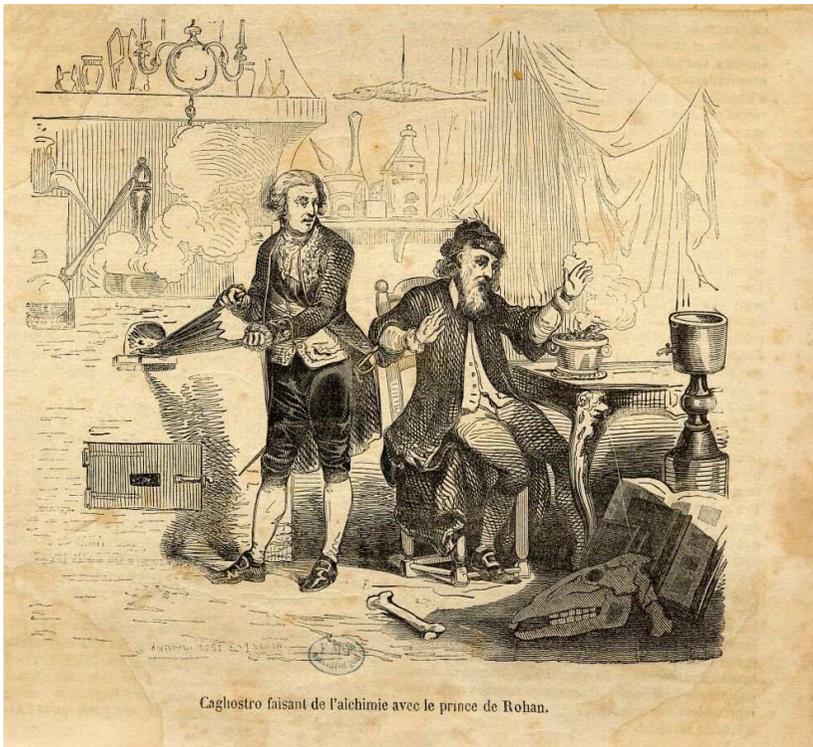
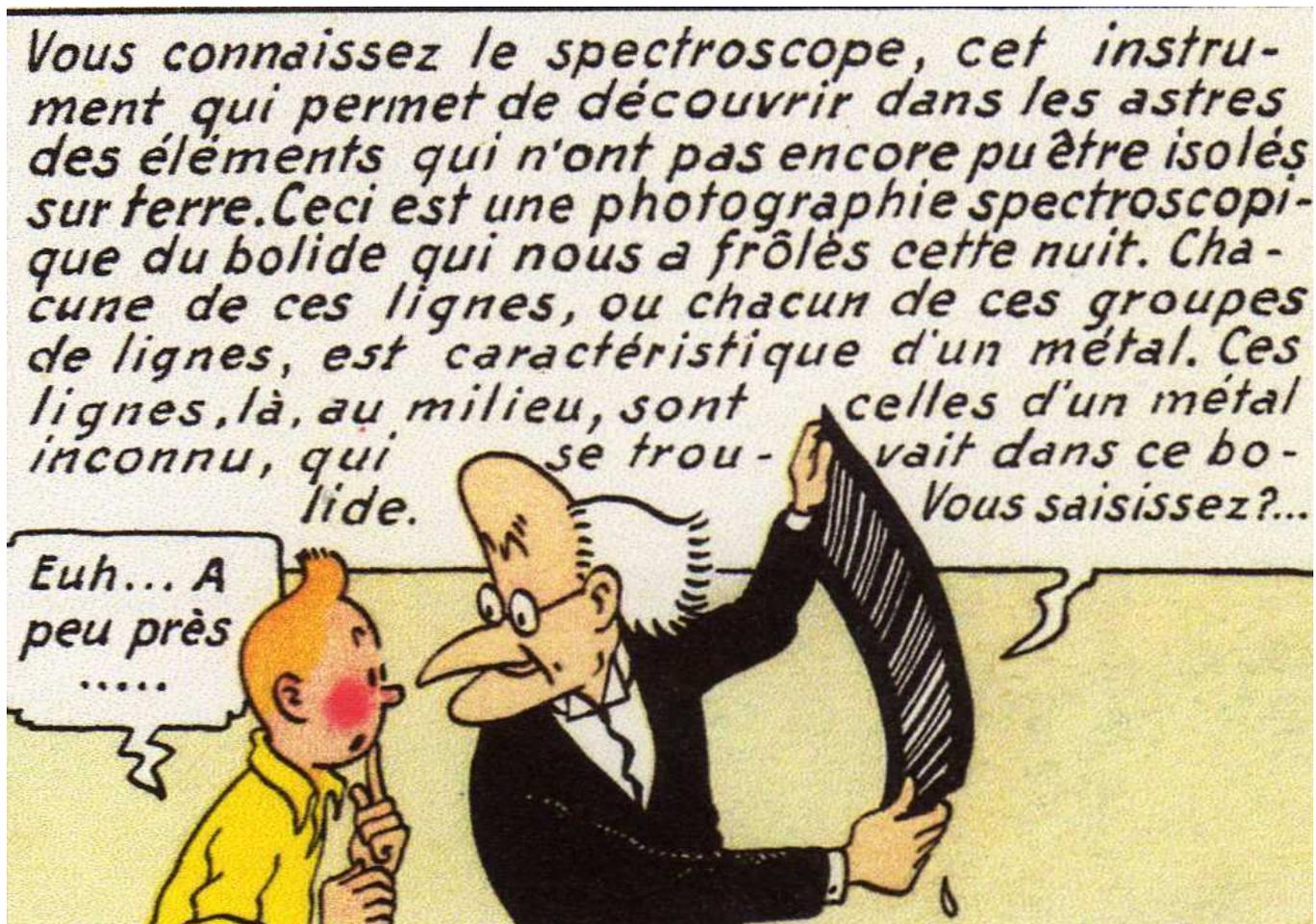


Séminaire CETAMA:
Nuclear Analytical Chemistry: New Challenges and Future Trends
Montpellier, 24 mai 2011

De l'alchimie aux sciences analytiques



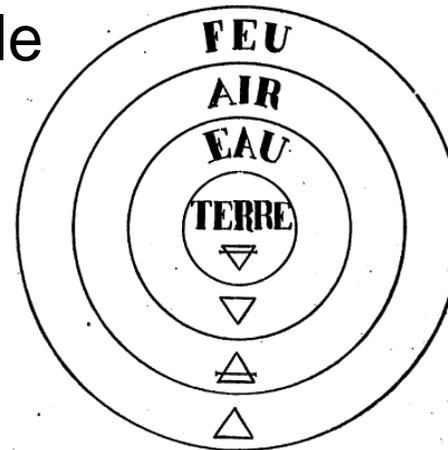
*J.M. Mermet
Spectroscopy Forever*



- 👉 On se limitera à des exemples essentiellement liés à la spectrométrie atomique et à l'analyse inorganique (cas de l'arsenic).

Chimie dans l'antiquité

- ❑ **Théorie des 4 éléments:** Empédocle (Ve siècle av. J.-C.), Aristote:
 - Feu
 - Eau
 - Terre
 - Air



- ❑ **Théorie atomiste:** Selon Leucippe, la matière résulterait d'une composition particulière des atomes (du grec atomos, «indivisible»), particules minuscules, identiques et indivisibles. Son élève Démocrite interpréta cette théorie en affirmant que les choses, complexes d'atomes, se différenciaient par leurs qualités premières, objectives (étendue, densité, inertie, dureté) et secondes, subjectives (les choses «émettraient» des simulacres qui, en atteignant l'observateur, donneraient lieu à leur perception).

Eurêka! 1^{er} cas d'analyse non destructive?

- ❑ Hieron II a demandé à Archimède (287-212) de déterminer si sa couronne d'or soi-disant pur contenait de l'argent.
- ❑ Archimède aurait déterminé le volume de la couronne par un volume d'eau déplacé, et déduit la densité (masse volumique) en la pesant. D'où découverte de la supercherie.
- ❑ En fait, peu réaliste, le changement de volume pour une masse donnée serait d'environ 10 % pour un ajout de 10% en Ag, soit quelques cm³ d'eau pour ce type de couronne.

Chimie au moyen-âge

- ❑ Après l'invasion de l'Europe par les barbares, la chimie se développe en Orient. Les chimistes arabes débarrassèrent la chimie de ses éléments étrangers, magie, cabale, et mysticisme. Geber (Jabir, 721-815) parla le premier de l'acide azotique (nitrique) et de l'eau régale. Il proclama l'importance de **l'expérimentation**. Il aurait isolé As et Sb.
- ❑ Al kali = alcalin
- ❑ Ces techniques furent rapportées par les Croisés et les traités de Geber traduits en latin.

Théorie des trois Substances

- ❑ En 1531, Paracelse (Opus paramirum) pose trois Substances : le Soufre \blacktriangle , le Mercure ☿ et le Sel \ominus . Ce qui brûle, c'est le Soufre ; ce qui fume, c'est le Mercure ; les cendres, c'est le Sel. Quand l'alchimiste décompose une chose en ses constituants, le principe sulfureux se sépare comme une huile combustible ou une résine, le principe mercuriel vole comme une fumée ou se manifeste comme un liquide volatil, enfin le principe salé demeure comme une matière cristalline ou amorphe indestructible.
- ❑ Le symbole **allégorique** ne se recoupe pas avec le symbole **chimique** et, par exemple, le mercure alchimique n'est pas le mercure chimique.

Alchimie

- ❑ L'alchimie était une discipline qui recouvrait un ensemble de pratiques et de spéculations **philosophiques, mystiques ou spirituelles**:
 - réalisation de la pierre philosophale permettant la transmutation des métaux (plomb en or),
 - recherche de la panacée (médecine universelle),
 - élixir de longue vie.

XVIII^e siècle : de l'alchimie à la chimie moderne

- ❑ Le chimiste ou l'alchimiste était lui-même analyste. Les méthodes d'analyse étaient rudimentaires : filtration, sédimentation, extraction ou distillation à l'aide des célèbres cornues. La distillation était l'un des sujets pratiques traités. La fabrication du verre ayant été largement améliorée, en particulier à Venise, on pouvait alors construire un appareil de distillation plus efficace que celui qui avait été réalisé par les Arabes. En conséquence, on pouvait condenser les produits les plus volatils de la distillation.
- ❑ Parmi les produits importants obtenus de cette façon figuraient l'alcool et des acides minéraux tels l'acide nitrique, l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, qui rend l'or soluble), l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Ces réactifs purent intervenir dans un grand nombre de réactions nouvelles.

