

optimale va de 0,7 fois à 1,3 fois la teneur présumée en élément à doser ou la teneur limite prescrite dans la monographie. Pour les essais de pureté, la gamme d'étalonnage s'étend de la limite de détection à 1,2 fois la limite spécifiée pour l'élément à doser. Tous les réactifs utilisés dans la préparation de la solution à examiner sont ajoutés, à la même concentration, aux solutions de référence et à la solution à blanc.

Introduisez chacune des solutions dans le dispositif d'analyse avec le même nombre de réplifications pour chaque solution, de façon à obtenir une lecture stable.

**Calcul.** Tracez la courbe d'étalonnage à partir de la moyenne des lectures obtenues avec les solutions de référence, en représentant les moyennes en fonction de la concentration, et déterminez la concentration de l'élément dans la solution à examiner à l'aide de la courbe obtenue.

#### PROCÉDÉ II - MÉTHODE DES AJOUTS DOSÉS

Dans au moins 3 fioles jaugées identiques, introduisez des volumes égaux de la solution de la substance à examiner (solution à examiner) préparée comme prescrit. Ajoutez à toutes les fioles, sauf une, des volumes croissants d'une solution de référence de concentration connue en élément à doser, de façon à obtenir une série de solutions contenant des quantités progressivement croissantes de l'élément et choisies de manière à obtenir des réponses situées dans la partie linéaire de la courbe, si possible. Complétez au trait de jauge avec le solvant.

Introduisez, à au moins 3 reprises, chacune des solutions dans le dispositif d'analyse avec le même nombre de réplifications pour chaque solution, de façon à obtenir une lecture stable.

**Calcul.** Calculez l'équation de régression linéaire du graphique en utilisant la méthode des moindres carrés et résolvez-la de façon à obtenir la concentration de l'élément à doser dans la solution à examiner.

#### VALIDATION DE LA MÉTHODE

Les performances des méthodes prescrites dans les monographies sont vérifiées à intervalles de temps appropriés.

##### LINÉARITÉ

Préparez et analysez au moins 4 solutions de référence couvrant l'intervalle d'étalonnage, et une solution à blanc, avec au minimum 5 réplifications.

Calculez la courbe d'étalonnage par la méthode des moindres carrés à partir de l'ensemble des valeurs mesurées. Représentez graphiquement la courbe de régression, les moyennes, les valeurs mesurées et l'intervalle de confiance de la courbe d'étalonnage. Le mode opératoire est valable si :

- le coefficient de corrélation est supérieur ou égal à 0,99,
- les résidus obtenus pour chaque concentration d'étalonnage présentent une distribution aléatoire autour de la courbe d'étalonnage.

Calculez la moyenne et l'écart type relatif pour la concentration la plus faible et la plus élevée de la gamme d'étalonnage.

Si le rapport des écarts types estimés pour la plus faible et la plus élevée des concentrations d'étalonnage est inférieur à 0,5 ou supérieur à 2,0, une estimation plus précise de la courbe d'étalonnage peut être obtenue par régression linéaire pondérée. Des fonctions de pondération du premier et du second degré sont appliquées aux données pour déterminer la fonction de pondération la plus appropriée. Si les moyennes présentent un écart de linéarité par rapport à la courbe d'étalonnage, une régression linéaire bidimensionnelle est utilisée.

##### EXACTITUDE

Vérifiez l'exactitude en utilisant de préférence un matériel de référence certifié (CRM). En cas d'impossibilité, effectuez un essai de recouvrement.

**Recouvrement.** Pour les dosages, un recouvrement de 90 pour cent à 110 pour cent doit être obtenu. Pour d'autres déterminations, par exemple le dosage de traces d'éléments, l'essai n'est valable que si le recouvrement se situe dans

l'intervalle allant de 80 pour cent à 120 pour cent de la valeur théorique. Le recouvrement peut être déterminé sur une solution de référence appropriée (matrice) dopée avec une quantité connue de l'élément à analyser (concentration médiane de l'intervalle d'étalonnage).

##### RÉPÉTABILITÉ

La répétabilité est au maximum de 3 pour cent pour un dosage et de 5 pour cent pour un essai de pureté.

##### LIMITE DE QUANTIFICATION

Vérifiez que la limite de quantification (déterminée par exemple par l'approche dite  $10\sigma$ ) est inférieure à la valeur à mesurer.

