

Chapitre III

Analyse élémentaire organique (C, H, N, S, O)

1. Introduction : A quoi sert l'analyse élémentaire (AE)?

L'analyse élémentaire CHNSO, aussi appelée analyse élémentaire organique ou microanalyse élémentaire, permet de déterminer les quantités de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N), de soufre (S) et d'oxygène (O) présentes dans un échantillon ([sols](#), [eaux usées](#) ou potables, [fluides corporels](#), [minéraux](#), [composés chimiques](#), etc.). Cette technique fiable et peu onéreuse permet d'évaluer la pureté et la composition chimique de substances. Elle est utilisée sur un large éventail de types d'échantillons, notamment les substances solides, liquides, volatiles et visqueuses. En connaissant la teneur en éléments organiques, les chimistes peuvent aussi déterminer la structure moléculaire de la substance prélevée. La caractérisation chimique des composés organiques est utile en recherche, mais aussi lors des contrôles qualité (CQ).



2. Utilités

Pour les chimistes, 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](#), oxygène) 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 [¹³C](#)), 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.

L'analyse élémentaire s'inscrit dans le cadre de la [chimie analytique](#), c'est-à-dire dans l'ensemble des instruments impliqués dans la découverte de la nature chimique de notre monde.

L'analyse élémentaire peut être

- Qualitative (déterminer quels éléments sont présents),
- Quantitative (déterminer la quantité d'un élément particulier ou de chaque élément présent).

Dans les deux cas, l'analyse élémentaire est indépendante de la structure moléculaire ou du groupe fonctionnel, c'est-à-dire la détermination de la teneur en carbone du toluène (C₆H₅CH₃) ne fait pas la différence entre les atomes de carbone aromatiques sp² et le carbone du méthyle sp³.

L'analyse élémentaire peut être effectuée sur un solide, un liquide ou un gaz. Cependant, selon la technique employée, l'échantillon peut devoir être pré-réagi, par exemple par combustion ou digestion acide.

Les quantités requises pour l'analyse élémentaire vont de quelques grammes (g) à quelques milligrammes (mg) ou moins.

3. Principe de l'analyse élémentaire

La technique la plus répandue pour l'analyse élémentaire CHNSO est basée sur **la combustion de l'échantillon**. Elle peut être effectuée à l'aide d'un instrument dédié, appelé analyseur élémentaire. En se consumant, l'échantillon génère des composés gazeux uniformes d'éléments C, H, N et S. Ces produits de la combustion (p. ex. CO₂, H₂O, NO₂, etc.) sont mesurés par chromatographie gazeuse, pour déterminer la teneur en éléments dans l'échantillon de départ. Les teneurs en C, H, N et S peuvent être déterminées simultanément, alors que l'élément O doit être analysé ultérieurement, par **pyrolyse**.

- La **pyrolyse**, ou [thermolyse](#), est la décomposition chimique d'un [composé organique](#) par une augmentation importante de sa [température](#) pour obtenir d'autres produits (gaz et matière) qu'il ne contenait pas. L'opération est réalisée en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène pour éviter l'[oxydation](#) et la [combustion](#) (l'opération ne produit donc pas de flamme). Il s'agit du premier stade de transformation thermique après la [déshydratation](#). Elle permet généralement d'obtenir un solide carboné, une huile et un gaz. Elle débute à un niveau de température relativement bas (à partir de 200 °C) et se poursuit jusqu'à 1 000 °C environ. Selon la température, la proportion des trois composés résultants est différente¹. Elle peut notamment être produite dans un [four solaire](#), comme cela a été montré à [Odeillo](#)².

4. **Analyseur élémentaire**

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.

- Les analyseurs actuels permettent de déterminer avec précision des teneurs pouvant aller jusqu'à des proportions de 10⁻⁹ avec des appareils commerciaux et des méthodes de routine.

Dans sa **configuration «CHNS»**, le système se divise en plusieurs parties (figure ci-dessous): l'injecteur, le four contenant le tube de combustion en quartz, la colonne chromatographique et le système de détection (détecteur à conductivité thermique).

