Chimie Analytique. Les techniques d’extraction

# Introduction

## 2. Définition

* Extraction : isolement des solutés dans la matrice complexe

Son rôle principal est de rendre l’analyse plus facile :

-séparation des différents solutés (ex : chromatographie)

-quantification (leur nombre, quantité)

-identification (acide butanoïque, pentanoïque, hexanoïque)

* Il y a 4 propriétés :

-volatilité (évaporation, distillation, espace de tête)

-solubilité (extraction liquide/liquide, extraction par soxhlet)

-adsorption (extraction gaz/solide, extraction en phase solide)

Absorption ≠ adsorption

Rentre à l’intérieur reste à l’intérieur

-forme et dimension des particules (broyage, tamisage, membranes)

* La technique idéale des techniques d’extraction :

-pas ou peu de solvants

-simple (pas besoin de beaucoup de formation)

-peu coûteuse

-utilisable sur le terrain (ex : champs)

-efficace (=bon rendement)

-sélective (=bon isolement des solutés)

-compatible avec une large gamme de méthode de séparation (analyser les solutés)

-concentrant les solutés

Cependant cette technique n’existe pas.

* Tendance actuelle : on diminue l’emploi des solvants chlorés (risque sanitaire (cancérogène) + environnemental (effet de serre, destruction de la couche d’ozone, pollution des sols…). On diminue également le nombre d’étapes, on automatise et l’on fait des couplages extraction/analyse (évite les pertes et/ou les contaminations).

## 2. Techniques d’extraction utilisées en fonction de la matrice

On peut les classes par rapport à la matrice des échantillons :

* matrice gazeuse

Extraction gaz/solide (adsorption) (échantillon/extraction)

* matrice liquide

-extraction liquide/liquide (solubilité)

-distillation par entraînement à la vapeur liquide/liquide (volabilité)

-extraction par espace de tête liquide/liquide (volatilité)

-extraction en phase solide liquide/liquide (adsorption)

* matrice solide

Extraction par soxhlet solide/solide (solubilité)

# Extraction gaz/solide

## Principe

C’est piéger les solutés contenus dans la matrice gazeuse sur une matière adsorbante (phénomène de l’adsorption). Ce qui va permettre de séparer les solutés et la matrice, ce qui est possible grâce à l’affinité solutés/matière adsorbante. Il y a deux grandes techniques :

-statique (échantillon et adsorbant mis en contact « naturellement »)

-dynamique (mise en mouvement l’échantillon par rapport à un adsorbant par pompe)

## Appareillage

* En mode statique

La matière adsorbante est le piège de l’appareillage. Les molécules du gaz bougent toujours (il faudrait être à OK)

Ex : système qui ressemble à un filtre

* En mode dynamique

L’appareillage = pompe + piège

Remarque : souvent le piège n’est pas une seule matières adsorbante mais un mélange de plusieurs matières adsorbantes (charbon actif, tenax, …). Cela augmente le rendement mais réduit la sélectivité.

## Méthodologie

Il y a deux étapes :

-contact entre l’échantillon gazeux et l’adsorbant pour piéger les solutés

-récupération du soluté : dissolution dans un solvant, s’il a plus d’affinité avec lui, ou désorption thermique (chauffage)

## Avantages/Inconvénients

* Statique

|  |  |
| --- | --- |
| Avantages | Inconvénients |
| Simple et peu couteux | Long et peu sensible (peu de soluté)  (permet de contrôler des zones assez polluées |

* Dynamique

|  |  |
| --- | --- |
| Avantages | Inconvénients |
| Beaucoup plus d’air analysé, plus rapide et plus sensible | Risque de perte de solutés à travers le piège (grande affinité mais pas trop forte sinon impossible de les récupérer sur la matière adsorbante) |

## Application

* Analyse de l’air

Ex : contrôle d’ambiance de travail grâce à des badges (CFC dans l’air)

* Analyser du système dans l’air exhalé pas par les ouvriers fabricants de matières premières

# Extraction liquide/liquide

## Principe

C’est le passage des solutés de matrice liquide vers le solvant d’extraction liquide, c’est le phénomène de solubilité. Cela est possible grâce à l’affinité relative solutés/phases liquides.

Remarque : les deux phases liquides doivent être séparées, donc non miscibles.

## Appareillage

Cela correspond à l’ampoule à décanter :

-partie sphérique pour bien mélanger l’échantillon et l’extraction

-partie droite pour la séparation fine des phases

Remarque : il en existe qui font qql millilitre à qql litres.

