

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem  
Faculté des Sciences exactes et de  
l'informatique**



**DEPARTEMENT DE CHIMIE**

Mémoire de fin d'étude présenté pour l'obtention du diplôme de master en chimie

Spécialité : Analyse spectrale.

Par

**NZONG MBA Martine**

## **Analyse d'un mélange binaire par spectrophotométrie**

Soutenu publiquement le /05./2017

Devant le jury :

Président	<b>BELOUATEK AISSA</b>	Professeur Université de Mostaganem
Encadreur	<b>BENDERDOUCHE Nouredine</b>	Professeur Université de Mostaganem
Examineurs	<b>BELAYACHI Amel</b>	MC, Université de Mostaganem

*Année universitaire 2016/2017*

# Dédicaces

---

*Je dédie mon mémoire*

A

- *Ma famille*

*Ma mère Nzong Mba Marie-Madeleine,  
Mon frère Mba Ella jean-chrysostome et ma sœur jumelle Nyangone  
Mangouka Diana Denise*

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être,  
ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune  
dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.*

- *Ceux qui m'ont toujours soutenue :*  
*Mes compatriotes Aurel, Fred et Christ.*  
*Mes amis Raine, Sokhna, Awa, Fatou sans oublier Wilfried et  
Othniel.*

*A tous ceux qui me sont chers.*

# Remerciements

---

Je rends grâce à Dieu pour m'avoir donné la santé, la force et le courage d'accomplir ce modeste travail.

Je remercie sincèrement mon encadreur M.BENDERDOUCHE pour ses précieux conseils et sa disponibilité durant ces mois.

Je remercie aussi les membres du jury Monsieur BELOUATEK le président et Madame A.BELAYACHI l'examinatrice d'avoir accepté d'examiner mon mémoire.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers les personnes qui ont rendu mon travail possible :

- ✚ Tout le personnel responsable du laboratoire de recherche et pédagogique de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de Mostaganem, particulièrement *Asma*.
- ✚ Tous mes condisciples qui m'ont toujours montré de l'affection et du soutien dont j'avais besoin.

Je tiens également à remercier Mme A. BELAYACHI pour ses sages conseils et sa disponibilité.

Mes remerciements s'adressent à tout le corps enseignant de l'université de Mostaganem notamment ceux du département de chimie qui m'ont transmis le savoir nécessaire tout au long de mon cursus universitaire.

Je remercie particulièrement les frères maristes Bernard et Xemar, mes amis Fred, Aurel, Raine, Roland, Dorine pour leur gentillesse.

Au terme de ce travail, je veux exprimer mon immense gratitude à tous ceux qui ont, d'une manière ou d'une autre, contribué à l'élaboration de ce travail et qui ont su m'apporter leur soutien.

# Liste des tableaux

---

Tableaux	Titres	Pages
Tableau IV.1	Propriétés chimique des colorants.	25
Tableau IV.2	Résultats obtenus par la méthode des équations simultanées du mélange rhodamine/safranine	26
Tableau IV.3	Résultats du mélange rhodamine et safranine	27
Tableau IV.4	Résultats obtenus par la méthode des équations simultanées du mélange bleu de méthylène/safranine	29
Tableau IV.5	Résultats du mélange bleu de méthylène et safranine.	30
Tableau IV.5	Résultats des concentrations de safranine (SF) calculée par la méthode des rapports de spectres	30
Tableau IV.6	Résultats des concentrations de safranine (SF)	32
Tableau IV.7	Résultats des concentrations du bleu de méthylène (BM)	33
Tableau IV.8	Résultats des concentrations du bleu de méthylène (BM)	34
Tableau IV.9	Résultats des concentrations de la rhodamine (RHD)	35
Tableau IV.10	Résultats des concentrations de la safranine (SF)	36
Tableau IV.11	Résultats des concentrations de la rhodamine (Rh)	37
Tableau IV.12	Valeur de la dérivé à $\lambda = 315,63$ nm aux différentes concentrations analysées.	38
Tableau IV.13	Calcul de la concentration de la rhodamine et de la safranine	40
Tableau IV.14	Calcul de la concentration de la Safranine	44

## Liste des figures

Figures	Titres	Pages
Figure I.1	Schéma d'un spectre	5
Figure I.2	Schéma d'un spectrophotomètre	6
Figure III.1	Spectres dérivés du 1 <sup>er</sup> ordre des composés x et y	16
Figure IV.1	Courbes d'étalonnage de la rhodamine à » <sub>1</sub> et » <sub>2</sub>	25
Figure IV.2	Courbes d'étalonnage de la safranine à » <sub>1</sub> et » <sub>2</sub>	26
Figure IV.3	Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène à » <sub>1</sub> et » <sub>2</sub>	28
Figure IV.4	Courbe d'étalonnage de la safranine à » <sub>2</sub>	29
Figure IV.5	Courbe d'étalonnage $\Delta \left( \frac{A_{SF}}{A_{BM2}} \right) = f(C_{SF})$ de la safranine	31
Figure IV.6	Courbe d'étalonnage de $\Delta \left( \frac{A_{BM}}{A_{SF1}} \right) = f(C_{BM})$ du bleu de méthylène	32
Figure IV.7	Courbe d'étalonnage de $\Delta \left( \frac{A_{SF}}{A_{BM2}} \right) = f(C_{SF})$ de la safranine.	33
Figure IV.8	Courbe d'étalonnage de $\Delta \left( \frac{A_{RH}}{A_{SF1}} \right) = f(C_{RH})$ de la rhodamine	34
Figure IV.9	Courbe d'étalonnage de $\Delta \left( \frac{A_{SF}}{A_{RH2}} \right) = f(C_{SF})$ de la safranine	35
Figure IV.10	Courbe d'étalonnage de $\Delta \left( \frac{A_{Rh}}{A_{SF2}} \right) = f(C_{Rh})$ de la rhodamine(B)	36
Figure IV.11	Spectres d'absorption de la Rhodamine B à différents concentrations	38

## Liste des figures

---

Figure IV.12	Dérivée première du spectre d'absorbance de la Rhodamine B.	39
Figure IV.13	Dérivée première du spectre d'absorbance de la Rhodamine B.	39
Figure IV.14	Courbe d'étalonnage de la dérivée première du spectre de la Rhodamine en fonction de la concentration	40
Figure IV.15	Spectres d'absorption de la Safranine à différents concentrations	41
Figure IV.16	Dérivée première du spectre d'absorbance de la solution de Safranine de concentration $2 \frac{1}{4} \mu\text{e}$	42
Figure IV.17	Dérivée première du spectre d'absorbance de la solution de Safranine de concentration $4 \frac{1}{4} \mu\text{e}$	42
Figure IV.18	Courbe d'étalonnage de la dérivée première du spectre de la Safranine en fonction de la concentration.	43

# SOMMAIRE

---

LISTE DES TABLEAUX .....	iii
--------------------------	-----

LISTES DES FIGURES .....	iv
--------------------------	----

## TABLE DE MATIERE

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

### Partie A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.

#### Chapitre I : SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE.

I.1 Introduction .....	3
------------------------	---

I.2 Principe et Fonctionnement . .....	3
--	---

I.3 La Loi de BEER-LAMBERT .. .....	4
-------------------------------------	---

I.3.1 Validité de la Loi de BEER-LAMBERT .. .....	4
---	---

I.3.2 Loi d'additivité des absorbances .. .....	5
---	---

I.4 Spectres d'absorption UV-Visible .. .....	6
---	---

I.5 Appareillage et Fonctions. ....	6
-------------------------------------	---

I.6 Avantages et limites de la spectrophotométrie UV-Visible.....	8
---	---

I.6.1 Avantages .....	8
-----------------------	---

I.6.2 Limites ... .....	9
-------------------------	---

#### Chapitre II : GENERALITE SUR LES COLORANTS

II.1 Introduction .....	10
-------------------------	----

II.2 Utilisation des colorants .....	10
--------------------------------------	----

II.3 Les dangers des colorants . .....	10
--	----

II.4 Méthodes de traitement .....	11
-----------------------------------	----

II.4.1 Méthode physique .....	11
-------------------------------	----

## SOMMAIRE

---

II.4.1.1. La filtration membranaire .....	11
II.4.1.2 Adsorption sur charbon actif .....	12
II.4.1.3. Méthode physico-chimique de coagulation – floculation.....	12
II.4.2 Méthode chimique. ....	12
II.4.3 Méthode biologique .....	13
II.4.3.1 Traitements aérobie .....	13
II.4.3.2 Traitements anaérobies. ....	13
 <b>Chapitre III: ANALYSE SPECTRALE</b>	
III.1 Méthode analytique .....	14
III.1.1 Méthode des équations simultanées .....	14
III.1.2 Méthode des rapports de spectres d'absorbances. ....	15
III.2 Méthode des dérivées .....	17
III.2.1 Introduction .....	17
III.2.2 Méthode de rapport de dérivé de spectre .....	17
III.3 Calcul d'incertitude ..	19
III.3.1 Incertitude au laboratoire. ....	19
III.3.2 Différents type d'incertitude ..	21



## Partie B : EXPERIMENTATIONS ET RESULTATS

### Chapitre IV : PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1 Introduction .....	23
IV.2 Les molécules à analyser .....	22
IV.2.1 Propriétés physico chimique des colorants. ....	22
IV.2.1.1 Bleu de méthylène. ....	22
IV.2.1.2. Safranine.....	22
IV.2.1.3.RhodamineB .....	22
IV.2.2. Propriétés chimique des colorants.....	23
IV.3. Méthodes analytique.....	23
IV.3.1 Méthode des équations simultanées.....	24
IV.3.1.1. Mélange de la safranine et de la rhodamine B.....	24
IV.3.1.1.1. Concentrations des colorants dans le mélange sont identiques.....	24
IV.3.1.1.2. Concentrations des colorants dans le mélange sont différentes.....	27
IV.3.1.2 Mélanges du bleu de méthylène et de la safranine.....	27
IV.3.1.2.1. Concentrations des colorants dans le mélange sont identiques.....	28
IV.3.1.2.2. Concentrations des colorants dans le mélange sont différentes.....	30
IV.3.2. Méthode de rapport des spectres d'absorbance. ....	31
IV.3.2.1 Mélange du bleu de méthylène et de la safranine. ....	31
IV.3.2.1.2. Concentrations des colorants dans le mélange sont identiques.....	31
IV.3.2.1.2. Concentration variable des colorants.....	33
IV.3.2.2. Mélange de la rhodamine et safranine. ....	34

## SOMMAIRE

---

IV.3.2.2.1. Concentrations des colorants dans le mélange sont identiques.....	34
IV.3.2.2.2. Concentration variable des colorants.....	35
IV.3.3. Méthode de dérivés de spectres.....	37
IV.3.3.1. Mélange rhodamine B/safranine. ....	37
CONCLUSION GENERALE .....	45
REFERENCES BIBLIOGRAPHIE .....	46
ANNEXES	

Actuellement le monde de la chimie est dirigé par de diverses formes de dosages, de combinaisons, de synthèses. Leur nombre ne cesse d'augmenter de jour en jour. Ces produits à composant multiple gagnent en intérêt, que ce soit sur le plan médical qu'environnemental. Il est alors souhaitable que ces formulations répondent à certaines normes relatives à leur qualité, leur quantité et leur efficacité. Cela ne peut être possible que si des techniques d'analyses sont disponibles pour leur détermination.

Cependant l'analyse de ces nouveaux produits à composants multiple représente encore un défi majeur dans l'analyse moderne, dans des domaines tels que la chimie analytique, l'analyse des médicaments, le contrôle de la pollution...

Ils existent différentes techniques en spectrophotométrie ultraviolet et visible qui sont utilisées simultanément pour l'analyse des échantillons à composants multiples, elles sont basées sur l'enregistrement et le traitement des spectres d'absorption. Ces techniques permettent de minimiser les techniques de séparation antérieure car les procédés classique comme l'extraction (exemple de la chromatographie) nécessitent une grande consommation de solvant, accompagnés de risque de perte ou de contamination de l'échantillon.

De ce fait, nous avons jugé utile de comparer quelques méthodes d'analyse spectrale, notamment la méthode analytique et la méthode de dérivé qui permettent la détermination des concentrations d'un mélange binaire.

L'objectif de travail est d'analyser deux mélanges de colorants par spectrophotométrie.

Ce manuscrit se compose de deux parties principales :

Dans la partie A, nous présenterons une synthèse bibliographique sur la spectrophotométrie d'absorption dans l'UV-Visible et les lois qui la régissent ; les généralités sur les colorants et les paramètres des méthodes d'analyse spectrale moderne dans un mélange binaire.

Dans la partie B, nous présenterons les résultats expérimentaux de l'analyse de deux mélange de deux colorants : le bleu de méthylène/la safranine et la rhodamine/la safranine.

# **Partie A**

## **Synthèse Bibliographique**

## I.1. Introduction

La spectrophotométrie d'absorption est une technique basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, à absorber la lumière à certaines longueurs d'ondes d'un spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert [1], qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, et aussi, une étude structurale des complexes par l'étude des spectres d'absorption.

## I.2 Principe de fonctionnement

On parle de spectrophotométrie lorsque les radiations électromagnétiques rencontrent la matière. Ces interactions sont observées dans le domaine UV-Visible (UV de 200 à 400 nm et visible de 400 à 800 nm).

La matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité. Ceci est due à une transition énergétique qui correspond à un saut d'un électron d'une orbitale moléculaire fondamentale occupée à une orbitale moléculaire excitée vacante.

Un électron à l'état fondamental absorbe des radiations d'une énergie  $E$  suffisante pour l'élever à un niveau d'énergie supérieur (l'état excité) ce qui détermine la longueur d'onde  $\lambda$ , par la relation [2] :

$$E = h c / \lambda \quad (\text{I.1})$$

Où :

$h$  : est la constante de Planck.

$c$  : La vitesse de la lumière.

Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique.

## I.3 La loi de Beer-Lambert

Un rayonnement électromagnétique traversant un milieu subit plusieurs modifications. Une partie du faisceau est réfléchi, une autre est absorbée et transformée en chaleur par interaction avec la matière, le reste passe à travers le milieu soumis au rayonnement mis en jeu et à l'élément chimique soumis au rayonnement.

On définit la transmittance comme étant le rapport de l'intensité de la lumière transmise (I) sur l'intensité de la lumière incident ( $I_0$ ) :

$$T = I / I_0 \quad (\text{I.2})$$

Tandis que l'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui la traverse, c'est le logarithme décimal du rapport de l'intensité de la lumière incident ( $I_0$ ) et l'intensité de la lumière transmise (I); l'inverse de la transmittance :

$$A = \log (I_0 / I) = - \log T \quad (\text{I.3})$$

La relation de Beer-Lambert fait état d'une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du soluté à une longueur d'onde précise :

$$A = \log (I_0 / I) = \varepsilon l C \quad (\text{I.4})$$

Où :

$\varepsilon$  : L'absorptivité d'extinction molaire (L / mol.cm).

$l$  : Longueur du trajet optique dans l'échantillon (cm).

$C$  : Concentration molaire du soluté (mol / L).

Il est important de noter que  $\varepsilon$  est une fonction de la longueur d'onde et donc que la loi de Beer-Lambert est seulement vraie en lumière monochromatique. Les intensités I et  $I_0$  sont mesurées simultanément ou successivement selon le matériel employé (spectrophotomètre à simple ou à double faisceau). La mesure de  $I_0$  se fait à l'aide d'un blanc qui permet de tenir compte de la fraction du rayonnement absorbé et/ou réfléchi par la cuve et le solvant. [2].

La loi de Beer-Lambert ne s'applique en temps normal que pour un seul constituant en solution. Le constituant absorbera une quantité de la lumière à plusieurs longueurs d'onde. Ces valeurs sont représentées par un graphique que l'on nomme spectre (figure I.1), donnant l'absorbance en fonction des longueurs d'onde.

### I.3.1 Validité de la loi de Beer-Lambert

De nombreux paramètres peuvent provoquer une déviation de la loi Beer-Lambert. Celle-ci n'est plus vraie quand la concentration devient trop élevée ( $C \approx 10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>), quand

une réaction modifie la composition ou le pH, ou quand il reste des impuretés. En outre elle doit être adaptée en cas de liaisons hydrogène avec le solvant, de solvation, d'interactions molécule-molécule aux fortes concentrations, ou de fluorescence [1]. Le calibrage doit alors faire appel à des méthodes non linéaires. La solution doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraîneraient une diffusion de la lumière).

