



HAL
open science

Analyse et quantification des impuretés responsables des odeurs de l'iso-pentane

Brigitte Schuler

► **To cite this version:**

Brigitte Schuler. Analyse et quantification des impuretés responsables des odeurs de l'iso-pentane. Chimie. 2010. dumas-01077334

HAL Id: dumas-01077334

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01077334>

Submitted on 24 Oct 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS

CENTRE REGIONAL ASSOCIE DE RHONES ALPES

MEMOIRE

Présenté en vue d'obtenir

Le DIPLOME d'INGENIEUR CNAM

SPECIALITE : MESURES – ANALYSES

**OPTIONS : SCIENCES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES APPLIQUEES A LA CHIMIE
ET AU VIVANT**

par

Mme SCHULER Brigitte

**Analyse et quantification des impuretés responsables des odeurs de
l'iso-pentane**

Soutenu le 30 juin 2010

JURY

PRESIDENT : Mme Pernelle Christine

**MEMBRES : M Antonetti Pierre, M Deruaz Daniel, M Favre-bonvin Jean, M
Gass Jean Louis, Mme Pernelle Christine.**

REMERCIEMENTS

Le sujet de ce mémoire est né au sein de l'entreprise Créalis. Il correspond parfaitement à la problématique que peut rencontrer un ingénieur de l'industrie chimique dans le cadre de ses attributions. Ce travail a été effectué au laboratoire de Créalis, société de production de la société Inventec appartenant au groupe Dehon. Je tiens donc tout particulièrement à remercier mon entreprise qui m'a autorisée à mener, en majeure partie, cette étude sur mon temps de travail.

Je remercie tout naturellement M Antonnetti, docteur en chimie, mon responsable de laboratoire qui a, non seulement proposé ce sujet, mais m'a encouragée tout au long de mes études au CNAM et pendant la réalisation de ce mémoire.

Un hommage pour le CNAM qui permet à des personnes engagées dans la vie professionnelle de reprendre des études. Ces quelques années passées au sein de cette institution m'ont enrichie intellectuellement et humainement. Un grand merci à tous les personnels administratifs, qui par leur disponibilité et leur gentillesse, ont contribué à la bonne marche de mes études.

Je tiens à exprimer mon estime et ma reconnaissance à M Jean Louis Gass, mon tuteur, pour la part qu'il a prise dans la direction de mon travail, et la bienveillante attention qu'il m'a toujours prodiguée.

Je remercie chaleureusement mon responsable de cursus M Jean Favre Bonvin de l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail, de sa disponibilité et de son grand enthousiasme pour répondre à mes interrogations.

Ma gratitude va aussi à M Karim Medimagh de la société Explorair qui a eu la gentillesse de m'accueillir dans son laboratoire. J'ai bénéficié ainsi de son expérience dans le domaine de la spectrométrie de masse et je le remercie sincèrement de sa disponibilité.

J'adresse un grand merci à M Pierre Ganet de la société Catalyse pour son aide et ses conseils dans l'interprétation de certains chromatogrammes.

Je remercie particulièrement Mme Michèle Alunni de la société EXXON pour son attention et pour sa réactivité. Ses réponses à mes nombreuses questions m'ont été d'une très grande utilité.

Un hommage tout particulier doit être rendu à Mme Fabienne Poilvet, ma collègue sans qui je n'aurai pu réaliser ce mémoire. Sa disponibilité et sa gentillesse ont contribué largement à la sérénité de mon travail.

Je remercie chaleureusement mes collègues et amis pour leur soutien et encouragement pendant la durée de cette étude. Qu'ils veuillent accepter ici le témoignage de ma sincère reconnaissance.

LISTE DES ABREVIATIONS

AED : Atomic Emission Detector / détecteur à émission atomique.

COV : Composé organique volatil.

FID : Flame Ionization Detector/ détecteur à ionisation de flamme.

FPD : Flame Photometric Detector / détecteur à photométrie de flamme.

GC/MS : Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry / chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

GPCR : G Protein-Coupled Receptor / récepteur couplé avec la protéine G.

LPG : Liquefied Petroleum Gas / gaz liquéfié du pétrole.

PPFD : Pulsed Flame Photometric Detector / détecteur à photométrie de flamme pulsée.

PPB : Partie Par Billion.

PPM : Partie Par Million.

PPT : Partie Par Trillion.

SCD : Sulfur Chemiluminescence Detector / détecteur à chimiluminescence du soufre.

SIM : Selected Ion Monitoring / sélection d'ions.

SIR : Single ion recording / sélection d'ions.

TD GC/MS : Thermal Desorption Gas Chromatography coupled with Mass Spectrometry / thermo-désorption couplée à un GC/MS.

TIC : Total Ion Current / courant ionique total

GLOSSAIRE

Alcane : Nomenclature chimique pour les molécules contenant des atomes de carbone et d'hydrogène et n'ayant que des simples liaisons de formule générale C_nH_{2n+2} .

Alkylation : Procédé catalytique permettant d'obtenir une essence avec un indice d'octane plus élevé.

Carboxen : Adsorbant à base de carbone permettant de retenir : hydrocarbures, alcools, aldéhydes, cétones, halogènes, amines, aromatiques et terpènes.

CPG : Chromatographie phase gazeuse

Craquage catalytique : Procédé technique consistant à casser de grosses molécules en plus petites à l'aide de catalyseurs.

Craquage thermique : Procédé technique consistant à casser physiquement les grosses molécules du fioul lourd en plus petites à l'aide de fortes chaleurs et pressions.

Diatomée : Classe d'algues unicellulaires marines ou d'eau douce.

Effet Peltier : C'est un effet thermoélectrique. C'est un phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique.

Epithélium : Tissu formé d'une ou de plusieurs couches de cellules et qui recouvre les muqueuses.

Hydrocraquage : Procédé utilisant des catalyseurs et de l'hydrogène, permet d'éliminer les produits soufrés et azotés de la charge.

Isomérisation catalytique : Procédé consistant à transformer des hydrocarbures en matières premières pour l'alkylation.

Lipophile : Qui a de l'affinité pour les graisses.

Mercaptans ou thiols : Molécules contenant la fonction chimique thiol S-H.

Mucus : Sécrétion visqueuse produite par les muqueuses et retenant poussières et microbes.

PPM masse : Partie par million en masse, par exemple 1 ppm masse correspond à 1mg/kg.

