

TOUT EN
FICHES

MÉMO VISUEL DE

CHIMIE ANALYTIQUE

DUNOD

Couverture:

Photographie: Laboratory pipette with drop of color liquid over glass test tubes, close up.

© Africa Studio – Shutterstock.com

Direction artistique: Élisabeth Hébert

Conception graphique: Pierre-André Gualino

Uniformisation des illustrations et mise en page des fiches: Bernadette Coléno

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du

droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, 2020

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-080165-7

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos	1
Remerciements	2
Abréviations	3

Partie 1. Méthodes séparatives

1.1	PRINCIPES GÉNÉRAUX DE CHROMATOGRAPHIE	
Fiche 1	Principes généraux	10
Fiche 2	Élution – Chromatogramme	11
Fiche 3	Rétention	12
Fiche 4	Asymétrie et sélectivité	13
Fiche 5	Résolution	14
Fiche 6	Efficacité théorique	15
Fiche 7	Efficacité réelle – Perte de charge	16
Fiche 8	Équation de Van Deemter (1)	17
Fiche 9	Équation de Van Deemter (2)	18
1.2	LES FORMATS EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE	
Fiche 10	Chromatographie en phase liquide (CPL) – Introduction	19
Fiche 11	Chromatographie sur couche mince (CCM) – Principe (1)	20
Fiche 12	Chromatographie sur couche mince (CCM) – Principe (2)	21
Fiche 13	Chromatographie sur couche mince (CCM) – Détection	22
Fiche 14	Chromatographie sur couche mince bidimensionnelle (CCM 2D)	23
Fiche 15	Chromatographie sur couche mince (CCM) préparative	24
Fiche 16	Chromatographie sur couche mince à haute performance (HPTLC)	25
Fiche 17	Chromatographie sur colonne	26
Fiche 18	Chromatographie flash	27
Fiche 19	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) – Principe	28
Fiche 20	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) – Appareillage	29
Fiche 21	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) – Détecteurs	30
Fiche 22	Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) préparative	31
Fiche 23	Chromatographie liquide à ultra haute performance (UHPLC) (1)	32
Fiche 24	Chromatographie liquide à ultra haute performance (UHPLC) (2)	33
Fiche 25	Chromatographie de partage centrifuge (CPC) (1)	34
Fiche 26	Chromatographie de partage centrifuge (CPC) (2)	35

Table des matières

1.3	LES DIFFÉRENTS TYPES DE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE	
Fiche 27	Introduction	36
Fiche 28	Phase mobile (1)	37
Fiche 29	Phase mobile (2)	38
Fiche 30	Phases stationnaires polaires à base de silice (1)	39
Fiche 31	Phases stationnaires polaires à base de silice (2)	40
Fiche 32	Phases stationnaires apolaires à base de silice	41
Fiche 33	Autres phases stationnaires non silice	42
Fiche 34	Chromatographie d'adsorption	43
Fiche 35	Chromatographie de partage	44
Fiche 36	Chromatographie d'échange d'ions (1)	45
Fiche 37	Chromatographie d'échange d'ions (2)	46
Fiche 38	Chromatographie d'échange d'ions (3)	47
Fiche 39	Chromatographie de paires d'ions (1)	48
Fiche 40	Chromatographie de paires d'ions (2)	49
Fiche 41	Chromatographie en mode HILIC	50
Fiche 42	Chromatographie chirale	51
Fiche 43	Chromatographie d'affinité	52
Fiche 44	Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	53
1.4	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	
Fiche 45	Principe de la CPG (1)	54
Fiche 46	Principe de la CPG (2)	55
Fiche 47	Injection	56
Fiche 48	Colonnes	57
Fiche 49	Phases stationnaires (1)	58
Fiche 50	Phases stationnaires (2)	59
Fiche 51	Détecteurs (1)	60
Fiche 52	Détecteurs (2)	61
Fiche 53	Indices de Kovats (1)	62
Fiche 54	Indices de Kovats (2)	63
Fiche 55	Dérivation	64
Fiche 56	Exemples d'applications	65
1.5	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE SUPERCRITIQUE	
Fiche 57	Principe de la CPS	66
Fiche 58	Applications	67
1.6	ÉLECTROPHORÈSE	
Fiche 59	Principe de l'électrophorèse (1)	68
Fiche 60	Principe de l'électrophorèse (2)	69

