

- **ECHANTILLON CIBLÉ** : - endroit précis
- connaissance données préliminaires
- pas de précision.
- **ECHANTILLON SYSTÉMATIQUE** : - $\neq$ système ds unités $\rightarrow$ **maillage**
- pt départ + orientat° maillage = **au hasard**
- prélèvements au hasard ds chq maille
- nb mailles choisi en fct° variat° spatiale + temp.
- **ECHANTILLON PAR SOUTIRAGE FRACTIONNÉ** :
- $\neq$ lot $\rightarrow \gg 5 \rightarrow$ manuelle ou mécanisée
- **1 fractions = choisie au hasard**
- si trop grande $\rightarrow$ encore fractionnée
- **ECHANTILLON PAR QUARTAGE** :
- quantité faible de matière à échan.
- après ESF.

II - CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS

- $\rightarrow$ conservation échantillon en fct° $\rightarrow$ nature soluté
 $\rightarrow$ type
 $\rightarrow$ temps de stockage

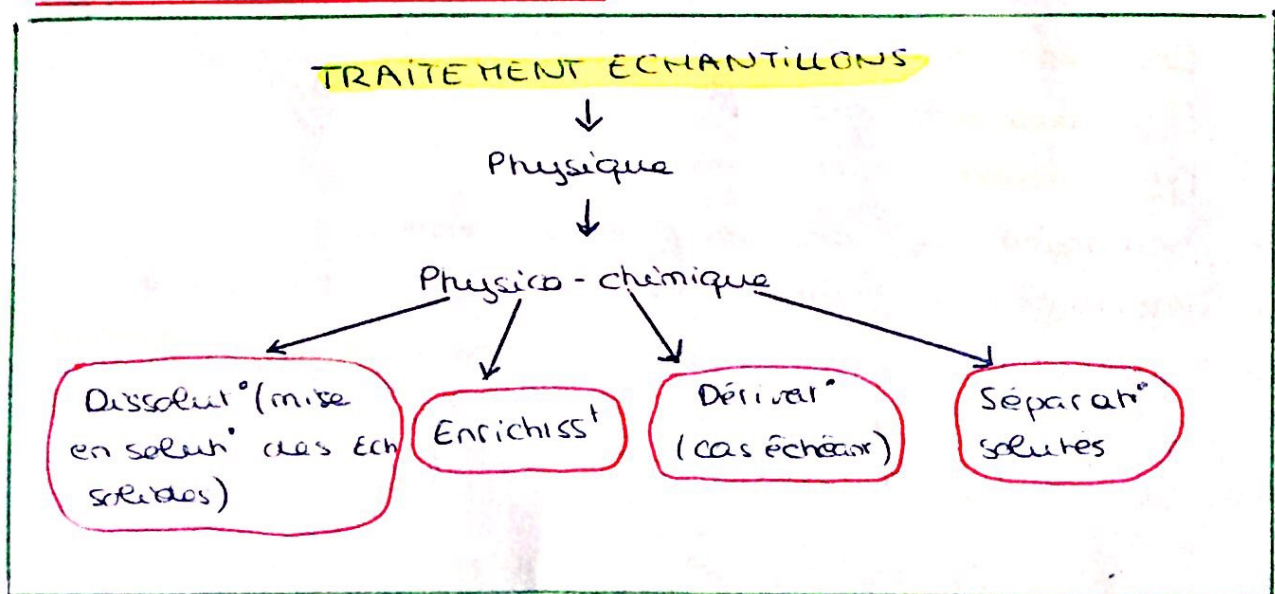
• ECHANTILLON LIQUIDES

- $\rightarrow$ CATIONS MÉTALLIQUES $\rightarrow$ acidification pH ≤ 2 + stockage 4°C ou -20°C ^{1 mois}
 $\rightarrow$ ANIONS $\rightarrow$ acidifier pas nécessaire m 4°C (< 1 sem) ou -20°C (> 1 se

• ECHANTILLON SOLIDES

- $\Rightarrow$ solutés inorganiques ou organiques $\rightarrow$ 4°C < 1 sem
 $\rightarrow$ -20°C à -80°C > 1 sem.