Purification de l'or

Dans la coupellation de l'or par le sulfure d'antimoine on fond ensemble ces deux corps. La masse en fusion se sépare en deux couches : la supérieure renferme les métaux étrangers sous forme de sulfures et l'inférieure contient l'or et le régule d'antimoine. Après avoir répété cette opération un certain nombre de fois il suffit de soumettre l'or à un grillage modéré pour brûler l'antimoine. Il faut éviter de chauffer trop fort, dit M. Berthelot, de *crainte de volatiliser l'or*.

Spectroscopie?

- ❑ En 1556, Georgius Agricola (*De Re Metallica*) décrit différentes couleurs de fumées selon le type de minerais.
- ❑ C'est probablement la plus vieille mention de la spectroscopie de flamme.*

* Cité dans W.G. Schrenk, *Appl. Spectrosc.*, 1986

XVIIe siècle : de l'alchimie à la chimie moderne

- ❑ Robert Boyle qui croit à la possibilité de la transmutation des métaux, met en doute, dans *The Sceptical Chymist* (1661), la théorie des quatre éléments ainsi que celle des trois principes paracelsiens (soufre, mercure et sel), et introduit l'idée d'élément chimique comme élément indécomposable, et non transformable en un autre élément.

XVIII^e siècle : de l'alchimie à la chimie moderne

- ❑ Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle les mots alchimie et chimie sont synonymes et utilisés indifféremment. Ce n'est qu'au cours du XVIII^e siècle qu'ils se distinguent, et que l'alchimie connaît une phase de déclin sans toutefois disparaître totalement, alors que la chimie moderne s'impose avec les travaux de Van Helmont (balance), Priestley (gaz \equiv oxygène constituant de l'air, responsable de la combustion et rendant possible la respiration des animaux), Lavoisier (découverte de l'oxygène et de la composition de l'eau en 1784).....
- ❑ Lavoisier fut l'un des premiers à réaliser des expériences rigoureuses et réellement **quantitatives**.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE DE CHIMIE,

PRÉSENTÉ DANS UN ORDRE NOUVEAU
ET D'APRÈS LES DÉCOUVERTES MODERNES;
AVEC FIGURES.:

Par M. LAVOISIER, de l'Académie des
Sciences, de la Société de Médecine, des Sociétés
d'Agriculture de Paris & d'Orléans, de la Société
de Londres, de l'Institut de Bologne, de la Société
Helvétique de Basle, de celles de Philadelphie,
Harlem, Manchester, Padoue, &c.

SECONDE ÉDITION.

TOME PREMIER.



A PARIS,

Chez CUCHET, Libraire, rue & hôtel Serpente.

M. DCC. XCIII.

	Noms nouveaux.	Noms anciens correspondans.
<i>Substances simples qui appartiennent aux trois règnes & qu'on peut regarder comme les élémens des corps.</i>	Lumière.	Lumière.
	Calorique.	Chaleur.
		Principe de la chaleur.
		Fluide igné.
		Feu.
	Oxygène.	Matière du feu & de la chaleur.
		Air déphlogistiqué.
		Air empiréal.
		Air vital.
		Base de l'air vital.
Azote.	Gaz phlogistiqué.	
	Mofète.	
	Base de la mofète	
<i>Substances simples non métalliques, oxidables & acidifiables.</i>	Gaz inflammable.	
	Hydrogène.	Base du gaz inflammable.
	Soufre.	Soufre.
	Phosphore.	Phosphore.
	Carbone	Charbon pur.
	Radical muriatiq.	Inconnu.
	Radical fluorique.	Inconnu.
	Radical boracique.	In cornu.
	Antimoine.	Antimoine.
	Argent.	Argent.
	Artenic.	Artenic.
	Bismuth.	Bismuth.
Cobalt.	Cobalt.	
Cuivre.	Cuivre.	
<i>Substances simples métalliques, oxidables & acidifiables.</i>	Étain.	Étain.
	Fer.	Fer.
	Manganèse	Manganèse.
	Mercure.	Mercure.
	Molybdène.	Molybdène.
	Nickel.	Nickel.
	Or.	Or.
	Platine.	Platine.
	Plomb.	Plomb.
	Tungstène.	Tungstène.
	Zinc.	Zinc.
	<i>Substances simples salifiables terreuses.</i>	Chaux.
Magnésie.		Magnésie, base du sel d'epsom.
Baryte.		Barore, terre pesante.
Alumine.		Argile, terre de l'alun, base de l'alun.
Silice.		Terre siliceuse, terre vitrifiable.

OBSERVATIONS

TRAITÉ PRATIQUE D'ANALYSE CHIMIQUE,

SUIVI DE

**TABLES, SERVANT, DANS LES ANALYSES,
A CALCULER LA QUANTITÉ D'UNE SUBSTANCE
D'APRÈS CELLE QUI A ÉTÉ TROUVÉE D'UNE AUTRE SUBSTANCE.**

PAR HENRI ROSE.

TRADUIT DE L'ALLEMAND, SUR LA SECONDE ÉDITION,

PAR A.-J.-L. JOURDAN,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE.

TOME SECOND.

**DE LA MARCHE A SUIVRE DANS LES ANALYSES
QUANTITATIVES.**

Je vais décrire ici les méthodes d'après lesquelles, après avoir constaté la nature des principes constituans qui entrent dans des substances plus ou moins composées, on parvient à les isoler les uns des autres, et à en déterminer les proportions respectives.

PARIS,

J.-B. BAILLIÈRE,

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE,
RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, n° 13 bis.

LONDRES, MÊME MAISON, 219, REGENT-STREET.

BRUXELLES, TIRCHER. — GAND, DUJARDIN. — LIÈGE, DESOB. —
MONS, LEROUX.

1852.

Définition de la Chimie analytique. — Un corps simple étant donné, le reconnaître, qu'il soit libre ou en combinaison, le doser, c'est-à-dire déterminer les proportions dans lesquelles ce corps se trouve mélangé ou combiné, tel est le double problème que nous avons à résoudre en Chimie analytique, qualitative ou quantitative.

Evolution du concept de chimie analytique

- ❑ *Chemical analysis is the determination of **composition** of substances* (R. Boyle, 17^{ème} siècle)
- ❑ *La chimie analytique est la décomposition d'objets complexes et la spécification de leurs **constituants*** (C.R. Fresenius, 1886).
- ❑ *La chimie analytique, où l'art de reconnaître différentes substances et de **doser** leur constituants* (W. Ostwald, 1894).
- ❑ *Chemical analysis are information planned with the aim of obtaining knowledge about the **composition** of substances under investigation* (H. Kaiser, 1974).
- ❑ *Analytical chemistry is the branch of chemistry concerned with the knowledge of the components, composition or structure of a material system in order to understand it* (Y. Goshi, 1991).
- ❑ *Analysis in chemistry is determination of the physical properties or chemical **composition** of matter* (Encyclopedia Brittanica).

LES
PRINCIPES SCIENTIFIQUES
DE LA
CHIMIE ANALYTIQUE

PAR
W. OSTWALD

TRADUIT AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR
sur la 3^e édition allemande

PAR
AUGUSTE HOLLARD

PARIS
C. NAUD, ÉDITEUR
3, RUE RACINE, 3

—
1903

La Chimie analytique ou l'art de reconnaître les corps et leurs éléments constitutifs a pris une importance capitale dans les applications de la science chimique. Les problèmes qu'elle permet de résoudre se posent partout où l'on fait de la chimie expérimentale soit au point de vue scientifique pur soit au point de vue pratique et industriel. Grâce à son importance la chimie analytique a toujours été l'objet d'études suivies ; c'est elle qui a recueilli les méthodes de mesure en usage dans toutes les branches de la chimie.

Ostwald, Wilhelm. Les principes scientifiques de la chimie analytique.

Approche métrologique et science de l'information

- ❑ *Analytical chemistry is the chemical metrological science for obtaining more qualitative, quantitative and structural **information** of greater quality of matter and systems (M. Valcarcel)*
- ❑ *Analytical chemistry is the science of formation and evaluation of **signals** related to the composition of a sample (E. Pungor).*
- ❑ *Analytical chemistry is a multidiscipline to provide reliable qualitative, quantitative and/or structural information about a sample by means of **signals** (production, processing and interpretation) (K.H. Koch).*
- ❑ *Transformation of the latent information of the object into active **information** (H. Malissa, 1988).*

Définition FECS

- ❑ A partir de toutes ces définitions, la Fédération Européenne des Sociétés de Chimie (FECS) à travers la Working Party on Analytical Chemistry, a proposé (1993) la définition suivante :
- ❑ *A scientific discipline that develops and applies methods, instruments, and strategies to obtain information on the composition and nature of matter in space and time.*

Différents types d'analyse

- Il s'est donc rapidement dégagé deux types principaux d'analyse:
 - Reconnaître, identifier...: analyse qualitative.
 - Composition, dosage....: analyse quantitative.
 - Mesure directe d'une masse (gravimétrie par précipitation ou volatilisation) ou d'un volume.
 - Titrimétrie: quantité (volume ou masse) d'un réactif de concentration connue ou charge en coulomb (coulométrie) pour réagir complètement avec l'analyte.
 - Mesure d'une grandeur proportionnelle à la quantité d'analyte, spectroscopie, vitesse de désintégration radioactive....→ **méthodes instrumentales.**

Méthodes instrumentales

- ❑ Nothing begets good science as much as the development of a good instrument.

Sir Humphry Davy (1778-1829).