Il faut travailler en lumière monochromatique car  $\epsilon$  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 où la solution absorbe le plus, c'est-à-dire la longueur d'onde la teinte est complémentaire à celle de la solution.

### I.3.2 Loi d'additivité des absorbances

Considérons une cuve de longueur  $l$  contenant une solution renfermant  $n$  substances colorées, chacune ayant une concentration  $C_i$  et un coefficient d'absorption molaire  $\epsilon_i(\lambda)$  à la longueur d'onde et à la température considérées. Chaque substance a une absorbance [3] :

$$A_i = \epsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot C_i \quad (\text{I.5})$$

Dans le cas de mélanges homogènes dilués, les densités optiques des différentes espèces contenues dans le mélange sont additives.

Si deux solutions absorbent ( $A_1$  et  $A_2$ ) à la même longueur d'onde, l'absorbance du mélange ( $A_m$ ) est égale à la somme de leurs absorbances :

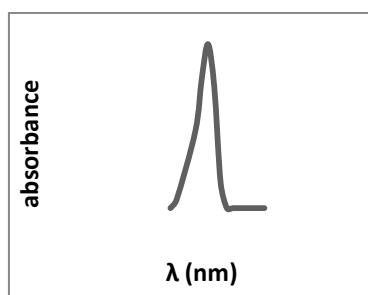
$$A_m = A_1 + A_2 \quad (\text{I.6})$$

L'expérience montre que pour les solutions diluées, l'absorbance totale  $A(\lambda)$  de la solution est additive.

$$A(\lambda) = l \sum_i \epsilon_i(\lambda) \cdot C_i \quad (\text{I.7})$$

## I.4 Spectre UV-Visible

Un spectre UV-Visible décrit la variation de l'absorbance ( $A$ ) en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ). La bande d'absorption est caractérisée par sa position en longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  (nm) et par son intensité reliée au coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\max}$  ( $A = \epsilon lC$ ). La position du maximum d'absorption correspond à la longueur d'onde de la radiation qui provoque la transition électronique.



**Figure I.1.** Schéma d'un spectre.

## I.5. Appareillage et fonctions

Le spectrophotomètre est l'appareil qui permet de visualiser les bandes d'absorption d'un spectre. Il permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration.



Les spectrophotomètres comprennent en général : une source, un porte-échantillon, un monochromateur, un détecteur et un appareil de lecture [1-5].

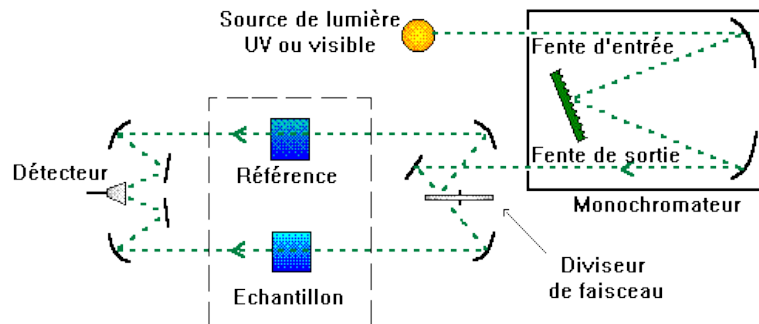


Figure I.2. Schéma d'un spectrophotomètre.

➤ **Source :**

Pour la plupart des spectrophotomètres UV-Visible, on utilise principalement deux types de lampes afin de couvrir la totalité du spectre. Ainsi, pour la partie UV du spectre, on emploie le deutérium ou parfois le xénon à haute pression. Les lampes deutérium émettent en effet un rayonnement dont les longueurs d'ondes sont comprises approximativement entre 180 et 400 nm. Ce sont des lampes à arc remplies de deutérium gazeux à basse pression qui émettent un spectre continu ce qui simplifie la prise en compte de données.

En ce qui concerne la partie visible du spectre, les plus utilisées sont les lampes halogène au quartz à filaments de tungstène dont le rayonnement continu, est compris entre 350 et 1300 nm. Il est aussi possible d'utiliser les lampes flash au xénon qui ne chauffent pas si le flash et l'instant du recueil des données sont synchronisés. De plus leurs rayonnements couvrent pratiquement la totalité du spectre UV-Visible.

➤ **Monochromateur :**

La fonction du monochromateur est de sélectionner une longueur d'onde parmi le spectre du rayon incident. Les plus simples sont composés de filtres ne laissant passer qu'une seule longueur d'onde.

Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie. L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueur d'onde. Pour changer de longueur d'onde, il

suffit de faire pivoter le dispositif de dispersion.

➤ **Les détecteurs :**

Il existe deux types principaux de détecteur unicanal et le détecteur multicanal. En fait, le premier convient à monochromateur alors le second est utilisé avec un polychromateur. Le détecteur unicanal le plus utilisé est le photomultiplicateur. C'est un tube à électron quand elle est exposée à la lumière, la lumière incidente arrive sous forme de photon sur la cathode du photomultiplicateur, par effet photoélectrique, il apparaît des électrons qui, grâce aux électrodes placées dans le tube de l'instrument, se multiplient.

➤ **Le recueil du signal :**

Le détecteur est relié grâce à un convertisseur et à un microprocesseur, qui non seulement recueille toute la série de mesure mais également, dans certains spectrophotomètres, conduit le pivotement du système optique (réseau ou prisme).

Actuellement, grâce aux spectrophotomètres modernes, on préfère effectuer une analyse multicomposante plutôt qu'une analyse mono-composante : on obtient ainsi en moins d'une seconde la totalité des données, ce qui permet de résoudre des problèmes de plus en plus complexes et de comparer les spectres de différents échantillons.

## **I.6. Avantages et limites de la spectrophotométrie**

### **I.6.1. Avantages**

Si cette technique est encore largement utilisée, c'est parce qu'elle présente des qualités qui seront développées ci-dessous, dont on peut citer les plus évidentes [4] :

- Vérification et validation des données bien documentées ;
- De nombreux espèces à l'état gazeux, liquide ou solide absorbent dans l'UV-Visible, soit directement, soit après développement d'espèces absorbantes ;
- On peut obtenir de bonnes sensibilités, soit par préparation des échantillons, soit en modifiant les paramètres physiques comme la longueur du trajet optique par exemple ;

- Les temps de réponses peuvent être court, même pour l'enregistrement de spectres complets ;
- Les méthodes modernes de traitement des données permettent de résoudre des problèmes difficiles d'analyse multi-composants ou de suppression des interférences ;
- On peut coupler la spectrophotométrie UV-Visible avec d'autres techniques comme la chromatographique.

### I.6.2. Limites

Les limitations qu'on retrouve dans la spectrophotométrie sont principalement [4] :

- La dynamique (gamme de mesures) est réduite par la loi logarithmique et la lumière parasite ; il existe de plus, les phénomènes de diffusion et de fluorescence ;
- Les interférences spectrales ne sont pas toujours maîtrisées, de même que les effets physico-chimiques comme le pH, les effets du solvant, la température... ;
- C'est une méthode d'analyse essentiellement quantitative, surtout lorsque plusieurs espèces absorbent, ce qui rend difficile la reconnaissance de la signature spectrale ;
- Les logiciels ont tendance à présenter des résultats qui donnent confiance, mais on observe un effet « boîte noire », surtout quand la composition des échantillons varie : les méthodes d'analyse multivariable ne permettent plus de tracer la loi de Beer-Lambert. Il faudra donc vérifier les données fournies avec des échantillons dont les caractéristiques seront connues, et ceux, dans tous les domaines de concentrations où l'on risque de trouver des échantillons inconnus.

## II.1. Introduction

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans les spectres visibles de 380 à 750 nm. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée se fait par réflexion sur un corps, par transmission ou par diffusion, résulte de l'absorbance sélective d'énergie par certain groupe d'atomes appelé groupe chromophore [6].

De manière général, les colorants consistent en un assemblage de groupe chromophore, auxochrome et de structure aromatique conjuguée (cycle benzénique, térylène, etc.).

## II.2. Utilisation des colorants.

L'industrie des colorants constitue un marché considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [7] :

- ✓ Pigment (industrie des matières plastiques).
- ✓ Encres, papiers (imprimerie).
- ✓ Colorants alimentaire (industrie agro-alimentaire).
- ✓ Pigment des peintures, matériaux de construction, céramique (industrie du bâtiment).
- ✓ Colorants capillaire (industrie de cosmétique).
- ✓ Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- ✓ Colorants textile à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, colorant à usage médical etc...

## II.3. Les dangers des colorants

Les dangers potentiels des rejets des colorants dans l'environnement sont :

- **Eutrophisation** : C'est la modification d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel [7]. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau

potable.

- **Sous-oxygénation** : Lorsque d'importantes quantités de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne en oxygène.
- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit à l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et coloration anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau empêchant ainsi la photosynthèse [8].

Il peut aussi y'avoir des dangers à long terme ;

- **La persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [9]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique. On retrouve les composés aromatiques, saturés, les substituants halogène etc...
- **La bioaccumulation** : Désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer les colorants dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre etc...)
- **Cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leur métabolite l'est. Leurs effets mutagènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation [10].

## II.4. Méthodes de traitements

### II.4.1. Méthode physique

#### II.4.1.1. La filtration membranaire

La filtration sur membrane est pilotée par pression hydraulique qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une

membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

#### **II.4.1.2 Adsorption sur charbon actif**

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs). De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses.

#### **II.4.1.3. Méthode physico-chimique de coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (encore appelé disulfate d'aluminium) sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents de textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, acides et basiques [8]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

#### **II.4.2 Méthode chimique**

On peut citer comme méthode chimique de traitement :

- L'Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
- Réduction (Na<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).
- Méthode complexométrique.
- Résine échangeuse d'ions.

Mais les plus connues sont les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- ✓ Le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- ✓ En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- ✓ Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
- ✓ En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [9].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [9]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant.

### **II.4.3. Méthode biologique**

Par épuration biologique, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories [7] : les traitements aérobies (en présence d'oxygène) et anaérobies (en absence d'oxygène).

#### **II.4.3.1. Traitements aérobies**

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente [7,10].

#### **II.4.3.2. Traitements anaérobies**

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en matière organique et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage [11].

### III.1. Méthodes analytiques

Le couplage des spectrophotomètres et des microprocesseurs permet un calcul rapide des spectres et de leurs dérivés, mais aussi le développement de méthode de traitement numérique et de l'analyse de multi-composants. Il existe de nombreuses méthodes aussi nous n'en exposerons que quelques-unes. Elles ont toutes pour objectifs de déterminer les concentrations de deux composants en mélange à partir des absorbances et des spectres d'absorbance de chacun de produits purs.

#### III.1.1. Méthode des équations simultanées

Une des méthodes, simples d'exploitation du spectre est celle utilisant deux longueur d'onde ; si un échantillon contient deux colorants absorbants dont chacun absorbe au  $\lambda_{\max}$  de l'autre, il est peut être possible de déterminer la concentration des deux colorants par la technique des équations simultanées à condition que certains critères soit appliqués.

Les données requises sont [12] :

- L'absorptivité (coefficient d'extinction molaire obtenu à partir de la courbe d'étalonnage des échantillons)  $ax_1$  et  $ax_2$  du premier colorant à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .
- L'absorptivité  $ay_1$  et  $ay_2$  du deuxième colorant à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .
- L'absorbance  $A_1$  et  $A_2$  du mélange à  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ .

Soit  $C_1$  et  $C_2$  les concentrations des colorants 1 et 2 respectivement dans les échantillons dilués (solutions filles). Deux équations sont obtenues sur la base du fait que la somme de l'absorbance du mélange est la somme de l'absorbance individuelle des colorants [12, 13].

$$A_1 = ax_1bC_1 + ay_1bC_2 \quad (\text{III.1})$$

$$A_2 = ax_2bC_1 + ay_2bC_2 \quad (\text{III.2})$$



Pour la mesure des cuves de 1cm, on aura  $b=1$  cm, l'équation (III.2) deviendra ;

$$C_2 = \frac{(A_2 - ax_2 C_1)}{ay_2} \quad (\text{III.3})$$

En remplaçant  $C_2$  dans l'équation (III.3), on obtient :

$$C_1 = \frac{A_2 ay_1 - A_1 ay_2}{ax_2 ay_1 - ax_1 ay_2} \quad (\text{III.4})$$

$$C_2 = \frac{A_1 ax_2 - A_2 ax_1}{ax_2 ay_1 - ax_1 ay_2} \quad (\text{III.5})$$

### III.1.2. Méthode des rapports de spectres d'absorbances

Pour cette méthode on considère un mélange de deux composés x et y de concentration respective  $C_X$  et  $C_Y$ . Le spectre du mélange de concentration  $C_M$  est défini par l'équation suivante [12-14] :

$$A_M = a_x C_x + a_y C_y \quad (\text{III.6})$$

Avec

$A_m$  : L'absorbance du mélange.

$a_x$  et  $a_y$  : Les coefficients d'extinction molaire des composés x et y.

Pour appliquer cette méthode on suivra les étapes suivantes :

- Tout d'abord choisir un spectre (celui du composé x par exemple) de concentration  $C_X$  ;
- Ensuite diviser ce spectre par le spectre du composé y (le diviseur) à une concentration  $C_Y$  donnée :

$$\text{Spectre} \left( \frac{C_X}{C_Y} \right) = \left( \frac{A_X}{A_Y} \right) \quad (\text{III.7})$$

$A_x$  et  $A_y$  : Les absorbances respectives des composés x et y.

- Mesurer la différence des rapports d'absorbance entre deux longueurs d'ondes  $\lambda_1$  (au point plus élevé) et  $\lambda_2$  (au point plus bas) ;

$$\left(\frac{A_X}{A_Y}\right)_{\lambda_1} - \left(\frac{A_X}{A_Y}\right)_{\lambda_2} = \Delta \left(\frac{A_X}{A_Y}\right) \quad (\text{III.8})$$

- Répéter la procédure pour les autres concentrations du composé x, tout en gardant la même concentration du composé y (diviseur) ;
- Etablir la courbe d'étalonnage ;

$$\Delta \left(\frac{A_X}{A_Y}\right) = f(C_x) \quad (\text{III.9})$$

- On obtiendra l'équation de droite suivante :

$$Y = \Delta \left(\frac{A_X}{A_Y}\right) a x + b \quad (\text{III.10})$$

Avec

Y : Qu'on déterminera ci-dessous.

X : La concentration  $C_x$  inconnue.

a : Le coefficient d'absorption molaire du composé x.

- Diviser le spectre du mélange de concentration  $C_M$  par le spectre du diviseur (composé y) ;

$$\text{Spectre} \left(\frac{C_M}{C_Y}\right) = \left(\frac{A_M}{A_Y}\right) \quad (\text{III.11})$$

- Mesurer la différence des rapports d'absorbances aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  (les mêmes utilisés précédemment) ;

$$Y = \left(\frac{A_M}{A_Y}\right)_{\lambda_1} - \left(\frac{A_M}{A_Y}\right)_{\lambda_2} \quad (\text{III.12})$$

- Pour finir remplacer Y par sa valeur dans l'équation (III.10) et résoudre l'équation (III.10) qui aura pour inconnu x (la concentration recherchée du composé x) ;
- Procéder de même pour les autres concentrations en modifiant la concentration du composé x et celui du mélange. On peut aussi remplacer le diviseur et vice versa.

## III.2. Méthode de la spectrophotométrie dérivée

### III.2.1. Introduction

La méthode de la spectrophotométrie dérivée est une méthode de correction. A chaque longueur d'onde, la dérivée de l'absorbance est calculée selon [15-17] :

$$dA / d\lambda, d^2A / d\lambda^2 \dots d^nA / d\lambda^n = f(\lambda) \quad (\text{III.13})$$

C'est en 1920 que Rutherford a développé cette technique pour interpréter le signal de spectroscopie de masse. Cette méthode facilite l'interprétation du spectre en rendant plus évident les épaulements et les points d'inflexion. Les constituants d'un mélange sont mieux individualisés.

La méthode des dérivées conserve toute les lois de la spectrophotométrie classique, elle dépend de la valeur dérivée sur la concentration de l'échantillon et la loi sur l'additivité. Ces caractéristiques permettent la détermination de plusieurs composants dans un mélange en mesurant l'amplitude du spectre dérivé du mélange à plusieurs longueurs d'onde [8,9]. La spectrophotométrie dérivée est très utilisée aussi bien en analyse des gaz, analyse inorganique, organique ou des milieux biologiques et des eaux naturelles et résiduaires.