## Méthodologie

En 4 étapes :

-introduction de l’échantillon liquide avec le solvant d’extraction. On va pouvoir avoir deux phases liquides non miscibles

-agitation (attention aux surpressions (ouvrir le robinet régulièrement pour faire sortir le gaz), afin qu’il y a une seule phase : émulsion

-décantation avec le bouchon ouvert, on a deux phases liquides séparées

-collecte des phases liquides

## Avantages/Inconvénients

|  |  |
| --- | --- |
| Avantages | Inconvénients |
| Température ambiante  Les solutés ne sont pas dégradés  Large domaine d’application | Beaucoup de solvant  Concentration souvent nécessaire (dilue le soluté dans le solvant d’extraction)  Rendement souvent faible (opération à réitérer plusieurs fois) |

## Applications

* Solutés contenus dans les matrices liquides (échantillon allant du mg au Kg)

Ex : -extraction des protéines dans les aliments

-extraction des métaux lourds dans le sol

-extraction de principes actifs médicamenteux

# Distillation par entraînement à la vapeur

## Principe

Il s’agit d’entrainer avec de la vapeur des solutés contenu dans des matrices liquides avec de la vapeur d’eau. C’est donc la propriété : volatilité, possible grâce à l’affinité des soluté(s) à la vapeur d’eau (phénomène secondaire : soluble dans l’eau).

## 2. L’appareillage

Schéma 1

En 5 parties :

-une ampoule de coulée (réserve d’eau = s’il y a pas assez d’eau on peut en rajouter, relier hermétiquement au ballon donc sans ouvrir le montage et perdre de la vapeur)

-ballon bicol (deux ouvertures au lieu d’une) avec le mélange à séparer

-colonne à distiller

-réfrigérant (sens de circulation pour que ce soit bien rempli, l’eau va chauffer donc il faut qu’il y a tout le temps une différence de température)

-récipient collecteur

Remarque : parfois on va générer la vapeur d’eau avant de l’injecté dans l’échantillon au lieu de chauffer le ballon de l’échantillon directement, cela va permettre de moins dégrader les solutés dit thermosensibles.

## 3. Méthodologie

En 4 étapes :

-introduction de l’échantillon liquide et l’eau dans le ballon (grâce à l’ampoule de coulée)

-chauffage du ballon produisant de la vapeur qui va entrainer les solutés (s’ils sont volatiles et une affinité par l’eau ils vont être entrainés par l’eau)

-condensation de la vapeur et des solutés par refroidissement

-récupération des solutés dans le ballon ou erlenmeyer

## 4. Avantage inconvénients

|  |  |
| --- | --- |
| Avantages | Inconvénients |
| Technique simple  Pas de solvant | Pertes des solutés les plus volatils (une fois qu’ils sont dans le récipient collecteur ils se volatiliseraient, il faudrait le refroidir par exemple en le mettant dans la glace)  Chauffage entraine souvent des pollutions  Applications restreintes (du fait qu’il faut des solutés volatiles, affinité pour l’eau et non trop thermosensibles |

## 5. Application

C’est des solutés contenus dans une matrice liquide

Ex : -Extraction d’alcool ou acides volatils dans le vin

-Extraction d’azote dans les sols

# Extraction par espace de tête

## 1. Principe

On est sur le passage des matrices liquides ou solides (par très efficace) vers des gaz. C’est le phénomène de la volatilité, possible grâce à l’affinité relative du soluté pour la matrice et gaz.

Il y a 3 techniques :

-espace de tête statique : contact statique entre la matrice et le gaz

-espace de tête dynamique : contact dynamique entre la matrice et le gaz (balayer la matrice à l’aide du gaz)

-purge and trap : contact dynamique avec le gaz qui traverse la matrice liquide

## 2. Appareillage

Il y a un contenant permettant le contact entre l’échantillon et gaz :

-espace de tête statique : flacon en verre (qql centaine de millilitres) fermé hermétiquement par un septum (=pastille élastomère)

Ce qu’on appelle espace de tête c’est le volume au-dessus de l’échantillon

-espace de tête dynamique : tube en verre (qql centaine de millilitre) fermé hermétiquement comportant 3 ouvertures, car cette fois-ci c’est un contact dynamique donc faire circuler le gaz (entré et sortie) et une sortie pour faire rentrer l’échantillon.

-purge and trap : tube en verre (qql centaine de millilitre) fermé hermétiquement comportant un fritté dans sa partie inférieur (qui sert de support à échantillon et qui permet la division entre le flux et le gaz en fines bulles) et avec au moins 3 ouvertures (voire 4)

Un fritté est qql chose qui va permettre de faire des filtrations.