Table des matières

Fiche 61	Vitesse de migration	70
Fiche 62	Méthodes électrophorétiques	71
Fiche 63	Électrophorèse de zone – Supports	72
Fiche 64	Électrophorèse de zone – Appareillage	73
Fiche 65	Électrophorèse de zone – Préparation	74
Fiche 66	Électrophorèse de zone – Révélation	75
Fiche 67	Électrophorèse de zone – Applications	76
Fiche 68	Électrophorèse capillaire – Appareillage	77
Fiche 69	Électrophorèse capillaire – Migration (1)	78
Fiche 70	Électrophorèse capillaire – Migration (2)	79
Fiche 71	Électrophorèse capillaire – Électrophérogramme	80
Fiche 72	Électrophorèse capillaire de zone (CZE)	81
Fiche 73	Chromatographie électrocinétique micellaire (MEKC)	82
Fiche 74	Électrophorèse capillaire sur gel (CGE) et électrophorèse à focalisation isoélectrique (CIEF)	83
1.7	MÉTHODES DE QUANTIFICATION	
Fiche 75	Quantification : introduction (1)	84
Fiche 76	Quantification : introduction (2)	85
Fiche 77	Étalonnage externe	86
Fiche 78	Étalonnage interne	87
Fiche 79	Ajouts dosés	88
1.8	BASE DE CHIMIOMÉTRIE	
Fiche 80	Validation de méthodes (1)	89
Fiche 81	Validation de méthodes (2)	90
Fiche 82	Validation de méthodes (3)	91
Fiche 83	Introduction aux plans d'expériences (1)	92
Fiche 84	Introduction aux plans d'expériences (2)	93

Partie 2. Préparation des échantillons

2.1	EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	
Fiche 85	Coefficient de partage	96
Fiche 86	Principe	97
Fiche 87	Rendement et facteur d'enrichissement	98
Fiche 88	Microextraction liquide-liquide par dispersion (DLLME)	99
Fiche 89	Microextraction liquide par simple goutte (SDME)	100
Fiche 90	Microextraction liquide-liquide assistée par fibre creuse (HF-LPME)	101

Table des matières

2.2	EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE	
Fiche 91	Principe de l'extraction solide-liquide	102
Fiche 92	Macération	103
Fiche 93	Infusion	104
Fiche 94	Décoction	105
Fiche 95	Digestion	106
Fiche 96	Lixiviation	107
Fiche 97	Le cas des alcaloïdes (1)	108
Fiche 98	Le cas des alcaloïdes (2)	109
Fiche 99	Extraction par appareil de Soxhlet	110
Fiche 100	Extraction par micro-ondes (1)	111
Fiche 101	Extraction par micro-ondes (2)	112
Fiche 102	Extraction assistée par ultrasons	113
Fiche 103	Extraction par fluides pressurisés	114
Fiche 104	Extraction par fluides supercritiques (SFE)	115
Fiche 105	Hydrodistillation	116
Fiche 106	Distillation sèche	117
Fiche 107	Enfleurage (1)	118
Fiche 108	Enfleurage (2)	119
Fiche 109	Expression	120
Fiche 110	Extraction aux solvants volatils	121
2.3	EXTRACTION SUR PHASE SOLIDE	
Fiche 111	Principe de la SPE (1)	122
Fiche 112	Principe de la SPE (2)	123
Fiche 113	Choix de la phase solide	124
Fiche 114	Formats	125
Fiche 115	Développement de procédure	126
Fiche 116	Extraction sélective (1)	127
Fiche 117	Extraction sélective (2)	128
Fiche 118	Extraction sélective (3)	129
Fiche 119	Micro-extraction sur phase solide (SPME)	130
Fiche 120	Extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE)	131
2.4	FILTRATION – CENTRIFUGATION – DIALYSE	
Fiche 121	Filtration	132
Fiche 122	Centrifugation	133
Fiche 123	Ultracentrifugation	134
Fiche 124	Ultracentrifugation analytique	135
Fiche 125	Dialyse	136