### III.2.2. Méthode de rapport de dérivé de spectre

Cette méthode spectrophotométrique, a été développée par Salinas et al. Elle est basée sur la dérivation des rapports de spectres pour la résolution des mélanges binaires. Il permet

l'utilisation de la longueur d'onde de la plus haute valeur des signaux analytiques avec plusieurs maxima et minima, ce qui donne la possibilité de déterminer les composés actifs en présence d'autres composés et excipients qui pourraient éventuellement interférer dans le dosage [18,19].

Le calcul de la première dérivée supprime la valeur constante, donc la concentration de y peut être facilement déterminée sans aucune interférence du composé x.

Pour appliquer cette méthode, on suivra les étapes suivantes :

Soit un mélange de deux composés x et y ;

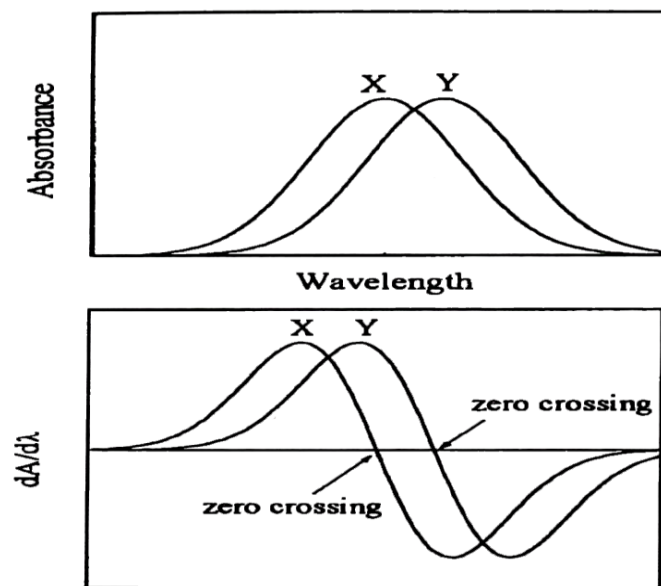
- Tout d'abord vérifier si les spectres à analyser forment une courbe gaussienne (si ce n'est pas le cas cette méthode ne peut être appliquée) ;
- Ensuite calculer la dérivé d'ordre 1 du spectre des composés x et y à une concentration  $C_n$  choisie, on aura :

$$\frac{d^1A}{d\lambda^1} = D^1 \quad (\text{III.14})$$

A : Absorbance du composé choisi entre x et y.

$D^1$  : Dérivé première du spectre (figure IV.1).

- Prendre la longueur d'onde  $\lambda_n$ , qui se situe où la dérivé du spectre s'annule (passage à zéro) sur la ligne de base des composés x et y ( $d^1A_x=0$  à  $\lambda_n$  de y et  $d^1A_y=0$  à  $\lambda_n$  de x).



**Figure IV.1.** Utilisation de la technique de passage à zéro (zéro crossing) pour permettre la

quantification d'un chromophore (X) superposé par la bande d'absorption d'un autre chromophore (Y).

- Etablir la courbe d'étalonnage ;

$$\frac{d^1 A_x}{d\lambda^1} = f(C_n) \quad \text{et} \quad \frac{d^1 A_y}{d\lambda^1} = f(C_n) \quad (\text{III.15})$$

Où,

$A_x$  : L'absorbance du composé x à  $\lambda_n$  de y

$A_y$  : L'absorbance du composé y à  $\lambda_n$  de x

- On obtiendra pour chaque courbe une équation de droite suivante :

$$Y = \mathbf{a}x + \mathbf{b} \dots \dots \dots \quad (\text{III.16})$$

X étant la concentration  $C_n$  inconnue et  $\mathbf{a}$  le coefficient d'absorption molaire du composé x ou y.

- Calculer la dérivée d'ordre 1 du spectre du mélange de concentration  $C_m$  et d'absorbance  $A_m$  aux longueurs d'ondes  $\lambda_n$ .

$$\frac{d^1 A_m}{d\lambda^1} = Y \quad (\text{III.17})$$

- Pour finir remplacer Y par sa valeur dans l'équation (III.17) et résolvez l'équation qui aura pour inconnu x (la concentration recherchée du composé x ou y),

### III.3. calcul d'incertitude

#### III.3.1. Incertitude au laboratoire.

La chimie est une science expérimentale. Elle prédit des comportements de la matière

qui doivent être vérifié par l'expérience. Il est important de connaître l'incertitude des mesures selon ce que l'on veut faire des résultats.

Pour faire une mesure, on utilise un instrument. Ce que fait l'instrument c'est établir une correspondance entre 2 grandeurs : la grandeur mesurée et la grandeur lue [20].

L'expérimentateur peut aussi être source d'erreur : soit en lisant mal la valeur donnée par l'instrument, soit par des manipulations imprécises en mesurant une grandeur perturbée (exemple lire un volume dans une burette contenant une goutte au robinet).

Enfin selon les conditions (température et pression...) dans lesquelles on réalise l'expérience, les valeurs des grandeurs sont susceptibles de changer, ainsi que l'étalonnage des instruments

Au final, les erreurs commises lors d'une mesure ont trois origines : l'instrument, l'expérimentateur et les conditions d'expérimentation.

Ces erreurs sont de deux sortes :

- Les erreurs aléatoires qui interviennent à chaque mesure et dont le sens par rapport à la valeur vrai est imprévisible. Ce sont ces erreurs qui sont traitée dans les calculs d'incertitudes.
- Les erreurs systématiques qui font apparaitre un écart toujours dans le même sens par rapport à la valeur vrai. Elles sont souvent causées par le mauvais étalonnage d'un instrument.

Sachant cela, il est maintenant utile de savoir de combien on se trompe quand on effectue une mesure.

### III.3.2. Différents type d'incertitude

Donner le résultat d'une mesure, c'est en fait donner deux nombres : une estimation de la grandeur mesurée et une estimation de l'erreur que l'on commet.

Des méthodes particulières ont en conséquence été mises au point afin de calculer ces incertitudes et d'avoir une certaine fiabilité quant aux résultats obtenus.

Tout d'abord il s'agit de savoir à quel type d'incertitudes on doit recourir. En effet, les

incertitudes liées à une mesure unique et à une série de plusieurs mesures sont sensiblement différentes [21,22].

- **Les incertitudes de type A :**

Les incertitudes de type A sont utiles quand un nombre de mesures sont réalisées (dans les mêmes conditions). C'est souvent le cas lorsque l'on ne dispose que de peu d'information sur les sources d'erreur, puisque celles-ci n'entrent pas en compte dans le calcul. Cela permet d'ignorer l'effet des erreurs aléatoires, dont on estime qu'elles se compensent en moyenne, mais pas les erreurs systématiques, dont il faut toujours tenir compte.

Il s'agit alors d'un simple traitement statistique des erreurs : on calcule l'écart type de la série, ce qui nous donne directement l'incertitude sur la mesure [4].

L'écart type :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (\text{moy}(x) - x_k)^2 \quad (\text{III.18})$$

Où,

N : Nombre de mesure effectuées.

$x_k$  : résultat de la  $k^{\text{ième}}$  mesuré.

moy (x) : Moyenne de x sur l'ensemble des mesures.

$\sigma$  : Ecart type.

- **Les incertitudes de type B :**

Il est parfois difficile de faire une grande série de mesures, notamment si les conditions sont difficilement reproductibles ou si chaque mesure prend un certain temps. Dans ces cas-là, l'expérimentateur ne peut pas se permettre de négliger les sources d'erreurs. Il a donc recours à des calculs de types différents, en analysant toutes les sources d'erreurs.

Ces incertitudes sont parfois assez difficiles à quantifier, elles sont liées à la maîtrise du processus de mesurage et à l'expérience de l'opérateur. Elles peuvent être évaluées à partir d'informations [20]:

- De valeurs publiées faisant autorités : notices constructeur.
- Obtenues à partir d'un certificat d'étalonnage avec une incertitude précisée avec son facteur d'élargissement.
- Ou à partir de la classe d'exactitude d'un instrument de mesure vérifié.
- Obtenues à partir de limites déduites de l'expérience personnelle.
- Autres informations : la résolution d'un indicateur numérique, les effets de la température...



**Partie B**  
**Expérimentations**  
**Et**  
**Résultats**

## IV.1. Introduction

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi d'analyser des mélanges binaires (bleu de méthylène et safranine, rhodamine B et safranine) par la méthode analytique, la méthode des rapports des rapports de spectres et la méthode des dérivées.

Par la suite, nous avons vérifié si ces méthodes sont valables aussi bien pour les mélanges ayant des longueurs rapprochées (exemple de la safranine et de la rhodamine), que pour ceux ayant des longueurs d'onde éloignées (cas du bleu de méthylène et de la safranine).

## IV.2. Les molécules à analyser

### IV.2.1. Propriétés physico chimiques des colorants

#### IV.2.1.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-(diméthylamino) phénazathionium. Le Bleu de méthylène est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il fut synthétisé la première fois par Heinrich Caro en 1876.

#### IV.2.1.2. Safranine

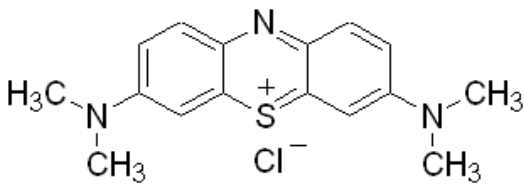
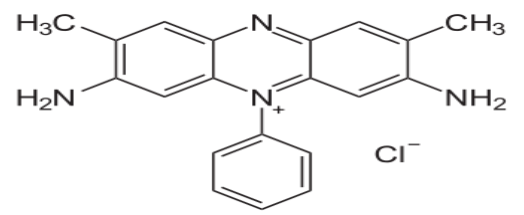
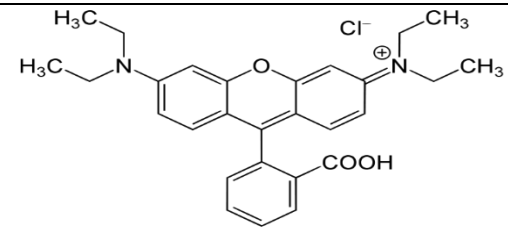
Elle est utilisée dans la coloration de Gram (c'est une coloration qui permet de mettre en évidence les propriétés de la paroi bactérienne, d'utiliser ces propriétés pour les distingués et les classifiés).

#### IV.2.1.3. Rhodamine B

La rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants de rhodamines sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. Les colorants rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cryométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA. La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramide O.

### IV.2.2. Propriétés chimiques des colorants

Tableau IV.1. Propriétés chimiques des colorants.

colorants	Formule brute	Structure moléculaire	Masse molaire
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$		M=319,852 g/mol.
Safranine	$C_{20}H_{19}N_4$		M=350,88 g/mol
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$		M=479,02 g/ mol.

### IV.3. Méthodes analytiques

La méthode analytique par spectrophotométrie part de l'établissement de la courbe d'étalonnage par spectrophotométrie, qui se fait à par la préparation d'une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives sont préparées pour avoir différentes concentrations de solutions.

L'étalonnage a été effectué pour chaque colorant sur cinq solutions étalons de concentrations variant de 1 à 5  $\mu\text{M}$ . Ce qui a donné lieu à l'établissement de droites d'étalonnage avec des équations de type  $Y = A \times x$  (voir chapitre III.1.1). Cette équation permettra de calculer les concentrations en colorant du mélange.

Les résultats seront présentés sous cette forme :

- Les courbes d'étalonnage  $Abs = f(C)$  aux  $\lambda_{max}$  de chaque colorant ;
- Les résultats sous forme de tableaux.

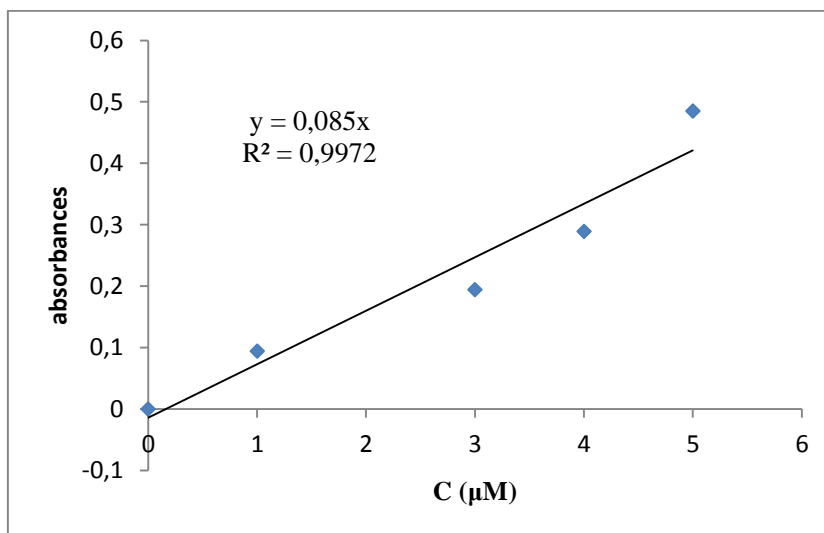
### IV.3.1 Méthodes des équations simultanées

#### IV.3.1.1. Mélange de la safranine et de la rhodamine B

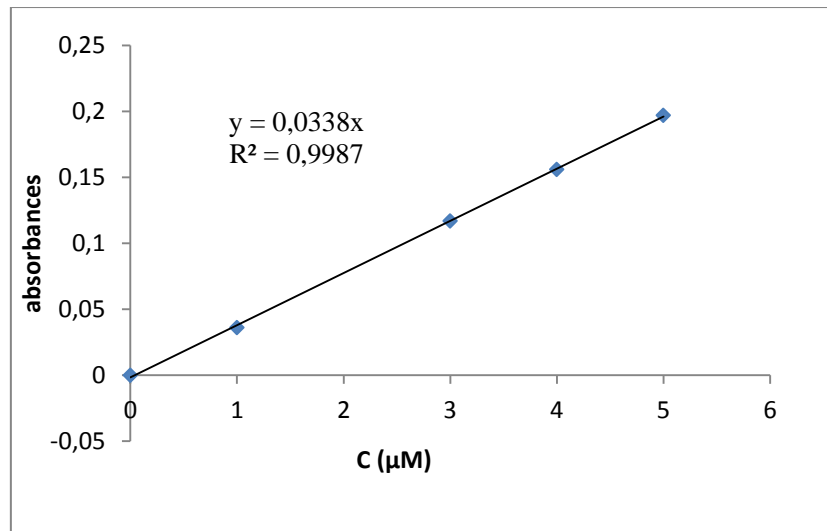
##### IV.3.1.1.1. Concentrations des colorants dans le mélange sont identique ( $C_1 = C_2$ )

Les figures IV.1 et IV.2 montrent les courbes d'étalonnage de l'appareil pour la Rhodamine B et la Safranine aux longueurs d'onde maximales d'absorption de ces deux colorants. Ceci permettra d'établir les équations de Beer-Lambert aux longueurs d'onde considérées.

a)



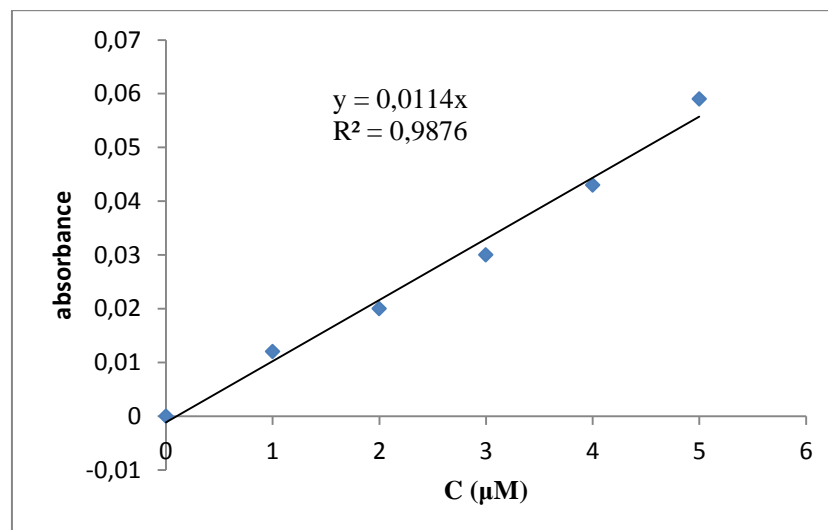
b)



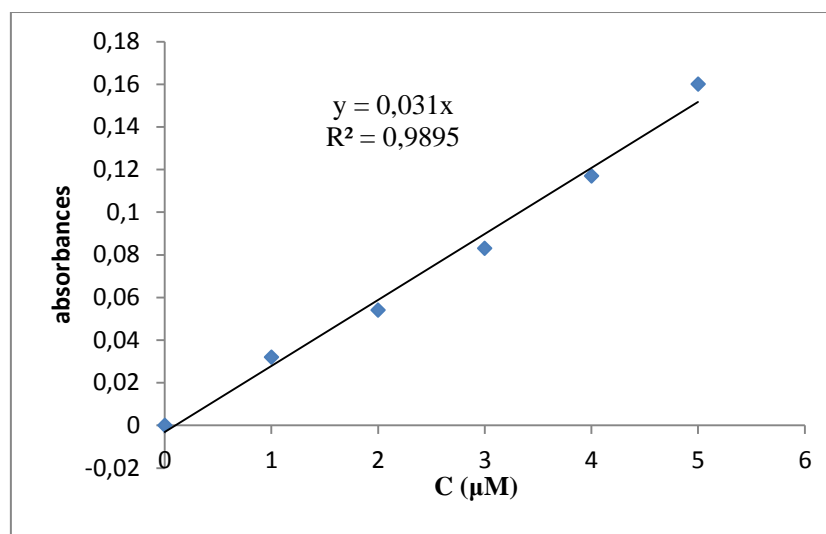
**Figure IV.1.** Courbes d'étalonnage de la rhodamine a) à  $\lambda_1 = 551$  nm et b) à  $\lambda_2 = 520$  nm.

