

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université A.MIRA Bejaïa
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'études

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en génie des
procédés
Option : génie chimique*

Thème

***Détermination simultanée de
cuivre et nickel par la
spectrophotométrie UV-visible***

Présenté par :

M^{lle} AMRI Rebiha

M^{lle} AMARA Naima

Membres du jury :

Présidente : Z. BOUARICHE

Examinatrice: T. BELAID

Promoteur: A. Kachbi

Année universitaire

2012 /2013



Remerciements

Remerciements

Au terme de ce modeste travail, nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères, tout d'abord au « BON DIEU » pour la patience et la santé qui nous a été utile tout au long de notre parcours.

Ce travail a été accompli au laboratoire de recherche de chimie analytique du département de génie des procédés de la faculté de Technologie, de l'université A. Mira de Bejaia.

Nous tenons à exprimer notre gratitude envers notre encadreur M^r. A. KACHBI qui nous a fait bénéficier de son savoir scientifique, de sa compétence et leur disponibilité à tout moment.

Nos remerciements s'adressent également à M^{ME}.SANHADJI, enseignante à l'université de Bejaia, de nous avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir mis à notre disposition le matériel de laboratoire nécessaire à l'élaboration de notre projet.

Nous remercions également le président et les membres du jury d'avoir accepté d'enrichir par leur jugement notre travail.

Nos remerciements iront aussi à tout les enseignants du laboratoire de recherche de chimie analytique ainsi qu'à l'ensemble du personnel technique et administratif du département de génie des procédés, et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.





DÉDICACE :

Du fond du cœur je dédie ce modeste travail à :

La mémoire de mon père que Dieu l'accueille dans son vaste paradis et lui accorde sa sainte miséricorde;

Ma très chère mère qui n'a jamais cessé de me soutenir

Durant tout mon parcours, que Dieu la garde pour nous;

Mes chères sœurs et leurs maris ainsi que leurs enfants ;

Mes chers frères ;

Mon fiancé mohand et sa famille Makhloufi ;

Ma binôme, copine Naima et sa famille ainsi que mes copines de chambre ;

Mes amis de l'université, lycée et CEM ;

Toute la promotion 2013 ;

Tout ceux qui mon aidé pour réaliser ce travail ;

Toutes personnes qui me connaissent de près ou de loin.

"Dieu Merci"

M^{ELLE} : AMRI REBIHA



Dédicace

Je dédie ce modeste travail,

***A mes très chers parents, qui m'ont donné autant d'amour et
d'affection et qui se sont toujours éveillés***

à ce que leur plus petite fille ait de bonnes qualités,

Je vous remercie pour m'avoir donné la chance

de découvrir le monde du savoir

A mes très chers frères ;

A mes très chères sœurs ;

A ma binôme Rebiha et sa famille ;

A tous mes cousins ;

A mes copines de chambre ;

A tous mes amis(es) ;

A tous ceux qui sont dans mes pensées et que

Je n'ai pas cités ;

Naima

Merci.



ABREVIATIONS ET SYMBOLES

A : Absorbance ou densité optique.

A_{\max} : Absorbance maximale.

ACP : analyse en composantes principales.

CMC : Concentration Micellaire Critique.

CPC : Chlorure de Cétylpyridinium.

I_0 , I : intensité du faisceau.

I : l'indice des échantillons.

K_d : Constante de dissociation.

K_f : Constante de formation.

L : Ligand.

M : Métal.

M 1...14: mélanges du lot d'étalonnage ou de test en cuivre et nickel.

n : nombre de molécules.

PAR: 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol.

PLS : Régression des moindres carrés partiels.

RLM : régression linéaire multiple.

SDS : Dodécyl Sulfate de Sodium.

ST : Solution tampon.

T : Transmittance.

TW80 : Tween 80.

UV-VIS : spectrométrie UV-Visible.

X : matrice des variables indépendantes.

Liste des abréviations

Z : numéro atomique.

λ : Longueur d'onde (nm).

λ_{\max} : Longueur d'onde (nm), correspondant à l'absorbance maximale.

ε : Coefficient d'absorptivité molaire.

[] : Concentration molaire.

LISTE DES FIGURES

Figure (I.1) : bande électromagnétique.

Figure (I.2) : Principe de la spectrophotométrie d'absorption.

Figure (I.3) : relation entre concentration, transmittance et absorbance.

Figure (I.4) : Domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.

Figure (I.5) : Système optique du spectrophotomètre.

Figure (I.6) : Différentes compartiments de la spectrophotométrie UV-Visible.

Figure (I.7) : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

Figure (II.1) : La formule chimique du PAR.

Figure (II.2): différente forme du PAR.

Figure(II.3) : représentation graphique de 14 échantillons d'étalonnage

Figure (III.1) : Spectres d'absorption des complexes Cu(II)-PAR à différents pH du milieu tampon. $[Cu^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} M$; $[PAR]=6 \cdot 10^{-5} M$.

Figure (III.2): Spectres d'absorption des complexes Ni(II)-PAR à différents pH du milieu tampon. $[Ni^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} M$; $[PAR]= 6 \cdot 10^{-5} M$.

Figure(III.3) : Spectres d'absorption des complexes Cu(II)-PAR dans différents milieux micellaires

Figure(III.4) : Spectres d'absorption des complexes binaires de Ni (II)-PAR dans Différents milieux micellaires.

Figure (III.5): Absorbance maximales des complexes Cu(II) et Ni(II) en

Fonction de la concentration du ligand. $[Cu^{+2}] = [Ni^{+2}] = 2 \cdot 10^{-5} M$, pH = 9.

Figure (III.6) : spectres d'absorption des complexes Cu(II)-PAR à différents concentration de cuivre

Figure (III.7) : Courbe d'étalonnage pour les complexes Cu(II)-PAR

Figure (III.8) : Spectre d'absorption des complexes Ni(II)-PAR

Figure (III.9) : Courbe d'étalonnage pour les complexes Ni(II)-PAR

Figure (IV.1) : Spectre d'absorption des complexes Cu(II) /Ni(II)-PAR dans la série d'étalonnages M1 à M14 du tableau IV-1.

Figure (IV.2): Spectres d'absorption des échantillons test de M15 à M21

Figure (IV.3): concentration prédite de Cu en fonction de sa concentration de référence

Figure (IV.4): concentration prédite de Ni en fonction de sa concentration de référence

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1: Effets de l'ordre d'ajout des réactifs sur les absorbances maximales des complexes Cu (II)-PAR et Ni (II) –PAR, avec $[M] = 2.10^{-5}M$; $[PAR]= 6.10^{-5}M$; $pH = 9$.

Tableaux III .2: Le temps de stabilité des complexes binaire Cu(II) et Ni(II).

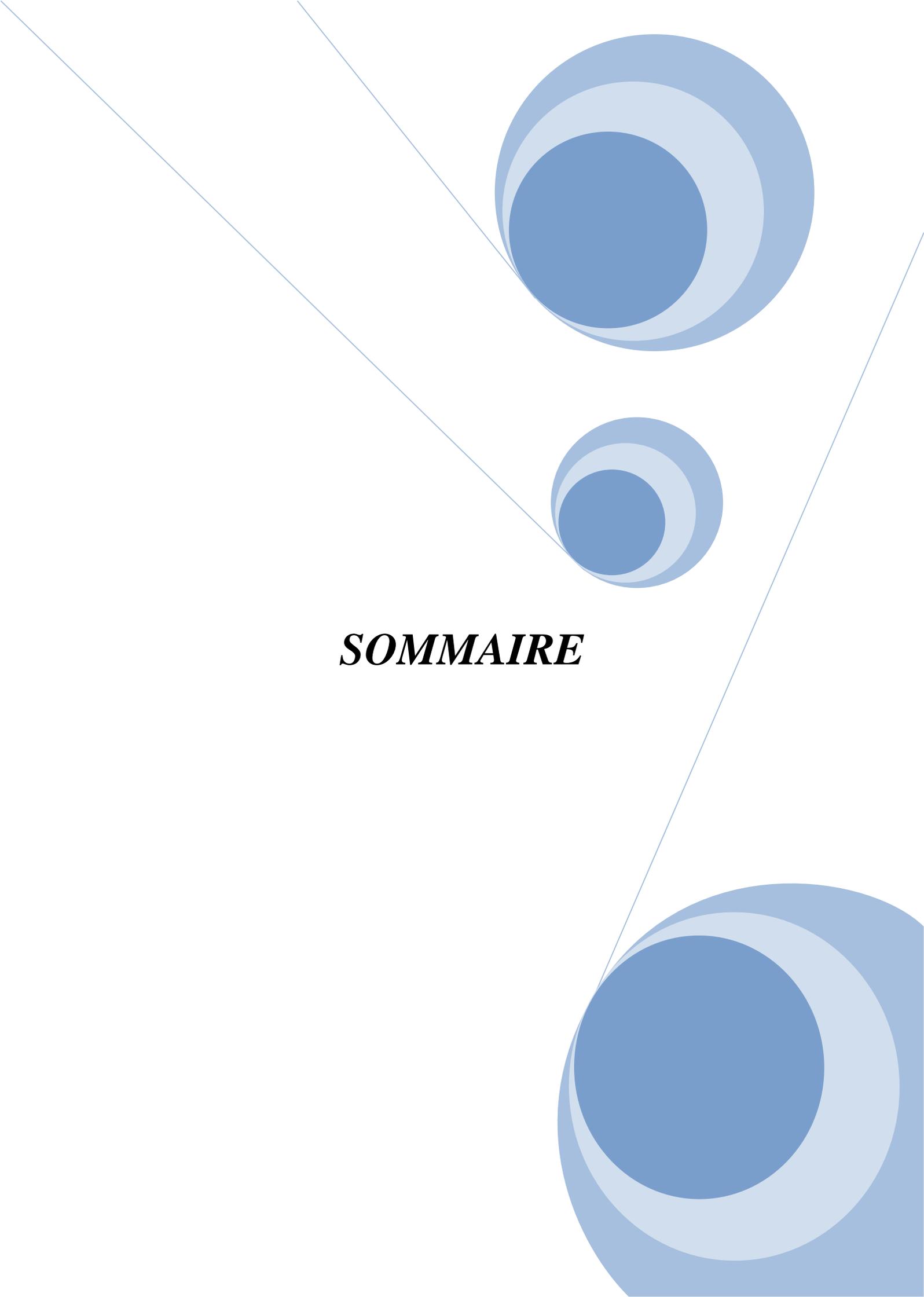
Tableau IV.1 : concentration des mélanges du lot d'étalonnage en cuivre et nickel.

Tableau IV.2 : Concentrations des échantillons test en cuivre et nickel.

Tableau IV.3 : Résultats de prédiction des concentrations de Cu et Ni obtenus en

Utilisant le modèle d'étalonnage PLS sur une série de sept échantillons test.

Tableau (IV.4): Résultats des écarts type.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. These circles are arranged vertically, with the largest at the top, a medium one in the middle, and the largest at the bottom. Two thin blue lines intersect at the top left, forming a large 'V' shape that frames the circles. The word 'SOMMAIRE' is centered in the middle of the page.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I-1- Généralités sur les complexes	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Structure	4
I.1.3. Formule et nomenclature	5
I.1.4. Caractéristiques des complexes	5
I.1.5. Classification	6
a. Complexe simple	6
b. Complexes mixtes	6
c. Cas particulier : les aquacomplexes.....	6
e. Les chélates	6
I.1.6. Détermination des constantes de stabilité des complexes.....	7
I.1.7. Réaction de formation des complexes	7
I.1.8. Les complexes parfaits et imparfaits	7
I.1.9. Élément déterminant la formation des complexes	8
I.1.9.1. Nature de l'atome central	8
I.1.9.2. Aptitude des ligands à former des complexes	9
I.1.10. Rôle des complexes en analyse qualitative	10
I.1.11. Application des complexes	10
I-2. Les surfactants	10
1-2-1. Propriétés caractéristiques	11
I-2-2. Classification des surfactants	11
I.3. Spectrophotométrie UV-visible	12
I.3.1. Définition	12

I.3.2.Principe	13
I .3. 4. Loi quantitative de l'absorption (Beer-lambert)	13
I .3. 5. Condition de validité de la loi de Beer-Lambert	15
I .3. 6. Instrumentation dans l'UV-visible	16
I .3. 7. Les principaux types de spectrophotomètres	18
I .3. 8. Domaines d'applications	19
I .3. 9. Les avantages de l'UV-Visible.....	20
I .4 . La chimométrie en spectroscopie	20
I .4.1.La méthode des moindres carrés partiels PLS	21
I .4.2.Exemples de travaux sur l'analyse de mélanges complexes par des méthodes mathématique	21

Chapitre II : Mise en œuvre expérimentale et techniques d'analyse

II.1. Appareillages et logiciels utilisés.....	23
II. 2. Réactifs utilisés	23
II.3. Préparation des solutions.....	25
II.4. Procédures générales.....	26
II.4.1. Détermination individuelle des conditions opératoires de formation des complexes de cuivre(II)-PAR et nickel(II)-PAR	26
II.4.1.1. Effet du pH du milieu sur la formation des complexes	26
II.4.1.2. Effet de la nature du surfactant sur les spectres des complexes	26
II.4.1.3. Effet de l'ordre des ajouts des différents réactifs sur la réaction de complexation	27
II.4.1.4. Effet de la concentration du ligand sur la complexation de Cu^{+2} et de Ni^{+2}	27
II.4.1.5 : Temps de stabilité des complexes Cu(II) et Ni (II)-PAR	27
II.4.2.Détermination individuelle du cuivre et nickel	27
II.4. 3.Détermination simultanée du cuivre et nickel	28

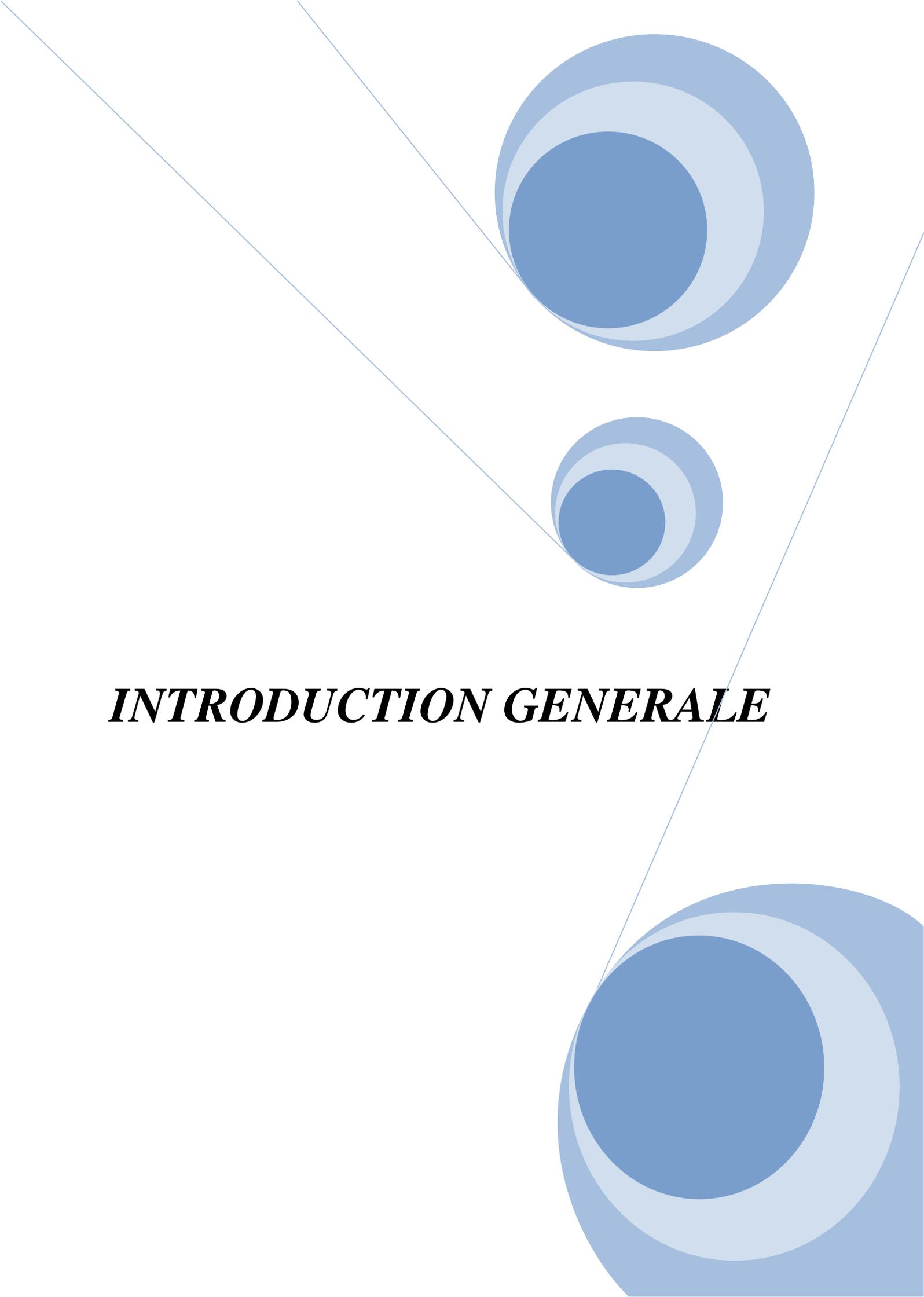
II.4.3.1. Etape d'étalonnage.....	28
II.4.3.2. Etape test.....	29

Chapitre III : Etude des complexes Cu(II), Ni(II) avec le 4-(2-pyridylazo)-résorcinol

III.1. Etude des complexes Cu(II)-PAR, Ni(II)-PAR.....	30
III.1.1. Effet du pH sur la formation des complexes de cuivre et nickel.....	30
III.1.2. Effet de la nature des surfactants sur les caractéristiques spectrales des complexes de cuivre et nickel.....	32
III.1.3. Effet de l'ordre des ajouts des différents réactifs sur la réaction de complexation de Cu et Ni.....	34
III.1.4. Effet de la concentration du PAR sur la formation des complexes de Cu(II) et Ni (II)..	35
III.1.5. Influence du temps sur la stabilité de Cu (II) et Ni (II)-PAR.....	36
III.2. La détermination individuelle des complexes Cu(II)-PAR et Ni(II)-PAR	37
III.2.1. détermination individuelle du cuivre.....	38
III.2.2. détermination individuelle du nickel	40
III.2.3. Conclusion.....	42

CHPITRE IV : Déterminations simultanées de cuivre et nickel en utilisant la régression des moindres carrés partiels

IV.1. Etape d'étalonnage.....	43
IV.2. Etape test.....	46
IV.3. Conclusion.....	50
Conclusion générale.....	51
Références bibliographiques	

The background features a decorative graphic consisting of three overlapping circles in shades of blue, arranged vertically. Two thin, light blue lines intersect at the top left and extend diagonally across the page, framing the central text.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations UV-Visible avec la matière, le spectre de l'UV-Visible a été abondamment étudié d'un point de vue fondamental. Mais si ce domaine est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison chimique, il est pauvre en information structurale, son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer- Lambert [1]. C'est une simple relation linéaire entre l'absorbance et la concentration et la facilité relative de mesure de la lumière UV-visible à la base d'un grand nombre de méthode d'analyse quantitative. [2]

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$).
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques (présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme).

