.1. Matrices : définitions	298
1.2. Principales opérations	299
1.2.1. Addition et soustraction	299
1.2.2. Multiplication d'une matrice par un scalaire.	299
1.2.3. Transposition d'une matrice	299
1.2.4. Multiplication d'une matrice par une autre	300
1.3. Inversion d'une matrice.	301
1.3.1. Calcul du déterminant d'une matrice.	301
1.3.2. Calcul de l'inverse d'une matrice	302
1.4. Intérêt de la notation matricielle pour l'étude de systèmes linéaires.	303
2. Table du F de Fisher-Snedecor	304

Chapitre 7

Stratégies d'échantillonnage : prélèvement, préparation et conservation des échantillons

1. Représentativité d'un échantillon	307
2. Échantillonnage aléatoire simple	311
3. Autres stratégies d'échantillonnage	316
4. Préparation et conservation des échantillons	319

4.1. Nombre et taille des prélèvements élémentaires	319
4.2. Du prélèvement élémentaire à l'échantillon de laboratoire	320
4.3. Conservation des échantillons	325
5. Échantillonnage en vue d'un contrôle de qualité	326
5.1. Validation d'une information chimique	327
5.2. Risques de première et de deuxième espèce	328
5.3. Contrôle de réception	330
5.4. Contrôle en cours de fabrication	333
6. Conclusion : réflexion à propos de l'expertise chimique	336

Annexe au chapitre 7

Conclusion	343
Bibliographie	347