PPM volume : Partie par million en volume, par exemple 1 ppm Vol correspond à 1 µl/l.

PPT : Partie par trillion, par exemple 1 ppt masse correspond à 1 ng/kg.

Pseudo-gène : Gène inactif au sein d'un génome.

Quenching : Problème d'interférence avec des espèces chimiques susceptibles de perturber en le diminuant le signal de détection du produit chimique ciblé. Phénomène rencontré avec certains détecteurs de chromatographie.

R.Match : Indication du logiciel Turbomass qui donne le degré de concordance entre le spectre à identifier et ceux de la bibliothèque ou des bibliothèques de spectres. Un R.Match de 1000 correspond à une identification parfaite.

Single ion recording (SIR) : En spectrométrie de masse ce système permet de cibler quelques fragments spécifiques du ou des composés recherchés améliorant ainsi leur détection. Perkin Elmer parle de mode SIR, d'autres constructeurs de CPG parlent du mode SIM (selected ion monitoring)

Tedlar : Matériau inerte en fluorure de poly-vinyle.

Tenax : Adsorbant constitué d'un polymère poreux idéal pour retenir les composés polaires : alcools, diols, phénols, mono et diamines, amides, aldéhydes et cétones.

Unicarb : Adsorbants à base de carbone permettant de retenir : Composés très volatils, monomère de chlorure de vinyl, CS₂, méthanol, éthanol et acétone.

Valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) : Au niveau européen, ces valeurs sont définies par la directive 98/24/CE du 7 avril 1998. Elles concernent l'atmosphère des lieux de travail. Elles sont établies par un comité d'expert. En France c'est l'agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (AFSSET) qui est en charge de ce dossier. Il existe deux valeurs limites : Valeurs limites d'exposition à court terme (VLCT), valeurs limites de moyenne d'exposition (VME). Les premières valeurs sont relatives à un temps d'exposition court environ 15 minutes, les deuxièmes sont établies sur une durée d'un poste de travail de 8 heures.

Viscoréduction : Forme plus perfectionnée du craquage thermique.

Volume de perçage : Volume au-delà duquel un composé n'est plus piégé quantitativement sur l'adsorbant.

Table des matières

INTRODUCTION	8
I-RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES	10
1-Les odeurs.....	10
1-1Définition et histoire	10
1-2 Odorat et perception olfactive.....	11
1-3 Les produits odorants et leurs seuils olfactifs.....	16
1-4 La mesure de l'odeur.....	21
2- Iso-pentane : fabrication et qualité	22
2-1 Fabrication: Origine et raffinage	22
2-2 Spécifications et contrôles	28
3- Recherches bibliographiques sur les produits odorants.....	33
3-1 Généralités	33
3-2 Les différentes techniques d'analyses des produits soufrés.....	35
3-3 Bibliographies : Applications	42
II- ANALYSE QUALITATIVE.....	46
1- Les premières analyses en GC/MS.....	46
2- Concentration et thermo-désorption	57
3- Récupération des impuretés retenues sur tamis moléculaire et sur charbon actif.....	68
4- Concentration des impuretés par un léger chauffage	76
5- Bibliographie et observations complémentaires.....	83
5-1 Bibliographie sur l'oxydation des alcanes	83
5-2 Observations complémentaires	86
III- ETUDE DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES SOUFRES	90
1- Première étude chromatographique sur les produits soufrés	90
2- Analyses des soufrés sur Rt-Q-bond	94
CONCLUSION.....	105

Bibliographie.....112
Liste des figures114
Liste des tableaux117

INTRODUCTION

L'industrie et en particulier l'industrie chimique connaissent une constante évolution. Ses entreprises de la plus grande à la plus petite doivent pour perdurer, s'informer des dernières technologies pour répondre aux besoins et attentes de leurs clients. Les ingénieurs techniques de ces sociétés sont souvent confrontés à des problèmes difficiles à résoudre lesquels nécessitent compétences et matériels performants.

C'est ainsi que l'entreprise qui m'emploie a souvent été contrainte de modifier ses procédures et de perfectionner ses moyens techniques pour répondre à telle ou telle demande. Travaillant dans le domaine des propulseurs pour aérosol, l'entreprise fournit l'industrie pharmaceutique, les parfumeurs et l'industrie cosmétique. Les fabrications parfaitement élaborées de ces secteurs requièrent des matières premières qui, après introduction dans leur process, doivent répondre à toutes leurs spécifications. En tant que fournisseur, la société Créalis se doit d'assurer la bonne qualité de ces produits. Parmi ces différentes ressources se trouvent les hydrocarbures et en particulier l'iso-pentane qui est le sujet principal de ce document.

Cet alcane ramifié entre dans la composition de nombreuses formulations, soit en tant qu'agent actif, ou soit comme un élément du gaz propulseur. L'approvisionnement de ce produit se fait en sortie de raffinerie et il est stocké avant distribution à la clientèle. Cette matière première est livrée en différents emballages : citerne routière de vingt tonnes, conteneur de neuf cent trente litres ou bouteille de vingt-six litres. La qualité de ce produit doit donc être conservée tout au long de ces étapes.

Issu du pétrole, cet alcane peut contenir un certain nombre d'impuretés à l'état de trace et d'ultra-trace et celles-ci sont responsables d'odeur et surtout de mauvaises odeurs à proscrire des formulations de cosmétique ou de parfumerie. L'iso-pentane qui nous est livré est dit de qualité désodorisée. Néanmoins, plusieurs réclamations concernant ce point ont nécessité l'installation d'un système de désodorisation complémentaire afin d'améliorer la qualité olfactive de ce produit.

Dans une démarche de progrès continu, il est toutefois intéressant d'étudier ce problème et de l'approfondir. Plusieurs questions se posent : Quelle est la nature exacte de ces molécules odorantes ? Est-on toujours en présence de produits soufrés ? Quel dosage quantitatif peut être mis en place pour suivre la qualité olfactive de ce produit ? Ces questionnements sont la base de ce travail : analyse et quantification des odeurs de l'iso-pentane.

Le premier chapitre se découpe en trois parties. Dans un premier temps, les définitions des odeurs et de l'odorat seront abordées. Dans un contexte historique, l'évolution de notre

perception sera retracée puis, une explication de l'odorat et de la perception olfactive seront décrites en fonction des dernières recherches sur ce sujet. Ensuite, les produits odorants et leurs limites de détection olfactive seront abordés. Pour clore cette partie, différentes techniques de mesure de l'odeur seront décrites.