Pour répondre aux exigences environnementales, il est nécessaire de déterminer leurs concentrations. La présence de ces métaux dans plusieurs échantillons exige une détermination simultanée et individuelle. [2]

Le cuivre est naturellement présent dans la plupart des sols, ainsi que dans les fruits et les légumes. Il est un élément essentiel et bénéfique pour les métabolismes humain et animal car ils ont besoin d'une certaine quantité de cuivre dans leur régime alimentaire. Lorsqu'il est présent dans l'eau potable en concentrations moyennes, il fournit environ 11% de la dose quotidienne de cuivre nécessaire. Il est généralement considéré comme étant non toxique, sauf en doses élevées, à plus de 15 mg/jour. Il est présent dans les réseaux publics de distribution d'eau, et favorise la corrosion de l'aluminium et du zinc. Il donne également un goût amer indésirable à l'eau. [3]

Le nickel est un élément naturel qui existe dans la nature principalement sous la forme de sulfure, oxyde et minéral de silicate. Bien qu'il n'ait été découvert en tant que métal qu'en 1751, c'est un métal blanc argenté avec des propriétés métalliques typiques. D'autre part, le nickel se trouve être un élément essentiel pour certains micro-organismes, animaux et plantes. Il est un produit durable. Les principaux problèmes environnementaux associés à la

production du nickel sont également liés aux effluents gazeux provenant des différents fours en fonctionnement. Ces gaz sont Épurés dans des filtres à manches qui peuvent ainsi réduire les émissions de poussières et de composés métalliques tels que le plomb.

Les complexes résultent de l'association d'un cation métallique, qui occupe une position centrale, et d'un certain nombre d'espèces moléculaires ou ioniques, liées à lui, qu'on appelle ligands. La plupart des ions métalliques peuvent former des complexes, mais c'est particulièrement le cas pour ceux des métaux de transition. Les ligands, qui ne sont pas nécessairement tous identiques dans un ion complexe, peuvent être des molécules comme H_2O ou NH_3 , des anions comme Cl^- , Br^- , NO_2^- ,.....etc ou des molécules organiques. La liaison entre l'ion métallique et les ligands résulte de la mise en commun d'un doublet libre apporté par le ligand. Donc la caractéristique commune à tous les ligands est de posséder au moins un doublet Libre. [4]

Le problème d'étalonnage dépend de la complexité des échantillons, peu d'analyse peuvent être faites directement en utilisant la hauteur d'un pic. Très souvent, on fait appel à des méthodes statistiques multi-variées dites chimiométriques. Les données ont des caractéristiques remarquables, la matrice X de données peut comporter plus de variables (données spectrales) que d'observations (spectres). Certaines colonnes (variables) de la matrice X peuvent être représentées comme étant une combinaison linéaire d'autre colonne de cette matrice. Plusieurs méthodes linéaires ont été proposées pour éviter les problèmes liés à la redondance entre les variables, telles que, la régression en composantes principales (RCP) et la régression des moindres carrés partiels(PLS). [5]

La PLS est la méthode la plus utilisée dans l'analyse quantitative multi-variée. Elle peut facilement traiter des matrices de très grandes données, par l'extraction de la partie appropriée de l'information et la production de modèles fiables mais très complexes. [6,7]

L'objectif de notre travail est l'étude simultanée des deux métaux le cuivre et le nickel par la spectrophotométrie UV- visible et la régression PLS.

Notre travail sera donc réparti en quatre chapitres :

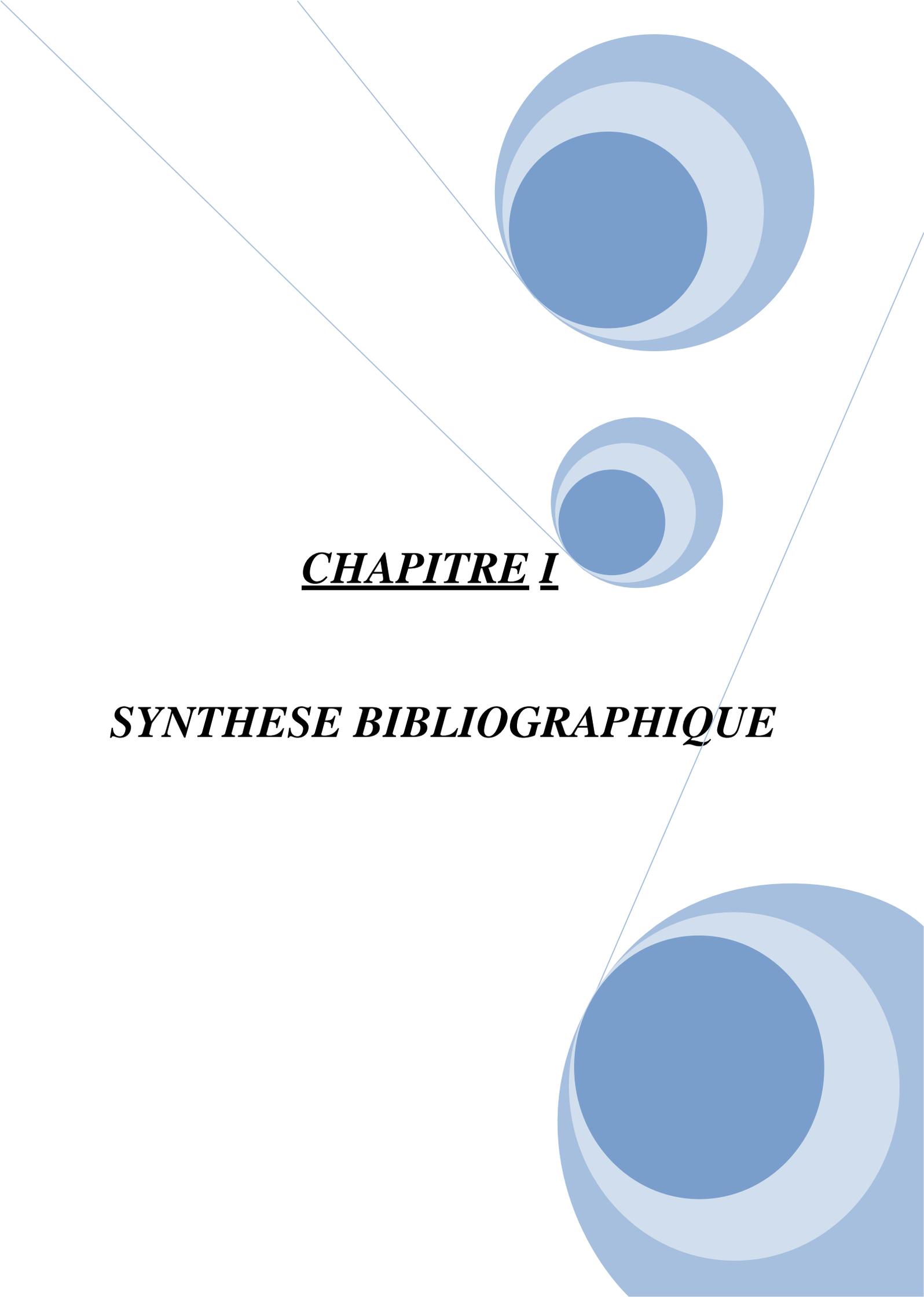
Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, qui comporte deux parties : La première partie présente un aperçu général sur les complexes et la seconde partie traite des généralités sur la spectrophotométrie UV-visible, son domaine d'application et l'appareillage utilisé.

Le second chapitre décrit l'appareillage et les produits utilisés, les protocoles expérimentaux adoptés pour la préparation des solutions, la conception des mélanges et les paramètres statistiques des modèles d'étalonnage de l'étude des complexes de cuivre et de nickel en présence de 4-(2-pyridylazol)resorcinol par la spectrophotométrie UV-visible.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des conditions optimales de la formation des complexes étudiés, à savoir le pH du milieu, l'effet des surfactant, sur les caractéristiques spectrales, effet de la concentration du ligand, l'ordre d'ajout des réactifs et le temps de stabilité des complexes formés. Nous terminons le chapitre par l'analyse individuelle de ces ions métalliques sous forme de complexes en vue de déterminer les intervalles de validité de la loi de Beer-Lambert.

Le quatrième chapitre rassemble les résultats de la détermination simultanée des métaux contenus dans les mélanges étudiés, en utilisant la régression des moindres carrés partiels (PLS).

Les résultats les plus importants et les conclusions qui peuvent être tirées de ce travail, sont regroupés dans la conclusion générale.

The page features a decorative graphic consisting of three overlapping blue circles of varying sizes, arranged vertically. Two thin blue lines intersect at the top center and extend downwards, forming a large 'V' shape that frames the central text. The circles are composed of concentric rings in different shades of blue, creating a layered effect.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les complexes

Les réactions de complexation sont très largement utilisées en chimie analytique. Afin de doser un élément recherché, on doit s'assurer que la réaction est quantitative (c'est-à-dire quasiment totale) et qu'elle n'est pas perturbée par une réaction secondaire. [8]

I.1.1. Définition

Un complexe est un édifice poly-atomique constitué d'un ion ou d'un atome central, entouré d'atomes, d'ions ou de molécules associés à l'atome central par des liaisons chimiques. Certains complexes sont constitués de plusieurs atomes centraux : On les appelle complexes polynucléaires. Ils forment des édifices appelés clusters lorsque leurs atomes métalliques (centraux) sont liés les uns aux autres. [9]

I.1.2. Structure

Les complexes peuvent être neutres ou chargés, comme les ions SO_4^{2-} (ion sulfate), complexe du trioxyde de soufre SO_3 , les entités liées à l'élément central, appelées coordinats ou ligands, peuvent être des ions constitués d'un seul atome comme les ions halogénures (Cl^- , Br^- , etc.), des molécules neutres comme l'eau (H_2O) ou l'ammoniac (NH_3), ou des molécules ioniques, organiques ou minérales. L'ion central est souvent un cation métallique, comme dans $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$. Les liaisons entre les ligands et l'ion central sont des liaisons de coordination, différentes des liaisons chimiques classiques (ioniques, covalentes, métalliques, etc.). En général, les ligands sont des donneurs d'électrons (bases selon la théorie de Lewis) ; ils possèdent au moins un doublet d'électrons dans leur couche de valence. Les ions ou atomes centraux sont des accepteurs d'électrons (acides au sens de Lewis); ils présentent au moins une orbitale moléculaire libre pouvant accepter un transfert d'électrons des coordinats vers le métal. Le complexe est un donneur de ligands; l'ion central est un accepteur de ligands. Il s'agit d'une liaison de coordination (ou donneur-accepteur de ligands). [10]

I.1.3. Formule et nomenclature [11]

Pour écrire la formule on note dans l'ordre :

1. le métal.
2. les ligands dans cet ordre :
 - Ligands anioniques
 - Ligands neutres
 - Ligands cationiques (rares)

Par ordre alphabétique dans chaque classe, si le ligand est poly-atomique, il est noté entre parenthèses

3. le tout est noté entre crochet avec la charge indiquée en exposant
4. le contre ion (facultatif) est noté avant si est un cation -Après si c'est un anion.

I .1.4. Caractéristiques des complexes

La dissociation d'un complexe est l'une des principales caractéristiques qui est à l'origine de nombreuses réactions en solution par déplacement d'équilibre dans lesquelles le cation central libère un ou plusieurs ligands dont il s'est entouré.

L'ion central et les ligands forment ainsi une sphère de coordinence interne, en dehors de la sphère interne, les autres ions ne faisant pas partie de cette sphère, se situent à une plus grande distance de l'ion central et constituent la sphère de coordinence externe. Ces ions sont chargés positivement si la sphère interne du complexe est chargée négativement et ils sont chargés négativement si l'ion complexe est positif.

Les charges des ions complexes sont égales à la somme algébrique des charges de l'ion central et des coordinats ; et la charge de l'ion central est prise égale à son degré d'oxydation. [12,13]

I.1.5. Classification

a. Complexe simple

Dans un complexe simple $[M L_n]$, tous les ligands L sont identiques et chaque ligand est lié à l'ion central M par une seule liaison de coordinance. Dans les cas les plus favorables, l'ion central complète sa couche électronique externe à 8 électrons mais ceci est loin d'être une condition indispensable. [14]

b. Complexes mixtes

La notion des complexes mixtes s'en déduit tout naturellement, car on imagine facilement que l'ion central peut être associé simultanément avec plusieurs ligands de natures différentes. [15]

C. Cas particulier : les aquacomplexes

Lorsqu'un composé d'un ion métallique est dissout dans l'eau, et bien que les molécules d'eau ne soient pas de très forts donneurs de doublets, la présence de ces molécules en très grand nombre autour de chaque ion entraîne la formation totale de tels complexes. Ainsi, un grand nombre d'ions n'existent en milieu aqueux que sous la forme de complexes, que l'on appelle alors des aquacomplexes. [16]

d. Les chélates

Les chélates sont des complexes particuliers dans lesquels un ligand multi denté, constitué par un ion ou une molécule organique, contracte toutes ses liaisons avec un même ion central. Ce dernier est alors enserré dans une structure cyclique comme il le serait par une pince. Les chélates sont quelquefois appelés complexes internes. [16]

I .1.6. Détermination des constantes de stabilité des complexes [10]**a. Constante de formation K_f et de dissociation K_d**

Constante de formation K_f du complexe = constante d'équilibre de la réaction de formation du complexe à partir du cation M et des ligands L :



$$K_f = [M L_n] / [M] [L]^n$$

Remarquons que si $K_f \gg 1$: les complexes sont généralement stables, ainsi que les constantes de formation qui sont appelées aussi **constantes de stabilité**.

L'inverse de K_f est K_d appelé constant globale de dissociation du complexe ML_n .

$$K_d = [M] [L]^n / [M L_n]$$

I .1.7. Réaction de formation des complexes

La réaction de formation de complexe correspond au remplacement d'une ou de plusieurs molécules de solvant par d'autres groupes d'atomes, et la complexation d'un ion métallique en solution aqueuse s'exprime par l'équation suivante :



M: c'est l'ion métallique

L: pouvant être une molécule ou un ion chargé. [17]

I .1.8. Les complexes parfaits et imparfaits

Un complexe est dit parfait si sa constante de dissociation est très faible ; il est alors très stable. Les constituants du complexe à l'état libre dans la solution sont alors indétectables par les méthodes analytiques classiques : ils sont « masqués » par le complexe. On considère généralement que la formation du complexe est quantitative si $pK_d > 5$. Les complexes dont le pK_d est inférieur à 2 sont peu stables : ils n'apparaissent qu'en présence de l'agent complexant en excès. [10]

I .1.9. Élément déterminant la formation des complexes [18, 19, 20, 10]

La formation des complexes est influencée par plusieurs facteurs. Les complexes formés à partir des ions métalliques et les différents ligands complexant se différencient par leurs compositions, structures et stabilité. Dans la plus part des cas les ions métalliques et ligands sont classés d'après la nature des complexes qu'ils forment, ce principe de classification et les propriétés des complexes peuvent être interprétés sur la base de la théorie moderne de la liaison chimique.

I .1.9.1. Nature de l'atome central

La tendance des molécules à former divers complexes avec les coordinats dépend tellement des détails de la structure atomique de chaque cation, qu'il est important de connaître quelles sont les propriétés des ions métalliques et des coordinats qui décident du degré de complexation (coordination).

SCHWARZENBACH a classé des cations en trois groupes suivant leur tendance à se complexer [13] :

a. Groupe A « Cation à configuration de gaz noble »

Les métaux alcalins et alcalino-terreux ainsi que l'aluminium et le béryllium appartiennent à ce groupe. Ce sont des phénomènes purement électriques qui prédominent ; les forces entre les petits ions de forte charge sont particulièrement importantes et conduisent à des complexes stables.

La tendance à la formation des complexes est beaucoup plus marquée avec les métaux alcalino-terreux mais celle-ci décroît habituellement avec l'augmentation de la dimension de l'ion. [14]

b. Groupe B : « cation à sous couches (d) complètes »

Les métaux typiques de ce groupe sont Cu (II), Ag (II) et Au (II). Ces cations sont très déformables et les liaisons dans leurs complexes sont essentiellement covalentes. La tendance à la formation des complexes est donc entièrement différente de celle des ions du groupe A.

Ce ne sont plus la charge et le rayon de l'ion métallique qui sont des facteurs prédominants, mais la différence d'électronégativité de l'ion métallique et de l'atome donneur. [14]

c. Groupe C « Métaux de transition à sous couches d incomplètes »

Les métaux de ce groupe présentent les deux tendances caractéristiques des groupes A et B. La prédominance de l'un ou de l'autre dépend essentiellement de trois facteurs : la charge, la dimension et le potentiel d'ionisation de l'ion. La série des métaux divalents : Mn, Fe, Ni, Cu et Zn a été la plus étudiée, ici le rayon ionique décroît et le potentiel d'ionisation croît jusqu'au cuivre, et l'on résulte que la stabilité augmente et atteint un maximum pour le cuivre. Cette règle a été proposée par Irving et Williams. La stabilité augmente habituellement à l'intérieur d'un groupe lorsque l'on passe de la première série de transition à la seconde à la troisième.

I .1.9.2. Aptitude des ligands à former des complexes [21]

Si nous appliquons aux réactions de complexation le point de vue de Lewis sur les acides et les bases, on pourra considérer ces réactions comme une sorte de neutralisation. Il attribue la formation des complexes à des réactions acide-base. On distingue trois types de ligands :

- **Distinction par le nombre de liaisons**

Selon le nombre de liaisons qu'un ligand forme avec le métal, nous distinguons les ligands unidentés et les polydentés.

- **Les ligands chélatants**

Un ligand chélatant a plusieurs atomes donneurs arrangés convenablement pour occuper plusieurs places de coordination d'un seul métal. Les complexes possédant des ligands chélatants sont plus stables que les complexes possédant des ligands unidentés.

- **Les ligands pontant**

Un ligand pontant fait un pont entre plusieurs cations. Les ligands ponts les plus courants sont OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NH_2^- .

- **Les ligands ambidentés**

Un ligand ambidenté a deux atomes différents qui peuvent fonctionner comme ligand, c'est à dire que le ligand a deux atomes qui peuvent se lier avec le centre métallique mais leur arrangement stérique ne leur permet pas de former un anneau chélate avec le métal.

I.1.10. Rôle des complexes en analyse qualitative [21]

Les complexes jouent un rôle fondamental en analyse pour la détection des ions, soit par formation de complexes colorés caractéristiques, soit par élimination d'ions gênants [14].

I.1.11. Application des complexes [10]

On trouve de nombreux complexes dans le monde vivant. Par exemple, l'hémoglobine qui permet le transport de l'oxygène dans l'organisme humain est un complexe constitué d'un atome de fer lié à 4 atomes d'azote donneurs faisant partie d'un cycle porphyrinique, la photosynthèse est assurée par un complexe chez les plantes chlorophylliennes.

D'autre part, l'industrie chimique utilise un grand nombre de catalyseurs homogènes, en particulier ceux dits de Ziegler-Natta, qui sont des complexes. On peut citer les complexes organométalliques mixtes de titane et d'aluminium qui catalysent la polymérisation d'oléfines et pour lesquels les chimistes Ziegler et Natta ont obtenu le prix Nobel de chimie en 1963. Les complexes sont également utilisés en analyse chimique pour séparer des ions de nature différente, par extraction liquide-liquide.

I-2. Les surfactants [22, 23]

Actuellement, l'un des domaines les plus perspectifs en analyse spectrophotométrique des traces extrêmement faibles de métaux, est basé sur les réactions colorées en présence des substances superficiellement actives (surfactants). Ces substances sont des molécules amphiphiles constituées de deux parties de polarité différentes. Une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe jointe à une tête polaire hydrophile.

1-2-1. Propriétés caractéristiques [24]

Les propriétés des surfactants sont à l'origine de leurs nombreuses applications industrielles, inhibiteurs de corrosion, agents de flottation des métaux précieux, émulsifiants et surtout détergents et enfin les surfactants sont aussi utilisés comme agent sensibilisateurs dans la détermination spectrophotométrique des ions métalliques.

Les molécules de surfactants sont constituées de deux groupes à tendance de solubilité opposée ; une chaîne hydrocarbonée soluble dans l'huile et un groupe ionique soluble dans l'eau. Ces surfactants forment des agrégats de molécules ou d'ions appelés micelles quand la concentration du surfactant dans la solution dépasse une valeur critique limite nommée ((concentration micellaire critique)) qui est une caractéristique fondamentale de chaque système solvant – soluté.