- ✓ Avec pour absorptivité (coefficient d'extinction molaire)  $ax_1 = 0,085$  à  $\lambda_1 = 551$  nm et  $ax_2 = 0,0338$  à  $\lambda_1 = 520$  nm.

a)



b)



**Figure IV.2.** Courbes d'étalonnage de la safranine a) à  $\lambda_1=551$  nm et b)  $\lambda_2= 520$  nm.

✓ Avec pour absorptivité  $a_{\lambda_1}=0,0114$  à  $\lambda_1=551$ nm et  $a_{\lambda_2}=0,031$  à  $\lambda_2=520$ nm.

On constate que les coefficients de détermination de la régression sont supérieurs à 0,98 et par suite, un bon ajustement linéaire.

Le tableau suivant présente les concentrations des colorants calculées par la méthode analytique (système d'équations à deux inconnues) ainsi que les taux de récupération (Concentration calculée divisée par la concentration réelle ramenée à 100) et l'erreur obtenue.

**Tableau IV.2.** Résultats obtenus par la méthode des équations simultanées et ceux obtenus expérimentalement ainsi que les erreurs.

Concentration analysée (μmol/L)	Absorbances du mélange		Concentration calculée (μmol/L)		Récupération (%)		Erreurs (%)	
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Rh	Sf	Rh	Sf	Rh	Sf
<b>Rh1 + SF1</b>	0,110	0,072	1,16	1,06	116	106	11,6	10,6
<b>Rh2 + SF2</b>	0,211	0,129	1,25	1,70	62,5	85	37,5	15
<b>Rh3 + SF3</b>	0,325	0,212	3,4	3,12	113,3	104	13,3	4
<b>Rh4 + SF4</b>	0,431	0,286	4,48	4,32	112	108	12	8
<b>Rh5 + SF5</b>	0,53	0,367	5,44	5,90	108,8	118	8,8	18

Rh : rhodamine, Sf : safranine.

On constate que les erreurs varient de 4 à 18%.

#### IV.3.1.1.2. Concentrations des colorants dans le mélange sont différentes

Le tableau suivant résume les résultats obtenus des concentrations de la Rhodamine et de la safranine avec cette fois-ci rapports différents des concentrations.

**Tableau IV.3.** Résultats du mélange rhodamine et safranine.

Concentration analysée (µmol/L)		Absorbances du mélange		Concentration calculée (µmol/L)		Récupération (%)		Erreurs (%)	
Rh	Sf	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Rh	Sf	Rh	Sf	Rh	Sf
1	2	0,096	0,072	0,96	1,4	96	70	4	30
3	2	0,274	0,160	2,99	2,07	99,6	103,5	0,33	6
4	2	0,356	0,188	3,99	1,87	99,75	93,5	0,25	6,5
5	2	0,438	0,229	4,92	1,7	98,4	85	1,6	15

On peut constater que le taux de récupération des concentrations du mélange sont acceptables sauf pour le rapport RH/SF 1/2, l'erreur étant trop importante.

La méthode des équations simultanées est une méthode appropriée pour les mélanges binaires avec une précision assez bonne. Même lorsque les concentrations ne sont pas les mêmes, les erreurs observées sont dans les limites des erreurs expérimentales dans la majorité des mélanges (voir annexes).

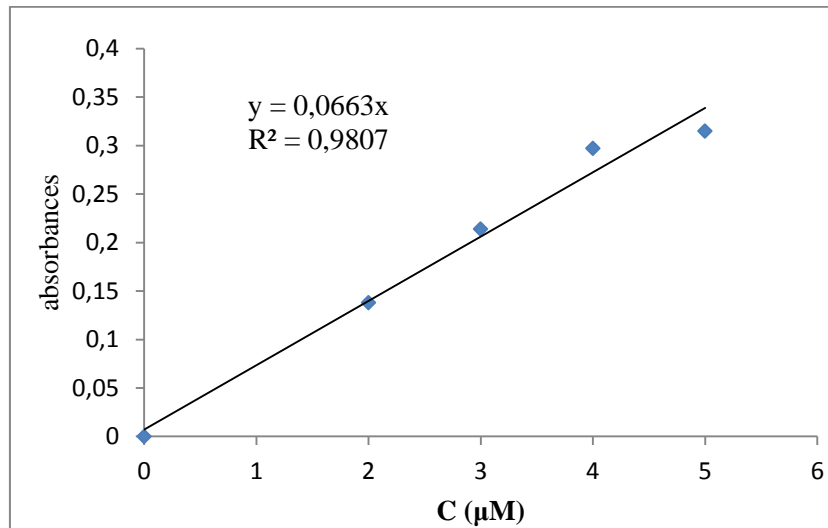
#### IV.3.1.2 Mélanges du bleu de méthylène et de la safranine

Pour effectuer les courbes d'étalonnage, nous avons utilisé les longueurs d'ondes maximales des colorants ; pour le bleu de méthylène  $\lambda_{\max} = 663\text{nm}$  et pour la safranine  $\lambda_{\max} = 520\text{nm}$ .

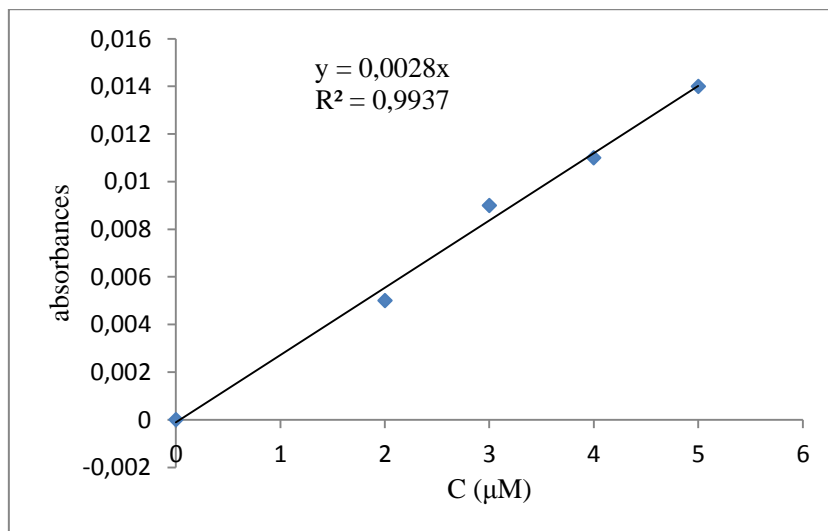
Les figures IV.3 a, b, c, d représentent les courbes d'étalonnage obtenues pour le Bleu de méthylène et la safranine dont les longueurs d'onde maximales sont éloignées.

#### IV.3.1.2.1. Concentrations des colorants dans le mélange sont identiques

a)



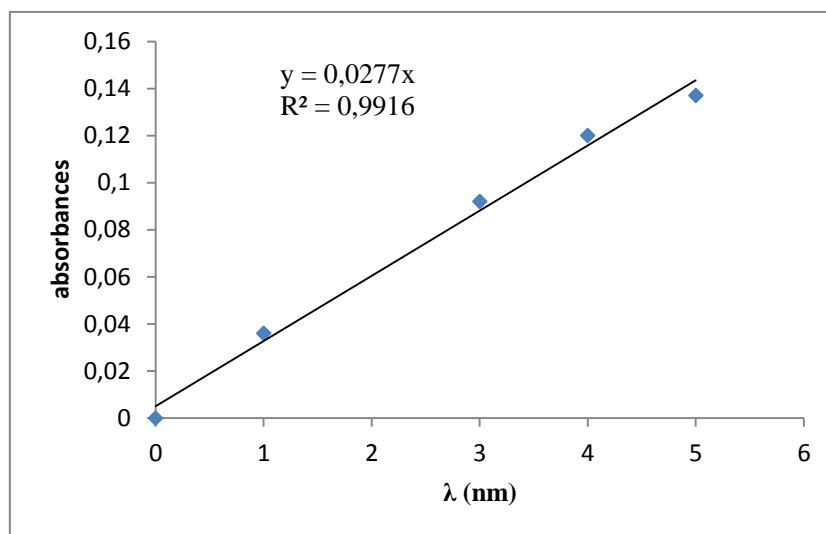
b)



**Figure IV.3.** Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène a)  $\lambda_1 = 663$  nm et b)  $\lambda_2 = 520$  nm.

✓ Avec pour absorptivité  $ax_1 = 0,0663$  à  $\lambda_1 = 663$  nm et  $ax_2 = 0,0028$  à  $\lambda_2 = 520$  nm.





**Figure IV.4.** Courbe d'étalonnage de la safranine à  $\lambda_2 = 520$  nm.

- ✓ Avec pour absorptivité  $ay_1=0$  à  $\lambda_1= 663$ nm car la safranine n'absorbe plus à cette longueur d'onde et  $ay_2=0,03$  à  $\lambda_1= 520$ nm.

On constate également un bon ajustement linéaire et par conséquent on peut utiliser les équations obtenues pour la détermination des concentrations par la méthode des équations simultanées.

**Tableau IV.4.** Résultats obtenus par la méthode des équations simultanées et ceux obtenus expérimentalement ainsi que les erreurs

Concentrations utilisées ( $\mu\text{mol/L}$ )	Absorbances du mélange		Concentrations calculées ( $\mu\text{mol/L}$ )		Récupération (%)		Erreurs (%)	
	$A_1$	$A_2$	BM	SF	BM	SF	BM	SF
<b>BM1+SF1</b>	0,02	0,03	0.48	0,67	48	66	52	44
<b>BM2+SF2</b>	0,077	0,046	1.16	1,53	83	76,5	42	23,5
<b>BM3+SF3</b>	0,153	0,08	2,3	2,66	82,6	69.2	23,33	11,33
<b>BM4+SF4</b>	0,205	0,115	3,09	3,86	83	96,5	22.75	3,5
<b>BM5+SF5</b>	0,297	0,151	4.47	5.03	96,4	100,6	10,4	0,6

Paradoxalement, on constate un écart important des taux d'erreur, variant de 0,6 à 44%. Ces erreurs peuvent provenir des mesures d'absorbance dans le mélange erronées étant donné que le spectrophotomètre n'est pas assez précis des concentrations faibles ainsi que la résolution n'est pas très bonne mais pour des concentrations assez élevées, les erreurs sont acceptables.

#### IV.3.1.2.2. Concentrations des colorants dans le mélange sont différentes

Les valeurs obtenues pour le mélange du bleu de méthylène et de la safranine sont représentées dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5.** Résultats du mélange bleu de méthylène et safranine

Concentration analysée ( $\mu\text{mol/L}$ )		Absorbances du mélange		Concentration calculée ( $\mu\text{mol/L}$ )		Récupération (%)		Erreurs (%)	
BM	SF	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	BM	SF	BM	SF	BM	SF
3	1	0,223	0,039	3,36	0,82	112	82	12	18
4	1	0,300	0,044	4,53	0,82	113,25	82	13,25	18
5	1	0,360	0,050	5,43	0,82	108,6	82	8,6	18

Dans ces mélanges les erreurs observées entre les concentrations analysées et ceux calculées sont trop élevées. On peut donc en conclure que la méthode des équations simultanées n'est pas appropriée pour ce mélange vu que la loi d'additivité des absorbances n'est pas respectée (voir annexes), et la faible résolution de l'appareil utilisé.

### IV.3.2 Méthode de rapport de spectres d'absorbance

La méthode des rapports de spectres d'absorbances a le même principe des équations simultanées. Mais les méthodes de calculs diffèrent (voir III.1.2).

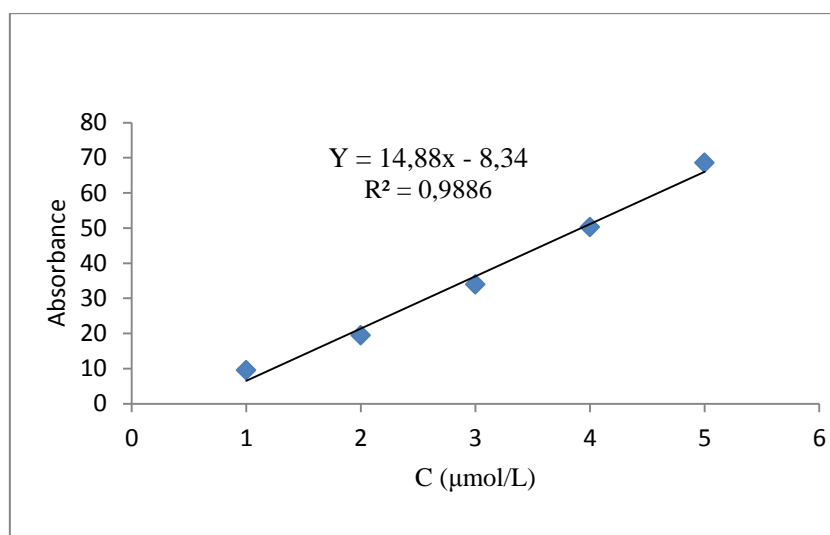
#### IV.3.2.1 Mélange du bleu de méthylène et de la safranine

Pour ce mélange les longueurs la plus élevée et la plus basse utilisées sont respectivement  $\lambda_1=520$  nm et  $\lambda_2=580$  nm. Elles ont été obtenues par le spectre des rapports des absorbances (cf. III.1.2).

##### IV.3.2.1.1. Concentrations des colorants dans le mélange sont identiques

Les figures IV.5 représentent les courbes d'étalonnage obtenues de la safranine et de la rhodamine en utilisant des différences de rapports de spectres entre deux longueurs données de façon à maximiser cette différence et pour plus de précision. Les valeurs des concentrations calculées par cette méthode pour la safranine en prenant le spectre du bleu de méthylène comme diviseur sont résumées dans le tableau IV.6

a)



**Figure IV.5.** Courbe d'étalonnage de  $\Delta\left(\frac{A_{SF}}{A_{BM2}}\right) = f(C_{SF})$ .

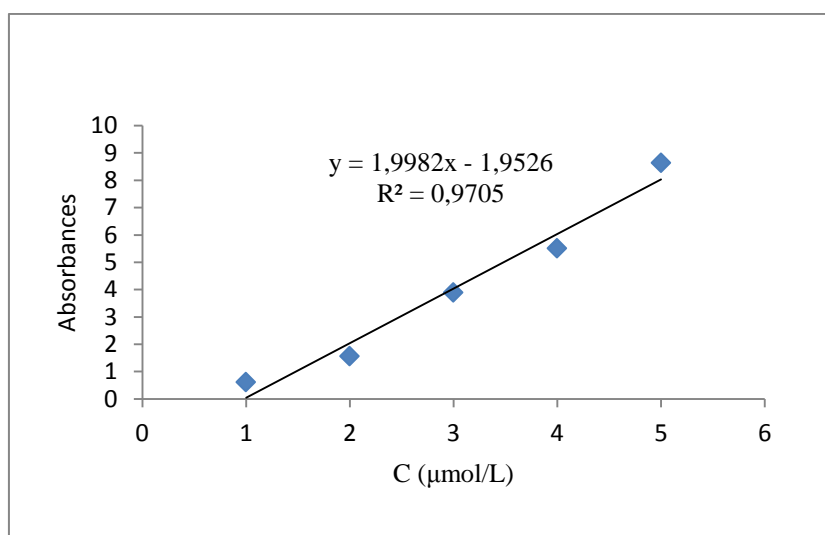
**Tableau IV.6.** Résultats des concentrations de safranine (SF) analysée et calculée pour le mélange aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 520$  nm et  $\lambda_2 = 580$  nm, et pour diviseur le bleu de méthylène à  $C_{BM} = 2$   $\mu\text{mol/L}$ .