Une deuxième partie sera consacrée à l'iso-pentane. Après quelques rappels sur l'origine du pétrole, le raffinage et ses différentes coupes pétrolières seront abordés. Le processus d'élaboration de l'iso-pentane sera particulièrement vu afin de connaître les impuretés susceptibles d'être à l'origine de l'odeur. Les traitements de purification de l'iso-pentane seront aussi explicités.

Pour cette étude, une recherche bibliographique a été nécessaire, essentiellement basée sur les produits soufrés et les produits aromatiques qui sont bien connus pour être malodorants à des teneurs assez faibles. Plusieurs publications ou applications traitent des produits soufrés mais le dosage est le plus souvent réalisé dans une matrice composée d'hydrocarbures légers comme le méthane ou le propane.

Le deuxième chapitre abordera l'analyse qualitative. Avec l'équipement du laboratoire et avec le soutien de laboratoires extérieurs, une exploration de ce produit sera menée et plusieurs procédés seront utilisés pour extraire de cette matrice hydrocarbonée les molécules intéressantes pour notre étude. Dans un premier temps, une recherche qualitative des polluants sera entreprise. Afin d'optimiser cette étude, trois procédés différents seront utilisés : concentration sur tube absorbant avec analyse par thermo-désorption, récupération des impuretés retenues sur tamis moléculaire ou sur charbon actif, concentration par chauffage. Pour clore ce chapitre, nous aborderons quelques observations sur l'évolution de l'odeur de l'iso-pentane.

Le troisième chapitre sera focalisé essentiellement sur les produits soufrés. Plusieurs produits soufrés seront analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Une détermination des limites de détection sera effectuée ainsi que l'étude de la faisabilité de l'analyse quantitative de l'hydrogène sulfuré et de quelques mercaptans.

En conclusion un résumé de ce travail sera présenté dans ses grandes lignes. Suite à cette étude, il sera envisagé les axes de recherche à poursuivre et les différentes améliorations à apporter aux analyses quantitatives. Ces dernières demandent des investissements matériels et humains complémentaires pour développer une méthode d'analyse fiable et reproductible. Mais il est important de souligner, même si cette étude doit être poursuivie, que le choix de la désodorisation était nécessaire et que les résultats obtenus sont en accord avec les besoins de la clientèle de la société Créalis.

I-RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES

1-Les odeurs

1-1Définition et histoire

Les odeurs font partie de notre environnement et nous respirons tout au long d'une journée une multitude de molécules odorantes. Celles-ci émanent de différents corps, c'est tout au moins la définition qu'en donne le Larousse en 1932 : « Impression particulière produite sur l'organe de l'odorat par les émanations de corps. »¹. Mais cette définition n'a cessé d'évoluer ces dernières années en fonction des différents travaux de recherche dans des domaines aussi variés que la chimie, la neurophysiologie de l'odorat, la psychosociologie, l'éthologie et les sciences cognitives. Le Petit Robert propose la définition suivante : « Emanation volatile, caractéristique de certains corps et susceptible de provoquer chez l'homme ou l'animal, des sensations dues à l'excitation d'organes spécialisés. » Dans une optique plus réglementaire, la norme NF EN 13725 d'octobre 2003 définit l'odeur comme : « Attribut organoleptique perceptible par l'organe olfactif quand on respire certaines substances volatiles. » Quelle que soit la définition choisie, l'odeur est une composante incontournable de notre environnement et de notre histoire.

Depuis l'antiquité jusqu'à nos jours l'odeur est intensément liée à l'activité symbolique de l'esprit. Une relation étroite était établie entre parfum et fonctions vitales au premier siècle de notre ère. La légende du roi Eson raconte qu'à sa mort, la magicienne Médée fabriqua une concoction d'herbes très odorantes et qu'elle remplaça le sang du roi par cette composition pour lui redonner la vie.² Dans l'Egypte ancienne, le rite de l'embaumement servait à conserver les corps. De nombreux onguents parfumés étaient utilisés et le défunt se transformait en un « parfumé » immortel.

Mais la fonction des senteurs ne s'arrête pas à la préservation charnelle, elle s'applique aussi au corps vivant pour les traitements médicaux. L'aromathérapie est un élément important dans la panoplie des médecins de l'antiquité jusqu'à un passé récent. La médecine accorde une très grande importance aux arômes, car ceux-ci possèdent la faculté de pénétrer le corps

¹ ADEME Pollutions olfactives Dunod

² Odeurs (2006, septembre). TERRAIN

en profondeur. Si l'odeur est fétide, elle corrompt les humeurs et est porteuse de maladie. Au contraire, si elle est chargée d'essence balsamique, elle peut guérir toutes sortes d'affections.

De nos jours, notre relation à l'odeur a bien évolué. La détection des odeurs est plus performante chez les animaux que chez l'homme, mais néanmoins elle reste associée, chez celui-ci, à des fonctions vitales. Certaines odeurs, surtout si elles sont désagréables, sont souvent associées à un signal de danger. Mais les progrès scientifiques ont largement contribué à relativiser ces éléments. L'étude de l'odorat et de la perception olfactive permet depuis quelques années de comprendre un peu mieux le fonctionnement de ce sens ainsi que les rapports que nous entretenons avec lui.

1-2 Odorat et perception olfactive

La définition du paragraphe précédent parle d'émanation transmise par un objet et perçue par notre appareil olfactif. L'olfaction se passe donc dans l'intimité entre un objet et notre organisme¹. Les relations qu'ils entretiennent sont difficiles à cerner. Pour illustrer ces difficultés, il suffit d'inviter plusieurs personnes à humer une odeur tout en cachant le corps émetteur. Les ressentis seront parfois très différents. Les odeurs sont indissociables de notre mémoire et de notre propre histoire. L'odeur de la campagne évoque pour certains l'enfance à la ferme familiale et pour d'autres les nuisances des élevages industriels. L'odorat possède donc un fort pouvoir d'évocation et le souvenir de l'odeur entraîne des représentations visuelles, sonores et tactiles.²

La perception olfactive n'est pas une donnée objective, mais au contraire elle est très subjective. Plusieurs personnes respirant une fragrance, la décriront de manière différente. Notre ressenti vis-à-vis d'elles varie très souvent. Généralement, la perception est ramenée à « Cela me fait penser à..... », « Difficile de mettre un qualificatif » et suivant les domaines professionnels il peut exister un vocabulaire un peu plus précis comme « Odeur éthérée » ou « Odeur de solvant ». Il est donc particulièrement ardu de rendre compte simplement d'une odeur. L'étude de l'odorat concerne plusieurs domaines scientifiques : chimie, physiologie et les sciences cognitives.