I-2-2. Classification des surfactants [24, 25]

Les surfactants sont classés suivant la nature ou la structure de leurs parties hydrophile et hydrophobe :

1. Surfactants anioniques

Sont constitués d'une longue chaîne hydrophobe et d'un groupement anionique sulfaté, sulfonâtes ou carboxylate comme n-dodécylsulfate de sodium (SDS).

2. surfactants cationiques

Les surfactants cationiques renferment un cation à caractère hydrophile, cette charge positive leur permet de se comporter comme des précipitant ou flocculant. Le surfactant cationique le plus courant est le bromure de n- hexadécyltriméthylammonium.

3. Surfactants neutres (non ioniques)

Les surfactants neutres ne sont pas ionisés en solution dans l'eau et leur solubilité résulte du grand nombre de fonctions alcool et éther dans la molécule comme :

- les alcools gras polyéthoxylés : $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$, produits de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un alcool.

- Les alkyphénols : $R-C_6H_4-(CH_2-CH_2-O)_2-CH_2-CH_2-OH$, produits de la condensation d'un phénol et d'une substance à hydrogène mobile.

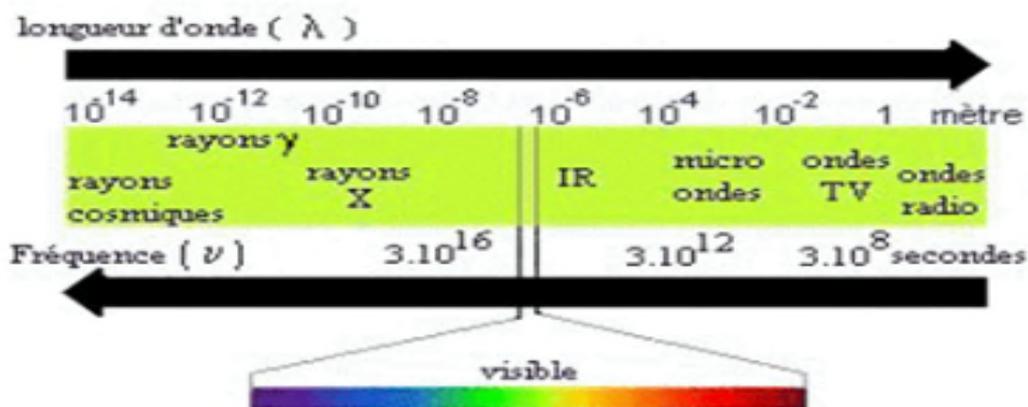
4. Surfactants zwitterioniques

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelée molécule zwitterionique.

Ces surfactants possèdent une chaîne hydrogénocarbonée pour vue d'un atome d'azote quaternaire et d'un groupement anionique sulfate ou carboxylate [16].

I.3. Spectrophotométrie UV-visible [27]

Le domaine utilisé en spectroscopie UV-visible est compris entre 190 nm et 1100 nm. Le domaine UV étant compris entre 190 nm et 400 nm. Le domaine du visible débute à 400nm.



Figure(I.1) : Spectre électromagnétique.

I.3.1. Définition [28]

La technique de spectrophotométrie ou d'absorptiométrie UV-Visible est basée sur la propriété de la Matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la con-

centration, aussi bien qu'une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée ou pour une plage de longueurs d'ondes judicieusement choisie.

Avant de rentrer dans les détails, commençons en disant que les deux grandeurs caractéristiques d'une molécule en spectroscopie UV-visible seront sa longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) et son coefficient d'absorption (ϵ_{\max}) à λ_{\max} donnée.

Précisons que λ_{\max} correspond à la longueur d'onde la mieux absorbée par la molécule, et ϵ_{\max} l'aptitude plus ou moins importante à absorber les photons à cette longueur d'onde.

I.3.2. Principe [2]

Lorsqu'une solution homogène d'une substance est traversée par un faisceau d'intensité I_0 , l'expérimentateur observe sortie de l'échantillon un faisceau transmis d'intensité I la longueur d'onde n'ayant pas été modifiée (figure I. 2). Si $I < I_0$ (alors la substance a absorbé une partie de l'onde lumineuse à la longueur d'onde λ [29]).

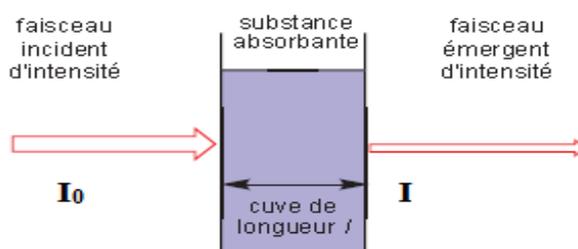


Figure (I.2) : Principe de la spectrophotométrie d'absorption du visible

On caractérise "le pouvoir d'absorption" d'une solution colorée, pour une longueur d'onde λ fixée, par une grandeur appelée absorbance.

L'absorbance A est la capacité d'une espèce chimique à absorber une radiation de longueur d'onde λ .

L'absorbance A est une grandeur sans dimension.

Une radiation λ non absorbée a une absorbance nulle: $A = 0$.

Plus une radiation λ est absorbée plus la valeur de l'absorbance A_λ est grande [19].

I.3.4. Loi quantitative de l'absorption (Beer-Lambert)

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-Visible est très utilisée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) car l'absorption est plus ou moins importante selon le nombre de Groupements d'atomes placés sur le trajet de la lumière: des lois connues relient cette absorption à ce nombre dans certaines conditions opératoires. Ce sont les lois de **Beer-Lambert** [3].

La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre la concentration d'une entité chimique en solution (ou la pression partielle de cette entité en phase gazeuse), l'absorbance de celle-ci et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions : la lumière doit être monochromatique, la concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de 10^{-4} mol.L⁻¹), les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente. [29]

$$A = \log (I_0 / I) = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Avec:

ε : Coefficient d'absorptivité molaire (l/mol. cm).

A : Absorbance ou densité optique

l : Epaisseur ou longueur du chemin optique en (cm)

C : Concentration molaire en mol / l

T : Transmittance, $T=I / I_0$

I_0, I : intensité du faisceau avant et après la traversée de la cuve.

Il est important de noter que ε est une fonction de la longueur d'onde, la loi de **Beer-Lambert** est seulement vraie en lumière monochromatique.

La relation entre transmittance et concentration n'est pas linéaire (a) mais la

D'après la figure I.3, relation entre l'absorbance et la concentration est linéaire (b), ce qui est à la base de la plupart des analyses quantitatives [3].

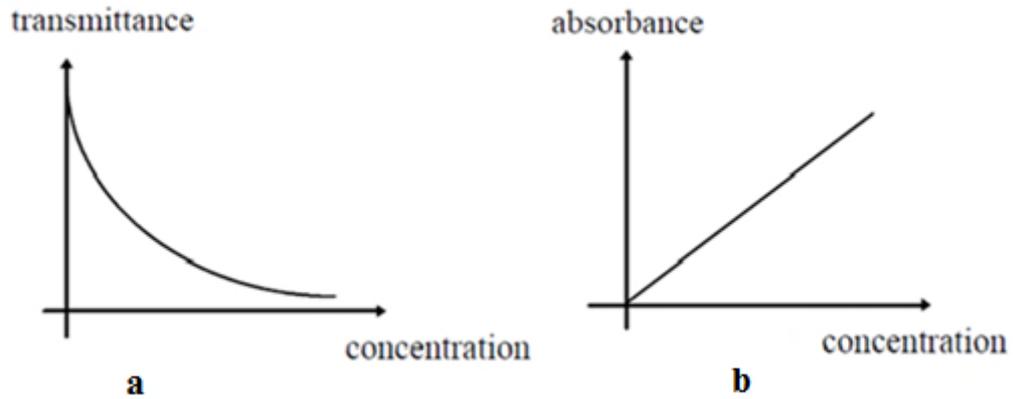


Figure (I.3) : relation entre concentration, transmittance et absorbance.

I.3.5. Condition de validité de la loi de Beer-Lambert [30]

- la lumière utilisée est monochromatique.
- la concentration n'est pas trop élevée : pour que les interactions entre molécule soit négligeable.
- La solution n'est pas fluorescente : pas de réémission de lumière dans toutes les directions.
- La solution n'est pas trop concentrée en sels incolores.
- La dilution n'entraîne pas un déplacement de l'équilibre chimique.
- La solution doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraineraient une diffusion de la lumière).

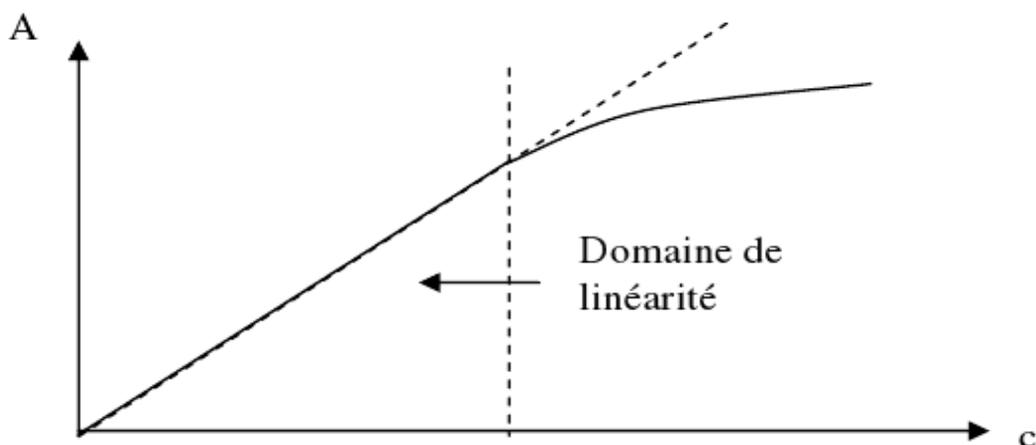


Figure (I.4) : Domaine de validité de la loi de Beer-Lambert.

Il faut travailler en lumière monochromatique car ε est une fonction de la nature du corps absorbant, de la température et de la longueur d'onde.

Pour avoir une bonne sensibilité, il faut déterminer la longueur d'onde que la solution absorbe le plus, c'est-à-dire la longueur d'onde dont laquelle est complémentaire de celle de la solution. [30]

I .3.6. Instrumentation dans l'UV-visible

Globalement un spectrophotomètre est constitué de trois parties distinctes: La source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique, après ou avant le système dispersif selon le type de détecteur. [15]

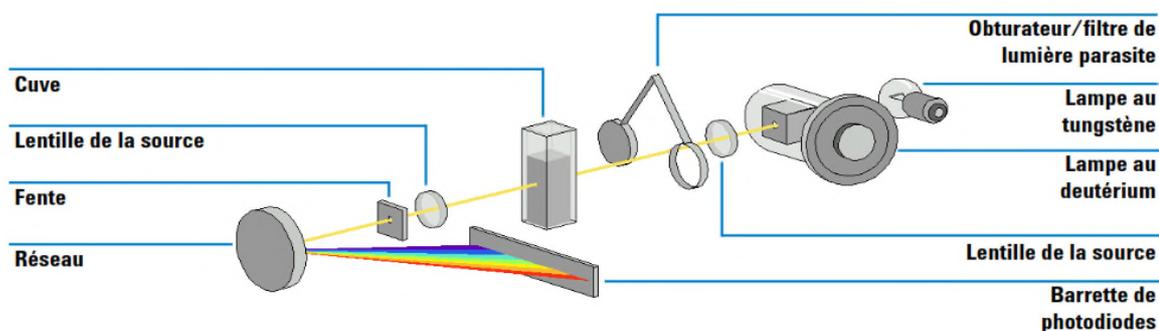


Figure (I.5) : Système optique du spectrophotomètre. [20]

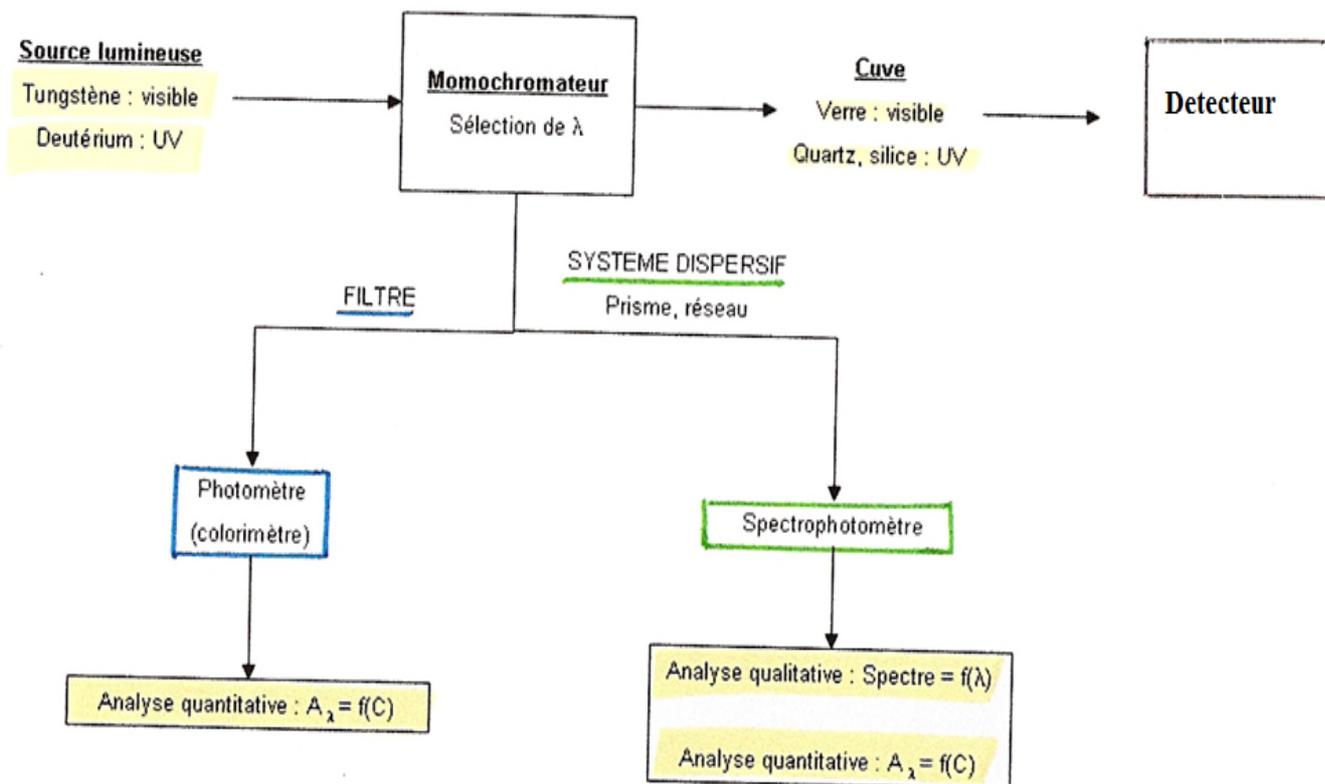


Figure (I.6) : Différents compartiments de la spectrophotométrie UV-Visible.

1. Source lumineuse

Trois types de lampes sont utilisés

- ❖ La lampe à incandescence avec filament de tungstène et enveloppe de verre de silice.
- ❖ La lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (<350 nm).
- ❖ La lampe à arc xénon, qui couvre tout le domaine de 200 à 1100 nm.

1. Système dispersif

Ce système est un séparateur permettant d'isoler telle ou telle radiation en vue de son emploi pour des expériences en lumière monochromatique. La dispersion de la lumière s'effectue par un prisme ou un réseau. Pour obtenir des bandes de rayonnement étroites, on utilise deux types de sélecteurs de longueur d'onde : les filtres et le monochromateur.

1. Le détecteur

Le détecteur converti en un signal électrique la radiation lumineuse qui l'atteint, sa sensibilité dépend de la longueur d'onde. On utilise soit un tube photomultiplicateur soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium). [18]

I .3.7. Les principaux types de spectrophotomètre [27]

Les spectrophotomètres sont classés en plusieurs types :

1. Spectrophotomètre à optique monofaisceau

Dans ce type d'appareil un seul faisceau de rayonnement frappe le récepteur. Il comporte un monochromateur qui permet de l'envoyer vers l'échantillon grâce à un miroir semi réfléchissant, une partie de l'intensité est envoyée vers un premier capteur, une partie égale vers l'échantillon.

2. Spectrophotomètre optique monofaisceau multicanal

Ce type d'appareil ne comporte pas de monochromateur. La lumière polychromatique de la source est envoyée sur la cuve qui en transmet une partie vers un réseau qui disperse cette lumière. L'intérêt d'un tel dispositif est que la mesure de l'intensité transmise se fait instantanément sur l'ensemble du spectre de longueur D'onde. [17]

3. Spectrophotomètre optique à double faisceau

Le spectrophotomètre à double faisceau est destiné au tracé des spectres d'absorption UV-visible. A partir du rayonnement émis par la source, on obtient un faisceau monochromatique de longueur d'onde variable, au moyen d'un monochromateur prisme ou réseau. Puis ce faisceau est envoyé vers un récepteur qui l'envoie alternativement vers la cuve de référence puis vers la cuve contenant L'échantillon.

Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau d'intensité I_0 de référence et le faisceau d'intensité I_1 transmis par l'échantillon. [27]

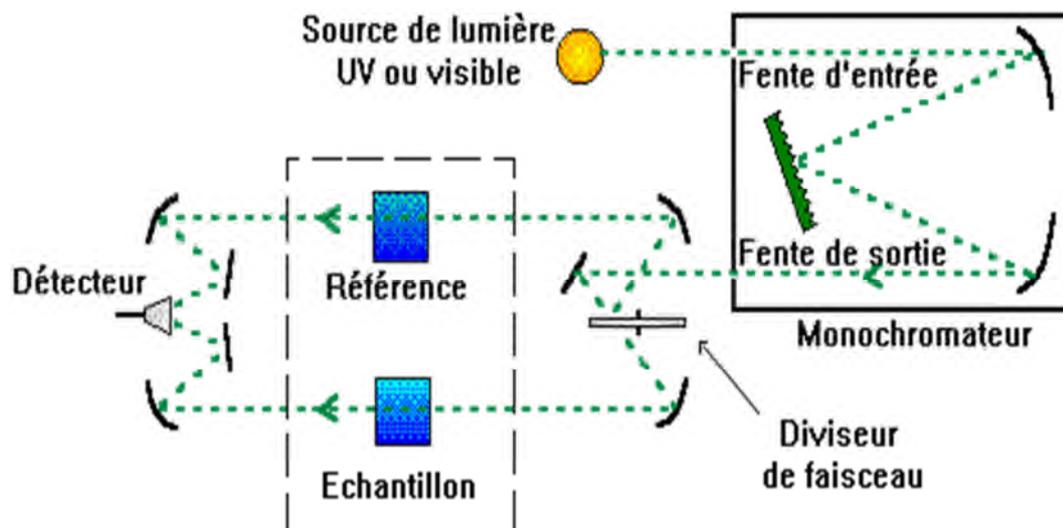


Figure (I.7) : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

I.3.8. Domaines d'applications

➤ Application quantitative [27]

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très utilisée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) car l'absorption est plus ou moins importante selon le nombre de groupements d'atomes placés sur le trajet de la lumière, elle permet de doser avec une grande précision des éléments en solution (déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert)). [17]

➤ Application qualitative [21]

La particularité de certains groupements chimiques d'absorber à une longueur d'onde donnée, peut faire de cette méthode, une méthode d'analyse qualitative (accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de ϵ_{\max} et λ_{\max})), (la longueur d'onde exacte d'absorption serait parfaitement caractéristique de la molécule).