III - TRAITEMENT ÉCHANTILLON



TRAITEMENT PHYSIQUE → homogénéisation + dissoⁿ de l'éch

→ **ECHAN^{ts} SOLIDES** → séchage, broyage, tamisage ...

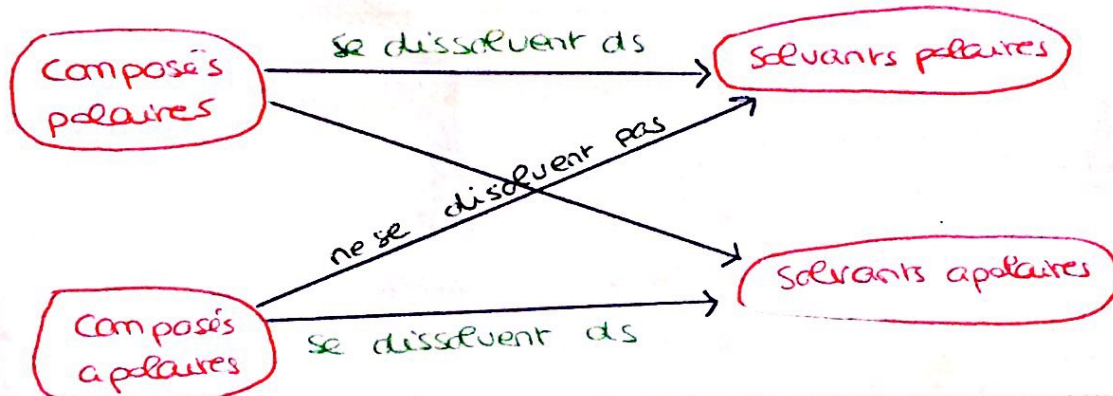
→ **TRAITEMENT PC** →

Dissolution : opérⁿ qui transfère 1 ou plusieurs solutés d'un éch solide dans 1 phase liquide en vue de l'analyse

CHOIX SOLVANT IMPORTANT

Compatibilité ac solutés

Compatibilité ac technique analyse employée ultérieu.



MODALITE DE DISSOLUTION:

(destruicⁿ complète matrice)

♥ L₁ minéralisatⁿ → applicable généralement aux solutés inorganiques

♥ L₂ lixivatⁿ → applicable aux solutés inorga + orga.
(sauf Tⁿ + us) (ss destruicⁿ matrice)

⇒ mélange Ech + solvant ⇒ **SOURCE D'ENERGIE EXTERNE**

ENRICHISSEMENT ECHANTILLONS:

→ augmentⁿ c^o solutés ds éch liq ou sol.

• **FACTEUR D'ENRICHISSEMENT**

$$FE = \frac{C_{\text{finale}}}{C_{\text{initiale}}} \geq 1$$

si aucune perte se
pdt lors étape
enrichissement:

$$FE = \frac{V_{\text{initial}}}{V_{\text{final}}}$$

Lyophilisatⁿ : technique de déshydratation d'un échantillon solide ou liq préalablement surgelé, par le biais d'un processus de sublimation sous vide.

• DERIVATION:

- solutés ds leur état original ne fournissent pas un signal analytique mesurable avec 1 technique donnée.
- soluté doit être transformé ds 1 **dérivé** qui fourni 1 signal analytique mesurable ac la technique employée pour l'analyse → **dérivation**

IV - SÉPARATION DES SOLUTÉS

→ f^{er} d'étalonnage :

$$I_x = S_x \times C_x$$

$$R_s = \frac{S_i}{S_x}$$

$$I_x^* = S_x (C_x + R_s \times C_i)$$

V - EXTRACT° LIQUIDE - LIQUIDE

→ principe d'ELL = distribut° préférentielle d'1 soluté entre phase org + phase aq qui est immiscible ac phase aqueuse
↳ empêche d'écarter

$$K_D = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]}$$

$K_D \gg 1 \rightarrow$ extract° efficace

$$D = \frac{[S_{org}]_{total}}{[S_{aq}]_{total}}$$

$\Rightarrow$ coeff de partage K_D + rapport de distr. D st identiques si la soluté existe ss forme chimique dans chq phase.