Partie 3. Méthodes spectrométriques

3.1	ÉLECTROCHIMIE	
Fiche 126	Rappels d'oxydoréduction (1)	138
Fiche 127	Rappels d'oxydoréduction (2)	139
Fiche 128	Principe de l'électrochimie (1)	140
Fiche 129	Principe de l'électrochimie (2)	141
Fiche 130	Courbe intensité-potentiel $i = f(E)$	142
Fiche 131	Électrodes (1)	143
Fiche 132	Électrodes (2)	144
Fiche 133	Appareillage et mesures	145
Fiche 134	Potentiométrie	146
Fiche 135	Dosages et titrages potentiométriques	147
Fiche 136	pH-métrie – Principe (1)	148
Fiche 137	pH-métrie – Principe (2)	149
Fiche 138	pH-métrie – Application	150
Fiche 139	Ampérométrie	151
Fiche 140	Voltampérométrie – Chronoampérométrie	152
Fiche 141	Coulométrie	153
Fiche 142	Méthode de Karl Fischer	154
3.2	SPECTROSCOPIE UV	
Fiche 143	Principes de l'UV	155
Fiche 144	Principes de l'UV et analyse quantitative	156
Fiche 145	Analyse qualitative (1)	157
Fiche 146	Analyse qualitative (2)	158
3.3	SPECTROSCOPIE IR	
Fiche 147	Principe de l'IR (1)	159
Fiche 148	Principe de l'IR (2)	160
Fiche 149	Spectres (1)	161
Fiche 150	Spectres (2)	162
Fiche 151	Appareillage	163
3.4	FLUORESCENCE	
Fiche 152	Principes de la fluorescence (1)	164
Fiche 153	Principes de la fluorescence (2)	165
Fiche 154	Caractéristiques	166
Fiche 155	Appareillage	167
Fiche 156	Techniques d'analyse	168
Fiche 157	Exemples d'applications	169

Table des matières

3.5	RAYONS X	
Fiche 158	Principe des rayons X	170
Fiche 159	Applications des rayons X	171
Fiche 160	Principe de la cristallographie aux rayons X	172
Fiche 161	Cristallographie des protéines	173
3.6	ABSORPTION/ÉMISSION ATOMIQUE	
Fiche 162	Principe de l'absorption et de l'émission atomique	174
Fiche 163	Appareillage	175
Fiche 164	Applications	176
3.7	RMN	
Fiche 165	Principes de la RMN (1)	177
Fiche 166	Principes de la RMN (2)	178
Fiche 167	Instruments (1)	179
Fiche 168	Instruments (2)	180
Fiche 169	RMN 1D- ¹ H – Déplacement chimique	181
Fiche 170	RMN 1D- ¹ H – Table des déplacements chimiques	182
Fiche 171	RMN 1D- ¹ H – Intégration	183
Fiche 172	RMN 1D- ¹ H – Multiplicité et constantes de couplage	184
Fiche 173	RMN 1D- ¹³ C – Déplacement chimique, multiplicité et intégration	185
Fiche 174	RMN 1D- ¹³ C – Table des déplacements chimiques	186
Fiche 175	RMN 1D- ¹³ C – DEPT	187
Fiche 176	RMN 2D-Homonucléaire 1H- ¹ H – COSY et TOCSY	188
Fiche 177	RMN 2D-Homonucléaire 1H- ¹ H – NOESY et ROESY	189
Fiche 178	RMN 2D-Hétéronucléaire 1H- ¹³ C – HSQC	190
Fiche 179	RMN 2D-Hétéronucléaire 1H- ¹³ C – HMBC	191
Fiche 180	Comment élucider une structure inconnue ? (1)	192
Fiche 181	Comment élucider une structure inconnue ? (2)	193
Fiche 182	Comment élucider une structure inconnue ? (3)	194
Fiche 183	Comment élucider une structure inconnue ? (4)	195
Fiche 184	Comment élucider une structure inconnue ? (5)	196
3.8	SPECTROMÉTRIE DE MASSE	
Fiche 185	Principe de fonctionnement de la spectrométrie de masse (1)	197
Fiche 186	Principe de fonctionnement de la spectrométrie de masse (2)	198
Fiche 187	Principe de mesure (1)	199
Fiche 188	Principe de mesure (2)	200
Fiche 189	Principe de mesure (3)	201
Fiche 190	Panorama des sources d'ionisation (1)	202
Fiche 191	Panorama des sources d'ionisation (2)	203

Table des matières

Fiche 192	Source d'ionisation par impact électronique	204
Fiche 193	Source d'ionisation chimique	205
Fiche 194	Source d'ionisation laser assistée par matrice	206
Fiche 195	Source d'ionisation par bombardement d'atomes rapides	207
Fiche 196	Sources d'ionisation par électrospray	208
Fiche 197	Autres sources d'ionisation à pression atmosphérique	209
Fiche 198	Les analyseurs – Généralités	210
Fiche 199	Les analyseurs quadripolaires	211
Fiche 200	Les analyseurs à piégeage d'ions	212
Fiche 201	Les analyseurs magnéto-électrostatiques	213
Fiche 202	Les analyseurs à temps de vol	214
Fiche 203	Fragmentation (1)	215
Fiche 204	Fragmentation (2)	216
Fiche 205	Fragmentation (3)	217
Fiche 206	Exemples d'applications	218
Glossaire		219
Ressources bibliographiques		221
Index		222
Crédits iconographiques		227

Avant-propos

Ce Mémo visuel a été conçu comme une aide pratique dans l'apprentissage de la chimie analytique. C'est une discipline très vaste englobant un ensemble de techniques et de méthodes afin de déterminer la composition d'échantillons divers, voire la structure des molécules.