I.3.9. Les avantages de l'UV-visible [10]

Les avantages sont nombreux:

- un large domaine d'application : (chimie minérale, organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur la spectrométrie UV-visible.
- une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} Jusqu'à 10^{-6} M.
- une sélectivité largement adaptable: dispense une séparation chimique des composants.
- une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5%
- la simplicité et la rapidité d'utilisation.
- On peut éliminer l'influence des ions gênants par le choix de réactif, oxydoréduction, fixation du pH, formation des complexes, utilisation de solvants organiques.
- Elle peut doser des substances en mélange, en utilisant la loi d'additivité des absorbances.
- Elle permet souvent, d'une façon spécifique, de suivre la concentration des corps au cours des réactions en fonction du temps si on le désire.

I.4 . La chimiométrie en spectroscopie

On peut classer les méthodes d'analyse des spectres en fonction de leur nature linéaire ou non linéaire. Les méthodes linéaires font l'hypothèse que l'information utile peut être extraite à partir de combinaisons linéaires de variables prédictives. Les méthodes non linéaires s'affranchissent de l'hypothèse de linéarité. Elles font partie du domaine de l'intelligence artificielle. Un deuxième élément de classement porte sur leur nature descriptive ou prédictive. Dans l'approche descriptive, on ne dispose que des données spectrales, sans aucune information complémentaire sur la nature des données, c'est le cas de l'analyse en composantes principales (ACP). Dans les méthodes prédictives, les données spectrales sont exploitées dans le but de prédire une variable qualitative ou quantitative. Parmi ces méthodes nous pouvons citer la régression linéaire multiple (RLM), la régression en composantes principales (RCP) et la régression aux moindres carrés partiels (PLS) [31]. On se base sur la PLS, sachant qu'elle est la plus précise et robuste des méthodes de régression linéaires multivariées, dans l'analyse des spectres.

I.4.1. La méthode des moindres carrés partiels PLS

C'est une méthode qui est largement utilisée principalement dans le domaine des industries chimique, pharmaceutique, pétrolière et agroalimentaires. Un grand nombre de travaux et d'ouvrages décrivent la méthode PLS comme, K. Esbensen et coll [32]. Et A. Hoskuldsson [33], pour l'utilisation de la méthode PLS en spectroscopie infrarouge quantitative, nous retenons particulièrement l'ouvrage de H. Martens et T. Naes [34] consacré à la calibration multivariée.

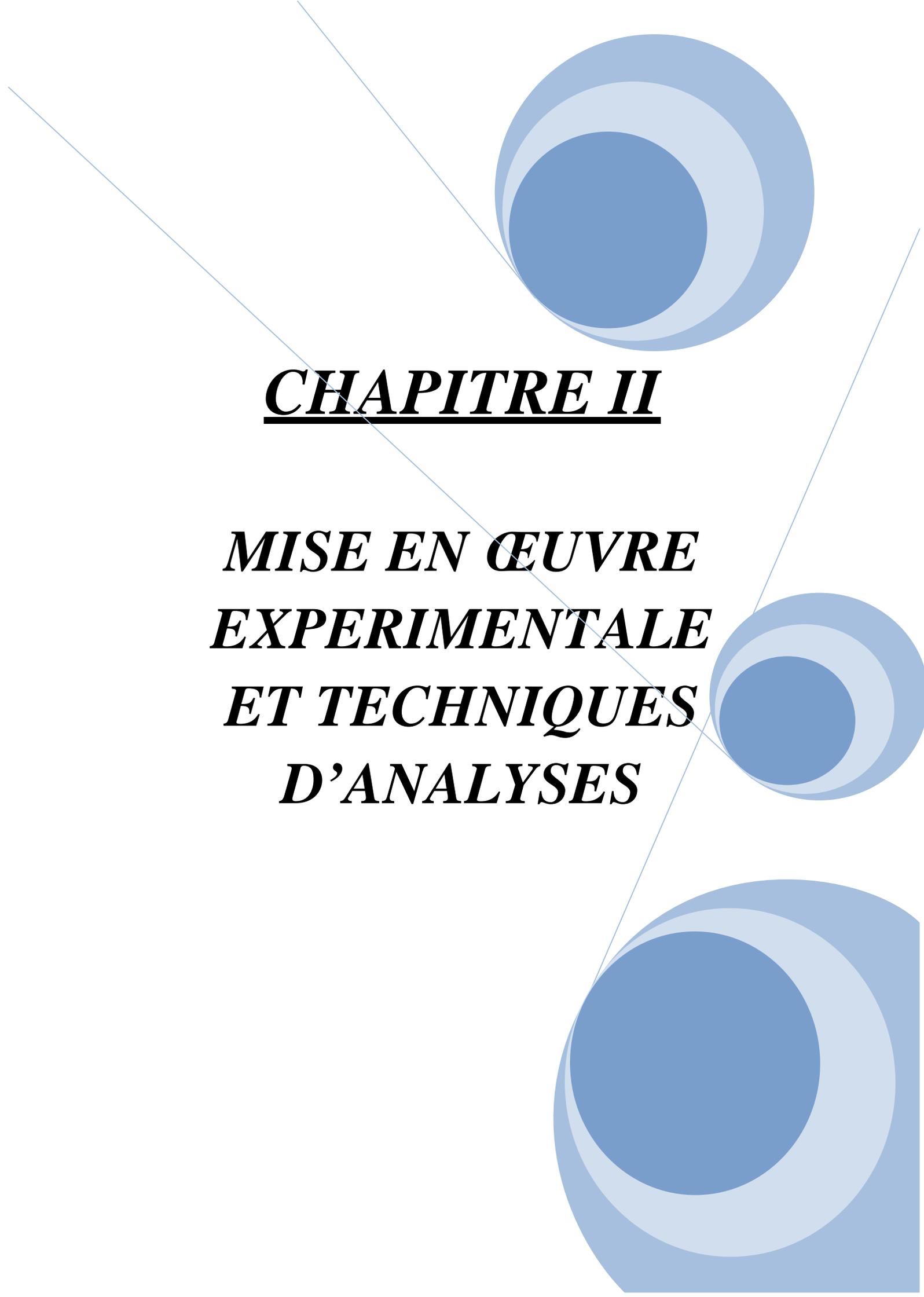
Les exemples rapportés par M. Tenenhaus [35] illustrent les avantages de la régression PLS par rapport aux méthodes classiques, la variété des domaines d'application et l'efficacité de cette méthode de régression dans le cas des données spectroscopiques. De nombreuses études d'analyse quantitative récemment publiées dans différents domaines (détergence agroalimentaire, médecine) utilisent la méthode des moindres carrés partiels. Dans le cas précis de l'analyse quantitative spectroscopique nous avons retenu les travaux suivants :

I.4.2. Exemples de travaux sur l'analyse de mélanges complexes par des méthodes mathématiques

- **Benaomor et coll [36]:** la détermination simultanée de calcium et magnésium dans leurs mélanges en utilisant les méthodes spectrophotométrie dérivé d'ordre un et deux est décrite. Les méthodes sont basées sur la formation de complexes colorés de calcium et magnésium avec le rouge de bromopyrogallol en présence du surfactant tween 80 et à pH=10. La méthode a permis de déterminer le calcium (0,8-4,8) $\mu\text{g/ml}$ et le magnésium (0,5-3,5) $\mu\text{g/ml}$ respectivement aux longueurs d'ondes zéro-crossing 544,5 et 570 nm pour des spectres dérivés d'ordre un et 574 et 531 pour des spectre dérivés d'ordre deux. les limites de détection sont 0,0575 et 0,03 $\mu\text{g/ml}$ pour le calcium et magnésium respectivement. Les déviations standards relatives sont inférieures à 2%. La méthode proposée a été appliquée avec succès sur les vitamines, le sérum et l'eau.
- **Kachbi et coll [37]:** La PLS a été appliquée pour la détermination spectroscopique simultanée de Co(II) et Cu(II) et Ni(II) avec la plupurate d'alumimonium (murexide) comme agent complexant. l'intervalle de longueurs d'onde (400-490) nm a été choisit et l'étalonnage PLS a été fait avec 21 échantillons de (0,354-5,893), (0,352-5,869) et (0,381-

6,355) $\mu\text{g/ml}$ pour respectivement, le cobalt, nickel et Cuivre. La validation croisée a été utilisée en se basant sur le critère statistique PRESS pour sélectionner le nombre de composants principales PLS. La méthode a été appliquée avec succès pour la détermination de ces métaux dans les mélanges industriels.

- **Afkhami et coll [38]** : deux méthodes ont été développées pour la détermination spectrophotométrique simultanée de Zn(II), Cu(II) et Ni(II) après leur complexation avec 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol en milieu micellaire. L'une de ces méthodes est la dérivée successive des rapports des spectres et l'autre est la PLS. Les résultats obtenus ont montré que les méthodes proposées ont permis la résolution de ces mélanges ternaires d'une manière satisfaisante.

The background features a white page with three large, overlapping blue circles of varying shades (dark blue, medium blue, and light blue) positioned in the top right, middle right, and bottom right corners. Two thin, light blue diagonal lines cross the page from the top left towards the bottom right.

CHAPITRE II

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSES

CHAPITRE II

MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSE

II.1. Appareillages et logiciels utilisés

L'appareillage utilisé pour le tracé des spectres d'absorption des complexes Cu(II)- et Ni(II)-PAR est le spectrophotomètre « safas monaco » à double faisceaux couplé avec un micro-ordinateur en utilisant des cuves en verre optique de 1cm d'épaisseur (trajet optique).

Excel 2007 pour les calculs et le traitement des résultats.

Les mesures du pH sont effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type « Inolab pH level 1 ».

Une balance électronique d'une précision d'ordre de 10^{-4} g.

La préparation des solutions à analyser et les solutions mères sont faites dans des fioles de 25 ml et 250 ml, 500 ml respectivement.

Les solutions utilisées sont pipetées avec des pipettes de 2 et 5 mL et des micropipettes de 250 et 500 μ l.

Les logiciels utilisés sont le safas pour la trace des spectres d'absorption, et Matlab 6.5 et PLS_toolbox (Eigenvector company) pour le traitement de données et la programmation des méthodes PLS.

II.2. Réactifs utilisés

Les réactifs sont d'une grande pureté analytique. Leur utilisation ne nécessite aucune pré-concentration ou purification préalable. L'eau distillée a été utilisée pour la préparation des solutions.

II.2.1. Ligands

- **4-(2-Pyridylazo)-resorcinol PAR** :98% , MM=215,21 g/mol: le sel monosodium 4-(2-pyridilazo)-resorcinol (NaHL ,H₂O) est un réactif photométrique très sensible pour une large variété d'ions métallique. Il est sous forme d'une poudre amorphe orange à rouge, est facilement soluble dans l'eau et forme des solutions de couleur jaune à (pH=4-5) et orange à (pH=6-11).

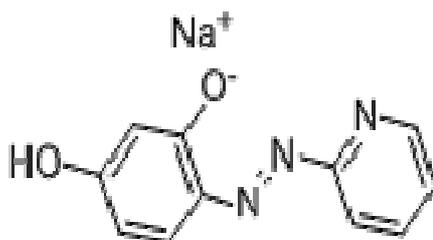


Figure (II.1) : La formule chimique du PAR.

Il se trouve sous différentes formes en fonction du pH du milieu.

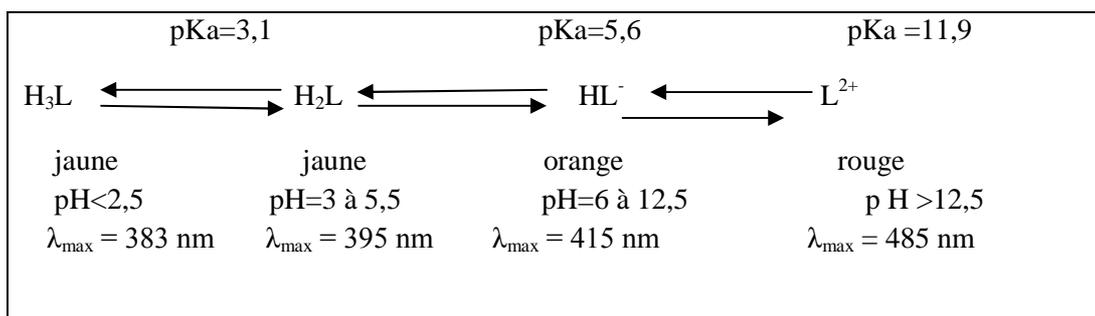


Figure (II.2): Différentes formes du PAR

II. 2.2. Les surfactants

- Dodcyl sodium sulfate SDS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{SO}_3\text{Na})$) : 59%, MM=288,38 g/mol.
- Chlorure de cetylpyridinium CPC ($\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$, H_2O) : 98%, MM=358,01 g/mol.
- Tween 80 ($\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$): MM=1310 g/mol, d=1,08 g/ml.

II. 2.3. Réactifs utilisés

- Di-sodium tétraborate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10 \text{ H}_2\text{O}$) 99%, MM=381,37 g/mol.
- Acide chlorhydrique HCl 36% , d=1,18 g/cm³ , MM=36,46 g/mol.
- Acide acétique CH_3COOH 80%, d=0,93 g/ cm³ , MM=60,05 g/mol.
- Chlorure de cuivre CuCl_2 98%, MM=134,45 g/mol.
- Sulfate de nickel ($\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$) 97%, M M=262,86 g/mol.
- Hydroxyde de sodium NaOH 99%, MM=40 g/mol.

II.3. Préparation des solutions

➤ **Solution d'acide acétique CH_3COOH : 1M**

Dans une fiole de 250 ml on verse un volume de 20,178 ml d'acide acétique et puis on ajuste au trait de repère avec de l'eau distillée.

➤ **Solution d'hydroxyde de sodium NaOH : 1 M**

Dans une fiole de 250ml on verse une masse de 10,10 g de NaOH puis on ajuste au trait de repère avec l'eau distillée.

➤ **Solution d'hydroxyde de sodium NaOH : 0,1M**

On verse dans une fiole de 500 ml un volume de 50ml de solution NaOH (1M) puis on ajuste au trait de repère avec l'eau distillée.

➤ **Solution de Di-sodium tétraborate ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$) : 0,05M**

Une quantité de 9,63055g de sel de disodium tétraborate est dissoute dans une fiole jaugée de 500ml et ajustée au trait de repère avec de l'eau distillée.

➤ **Solution d'Acide chlorhydrique HCl : 0,1M**

Un volume de 4,29613 ml d'acide chlorhydrique est versé dans une fiole de 500 ml et ajustée au trait de repère avec de l'eau distillée.

➤ **Solution métallique chlorure de cuivre (II) CuCl_2 : 10^{-3}M**

Dans une fiole de 250 ml on verse une masse de 0,03429 g de CuCl_2 et on ajuste jusqu'au trait de repère avec l'eau distillée.

➤ **Solution métallique sulfate de Nickel (II) ($\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$): 10^{-3}M**

Dans une fiole de 250 ml on verse une masse de 0,0677 g de ($\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$) et on ajuste jusqu'au trait de repère avec l'eau distillée.

➤ **Solution de PAR : $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$**

Dans une fiole de 100 on fait dissoudre une masse de 0,0055 g de PAR puis on ajuste avec l'eau distillée.

➤ **Solution de chlorure de cetylpyridinium CPC : $1,25 \cdot 10^{-3}\text{M}$**

Une prise d'essai de 1,1400 g de chlorure de cetylpyridinium est dissoute dans une fiole de 100ml. On ajuste au trait de repère avec de l'eau distillée.

➤ **Solution de dodecylsulfate de sodium SDS : $12,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$**

On dissout une prise d'essai de 1,5200 g de la poudre de dodecylsulfate de sodium dans une fiole de 100ml. On ajuste au trait de repère avec l'eau distillée.

➤ **Solution de Tween 80 : $11,25 \cdot 10^{-3}$ M**

On pèse une quantité de 1,4733 g de ce liquide dans une fiole jaugée de 100 ml et on ajuste au trait de repère avec de l'eau distillé.

➤ **Solutions tampons** : Préparation de trois séries de solutions tampons :

1. pH 4 à pH 6 à pas de 1, en utilisant le mélange des volumes appropriés de l'acide acétique 1M et de la soude 1M.
2. pH 8 et pH 8,5 en utilisant le mélange des volumes appropriés de sel de tétraborate de sodium anhydre 0,05M et de l'acide chlorhydrique 0,1 M.
3. pH 9 un volume de HCl 0,1M et un volume de tétraborate de sodium anhydre 0,05M
4. pH 10 à pH11 avec un pas de 0,5, en utilisant le mélange des volumes appropriés de soude 0,1M et de sel de tétraborate de sodium anhydre 0,05M.

II.4. Procédures générales

II.4.1. Détermination des conditions opératoires de formation des complexes de cuivre(II)-PAR et nickel(II)-PAR

II.4.1.1. Effet du pH du milieu sur la formation des complexes

Dans une série de fioles jaugées de 25ml, on verse dans chaque fiole 2 ml de la solution Tampon (pH = 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 8,5 ; 9 ; 9,5 ; 10 ; 10,5 et 11) et 0,5ml de la solution métallique, et 2 ml de la solution PAR. On ajuste au trait de repère avec de l'eau distillée, puis on trace les spectres d'absorption par rapport à la solution de référence.

II.4.1.2. Effet des surfactants sur les spectres des complexes

Dans des fioles jaugées de 25 ml, On verse un volume de 0,5 ml de la solution du métal, de la solution tampon à pH optimum (pH=9), et 2ml de PAR et de surfactant. On ajuste au trait de repère avec de l'eau distillée, puis, On trace les spectres d'absorption par rapport à la référence.

II.4.1.3. Effet de l'ordre d'ajouts des différents réactifs sur la réaction de complexation

Dans des fioles jaugées de 25ml, on verse des volumes appropriés des trois solutions dans l'ordre suivant : M+PAR+ST à pH=9 (pH optimum) ; PAR+M+ST ; PAR+ST+M ; ST+M+PAR ; M+ST+PAR ; ST+PAR+M.

II.4.1.4. Effet de la concentration du ligand PAR sur la complexation de Cu^{+2} et de Ni^{+2}

Dans une série de fioles jaugées de 25ml, on introduit successivement, des volumes appropriés de la solution PAR, 2 ml de ST à pH=9, un volume de 500 μ l de la solution métallique de Cu^{+2} (ou de Ni^{+2}), et on complète au trait de repère avec de l'eau distillée, On trace les spectres d'absorption par rapport à la référence.

II.4.1.5. Temps de stabilité des complexes Cu(II) et Ni (II)-PAR

Dans trois fioles jaugées de 25 ml, On introduit successivement, des volumes appropriés de PAR (solution PAR), 2 ml de ST à pH=9, un volume de 0,5ml de la solution métallique de Cu^{+2} (ou de Ni^{+2}), et on complète au trait de repère avec de l'eau distillée, on relève l'absorbance maximale et la longueur d'onde correspondante à chaque instant à partir des spectres.

II.4.2. Détermination individuelle de cuivre et de nickel

Dans une série de fioles de 25ml, on introduit successivement un volume constant de La solution PAR (6,75 ml) suffisant pour complexer tout les ions métalliques dans chaque fiole, 2ml de la solution ST à pH=9, des volumes appropriés de la solution métallique Cu^{+2} (et Ni^{+2}), et on complète au trait de repère avec de l'eau distillée, on trace les spectres d'absorption par rapport à la référence. Les concentrations de chaque ion métallique doivent appartenir à l'intervalle de la loi de Beer –Lambert.