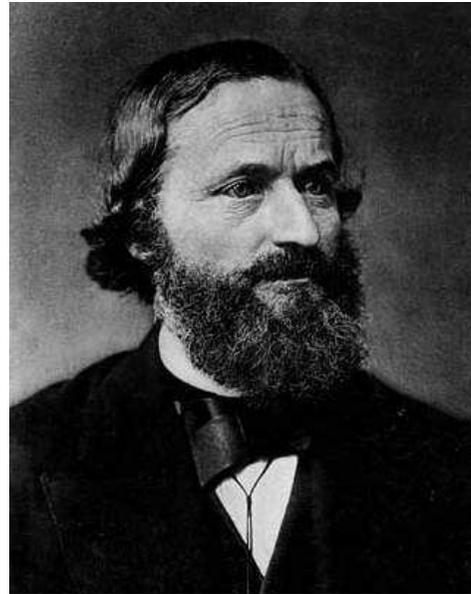
- ❑ 1822, J. Herschel: spectre de flamme comme moyen sensible de la présence de corps.
- ❑ 1826, W.H.F. Talbot: distinction Li et Sr, intérêt de l'analyse spectrale.
- ❑ 1834, C. Wheatstone : spécificité et spectres pour 6 métaux.
- ❑ 1845, W.A. Miller : spectres de flamme d'un grand nombre de métaux.

R.W. Bunsen et G. Kirchhoff (1860)

Annalen der Physik und der Chemie (Poggendorff), Vol. 110 (1860), pp. 161-189 (dated Heidelberg, 1860)

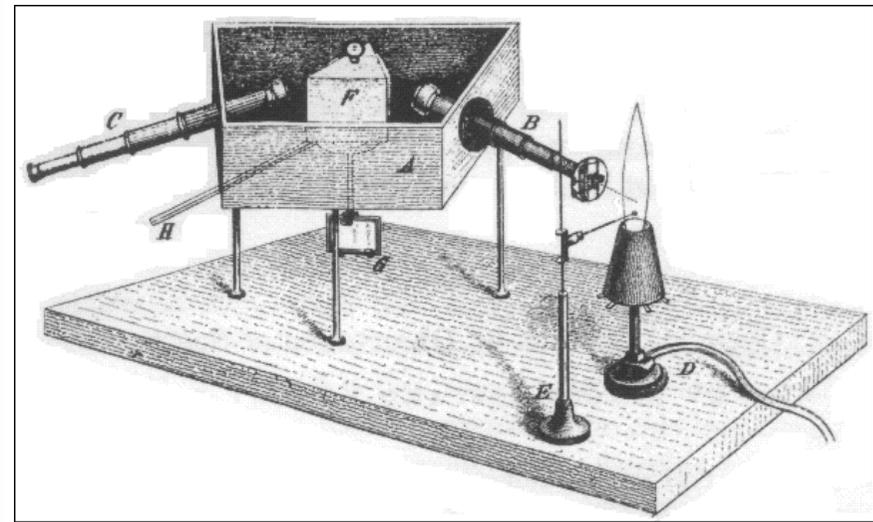
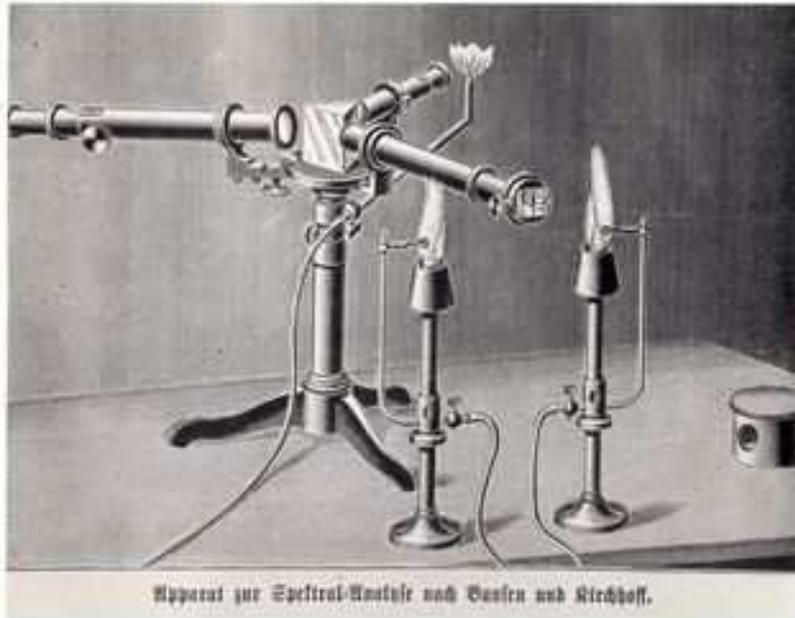
1860. ANNALEN No. 6.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CX.

I. *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen;*
von G. Kirchhoff und R. Bunsen.



L'analyse spectrale, comme nous espérons l'avoir démontré, offre un moyen simple et merveilleux de découvrir les plus petites traces de certains éléments dans les substances terrestres

R.W. Bunsen et G. Kirchhoff (1860)





Un autre avantage de l'analyse spectrométrique, c'est de n'exiger que de très petites quantités de matière : la réaction spectrale est en effet d'une sensibilité extrême, surtout avec certains métaux : un millionième de milligramme de sodium suffit pour produire un spectre bien distinct de ce métal.(...) La sensibilité (...) rend cette méthode surtout utile dans les cas où on a intérêt à rechercher des traces de ces corps, par exemple dans l'analyse des eaux minérales, des cendres de végétaux, des minéraux, etc...

Décomposition de la lumière provenant de diverses sources. Application à l'analyse spectrale, E. Diacon, Thèse, Montpellier (1867)

P.J.C. Janssen (1870)

SPECTROSCOPIE. — *Sur l'analyse spectrale quantitative.*

Note de **M. J. JANSSEN.**

« J'ai l'honneur de faire une première Communication à l'Académie sur une branche nouvelle de la spectrologie; je veux parler de l'analyse spectrale quantitative.

» Jusqu'ici, les méthodes optiques, dans leurs applications à la chimie, n'ont permis d'aborder que le côté qualitatif de l'analyse.

la même quantité de lumière, il en résultera que la quantité totale de lumière sodique émise par la flamme depuis le moment où le sel commence à se décomposer jusqu'à celui de son extinction, sera proportionnelle au nombre des molécules de sodium contenues dans le sel, et toute méthode qui fera connaître cette quantité totale, cette intégrale de force lumineuse, conduira à la détermination du poids de métal qui l'aura produite. C'est ainsi que la connaissance d'une quantité déterminée de matière peut être ramenée à des mesures photométriques.

Spectronatromètre (1873)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *De la Spectrométrie; spectronatromètre; Note de MM. P. CHAMPION, H. PELLET et M. GRENIER, présentée par M. Balard.*

- Premier système pour effectuer de l'analyse quantitative de Na, en comparant l'émission jaune de Na avec la lumière d'un brûleur témoin dont on peut atténuer l'intensité.

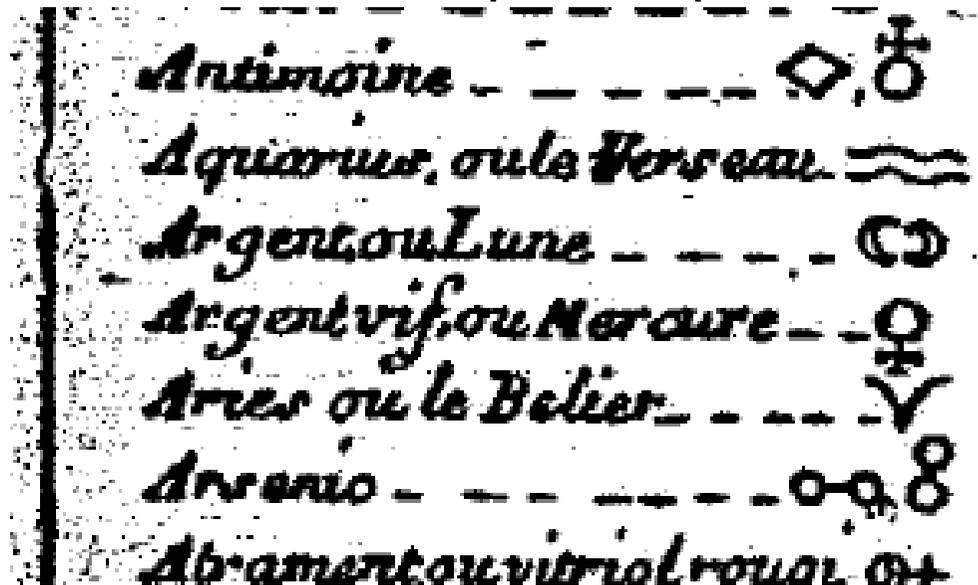
(1) On peut se rendre compte de la sensibilité de cette méthode et des erreurs relatives que l'on peut commettre par les exemples suivants :

1° Soit une solution renfermant $0^{\text{gr}},3$ de soude pour 100 grammes d'eau; une moyenne de trois essais a donné à l'aide de la courbe $0^{\text{gr}},297$ de soude;

2° Solution de $0^{\text{gr}},6$ de soude pour 100 grammes d'eau; on a retrouvé $0^{\text{gr}},63$ Na O.

Arsenic

- ❑ En fait il y avait une différence entre les « substances » et les composés chimiques dont beaucoup étaient déjà connus, comme par exemple l'arsenic sous forme du réalgar (As_2S_2) et de l'orpiment, sulfure jaune (As_2S_3).
- ❑ Orpiment \equiv auri pigmentum (couleur d'or)
- ❑ Perse: az-zarnikh (zarnik \equiv couleur or)
- ❑ Grec: arsenicon (par erreur arsenikos « qui dompte le mâle »).
- ❑ Latin: arsenicum



Mise en évidence de As

- ❑ Découverte de l'arsenic par Brandt (1733) et Johann Metzger (1787) par combustion avec du charbon de bois. Une poudre noire brillante (miroir d'arsenic) était formée.



Détermination de As

- ❑ Première détection, Carl Wilhelm Scheele (1775) en formant de l'arsine (odeur d'ail)



- ❑ Samuel Hahnemann: H_2S en présence de HCl , précipité jaune de As_2S_3 .
- ❑ Uniquement qualitatif et peu sensible.

Qualitative: solubilité des sulfures, ca 1870

- ❑ Précipitables par H_2S + acide, sulfures solubles dans sulfhydrate d'ammoniaque (NH_3, HS): Pt, Au, Sn, **As**, Sb.
- ❑ Précipitables par H_2S + acide, sulfures insolubles dans sulfhydrate d'ammoniaque: Ag, Hg, Pb, Th, Cu, Cd, Bi.
- ❑ Non précipitables par H_2S , mais précipitables par sulfhydrate d'ammoniaque: Ni, Co, Fe...
- ❑ Non précipitables par H_2S , et par sulfhydrate d'ammoniaque: Ba, Sr, Ca, Mg....