Bien que longtemps négligé, l'odorat a été étudié de manière plus approfondie ces dernières années. Les difficultés de son étude sont au nombre de deux : la première concerne la nature des stimuli et la seconde relève de l'anatomie.

Contrairement au son et à la lumière qui sont des phénomènes vibratoires parfaitement caractérisés par la fréquence, l'intensité et la polarisation, une substance odorante constituée d'un grand nombre de molécules est difficilement caractérisable par quelques

¹ Odeurs (2006, septembre). TERRAIN

² ADEME Pollutions olfactives Dunod

paramètres.¹L'odorat est donc un sens « chimique » dans le sens où les molécules constitutives de la fragrance interagissent chimiquement avec les récepteurs de notre système olfactif. Depuis longtemps les chimistes ont cherché à relier l'odeur d'un composé avec sa structure chimique.

Pour détecter une substance odorante, celle-ci doit avoir une polarité faible, une certaine solubilité dans l'eau, une pression de vapeur et un caractère lipophile élevé. De plus, certains groupes fonctionnels donnent une odeur spécifique. C'est le cas des thiols dont l'odeur est facilement reconnaissable. L'étude qualitative des relations structure-odeur montre que pour de nombreuses séries, les molécules de même structure ont des odeurs voisines. Mais il existe des exceptions : des structures similaires et des perceptions olfactives très différentes, des structures très différentes mais des odeurs similaires. Les trois figures suivantes illustrent cette problématique.

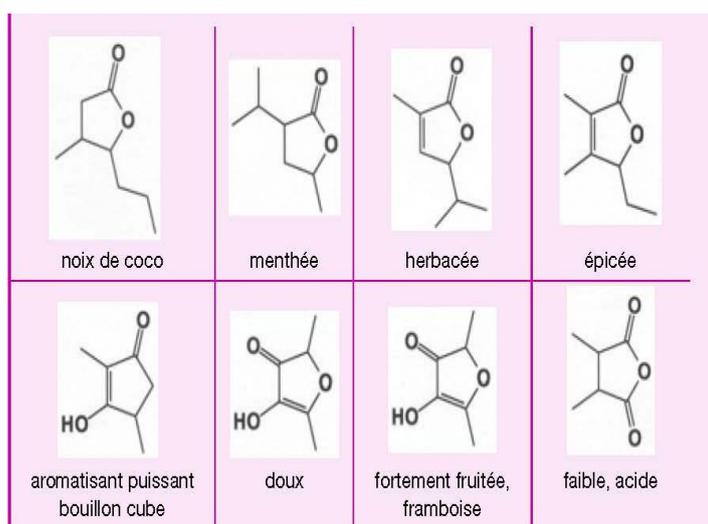


Figure 1 : Exemples de composés possédant des structures proches et des propriétés olfactives différentes.

¹ Uwe J Meierhenrich, J. G.-B. (2005, Août-septembre). De la molécule à l'odeur. *L'actualité chimique n°289*, pp. 29-40.

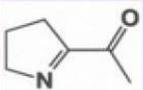
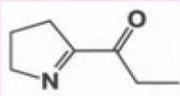
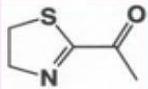
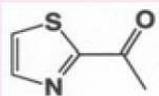
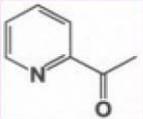
Nom	Structure	Seuil de perception *µg/kg dans l'eau	Odeur
2-acétyl-1-pyrroline		0,1	grillé, eau, pop-corn
2-propionyl-1-pyrroline		0,1	grillé, pop-corn
2-acétyl-thiazoline		1,3	pop-corn
2-acétyl-thiazole		10	céréales, pop-corn
2-acétyl-tétrahydropyridine		1,6	grillé, pain cuit, pop-corn
2-acétyl-pyridine		19	grillé, pain cuit

Figure 2 : Exemples de composés présentant des structures proches et des odeurs voisines¹.

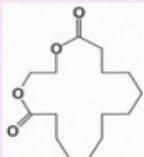
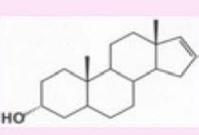
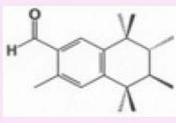
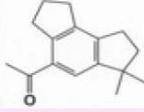
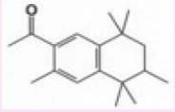
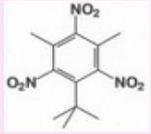
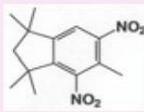
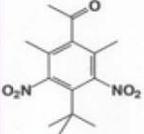
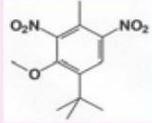
			
(R)-muscone	Brassylate d'éthyle	α-androsténol	Civetone
			
Ambrettolide	Vulcanolide	Hydrindacene	Fixolide® (Givaudan Roure)
			
Musc xylol	Moskène	Musc cétone	Musc Ambrette

Figure 3 : Exemples de composés à odeur de musc ayant des structures très différentes¹

¹ Uwe J Meierhenrich, J. G.-B. (2005, Août-septembre). De la molécule à l'odeur. *L'actualité chimique* n°289, pp. 29-40.

L'association entre structure de l'odorant et sa perception olfactive se révèle extrêmement complexe. Ces trente dernières années de nombreuses théories sont apparues pour traduire les interactions entre molécules et les neurones olfactifs. Elles sont toutes basées sur l'idée selon laquelle l'odeur d'une molécule est liée à sa structure spatiale. La difficulté réside certainement dans la réponse, ici l'odeur qui n'est pas une propriété physique, chimique ou biologique facilement mesurable. Malgré les progrès de ces dernières années il reste encore un long chemin à parcourir et notre compréhension globale de l'odorat passe aussi par une meilleure approche de notre système olfactif.