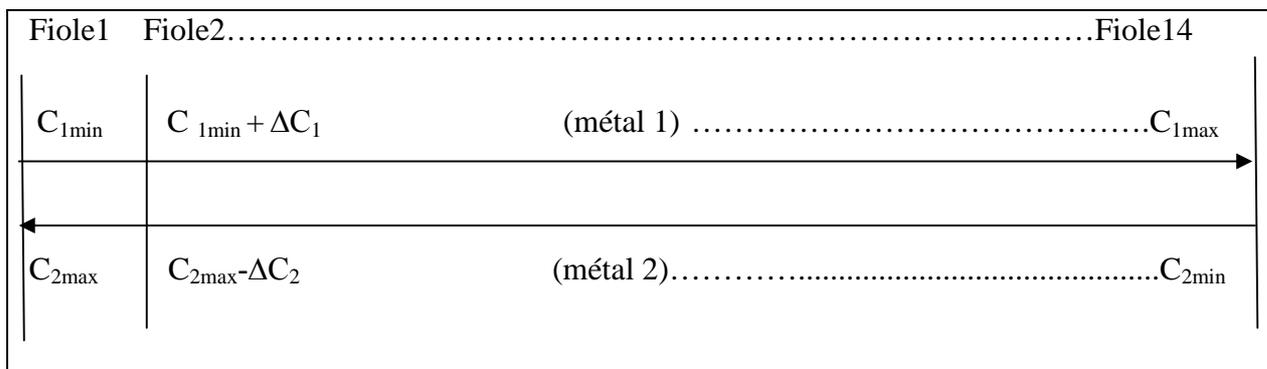
II.4.3. Détermination simultanées de cuivre et nickel

II.4.3.1. Etape d'étalonnage

Dans une série de 14 fioles jaugées de 25ml, on introduit successivement, un volume constant de la solution PAR (6,75 ml), suffisant pour complexer tout les ions métalliques, 2ml de ST à pH optimum, des volumes croissants de la solution du cuivre de telle manière a ce que la concentration de ce métal dans la solution à analyser appartienne à l'intervalle de linéarité de la loi de Beer-Lambert $[C_{1min}-C_{1max}]$ et des volumes décroissants de la solution du nickel en restant dans l'intervalle de linéarité $[C_{2min}-C_{2max}]$ selon la figure (II.3), On complète au trait de repère avec de l'eau distillée, On trace les spectres d'absorption par rapport à la référence(l'essai à blanc).

$$\Delta C_1 = (C_{1max} - C_{1min}) / 13$$

$$\Delta C_2 = (C_{2max} - C_{2min}) / 13$$

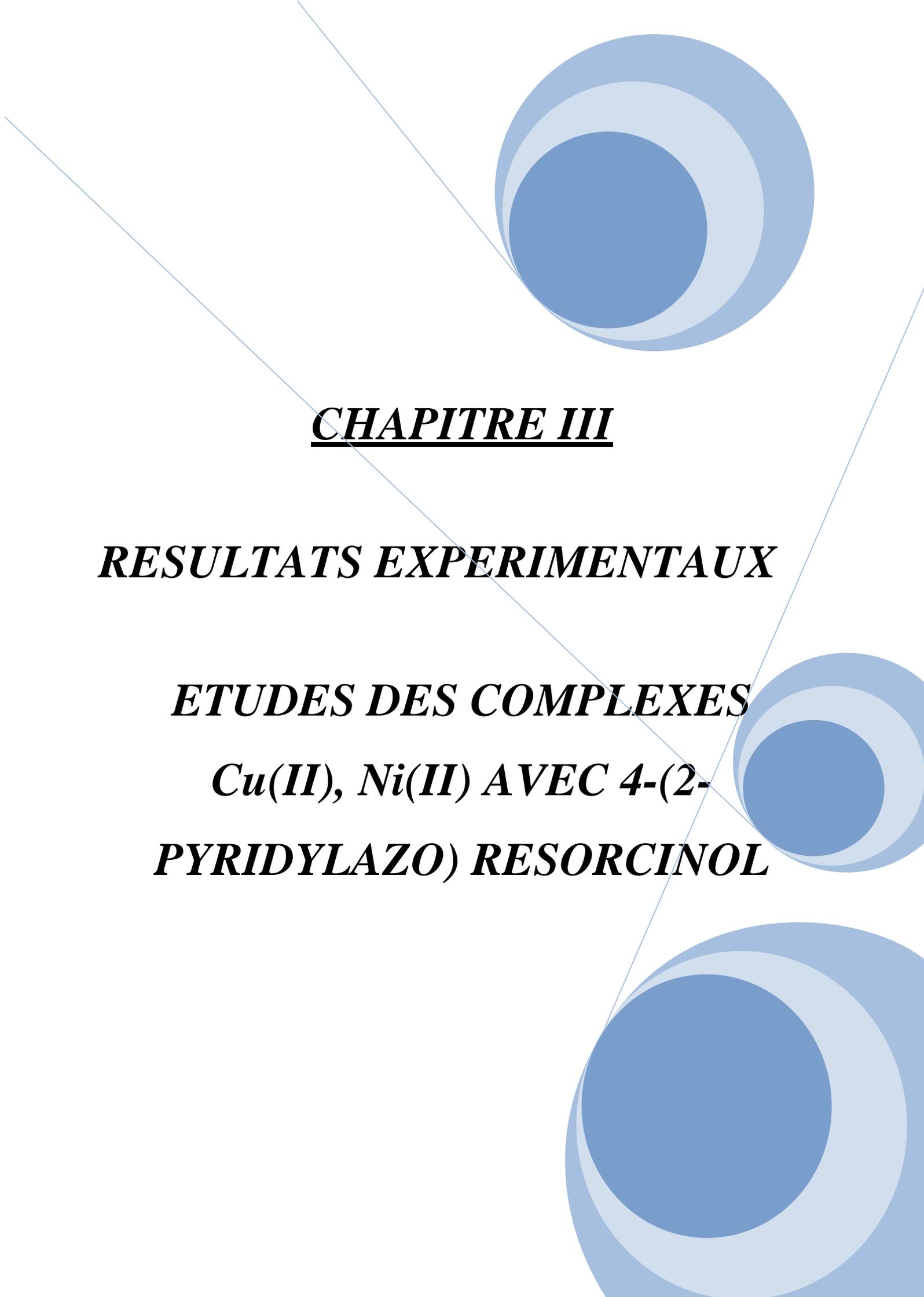


Figure(II.3) : représentation graphique de 14 échantillons d'étalonnage.

Nous avons préparé les mélanges binaires selon la figure (II.3) pour que les amplitudes des spectres soient comprises entre 1et 2. De cette manière, la linéarité de la loi de Beer-Lambert sera vérifiée, aussi la sensibilité et la précision seront importantes.

II.4.3.1. Etape test

Dans une série de 7 fioles jaugées de 25ml, on introduit successivement, un volume constant de la solution PAR (6,75 ml), suffisant pour complexer tout les ions métalliques, 2ml de ST à pH optimum, des volumes appropriés des solutions métalliques (Les concentrations de chaque ion métalliques doivent appartenir à l'intervalle de linéarité de la loi de Bee-Lambert), on complète au trait de repère avec de l'eau distillée. On trace les spectres d'absorption par rapport à la référence (l'essai à blanc). Cette étape permet de tester les modèles construits dans l'étape d'étalonnage sur des échantillons (de la série test) qui n'ont pas servit dans la construction de ces modèles.

The background features three large, overlapping blue circles of varying shades (dark blue, medium blue, and light blue) positioned in the top right, middle right, and bottom right corners. Two thin, light blue diagonal lines cross the page from the top left to the bottom right.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ETUDES DES COMPLEXES

Cu(II), Ni(II) AVEC 4-(2-PYRIDYLAZO) RESORCINOL

CHPITRE III

ETUDE DES COMPLEXES Cu(II), Ni(II) AVEC LE 4-(2-PYRIDYLAZO)-RESORCINOL

III.1. Etude des complexes Cu(II)-PAR, Ni(II)-PAR

III.1.1. Effet du pH du milieu sur la formation des complexes Cu(II) et Ni(II)-PAR

Les caractéristiques spectrales d'absorption des complexes Cu(II), Ni(II) ont été étudiées en présence du ligand (PAR) à différents pH du milieu (pH 4 à pH 11) les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure (III.1) et la figure (III.2).

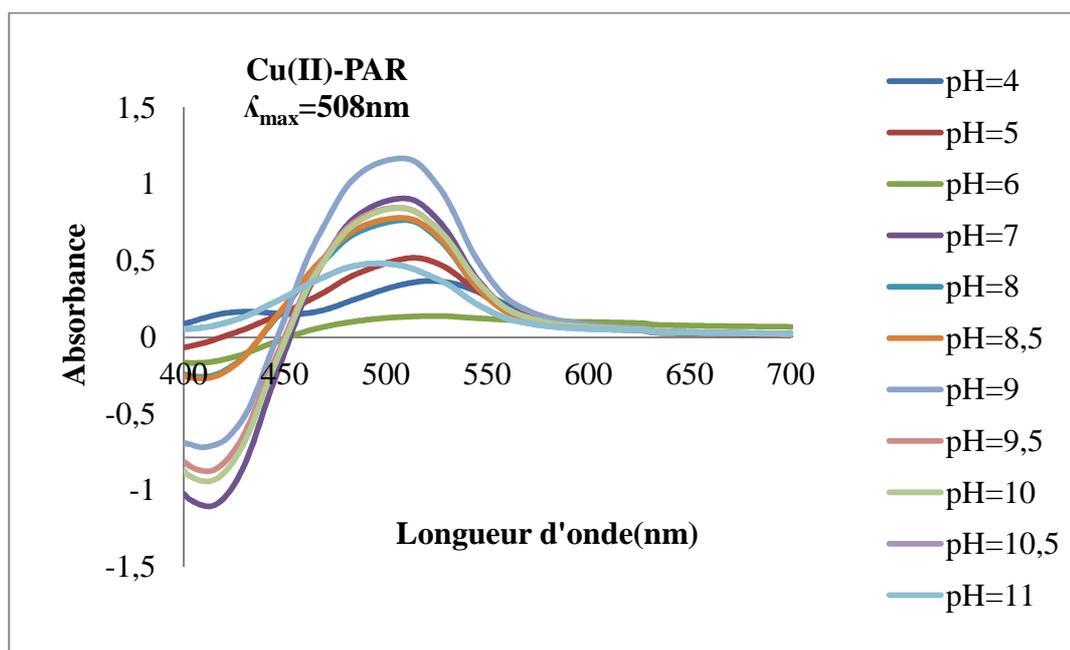


Figure (III.1): Spectres d'absorption des complexes Cu(II)-PAR à différents pH du milieu tampon. $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $[\text{PAR}] = 6 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

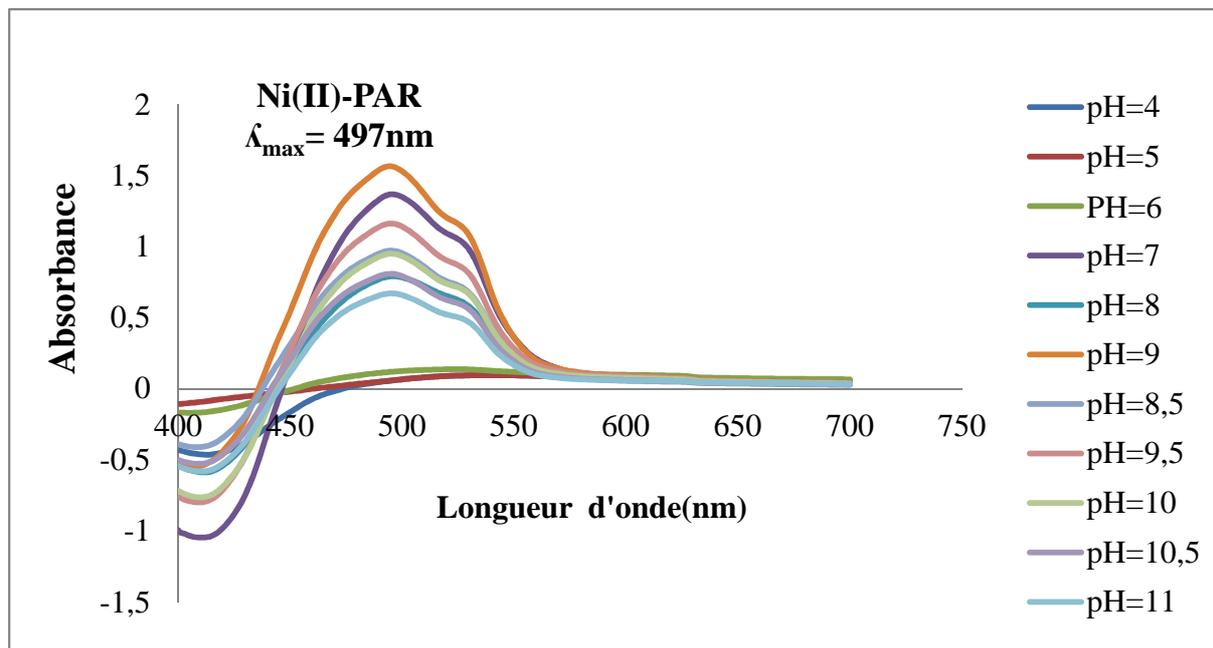


Figure (III.2): Spectres d'absorption des complexes Ni(II)-PAR à différents pH du milieu tampon. $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $[\text{PAR}] = 6 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

On remarque d'après ces résultats que la complexation des ions métallique Cu^{2+} Ni^{2+} avec le PAR (Figures III.1et III.2) se fait dans intervalle de pH étudié. Les absorbances des complexes obtenus sont plus importantes en milieu basique pour les deux métaux. Nous constatons aussi que l'absorbance maximale est obtenu à pH=9.

En conclusion, pour une détermination simultanée des éléments Cu(II), Ni(II) avec le PAR, nous avons choisis de travailler en milieu basique à pH=9.

III.1.2. Effet de la nature des surfactant sur les caractéristiques spectrales des complexes de cuivre et nickel

Le surfactant est connu pour son aptitude à améliorer les caractéristiques spectrales d'absorption des complexes, pour cet effet on à étudié trois types de surfactant, cationique (CPC), anionique (SDS) et non ionique (TW80) sur la réaction de complexation.

III.1.2.1. Effet de la nature de surfactant sur les caractéristiques spectrales des complexes de Cu (II)

Les surfactants, anionique (SDS), cationique (CPC) et non ionique (TW80) sont étudiés pour déterminer leurs influences sur les profils d'absorption des complexes Cu(II)-PAR. Les résultats expérimentaux sont représentés dans la figure (III.3).

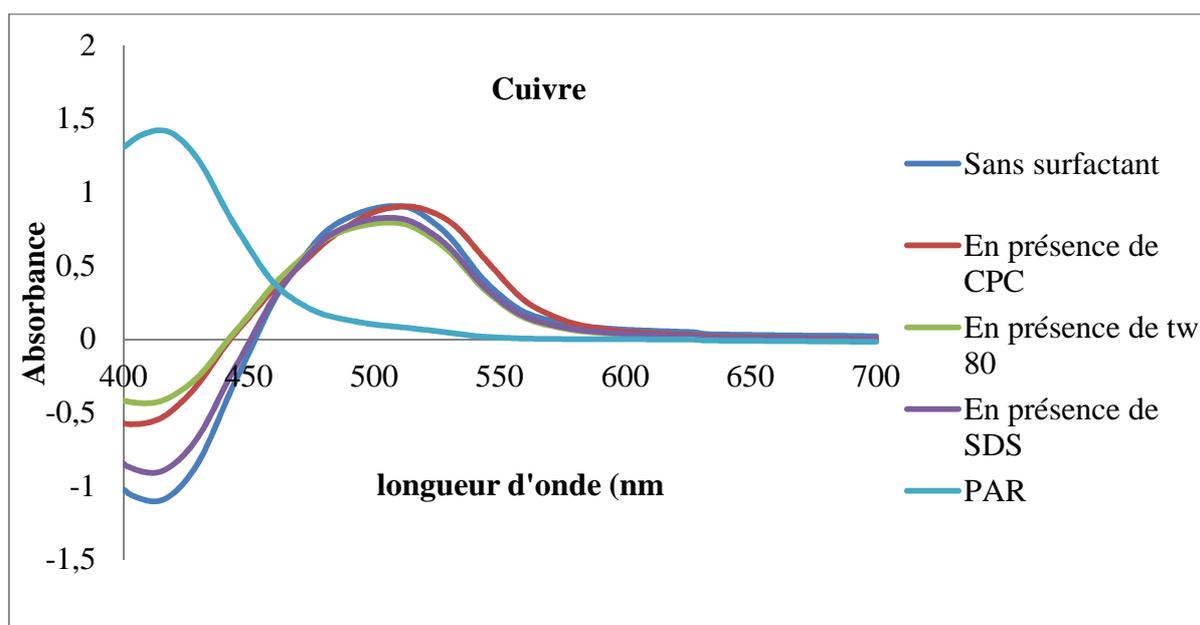


Figure (III.3): Spectres d'absorption des complexes Cu(II)-PAR dans différents milieux micellaires, $[Cu^{2+}] = 2.10^{-5} M$; $[PAR] = 6.10^{-5} M$; $[CPC] = 9.10^{-4} M$; $[Tween80] = 4,5.10^{-4} M$; $[SDS] = 8,2.10^{-3} M$; $pH = 9$.

La formation des complexes Cu(II)-PAR sans surfactant est caractérisée par un pic d'absorption à $\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$ et un coefficient d'absorptivité molaire à λ_{\max} :

$$\epsilon_{\text{Cu(II)-PAR}} = 4,529 \cdot 10^4 \text{ l/mol.cm.}$$

D'après la figure (III.3), la présence des surfactants CPC, TW80 et SDS ont des effets bathochromique et hypochromique respectivement sur la de complexation. Nous avons obtenu des spectres de même λ_{\max} . $\epsilon_{\text{Cu(II)-PAR-CPC}} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ l/mol.cm.}$ $\epsilon_{\text{Cu(II)-PAR-SDS}} = 4,12 \cdot 10^4 \text{ l/mol cm}$ et $\epsilon_{\text{Cu-PAR-TW80}} = 3,63 \cdot 10^4 \text{ l/ mol.cm.}$

III.1.2.2. Effet de la nature de surfactant sur les caractéristiques spectrales des complexes Ni (II)

Les résultats de l'étude de d'effet des différents surfactants sur les complexes Ni (II)-PAR sont représentés sur la figure (III.4).

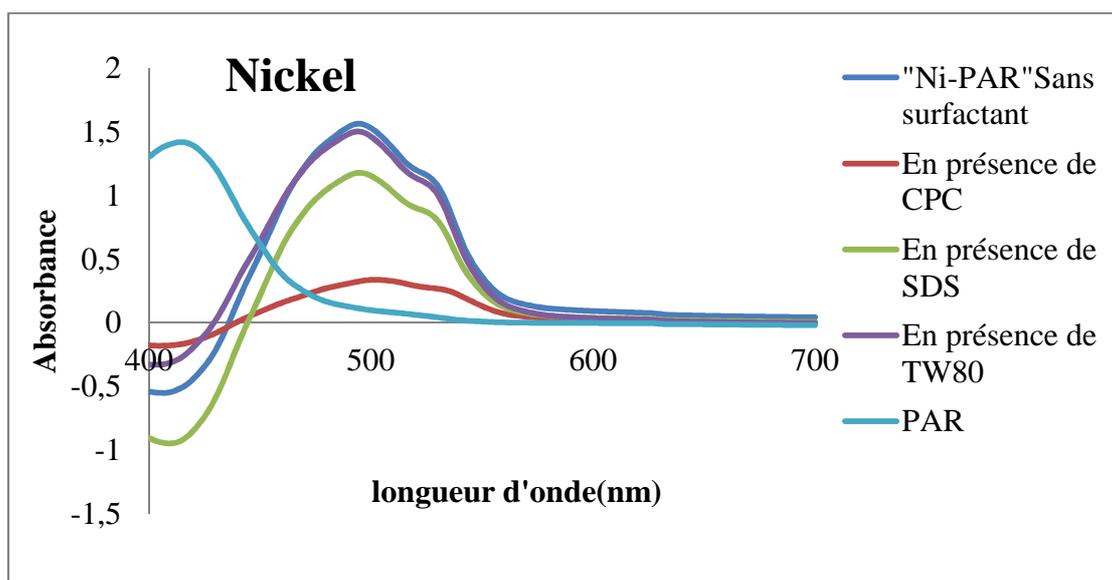


Figure (III.4): Spectres d'absorption des complexes Ni (II)-PAR dans Différents milieux micellaires, $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{PAR}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{CPC}] = 9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Tween80}] = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{SDS}] = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 9$.