## 3. Méthodologie

### 1. espace de tête statique

-introduction de l’échantillon et fermeture hermétique par le septum (volume échantillon < 2/3 du volume du contenant pour que le volume du gaz soit suffisant au-dessus = « espace de tête »)

-attente l’équilibre entre la concentration des solutés dans la matrice et dans l’espace de tête. Chaque soluté est caractérisé par un équilibre différent entre la matrice de départ et l’extractant (en moyenne 30 à 60 min).

-prélèvement du volume de l’espace de tête par seringue piquée à travers le septum (le gaz utilisé est de l’air dans 99% des applications de l’espace de tête statique).

### 2. Espace de tête dynamique

-introduction de l’échantillon et fermeture hermétique par bouchon (volume de l’échantillon < 2/3 du volume contenant)

-balayage en continu de l’espace de tête par un flux de gaz pur et inerte. L’équilibre n’est jamais atteint (car on change l’espace de tête à chaque fois) et les solutés sont extraits continuellement. On peut extraire 100% des solutés au bout d’un certain temps. On peut rajouter un agitateur afin d’accélérer le mouvement des molécules.

-piégeage des solutés sur un adsorbant : un piège en tenax (propriété : adsorption)

### 3. purge and trap

En 3 étapes :

-introduction de l’échantillon et fermeture hermétique par bouchon (volume de l’échantillon < 2/3 du volume du contenant)

-passage du gaz pur et inerte sous forme de petites bulles à travers l’échantillon : « purge ». Les solutés sont continuellement entrainés par gaz (attention à la formation de mousse). On va avoir une récupération homogène des solutés.

-piégeage des solutés sur un adsorbant : « trap », adsorption de type gaz/solide

Remarque (pour les 3 techniques) : on récupère des échantillons gazeux, donc on a la possibilité de couplage direct avec des techniques d’analyse en phase gazeuse

On a un très grand choix de piège (le tenax est le plus universel), donc la possibilité d’associer des pièges entre eux pour extraire composés de volatilités diverses.

## 4. Avantages et inconvénients

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Avantages | Inconvénients | |
| Simple  Pas de solvant  Température ambiante possible (les solutés thermosensibles non dégradés)  Spécifique (volatils et semi-volatils)  Les espaces de tête dynamique permettent l’extrait en quantité importante de solutés  Concentration des solutés par le piège (augmente la concentration)  Purge et trap assure une surface de contact maximale entre le gaz et l’échantillon donc cela optimise l’extraction des solutés | Nécessite des gaz de hautes puretés (99,99999% (5.0))et inerte (pou pas réagir avec les solutés) pour éviter la contamination  Restreinte aux composés volatils et souvent peu solubles dans l’eau  Difficulté à relier la concentration des solutés dans l’espace de tête avec la concentration initiale des solutés dans l’échantillon sans étalonnage rigoureux. (difficile de calculer le rendement d’extraction) | |
| Statique  Quantités extraites en fonctions des coefficients de partage en fonction de la nature des solutés | Dynamique et purge and trap  Quantité extraite en fonctions des conditions opératoires (volume de l’espace de tête, débit du gaz, temps d’extraction, température |
| Piège doivent retenir les solutés à extraire et ensuite totalement les relâcher | |

## 5. Applications

Extraction des solutés volatils et semi-volatils contenus dans les matrices liquides ou solides, très largement utilisée pour l’extraction et la concentration des composés organiques volatils contenus dans les sols, sédiments, eaux, aliments, boissons ou produits pharmaceutiques (échantillon allant du mg au kg)

Ex : -extraction des arômes des aliments

-extraction des hydrocarbures aromatiques et halogénés dans les sols

# Extraction en phase solide

## Principe

C’est de faire passer des solutés de matrice liquide vers adsorbant solide. Le phénomène est l’adsorption, possible grâce à l’affinité relative entre les solutés et les impuretés pour la matière adsorbante.

## Appareillage

Il existe deux types :

-tube ou cartouche adsorbant entre 2 frittés

-système de filtration sous vide comportant un adaptateur portant un disque d’adsorbant.

## Méthodologie

En 4 étapes :

-conditionnement de l’adsorbant par *solvant d’activation* (comme quand on humidifie une éponge): pour activer l’adsorbant afin de faciliter les échanges entre adsorbant et l’échantillon. (On remplit la colonne par l’adsorbant jusqu’au niveau haut du fritté).