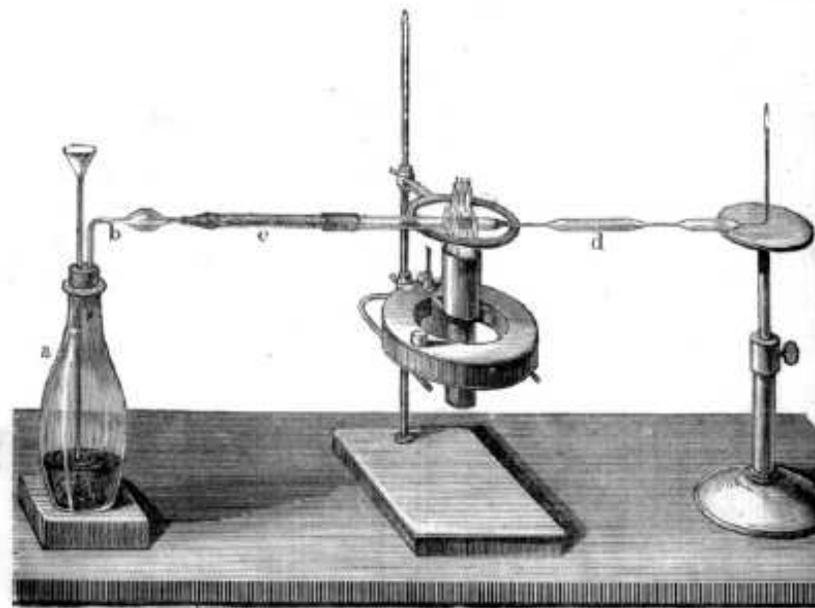
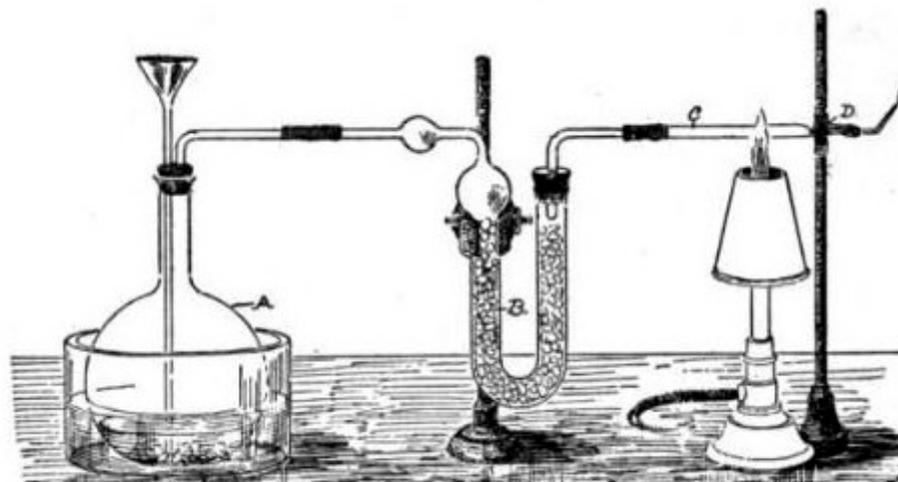
Solubilité des cations, ca 1940

- H₂S en milieu acide, précipités: Hg (noir), Pb (noir), Bi (brun), Cu (noir), Cd (jaune orangé), **As** (jaune), Sb (orangé).
- Précipités + persulfure d'ammonium jaune, chauffage qqes min.
- → Solution: **As**, Sb et Sn. Ajout de HCl, ébullition, → résidu. Ajout de carbonate d'ammonium → résidu (Sb + Sn) et solution (**As**). Ajout de HCl, précipité sulfure d'**As** jaune.

As: appareil de Marsh



James Marsh, 1794-1846



As: appareil de Marsh

- ❑ H naissant (Zn et H_2SO_4) réduit à l'état métallique et s'y combine tous les composés de As (et Sb), sauf les sulfures. Les hydrures volatils sont décomposés par la chaleur → dépôt de métal noir argent miroir de As.
- ❑ Etalonnage à partir de quantités connues de As.
- ❑ Sb: faux positif, résolu car non dissous dans NaOCl au contraire de As.
- ❑ Détection < 0,1 mg.

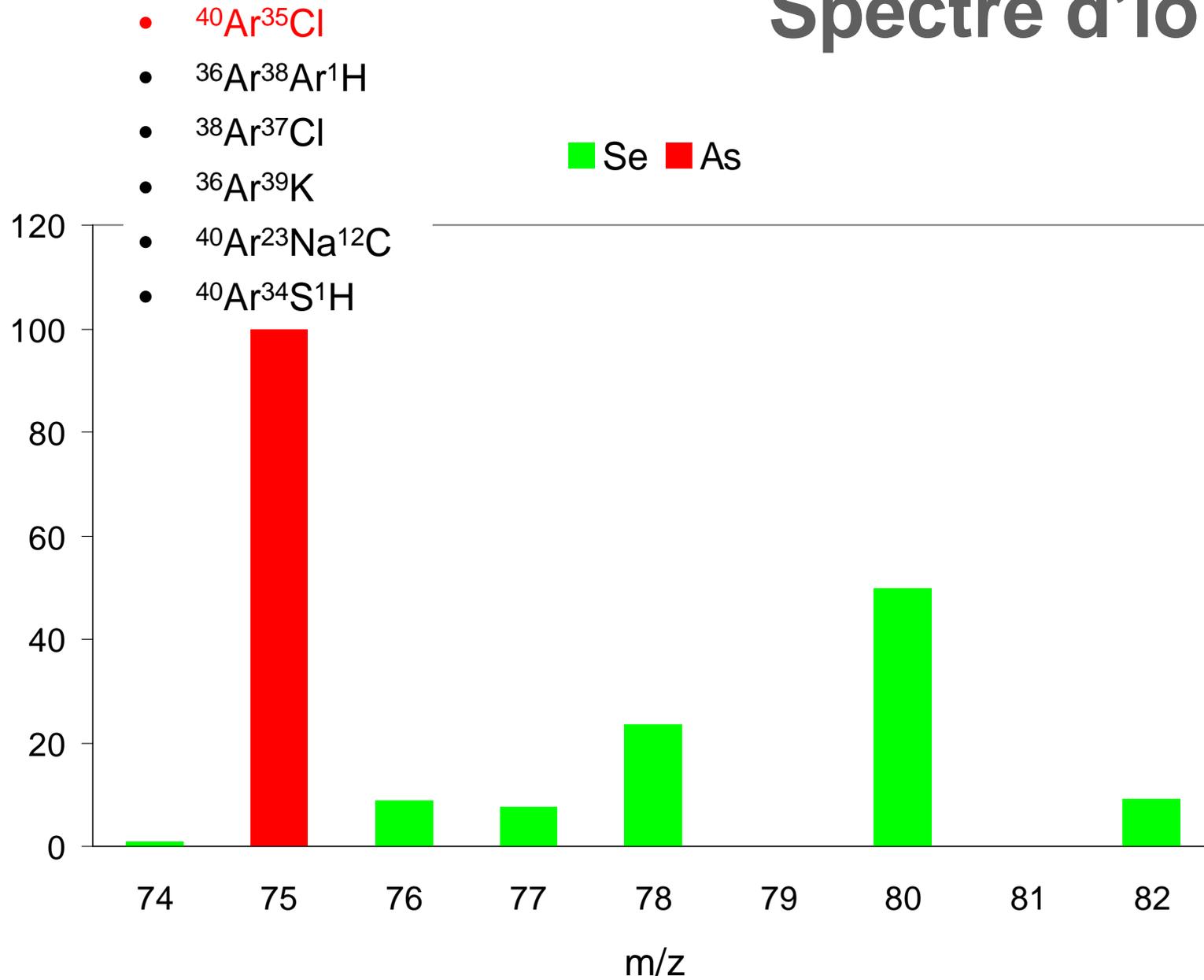
Méthode chimique vs méthodes instrumentales

- ❑ 1949, année de l'inculpation de Marie Besnard, soupçon d'empoisonnement par As.
- ❑ La validité de la méthode de Marsh fut contestée car peu sensible, peu sélective et peu précise.
- ❑ Les nouvelles expertises du 2nd procès (1954) donnèrent un résultat jugé ambigu.
- ❑ Troisième et dernier procès, 1958, Frédéric Joliot-Curie utilisa l'activation nucléaire, qui permit de montrer une absence d'arsenic dans les squelettes.

As: méthodes actuelles

- ❑ La colorimétrie : peu exacte,
- ❑ La spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS) : très interférée et manque de sensibilité,
- ❑ La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF- AAS). La mesure se fonde sur l'injection directe de l'échantillon dans un tube graphite, chauffé électriquement avec atomisation électrothermique.
- ❑ La génération d'hydrure suivie d'une détection par spectroscopie d'absorption atomique (HG-AAS) ou par fluorescence atomique (HG-AFS). Dans un premier temps l'As(V) est réduit en As(III) avec de l'iodure de sodium. L'arsenic est ensuite transformé en un arsine volatil sous l'action du borohydride de sodium (NaBH_4) en milieu acide.
- ❑ La spectrométrie d'émission atomique dans un plasma d'argon (ICP-AES)
- ❑ La spectrométrie de masse dans un plasma d'argon (ICP-MS)

Spectre d'ions



Importance cruciale de la qualité

- ❑ La qualité est l'ensemble des propriétés et caractéristiques d'un produit ou service qui lui confèrent l'aptitude à satisfaire des besoins explicites ou implicites d'un client (X50-109).

Étapes clés dans la qualité

- ❑ Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis - II. Data Interpretation, *Pure and Applied Chemistry*, **45**, 99 (1976); *Spectrochim. Acta* **33B**, 241 (1978): **limite de détection**
- ❑ Bonnes pratiques de laboratoire (BPL, 1990).
- ❑ ISO 3534-1 (1993): *Statistique – Vocabulaire et symboles – Partie 1: Probabilités et termes statistiques généraux*: **exactitude**
- ❑ ISO 5725-1 (1994): **Exactitude** (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure.
- ❑ Eurachem/Citac Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 1st Edition (1995), 2nd Edition (2000): **incertitude**.
- ❑ ISO 17025 (1999): Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais: **validation**.