La formation des complexes Ni(II)-PAR sans surfactant est caractérisée par un pic d'absorption à $\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$ et un coefficient d'absorptivité molaire $\epsilon_{\text{Ni(II)-PAR}} = 7,8255 \cdot 10^4 \text{ l/cm.mol.}$

D'après la figure (III .4), nous remarquons que la présence de CPC, SDS et TW80 ont des effets hypochromique sur les propriétés spectrales du complexe Ni(II), c'est à dire influe négativement sur les absorbances, avec $\epsilon_{\text{Ni(II)-PAR-TW80}}=7, 524 \cdot 10^4 \text{ l/cm.mol}$, $\epsilon_{\text{Ni(II)-PAR-SDS}}=5,89 \cdot 10^4 \text{ l/cm.mol}$. $\epsilon_{\text{Ni(II)-PAR-CPC}}=1,69 \cdot 10^4 \text{ l/cm.mol}$.

Nous constatons que les propriétés spectrale des complexes Ni(II)-PAR et Cu-PAR sont meilleures sans la présence des surfactants. Pour la suite de notre travaille, nous avons évité l'utilisation des surfactant.

III.1.3. Effet de l'ordre d'ajouts des différents réactifs sur la réaction de complexation de Cu(II) et Ni(II)

Tableau (III.1): Effets de l'ordre d'ajout des réactifs sur les absorbances maximales des complexes Cu (II)-PAR et Ni (II) –PAR, avec $[\text{M}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{PAR}] = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH} = 9$.

ordre d'ajout	Cuivre	nickel
ST+M+PAR	0,8651	1,284
ST+PAR+M	0,8652	1,3052
M+ST+PAR	0,8414	1,3050
PAR+ST+M	0,9876	1,491
PAR+M+ST	0,8988	1,3191
M+PAR+ST	0,802	1,2525

D'après le tableau (III.1) les variations des absorbances sont de l'ordre des erreurs, nous pouvons donc dire que l'ordre d'ajout des réactifs n'influe pas sur les propriétés spectrales des

complexes formés ; Néanmoins, pour la suite de notre travail nous avons choisis l'ordre suivant : « solution PAR + solution tampon (ST) + solution métallique ».

III.1.4. Effet de la concentration du PAR sur la formation des complexes de Cu(II) et Ni(II)

La figure (III.5) illustre les variations des absorbances maximales de chacun des complexes formés à partir des deux ions métalliques étudiés pour des concentrations différentes du ligand.

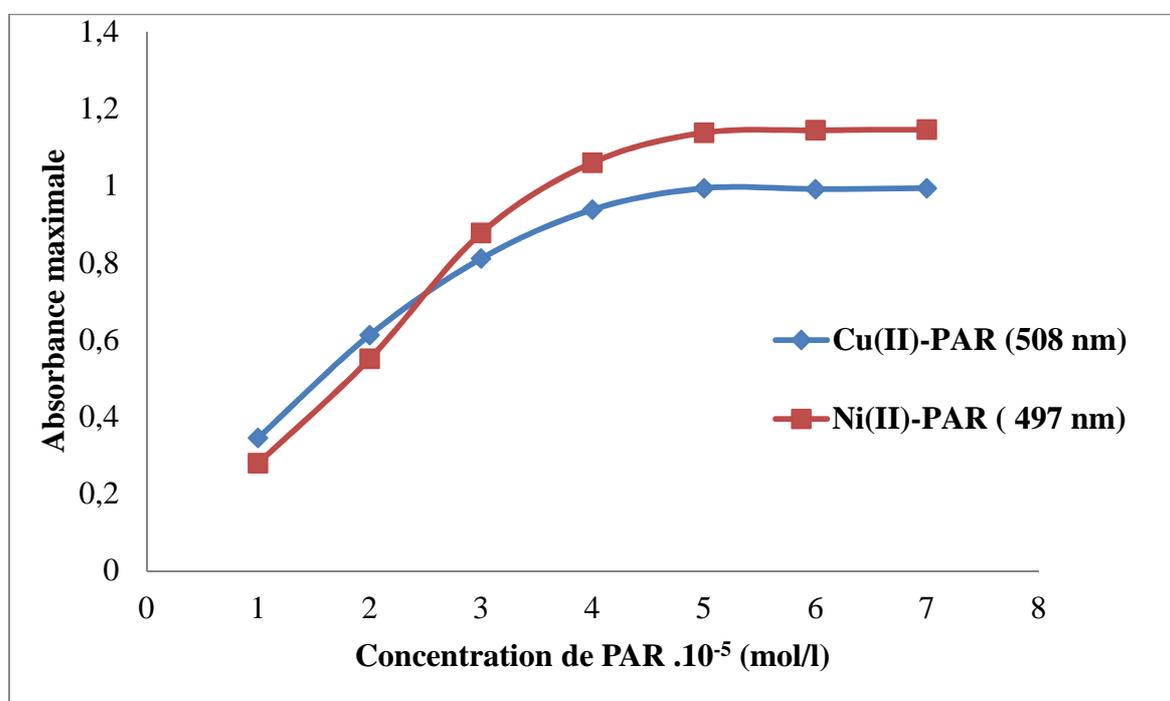


Figure (III .5) : Absorbance maximales des complexes Cu(II) et Ni(II) en fonction de la concentration du ligand. $[Cu^{+2}] = [Ni^{+2}] = 2.10^{-5}M$, pH = 9.

L'influence de la concentration du PAR sur l'absorbance des complexes des Cu(II), Ni(II) a été étudié dans l'intervalle de $(1.10^{-5}$ à $7.10^{-5})$ mol/L pour une concentration fixe de chaque métal égale 2.10^{-5} mol/L. Nous pouvons voir sur la figure (III.5) que les absorbances maximales de ces complexes augmentent avec l'augmentation de la concentration du PAR

jusqu'à ce que cette dernière atteint la valeur 5.10^{-5} mol/L (c'est-à-dire 2,5 fois la concentration de métal) et au-delà de cette valeur, les absorbances restent constantes

Nous pouvons donc supposer que la forme des complexes formés est ML_2 . En conclusion pour la suite des expériences, nous avons travaillé avec une concentration de PAR égale à trois fois celle des métaux à complexer.

III. 1.5. Influence du temps sur la stabilité de Cu (II) et Ni (II)-PAR

Tableaux (III.2): Le temps de stabilité des complexes binaire Cu(II) et Ni(II) :

Temps (min)	ABS Cu (II)-PAR	ABS Ni (II)-PAR
0	0,993	1,192
20	0,991	1,190
40	0,991	1,189
60	0,990	1,188
80	0,990	1,188
100	0,989	1,187
120	0,989	1,186
140	0,989	1,185
160	0,988	1,184
180	0,98	1,18
200	0,967	1,174
220	0,962	1,163
240	0,961	1,163

Nous considérons que le complexe métallique c'est dégradé si l'erreur relative est supérieure à 5% : L'erreur relative = $(A_0 - A) * 100 / A_0$.

Avec :

A_0 : l'absorbance maximale à $t = 0$ (juste après la préparation de l'échantillon).

A : l'absorbance maximale après t minutes de la préparation de l'échantillon).

D'après le tableau (III.2) nous pouvons dire que les complexes Cu (II) et Ni (II)-PAR se forment immédiatement après l'ajout des réactifs et leurs temps de stabilité est environ 3 heures.

III.2. La détermination individuelle des complexes Cu(II)-PAR et Ni(II)-PAR

Cette étape permet la détermination des intervalles des concentrations des métaux étudiés dans lesquels la loi de Beer Lambert est vérifiée. Les points représentant l'absorbance maximale en fonction de la concentration du métal sont linéaires, Ils forment une droite avec un coefficient de corrélation R^2 proche de 1.

III.2.1. Détermination individuelle du cuivre

III.2.1.1. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des complexes Cu(II)-PAR sont représentés dans la figure (III.6) ces complexes se forment dans des solutions contenant le PAR en excès et des quantités croissantes du cuivre.

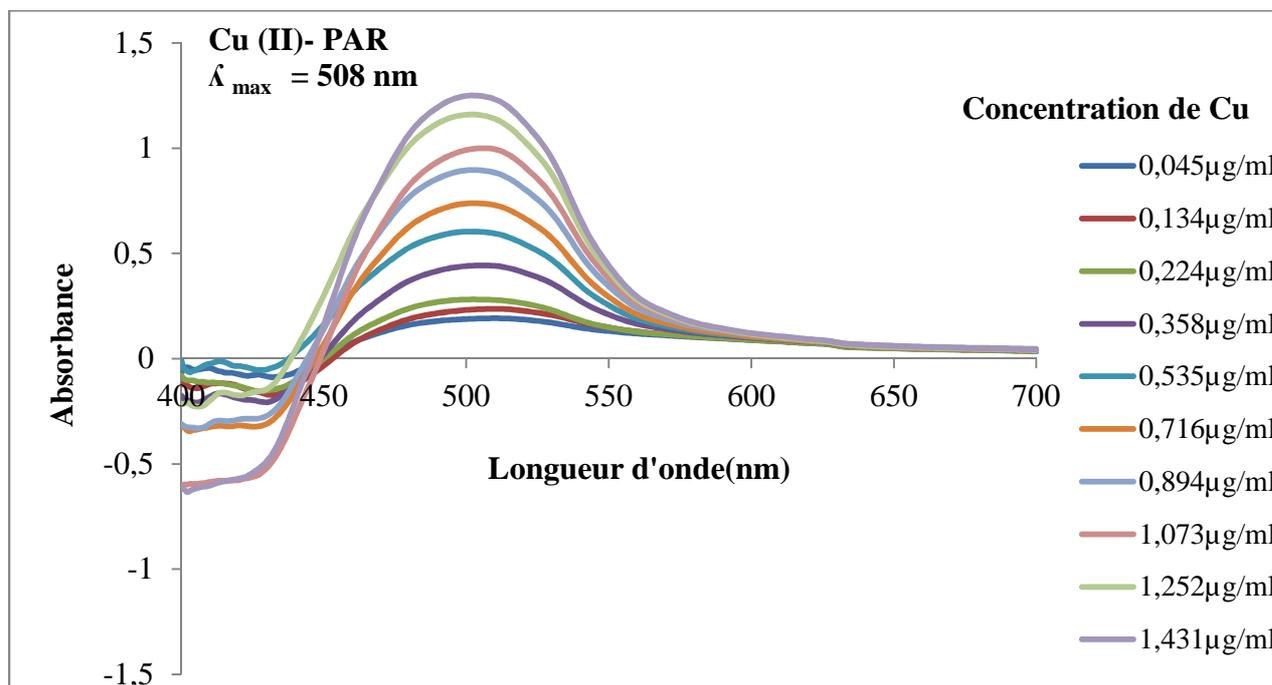


Figure (III.6): spectres d'absorption des complexes binaires Cu(II)-PAR

Avec : [PAR] = $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; pH = 9.

III.2.1.2 Courbe d'étalonnage :

Afin de vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert la courbe d'étalonnage a été obtenue en traçant la variation de l'absorbance maximale ($\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$) en fonction de la concentration du cuivre Figure (III. 7).

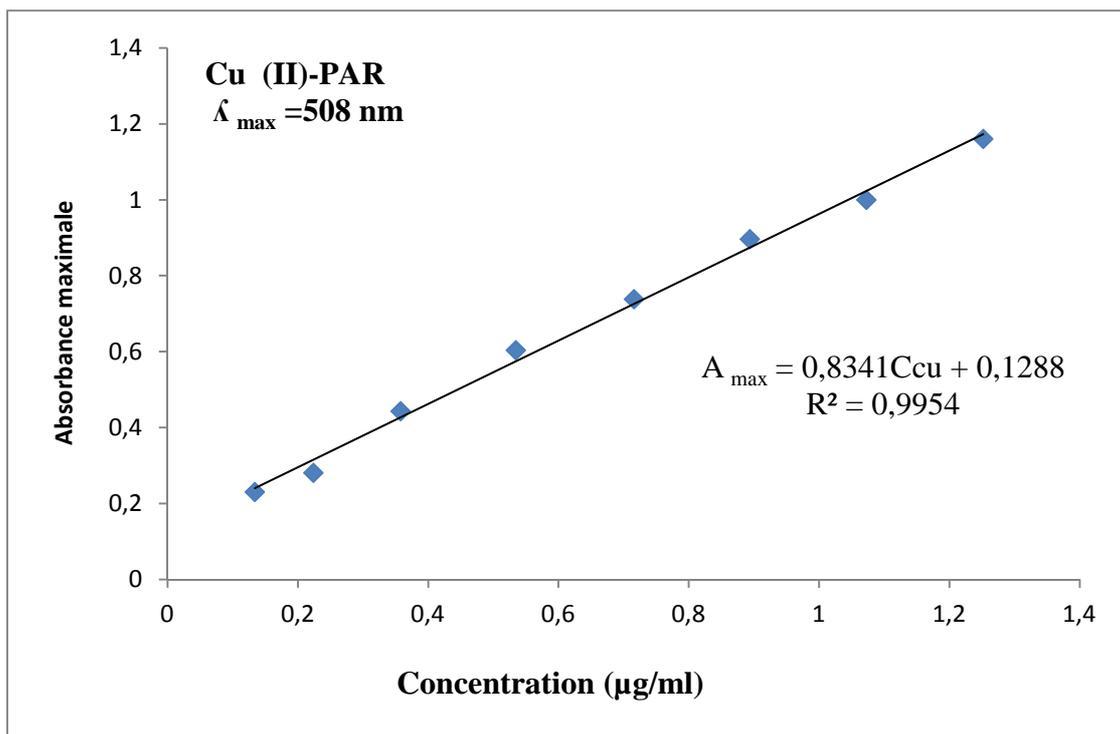


Figure (III.7): Courbe d'étalonnage des complexes Cu(II)-PAR

Nous constatons que le coefficient de corrélation pour l'intervalle de concentration de cuivre $[0,134\mu\text{g/ml} - 1,252\mu\text{g/ml}]$ est très proche de 1, ce qui veut dire que dans cet intervalle de concentration, la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

III.2.2. Détermination individuelle du nickel :

III.2.2. Spectres d'absorption

Les spectres d'absorption des complexes Cu(II)-PAR sont représentés dans la figure (III.8) ces complexes se forment dans des solutions contenant le PAR en excès et des quantités croissantes du nickel.

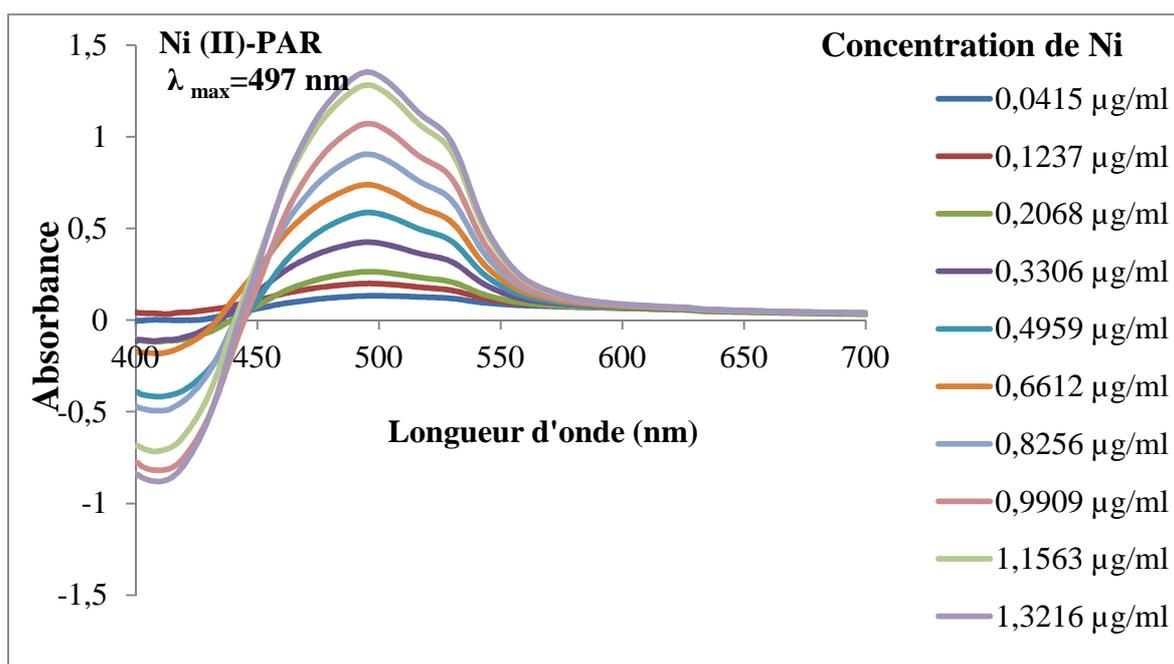


Figure (III .8) : Spectres d'absorption des complexes Ni(II)-PAR

[PAR] = $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; pH = 9.

III.2.2.2. Courbe d'étalonnage

Afin de vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert la courbe d'étalonnage a été obtenue en traçant la variation de l'absorbance maximale ($\lambda_{\max} = 497 \text{ nm}$) en fonction de la concentration du nickel Figure (III.9).

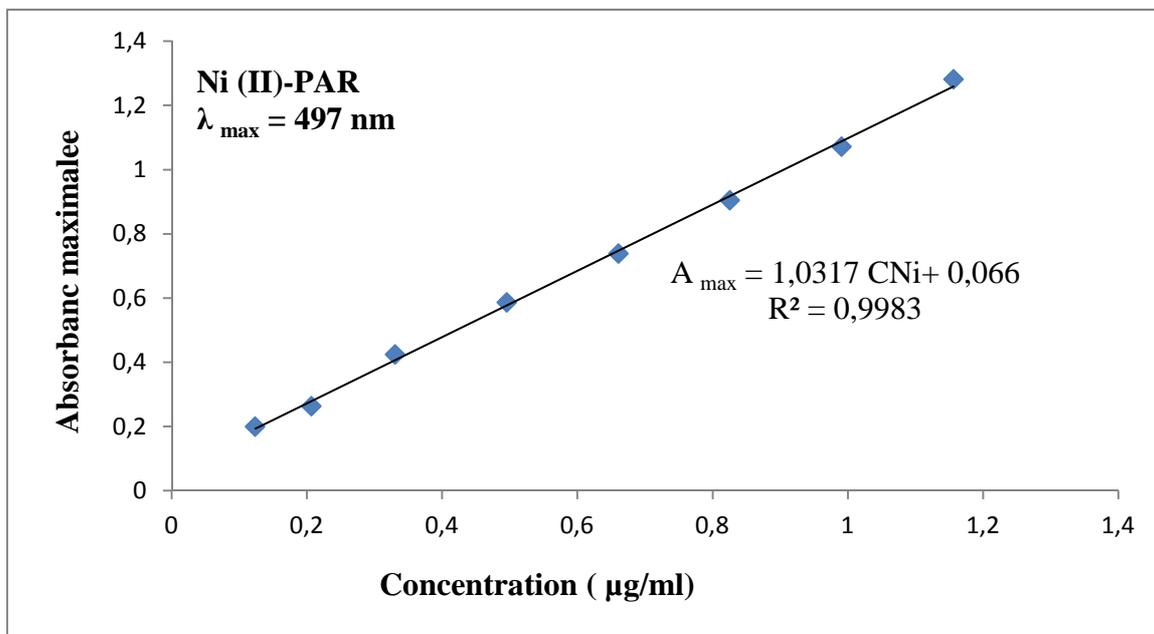


Figure (III.9) : Courbe d'étalonnage pour le complexe Ni(II)-PAR

Nous constatons que le coefficient de corrélation pour l'intervalle de concentration de nickel $[0,1237 \mu\text{g/ml} - 1,1563 \mu\text{g /ml}]$ est très proche de 1, ce qui veut dire que dans cet intervalle, la loi de Beer-Lambert est vérifiée, ce qui permet une grande précision dans la détermination individuelle du nickel.