Concentration de SF analysée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Différences des rapports d'absorbances	Concentration de SF retrouvée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Récupération (%)	Erreurs (%)
1	9,4	1,192	119	19,22
2	21,6	2,01	100,5	0,6
3	37	3,047	101,56	1,56
4	53,3	4,14	103,5	3,56
5	69,6	5,23	104,6	4,75

On constate que les valeurs obtenues sont acceptables, c'est-à-dire dans les limites des erreurs expérimentales sauf pour la concentration de  $1\mu\text{mol/L}$  étant donné la mauvaise précision de l'appareil.

La figure suivante représente la courbe d'étalonnage pour la même méthode pour le bleu de méthylène, le spectre de la safranine étant pris comme diviseur.

b)



**Figure IV.6.** Courbe d'étalonnage de  $\Delta\left(\frac{A_{BM}}{A_{SF1}}\right) = f(C_{BM})$ .

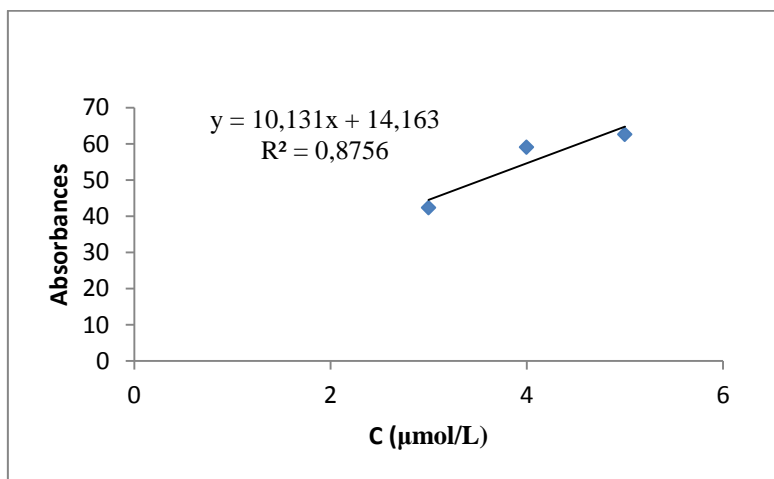
**Tableau IV.7.** Résultats des concentrations de bleu de méthylène (BM) analysée et calculée pour le mélange 1 aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 560\text{nm}$  et  $\lambda_2 = 520$  et pour diviseur la safranine à  $C_{SF} = 1\ \mu\text{mol/L}$ .

Concentration de BM analysée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Différences des rapports d'absorbances	Concentration de BM retrouvée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Récupération (%)	Erreur (%)
1	0,61403509	1,28	128	28
2	1,9122807	1,93	96,5	3,3
3	4,45614035	3,20	106,6	6,9
4	6,94736842	4,45	111,25	11,34
5	10,0526316	6	120	20

On constate que les erreurs obtenues pour le bleu de méthylène sont trop importantes. Ceci est dû au fait que les spectres obtenus ne sont pas symétriques et non gaussiens et également à la non précision de l'appareil pour les additivités des absorbances.

#### IV.3.2.1.2. Concentration variable des colorants

La concentration du bleu de méthylène reste constante dans tous les mélanges ( $C_{sf} = 2\ \mu\text{M}$ ) et la concentration de la safranine varie de 1 à 5  $\mu\text{M}$ .



**Figure IV.7.** Courbe d'étalonnage de  $\Delta\left(\frac{A_{SF}}{A_{BM2}}\right) = f(C_{SF})$ .

D'après le tableau IV.8, on constate que les résultats obtenus sont acceptables vu qu'aux longueurs d'onde choisies, les différences des rapports de spectres à la concentration de bleu de méthylène 2  $\mu\text{mol/L}$  est claire et varient proportionnellement à la concentration de la safranine.

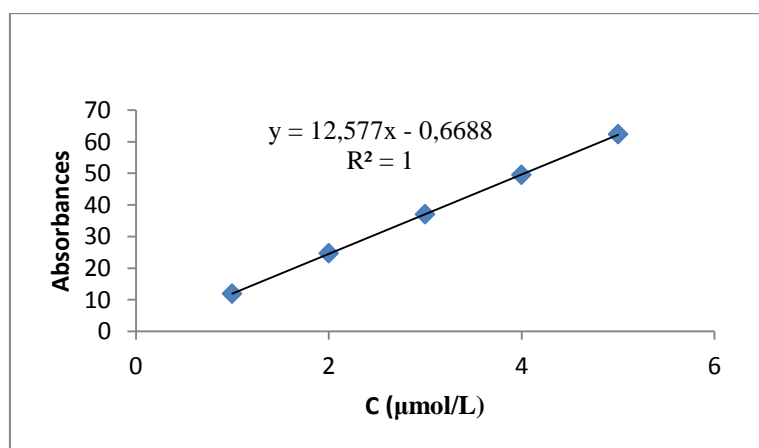
**Tableau IV.8.** Résultats des concentrations du bleu de méthylène (BM) utilisée et calculée pour le mélange 3 aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 520\text{nm}$  et  $\lambda_2 = 664$  et pour diviseur la safranine à  $C_{\text{BM}} = 2\mu\text{mol/L}$  qui reste constante pour chaque mélange.

Concentration de BM utilisée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Différences des rapports d'absorbances	Concentration de BM retrouvée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Récupération (%)	Erreurs (%)
3	43,5166667	2,85	95	5
4	58,5777778	4,38	109,5	9,60
5	71,6111111	5,67	113,4	13,4

#### IV.3.2.2. Mélange de la rhodamine et safranine.

##### IV.3.2.2.1. Concentrations des colorants dans le mélange sont identiques

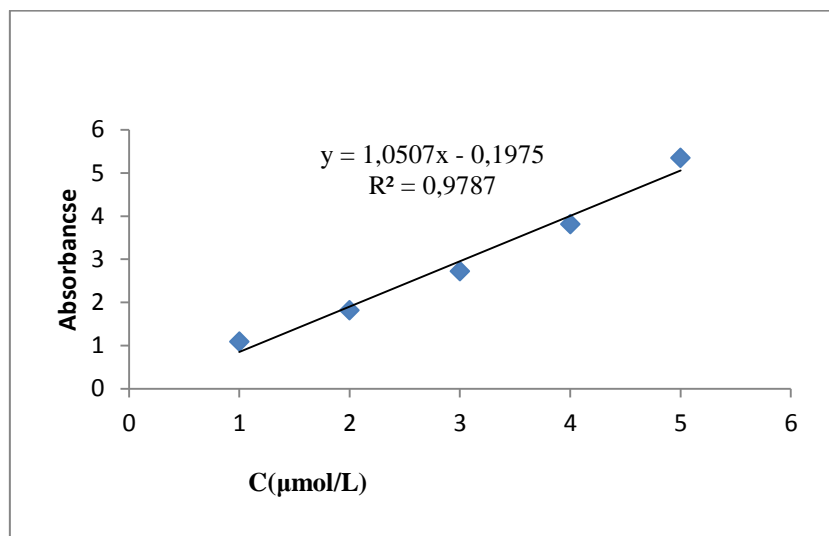
La précision des résultats dans ce cas est également bonne. Ce qui implique que tester les concentrations de diviseur à utiliser pour obtenir les meilleurs résultats.



**Figure IV.8.** Courbe d'étalonnage de  $\Delta \left( \frac{A_{RH}}{A_{SF1}} \right) = f(C_{RH})$ .

**Tableau IV.9.** Résultats des concentrations de la rhodamine (RHD) utilisée et calculée pour le mélange aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 560\text{nm}$  et  $\lambda_2 = 520$  et pour diviseur la safranine à  $C_{SF} = 1\ \mu\text{mol/L}$ .

Concentration de RHD utilisée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Différences des rapports d'absorbances	Concentration de RHD retrouvée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Récupération (%)	Erreurs (%)
1	12,5833333	1,05	105	5,36
2	24,46875	1,99	99,5	0,06
3	37,0416667	2,99	99,66	0,05
4	49,0625	3,95	98,75	1,14
5	59,65625	4,79	95,8	4,07



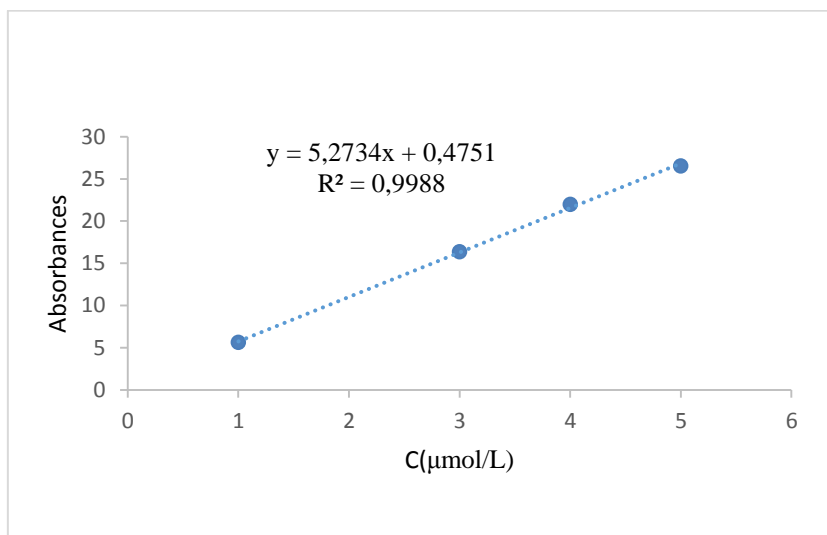
**Figure IV.9.** Courbe d'étalonnage de  $\Delta\left(\frac{A_{SF}}{A_{RH2}}\right) = f(C_{SF})$

**Tableau IV.10.** Résultats des concentrations de la safranine (SF) utilisée et calculée pour le mélange 2 aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 480\text{nm}$  et  $\lambda_2 = 560$  et pour diviseur la rhodamine à  $C_{\text{RHD}} = 2\mu\text{mol/L}$ .

Concentration de SF utilisée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Différences des rapports d'absorbances	Concentration de SF retrouvée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Récupération (%)	Erreurs (%)
1	1,20061728	1,33	133	33
2	1,694444444	1,96	98	1,83
3	3,13271605	3,16	105,3	5,65
4	4,35185185	4,30	107,5	7,63
5	5,68287037	5,47	109,4	9,57

#### IV.3.2.2.2. Concentration variable des colorants

La concentration de la safranine  $C_{\text{sf}} = 2\mu\text{M}$  et celui de la rhodamine varie de 1 à  $5\mu\text{M}$



**Figure IV.10.** Courbe d'étalonnage de  $\Delta \left( \frac{A_{\text{Rh}}}{A_{\text{SF}_2}} \right) = f(C_{\text{Rh}})$ .



**Tableau IV.11.** Résultats des concentrations de la rhodamine (Rh) utilisée et calculée pour le mélange 4 aux longueurs d'onde  $\lambda_1=480\text{nm}$  et  $\lambda_2=553\text{nm}$  et pour diviseur la safranine à  $C_{sf}=2\mu\text{mol/L}$ .

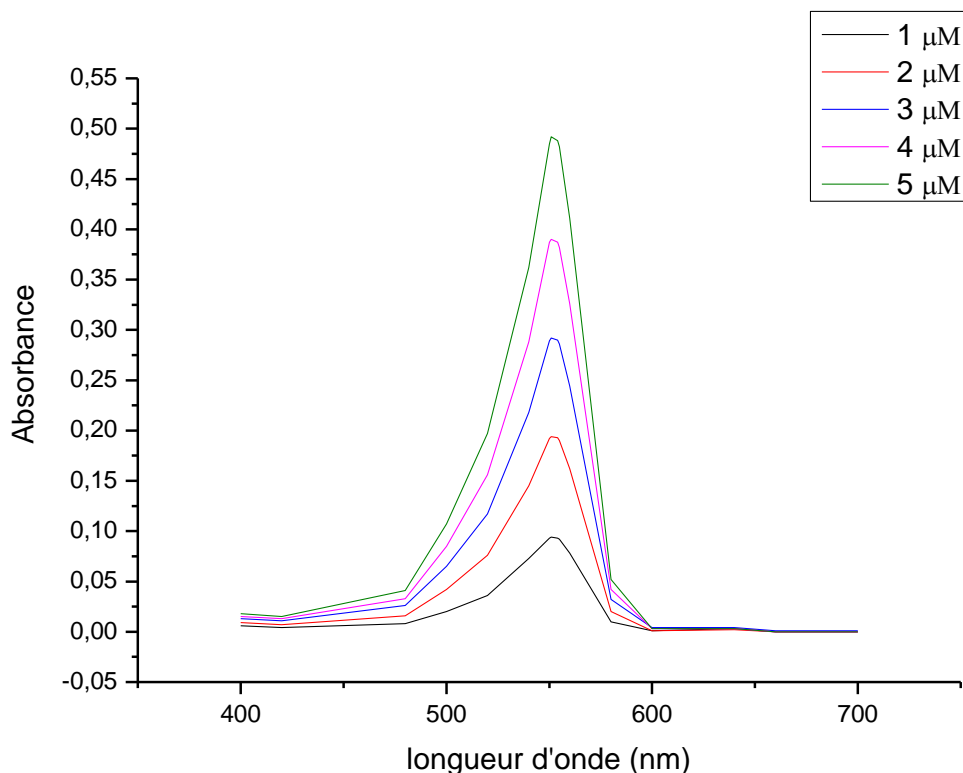
Concentration de Rh utilisée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Différences des rapports d'absorbances	Concentration de Rh retrouvée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Récupération (%)	Erreurs (%)
1	5,42307692	0,93	93	5,36
3	16,3076923	3,002	100	0,07
4	21,6153846	4,008	100,2	0,02
5	26,6025641	4,95	99	0.9

La méthode des rapports d'absorbance est appropriée pour les mélanges binaires. On constate que les erreurs sont négligeables aussi bien que pour les mélange dont les longueurs sont éloignées que celles rapprochées. Mais, pour les mélanges dont les concentrations sont variées, on aperçoit qu'on ne peut déterminer la concentration que d'un seul composant (celui dont la concentration varie).

### IV.3.3. Méthode de dérivés de spectres. (cf. III.2.2)

#### IV.3.3.1. Mélange rhodamine B/safranine.

La longueur d'onde 515,63 nm a été utilisée pour la détermination de la rhodamine B dans le mélange (longueur d'onde de passage à zéro de la rhodamine) et la longueur d'onde de 552,27 nm a été choisie pour estimer la safranine dans le mélange (longueur d'onde à passage à zéro). Les longueurs d'onde sélectionnées sont celles présentant les meilleures réponses linéaires. Les relations linéaires entre les amplitudes dérivées ont été obtenues sur la plage de concentration de 1 à 5  $\mu\text{M}$ .



