

LC6 : Analyse élémentaire

Lucie Marpaux

Biblio :

- Rouessac
- Wikipédia
- <https://chem.au.dk/forskning/forskningscentre/center-for-materials-crystallography/about-cmc-facilities/elemental-analysis>

Introduction

En chimie, l'analyse élémentaire est l'activité permettant la détermination des éléments chimiques constituant un composé au moyen d'une analyse chimique, d'une analyse organique, d'une spectroscopie ou d'une spectrométrie d'absorption atomique, entre autres.

Les domaines concernées sont : le secteur industriel (petrochimie, pharmacie, agrochimie), la recherche fondamentale. Après avoir synthétisé des molécules ou de les avoir isolé par extraction de sources d'origines naturelle on veut s'assurer de leurs structures et leur pureté.

L'analyse élémentaire peut être qualitative (déterminer quels éléments sont présents), et elle peut être quantitative (déterminer la quantité de chacun)

Pour les chimistes organiques, l'analyse élémentaire ou AE fait presque toujours référence à l'analyse CHNX, c'est-à-dire la détermination des fractions massiques de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'hétéroatomes (X) (halogènes, soufre) d'un échantillon. Cette information est très importante pour aider à déterminer la structure d'un composé inconnu, ainsi que pour identifier la structure et la pureté d'un composé synthétisé. De nos jours, les techniques spectroscopiques de chimie organique (telles que la RMN ^1H et ^{13}C), la spectrométrie de masse et les procédures chromatographiques ont remplacé l'AE en tant que technique principale de détermination structurale. Cependant, l'AE fournit encore des informations complémentaires très utiles et c'est également la méthode la plus rapide et la moins coûteuse pour déterminer la pureté de l'échantillon.

Pour ces éléments de faible masse atomique, les méthodes d'adsorption atomique ou de fluorescence X ne conviennent pas : manque de source adapté et manque de sensibilité du rayonnement.

Inventeur : Antoine Lavoisier. À l'époque, l'analyse élémentaire était basée sur la détermination gravimétrique de matériaux adsorbants spécifiques avant et après l'adsorption sélective des gaz de combustion^{1,2}. Aujourd'hui, on utilise des systèmes entièrement automatisés basés sur la détection de gaz de combustion par conductivité thermique ou spectroscopie infrarouge, ou par d'autres méthodes de détection.

1 Principe

L'analyse CHNS, analyse la plus courante en analyse élémentaire, est réalisée dans un analyseur CHNS grâce au principe de combustion. Dans cette technique, l'échantillon est brûlé sous excès d'oxygène et les produits de combustion : dioxyde de carbone, eau et oxyde nitrique sont collectés. Les masses de ces produits de combustion peuvent être utilisées pour calculer la composition d'un échantillon inconnu. Les analyseurs élémentaires modernes sont également capables de doser simultanément le soufre et le CHN dans le même cycle de mesure

The Elementar Vario MACRO Cube is capable of measuring the Carbon, Hydrogen, Nitrogen, Oxygen and Sulfur content of a given sample with 200 ppm precision, regardless of whether the sample is a liquid or a solid. Prior to analysis the sample is packed into a tin or silver foil which makes the sample preparation simple and fast. In the CHNOS analyzer the sample is combusted at 1150 °C and the resulting gasses are separated according to their respective elemental content.

As a consequence of the quick sample preparation and the short analysis time of the Elementar Vario MACRO Cube, the time it takes to prepare and analyze the sample is approximately 15-20 minutes.