III.2.3. Conclusion

Cette partie nous a permis d'optimiser les conditions opératoires de formation des complexes Cu(II) et Ni(II) avec le PAR telles que (l'effet de pH de milieu, effet des surfactants, effet d'ordre d'ajouts et effet de la concentration du PAR, influence du temps (ou stabilité du complexe), et la détermination individuelle des complexes Cu(II)-PAR et Ni(II)-PAR.

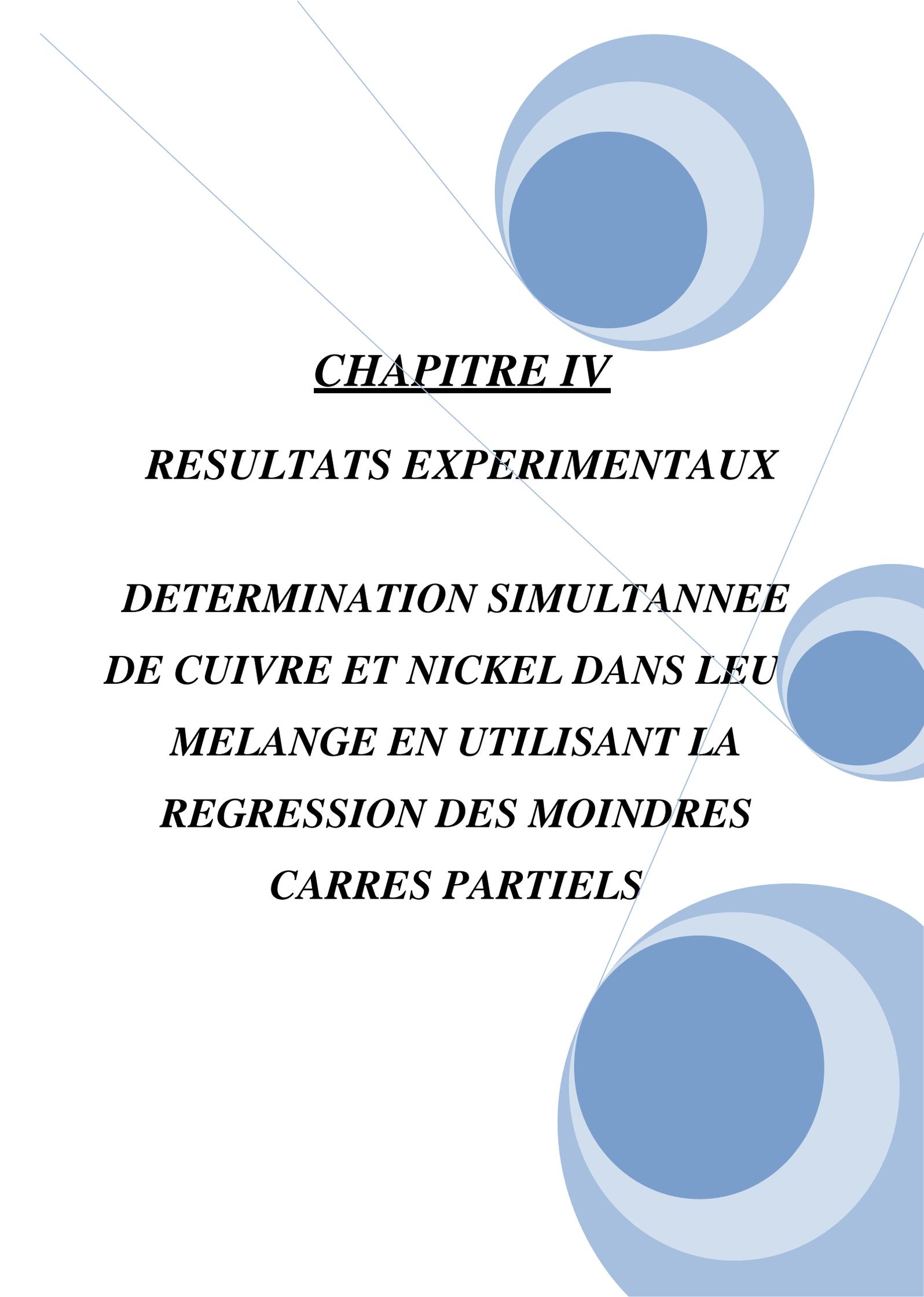
Les conditions opératoires de formation des complexes Cu(II) et Ni (II)-PAR sont :

- La formation des complexes de cuivre et nickel avec le PAR est optimale à pH=9.
- Les propriétés spectrales des complexes Cu(II) et Ni(II) sont meilleures sans la présence des surfactants. Et les trois surfactants étudiés provoquent un effet hypochrome.
- L'ordre d'ajout des réactifs n'influe pas sur les propriétés spectrales des complexes formés ; Néanmoins, pour la suite de notre travail nous avons choisis l'ordre suivant : « solution PAR + solution tampon (ST) + solution métallique ».
- La concentration de PAR nécessaire pour la complexation de cuivre et nickel est égale à 2,5 fois la concentration du métal, Donc la forme des complexes formés est ML_2 .
- Les complexes Cu (II) et Ni (II)-PAR se forment immédiatement après l'ajout des réactifs et leurs temps de stabilité est d'environ 3 heures.

La détermination individuelle des complexes de Cu(II) et Ni(II)-PAR

Pour vérifier la validité de la loi de Beer-Lambert, les courbes d'étalonnage tracées en se basant sur les absorbances aux longueurs d'onde maximales de cuivre et de nickel qui sont $\lambda_{\max} = 508$ nm et $\lambda_{\max} = 497$ nm respectivement, lues sur les spectres d'absorptions en fonction des concentrations de chaque ion métallique, Les courbes d'étalonnage, correspondantes aux spectres d'absorption montrent une grande linéarité dans les intervalles de concentration [0,134 μ g/ml -1,252 μ g/ml] et [0,1237 μ g/ml -1,1563 μ g /ml] pour le cuivre et le nickel respectivement.

Les coefficients de corrélation sont très proches de 1 dans les droites d'étalonnage des deux ions métalliques étudiés.

The background features three overlapping blue circles of varying shades (dark, medium, and light blue) positioned in the top right, middle right, and bottom right corners. Two thin, light blue diagonal lines cross the page from the top left to the bottom right.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

DETERMINATION SIMULTANNEE DE CUIVRE ET NICKEL DANS LEUR MELANGE EN UTILISANT LA REGRESSION DES MOINDRES CARRS PARTIELS

CHPITRE IV

DETEMINATION SIMULTANEEES DE CUIVRE ET NICKEL EN UTILISANT LA REGRESSION DES MOINDRES CARRES PARTIELS

La régression aux moindres carrés partiels est une méthode numérique dont l'application pour la résolution de mélanges repose sur la préparation de deux séries d'échantillons. La première série est appelée série d'étalonnage, elle est constituée de 14 échantillons, elle est utilisée dans les étapes d'étalonnage et de validation, ce qui permet la construction de modèles mathématiques d'étalonnage. La deuxième série est appelée série test qui est constituée de 7 échantillons, utilisée dans l'étape test et permet de mesurer le pouvoir prédictif des modèles d'étalonnages construits.

IV.1. Etape d'étalonnage

IV.1.1. Echantillons d'étalonnage

Les concentrations des ions métalliques dans les échantillons d'étalonnage sont pris dans les intervalles de linéarité de la loi de Beer-Lambert, déterminés dans le chapitre III. Les concentrations de Cu^{+2} et Ni^{+2} métaux dans les échantillons d'étalonnage sont données dans le tableau **IV.1**.

Tableau (IV.1) : concentration des mélanges du lot d'étalonnage en cuivre et nickel

Mélange	Cu ($\mu\text{g/ml}$)	Ni ($\mu\text{g/ml}$)
M1	0,134	1,156
M2	0,22	1,076
M3	0,306	0,997
M4	0,392	0,918
M5	0,478	0,838
M6	0,564	0,759
M7	0,65	0,679
M8	0,736	0,6
M9	0,822	0,520
M10	0,908	0,441
M11	0,994	0,361
M12	1,08	0,282
M13	1,166	0,2031
M14	1,252	0,123

II.1.2. Spectre d'absorption

Nous avons tracé les spectres des mélanges par rapport à la référence, dans l'intervalle de longueurs d'onde de 400 à 700 nm avec un pas de 1 nm, et nous avons enregistré 301 points de longueurs d'onde.

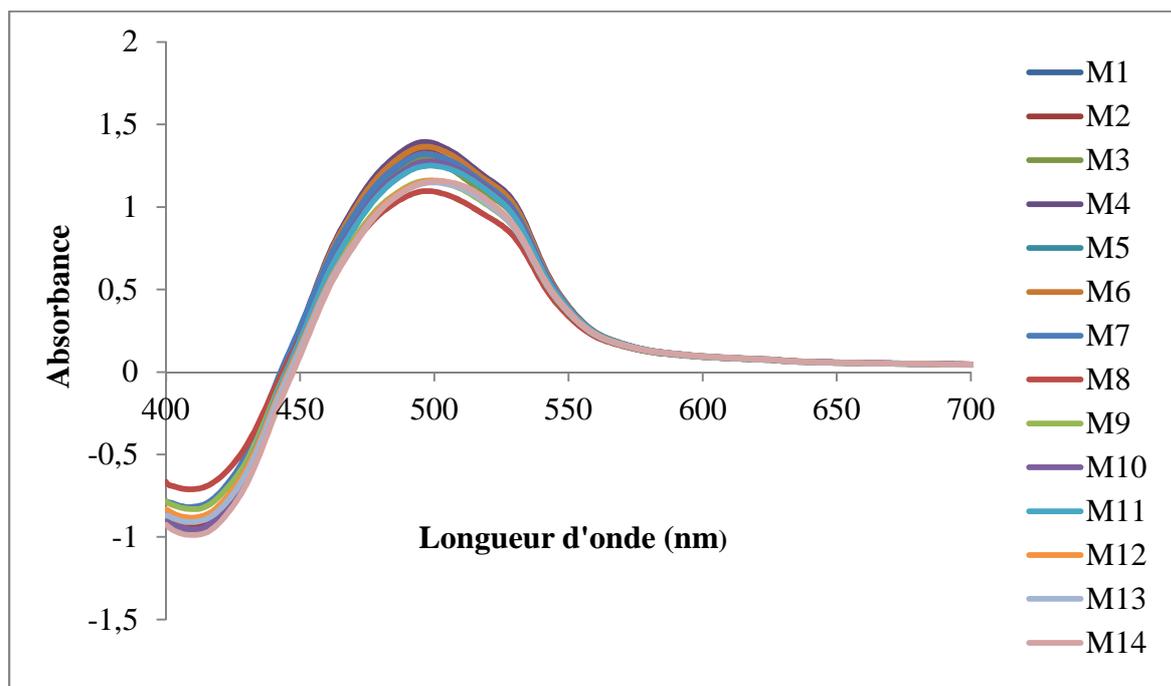


Figure (IV.1) : Spectre d'absorption des complexes Cu(II) /Ni(II)-PAR dans la série d'étalonnages M1 à M14 du tableau IV-1.

Dans cette étape d'étalonnage, nous avons relié les données spectrales obtenues avec les concentrations en Cu^{+2} et Ni^{+2} en utilisant la régression des moindres carrés partiels.

IV.2. Etape test

IV.2.1. Echantillons test

Nous avons préparé comme précédemment, sept mélanges M 15 à M 21. Les concentrations des ions métalliques Ni^{2+} et Cu^{2+} dans ces mélanges, ont été choisit dans leurs intervalles de validité de la loi de Beer-Lambert. Ces concentrations sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau (IV.2): Concentrations des échantillons test en cuivre et nickel

Echantillon	Cu ($\mu\text{g/ml}$)	Ni ($\mu\text{g/ml}$)
M 15	0,177	1,110
M 16	0,349	0,958
M 17	0,521	0,799
M 18	0,693	0,639
M 19	0,865	0,481
M 20	1,037	0,322
M 21	1,209	0,163

IV.2.1. Spectre d'absorption

Nous avons tracé les spectres des mélanges de la série test par rapport à la référence, dans l'intervalle de longueurs d'onde de 400 à 700 nm avec un pas de 1 nm, et nous avons enregistré 301 points de longueurs d'onde.

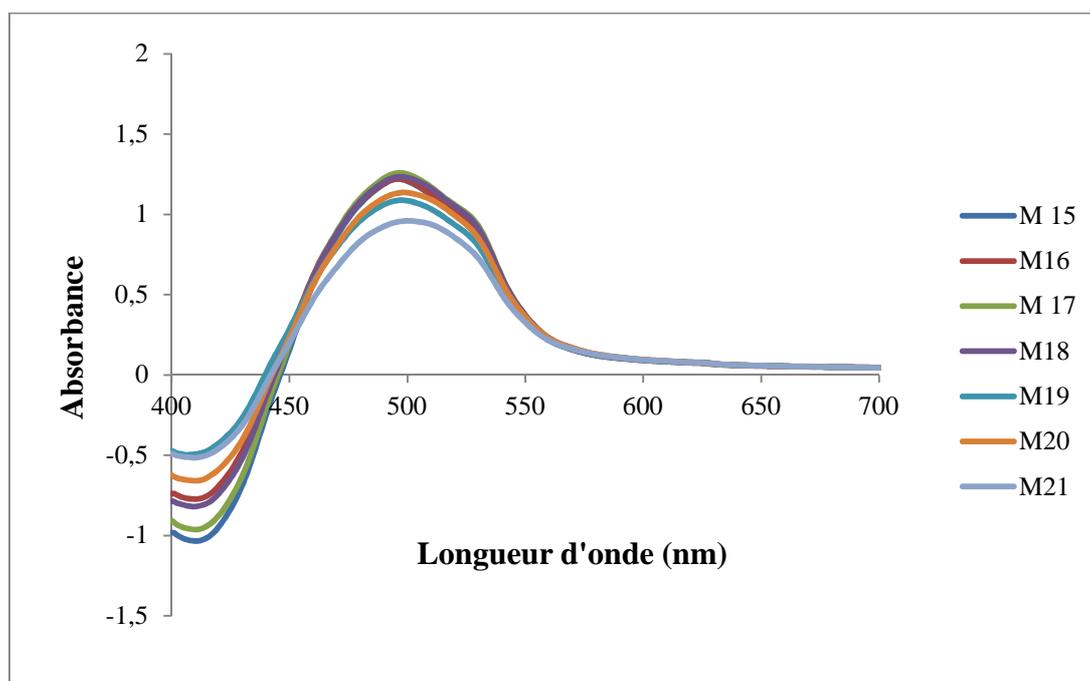


Figure (IV.2): Spectres d'absorption des échantillons test de M 15 à M 21

IV.2.3. Résultats de la prédiction

L'étape d'essai (test) permet d'étudier le comportement des modèles d'étalonnage obtenus quand nous les appliquons sur des échantillons qui n'ont pas participé à la construction de ces modèles. La série test est constituée de sept échantillons synthétiques préparés de la même manière que ceux de l'étalonnage. Cette étape permet de vérifier le pouvoir prédictif et la fiabilité des modèles en calculant le critère statistique erreur relative en pourcentage.

$$\text{Erreurs relative} = 100 * (\text{valeur prédite} - \text{valeur de référence} / \text{valeur de référence})$$

Chapitre IV Résultats expérimentaux: Détermination simultanées de Cu et Ni

Les résultats obtenus sont dans le tableau suivant :

Tableau (IV.3): Résultats de la prédiction des mélanges C(II)/Ni(II)- PAR de la série test par la PLS.

Echantillon	Valeur de référence ($\mu\text{g/ml}$)		Valeur prédite ($\mu\text{g/ml}$)		Erreur relative (%)	
	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni
M15	0,177	1,110	0,181	1,113	1,98	0,27
M16	0,349	0,958	0,369	0,939	5,64	-1,98
M17	0,521	0,799	0,476	0,840	-8,57	5,10
M18	0,693	0,639	0,675	0,656	-2,62	2,73
M19	0,865	0,481	0,838	0,506	-3,17	5,20
M20	1,037	0,322	1,034	0,324	-0,26	0,76
M21	1,209	0,163	1,225	0,148	1,32	-8,98

Nous constatons d'après les tableaux VI.3, VI.4 que les valeurs de l'erreur relative en valeurs absolues sur la détermination des concentrations de Cu^{+2} et Ni^{+2} sont inférieures à 9 %, ce qui signifie, que les résultats de la prédiction sont très satisfaisants, et que le modèle PLS appliqué aux données des spectres d'absorption du visible est fiable.

En traçant la concentration prédite du métal en fonction de sa concentration de référence. Nous obtenons les figures IV.3 et IV.4 respectivement cuivre et nickel.

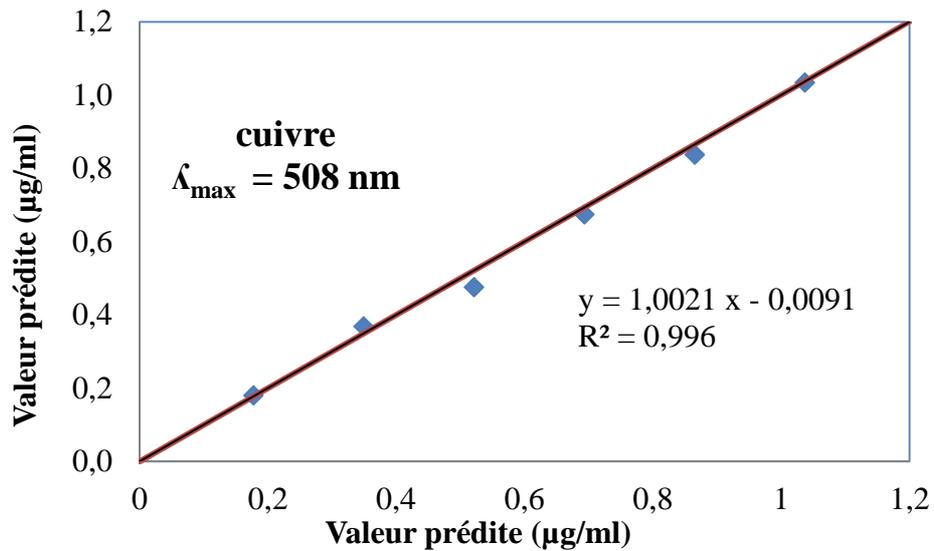


Figure (IV. 3): concentration prédite de Cu en fonction de sa concentration de référence

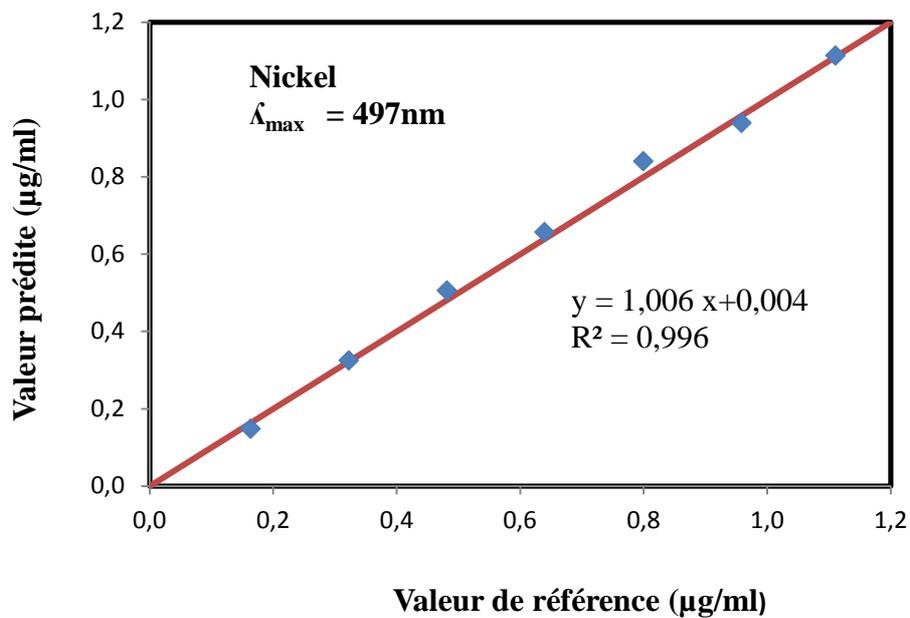


Figure (IV.4): concentration prédite de Ni en fonction de sa concentration de référence

Nous constatons d'après les figures (IV.3) et (IV.4) que les points représentés sont presque sur la première bissectrice, c'est-à-dire que la concentration prédite est égale à la concentration de référence. La PLS appliquées aux données des spectres donne des résultats des concentrations le Cu et Ni pratiquement identiques, à celle des valeurs de référence.

