

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS SÉTIF 1
FACULTÉ DE MÉDECINE



DÉPARTEMENT DE PHARMACIE

Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention

Du Diplôme De Docteur En Pharmacie

Thème

METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS
EN CHIMIE ANALYTIQUE

Soutenue publiquement le : 15/06/2026

Présentée et soutenu par :

Encadrant : Dr. DEHIMI NARIMANE

BERRI MANAL NESRINE

BENGHELLAB DOUAA

Jury d'évaluation :

Président du jury : Dr. KAARAR MOHAMED NADJIB maître de conférences en Chimie Analytique

Examineurs : Dr. GUERNOUB MANELE maître assistante en Chimie Minérale

Examineurs : Dr. OUNOUGHCHI CHAHRAZED assistante en Chimie Analytique

Année Universitaire 2025/2026

Table de matière

SERMENT DE GALIEN	III
Remerciement	IV
Dédicaces	V
Table de matière	IX
Liste des figures	XIII
Liste des tableaux	XIV
Liste des abréviations	XVI
Introduction	1
Chapitre 1 : Méthodes classiques.....	5
I. Méthodes Physiques.....	6
I.1. Méthodes Mécaniques	6
I.1.1. Découpage / Fragmentation	6
I.1.2. Broyage : (Fragmentation mécanique).....	7
I.1.3. Tamisage :(Granulométrie).....	7
I.1.4. Homogénéisation	8
I.1.5. Centrifugation	9
I.1.6. Filtration : Essorage	9
I.1.7. Agitation mécanique / Mélange ou Malaxage	10
I.2. Méthodes Thermiques.....	10
I.2.1. Distillation.....	11
I.2.2. Séchage	11
I.2.3. Lyophilisation : séchage par congélation (Freeze-Drying).....	12
I.2.4. Evaporation / Evapo-concentration.....	13
I.3. L'Extraction	14
I.3.1. Extraction liquide-liquide	14
I.3.2. Extraction solide-liquide	15
II. Méthodes Chimiques.....	17
II.1. Digestion.....	18
II.1.1. La digestion en système ouvert	19

II.1.2. La digestion en système fermé	19
II.1.3. Digestion Acide	20
II.1.4. Digestion Par oxydation	21
II.1.5. Digestion Alcaline (fusion alcaline)	21
II.1.6. Digestion Sèche (calcination)	22
II.1.7. Digestion Humide	23
II.2. La minéralisation/décomposition chimique	26
II.3. La dérivation chimique	28
II.4. Ajustement de pH (réaction acido-basique)	31
II.5. La complexation	33
II.6. Evaporation avec réaction chimique	34
II.7. Précipitation / Séquestration	37
III. Méthodes physicochimiques	38
III.1. Chromatographie	38
III.2. Le chromatogramme	39
III.3. La lecture du chromatogramme	39
III.4. Différents types de chromatographie	40
III.4.1. CCM : Chromatographie sur couche mince	40
III.4.1.i. Mode opérationnel	40
III.4.1.ii. Lecture	41
III.4.1.iii. CCM préparatif	41
III.4.2. CLHP : Chromatographie liquide à haute performance	41
III.4.2.i. Mode opérationnel	41
III.4.2.ii. Lecture	42
III.4.2.iii. HPLC préparatrice	42
III.4.3. CPG : chromatographie en phase gazeuse	43
III.4.3.i. Mode opérationnel	43
III.4.3.ii. CPG Prep-GC)	43
III.4.4. Chromatographie par adsorption	44
III.4.4.i. Principes physicochimiques	44
III.4.4.ii. Rôle dans le traitement d'échantillons	44
III.4.4.iii. Caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants :	45
III.4.5. La chromatographie GPC/GPS	45
III.4.5.i. GPC comme étape de traitement/épuration d'échantillon	45
III.4.6. La chromatographie d'exclusion (taille)	48

Chapitre 2 : Méthodes modernes	52
IV. Méthodes physiques modernes	52
IV.1. Extraction /Digestion assistée par ultrasons.....	52
IV.2. Extractions par micro-ondes	53
IV.3. Extraction sélective :(Reconnaissance moléculaire).....	54
IV.3.1. Outils biologiques	54
IV.3.2. Outils biomimétiques : MIP	54
V. Méthodes Chimiques modernes	55
V.1. Extraction par fluide pressurisé (PLE / ASE)	55
V.2. Digestion par four à plasma.....	56
V.3. Digestion UV	57
V.4. Automatisation on line couplage avec la GC (derivation automatisée).....	58
VI. Méthodes physicochimiques	61
VI.1. Micro extraction sur phase solide (SPME)	61
VI.1.1. Définition	61
VI.1.2. Fibre SPME.....	61
VI.1.3. Types de la SPME.....	61
VI.1.3.i. La micro-extraction sur phase solide en espace de tête/Headspace (HS-SPME)	61
VI.1.3.ii. La DI-SPME (Direct Immersion Solid Phase Micro extraction).....	62
VI.1.4. Formats et variantes de SPME	62
VI.1.5. Avantage	62
VI.1.6. Domaines d'application	63
VI.2. Extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE)	63
VI.3. Extraction en fluide supercritique (SFE)	67
VII. Les techniques d'extraction miniaturisées	69
VII.1. La DLLME / micro-extraction liquide-liquide dispersive.....	69
VII.2. Micro-extraction en phase liquide sur fibre creuse (HF-LPME).....	70
VII.3. La micro-extraction en goutte unique (SDME)	72
VII.4. Technique QuEChERS miniaturisée	73
VII.5. Techniques micro fluidiques (Lab-on-a-chip)	74
Chapitre 3 : Etude comparative entre les méthodes classiques et modernes de traitement des échantillons	81
VIII. Méthodes classiques : atouts et limites	81

