

Ministère de l'enseignement supérieur  
Et de la recherche scientifique  
Université Salah Bounider  
Constantine III  
Faculté de médecine  
Département de pharmacie



وزارة التعليم العالي  
والبحث العلمي  
جامعة صالح بونيدر  
قسنطينة 3  
كلية الطب  
قسم الصيدلة

Mémoire de fin d'études  
En vue de l'obtention du diplôme  
De Docteur en Pharmacie

Thème

## DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE

**\*Application au dosage simultané du Cobalt et du Nickel\***

Fait et présenté par :

- Louaar Amir Khaled
- Oumeziane Imed Eddine
- Euchy Mehdi

Encadré par :

- Dr. Lalaouna Abd El Djalil

## **Table des matières**

<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTE DES DEFINITIONS .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>XIV</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>2</b>
<b>I. SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET LE VISIBLE.....</b>	<b>3</b>
1. Introduction.....	3
2. Domaine spectral.....	3
3. Phénomène d'absorption dans le domaine UV-Visible .....	4
4. Notion de spectre.....	5
5. Différents types de transitions électroniques.....	6
6. Bandes d'absorption .....	8
7. Principaux chromophores .....	8
8. Instrumentation .....	9
9. Conduite d'une analyse .....	11
9.1. Choix de la cuve de mesure .....	11
9.2. Choix du solvant .....	12
9.3. Présentation des résultats .....	12
10. Applications en analyse qualitative et quantitative .....	12
10.1. Qualitative .....	12
10.1.1. Analyse qualitative des gaz .....	12
10.2. Quantitative.....	13
10.2.1. Loi de Beer-Lambert .....	13
10.2.2. Additivité des absorbances.....	14

10.2.2.1. Principe de l'additivité .....	14
10.2.2.2. Méthode de Vierordt.....	14
10.3. Autres applications .....	15
11. Conclusion .....	15
<b>II. METHODES CHIMIOMETRIQUES.....</b>	<b>16</b>
1. Introduction.....	16
2. Termes et notions de bases en chimométrie .....	17
3. Classification des méthodes chimométriques.....	18
3.1. Méthodes pour l'analyse quantitative .....	18
3.2. Méthodes pour l'analyse qualitative.....	19
4. Développement d'une méthode chimométrique.....	20
4.1. Prétraitement des données.....	20
4.1.1. Dérivation .....	20
4.1.1.1. La dérivée « différence simple ».....	20
4.1.1.2. La dérivée « gap ».....	20
4.1.1.3. La dérivée selon « SAVITZKY-GOLAY».....	21
4.2. Sélection des données .....	22
4.2.1. Méthode basée sur la maximisation de la covariance (CovSel).....	22
4.2.2. Méthode basée sur la maximisation du coefficient de corrélation .....	22
4.3. Méthode de régression multi variable .....	22
4.3.1. Plan d'expérience.....	22
4.3.1.1. Calibration.....	22
4.3.1.2. Validation .....	22
4.3.1.3. Prédiction.....	23
4.3.2. MLR .....	24
4.3.3. PCR .....	24
4.3.4. PLS .....	24
5. Intérêt de la chimométrie.....	25
<b>CHAPITRE II : APPLICATION.....</b>	<b>26</b>
1. Présentation de la société d'accueil .....	27