$\Rightarrow$ en pratique on utilise D car c'est générale

→ EFFICACITÉ D'EXTRACTION :

$$E_{org} = \frac{n_{org}^*}{n_{aq}^*}$$

$$\text{ou } E_{org}(\%) = \frac{n_{org}^*}{n_{aq}^*} \times 100$$

$$E_{org} = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}}$$

$$E_{org}(\%) = \frac{D}{D + 1} \times 100$$

$\rightarrow$ Extract° considérée efficace qd $E_{org}(\%) = 99\%$

$\rightarrow$ dépend de D + rapport volume de 2 phases (aq + org)

$\rightarrow$ Pr D = cste, $E_{org} \nearrow$ qd rapport $\frac{V_{aq}}{V_{org}} \searrow$

$\rightarrow$ Pr D = cste, et V_{aq} = cste, $E_{org} \nearrow$ qd $V_{org} \nearrow$

⑤

Requis :

- Pour des systèmes ayant $D < 100$, efficacité d'extraction peut être améliorée en choisissant un rapport optimal V_{aq}/V_{org} .
- Si V_{org} calculé = trop important, on peut augmenter efficacité d'extraction et il est préférable de réaliser plusieurs extractions successives de la même solution aqueuse initiale.

CALCUL DE L'EFFICACITÉ D'EXTRACTION SUCCESSIVE :

$$E_{aq}^1 = \frac{V_{aq}}{D \times V_{org} + V_{aq}}$$

SÉPARATION DE SOLUTE PAR CHROMATOGRAPHIE :

⇒ méthode de séparation des composés d'un mélange basée sur la distri. $\neq$ de ces composés entre deux phases, l'une **stationnaire** et l'autre **mobile**.

- Composés séparés de certains d'entre eux st $\oplus$ fortement retenus par phase stationnaire au cours de leur déplacement au long de cette phase par le biais de la phase mobile.

⇒ soluté caractérisé par $\rightarrow$ **t_R** (temps de rétention)

$\rightarrow$ intensité pic = aire $I_x = k_x \times m_x$ ou $I_x = k_i \times C_x$

OPTIMISATION D'UNE SÉPARATION CHROMATO :

⇒ RÉALISER SÉPARATION EFFICACE DE TOUTES LES COMPOSÉS D'INTÉRÊT DANS MIN TEMPS :

efficace + rapide

résolution : para qui définit qualité sep

calcul facteur de résolution R

⑥ largeur pic
mi-hauteur (w)

⑦ largeur pic à la base (w_b)

$$R = \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{\frac{1}{2} (w_{b2} + w_{b1})}$$

$$R = 1,177 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{(w_{h2} + w_{h1})}$$

CHROMATO LIQUIDE HAUTE PERFOR

efficacité de séparation = $d \frac{L}{d_p}$

L = longueur de la colonne

d_p = diamètre de particules de phase stationnaire.