Dans sa **configuration «oxygène»**, un piège à eau est intégré entre la sortie du tube de réaction et la colonne chromatographique

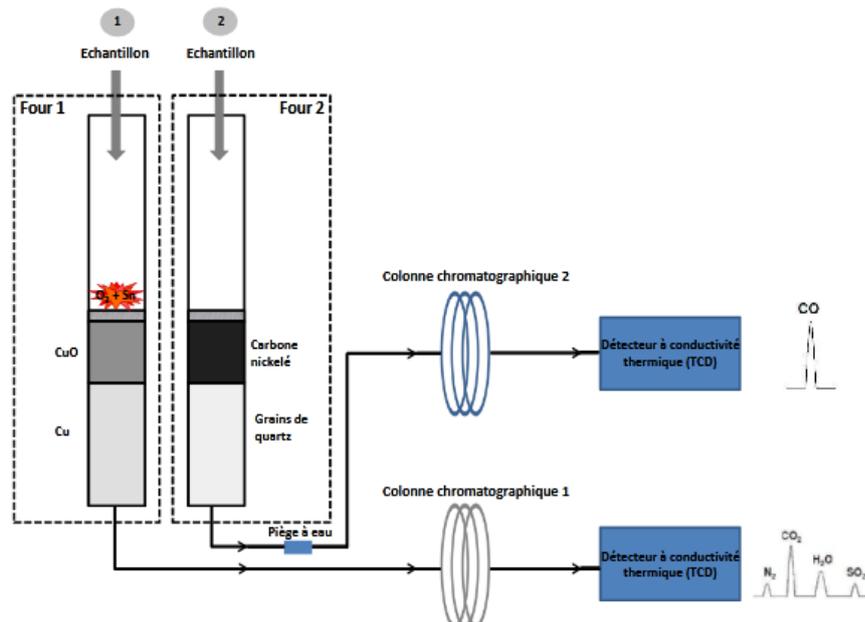


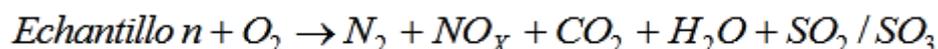
Figure 18 : Principe de l'analyseur élémentaire. 1 : chaîne d'analyse CHNS ; 2 : chaîne d'analyse oxygène ; four 1 : 900°C ; four 2 : 1100°C, colonne chromatographique 1 : polytétrafluoroéthylène (PTFE) 200 cm x 6 mm x 5 mm, divinylbenzène et polymère divinylbenzène/4-vinyl-pyridine ; colonne chromatographique 2 : acier, 100 cm x 6 mm x 5 mm, tamis moléculaire ; piège à eau : chaux sodée (oxyde de calcium et hydroxyde de sodium) et perchlorate de magnésium [Mg(ClO₄)₂].

➤ Méthode CHNS

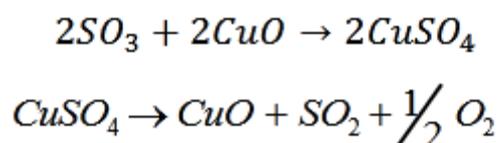
L'analyse simultanée des teneurs en carbone, hydrogène, azote et soufre, CHNS, nécessite une combustion de l'échantillon à haute température dans un environnement riche en oxygène. Les échantillons sont donc conditionnés dans des nacelles en étain qui permettent d'augmenter rapidement la température de l'échantillon lors de la combustion. Pour déterminer les teneurs en soufre, un catalyseur (V₂O₅, pentoxyde de vanadium) doit être ajouté à l'échantillon. En effet, l'introduction de ce composé assure une combustion complète des molécules portant des groupements fonctionnels tels que les sulfonates.