01/2008:20224

## 2.2.24. SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

Les spectrophotomètres infrarouges sont adaptés aux mesures de spectres dans la région de  $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{--}15,4\text{ }\mu\text{m}$ ) ou éventuellement jusqu'à  $200\text{ cm}^{-1}$  ( $50\text{ }\mu\text{m}$ ).

#### APPAREILLAGE

Les spectrophotomètres utilisés pour l'enregistrement de spectres comprennent une source de lumière appropriée, un monochromateur ou un interféromètre, et un détecteur.

Les spectrophotomètres à transformée de Fourier utilisent un rayonnement polychromatique. Ils effectuent le calcul du spectre dans le domaine de fréquence, à partir des données obtenues, par transformée de Fourier. Des spectrophotomètres munis d'un système optique susceptible de fournir un rayonnement monochromatique dans la région de mesure peuvent également être utilisés. Le spectre est généralement présenté en fonction de la transmittance, c'est-à-dire le rapport de l'intensité du rayonnement transmis à celle du rayonnement incident. Il peut également être présenté en fonction de l'absorbance.

L'absorbance ( $A$ ) est définie comme le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance ( $T$ ) :

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

$$T = \frac{I}{I_0},$$

$I_0$  = intensité du rayonnement incident,

$I$  = intensité du rayonnement transmis.

#### PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

##### MESURE PAR TRANSMISSION OU ABSORPTION

Préparez la substance en utilisant l'une des méthodes suivantes.

**Liquides.** Examinez un liquide sous forme d'une pellicule maintenue entre 2 plaques (fenêtres) transparentes aux rayons infrarouges ou dans une cuve d'une longueur de parcours appropriée, également transparente aux rayons infrarouges.

**Liquides ou solides préparés sous forme de solution.** Préparez une solution dans un solvant approprié ; choisissez une concentration et une longueur de parcours de cuve qui donnent un spectre satisfaisant. Généralement, de bons résultats sont obtenus avec des concentrations de  $10\text{--}100\text{ g/L}$  pour une longueur de parcours de  $0,5\text{--}0,1\text{ mm}$ . L'absorption due au solvant doit être compensée par l'introduction dans le faisceau de référence d'une cuve semblable, contenant le solvant utilisé. Dans le cas d'instruments à transformée de Fourier, cette compensation est réalisée par enregistrement successif des spectres du solvant et de l'échantillon. L'absorbance du solvant, corrigée d'un facteur de compensation, est soustraite de celle de l'échantillon à l'aide d'un logiciel de calcul.

**Solides.** Examinez un solide dispersé soit dans un liquide convenable (pâte), soit dans un solide (pastille d'halogénure). Lorsque la monographie l'indique, utilisez une pellicule de substance fondue entre 2 plaques transparentes aux rayons infrarouges.

#### A. Pâte

Triturez une petite quantité de substance à examiner avec un minimum de *paraffine liquide R* ou d'un autre liquide approprié ; 5-10 mg de substance à examiner suffisent généralement pour préparer une pâte adéquate avec une goutte de *paraffine liquide R*. Comprimez la pâte entre 2 plaques transparentes aux rayons infrarouges.

#### B. Pastille

Triturez 1-2 mg de substance à examiner avec 300-400 mg, sauf indication contraire, de *bromure de potassium R* ou de *chlorure de potassium R* finement pulvérisé et desséché. Ces quantités suffisent généralement pour préparer une pastille d'un diamètre de 10-15 mm et obtenir un spectre d'intensité satisfaisante. Si la substance est un chlorhydrate, il est recommandé d'utiliser du *chlorure de potassium R*. Broyez soigneusement le mélange, étendez-le uniformément dans une matrice spéciale et soumettez-le à une pression d'environ 800 MPa ( $8 \text{ tcm}^{-2}$ ). Dans le cas des substances instables dans les conditions atmosphériques normales, ou hygroscopiques, la pastille est comprimée sous vide. Plusieurs facteurs, par exemple un broyage insuffisant ou excessif, l'humidité ou d'autres impuretés dans le milieu de dispersion ou une pulvérisation insuffisante, peuvent provoquer la formation de pastilles imparfaites. Une pastille est rejetée lorsqu'un examen visuel révèle un manque d'uniformité dans la transparence ou lorsque la transmittance à environ  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ( $5 \mu\text{m}$ ), en l'absence d'une bande d'absorption spécifique, est inférieure à 60 pour cent sans compensation, sauf indication contraire.