Les recherches scientifiques ont souvent négligé l'étude de l'odorat, car celui-ci a souvent été considéré comme un sens mineur, ramenant l'homme à son animalité¹. Une autre raison de ce retard est que les récepteurs de l'ouïe et de la vue sont, d'un point de vue anatomique, plus facilement identifiables et accessibles à l'étude que ne le sont la muqueuse olfactive et les papilles gustatives.

Un regain d'intérêt pour l'étude de ce sens est apparu depuis la découverte des récepteurs spécifiques de l'odeur par Linda Buck et Richard Axel²(1990). Le système olfactif est composé en effet d'une centaine de types de récepteurs moléculaires. Un si grand nombre de gènes consacré à la fonction olfactive indique sans nul doute son importance. L'homme même si son odorat est moins performant que celui de l'animal a une sensibilité olfactive bien meilleure que la plupart des capteurs physico-chimiques connus. Un professionnel peut détecter jusqu'à 10000 senteurs et souvent à des concentrations très faibles.

L'air contenant les molécules odorantes est inspiré directement par le nez ou par voie rétro nasale et entre en contact avec le système olfactif. Celui-ci a chez l'homme une surface de 2,5 cm² dans la partie supérieure de la cavité nasale. Cet épithélium est tapissé par les neurones olfactifs baignant dans le mucus. L'extrémité dendritique des neurones porte une touffe de 20 à 30 cils de 50 à 200 microns de longueur. Le mucus, qui les recouvre est composé entre autres de protéines et ses fonctions concernent la défense immunitaire, la concentration et l'élimination des molécules odorantes et le lavage continu de la muqueuse. A l'autre extrémité des neurones, les axones se prolongent et se regroupent en faisceaux. Ces derniers traversent par des petits trous l'os ethmoïde situé à la base du crâne et vont rejoindre les cellules mitrales. Ces différentes connexions constituent les glomérules, localisées dans les bulbes olfactifs. Ensuite les signaux transmis par tous ces neurones vont rejoindre le cortex olfactif (voir figure 4).

¹ Uwe J Meierhenrich, J. G.-B. (2005, Août-septembre). De la molécule à l'odeur. *L'actualité chimique n°289*, pp. 29-40.

² Odeurs (2006, septembre). TERRAIN

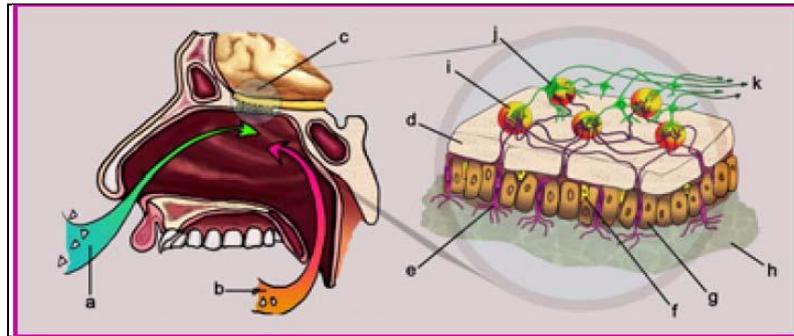


Figure 4 : Anatomie du système olfactif¹

a-air inspiré par vois directe b-air inspiré par voie rétro nasale c-bulbe olfactif d- os ethmoïde e- neurone olfactif
f- cellule basale g- cellule de soutien h- mucus i- glomérule j- cellule mitrale k- vers le cortex olfactif

Les travaux d'Axel et Buck ont mis en évidence la nature protéinique des cils des neurones olfactifs. Ces protéines font partie de la famille de type GPCR (G protein-coupled receptor). Elles sont connues pour permettre la transmission chimique entre l'extérieur et l'intérieur de la cellule. Ainsi, les molécules odorantes présentes dans l'air inspiré arrivent dans le mucus et les protéines de transport les véhiculent jusqu'aux récepteurs. Ceux-ci activent des protéines intracellulaires qui vont initier des messagers chimiques par tout un enchaînement de réactions pour aboutir à une modification de l'état de polarisation de la membrane cellulaire et laisser ainsi passer le signal chimique (figure : 5).

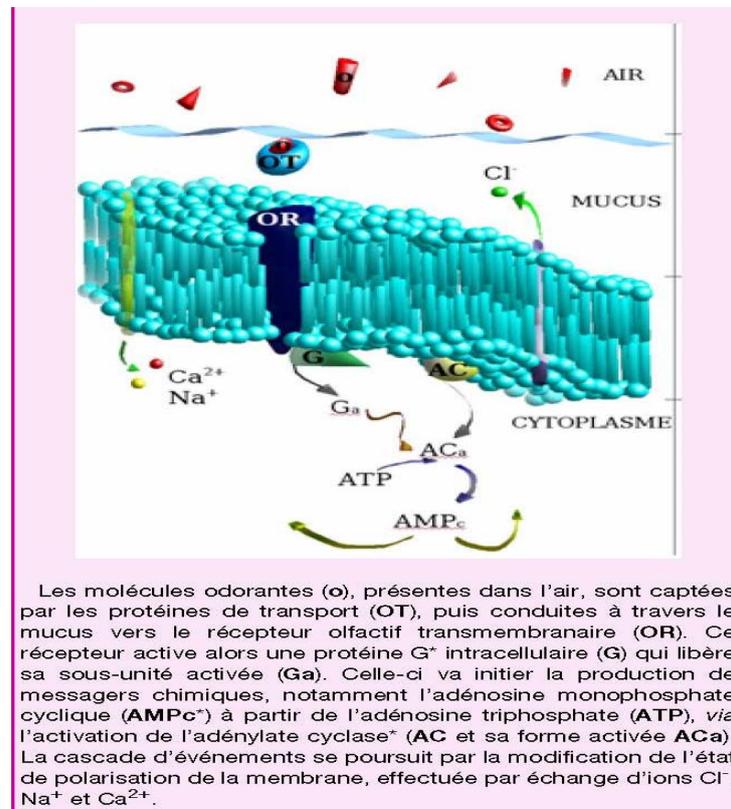


Figure 5 : Description simplifiée du processus de transduction au niveau membranaire¹

¹ Uwe J Meierhenrich, J. G.-B. (2005, Août-septembre). De la molécule à l'odeur. *L'actualité chimique* n°289, pp. 29-40.