Limite de détection: Kaiser (1947)

- ❑ Spectrométrie d'émission avec plaque photographique.
- ❑ La **limite de détection** est atteinte lorsque la différence de noircissement entre la raie et le fond est égale à $3\sqrt{2}$ fois l'écart moyen des mesures du noircissement.
- ❑ La **limite de détermination** est la concentration pour laquelle la dispersion des résultats atteint, par suite des variations du noircissement, 10% de la teneur réelle.

IUPAC 1976

The *limit of detection*, expressed as the concentration, c_L , or the quantity, q_L , is derived from the smallest measure, x_L , that can be detected with reasonable certainty for a given analytical procedure. The value of x_L is given by the equation

$$x_L = \bar{x}_{b1} + ks_{b1} \quad (5)$$

where \bar{x}_{b1} is the mean of the blank measures and s_{b1} the standard deviation of the blank measures and k is a numerical factor chosen according to the confidence level desired. In this context, blank measures x_{b1} refer to the measures observed on a sample that does not intentionally contain the analyte and has essentially the same composition as the material under study. The value of s_{b1} must be determined from the measuring

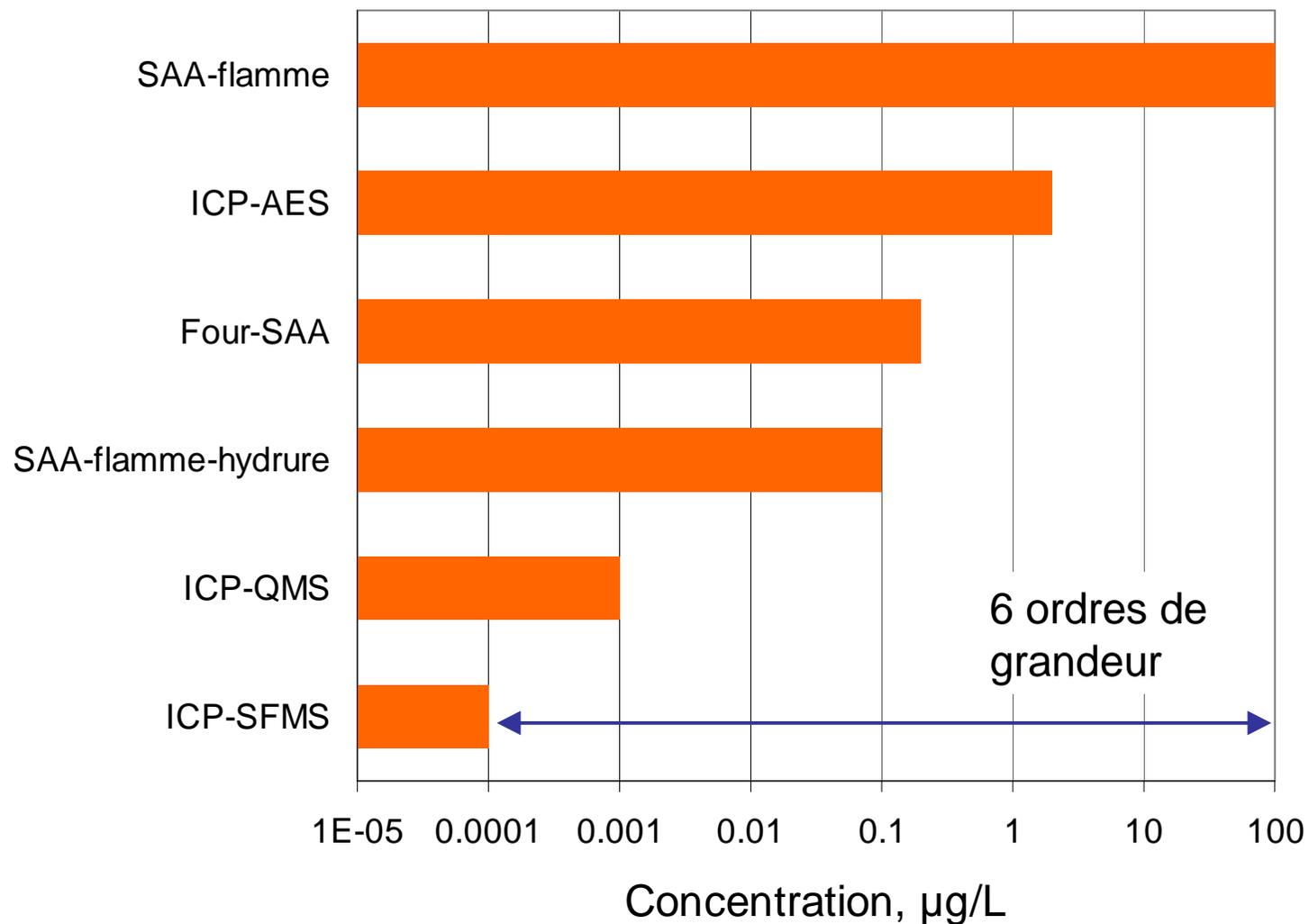
A value of 3 for k in equation (5) is strongly recommended; for this value, a 99.6% confidence level applies only for a strictly one-sided Gaussian distribution. At low concentrations, non-Gaussian distributions are more likely.

Moreover, the values of \bar{x}_{b1} and s_{b1} are themselves only estimates based on limited measurements. Therefore, in a practical sense, the $3s_b$ value usually corresponds to a confidence level of about 90%.

Concentrations

	m/m	m/m	m/m	m/v	m/v
10^{-2}			1%		
10^{-3}	mg/g	g/kg	1‰	g/L	mg/mL
10^{-6}	µg/g	mg/kg	ppm	mg/L	µg/mL
10^{-9}	ng/g	mg/kg	ppb	mg/L	ng/mL
10^{-12}	pg/g	ng/kg	ppt	ng/L	pg/mL
10^{-15}	fg/g	pg/kg	ppq	pg/L	fg/mL

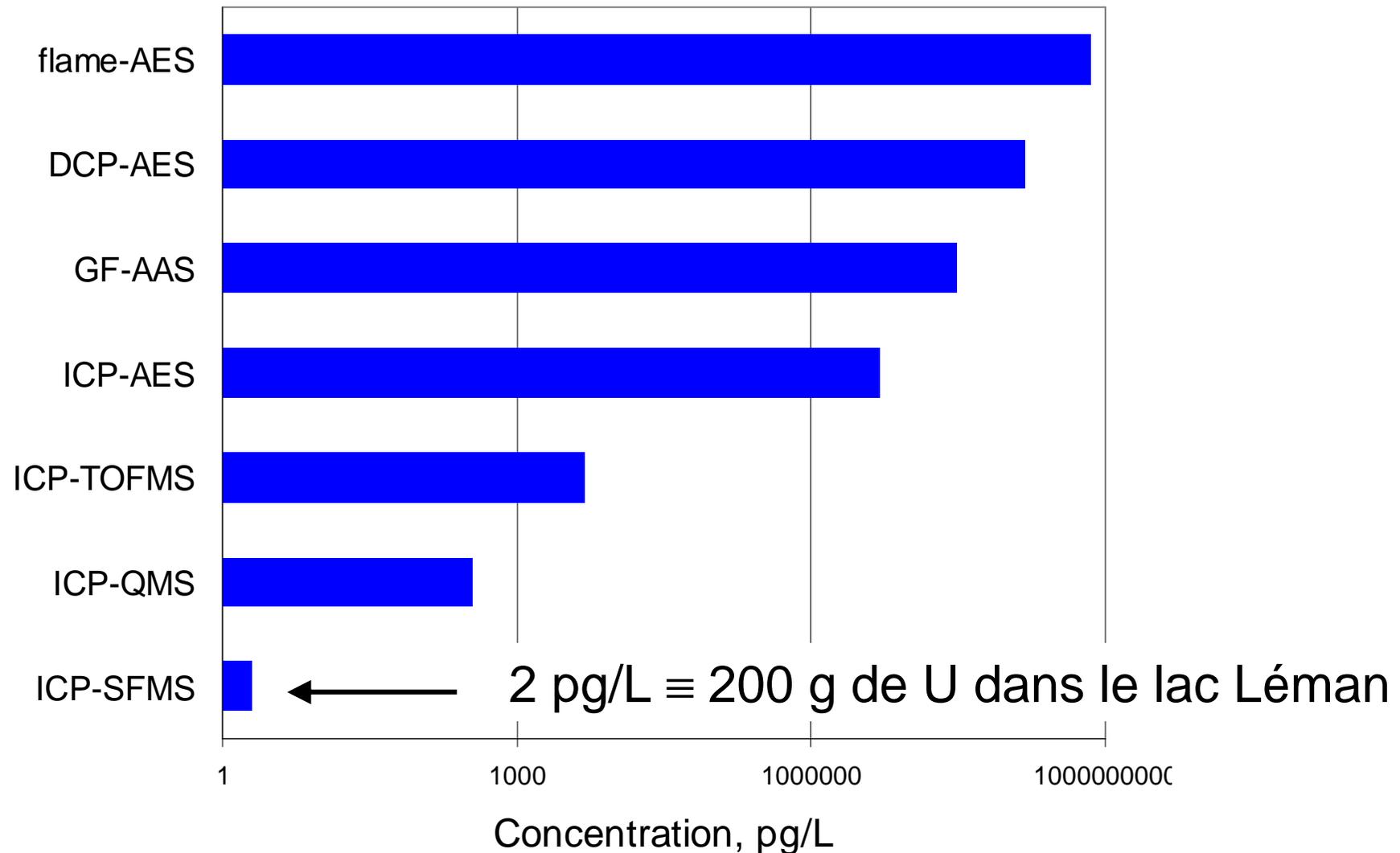
Evolution des limites de détection: As



ppt (10^{-12}): équivalence

- ❑ 1 fg dans 1 mg d'échantillon.
- ❑ 3 ms dans la vie d'un centenaire.
- ❑ 130 h depuis le « big bang ».
- ❑ 40 μm sur la circonférence terrestre
- ❑ 2 € sur le PIB de la France.