**Gaz.** Utilisez une cellule transparente aux rayons infrarouges permettant l'examen de l'échantillon gazeux sur une longueur de parcours optique d'environ 100 mm. Après avoir éliminé l'air de la cellule, reliez celle-ci à l'aide d'un tube adducteur approprié au récipient contenant le gaz à examiner. Ajustez le contenu de la cellule à une pression appropriée, au moyen d'un robinet à boisseau ou d'une vanne à aiguille.

Si nécessaire, ajustez le contenu de la cellule à la pression atmosphérique en faisant appel à un gaz transparent aux rayons infrarouges (par exemple l'*azote R* et l'*argon R*). En vue de pallier les interférences d'absorption dues à l'eau, au dioxyde de carbone ou à d'autres gaz atmosphériques, effectuez si possible la mesure par référence à une cellule identique soit vide de tout gaz, soit remplie d'un gaz transparent aux rayons infrarouges.

#### MESURE PAR RÉFLEXION DIFFUSE

**Solides.** Triturez un mélange de substance à examiner et de *bromure de potassium R* ou de *chlorure de potassium R* finement pulvérisé et desséché. Utilisez un mélange contenant environ 5 pour cent de la substance, sauf indication contraire. Broyez le mélange, placez-le dans une cupule et examinez le spectre de réflectance.

Pour obtenir le spectre d'absorbance de l'échantillon, traitez mathématiquement le spectre obtenu par la fonction de Kubelka-Munk.

#### MESURE PAR RÉFLEXION TOTALE ATTÉNUÉE

La réflexion totale atténuée (qui comprend la réflexion multiple) repose sur la réflexion interne de la lumière par un milieu transmetteur, généralement avec un certain nombre de réflexions. Il existe cependant des dispositifs dans lesquels ne se produit qu'une seule réflexion.

Préparez la substance comme suit. Placez la substance à examiner en contact étroit avec un élément de réflexion interne (ERI) de type diamant, germanium, sélénure de zinc, bromoiodure de thallium (KRS-5) ou tout autre matériau approprié possédant un indice de réfraction élevé. Veillez à

assurer un contact intime et uniforme entre la substance et toute la surface du cristal de l'ERI, soit en appliquant une pression, soit en dissolvant la substance dans un solvant approprié, puis en recouvrant l'ERI avec la solution obtenue et en évaporant à siccité. Examinez le spectre de réflexion totale atténuée.

#### IDENTIFICATION AU MOYEN DE SUBSTANCES DE RÉFÉRENCE

Préparez la substance à examiner et la substance de référence de la même façon et enregistrez les spectres entre  $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  ( $2,5\text{-}15,4 \mu\text{m}$ ) dans les mêmes conditions opératoires. Les minimums de transmission (maximums d'absorption) du spectre obtenu avec la substance à examiner correspondent en position et en dimensions relatives à ceux du spectre obtenu avec la substance de référence (*SCR*).

Lorsque l'examen à l'état solide révèle des écarts dans la position des minimums de transmission (maximums d'absorption), traitez la substance à examiner et la substance de référence dans les mêmes conditions de façon qu'elles cristallisent ou se présentent sous la même forme ou opèrent comme prescrit dans la monographie, puis enregistrez les spectres.

#### IDENTIFICATION AU MOYEN DE SPECTRES DE RÉFÉRENCE

**Contrôle du pouvoir de résolution.** Dans le cas des instruments comportant un monochromateur, enregistrez le spectre d'un film de polystyrène d'une épaisseur d'environ  $35 \mu\text{m}$ . La différence  $x$  (voir figure 2.2.24.-1) entre le pourcentage de transmittance au maximum de transmission  $A$  à  $2870 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,48 \mu\text{m}$ ) et celui au minimum de transmission  $B$  à  $2849,5 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,51 \mu\text{m}$ ) doit être supérieure à 18. La différence  $y$  entre le pourcentage de transmittance au maximum de transmission  $C$  à  $1589 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,29 \mu\text{m}$ ) et celui au minimum de transmission  $D$  à  $1583 \text{ cm}^{-1}$  ( $6,32 \mu\text{m}$ ) doit être supérieure à 10.