Les travaux de Buck ont montré que la famille de gènes qui codent pour les récepteurs olfactifs est constituée de 339 gènes fonctionnels et de 297 pseudo-gènes. Un neurone olfactif n'exprime qu'un seul type de récepteur, un type de récepteur peut avoir des affinités plus ou moins fortes avec plusieurs molécules odorantes et un odorant peut activer plusieurs récepteurs. Le type d'interactions entre molécules odorantes et récepteurs ne correspond pas au modèle clef-serrure que l'on trouve souvent dans les modèles d'interactions biologiques. La reconnaissance suit plutôt un processus d'affinités relatives de plusieurs récepteurs et une combinaison de toutes ces informations.

Après avoir découvert la complexité du sens de l'odorat, il est intéressant de connaître un peu mieux les différentes odeurs, leurs caractéristiques et leurs différentes limites de détection.

1-3 Les produits odorants et leurs seuils olfactifs

Les odeurs sont multiples et notre ressenti vis-à-vis d'elles varie très souvent d'une personne à une autre. Mais il existe un consensus en général dès que l'on répertorie les odeurs en bonnes ou mauvaises. Il est très rare de trouver plaisante une odeur de mercaptans par exemple. L'objet de ce document concerne surtout les mauvaises odeurs, désagréables et dérangeantes odeurs. Les qualificatifs utilisés pour la perception olfactive sont la qualité et l'intensité. Ils dépendent à la fois des caractéristiques physico-chimiques de la substance odorante et de celles de notre système olfactif.¹

La qualité ou l'identification est souvent laborieuse, car elle dépend de la personne, de son histoire et de son affect. La reconnaissance est souvent perturbée par la composition hétérogène de notre substance, mélange d'odeurs qui se masquent plus ou moins. Mais il est toujours possible d'éduquer son odorat, l'exemple le mieux connu étant celui des « nez » en parfumerie et dans une autre mesure l'œnologie.

L'intensité mesure la force de la sensation, elle est proportionnelle à la concentration dès que le seuil de détection est atteint. En 1936, S. Stevens proposa une loi établissant une relation entre concentration du mélange odorant et intensité de la sensation olfactive. C'est la loi de Stevens.²

$$\log I = n \log(X - X_0) + cte$$

I intensité perçue

X concentration du mélange odorant dans l'air inhalé en ppm volume

*X*₀ concentration au seuil de perception du mélange odorant en ppm volume

¹ Odeurs (2006, septembre). TERRAIN

² ADEME Pollutions olfactives Dunod

n coefficient de l'accroissement odorant (compris entre 0,2 à 0,8)

cte constante propre à chaque mélange

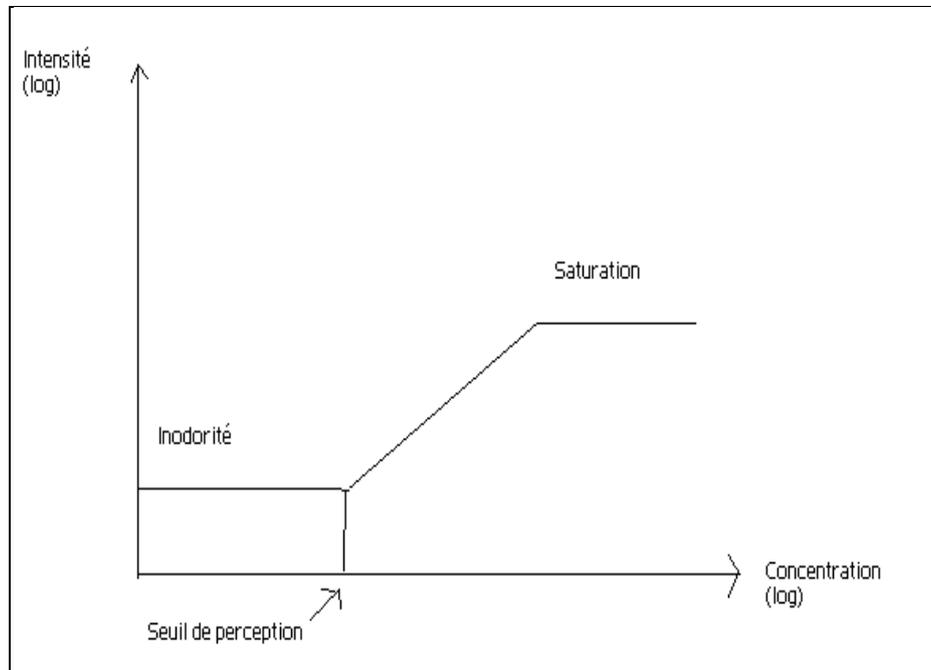


Figure 6 : Courbe de Stevens¹

La courbe (figure 6) présente un palier d'inodorité correspondant au seuil de perception. Puis la courbe croît, c'est la sensibilité de l'odorat à la variation de concentration du composé odorant. Le deuxième palier correspond à la saturation, l'augmentation de la concentration de l'odorant n'est plus décelée.

Dans le cadre des substances odorantes, il est connu depuis longtemps qu'elles appartiennent à plusieurs familles :

- Composés soufrés : hydrogène sulfuré, les mercaptans, les sulfures ...
- Composés azotés : l'ammoniac, les amines, les hétérocycles ...
- Composés oxygénés : les acides organiques, les aldéhydes, les cétones, les alcools
- Autres molécules : hydrocarbures

¹ ADEME Pollutions olfactives Dunod

Tableau I : Mercaptans et leurs seuils olfactifs¹

Composés soufrés	Formule	Seuil de détection (mg/m ³)
Thiols (mercaptans)		
Méthylmercaptan	CH ₃ SH	2,1 × 10 ⁻³
Éthylmercaptan	C ₂ H ₅ SH	2,77 × 10 ⁻³
Propylmercaptan	C ₃ H ₇ SH	4 × 10 ⁻³
Isopropylmercaptan	(CH ₃) ₂ CHSH	1,13 × 10 ⁻³
Butylmercaptan	C ₄ H ₉ SH	5,31 × 10 ⁻³
Isobutylmercaptan	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ SH	4,22 × 10 ⁻³
t-butylmercaptan	(CH ₃) ₃ CSH	1,25 × 10 ⁻³
Isoamylmercaptan	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ SH	5,22 × 10 ⁻⁴
Phénylmercaptan	C ₆ H ₅ SH	1,42 × 10 ⁻³

Parmi ces substances certaines sont particulièrement odorantes comme les thiols, les amines. Ces produits ont souvent des seuils de détection relativement bas comme l'illustre le tableau I. Les sulfures présentés sur le tableau 2 ont des seuils légèrement plus élevés. Le dernier tableau donne des correspondances entre molécule et odeur ressentie. Les molécules oxygénées et azotées présentent des seuils de détection olfactive encore plus élevés. Parmi ces produits certains sont particulièrement odorants comme les amines, d'autres présentent une odeur éthérée ou fruitée qui peut être ressentie très diversement suivant les personnes.