VIII.1. Avantages	81
VIII.2. Inconvénients.....	81
IX. Méthodes modernes : principes et bénéfices	81
X. Performance analytique et exemples comparatifs.....	82
X.1. Exemples comparatifs	82
XI. Choix de la méthode : pas de solution universelle	87
XII. Les méthodes modernes peuvent-elles remplacer totalement les méthodes classiques ?	87
XII.1. Importance persistante des méthodes classiques	88
XII.2. Complémentarité entre les deux approches	88
XII.3. Critères de choix et domaines d'application.....	89
XII.4. Tendances futures	90
Conclusion.....	91
Références	93
Résumé	99
Abstract.....	100
ملخص.....	101

Résumé

La préparation des échantillons est une étape essentielle en chimie analytique, influençant directement la sensibilité, la précision et la fiabilité des résultats. Ce travail présente une étude comparative entre les méthodes classiques (LLE, Soxhlet, digestion acide, SPE conventionnelle) et les techniques modernes de micro extraction (SPME, DLLME, techniques assistées et sorbants avancés).

Les méthodes classiques restent robustes et largement utilisées, mais elles sont limitées par une consommation élevée de solvants, des temps d'analyse longs et une faible compatibilité avec l'automatisation. À l'inverse, les méthodes modernes offrent une meilleure sensibilité, une sélectivité accrue et une réduction significative de l'impact environnemental grâce à la chimie verte et à la miniaturisation.

Toutefois, malgré leurs performances, les techniques modernes ne remplacent pas totalement les approches conventionnelles en raison de contraintes économiques, techniques et réglementaires. Ainsi, la chimie analytique évolue vers une approche complémentaire combinant méthodes classiques et modernes pour répondre aux exigences actuelles des analyses environnementales, pharmaceutiques et bio analytiques.

Mots clés : préparation d'échantillons, méthodes classiques, micro extraction, SPME, SPE, chimie verte, automatisation.

Abstract

Sample preparation is a crucial step in analytical chemistry, directly influencing the sensitivity, accuracy, and reliability of results. This work presents a comparative study between classical methods (LLE, Soxhlet, acid digestion, conventional SPE) and modern microextraction techniques (SPME, DLLME, assisted techniques, and advanced sorbents).

Classical methods remain robust and widely used, but they are limited by high solvent consumption, long analysis times, and poor compatibility with automation. Conversely, modern methods offer improved sensitivity, increased selectivity, and a significant reduction in environmental impact thanks to green chemistry and miniaturization.

However, despite their performance, modern techniques do not completely replace conventional approaches due to economic, technical, and regulatory constraints. Thus, analytical chemistry is evolving toward a complementary approach combining classical and modern methods to meet the current requirements of environmental, pharmaceutical, and bioanalytical analyses.

Keywords : sample préparation, classical methods, micro-extraction, SPME, SPE, green chemistry, automation.

ملخص

يعدّ تحضير العينات خطوةً حاسمةً في الكيمياء التحليلية، إذ يؤثر بشكل مباشر على حساسية النتائج ودقتها وموثوقيتها. يقدم هذا العمل دراسةً مقارنةً بين الطرق التقليدية (الاستخلاص السائل-السائل، واستخلاص سوكسلت، والهضم الحمضي، والاستخلاص الطوري الصلب التقليدي) وتقنيات الاستخلاص الدقيق الحديثة (الاستخلاص الطوري الدقيق للطور الصلب، والاستخلاص الطوري السائل-السائل المشتت، والتقنيات المساعدة، والمواد الماصة المتقدمة).

لا تزال الطرق التقليدية فعالة وشائعة الاستخدام، إلا أنها محدودة بسبب استهلاكها العالي للمذيبات، وطول مدة التحليل، وضعف توافقها مع أنظمة التشغيل الآلي. في المقابل، تُوفّر الطرق الحديثة حساسيةً مُحسّنة، وانتقائيةً مُتزايدة، وانخفاضًا ملحوظًا في الأثر البيئي بفضل الكيمياء الخضراء والتصغي.

مع ذلك، ورغم أدائها المتميز، لا تُغني التقنيات الحديثة تمامًا عن الطرق التقليدية نظرًا للقيود الاقتصادية والتقنية والتنظيمية. لذا، تتطور الكيمياء التحليلية نحو نهج تكاملي يجمع بين الطرق التقليدية والحديثة لتلبية المتطلبات الحالية للتحليلات البيئية والصيدلانية والبيولوجية.

الكلمات المفتاحية: تحضير العينات، الطرق التقليدية، الاستخلاص الدقيق، استخلاص الطور الصلب الدقيق، استخلاص الطور الصلب، الكيمياء الخضراء، التشغيل الآلي.