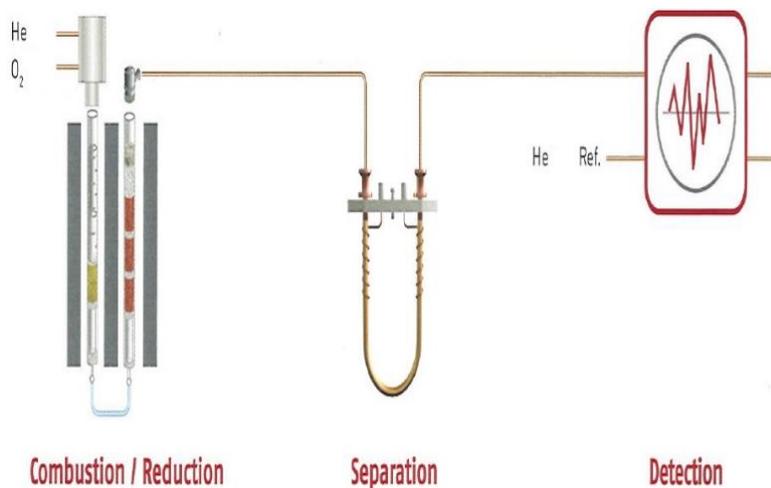


Avant leur injection, les échantillons sont placés dans l'injecteur automatique connecté au tube de réaction CHNS. Ce dernier est situé dans un four chauffé à 900°C pour entraîner une combustion dynamique «flash» des échantillons (équation).



Les produits de combustion sont entraînés par le gaz vecteur (hélium) vers le bas du tube où sont placés des réactifs d'oxydation et de réduction (CuO, Cu). Les oxydes d'azote sont alors réduits en N₂, les oxydes de soufre en SO₂ et l'oxygène en excès est fixé (équations).

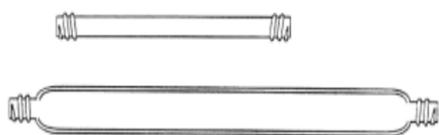




Les gaz présents après la conversion catalytique sont entraînés vers le système de séparation par chromatographie en phase gazeuse. La colonne (PTFE 200cm x 6mm x 5 mm, polymère divinylbenzène et divinylbenzène/4-vinyl-pyridine) est remplie avec une phase stationnaire à longue durée de vie (>10 ans) et est placée dans un four ($\approx 75^{\circ}\text{C}$). Le détecteur situé en sortie de colonne est un détecteur à conductivité thermique (TCD) (un catharomètre), dont le principe est fondé sur une comparaison continue entre le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur pur (He) et le flux de chaleur emporté par le gaz vecteur chargé des molécules d'intérêt. Il permet leur quantification puisque sa réponse est proportionnelle à la quantité de soluté détectée.

➤ **Méthode Oxygène**

Pour la détermination des teneurs en oxygène, les échantillons, conditionnés dans des nacelles en argent, sont introduits dans le second tube de réaction situé dans un four chauffé à 1100°C . La teneur en oxygène de l'échantillon est évaluée suite à la pyrolyse de celui-ci sous flux d'Hélium. Les gaz résultants du **craquage thermique** sont entraînés sur un piège à eau (chaux sodée/perchlorate de magnésium), puis transférés vers la colonne chromatographique (acier, 100cm x 6 mm x 5mm, tamis moléculaire) située dans un four ($\approx 60^{\circ}\text{C}$). Le détecteur à conductivité thermique permet ensuite la détection et la quantification de l'oxygène sous forme de monoxyde de carbone.



Petit tube piège pour H₂O (piège halogènes et gaz acides dans la configuration oxygène). Complet avec bouchons et septa.
Grand tube piège pour CO₂. Complet avec bouchons et septa.

5 Procédure pour l'analyse d'échantillons inconnus

5.1. Séquence analytique type

Chaque séquence débute par l'injection d'au moins un matériau de référence certifié (MRC) (tableau 1).

Les **matériaux de référence certifiés** (MRC) sont des matériaux ou substances (gaz, liquide...) utilisés comme étalons, certifiés par des organismes habilités.