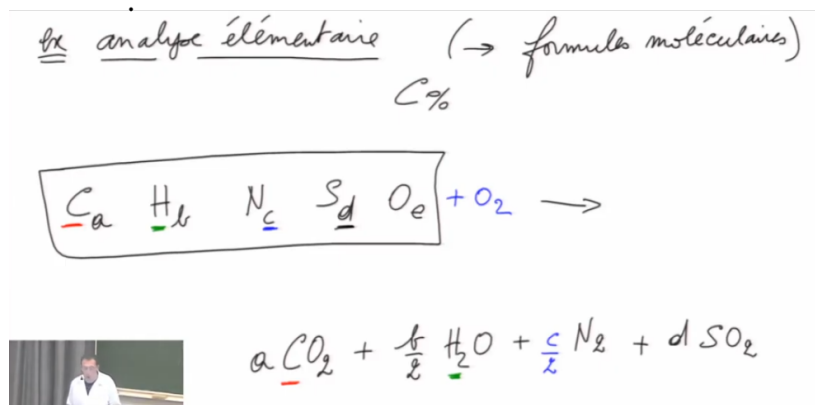


FIGURE 1

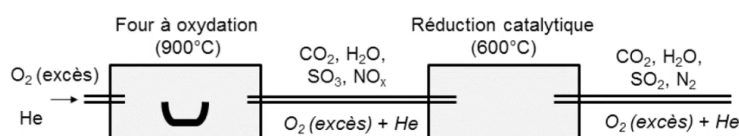


FIGURE 2

Première étape : on oxyde tout au maximum (sous la forme la plus oxydé) On met O₂ en excès pour être sur de brûler tout l'échantillon On fait l'hypothèse d'un rendement de 100 %

Réduction catalytique : forme réduit du soufre et azote

Pour l'oxygène on utilise une autre technique : par combustion en présence de carbone pour former du monoxyde de carbone.

Exemple détaillé : <https://www.youtube.com/watch?v=ZuEt4BqKsc4>

On effectue la combustion d'une prise d'essai de quelques milligrammes du composé.

2 Analyse en sortie

Historiquement, la masse des éléments H et C étaient calculés à partir de l'augmentation de poids de deux tubes préalablement tarés contenant du perchlorate de magnésium (H₂O) et de la chaux sodée (CO₂). Précision de 0,1 %.

Maintenant on utilise des mesures de différence de conductibilité thermique des mélanges gazeux avant et après passage dans un piège sélectif pour l'eau ou le dioxyde de carbone. Pour retirer l'O₂ en excès on utilise de la poudre de cuivre (formation de CuO).

Autre technique moderne : la chromatographie en phase vapeur (remplie).

Pour l'élément azote on utilise des détecteurs spécifiques : méthode de Kjeldahl (on le transforme en solution ammoniacale puis dose après entraînement à la vapeur par acidimétrie).

Pour le soufre on utilise la fluorescence X.

Pleins d'autres techniques décrites dans le Rouessac.

3 Limites

On obtient une information importante mais pas suffisante pour obtenir la formule brute d'un composé totalement inconnu car les appareils de détection ne dose qu'une partie des éléments présents et la formule brute n'est connue qu'à un facteur entier près. On doit donc compléter cette analyse par spectro de masse ou RMN.

Chapitre 18 • Analyseurs spécifiques

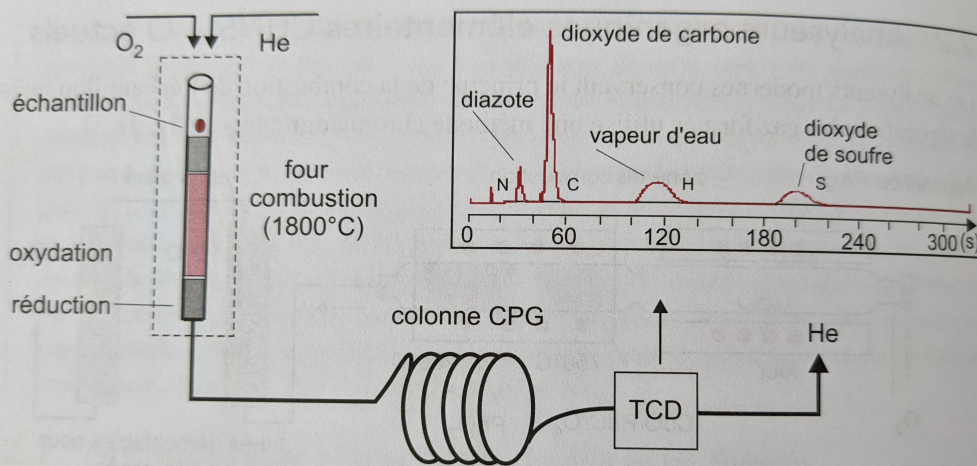


Figure 18.3 – Appareil de microanalyse avec détection chromatographique.

La colonne à remplissage sépare les 4 constituants gazeux entraînés par un courant d'hélium utilisé comme gaz vecteur. Par un étalonnage préalable, on peut déduire de l'aire des pics la concentration de chacun de ces 4 éléments dans l'échantillon.

FIGURE 3