$d_p \downarrow \Rightarrow$ efficacité $\uparrow \Rightarrow$

CHROMATO LIQUIDE
HAUTE PERFORMANCE

- spectroscopie d'absorption mol (UV-Vis) $\Rightarrow$ spectrophotométrie
- fluorescence
- électrochimique / conductimétrie
- SPECTROMETRIE DE MASSE

$\Rightarrow$ mécanismes de séparat° en HPLC :

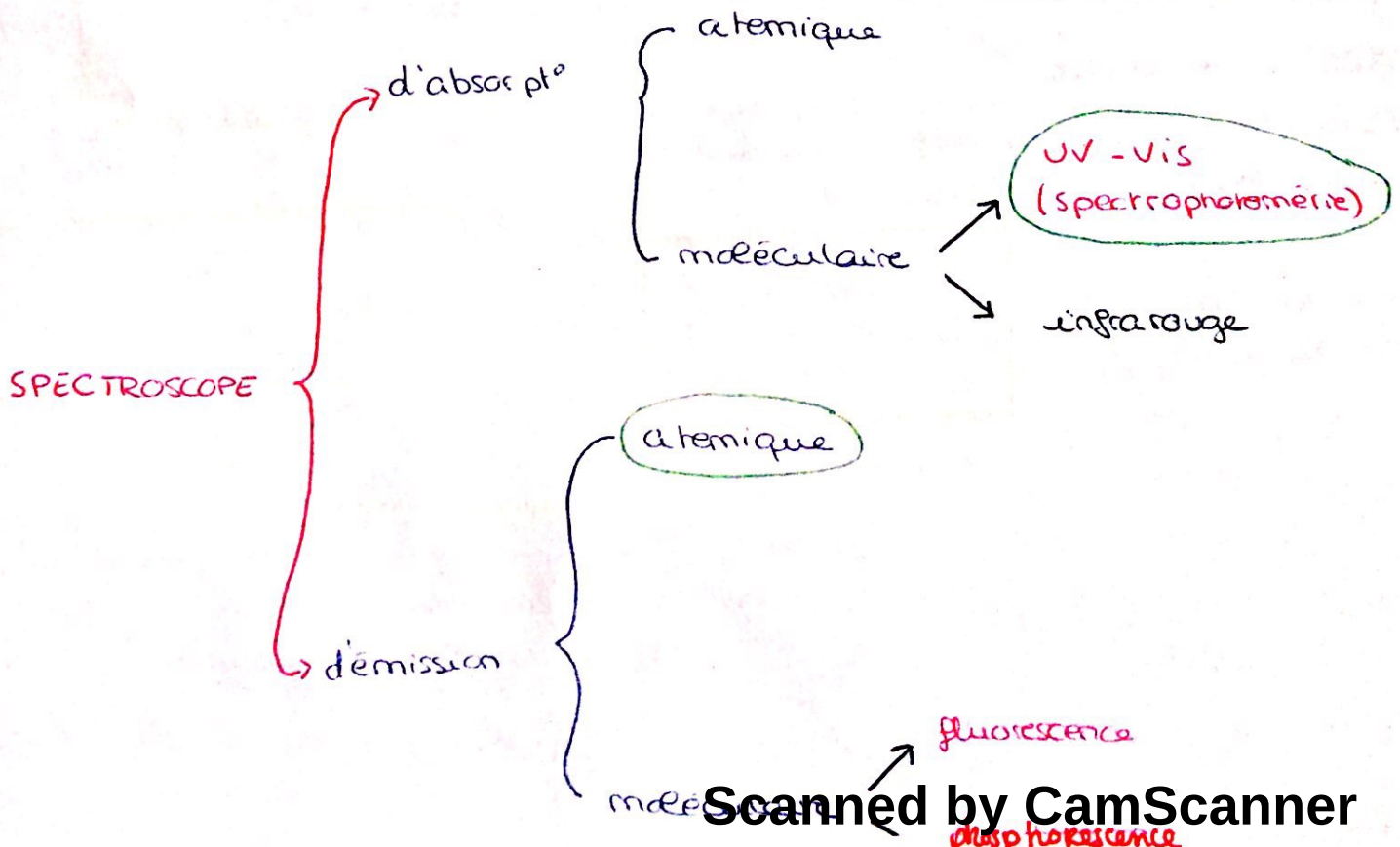
- Chro. d'absorpt°
- Chro. de partage
- Chro. d'échange ionique
- Chro. d'exclus° stérique
- Chro. d'affinité

V. MESURE DU SIGNAL

• méthode classique: mesure direct de la masse ou le V d'1 participant à 1 réact° chimique.