Evolution de la limite de détection de U (pg/L)



 ***Concepts d'exactitude, de justesse et de fidélité***

Trop d'organisations?

- IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry),
- ISO (International Organization for Standardization),
- ASTM (American Society for Testing and Materials, now ASTM International),
- EPA (Environmental Protection Agency),
- ICH (International Conference on Harmonisation for Registration of Pharmaceuticals for Human Use),
- WHO (World Health Organization),
- FDA (Food and Drug Administration),
- ACIL (American Council of Independent Laboratories),
- USGS (US Geological Survey),
- EURACHEM, EA (European co-operation for Accreditation),
- DIN (Deutsches Institut für Normung)
- AFNOR (Association Française de Normalisation).

Accuracy < 1993

- ❑ Accuracy refers to the degree of agreement of **individual measurements** with an accepted reference level.

ASTM, E177 (1961)

- ❑ Accuracy normally refers to the difference between **the mean of a set** of results and the value which is accepted as the true or correct value.

Anal. Chem., 47, 2527 (1975).

- ❑ Il semble donc qu'il y avait un problème sur la mesure:
 - Un résultat
 - La moyenne de plusieurs résultats
 - Ou pas d'indication sur la mesure.

Erreurs

En fait, on a redécouvert (ISO 3534-1) qu'un résultat est la somme de deux contributions:

Erreurs systématiques + erreurs aléatoires

↓ ↓
trueness + precision = accuracy

↓ ↓
justesse + fidélité = exactitude

Justesse

- ❑ Justesse: étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une **large série** de résultats d'essai et une valeur de référence acceptée.
- ❑ Étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre **infini** de valeurs mesurées répétées et une valeur de référence (VIM-2008).

Fidélité de mesure (VIM-2008)

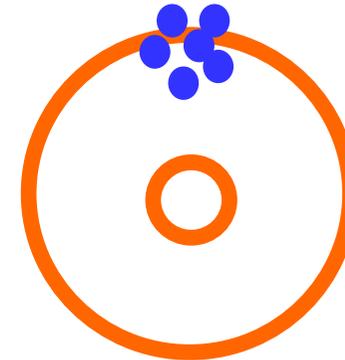
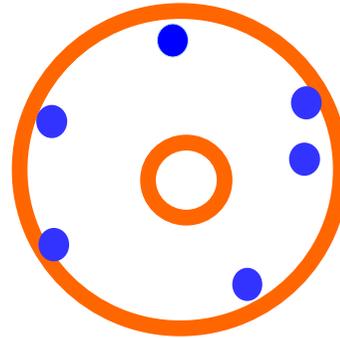
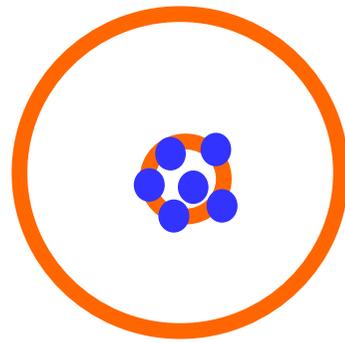
- Etroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions spécifiées
 - NOTE 1: La fidélité est en général exprimée numériquement par des caractéristiques telles que l'écart-type, la variance ou le coefficient de variation dans les conditions spécifiées.
 - NOTE 2: Les conditions spécifiées peuvent être, par exemple, des conditions de **répétabilité**, des conditions de **fidélité intermédiaire** ou des conditions de **reproductibilité** (voir ISO 5725-3:1994).

Composants de la fidélité

- Répétabilité instrumentale
- Répétabilité de la méthode
- Fidélité intermédiaire
- Reproductibilité intralaboratoire
- Reproductibilité interlaboratoires



Répétabilité et justesse



fidélité

bonne

mauvaise

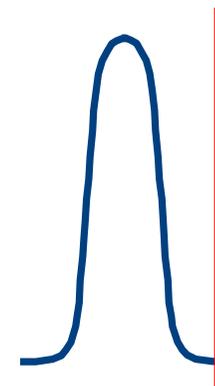
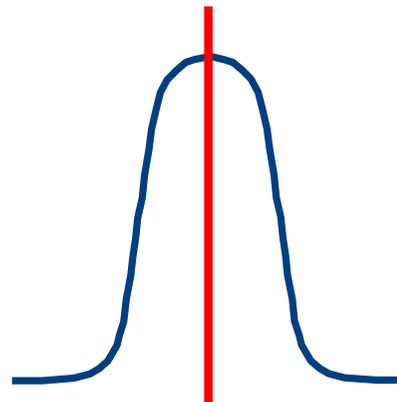
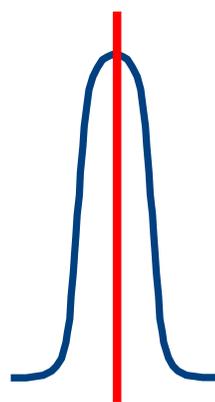
bonne

justesse

bonne

bonne

mauvaise



Langage courant: « Precision »

- ❑ Bien que largement utilisé en français, le mot « **précision** » n'est pas défini par ISO. C'est le mot « fidélité » qui doit être employé.
- ❑ De plus, précision est souvent utilisé à contre-sens (justesse ou exactitude).

Evolution du concept d'exactitude

- ❑ Cette définition de la justesse n'est donnée que dans les publications récentes. Elle correspondait auparavant à celle de l'exactitude (accuracy) donnée par ISO jusqu'en 1992.

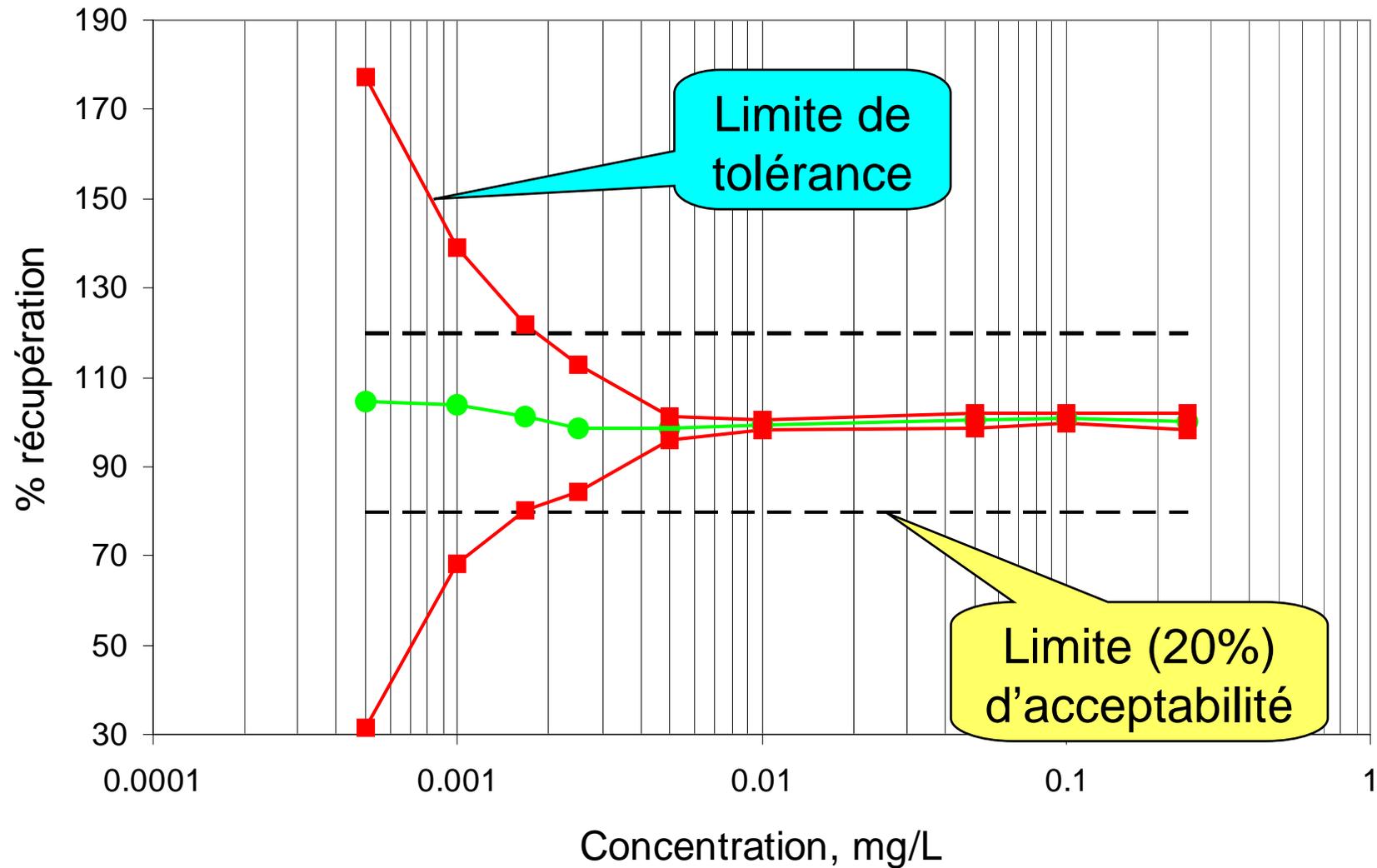
Qualité et assurance qualité en chimie analytique, M. Leroy et al., Techniques de l'Ingénieur

- ❑ Il convient de ne pas utiliser le terme **exactitude** de mesure pour la **justesse** de mesure et vice versa (2.14, NOTE 3, VIM-2008).