Cet ouvrage a pour objectif de présenter, d'une manière visuelle, en associant intimement textes brefs et illustrations, l'essentiel des connaissances de base sur les méthodes les plus couramment rencontrées en analyse chimique qualitative, quantitative et structurale. Il est structuré en trois grandes parties que sont les méthodes séparatives (chromatographie, électrophorèse), la préparation d'échantillon (méthodes d'extraction, de purification) et les méthodes spectrales (électrochimie, UV, IR, fluorescence, RX, RMN, SM). Les méthodes de quantification ainsi que les bases de chimiométrie seront également abordées dans cet ouvrage. En outre, il vous offre l'occasion de comprendre comment ces concepts s'appliquent à la vie de tous les jours, dans des secteurs aussi variés que les industries pharmaceutiques, agroalimentaires, pétrochimiques, cosmétiques... ou encore pour répondre à des questions environnementales, réglementaires...

L'équipe qui a rédigé cet ouvrage a fait le pari de condenser en 206 fiches les grands concepts de la chimie analytique, sans pour autant prétendre à l'exhaustivité. Chaque fiche est indépendante et vise à synthétiser une notion importante de chimie analytique. C'est un excellent instrument de révision.

Cet ouvrage s'adresse aussi bien aux étudiants de Licence de Santé (ex PACES), Licence de Sciences, Licence Professionnelle, qu'à ceux de Classes Préparatoires, IUT ou BTS. Il sera également un bon outil pour tous les curieux qui veulent en savoir plus sur l'impact de la chimie analytique dans notre quotidien.

Remerciements

Les auteurs remercient chaleureusement pour leur travail précieux de relecture, corrections, suggestions... :

- Martine BERGAENTZLÉ, Maître de Conférences en Chimie Analytique à l'Université de Strasbourg, IPHC – UMR7178
- Bérangère CLAUDE, Maître de Conférences en Chimie Analytique à l'Université d'Orléans, ICOA – UMR 7311
- Saïd ENNAHAR, Maître de Conférences en Chimie Analytique à l'Université de Strasbourg, IPHC – UMR7178
- Yannis FRANCOIS, Maître de Conférences en Chimie Analytique à l'Université de Strasbourg, LSMIS – UMR 7140
- Delphine GARNIER, Responsable de la Plateforme d'Analyse Chimique de Strasbourg Illkirch (PACSI) à l'Université de Strasbourg
- Corine GIRARD, Professeure de Pharmacognosie à l'Université de Franche-Comté, EA4267 PEPITE
- Iuliia KARPENKO, Maître de Conférences en Chimie Organique à l'Université de Strasbourg, LIT – UMR 7200
- Pierre LEGRAND, Scientifique de Ligne de Lumière au Synchrotron SOLEIL
- Célia LEMMER-VINCENT, Enseignante de Chimie Générale et Référente en Électrochimie à l'École Supérieure de Chimie Organique et Minérale de Compiègne (ESCOM)
- Hélène MUNIER-LEHMANN, Chargée de Recherche Inserm à l'Institut Pasteur, Cheffe du groupe Biochimie et Criblage - UMR3523
- Marc PUDLO, Maître de Conférences en Chimie Thérapeutique à l'Université de Franche-Comté, EA4267 PEPITE
- Laurence SABATIER, Professeure de Chimie Analytique à l'Université de Strasbourg, IPHC – UMR7178
- Aurélie URBAIN, Maître de Conférences en Pharmacognosie à l'Université de Strasbourg, IPHC – UMR7178