$\hookrightarrow$ Gravimétrie + Titrimétrie

• méthode instrumentale: génération et la mesure signal analytique.



SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION MOLECULAIRE DS UV + VIS

7

=> absorption rayonnement par mol ds domaine allant de 190 à 800 nm
Ce qui correspond aux UV (190-400 nm) et au visible (400-800 nm)

Loi de Beer et Lambert (si si magist j'en ai marre)

$$A = -\log T$$

$$A = 2 - \log T(\%)$$

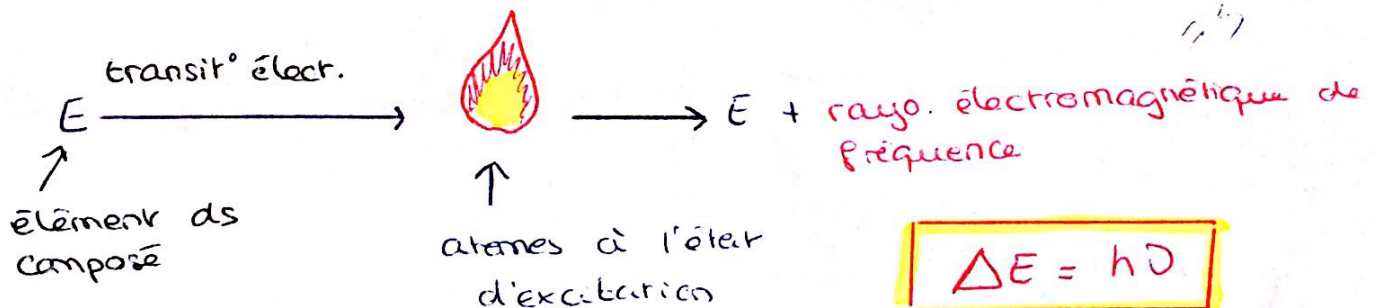
$$A = \epsilon \times l \times C$$

à 1 longueur d'onde donnée, l'A d'un mélange = $\sum A$ de chq
composant du mélange p cette longueur d'onde.

Analyse quantitative → 1 constituant est cara du pt de vue
qualitatif par λ_{max} qui représente la
valeur de la longueur d'onde au max d'

- méthode de l'étalonnage externe
- méthode des ajouts dosés.

SPECTROSCOPIE D'EMISSION ATOMIQUE DE FLAMME



$$I_e = S \times C$$

I_e = inten. ray. électroma.

S = sensibilité

C = concen.

↳ méthode de l'étalonnage externe

↳ méthode des ajouts dosés

$$C_{xi} = \frac{I_{xi} - I_0}{S}$$

méthode ajouts dosés : mesure I_{xe} de la solut° de concentrat° C_x
et de Volume V_{xe} + ajout 1 ou plrs volumes
Ver de C_{er}