Exactitude

- ❑ En fait, l'exactitude devient un **concept global** qui comprend la justesse (mesurée par un biais ou un % de récupération), et la fidélité (mesurée par un nombre élevé de mesures).
- ❑ Une méthode devrait donc être clairement définie par son exactitude.
- ❑ D'où les méthodes permettant de déterminer un **profil d'exactitude, c'est-à-dire l'exactitude en fonction de la concentration** (*Approche globale et harmonisée de la validation, M. Feinberg, SPECTRA ANALYSE n° 249 • Avril - mai 2006*)

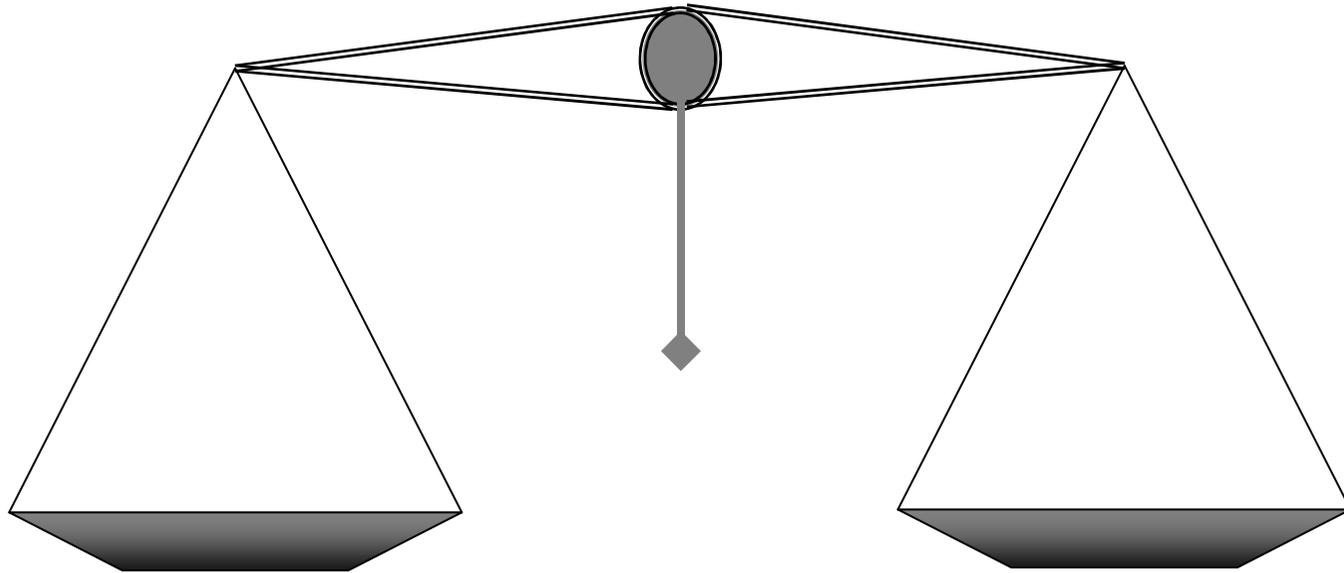
Profil d'exactitude (Cd, ICP-AES)



Validation: définitions

- ❑ La validation est la confirmation par examen et l'apport de preuves objectives du fait que les prescriptions particulières en vue d'une utilisation prévue déterminée sont remplies (ISO 17025).
- 👉 La validation est la procédure utilisée pour vérifier que la méthode analytique développée est adaptée, en terme de qualités du résultat et qualités de l'instrument, à un problème analytique donné. En d'autres termes, il faut comparer ce que l'on obtient avec ce que l'on souhaite.

La validation est toujours une balance



Productivité

Coûts ↘

Rapidité ↗

Risques ↗

Qualité

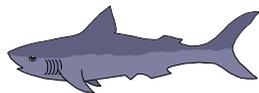
Fiabilité

résultats ↗

Plus de qualités, mais aussi plus d'information

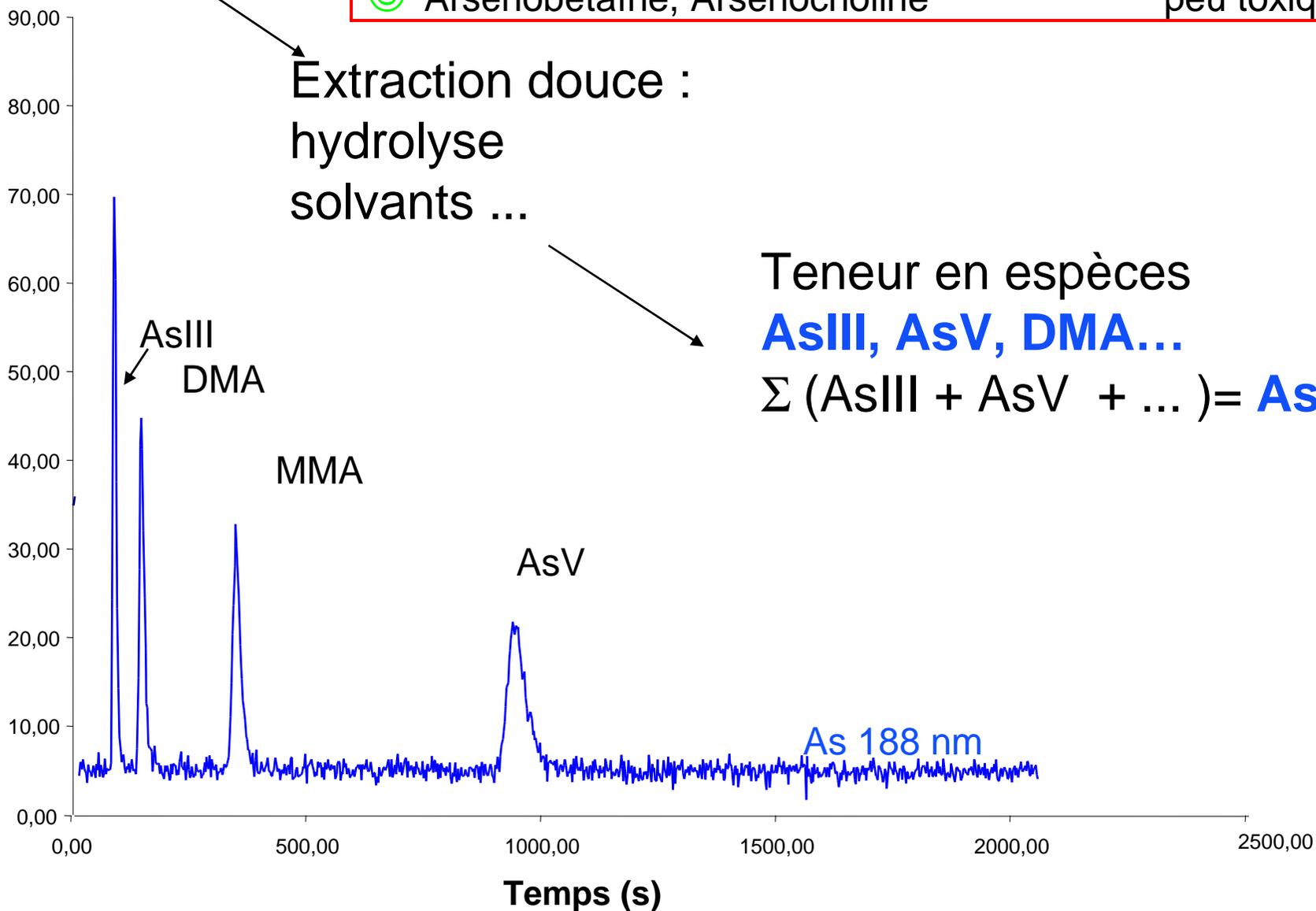
- ❑ Exemple: **spéciation**
- ❑ Détermination de la concentration des différentes formes physico-chimiques sous lesquelles se trouve présent l'élément dans l'échantillon, et dont la somme constitue la teneur totale de l'élément.
- ❑ La biodisponibilité, l'impact environnemental (toxicité et écotoxicité) dépendent de ces différentes formes.
- ❑ Séparation au préalable (par exemple par méthodes chromatographiques) des différents composés, et détection spécifique d'un élément par spectrométrie d'émission atomique ou de masse.
- 👉 Risques liés à la contamination par l'arsenic, M. Leroy*

Echantillon



- | | | |
|----|------------------------------------|---------------|
| ☹️ | Arsénite, Arséniate | très toxiques |
| 😐 | Composés méthylés (MMA, DMA, TMAO) | toxiques |
| 😊 | Arsénobétaine, Arsénocholine | peu toxiques |

Extraction douce :
hydrolyse
solvants ...



Evolution de l'analyse

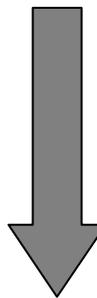
Chimie empirique ⇔ alchimie à but philosophique et mystique