-passage de l’échantillon liquide à travers l’adsorbant. Les solutés et certaines impuretés retenues sur un adsorbant solide, contrairement aux autres impuretés qui sont éliminées lorsqu’on ouvre le robinet. Lorsqu’on a fait couler on a laissé le niveau au niveau du fritté supérieur pour pas que l’adsorbant solide soit à sec.

-élimination des impuretés par le passage d’un *solvant de lavage* (plus d’affinité avec ce solvant qu’avec l’autre.

-récupération des solutés par le *solvant d’élution* (mettre en mouvement soit un liquide soit un gaz). Il doit avoir beaucoup d’affinité pour les solutés (plus d’affinité qu’avec l’adsorbant solide). On peut faire couler complètement le solvant d’élution.

Remarque : -possibilité parfois de récupérer des solutés avant l’élimination des impuretés. (la technique est dite jetable, on jette l’adsorbant liquide)

-possibilité de couplage avec une pompe à vide pour contrôler le débit et avoir une meilleure interaction avec l’adsorbant et l’échantillon.

## Avantages/Inconvénients

|  |  |
| --- | --- |
| Avantages | Inconvénients |
| On extrait de faibles volumes concentrés  Grande sensibilité (une cartouche de 1 à 10 mL)  Bonne sélectivité des adsorbants  Couplage possible avec la technique analyse en phase liquide  Tend progressivement à remplacer l’extraction liquide/liquide | Tubes ou cartouches  Grand choix adsorbants mais risque de bouchage  Disques permettent des débits plus élevés mais un choix d’adsorbant limité  Adsorbants fragiles qui nécessitent un reconditionnement régulier (=régénération + élimination des impuretés) |

## Applications

L’extraction de solutés dans des échantillons liquides. Par exemple :

-extraction des pesticides ou herbicides dans de l’eau (technique sensible, elle concentre donc permet d’extraire lorsqu’il y en a en petites quantités)

-analyse des matières grasse ou arôme dans les aliments (extraire les matières grasses ou arômes très peu volatile)

# Micro extraction en phase solide

## Principe

C’est l’extraction en phase solide. Idem

## Appareillage

## Méthodologie

-passage de l’aiguille à travers le septum, fibre rétractée

-sortir la fibre et l’exposer à l’échantillon

-rétraction de la fibre puis sortie de l’aiguille du flacon

-passage de l’aiguille à travers le septum injecteur (injecteur : 1er élément de la technique d’analyse)

-sortie de la fibre et on la chauffe pour désorber les solutés (désorption thermique)

-rétraction de la fibre puis sortie de l’injecteur

## Avantages/Inconvénients

|  |  |
| --- | --- |
| Avantages | Inconvénients |
| Extraits de très faibles volumes concentrés  Très grande sensibilité  (lorsqu’on cherche des solutés à l’état de trace (soluté qui est très peu concentré))  Bonne sélectivité des adsorbants  Couplage possible avec la technique d’analyse | Nécessité d’un étalonnage rigoureux (étalonnage consiste à relier la valeur mesurée à la valeur réelle contenue dans l’échantillon)  Adsorbants fragiles |

## Applications

Pour des extractions de solutés solides dans des échantillons liquides, par exemple :

-extraction des composés odorants dans l’eau

-analyse d’hydrocarbures dans les sols

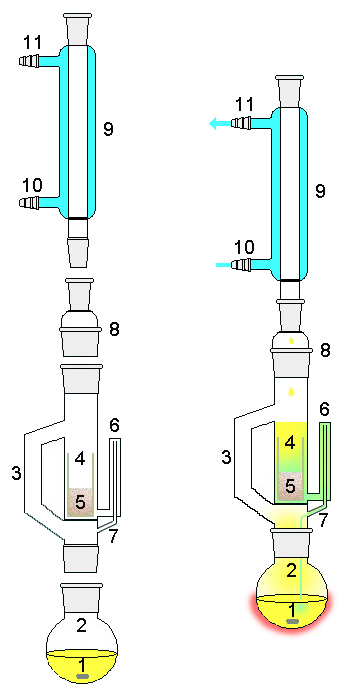
# Extraction par Soxhlet

## Principe

C’est la seule qui s’applique aux matrices solides.

C’est le passage des solutés de matrice solides vers le solvant à chaud (=pièce de verrerie inventée par Franz von Soxhlet). C’est le phénomène de solubilité possible grâce à l’affinité des solutés pour la solvant d’extraction.