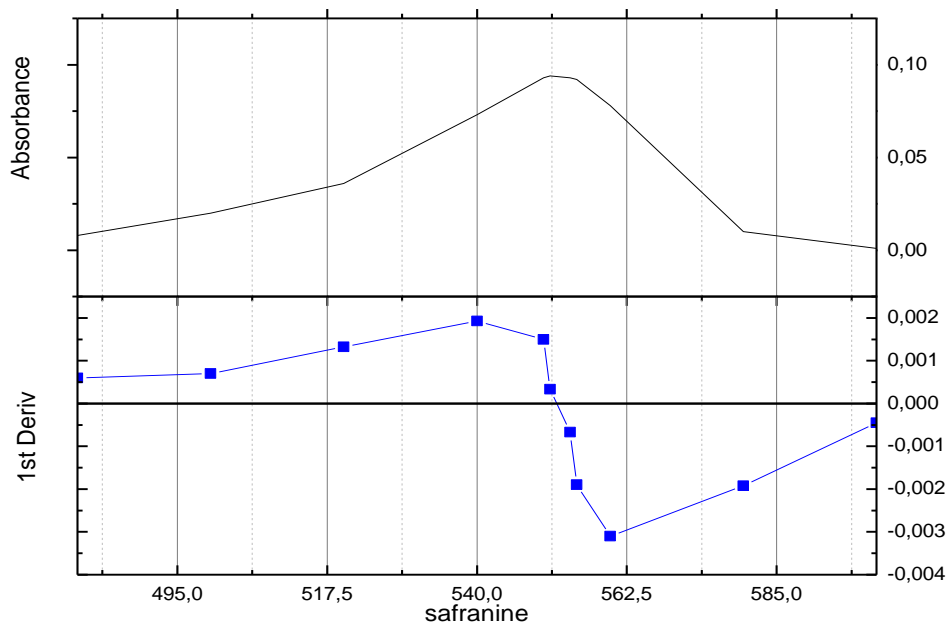
**Figure IV.11. Spectres d'absorption de la Rhodamine B à différentes concentrations.**

A titre d'exemple, le spectre d'absorbance de la rhodamine d'ordre zéro à la concentration de 1  $\mu\text{M}$  la dérivée du spectre d'ordre 1 sont représentées sur la figure ci-dessous. Les valeurs de la dérivée de l'absorbance par rapport à la longueur d'onde sont mesurées à 515,63 nm, valeur à laquelle la dérivée du spectre de l'interférent s'annule.

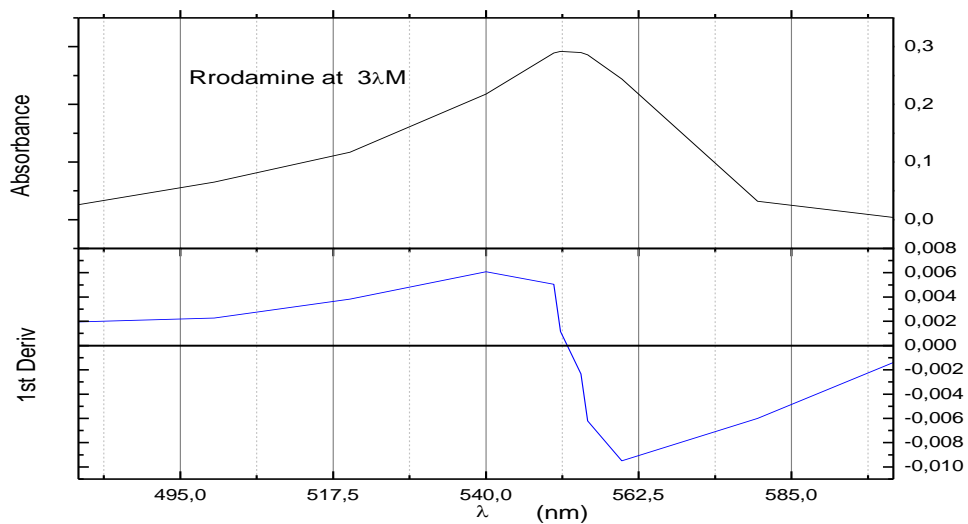
Les valeurs du tableau IV-20 ont permis d'étalonner l'appareil pour la rhodamine..

**Tableau IV.12.** Valeur de la dérivée à  $\lambda = 515,63$  nm aux différentes concentrations analysées

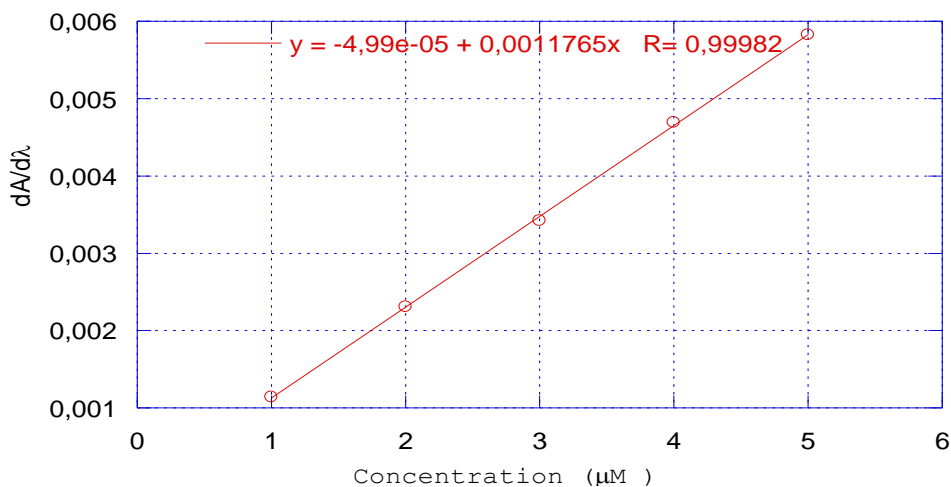
Concentration de la Rhodamine ( $\mu\text{M}$ )	Valeur de la dérivée à 515,63 nm
1	0,00114
2	0,00231
3	0,003423
4	0,004695
5	0,00583



**Figure IV.12.** Dérivée première du spectre d'absorbance de la Rhodamine B de concentration 1  $\mu\text{M}$ .



**Figure IV.13.** Dérivée première du spectre d'absorbance de la Rhodamine B de concentration 3  $\mu\text{M}$ .



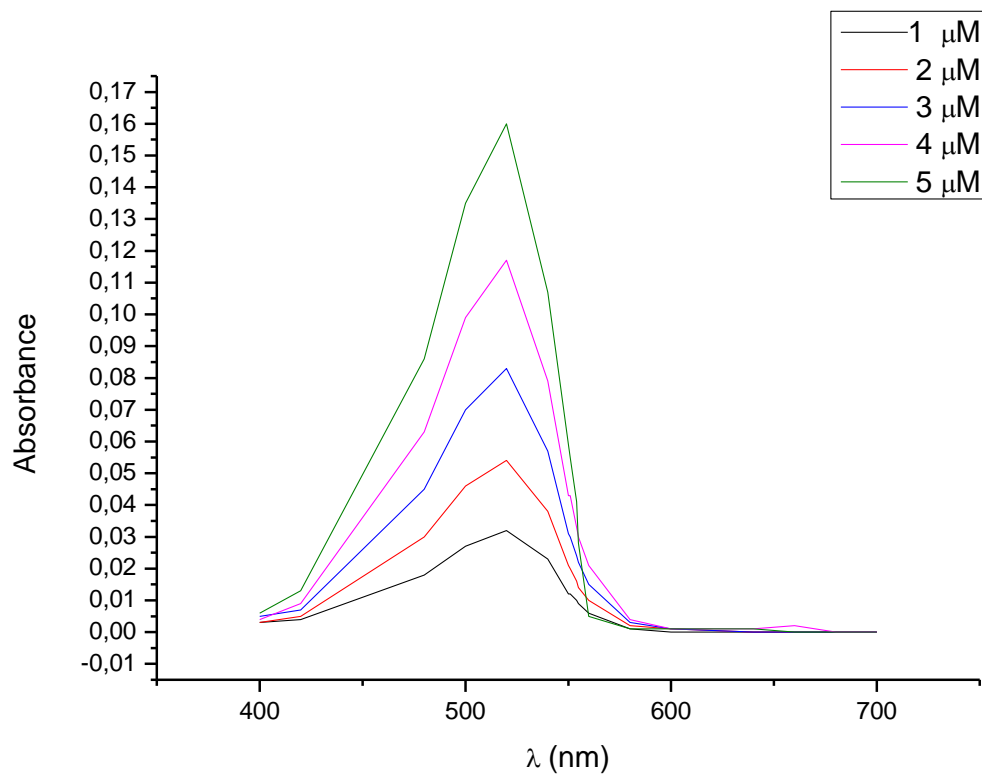
**Figure IV. 14.** Courbe d'étalonnage de la dérivée première du spectre de la Rhodamine en fonction de la concentration déterminée à la longueur d'onde 515, 63 nm.

Une fois la courbe d'étalonnage obtenue, elle a été utilisée pour la détermination de la concentration de la rhodamine dans le mélange après dérivation de son spectre et mesure de  $dA/d\lambda$ . Le tableau suivant montre que les concentrations obtenues par cette méthode ne sont pas très différentes des valeurs réelles et par conséquent cette méthode permet de minimiser les erreurs dues à l'interférence du deuxième colorant.

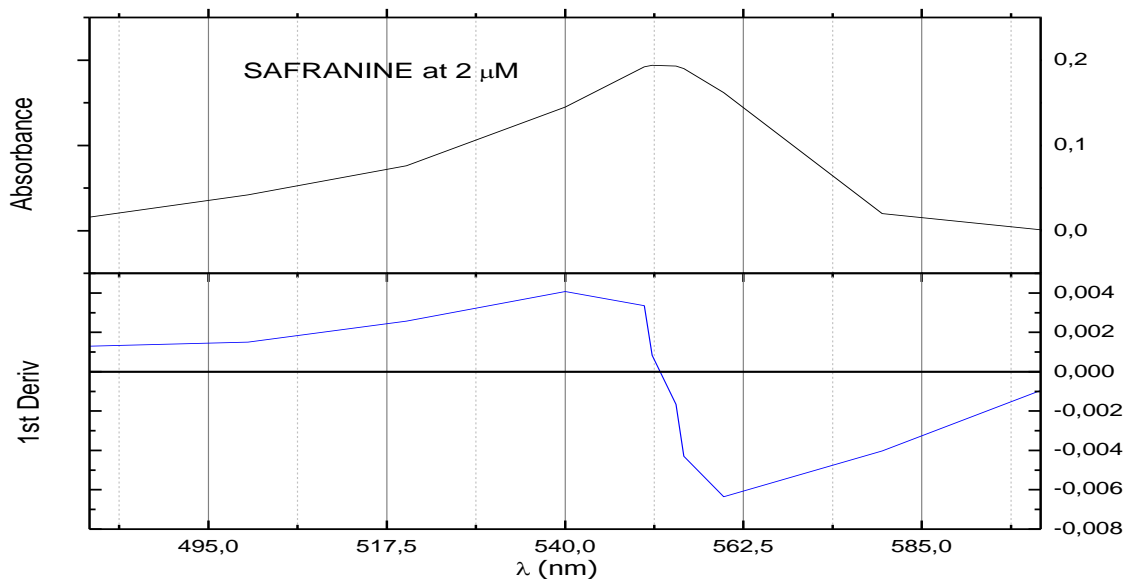
**Tableau IV.13.** Calcul de la concentration de la rhodamine et de la safranine dans un mélange binaire par la méthode des dérivées.

Mélange Safranine+ Rhodamine (μM)	dA/dλ	Concentration réelle de la rhodamine (μM)	Concentration calculée De la rhodamine (μM)	Récupération (%)	Erreur (%)
<b>SFR1 + RHD1</b>	0,0010246	1	0,913	91,3	8,6
<b>SFR2 + RHD2</b>	0.002275	2	1.9769	98.84	1.15
<b>SFR3 + RHD3</b>	0.00337277	3	2.909	96.96	3.02
<b>SFR2 + RHD1</b>	0.00111899	1	0.993	99.3	0.64
<b>SFR2 + RHD3</b>	0.002607	3	2.25	75	12.9
<b>SFR5 + RHD5</b>	0.005118	5	4.39	87.8	12

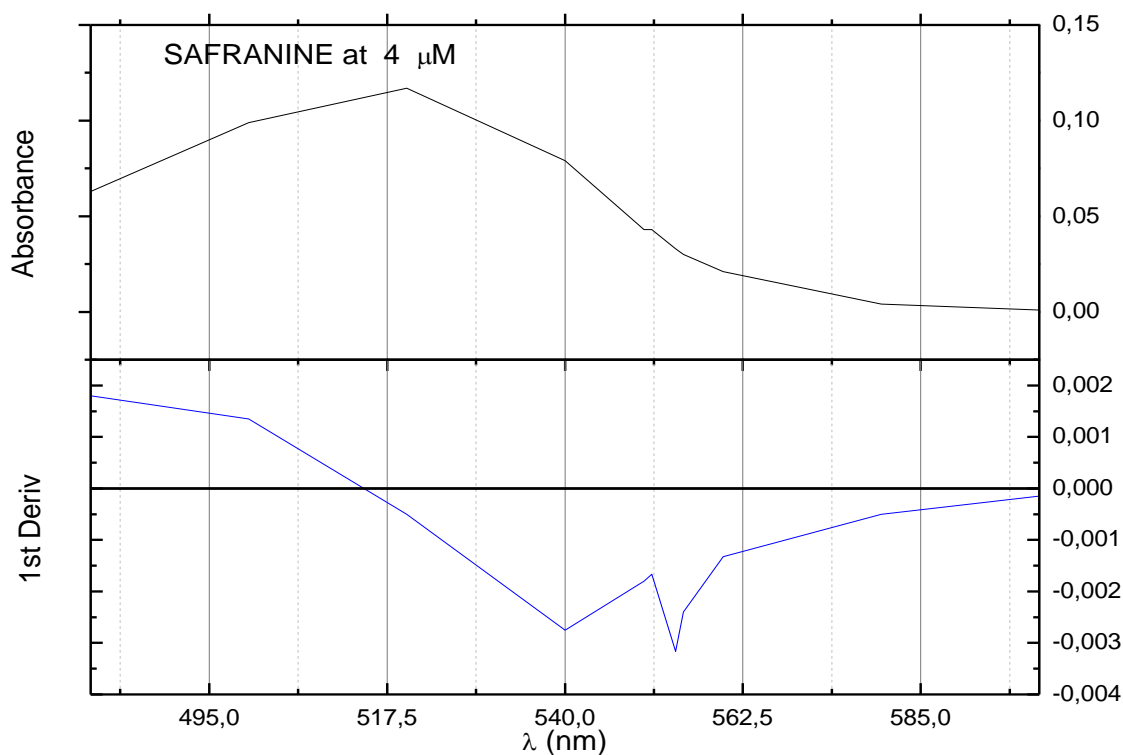
On a repris la même méthode pour la safranine où les figures suivantes représentent respectivement les spectres d'absorbance à différentes concentrations et la dérivée première du spectre d'absorbance à la concentration de 2 et 4  $\mu\text{M}$ .



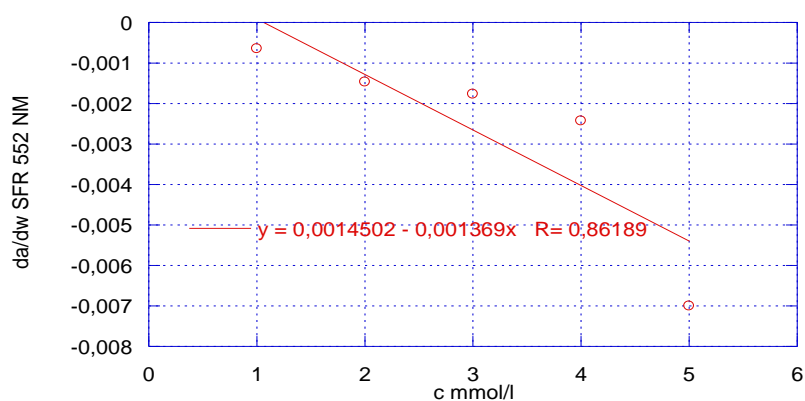
**Figure IV.15.** Spectres d'absorption de la Safranine à différentes concentrations.



**Figure IV.16.** Dérivée première du spectre d'absorbance de la solution de Safranin de concentration 2  $\mu\text{M}$ .



**Figure IV.17.** Dérivée première du spectre d'absorbance de la solution de Safranin de concentration 4  $\mu\text{M}$ .



**Figure IV.18.** Courbe d'étalonnage de la dérivée première du spectre de la Safranine en fonction de la concentration déterminée à la longueur d'onde de 552,57 nm.