¹ ADEME Pollutions olfactives Dunod

Tableau II : Sulfures et leurs seuils olfactifs¹

Composés soufrés	Formule	Seuil de détection (mg/m ³)
Sulfures		
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	2,53 × 10 ⁻²
Disulfure de carbone	CS ₂	3,03 × 10 ⁻¹
Diméthylsulfure	(CH ₃) ₂ S	5,8 × 10 ⁻³
Éthyl méthyl sulfure	CH ₃ SC ₂ H ₅	1,21 × 10 ⁻²
Diéthylsulfure	(C ₂ H ₅) ₂ S	1,46 × 10 ⁻²
Dipropylsulfure	(C ₃ H ₇) ₂ S	6,65 × 10 ⁻²
Dibutylsulfure	(C ₄ H ₉) ₂ S	5,69 × 10 ⁻²
Dipentylsulfure	(C ₅ H ₁₁) ₂ S	2,64 × 10 ⁻³
Diisoamylsulfure	((CH ₃) ₂ CH(CH ₂)) ₂ S	1,32 × 10 ⁻²
Diphénylsulfure	(C ₆ H ₅) ₂ S	7,77 × 10 ⁻³
Dibenzylsulfure	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₂ S	2,46 × 10 ⁻²
Disulfures		
Diméthyl disulfure	CH ₃ SSCH ₃	4,83 × 10 ⁻²
Éthyl méthyl disulfure	CH ₃ SSC ₂ H ₅	7,49 × 10 ⁻²
Diéthyl disulfure	C ₂ H ₅ SSC ₂ H ₅	2,17 × 10 ⁻³
Trisulfures		
Diméthyl trisulfure	CH ₃ SSSCH ₃	8,74 × 10 ⁻³
Diéthyl trisulfure	C ₂ H ₅ SSSC ₂ H ₅	6,43 × 10 ⁻³

¹ ADEME Pollutions olfactives Dunod

Tableau III : Impression olfactive de quelques produits¹

Composés	Impression olfactive (sensation)
Soufrés	
Sulfure d'hydrogène	Œuf pourri
Méthylmercaptan	Choux
Éthylmercaptan	Choux en décomposition
Allylmercaptan	Ail
Diméthylsulfure	Légumes en décomposition
Thiolane	Gaz (produit d'odorisation du gaz)
Azotés	
Ammoniac	Piquante, irritante
Méthylamine	Poisson en décomposition
Indole, scatole	Excrément
Cadavérine	Viande en décomposition
Oxygénés	
Acide acétique	Vinaigre
Acide butyrique	Beurre rance
Acide valérique	Sueur, transpiration
Formaldéhyde	Âcre, suffocante
Acétaldéhyde	Fruitée (pomme)
Acétone	Fruitée et douce

¹ ADEME Pollutions olfactives Dunod

1-4 La mesure de l'odeur

L'aspect affectif et sensoriel de la perception olfactive pose le problème de l'identification correcte de la ou des molécules incriminées. La complexité s'accroît dès que l'on essaye de mesurer l'odeur. Il existe trois méthodes différentes qui ont chacune leurs défauts et leurs qualités¹ :

- La méthode olfactométrique
- L'analyse chimique
- Les nez électroniques

L'olfactométrie dynamique est une méthode normée : norme NF EN 13725. Cette méthode fait appel à un jury d'observateurs sélectionnés appelé « jury de nez ». Chaque membre du jury teste une atmosphère odorante et note l'intensité perçue. Celle-ci caractérise la grandeur de la sensation olfactive et elle est déterminée par comparaison avec une gamme de référence. Les réponses de l'ensemble du jury sont regroupées et traitées statistiquement pour donner la valeur de l'intensité odorante. Les références utilisées sont présentées soit par un olfactomètre soit dans des fioles contenant des dilutions d'une solution mère ou dans des sacs contenant différentes dilutions dans de l'air pur inodore. Cette technique permet également la mesure du seuil olfactif. Ce niveau est défini conventionnellement comme le facteur de dilution à appliquer à un effluent pour que celui-ci ne soit pas détecté comme odorant par 50% des membres du jury. Cette méthode est très onéreuse et difficile à mettre en œuvre. Ses applications se situent surtout dans les études environnementales, mais elle reste une technique fiable. Il est vrai que la capacité de notre système olfactif à détecter des odeurs de très faible intensité lui confère une grande notoriété et reconnaissance.

L'analyse chimique se fait soit en laboratoire ou soit sur le site émetteur. Il est donc nécessaire dans les deux cas d'effectuer un prélèvement : directement dans un sac, par adsorption sur un support solide ou dans une solution. L'échantillon est ensuite analysé en laboratoire. Plusieurs techniques sont possibles suivant la famille de composés analysés : chromatographie avec différents détecteurs, gravimétrie, volumétrie ou iodométrie. La chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) est certainement la technique la plus utilisée. Il existe sur le marché des tubes colorimétriques qui répondent spécifiquement à différents produits, mais cette dernière technique est peu précise et elle ne permet pas l'identification des molécules recherchées. Les autres méthodes sont plus difficiles à mettre en œuvre, la concentration des produits odorants est souvent très faible et les seuils de détection analytique difficiles à atteindre. Cela nécessite de pré-concentrer les échantillons ce qui augmente considérablement les temps d'analyse. La GC/MS avec thermo-désorption

¹ Nez humain ou électronique, pour pressentir les nuisances olfactives. (2005, Décembre). *Mesures n°780*, pp. 46-49.

permet d'optimiser cette concentration, mais elle est surtout bien adaptée aux analyses environnementales. Son coût est relativement élevé, mais son seuil de détection peut être abaissé jusqu'à la ppt (partie par trillion).