Chimie analytique grâce à la chimie moderne



Méthodes chimiques ⇔ méthodes instrumentales

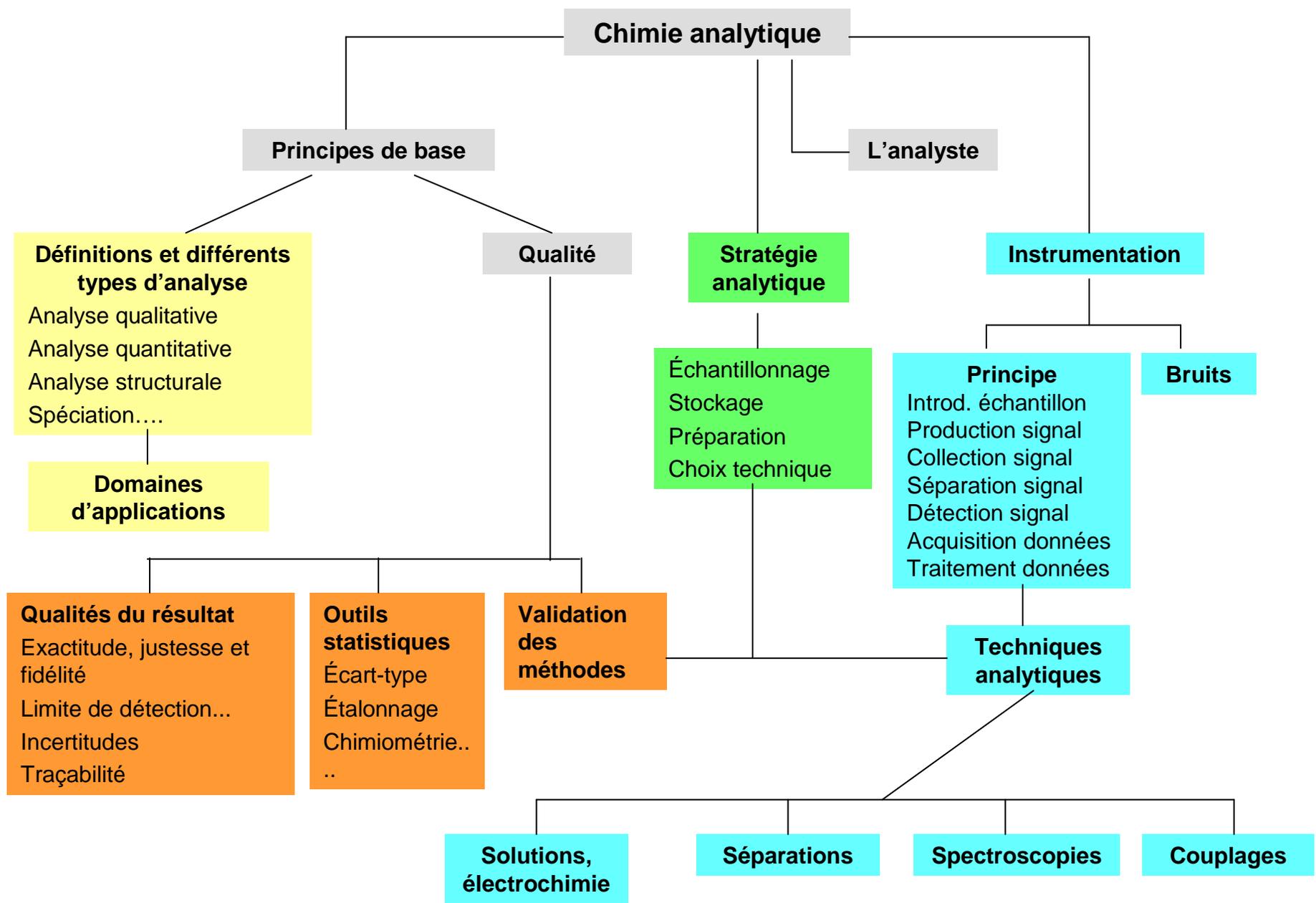


Chimie au niveau
préparation d'échantillons

Qualités, métrologie, chimiométrie, science de l'information



Sciences analytiques



On comprend que dans ces conditions la chimie analytique n'ait pris vis-à-vis des autres parties de la chimie qu'une position *inférieure*, qu'elle n'ait joué qu'un rôle de servante, servante indispensable d'ailleurs.

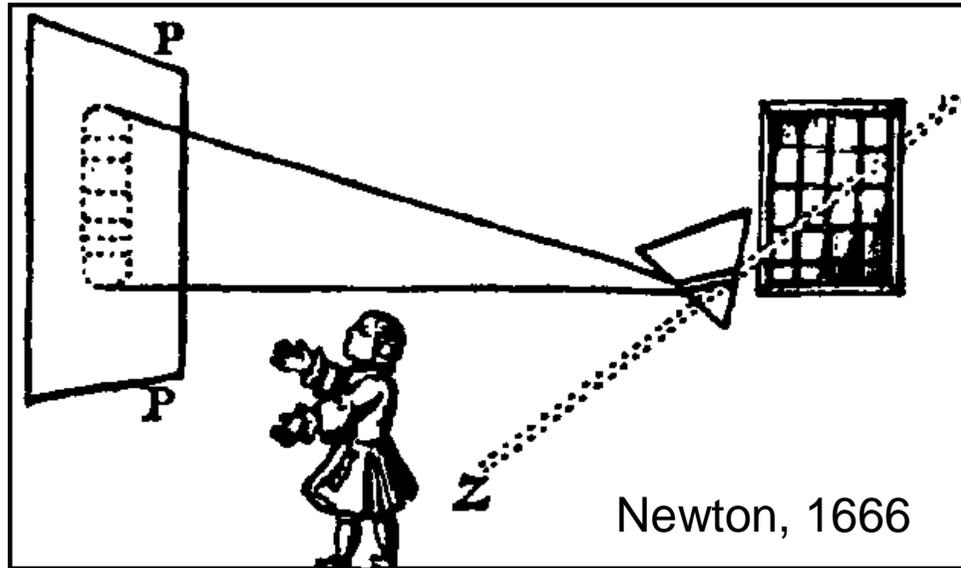
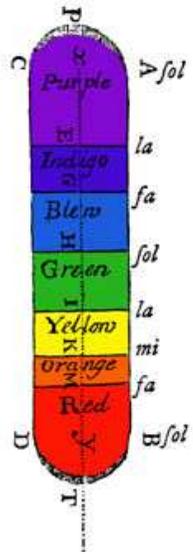
Ostwald, Wilhelm. Les principes scientifiques de la chimie analytique.

Science servante peut être, mais science indispensable d'un point de vue socio-économique.

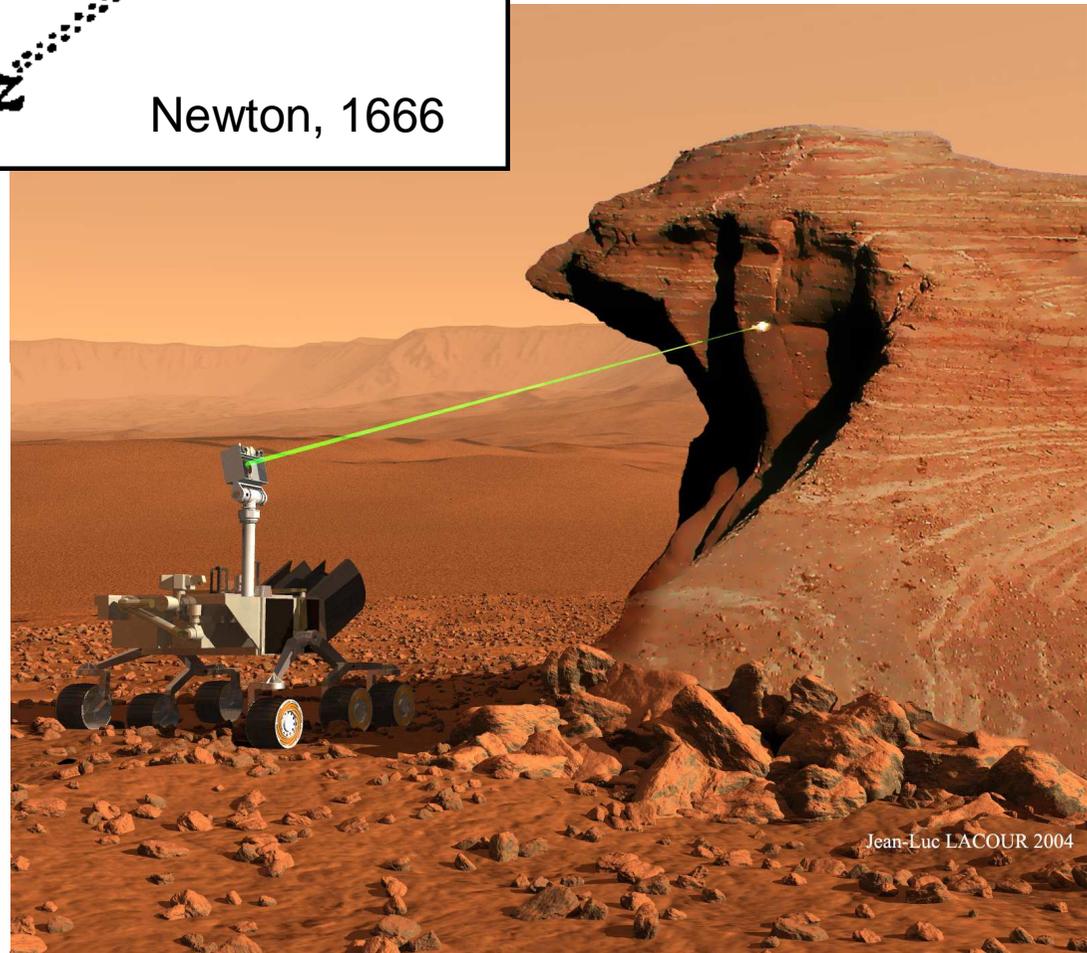
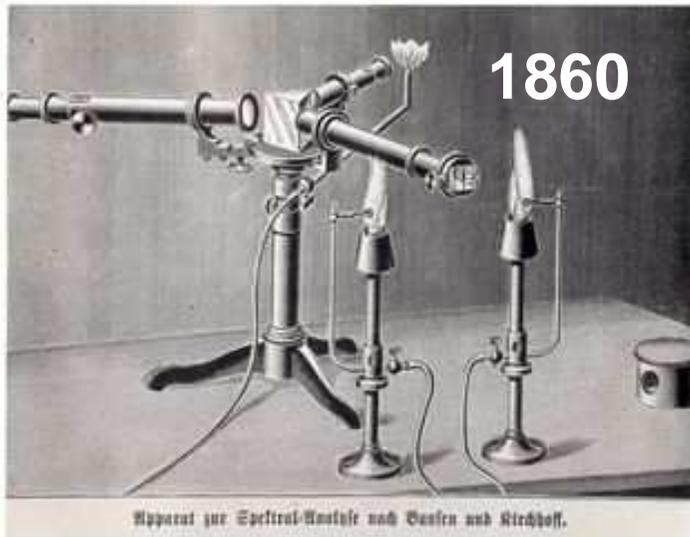
S'il n'y avait plus d'analyses (et d'analystes!), le monde s'arrêterait très vite de fonctionner normalement.

Problèmes récurrents en analyse

- ❑ Des concentrations de plus en plus basses, dans des milieux de plus en plus complexes.
 - ❑ Tout ce qui concerne l'échantillon:
 - Echantillonnage: représentativité et homogénéité.
 - Prélèvement: quantité, contamination.
 - Transport et conservation: ni pertes, ni contaminations.
 - Prétraitement
 - Préparation: adéquation avec l'instrument.
 - ❑ Instrumentation: dépendance de sauts technologiques dans d'autres domaines (CCD, diodes laser, moyens de calcul.....).
-  ***Il reste donc encore du travail pour les analystes!***



*Fin
ou à suivre...*



Jean-Luc LACOUR 2004

- ❖ *Merci pour votre attention*
- ❖ *Many thanks for your attention*
- ❖ *Muchas gracias por su atención*
- ❖ *Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit*
- ❖ *Grazie per la vostra attenzione*
- ❖ *Спасибо за внимание*
- ❖ *Bedankt voor Uw aandacht*
- ❖ *Takk for oppmerksomhet*
- ❖ *Děkuji za pozornost*
- ❖ *Hvala za vaso pozornost*
- ❖ *ご清聴ありがとうございました*