La longueur d'onde choisie pour l'établissement de la courbe d'étalonnage est de 552,57 nm, évaluée à laquelle la dérivée de l'interférent s'annule. On peut voir du tableau IV.14 que les valeurs de la concentration des colorants calculées par cette méthode sont assez précises mais parfois on constate que les erreurs correspondantes sont grandes.

**Tableau IV.14.** Calcul de la concentration de la Safranine dans un mélange binaire par la méthode des dérivées.

Mélange Safranine+ Rhodamine ( $\mu\text{M}$ )	$dA/d\lambda$	Concentration réelle de la safranine ( $\mu\text{M}$ )	Concentration calculée De la Safranine ( $\mu\text{M}$ )	Récupération (%)	Erreur (%)
<b>SFR1 + RHD1</b>		1			
<b>SFR2 + RHD2</b>	-0,0013709	2	2,148	107	7,4
<b>SFR3 + RHD3</b>	-0,002370	3	3,9	130	30
<b>SFR4 + RHD4</b>	-0,003405	4	3,56	89	11
<b>SFR3 + RHD1</b>	-0,0011142	3	1,89	63	37
<b>SFR5 + RHD5</b>	-0,002448	5	4,03	81	19

En somme, bien que la méthode des dérivées de spectres soit une méthode adaptée pour l'analyse quantitative dans un mélange binaire. Il existe cependant plusieurs contraintes (exemple de pic non gaussien) à cette méthode qui empêche l'analyse dans certains cas (bleu de méthylène).



## Références Bibliographiques

---

- [1]. Talsky G., Mayring L. and Kreuzer H., *Angew. Chem.*, 90,840 (1978).
- [2] Aline GRATIEN, 2008 « spectroscopie ultraviolet-visible et infrarouge de molécule clé atmosphérique », Université de paris, PARIS, 300 pages.
- [3]. Rouessac, F. and Rouessac, A. (2004). Chemical analysis modern instrumentation methods and techniques. John Wiley and Sons. England, p 267.
- [4] UV Spectroscopy : Techniques, instrumentation, Data handling (UV SPECTROMETRY GROUP). Vol 4.
- [5] Morrison, J. D., *J. Chem. Phys.* **21**, 1767(1953).
- [6] J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, *J. Colloid Interf. Sci.* 294 (2006) 255-264.
- [7] J.C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat, *Environ. Sci. Technol.* 24(7) (1990) 990-996.
- [8] P.V. Messina, P.C. Schulz, *J. Colloid Interf. Sci.* 299 (2006) 305-320.
- [9] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133 (2000) 67-71.
- [10] G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, *J. Colloid. Interf. Sci.* 187 (1997) 338-343.
- [11] M. Kositzi, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, *Sol. Energy* 77 (2004) 591-600.
- [12] Dr. Amira H.Kamal, al « A REVIEW ON UV SPECTROPHOTOMETRIC METHODS FOR SIMULTANEOUS MULTICOMPONENT ANALYSIS » review article, Tanta University, Egypt 2016.
- [13] Patel KN, Patel JK, Rajput GC, Rajgor NB. (Derivative spectrometry method for chemical analysis: A review). *Der Pharmacia Lettre*, 2010; 2(2): 139-150.
- [14]. Salinas F, Nevado BJ, Mansilla EA. (A new spectrophotometric method for quantitative multicomponent analysis resolution of mixtures of salicylic and salicyluric acids). *Talanta*, 1990; 37(3): 347-351.

## Références Bibliographiques

---

- [15]Shakir and Hammood Iraqi Journal of Science, 2014, Vol 55, No.4A, pp: 1431-1454
- [16] Levillain P. and Fompeydie D., *Analisis*, 14, 1 (1986).
- [17] Inazu, K., Nagata, Y. , Maeda, Y., "Decomposition of chlorinated hydrocarbons in aqueous solutons by ultrasonic irradiation", *Chemistry letters*, 57-60 (1993).
- [18] Stanislaw Kus, Zygmunt Marczenko and Norbert Obarski« Derivative UV-VIS Spectrophotometry in Analytical Chemistry » Technical University ofWarsaw, 00-664 Warszawa, Poland, 31pages
- [19]. Ojeda, C.B. and Rojas, F.S. (2004). Recent developments in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, **518**: 1–24.
- [20] Ewing, G.W. (1985). *Instrumental methods of chemical analysis*. McGraw-Hil. Singapore, p 51.
- [21]. Townshend, A. (1995). *Encyclopedia of analytical science*. Academic press. London, V9, pp 5315-5346.
- [22]. Inazu, K., Nagata, Y. , Maeda, Y., "Decomposition of chlorinated hydrocarbons in aqueous solutons by ultrasonic irradiation", *Chemistry letters*, 57-60 (1993).

## Conclusion générale

---

Cette étude, a eu pour objectif d'utiliser l'analyse spectrale en obtenant les spectres UV-visible par balayage de longueur d'onde pour les solutions simples et binaires. Une fois les spectres obtenus, les longueurs d'onde d'absorption maximale ont été déterminées.

Le principe d'additivité des absorbances a été appliqué en déterminant l'absorbance des mélanges différents et en déterminant les courbes d'étalonnage pour les constituants aux deux longueurs d'onde d'absorbance pour chacun des colorants. Ceci a permis d'utiliser le système d'équations simultanées. Nous avons pu en déduire que la méthode des équations simultanées est une méthode simple qui nous permet de déterminer la concentration des deux composés d'un mélange binaire d'une manière simple avec un pourcentage d'erreurs dû aux erreurs expérimentales de manipulation et aux mesures non précises du spectrophotomètre utilisé.

Nous avons par ailleurs expérimenté la méthode des rapports de spectres qui est bonne mais elle se base sur la précision des mesures et une bonne résolution de l'appareil. Lorsque les concentrations sont élevées elle devient moins précise.

La méthode des dérivées de spectres a plusieurs avantages, mis à part l'analyse quantitative, elle nous donne aussi des informations sur l'analyse qualitative du mélange. Par contre, elle ne serait utile que si le spectre dérivé est une courbe gaussienne ou symétrique.

La loi des additivités des absorbances joue aussi un rôle très important dans l'analyse quantitative d'un mélange binaire, car si elle n'est pas respectée (voir annexes), une marge d'erreurs équivalent aux erreurs obtenues en appliquant les méthodes spectrophotométriques est obtenue.

Ce travail nous a permis de nous familiariser avec trois méthodes d'analyse dans les systèmes binaires et de nous donner l'outil nécessaire pour les appliquer dans la vie professionnelle et aussi de constater que pour qu'elles soient performantes, il faut une grande précision des résultats en prenant des précautions pour éviter les erreurs de manipulation ainsi qu'un appareillage de grande résolution.

# Annexes

- Absorbances de la safranine, de la rhodamine et du mélange à des concentrations différentes

$\lambda$ (nm)	C=1 $\mu$ M			C=2 $\mu$ M			C=3 $\mu$ M			C=4 $\mu$ M			C=5 $\mu$ M		
	Safrani ne	rhodami ne	mélan ge	Safrani ne	rhodami ne	mélan ge	Safrani ne	rhodami ne	mélan ge	Safrani ne	rhodami ne	mélan ge	Safrani ne	rhodami ne	mélan ge
400	0,003	0,006	0,008	0,003	0,009	0,01	0,005	0,013	0,015	0,004	0,015	0,02	0,006	0,018	0,025
420	0,004	0,004	0,008	0,005	0,007	0,011	0,007	0,011	0,017	0,009	0,013	0,023	0,013	0,015	0,028
480	0,018	0,008	0,028	0,03	0,016	0,044	0,045	0,026	0,076	0,063	0,033	0,104	0,086	0,041	0,133
500	0,027	0,02	0,051	0,046	0,042	0,087	0,07	0,065	0,145	0,099	0,085	0,198	0,135	0,107	0,253
520	0,032	0,036	0,072	0,054	0,076	0,129	0,083	0,117	0,212	0,117	0,156	0,286	0,16	0,197	0,363
540	0,023	0,073	0,092	0,038	0,145	0,179	0,057	0,218	0,278	0,079	0,288	0,37	0,107	0,362	0,458
550	0,012	0,093	0,11	0,021	0,192	0,211	0,031	0,289	0,324	0,043	0,387	0,43	0,059	0,485	0,528
551	0,012	0,094	0,11	0,02	0,194	0,211	0,03	0,292	0,325	0,043	0,39	0,431	0,055	0,492	0,53
554	0,01	0,093	0,107	0,016	0,193	0,207	0,024	0,29	0,317	0,033	0,387	0,421	0,041	0,488	0,517
555	0,009	0,092	0,105	0,014	0,19	0,204	0,022	0,286	0,312	0,03	0,382	0,414	0,028	0,482	0,508
560	0,006	0,078	0,089	0,01	0,162	0,171	0,015	0,244	0,262	0,021	0,326	0,348	0,005	0,411	0,426
580	0,001	0,01	0,013	0,002	0,02	0,022	0,003	0,032	0,035	0,004	0,042	0,047	0,001	0,052	0,057
600	0	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,004	0,001	0,003	0,005	0,001	0,003	0,005
640	0	0,003	0,004	0	0,002	0,002	0	0,004	0,003	0,001	0,003	0,004	0,001	0,003	0,002
660	0	0	0,001	0	0	0	0	0,001	0	0,002	0	0,001	0	0	0
680	0	0	0,001	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0	0
700	0	0	0,001	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0	0

# Annexes

- Absorbances de la safranine, du bleu de méthylène et du mélange à des concentrations différentes

$\lambda$ (nm)	C=1 $\mu$ M			C=2 $\mu$ M			C=3 $\mu$ M			C=4 $\mu$ M			C=5 $\mu$ M		
	b. méthylène	Safranine	mélange	b. méthylène	Safranine	mélange	b. méthylène	Safranine	mélange	b. méthylène	Safranine	mélange	b. méthylène	Safranine	mélange
400	0	0	0	0	0,002	0	0,002	0,002	0	0,001	0,003	0,004	0,003	0,005	0,005
420	0	0,001	0	0	0,004	0,001	0,002	0,005	0,003	0,002	0,008	0,007	0,006	0,011	0,01
480	0,001	0,009	0,01	0	0,02	0,023	0,002	0,035	0,041	0,004	0,053	0,062	0,007	0,074	0,082
500	0,001	0,015	0,017	0	0,032	0,038	0,003	0,056	0,067	0,004	0,084	0,097	0,007	0,116	0,128
520	0,001	0,019	0,02	0,002	0,039	0,046	0,002	0,068	0,08	0,003	0,101	0,115	0,007	0,138	0,151
540	0,002	0,014	0,015	0,002	0,027	0,032	0,005	0,045	0,056	0,008	0,066	0,081	0,014	0,098	0,108
560	0,002	0,003	0,005	0,005	0,007	0,013	0,012	0,011	0,026	0,017	0,017	0,039	0,027	0,024	0,054
580	0,002	0	0,006	0,01	0,001	0,014	0,023	0,001	0,03	0,034	0,003	0,042	0,052	0,005	0,059
600	0,005	0	0,009	0,023	0	0,026	0,046	0	0,055	0,066	0	0,076	0,088	0	0,105
640	0,014	0	0,022	0,046	0	0,054	0,085	0	0,105	0,122	0	0,141	0,18	0	0,191
660	0,016	0	0,029	0,065	0	0,076	0,12	0	0,151	0,174	0	0,202	0,258	0	0,275
663	0,017	0	0,03	0,066	0	0,077	0,122	0	0,153	0,177	0	0,205	0,262	0	0,297
680	0,007	0	0,015	0,015	0	0,04	0,063	0	0,08	0,092	0	0,109	0,137	0	0,148
700	0	0	0,009	0	0	0,002	0,005	0	0,007	0,008	0	0,012	0,015	0	0,019

# Annexes

---

- Valeurs des absorbances du bleu de méthylène, de la safranine et de leur mélange à des concentrations varié (1).

$\lambda$ (nm)	BM=3 $\mu$ M	SF=1 $\mu$ M	mélange	BM=4 $\mu$ M	SF=1 $\mu$ M	mélange	BM=5 $\mu$ M	SF=1 $\mu$ M	mélange
400	0,004	0,008	0,004	0,005	0,008	0,005	0,006	0,008	0,01
420	0,003	0,009	0,003	0,002	0,009	0,004	0,004	0,009	0,009
480	0,008	0,022	0,023	0,009	0,022	0,025	0,011	0,022	0,031
500	0,009	0,031	0,034	0,011	0,031	0,037	0,013	0,031	0,043
520	0,009	0,036	0,039	0,011	0,036	0,044	0,014	0,036	0,05
540	0,014	0,026	0,034	0,018	0,026	0,04	0,021	0,026	0,047
560	0,025	0,01	0,031	0,035	0,01	0,041	0,037	0,01	0,051
580	0,045	0,007	0,048	0,063	0,007	0,064	0,067	0,007	0,081
600	0,083	0,006	0,087	0,117	0,006	0,118	0,125	0,006	0,147
640	0,147	0,008	0,154	0,204	0,008	0,206	0,217	0,008	0,252
660	0,21	0,005	0,22	0,292	0,005	0,295	0,31	0,005	0,36
663	0,214	0,005	0,223	0,297	0,005	0,3	0,315	0,005	0,365
664	0,213	0,005	0,223	0,297	0,005	0,299	0,315	0,005	0,365
680	0,113	0,004	0,119	0,158	0,004	0,16	0,168	0,004	0,196
700	0,014	0,002	0,015	0,02	0,002	0,021	0,022	0,002	0,008

# Annexes

---

- Valeurs des absorbances du bleu de méthylène, de la safranine et de leur mélange à des concentrations variées (2)

$\lambda$ (nm)	BM=2 $\mu$ M	SF=1 $\mu$ M	mélange	BM=2 $\mu$ M	SF=3 $\mu$ M	mélange	BM=2 $\mu$ M	SF=4 $\mu$ M	mélange	BM=2 $\mu$ M	SF=5 $\mu$ M	mélange
400	0,003	0,008	0,007	0,003	0,003	0,005	0,003	0,001	0,003	0,003	0,006	0,003
420	0,002	0,009	0,007	0,002	0,007	0,008	0,002	0,007	0,008	0,002	0,013	0,01
480	0,005	0,022	0,022	0,005	0,048	0,056	0,005	0,065	0,073	0,005	0,088	0,09
500	0,005	0,031	0,031	0,005	0,077	0,088	0,005	0,103	0,115	0,005	0,137	0,142
520	0,005	0,036	0,036	0,005	0,092	0,104	0,005	0,12	0,137	0,005	0,162	0,169
540	0,009	0,026	0,029	0,009	0,061	0,073	0,009	0,081	0,094	0,009	0,107	0,115
560	0,016	0,01	0,022	0,016	0,015	0,033	0,016	0,022	0,038	0,016	0,038	0,044
580	0,03	0,007	0,03	0,03	0,002	0,031	0,03	0,005	0,031	0,03	0,031	0,033
600	0,057	0,006	0,053	0,057	0	0,052	0,057	0,003	0,052	0,057	0,008	0,052
640	0,105	0	0,096	0,105	0	0,096	0,105	0	0,096	0,105	0	0,096
660	0,137	0	0,135	0,137	0	0,135	0,137	0	0,137	0,137	0	0,137
663	0,138	0	0,137	0,138	0	0,137	0,138	0	0,139	0,138	0	0,139
664	0,138	0	0,137	0,138	0	0,137	0,138	0	0,139	0,138	0	0,139
680	0,075	0	0,074	0,075	0	0,074	0,075	0	0,075	0,075	0	0,075
700	0,009	0	0,01	0,009	0	0,009	0,009	0	0,009	0,009	0	0,01

# Annexes

---

- Valeurs des absorbances de la rhodamine B, de la safranine et de leur mélange à des concentrations varié (1).