Tableau 1: Compositions élémentaires (%) des matériaux de référence certifiés (k = 1)

	N	C	H	S	O
BBOT C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	6,51 ± 0,03	72,53 ± 0,27	6,09 ± 0,06	7,44 ± 0,19	7,43 ± 0,11
Cystine C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S	11,66 ± 0,13	29,99 ± 0,28	5,03 ± 0,14	26,69 ± 0,20	26,63 ± 0,22
Methionine C ₅ H ₁₁ NO ₂ S	9,39 ± 0,11	40,25 ± 0,34	7,43 ± 0,20	21,49 ± 0,14	21,45 ± 0,19
Sulfanilamide C ₈ H ₈ N ₂ O ₂ S	16,27 ± 0,25	41,84 ± 0,24	4,68 ± 0,14	18,62 ± 0,24	18,58 ± 0,20

Cette première injection a pour objectifs

- (i) le conditionnement de la chaîne analytique et
- (ii) la vérification de son bon fonctionnement via le contrôle du temps de rétention des différents éléments.

Un blanc est ensuite injecté pour évaluer le **bruit de fond**. Le signal enregistré étant dépendant de l'état des catalyseurs situés dans les différents réacteurs, un étalonnage est réalisé pour chaque nouvelle séquence d'analyse

En [traitement du signal](#), on appelle **bruit de fond** toute composante non désirée affectant la sortie d'un dispositif indépendamment du signal présent à son entrée

5.2 Description des calculs

La proportion des éléments constitutifs des échantillons analysés est classiquement déterminée à partir de la droite d'étalonnage. Les incertitudes sont ensuite déterminées en combinant les sources d'incertitude identifiées (étalonnage et pesée).

L'analyseur élémentaire est utilisable pour l'analyse d'échantillons liquides. L'analyse des solvants d'échange labile pour la détermination de leurs compositions est donc théoriquement possible. Cependant, le solvant utilisé étant l'eau, la quantité d'hydrogène injectée par rapport aux autres constituants élémentaires est telle que sa quantification n'est plus possible (figures 19 et 20).

6 . Analyse des résultats

L'exploitation des résultats est effectuée en déterminant le rapport des éléments présents dans l'échantillon. Ce processus est utile car il permet de déterminer la nature d'un échantillon et confirme la pureté d'un composé. L'écart accepté est de 0,3 % entre les résultats de l'analyse élémentaire par rapport aux résultats calculés

7. Pourquoi le pesage est essentiel ?

L'analyse des éléments organiques requiert des poids d'échantillon relativement faibles. Les poids réels des échantillons varient en fonction de la nature de la substance, des seuils de détection, du niveau de précision requis et du type d'analyseur élémentaire utilisé. Les quantités finales de chaque élément sont généralement indiquées en pourcentage du poids de l'échantillon de départ. Ce dernier doit donc impérativement être pesé avec précision. En raison des quantités infimes de substance, une microbalance de haute précision est recommandée.



8. Applications de l'analyse élémentaire

L'analyse élémentaire est une technique ultrafiable employée dans un large éventail d'applications et dans de nombreux secteurs d'activité. Les analyses d'éléments organiques sont utilisées dans différents secteurs, pour diverses fins et différentes applications :

- **Industrie pharmaceutique**
Déterminer la composition, la structure et la pureté de produits chimiques organiques dans les produits pharmaceutiques en R&D et en fabrication.
- **Caractérisation des matériaux**
Détermination des composés organiques dans un large éventail de matériaux, pour garantir que le produit final présente les caractéristiques et le comportement souhaités (p. ex. caoutchouc, plastique, papier, métaux).
- **Environnement**
Analyse des composés organiques dans l'eau, les eaux usées, le compost et dans les émissions de particules.
- **Agriculture**
Analyse scientifique des échantillons de plantes et de sol (applications liées au terrain ou à l'eau).
- **Aliments et aliments pour animaux**
Détermination de la teneur en protéines comme mesure de qualité et référence de tarification. Également utilisée pour vérifier la conformité aux informations nutritionnelles.
- **Énergie / Pétrochimie**
Assurance qualité et contrôle qualité des produits pétrochimiques, notamment les carburants et les lubrifiants.

9. Processus standard d'analyse CHNSO

Pour obtenir des résultats fiables, les échantillons doivent être exempts de contaminants et d'humidité. Pour préparer des échantillons homogènes, il peut être nécessaire de sécher la substance analysée pour obtenir un poids constant, puis de la broyer.