a	activité
A	absorbance (UV, IR, fluorescence)
A	aire
A (ou a)	analyte
Å	angström
ACN	acétonitrile
AcOEt	acétate d'éthyle
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
AgCl	chlorure d'argent
ARN	Acide RiboNucléique
ASE	<i>Accelerated Solvent Extraction</i>
AUC	<i>Area Under Curve</i> , aire sous la courbe
AUC / UCA	<i>Analytical UltraCentrifugation</i> / UltraCentrifugation Analytique
BET	bromure d'éthidium
¹³ C	carbone 13 (RMN)
c	célérité
C (ou conc. ou [])	concentration
C4	chaîne butyle (4 carbones)
C8	chaîne octyle (8 carbones)
C18	chaîne octadécyle (18 carbones)
CCl ₄	tétrachlorure de carbone
CCM	Chromatographie sur Couche Mince
CE	<i>Capillary Electrophoresis</i> , électrophorèse capillaire
CGE	<i>Capillary Gel Electrophoresis</i> , électrophorèse capillaire sur gel
CHCl ₃	chloroforme
CH ₂ Cl ₂ (ou DCM)	dichlorométhane
CI	<i>Chemical Ionization</i> , ionisation chimique
CID	<i>Collision Induced Dissociation</i> , décomposition induite par collision
CIEF	<i>Capillary IsoElectric Focusing</i> , électrophorèse à focalisation isoélectrique
CLHP	Chromatographie en phase Liquide Haute Performance
CMC	Concentration Micellaire Critique
CPC	Chromatographie de Partage Centrifuge
CPG / GC	Chromatographie en Phase Gazeuse / Gas Chromatography
CPL / LC	Chromatographie en Phase Liquide / Liquid Chromatography
CPS	Chromatographie en Phase Supercritique
Cs ₂ SO ₄	sulfate de césium
CsCl	chlorure de césium
CZE	<i>Capillary Zone Electrophoresis</i> , électrophorèse capillaire de zone (ou électrophorèse en solution libre)
D	facteur de diffusion
Da / kDa	dalton / kiloDalton
DAD	<i>Diode Array Detector</i> , détecteur à barrettes de diodes
ddp	différence de potentiel
DEDL	Détecteur Évaporatif à Diffusion de la Lumière

Abréviations

DLLME	<i>Dispersive Liquid-Liquid MicroExtraction</i> , microextraction liquide-liquide par dispersion
DMSO	diméthylsulfoxyde
DOE	<i>Design Of Experiments</i> , plan d'expériences
d_p	diamètre des particules
DTT	dithiothréitol
e-	électron
E	potentiel ou champ électrique
E°	potentiel standard
EC / CE	Électrophorèse Capillaire / <i>Capillary Electrophoresis</i>
ECD	Electron Capture Detector, détecteur à capture d'électron
ech	échantillon
ECHP	Électrophorèse Capillaire Haute Performance
ECS	Électrode au Calomel Saturé
EI	Electronic Impact, impact électronique
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
EP	éther de pétrole
ESH	Électrode Standard à Hydrogène
ESI	<i>ElectroSpray Ionization</i> , ionisation par électrospray
et	étalon
Et ₂ O	diéthyléther
Et ₃ N	triéthylamine
eV	électron volts
F	force électrique
F'	force de frottement
FE	Facteur d'Enrichissement
FID	<i>Flam Ionization Detector</i> , détecteur à ionisation de flamme
FID	<i>Free Induction Decay</i> , décroissance libre de l'induction (IR)
FPD	<i>Flame Photometric Detector</i> , détecteur photométrique
¹ H	proton (RMN)
H	hauteur
H ₂ SO ₄	acide sulfurique
H ₃ O ⁺	ion hydronium
H ₃ PO ₄	acide phosphorique
HE	Huile Essentielle
HEPT	Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique
HF-LPME	<i>Hollow Fiber - Liquid Phase MicroExtraction</i> , microextraction liquide-liquide assistée par fibre creuse
Hg ₂ Cl ₂	calomel
HI	iodure d'hydrogène
HILIC	<i>Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography</i> , chromatographie d'interaction hydrophyle
His	histidine
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , chromatographie en phase liquide haute performance

Abréviations

HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i> , spectrométrie de masse haute résolution
HSSE	<i>Head-Space Sorptive Extraction</i> , extraction sur barreau magnétique en mode espace de tête
Hz / kHz / GHz	hertz / kilohertz / gigahertz
i	intensité du courant
I	intensité lumineuse (UV, IR)
I	nombre de spin (RMN)
I ₂	diiode
iPrOH	isopropanol
IR	Infra Rouge
IRTF	Infra Rouge à Transformée de Fourier
IS	<i>ImmunoSorbent</i> , immunoadsorbant
IT	Ion Trap, piège à ions
J	constante de couplage (RMN)
k	constante du ressort (IR)
k (ou k')	facteur de capacité ou facteur de rétention
K (ou K _{BA})	coefficient de distribution ou coefficient de diffusion ou coefficient de partage
K	kelvin
k _a	constante d'équilibre acido-basique (Electrophorèse)
K _{a/et}	coefficient de réponse relatif ou facteur de réponse
K _C ^A	constante de sélectivité
KBr	bromure de potassium
KCl	chlorure de potassium
KF	fluorure de potassium
ℓ	longueur utile du capillaire (de l'extrémité anodique du capillaire jusqu'au détecteur) (électrophorèse)
l	largeur de cuve
L	longueur
LOD	<i>Limit Of Detection</i> , limite de détection
logP	coefficient de partage octanol-eau
LOQ	<i>Limit Of Quantification</i> , limite de quantification
m	masse
M	masse moléculaire ou masse molaire (en g.mol ⁻¹)
M	molaire (mol.L ⁻¹), pour une concentration
MEKC	<i>Micellar Electrokinetic Capillary Chromatography</i> , chromatographie électrocinétique micellaire
MeOH	méthanol
MIP	<i>Molecularly Imprinted Polymer</i> , polymère à empreinte moléculaire
MP	Matière Première
MS	<i>Mass Spectrometry</i> , spectrométrie de masse
n	nombre de moles
N	nombre de plateaux théoriques (efficacité)
NaCl	chlorure de sodium
NaOH	hydroxyde de sodium
NI	Nombre d'Insaturation