$\lambda$ (nm)	RH=1 $\mu$ M	SF=3 $\mu$ M	mélange	RH=1 $\mu$ M	SF=4 $\mu$ M	mélange	RH=1 $\mu$ M	SF=5 $\mu$ M	mélange
400	0,003	0,006	0,005	0,003	0,005	0,006	0,003	0,006	0,007
420	0,003	0,011	0,01	0,003	0,01	0,012	0,003	0,014	0,013
440	0	0,014	0,013	0	0,018	0,018	0	0,024	0,019
480	0,009	0,046	0,052	0,009	0,064	0,071	0,009	0,083	0,073
500	0,022	0,071	0,089	0,022	0,101	0,119	0,022	0,128	0,122
520	0,037	0,093	0,117	0,037	0,119	0,152	0,037	0,151	0,19
540	0,066	0,054	0,116	0,066	0,077	0,139	0,066	0,099	0,159
550	0,087	0,032	0,114	0,087	0,043	0,127	0,087	0,056	0,134
551	0,087	0,03	0,112	0,087	0,04	0,125	0,087	0,053	0,126
552	0,088	0,028	0,111	0,088	0,038	0,123	0,088	0,05	0,124
553	0,087	0,026	0,109	0,087	0,035	0,12	0,087	0,046	0,121
560	0,073	0,016	0,085	0,073	0,021	0,092	0,073	0,028	0,093
580	0,008	0,004	0,011	0,008	0,003	0,013	0,008	0,006	0,013
600	0	0,002	0,001	0	0	0	0	0,002	0,001
620	0	0	0	0	0	0	0	0	0
640	0	0	0	0	0	0	0	0	0
660	0	0	0	0	0	0	0	0	0
700	0	0	0	0	0	0	0	0	0



# Annexes

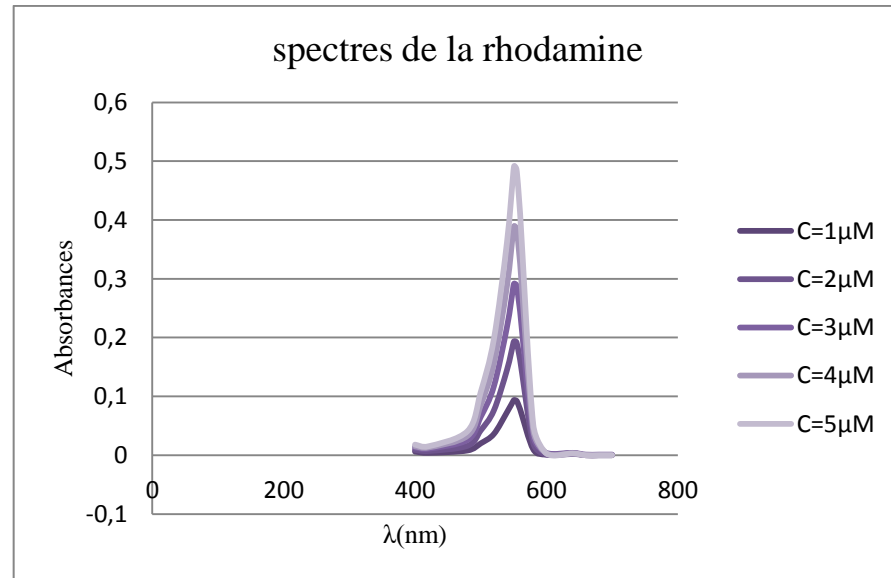
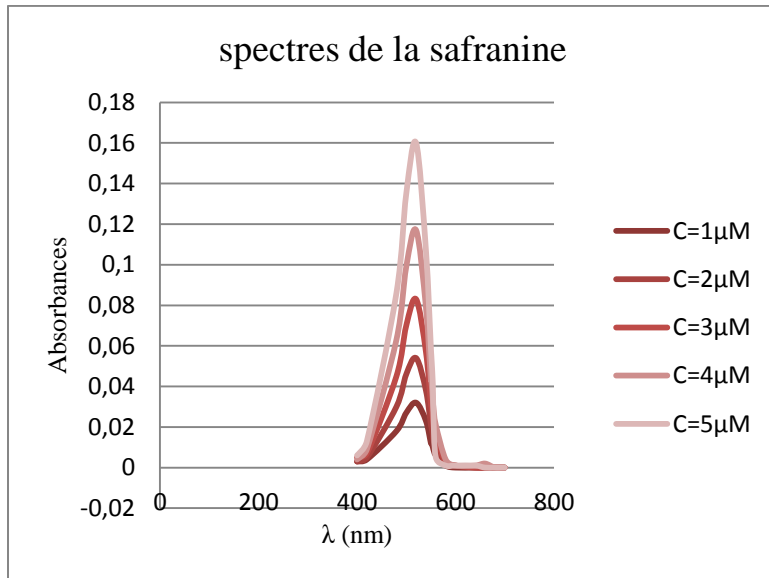
---

- Valeurs des absorbances de la rhodamine B, de la safranine et de leur mélange à des concentrations varié (2).

$\lambda$ (nm)	RH=1 $\mu$ M	SF=2 $\mu$ M	mélange	RH=3 $\mu$ M	SF=2 $\mu$ M	mélange	RH=4 $\mu$ M	SF=2 $\mu$ M	mélange	RH=5 $\mu$ M	SF=2 $\mu$ M	mélange
400	0,003	0,009	0,004	0,009	0,009	0,01	0,012	0,009	0,013	0,014	0,009	0,016
420	0,003	0,012	0,006	0,009	0,012	0,012	0,011	0,012	0,014	0,013	0,012	0,017
440	0	0,012	0,006	0,004	0,012	0,012	0,004	0,012	0,012	0,005	0,012	0,014
480	0,009	0,032	0,027	0,023	0,032	0,052	0,029	0,032	0,056	0,035	0,032	0,067
500	0,022	0,048	0,051	0,058	0,048	0,105	0,077	0,048	0,118	0,092	0,048	0,143
520	0,037	0,056	0,072	0,105	0,056	0,16	0,14	0,056	0,188	0,168	0,056	0,229
540	0,066	0,038	0,087	0,191	0,038	0,223	0,255	0,038	0,282	0,307	0,038	0,345
550	0,087	0,023	0,097	0,256	0,023	0,273	0,343	0,023	0,355	0,414	0,023	0,436
551	0,087	0,021	0,096	0,259	0,021	0,274	0,346	0,021	0,356	0,417	0,021	0,438
552	0,088	0,02	0,096	0,26	0,02	0,274	0,348	0,02	0,357	0,419	0,02	0,439
553	0,087	0,019	0,095	0,259	0,019	0,273	0,347	0,019	0,355	0,419	0,019	0,437
560	0,073	0,013	0,077	0,217	0,013	0,225	0,29	0,013	0,294	0,35	0,013	0,361
580	0,008	0,005	0,009	0,027	0,005	0,029	0,036	0,005	0,037	0,043	0,005	0,045
600	0	0,001	0	0,002	0	0,001	0,001	0	0,002	0,001	0	0,002
620	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
640	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
660	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
700	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

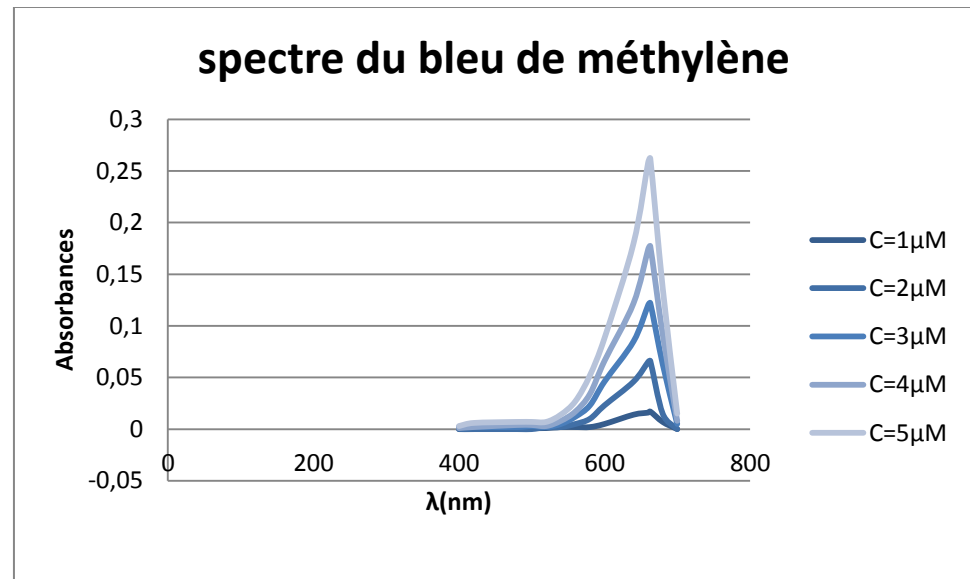
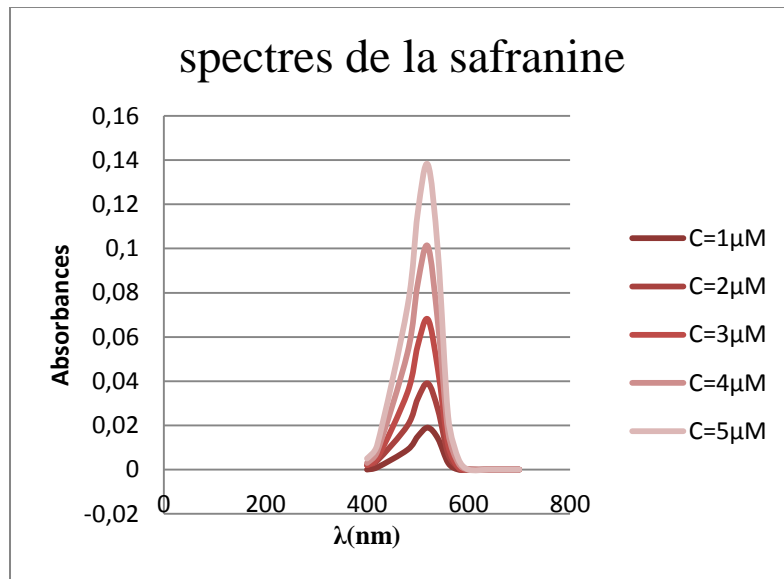
# Annexes

- Spectres d'absorption de la safranine et de la rhodamine B aux différentes concentrations



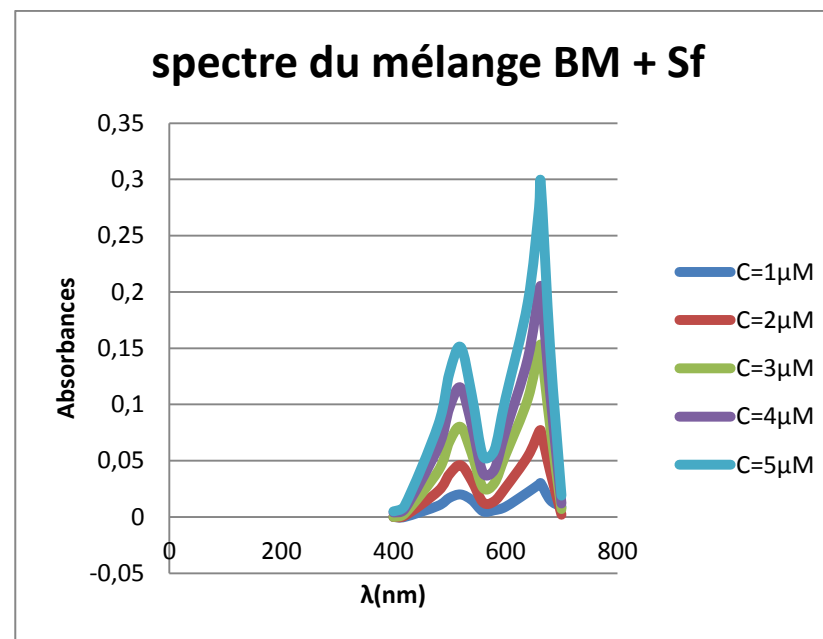
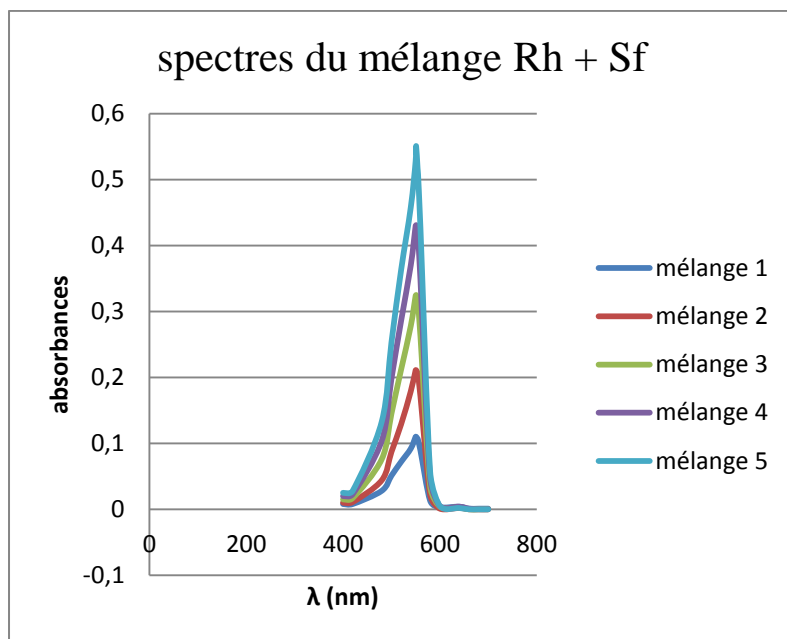
# Annexes

- Spectres d'absorption de la safranine et du bleu de méthylène aux différentes concentrations



# Annexes

- Spectres d'absorption des mélanges de Rh.B/Sf et BM/Sf aux différentes concentrations



Rh.B : rhodamine, Sf : safranine et BM : bleu de méthylène.

# Annexes

- Résultats obtenus par la méthode des équations simultanées.

(Concentration des colorants sont variables)

Résultats du mélange bleu de méthylène et safranine.

- ✓ Avec pour absorptivité  $ay_1=0$  à  $\lambda_1=663\text{nm}$  car la safranine n'absorbe plus à cette longueur d'onde et  $ay_2=0,0312$  à  $\lambda_1=520\text{nm}$ .

Concentration analysée ( $\mu\text{mol/L}$ )		Absorbances du mélange		Concentration calculée ( $\mu\text{mol/L}$ )		Récupération (%)		Erreurs (%)	
BM	SF	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	BM	SF	BM	SF	BM	SF
2	1	0,137	0,036	2	0,99	100	116	-	1
2	3	0,137	0,104	2	3,17	100	105,6	-	5,66
2	4	0,139	0,137	2,02	4,23	101	105,75	1	5,75
2	5	0,139	0,169	2,02	5,25	101	105	1	5

Concentration analysée ( $\mu\text{mol/L}$ )		Absorbances du mélange		Concentration calculée ( $\mu\text{mol/L}$ )		Récupération (%)		Erreurs (%)	
Rh <sup>2</sup>	Sf <sup>2</sup>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	Rh <sup>2</sup>	Sf <sup>2</sup>	Rh <sup>2</sup>	Sf <sup>2</sup>	Rh <sup>2</sup>	Sf <sup>2</sup>
1	3	0,112	0,117	1,05	2,68	105	89,3	5	10
1	4	0,125	0,152	1,02	3,77	102	94,25	2	5,75
1	5	0,126	0,155	1,05	5,03	105	100,6	5	0,6

Ce tableau représente les Résultats du mélange rhodamine/safranine

# Annexes

- Résultats obtenus par la méthode des rapports des spectres d'absorbances.  
(Concentration des colorants sont identiques)

Concentration de SF analysée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Différences des rapports d'absorbances	Concentration de SF retrouvée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Récupération (%)	Erreurs (%)
1	6,37254902	1,22	122	22
2	14,5686275	2,06	103	3,39
3	25,1372549	3,15	105	5,27
4	36,0392157	4,28	107	7,07
5	47,1568627	5,42	108,4	8,59

Résultats des concentrations de la safranine (SF) analysée et calculée pour le mélange 1 aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 520\text{nm}$  et  $\lambda_2 = 560$  et pour diviseur le bleu de méthylène à  $C_{\text{BM}} = 4\mu\text{mol/L}$ .

Résultats des concentrations du bleu de méthylène (BM) utilisée et calculée pour le mélange 1 aux longueurs d'onde  $\lambda_1 = 580\text{nm}$  et  $\lambda_2 = 520$  et pour diviseur la safranine à  $C_{\text{SF}} = 3\mu\text{mol/L}$

Concentration de BM utilisée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Différences des rapports d'absorbances	Concentration de BM retrouvée ( $\mu\text{mol/L}$ )	Récupération (%)	Erreurs(%)
1	5,70588235	1,5	150	50,9
2	13,3235294	2,12	106	6,25
3	28,8235294	3,37	112,3	12,38
4	40,3088235	4,30	107,5	7,61
5	56,7794118	5,63	112,6	12,7