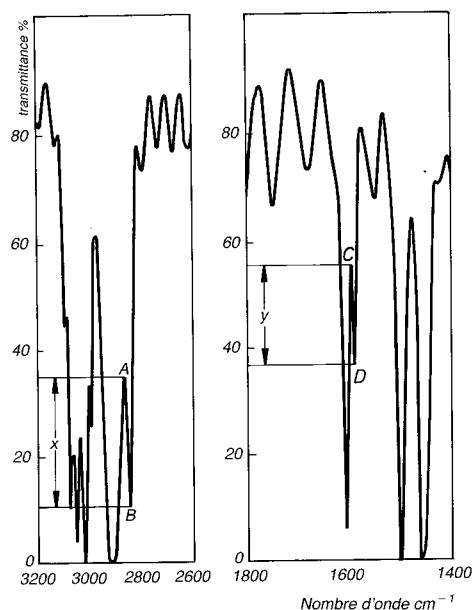


Figure 2.2.24.-1. – Exemple d'un spectre de polystyrène utilisé pour contrôler le pouvoir de résolution

Dans le cas des instruments à transformée de Fourier, utilisez une résolution convenable avec l'apodisation appropriée indiquée par le fabricant. Vérifiez la résolution par un moyen adéquat, par exemple l'enregistrement du spectre d'un film de polystyrène d'une épaisseur d'environ  $35 \mu\text{m}$ . La différence d'absorbance entre le minimum d'absorption à  $2870 \text{ cm}^{-1}$  et le maximum d'absorption à  $2849,5 \text{ cm}^{-1}$  est supérieure à 0,33. La différence d'absorbance entre le minimum d'absorption à  $1589 \text{ cm}^{-1}$  et le maximum d'absorption à  $1583 \text{ cm}^{-1}$  est supérieure à 0,08.

**Vérification de l'échelle des nombres d'onde.** La vérification de l'échelle des nombres d'onde peut être effectuée à l'aide d'un film de polystyrène qui présente des minimums de transmission (maximums d'absorption) aux nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) indiqués dans le tableau 2.2.24-1.

Tableau 2.2.24-1. – *Minimums de transmission et tolérances admises pour un film de polystyrène*

| Minimums de transmission ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Tolérances admises ( $\text{cm}^{-1}$ ) |                                      |
|---|---|--------------------------------------|
|   | Instruments à monochromateur            | Instruments à transformée de Fourier |
| 3060,0  | $\pm 1,5$                               | $\pm 1,0$                            |
| 2849,5  | $\pm 2,0$                               | $\pm 1,0$                            |
| 1942,9  | $\pm 1,5$                               | $\pm 1,0$                            |
| 1601,2  | $\pm 1,0$                               | $\pm 1,0$                            |
| 1583,0  | $\pm 1,0$                               | $\pm 1,0$                            |
| 1154,5  | $\pm 1,0$                               | $\pm 1,0$                            |
| 1028,3  | $\pm 1,0$                               | $\pm 1,0$                            |

**Mode opératoire.** Préparez la substance à examiner conformément aux directives accompagnant le spectre ou la substance de référence. Enregistrez le spectre de la substance à examiner dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour obtenir le spectre de référence, qui sont habituellement les conditions dans lesquelles le contrôle du pouvoir de résolution a été effectué. Les positions et les dimensions relatives des bandes du spectre de la substance à examiner et du spectre de référence doivent être concordantes.

**Compensation pour la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone.** Dans le cas des instruments à transformée de Fourier, une compensation d'interférence spectrale due à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone atmosphérique est effectuée à l'aide d'algorithmes appropriés, suivant les instructions du fabricant. L'acquisition des spectres peut également être réalisée avec des instruments convenablement purgés ou en veillant à enregistrer dans des conditions exactement identiques les spectres monofaisceau de l'échantillon et du fond.

#### IMPURETÉS DANS LES GAZ

La recherche des impuretés par cette méthode nécessite l'utilisation d'une cellule transparente au rayonnement infrarouge permettant l'examen du gaz sur une longueur de parcours optique appropriée (par exemple 1-20 m). Remplissez la cellule suivant le procédé indiqué sous Gaz. Procédez à la détection et à la détermination quantitative des impuretés en suivant les instructions données dans la monographie spécifique.