Abréviations

NIP	<i>Non Imprinted Polymer</i> , polymère non imprimé
NP	<i>Normal Phase</i> , phase normale
OS	<i>OligoSorbent</i> , oligoadsorbant
Ox	oxydant
P	pression
Pc	pression critique
PA	polyacrylate
PAGE	<i>PolyAcrylamide Gel Electrophoresis</i> , gel de polyacrylamide
PCR	<i>Polymerase Chain Reaction</i>
PDMS	poly(diméthylsiloxane)
pl	point isoélectrique
PID	Photolonisation Detector, détecteur à photo-ionisation
ppm	partie par million
Psi	<i>Pound-forcesquare inch</i>
PVC	polyvinyl chloride, poly(chlorure de vinyle)
q	charge
Q	quadripôle
Q	quantité de charge
QqQ	triple quadripôle
r	rayon
R	rendement
R (ou R _y)	résolution ou facteur de résolution
Red	réducteur
ref	référence
Rf	rapport frontal
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RP	<i>Reversed Phase</i> , phase inverse
rpm	rotation par minute
RX	Rayons X
S	coefficient de sédimentation (ultrafiltration)
S/B	signal sur bruit
SBSE	<i>Stir Bar Sorptive Extraction</i> , extraction par sorption sur barreau magnétique
SDME	<i>Single Drop Microextraction</i> , microextraction liquide par simple goutte
SDS	sodium dodécyl sulfate
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> , chromatographie d'exclusion stérique
SFC	<i>Supercritical Fluid Chromatography</i> , chromatographie en phase supercritique
SFE	<i>Supercritical Fluid Extraction</i> , extraction par fluide supercritique
SM	Spectrométrie de Masse
SO ₂	dioxyde de soufre
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> , extraction sur phase solide
SPME	<i>Solid Phase Micro-Extraction</i> , micro-extraction sur phase solide
T	température
T	transmittance (IR)
t' _R	temps de rétention réduit
t ₀ ou t _M	temps mort

T_{amb}	température ambiante
T_c	température critique
T_{eb} (ou $T_{ébul}$)	température d'ébullition
t_m	temps de migration du soluté
t_{mn}	temps de migration d'un marqueur neutre
t_R	temps de rétention
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i> , détecteur à conductivité thermique
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyléthylènediamine
THF	tétrahydrofurane
TIC	<i>Total Ion Current</i> , courant d'ions total
TID	<i>Thermolonisation Detector</i> , détecteur à thermo-ionisation
TLC	<i>Thin Layer Chromatography</i> , chromatographie sur couche mince
TMS	tétraméthylsilane
TOF	<i>Time Of Flight</i> , temps de vol
u	vitesse linéaire
u.a.	unité arbitraire
UHPLC	<i>Ultra High Performance Liquid Chromatography</i> , chromatographie en phase liquide à ultra haute performance
UV	Ultra Violet
v	vitesse
V	volts
V	volume
v_{APP}	vitesse apparente
V_e	volume d'élution
v_{EOF}	vitesse électroosmotique
v_{EP}	vitesse électrophorétique
V_{eq}	volume équivalent
V_f	volume final
V_i	volume initial
V_l	volume interstitiel (extérieur aux pores)
V_M	volume de la phase mobile
V_P	volume des pores
v_s	vitesse de sédimentation
Z	numéro atomique
α	sélectivité ou facteur de sélectivité
β	rapport de phase
γ	rapport gyromagnétique (RMN)
δ	déplacement chimique (RMN)
δ	largeur à mi-hauteur du pic (chromatographie)
Δ	largeur à mi-hauteur
DP	perte de charge
ϵ	coefficient d'extinction molaire (UV, fluorescence)
ϵ	constante diélectrique du milieu
Φ	facteur de résistance à l'écoulement
Φ_f	rendement quantique de fluorescence