1. Préparation et pesage d'échantillon

La procédure de préparation d'échantillons pour analyse CHNSO est décrite ci-dessous.

- Préparez les outils requis : une spatule et deux paires de pinces brucelles (droites et courbées). Travaillez sur une surface plane.
- Tous les instruments et surfaces doivent être propres et secs. Si vous le pouvez, nettoyez-les à l'éthanol, puis laissez-les sécher naturellement ou passez un chiffon propre.
- Préparez les récipients de tarage. En fonction de la taille d'échantillon et de l'application, ces récipients peuvent être des creusets ou des capsules de très petite taille, en étain ou en argent. Les récipients de tare doivent être préalablement nettoyés et soigneusement séchés, pour éviter les traces de contamination.
- Placez le récipient de tare vide sur une microbalance précise, puis procédez au tarage.
- À l'aide d'une spatule, versez l'échantillon dans le récipient jusqu'à atteindre le poids cible prédéfini.
- À l'aide de pinces brucelles, retirez le récipient de la balance. Avec la deuxième paire de pinces, saisissez la partie haute du récipient pour le fermer et repliez deux fois le bord pour une bonne étanchéité. Aplatissez le récipient, en le comprimant délicatement pour lui donner une forme ronde ou cubique. Vérifiez que le récipient ne fuit pas.
- Le récipient d'échantillon peut maintenant être transféré vers l'analyseur élémentaire. Assurez-vous que chaque récipient est bien identifié. Les plaques de microtitrage à 96 puits facilitent la manipulation de nombreux échantillons.

2. Analyse avec l'analyseur élémentaire

Les échantillons peuvent être placés dans l'analyseur élémentaire de façon groupée et automatisée ou de façon manuelle, un par un.

3. Résultats et comptes rendus

Le logiciel de l'analyseur élémentaire calcule les quantités de gaz de combustion sous forme de pourcentage du poids de l'échantillon initial. Les résultats (% C, % H, % N et % S) sont consignés dans un compte rendu.

Réponses apportées par l'Analyse élémentaire

- ➔ Mesure de la quantité massique des éléments C, H, N, S, O
- ➔ $C_xH_yN_zO_wX$: **Adéquation** entre valeurs mesurées et théoriques

**Confirmation de formule brute et de la pureté de l'échantillon
(molécule attendue et pureté validée ✓)**

- ➔ $C_xH_yN_zO_wX$: **Inadéquation** entre valeurs mesurées et théoriques

**Formule brute non valide (molécule différente de celle attendue)
OU
Echantillon contaminé (pureté non validée)**

Les défis de l'analyse CHNS(O)

Les laboratoires effectuant des analyses CHNS(O) traitent quotidiennement des centaines d'échantillons. Pour réaliser des analyses approfondies, les résultats doivent être rapides et précis. Les analystes en laboratoire sont dans l'obligation de produire des résultats aussi vite que possible.

Précision

Le pesage de très faibles quantités dans de minuscules récipients est délicat, et requiert une grande attention. Les compétences des laborantins sont un facteur déterminant lors du pesage d'échantillons de taille uniforme. La teneur finale en C, H, N et S étant indiquée en pourcentage du poids de l'échantillon initial, ce dernier doit impérativement être pesé précisément et enregistré correctement.

Utilisation des échantillons

Lorsque de nombreux échantillons d'une même substance sont analysés, l'utilisation de prélèvements de petite taille limite les quantités de substances utilisées, réduit les quantités d'oxygène requises pour la combustion ainsi que les déchets. Une balance avec une pesée minimale faible permet de réduire la quantité de substance requise.

Nombre d'échantillons/Débit

La préparation d'échantillons pour l'analyse CHNS(O) est un processus gourmand en temps et en main-d'œuvre. Les microbalances sont très sensibles et nécessitent parfois plusieurs secondes avant de se stabiliser et d'afficher le résultat de pesage.

Documentation

La transcription des résultats prend du temps et peut être source d'erreur, notamment lorsque les résultats de pesage ont 6 ou 7 décimales. La traçabilité des résultats est essentielle, à la fois pour les laboratoires effectuant les analyses et pour les consommateurs finaux.