01/2008:20225

## 2.2.25. SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE

**Détermination de l'absorbance.** L'absorbance ( $A$ ) d'une solution est le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance ( $T$ ) pour un rayonnement monochromatique. Elle s'exprime par l'équation :

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

$$T = I/I_0$$

$$I_0 = \text{intensité du rayonnement monochromatique incident,}$$

$$I = \text{intensité du rayonnement monochromatique transmis.}$$

En l'absence d'autres facteurs physicochimiques, l'absorbance ( $A$ ) est proportionnelle à l'épaisseur ( $b$ ) de la couche traversée et à la concentration ( $c$ ) de la substance dissoute, en accord avec l'équation :

$$A = \varepsilon cb$$

$\varepsilon$  = absorbance molaire, si  $b$  est exprimé en centimètres et  $c$  en moles par litre.

L'expression  $A_1^{\text{pour cent}}$  représentant l'absorbance spécifique d'une substance dissoute, se rapporte à l'absorbance d'une solution à 10 g/L sous une épaisseur de 1 cm à une longueur d'onde déterminée d'où :

$$A_1^{\text{pour cent}} = \frac{10\varepsilon}{M_r}$$

Sauf indication contraire, mesurez l'absorbance à la longueur d'onde prescrite sous une épaisseur de 1 cm. Sauf indication contraire, effectuez les mesures par rapport au même solvant ou au même mélange de solvants. L'absorbance du solvant, mesurée par rapport à l'air et à la longueur d'onde prescrite, ne doit en aucun cas dépasser 0,4 et doit être de préférence inférieure à 0,2. Tracez le spectre d'absorption en portant en ordonnée les valeurs d'absorbance ou toute fonction de celle-ci et en abscisse la longueur d'onde ou toute fonction de celle-ci.

Lorsque la monographie donne une seule valeur pour la position d'un maximum d'absorption, il est admis que la valeur obtenue peut s'en écarter de 2 nm.

**Appareil.** Les spectrophotomètres utilisés pour l'étude des régions ultraviolette et visible du spectre sont constitués par un système optique, susceptible de fournir un rayonnement monochromatique dans la région 200-800 nm, et par un dispositif approprié à la mesure de l'absorbance.

**Contrôle des longueurs d'onde.** Vérifiez l'échelle des longueurs d'onde en utilisant les maximums d'absorption de la *solution de perchlorate d'holmium R*, la raie de la lampe à hydrogène ou au deutérium ou les raies de l'arc à vapeur de mercure indiqués dans le tableau 2.2.25-1. La tolérance admise est de  $\pm 1$  nm pour la région de l'ultraviolet et de  $\pm 3$  nm pour la région du visible. Des matériaux de référence certifiés appropriés peuvent également être utilisés.

Tableau 2.2.25-1. – *Maximums d'absorption pour le contrôle de l'échelle des longueurs d'onde*

|                |                       |
|----------------|-----------------------|
| 241,15 nm (Ho) | 404,66 nm (Hg)        |
| 253,7 nm (Hg)  | 435,83 nm (Hg)        |
| 287,15 nm (Ho) | 486,0 nm (D $\beta$ ) |
| 302,25 nm (Hg) | 486,1 nm (H $\beta$ ) |
| 313,16 nm (Hg) | 536,3 nm (Ho)         |
| 334,15 nm (Hg) | 546,07 nm (Hg)        |
| 361,5 nm (Ho)  | 576,96 nm (Hg)        |
| 365,48 nm (Hg) | 579,07 nm (Hg)        |

**Contrôle de l'absorbance.** Contrôlez l'absorbance au moyen de filtres appropriés ou de solution de *dichromate de potassium R* aux longueurs d'onde indiquées dans le tableau 2.2.25-2. Pour chaque longueur d'onde, la valeur précise et les valeurs limites de l'absorbance spécifique y figurent. Le tableau est basé sur une tolérance admise pour l'absorbance de  $\pm 0,01$ .

Pour le contrôle de l'absorbance, utilisez des solutions de *dichromate de potassium R* préalablement desséché à 130 °C jusqu'à masse constante. Pour le contrôle de l'absorbance à 235 nm, 257 nm, 313 nm et 350 nm, dissolvez une prise d'essai de 57,0-63,0 mg de *dichromate de potassium R* dans de l'*acide sulfurique 0,005 M* et complétez à 1000,0 mL avec le même acide. Pour le contrôle de l'absorbance à 430 nm, dissolvez une prise d'essai de 57,0-63,0 mg de substance desséchée dans de l'*acide sulfurique 0,005 M* et complétez à 100,0 mL avec le