Abréviations

ζ	potentiel zéta
η	viscosité (du milieu ou de la phase mobile)
λ	longueur d'onde
μ	moment magnétique (RMN)
μ_{APP}	mobilité apparente
μ_{EOF}	mobilité électroosmotique
μ_{EP}	mobilité électrophorétique
σ	écart-type du pic d'éluion (chromatographie)
σ^2	variance du pic
σ_l	dispersion linéaire
ν	fréquence (de résonance ou d'oscillation) (RMN, IR)
$\bar{\nu}$	nombre d'ondes
ν_L	fréquence de Larmor
ω	largeur à la base du pic



1

Méthodes séparatives

Principes généraux

La chromatographie regroupe un ensemble de techniques qui permettent de séparer les composés contenus dans un mélange afin de les identifier et/ou les quantifier. La séparation est réalisée grâce à une phase stationnaire développant, le plus souvent, des interactions avec les composés à retenir et une phase mobile entraînant les composés du mélange selon différents modes.

La chromatographie repose sur la différence de distribution des constituants d'un échantillon entre la phase stationnaire et la phase mobile non miscibles entre elles : il existe un équilibre de distribution des composés entre ces deux phases qui varie en fonction des conditions d'analyse.

► Coefficient de distribution de Nernst (K)

Il caractérise la distribution d'un composé entre les deux phases.

K est une constante thermodynamique à une température donnée. Elle est indépendante du volume des deux phases.

$$A_{\text{stationnaire}} \xrightleftharpoons{K} A_{\text{mobile}} \quad \text{avec } K = \frac{C_S}{C_M}$$

K : coefficient de distribution

C_S : concentration du composé dans la phase stationnaire

C_M : concentration du composé dans la phase mobile

Composé A en équilibre entre la phase stationnaire et la phase mobile

► Différents types de chromatographie

Les types de chromatographie sont souvent classés en fonction de la nature de la phase mobile :

- Phase liquide : Chromatographie en Phase Liquide CPL (LC, *Liquid Chromatography*), voir **Chapitre 1.3**.
- Phase gazeuse : Chromatographie en Phase Gazeuse CPG (GC, *Gas Chromatography*), voir **Chapitre 1.4**.
- Phase supercritique : Chromatographie en Phase Supercritique CPS (SFC, *Supercritical Fluid Chromatography*), voir **Chapitre 1.5**.

Les différentes méthodes chromatographiques peuvent également être classées selon la nature des phases stationnaires, les mécanismes de rétention ou les procédés opératoires. Le choix de la méthode se fait en fonction des composés à analyser et de l'objectif.

Type de composés	Exemples de méthodes pouvant être utilisées	Échelle préparative
Composés ioniques	Échange d'ions, paire d'ions	Isolement de produits
Grosses molécules	Exclusion stérique, chromatographie d'affinité	Échelle analytique
Molécules chirales	Chromatographie chirale, CPS	Identification et/ou quantification
Composés volatils	CPG	

Toutes ces méthodes font appel à des notions communes qui sont développées dans ce chapitre.

Élution – Chromatogramme

Élution

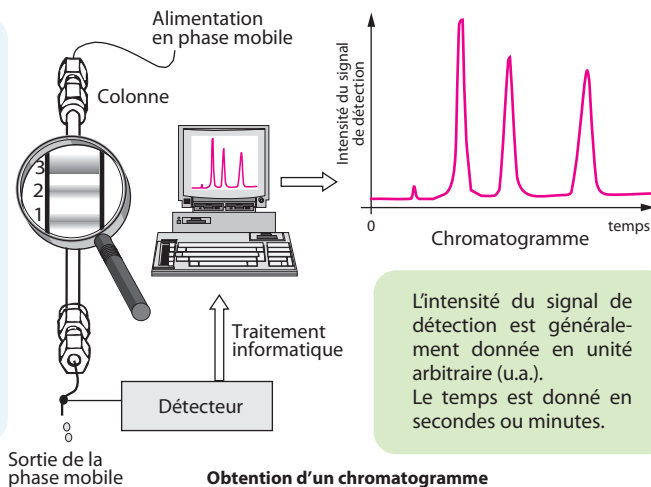
Elle correspond à l'entraînement des composés par la phase mobile au contact de la phase stationnaire. L'évolution du composé peut-être suivie :

- à l'œil nu pour les produits colorés (pour les CCM et les colonnes sur paillasse) ;
- en UV pour les produits absorbants en UV ;
- grâce à des détecteurs spécifiques, (Fiches 13, 21, 51 et 52).