I_{x+er} = éch + sol étalons sont ensuite mesurées

→ 1 seul ajout ⇒

$$C_x = \frac{I_x}{I_{x+et} - I_x} \cdot \frac{V_{et}}{V_x} \cdot C_{er}$$

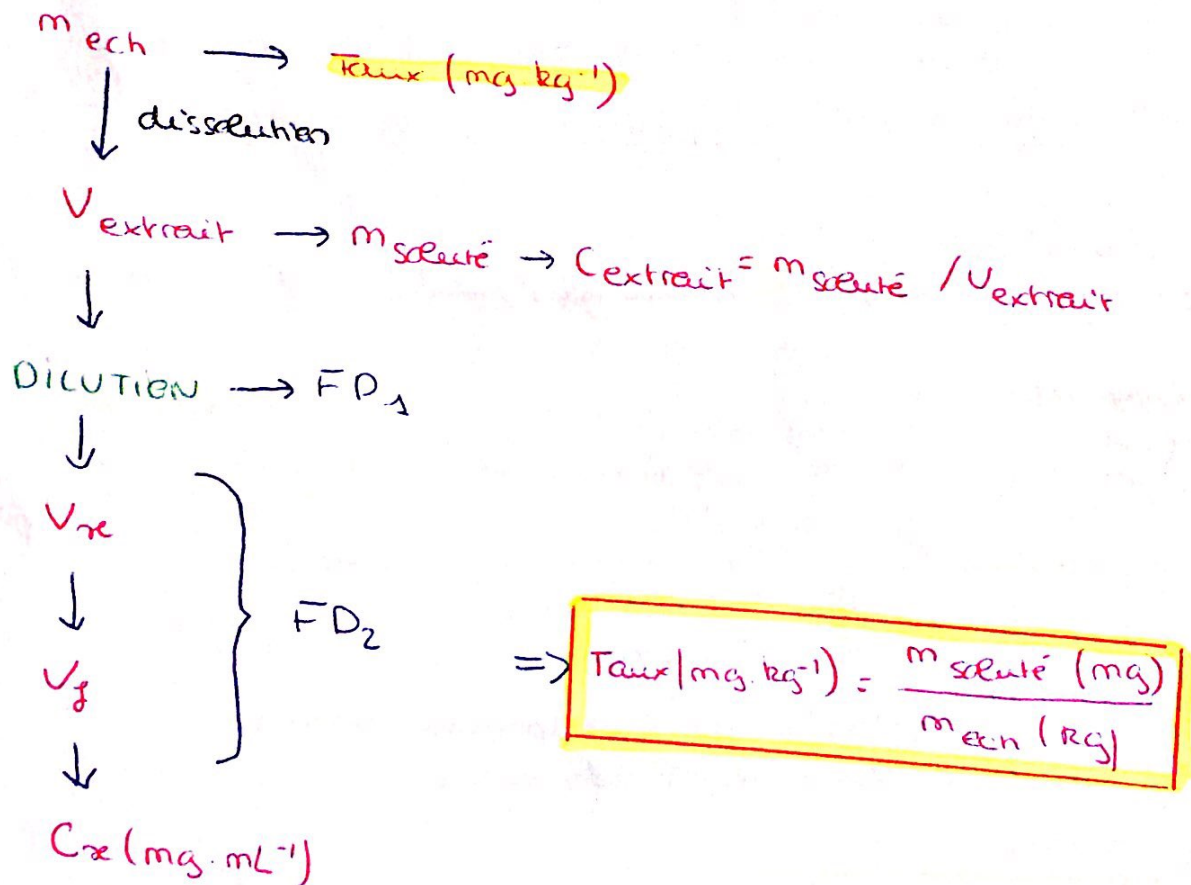
→ plusieurs ajouts →

$$C_x = \frac{a}{b} \cdot \frac{C_{er}}{V_{x2}}$$

Concentration de l'échantillon original = C' de la sé analysee x facteur de dilut° globale.

$$FD = \frac{V_g}{V_i}$$

Taux ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) = cas de l'analyse d'un échantillon solide.



(9)

$$C_x \longrightarrow C_{\text{extract}}$$

$$C_{\text{extract}} = C_x \times FD_2 \times FD_1$$

↓

$$C_{\text{extract}} = m_{\text{solute}} / V_{\text{extract}}$$

↓

$$m_{\text{solute}} = C_{\text{extract}} \times V_{\text{extract}}$$

↓

$$T_{\text{aux}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{m_{\text{solute}}}{m_{\text{ech}}}$$

↓

$$T_{\text{aux}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{C_{\text{extract}} \times V_{\text{extract}}}{m_{\text{ech}}}$$

↓

$$T_{\text{aux}} (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}) = \frac{C_x \times FD_1 \times FD_2 \times V_{\text{extract}}}{m_{\text{ech}}}$$