## Appareillage

En 3 parties :

-ballon contenant le solvant d’extraction (1 & 2)

-corps en verre (4) comportant un tube d’adduction (3) et un tube de siphon (7) dans lequel est placé une cartouche en papier-filtre épais (5) contenant le solide à extraire (cartouche poreuse pour laisser passer le solvant et les solutés mais pas la matrice solide)

-le réfrigérant à eau (9) (l’eau rentre du 11 vers le 10)

-adaptateur (8)

## Méthodologie

En 4 étapes :

-vaporisation le solvant d’extraction par chauffage du ballon (ce qui fait passer le solvant de l’état liquide à l’état vapeur)

-condensation des vapeurs du solvant passées par le tube d’adduction grâce au réfrigérant à eau pour les refaire passer à l’état liquide

-accumulation du solvant condensé dans le corps en verre contenant l’échantillon

-retour discontinu du solvant enrichi en solutés dans le ballon par siphon (=enrichissement progressif du solvant en solutés) (il s’est enrichi en soluté (car en contact) et retourne dans le ballon).

-on réitère la technique pour enrichir progressivement la concentration du solvant en solutés (température d’ébullition du solvant d’extraction inférieure à celle des solutés)

-on va évaporer les solvants et l’on récupère les solutés

Remarque : on ajoute parfois un agitateur magnétique soit un régulateur d’ébullition (bille de verres) pour éviter les à-coups d’ébullition provoquant des remontées de liquide contenu dans le ballon.

## Avantages & Inconvénients

|  |  |
| --- | --- |
| Avantages | Inconvénients |
| Peu coûteuse  Retour discontinu permet une augmentation de temps de contact entre le solvant et l’échantillon  Macération du solide dans le solvant chauffé par des vapeurs se trouvant en dessous  Répétition du cycle jusqu’à épuisement complet du solide -> plus efficace que la macération | Long (2 à 48h)  Volume du solvant important (100 à 250mL)  Le solvant n’est pas agité avec la matrice solide, il pénètre difficilement dans la matrice solide, l’extraction est donc imparfaite  Peu sélective (mélange de plusieurs solutés)(purification ultérieure souvent nécessaire)  Possibilité de dégradation des solutés thermosensibles par chauffage |

## Applications

Extraction de solutés semi-volatils contenus dans des matrices solides (échantillon allant du mg au Kg).

Exemple : -extraction d’hydrocarbures aromatiques polycycliques ou composés organochlorés dans les sols pollués (solvant=acétonitrile)

-extraction de matières grasses dans des fourrages (solvant=éther)

# Coefficient de partage

## Définition

Les techniques d’extraction reposant sur la volatilité, la solubilité ou adsorption font intervenir un paramètre important : le coefficient de partage. Il est généralement noté K : c’est le rapport entre des concentrations d’un soluté entre 2 phases non miscibles.

K= CB/CA (A et B deux phases différentes)

Remarque : concentration du soluté dans l’extrait / concentration dans la matrice (ce qui reste dans la matrice) et non de l’échantillon de départ

Il traduit du partage des solutés entre deux phases non miscibles. Il permet de déterminer des quantités solutés passant d’un échantillon B à un extractant A (VA=Va et ect)

(1)

Soit m0 la masse totale du soluté :

M0 = mA + mB (2)

1. Et (2) permettent d’écrire

D’où :

## Application à la micro extraction en phase solide (SPME)

Un système comportant jusqu’à 3 phases :

Soit la m0 la masse totale du soluté :

*me => mm*

*Ou également :*

*(a/m) ou correspondent aux indices*

# Optimisation de l’extraction

Avant d’attaquer tout ça, il faut d’abord faire de la bibliographie : si ça déjà été fait, ou qql chose d’assez proche déjà réalisé.

Il faut faire le choix de la technique d’extraction en fonction de :

-objectif (analyse ou purification)

-nature de la matrice (solide, liquide, gaz, complexité)

-nature des solutés (volatilité, polarité, thermosensibles)

-teneurs (traces), rendement

-contraintes (temps, coût, solvant, terrain)

Il faut faire le choix de l’extractant :

-gaz : débit, pression, pureté, inertie (régler ces paramètres)

-solvant : volume, polarité, viscosité

-adsorbant : épaisseur, forme, nature

Il faut faire le choix des paramètres :

-température

-pression

-agitation

-durée

-pH

-teneur en sels

# Validation de la méthode

*Justesse* : étroitesse de l’accord entre le résultat moyen et la valeur vraie

*Fidélité* : étroitesse de l’accord entre les résultats (écart type)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ni juste, ni fidèle | Fidèle mais pas juste | Juste mais pas fidèle | Juste et fidèle |

Comment caractérise-t-on justesse et fidélité en chimie analytique :

-comparaison à une méthode de référence de ce composé

-analyse d’un échantillon de référence

-analyse inter-laboratoire