Chromatogramme

La plupart des séparations sont réalisées à l'aide d'appareils pilotés par logiciel informatique. Le signal de sortie du détecteur est transformé en **chromatogramme**.

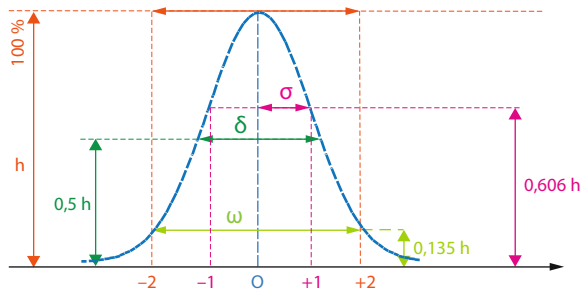
Il s'agit d'un diagramme représentant la variation de l'intensité du signal de détection (en ordonnées) en fonction du temps (en abscisses). L'intensité du signal dépend de la concentration des composés dans la phase mobile.



L'intensité du signal de détection est généralement donnée en unité arbitraire (u.a.). Le temps est donné en secondes ou minutes.

Pic d'élué

Les composés élués arrivant au détecteur donnent ainsi un signal sous forme de pic. Les pics obtenus sur le chromatogramme suivent la loi normale et ont l'aspect d'une courbe de Gauss.



Caractéristiques d'un pic chromatographique idéal (gaussien)

σ : écart-type du pic d'élué
 σ^2 : variance du pic
 δ : largeur à mi-hauteur du pic
 ω : largeur à la base du pic

Pour un pic gaussien

$$\begin{aligned} \delta &= 2,354 \sigma \\ \omega &= 4 \sigma \\ \omega &= 1,7 \Delta \end{aligned}$$

Rétention

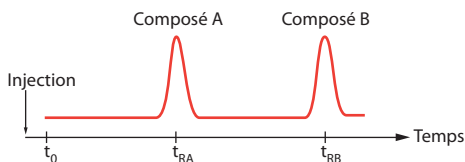
Chaque composé se déplace au contact de la phase stationnaire à une vitesse qui lui est propre. Lorsque la vitesse de déplacement d'un composé est inférieure à celle de la phase mobile (éluant), il y a rétention du composé par la phase stationnaire.

► Temps de rétention

Temps de rétention (t_R) : c'est le temps écoulé entre l'injection d'un composé et sa détection.

Temps mort (t_0 ou t_m) : il correspond au temps de rétention d'un composé non retenu par la colonne dans les conditions d'analyse choisies. Par approximation, il est parfois assimilé au temps de rétention de l'éluant.

Temps de rétention réduit (t'_R) : c'est le temps écoulé entre le temps mort et la détection du composé ($t'_R = t_R - t_0$).



Temps de rétention t_{RA} et t_{RB} des composés A et B

Plus le composé est retenu par la phase stationnaire, plus t_R est grand.

Pour certaines techniques, la rétention peut être caractérisée non pas par le t_R mais par le volume de rétention V_R (exclusion stérique) ou par le rapport frontal R_f (CCM), (Fiches 11 et 12).

La phase stationnaire retient les composés par différents mécanismes d'interaction en fonction de sa nature (polaire, apolaire, ionique...) et de celle du composé, (Fiches 30 à 33).

La rétention d'un composé, et par conséquent son temps de rétention, sont donc caractéristiques d'un système donné (composé/phase stationnaire/phase mobile).

► Facteur de rétention (k ou k') ou facteur de capacité

Il s'agit de l'expression mathématique de la rétention d'un composé. Il est indépendant du débit et de la longueur de la colonne, et permet de comparer les colonnes entre elles pour un composé donné.

$$k = \frac{C_s V_s}{C_M V_M} = K \frac{V_s}{V_M} = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t'_R}{t_0}$$

De façon expérimentale, k peut être déterminé en fonction de t_R et t_0 .

La rétention est considérée comme bonne si $5 < k < 10$. Quand $k = 0$, le composé n'est pas retenu par la colonne.

k : facteur de rétention ou facteur de capacité
 C_s : concentration du composé dans la phase stationnaire
 V_s : volume de la phase stationnaire
 C_M : concentration du composé dans la phase mobile
 V_M : volume de la phase mobile
 K : coefficient de distribution
 t_R : temps de rétention du composé
 t'_R : temps de rétention réduit du composé
 t_0 : temps mort