<b>2.</b>	<b>Présentation des produits analysés.....</b>	<b>28</b>
<b>3.</b>	<b>Matériels et réactifs.....</b>	<b>28</b>
3.1.	Matériels.....	28
3.2.	Réactifs.....	28
<b>4.</b>	<b>Méthodes.....</b>	<b>28</b>
4.1.	<b>Enregistrement des spectres et détection des longueurs d'onde d'absorption maximale.....</b>	<b>29</b>
4.1.1.	Méthode.....	29
4.1.2.	Résultats.....	29
4.2.	<b>Analyse de l'interférence spectrale.....</b>	<b>30</b>
4.2.1.	Méthode.....	30
4.2.2.	Résultats.....	30
4.2.3.	Discussion.....	31
4.2.4.	Conclusion.....	31
4.3.	<b>Vérification de la linéarité de la fonction de réponse.....</b>	<b>32</b>
4.3.1.	<b>Méthode : préparation de la série d'étalonnage (SE).....</b>	<b>32</b>
A.	Préparation de la série d'étalonnage du Cobalt.....	32
B.	Préparation de la série d'étalonnage du Cobalt.....	32
4.3.2.	Résultats.....	32
4.3.3.	Discussion.....	36
4.3.4.	Conclusion.....	36
4.4.	<b>Méthode de Vierordt.....</b>	<b>37</b>
4.4.1.	<b>Méthodes et résultats.....</b>	<b>37</b>
A.	Préparation de la série de calibration.....	37
B.	Calcul des absorbances molaires.....	37
C.	Calcul des concentrations.....	38
4.4.2.	Discussion.....	38
4.4.3.	Conclusion.....	38
4.5.	<b>Développement des méthodes chimiométriques.....</b>	<b>39</b>
4.5.1.	Sélection des données d'entrée.....	39
4.5.2.	<b>Préparation de la série de validation (SV) et de la série test (ST).....</b>	<b>40</b>
A.	Préparation des standards de validation du Cobalt.....	40
B.	Préparation des standards de validation du Nickel.....	40

C.	Préparation de la série de validation.....	40
D.	Préparation de la série test.....	41
4.5.3.	Méthode de régression linéaire multiple (MLR).....	43
4.5.3.1.	Méthodes et résultats.....	43
A.	Premier modèle MLR.....	43
A.1.	Choix des variables : Méthode basée sur la maximisation de la covariance (CovSel).....	43
A.2.	Résultats du premier modèle MLR.....	43
B.	Deuxième modèle MLR.....	44
B.1.	Choix des variables : Méthode basée sur la maximisation coefficient de corrélation.....	44
B.2.	Résultats du deuxième modèle MLR.....	44
4.5.3.2.	Discussion.....	45
4.5.3.3.	Conclusion.....	46
4.5.4.	Méthode de régression par les moindres carrés partiels (PLS).....	46
4.5.4.1.	Méthodes et résultats.....	46
A.	Premier modèle PLS.....	46
A.1.	Validation croisée et détermination du nombre de variables latentes.....	46
A.2.	Validation externe sur le jeu test.....	47
B.	Deuxième modèle PLS.....	48
B.1.	Validation croisée et détermination du nombre de variables latentes .....	50
B.2.	Validation externe sur le jeu test.....	52
4.5.4.2.	Discussion.....	53
4.5.4.3.	Conclusion.....	53

### CHAPITRE III : BILAN DE L'ETUDE

1. Discussion générale

2. Conclusion générale

ANNEXES

BIBLIOGRAPHIE

## Résumé

L'objectif de notre travail a été le développement d'une méthode de dosage par spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible d'un mélange contenant le  $\text{Co}^{2+}$  et le  $\text{Ni}^{2+}$ .

Dans la première partie de ce travail, la méthode de Vierordt a été utilisée, mais elle n'a pas permis de déterminer la quantité des deux éléments avec une précision satisfaisante puisque la RMSE obtenue était de 1.368 pour le Cobalt et de 6,4 pour le Nickel.

Par la suite, deux méthodes chimiométriques multivariées, la régression linéaire multiple (MLR) et la régression par les moindres carrés partiels (PLS), ont été appliquées dans le but d'améliorer les performances analytiques de la spectrophotométrie d'absorption dans l'UV visible.

Les résultats ont montré l'avantage de la MLR par rapport à la méthode classique de Vierordt et une amélioration significative des résultats par la sélection des données à l'aide d'une approche combinant le tracé du corrélogramme et l'algorithme CovSel.

Enfin, l'élaboration d'un modèle par PLS sur les spectres enregistrés, dérivés selon la méthode de Savitzky-Golay a apporté une amélioration nette de la qualité prédictive et a donné les résultats les plus précis.

En conclusion, la spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible combinée aux méthodes chimiométriques offre la possibilité de mesurer simultanément et de façon très précise plusieurs analytes dans le même échantillon, ce qui rend cette approche très intéressante pour l'industrie et la recherche.

**Mots clés :** Spectrophotométrie ; UV visible ; Cobalt ; Nickel ; Vierordt ; MLR ; PLS ; CovSel ; Savitzky-Golay.