I.1. Détermination de la formule brute:

-Soit une molécule A (C_xH_yO_zN_t) de masse molaire M_A. Le pourcentage en masse de chaque élément constitutif de cette molécule est donné par la relation suivante :

$$\%X = \frac{M_x \times n}{M_A} \cdot 100 \quad \text{Avec: } M_x = \text{masse de l'élément X}$$

n: nombre d'atome de X

$$\Rightarrow \frac{M_A}{100} = \frac{M_x \times n}{\%X}$$

-En appliquant cette relation à tous les autres éléments, on obtient :

$$\frac{M_A}{100} = \frac{M_C \cdot x}{\%C} = \frac{M_H \cdot y}{\%H} = \frac{M_O \cdot z}{\%O} = \frac{M_N \cdot t}{\%N}$$

⇔

$$\frac{M_A}{100} = \frac{12 \times x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{16 \cdot z}{\%O} = \frac{14 \cdot t}{\%N}$$

Exemple:

-L'analyse (élémentaire) pondérale d'un composé organique C_xH_yO_z donne en pourcentage : %C= 80,6, %H= 7,46. M la masse molaire est de l'ordre de 135 g/mole. Quelle est la formule brute de ce composé ?

$$\frac{M_A}{100} = \frac{M_C \cdot x}{\%C} \quad x = \frac{M_A \times \%C}{M_C \cdot 100} = \frac{135 \times 80,6}{12 \times 100} \approx 9$$

$$\frac{M_A}{100} = \frac{M_H \cdot y}{\%H} = \frac{y}{\%H} \Rightarrow y = \frac{M_A \cdot \%H}{M_H \times 100} = \frac{135 \times 7,46}{100}$$

$$\Rightarrow y = 10$$

$$\%O = 100 - (\%C + \%H) = 100 - (80,6 + 7,46) = 11,94\%$$

$$\frac{M_A}{100} = \frac{M_O \cdot z}{\%O} \Rightarrow z = \frac{M_A \cdot \%O}{M_O \cdot 100} = \frac{135 \times 11,94}{16 \times 100} \approx 1$$

La formule brute de ce composé est C₉H₁₀O.

I.2. Détermination de l'indice d'insaturation:

-L'indice d'insaturation correspond à la somme des nombres de liaison π et des cycles contenus dans la molécule.

-Pour un hydrocarbure de formule brute C_nH_p, l'indice d'insaturation « i » est donné par la relation suivante :

$$i = \frac{2 + 2n - p}{2} = 1 + \frac{2n - p}{2}$$

Exemple:

Soit l'hydrocarbure de formule brute C₄H₆.

$$i = 1 + \frac{2 \times 4 - 6}{2} = 2 \text{ insaturations}$$



buta-1,3-diène (2 doubles liaisons)

La détermination de l'indice d'insaturation d'une molécule contenant des hétéroatomes est facilitée par la détermination de l'indice d'insaturation d'un hydrocarbure au même nombre d'atome de carbone et contenant le même nombre d'insaturations:

L'hydrocarbure correspondant au même indice d'insaturation d'un corps de formule brute C_nH_pO_zX_xN_q (avec X= Cl, Br, I, F).

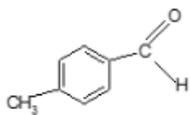
$$i = 1 + \frac{2n - p}{2}$$

Exemple:

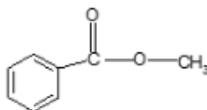
-Soit la molécule de formule brute C₈H₈O₂. L'indice d'insaturation est égal à :

$$i = 1 + \frac{2 \times 8 - 8}{2} = 5$$

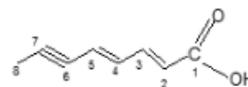
Cette molécule possède 5 insaturations:



acide p-méthylbenzoïque
(4 liaisons et 1 cycle)



benzoate de méthyle
(4 liaisons et 1 cycle)



acide octa-2,4-dièn-6-ynoïque
(5 liaisons).