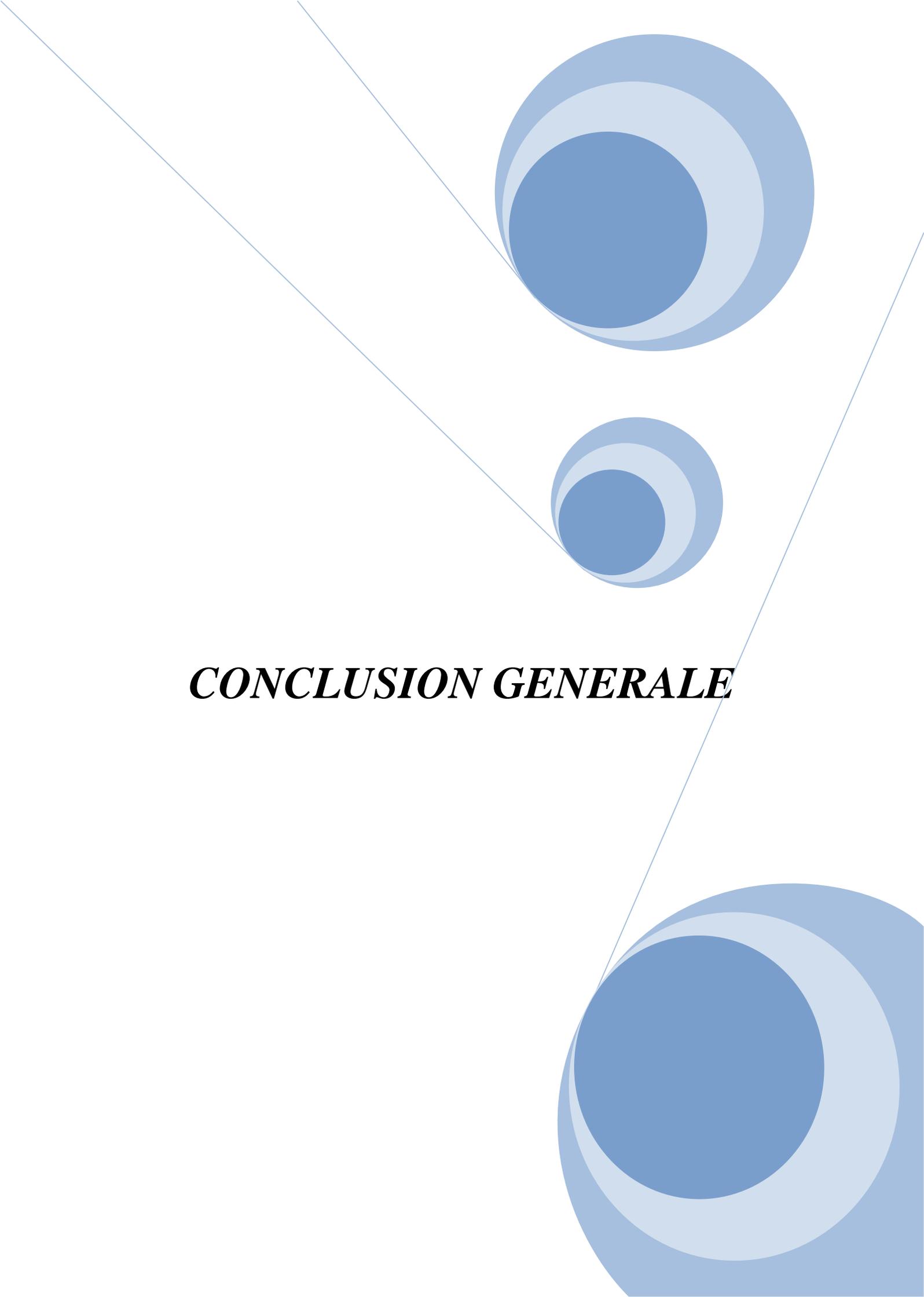
IV.3. Conclusion

Chapitre IV Résultats expérimentaux: Détermination simultanées de Cu et Ni

Nous avons consacré ce chapitre à l'application de la méthode mathématique qui est la régression des moindres carrés partiels PLS pour la résolution de données de spectres d'absorption UV-Visible de mélanges (Cu/Ni). Quatorze échantillons d'étalonnage sont nécessaires à la construction des modèles PLS.

Les concentrations prédites des mélanges utilisés dans l'étape de test sont calculées par le modèle et la fiabilité des résultats est donnée en calculant le critère statistique erreur relative en pourcentage

Les valeurs de l'erreur relative dans la prédiction des concentrations sont très proches de 0 % pour la plupart des échantillons testés et aucune valeur de cette erreur n'a dépassé 9%. Ce modèle est donc appliqué avec succès pour la détermination simultanée des métaux cuivre et nickel dans ces mélanges complexes.

The page features a decorative graphic consisting of three blue circles of varying sizes, each with a darker blue center and a lighter blue outer ring. These circles are arranged vertically, with the largest at the top and bottom, and a smaller one in the middle. Two thin blue lines intersect at a point between the top and middle circles, forming a V-shape that points towards the center. The text "CONCLUSION GENERALE" is centered on the page.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce présent travail est l'élaboration d'une méthode de détermination simultanée du cuivre et nickel par la spectrophotométrie UV visible, La méthode de la régression des moindres carrés partiel PLS a été appliquée et optimisée dans la détermination simultanée des métaux Cu et Ni .

Les solutions aqueuses de ces ions métalliques à l'état de traces ne sont pas colorées, nous nous sommes donc intéressés à l'étude de la formation de complexe colorés, soluble dans l'eau.

Nous somme arrivé aux résultats suivants :

1. Les résultats expérimentaux des conditions opératoires de formation des complexes Cu(II) et Ni(II) montrent que :

➤ En présence du 4-(2-pyridylazo)-résorcinol, les complexes de Cu (II) et Ni (II) se forment mieux en milieu basique. Les absorbances maximales ont été obtenues à pH=9 pour les complexes Cu(II) et Ni(II). Cette valeur a été donc sélectionné comme pH optimal de formation des complexes Cu(II)-PAR et Ni(II)-PAR.

➤ L'effet de la nature des surfactants a été étudié. Nous n'avons constaté aucune amélioration des propriétés spectrales des complexes obtenus en présence des surfactants. Les coefficients d'absorptivité molaire des complexes binaires Cu(II)-PAR et Ni(II)-PAR sont respectivement : $\epsilon_{\text{Cu(II)-PAR}} = 4,529 \cdot 10^4 \text{ l/mol.cm}$, $\epsilon_{\text{Ni(II)-PAR}} = 7,8255 \cdot 10^4 \text{ l/cm.mol}$.

➤ L'étude de l'ordre des ajouts des réactifs a montré que l'ordre (Solution Tampon+ PAR+ Solution du Métal) donne des absorbances maximales relativement plus importantes pour les deux ions métalliques aux conditions de dosage.

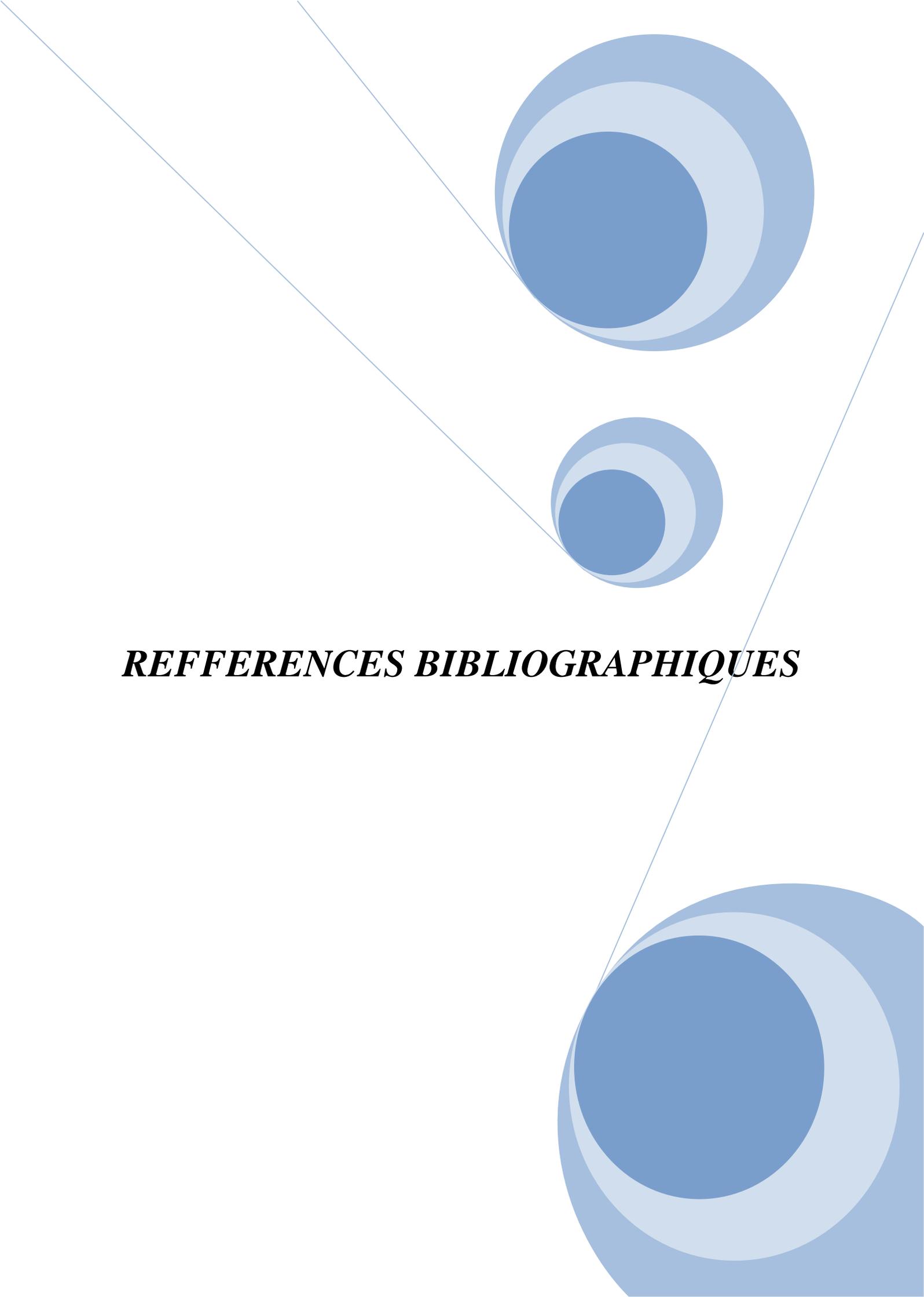
➤ L'influence du temps sur les complexes binaires de Cu(II) et Ni(II) nous a permis de constater que les complexes Cu(II)-PAR et Ni(II)-PAR restent stables pendant environ deux heures.

2. La détermination individuelle des complexes Cu(II) et Ni(II), nous à permis d'arriver aux résultats suivants :

Les intervalles de concentration vérifiant la linéarité de Beer-Lambert sont $[0,134\mu\text{g/ml} - 1,252\mu\text{g/ml}]$ et $[0,1237\mu\text{g/ml} - 1,1563\mu\text{g/ml}]$ pour le cuivre et le nickel respectivement. Dans ces intervalles de concentration, les coefficients de corrélations des droite d'étalonnage sont très proches de 1.

2. Le mélange nickel-cuivre est un système complexe extrêmement difficile, due au chevauchement très important des spectres. Le modèle d'étalonnage PLS a été appliqué avec succès pour la résolution de ces mélanges. Sept échantillons ont été utilisés pour tester la fiabilité de ce modèle. Les erreurs relatives sur la concentration sont négligeables, les valeurs moyennes sont : 3,36% et 3,57% dans la détermination du Cu et Ni respectivement.

Donc conclure que ce modèle d'étalonnage multi-variés PLS est adéquat à la détermination simultanée de Cu et Ni par la spectrophotométrie UV-Visible.

The page features a decorative graphic consisting of three overlapping blue circles of varying sizes, arranged vertically. Two thin blue lines intersect at a point between the top and middle circles, forming a V-shape that points downwards. The circles are composed of concentric layers of different shades of blue, creating a 3D effect. The text is centered horizontally between the middle and bottom circles.

REFFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] M. F. Greniel, H. Casabianbca, *Contribution de l'analyse à l'authentification des produits naturels*, *J. act. Chim*, p40-43, **1999**.
- [2] UV, Spectrometry Group, *UV Spectroscopy technics instrumentation*, data handling, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, **2008**.
- [3] G. E. Wood, Copper. Ministère de l'Énergie, des Mines et des Ressources, édition Canadian minerals yearbook ,Ottawa ,**1976**.
- [4] K. Patrick, *J. Inst. Can. Sci. Technol. Aliment*, Vol 3, 24-26, **1974**.
- [5] R. G. Brereton, *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*, Wiley, Chichester, UK, **2003**.
- [6] R. Leardi, M. B. Seasholtz, R. J. Pell, *Anal. Chim. Acta*, 461, 189-200, **2002**.
- [7] H. C. Goicoechea, A. C. Olivieri, *J. Chemometrics*, 17, 338-345, **2003**.
- [8] M. O. Delcourt, N. Bois, F. Chomaib, *équilibre chimique en solution*, édition Deboeck Bruxelles, hollande, **2004**.
- [9] P. Geladi, B. R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, 185(1), 1-17, **1986**.
- [10] A. Ringbom, *Les complexes en chimie analytique*, édition Dunod, Paris, **1967**.
- [11] W. Holer, j. Dauchot-weymeers, *Chimie analytique*, édition Dumont-Deboeck, Bruxelles, hollande, **2002**.
- [12] G. Charlot, *Dosage absorptiométrique des éléments minéraux*, Canada, **2003**.
- [13] R. Gaboriaud, *Physico-chimie des solutions*, édition Masson, paris, **1996**.
- [14] M. Guernet, M. Hamon, *Abrégé de chimie analytique*, Moscou, **1980**.
- [15] L. Sommer, *Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet*, édition Elsevier Science, Amsterdam, **1989**.
- [16] J. Louis, *Chimie analytique et équilibre ionique*, France, **2006**.
- [17] D. Berbernache, A.M. Cournil, *Equilibres en solutions*, édition Masson, paris, **1996**.

Références bibliographiques

- [18] P. Arnaud, F. Rongérol, G. Chamband, *Chimie physique*, 5^{ème} édition, Masson, Paris, **1993**.
- [19] R. Ouahes, B. Devally, *Chimie générale*, édition OPU, Alger, **1988**.
- [20] H. Wen Gao, H. laing Shi, *Analytical chemistry*, Vol 52, 1045-1048, **1997**.
- [21] K. Zrei, M. Atabati, Z. Malekshabani, *Analytica chimica Acta*, 486, 247–254, **2003**.
- [22] E. Pramauro, E. Pelezetti, *Surfactants in analytical chemistry*, édition Elsevier science Amsterdam, **1996**.
- [23] L. Grogory, M. Iutire, *Critical reviews in analytical chemistry*, 257-278- page 21, **1990**.
- [24] K. Othemer, *Encyclopedia of chemical technology*, édition John Wiley, New York, **1983**.
- [25] C. Lapinte, P. Viout, *Catalyse micellaire. Technique de l'ingénieur*, vol 4, 132-138, **1980**.
- [26] J. Georges, *j. Spectrochimica acta review*, 45, 87–93, **1990**.
- [27] F. Rouessac et A. Rouessac, *Analyse chimique, méthodes et technique instrumentales modernes*, 5^{ème} édition, Dunod, Paris, **2000**.
- [28] Y. Roggo, *détermination de la qualité de la betterave sucrière par la spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie*, Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies, Lille, France, **2003**.
- [29] F. Rouessac, A. Rouessac, *Analyse chimique méthode et techniques instrumentales modernes*, 5^{ème} édition, Dunod, Paris, France, **2000**.
- [30] R. Meyer, C. Denier, *Spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet - Bull. Un. Phys*, 784, p 895-908, **1996**.
- [31] P. Gemperline, *Practical guide to chemometrics*, 2^{ème} édition, CRC Press, NY, USA, **2006**.
- [32] K. Esbensen, T. Midtgaard, S. Schonkoph, *Multivariate Analysis in Practice*, Camo, A. S., Trondheim, Norvège, **1994**.
- [33] A. Hoskuldsson, *Prediction Methods in Science and Technology*, vol 1, édition Thor, Pologne, **1996**.
- [34] H. Martens, T. Naes, *Multivariate calibration*, John Wiley & Sons, NY, USA, **1989**.

Références bibliographiques

[35] M. Tenenhaus, *La regression PLS, théorie et pratique*, édition TECHNIP, Paris, France, **1998**.

[36] M. Benamor, N. Agruerssif, *spectrochim. Acta* , Part A, 69, 676-681, **2008**.

[37] A. Kachbi , N. Aguerssif, M. Benamor, , *Current Anal. Chem*, 6(1), 88-93, **2010**.

[38] A. Afkhami, M. Bahram, *Spectrochimica Acta*, Part A, 61, 869-877, **2005**.

Détermination simultanée du cuivre et du nickel par la spectrophotométrie

Résumé

La spectrophotométrie UV-Visible et la méthode chimiométrique PLS (la régression des moindres carrés partiels) ont été développées pour la détermination simultanée des métaux dans des mélanges (Cu(II)/Ni(II)). Cette méthode repose sur les réactions de complexation de cuivre, nickel avec le 4-2-(pyridylazo)-résorcinol (PAR) à pH optimum = 9

L'étalonnage de données spectrales des mélanges par le modèle PLS repose sur la préparation d'une série de 14 échantillons pour le mélange cuivre et nickel, La concentration de chaque ion métallique est variée dans son intervalle de linéarité.

La fiabilité de ce modèle a été vérifiée en utilisant sept échantillons test pour le mélange de cuivre et nickel. Les valeurs moyennes de l'erreur relative en % en utilisant PLS en valeur absolue sont 3,36 et 3,57 pour respectivement cuivre et nickel. Ces valeurs montrent le pouvoir prédictif important du modèle la PLS utilisant.

Mots clés: Détermination spectrophotométrique simultanée, régression des moindres carrés partiels, Cuivre et nickel.