Les nez électroniques sont des technologies plus récentes¹. Leur principe est inspiré par le nez humain. La difficulté à modéliser ce fonctionnement biologique se situe dans les capteurs. Ils sont principalement de deux sortes : les oxydes métalliques ou les polymères. Ils doivent être conducteurs et posséder une structure leur permettant de capter les molécules volatiles constituant l'odeur. Plusieurs capteurs sont nécessaires afin de créer une « empreinte moléculaire » de l'odorant. Des algorithmes puissants permettent alors de relier odeur et signature olfactive. Une bibliothèque d'odorants est ainsi constituée. Mais cette technique doit encore progresser afin de mieux reconnaître les différentes odeurs d'un mélange. Les performances de ces nez sont encore inférieures à celle du nez humain mais ils possèdent l'avantage certain d'être infatigables et spécifiques à certaines familles d'odeurs. Installés à poste fixe, ces capteurs sont devenus des instruments de contrôle très efficaces.

2- Iso-pentane : fabrication et qualité

2-1 Fabrication: Origine et raffinage

L'iso-pentane est un hydrocarbure appartenant à la grande famille des alcanes ramifiés issu du pétrole. Celui-ci s'est formé à la suite d'un très long processus de dégradation d'organismes marins et de végétaux comprimés sous le poids des sédiments. Le pétrole et les gaz de pétrole se sont retrouvés piégés dans des roches poreuses ou dans des réservoirs naturels souterrains.² Dans certaines régions du globe, ce produit brut est accessible directement à la surface de la terre. Son utilisation comme combustible remonte à la nuit des temps et ce n'est que bien plus tard que débutera son exploitation.

La première raffinerie s'ouvre en 1861 elle produit du kérosène par distillation atmosphérique, du goudron et du naphta. Suite aux progrès de la chimie, de l'invention de l'ampoule électrique et de l'automobile, le raffinage va connaître des bouleversements gigantesques. Après la distillation atmosphérique de nouvelles techniques vont se développer : distillation sous vide, craquage thermique, viscoréduction, craquage catalytique

¹ Nez humain ou électronique, pour pressentir les nuisances olfactives. (2005, Décembre). *Mesures n°780*, pp. 46-49.

² S.Kraus, R. *La prospection et l'extraction pétrolières n° 75*. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail.

et de polymérisation, l'alkylation, l'isomérisation catalytique et l'hydrocraquage.¹ La grande majorité de ces procédés permettent d'obtenir du carburant dont un des composés majoritaires est l'iso-pentane. Mais de ces différents traitements sont issues également une quantité importante de matières premières pour l'industrie pétrochimique. Le pétrole est à l'origine de la plupart de nos biens de consommation et il est toujours impressionnant de connaître l'étendue des produits obtenus à partir de ce brut jaunâtre plus ou moins visqueux. Le pétrole est un mélange de nombreuses molécules d'hydrocarbures. Ces hydrocarbures sont généralement classés en familles et l'importance relative de ces familles varie en fonction de la provenance du pétrole brut (tableau 4).

Tableau IV : Composition approximative de pétrole brut d'origines différentes¹

Source et nom du brut	Paraffines % vol.	Aromatiques % vol.	Naphtènes % vol.	Soufre % poids
Nigérian léger	37	9	54	0,2
Saoudien léger	63	19	18	2
Saoudien lourd	60	15	25	2,1
Vénézuélien lourd	35	12	53	2,3
Vénézuélien léger	52	14	34	1,5

En premier, les hydrocarbures aliphatiques constituent 30 à 60 % de la charge du brut. Parmi les aliphatiques se trouvent les composés saturés et les insaturés. Les saturés sont appelés paraffines de formule globale C_nH_{2n+2} . Les paraffines linéaires sont dites paraffines normales et les ramifiés sont appelées iso-paraffines. Les aliphatiques insaturés sont couramment nommés oléfines ou éthyléniques de formule globale C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} . La distinction entre chaîne droite et chaîne ramifiée permet de distinguer dans le cas des chaînes droites les oléfines normales avec une seule double liaison, les dioléfines avec deux doubles liaisons et les acétyléniques avec une triple liaison et dans le cas des chaînes ramifiées les iso-oléfines avec une double liaison et les di-iso-oléfines avec deux doubles liaisons.

¹ Kraus, R. S. *Le raffinage du pétrole n°78*. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail.

Les hydrocarbures cycliques occupent également une très large place dans le pétrole brut. Ils se composent de cycliques saturés appelés naphthène de composition globale C_nH_{2n} , de cycliques non-saturés avec une ou deux doubles liaisons nommés respectivement cyclo-oléfines et cyclo-dioléfines et, des benzéniques ou aromatiques.

Suivant les provenances le brut peut être qualifié de basse, moyenne ou haute teneur en soufre. Les produits soufrés rencontrés sont l'hydrogène sulfuré, les mercaptans et les sulfures, disulfures ou polysulfures ainsi que des sulfures cycliques comme le thiophène.

En quantité plus ou moins importante, le pétrole renferme des composés oxygénés soufrés comme les sulfoxydes, les alkylsulfates, les sulfones et les acides sulfoniques.

Des composés oxygénés sont aussi présents comme par exemple les cétones, les phénols et les acides carboxyliques.

De même, des composés azotés peuvent être présents sous forme de produits basiques ou acides.

En dernier, et à l'état de trace, le pétrole peut contenir des sels inorganiques, des métaux : cuivre, nickel, fer, arsenic et vanadium, du dioxyde de carbone et même quelquefois des matières radioactives naturelles.

L'iso-pentane est donc présent dans le brut en quantité relativement faible et pour le vendre en tant que matière première pour l'industrie cosmétique il faut distiller et traiter le pétrole brut. Celui-ci arrive à la raffinerie par des pipelines ou des navires pétroliers, la figure 7 montre un exemple de schéma de raffinerie. La première opération consiste en un prétraitement de dessalage. Un certain nombre de composés cités précédemment comme l'eau, les sels organiques, les métaux et des solides en suspension sont éliminés lors de ce traitement. La présence de ces produits peut générer de la corrosion, un encrassement des installations et empoisonner les catalyseurs.¹ Trois techniques sont possibles :

- Le dessalage chimique.
- La séparation électrostatique
- La filtration.

Pour le dessalage chimique, de l'eau et des agents tensio-actifs sont ajoutés à chaud suivi par une décantation de la phase aqueuse. La séparation électrostatique consiste à appliquer une tension élevée afin de concentrer les gouttelettes en suspension au fond du bac de décantation. La filtration se fait sur de la terre de diatomées à chaud.

¹ Kraus, R. S. *Le raffinage du pétrole n°78*. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail.

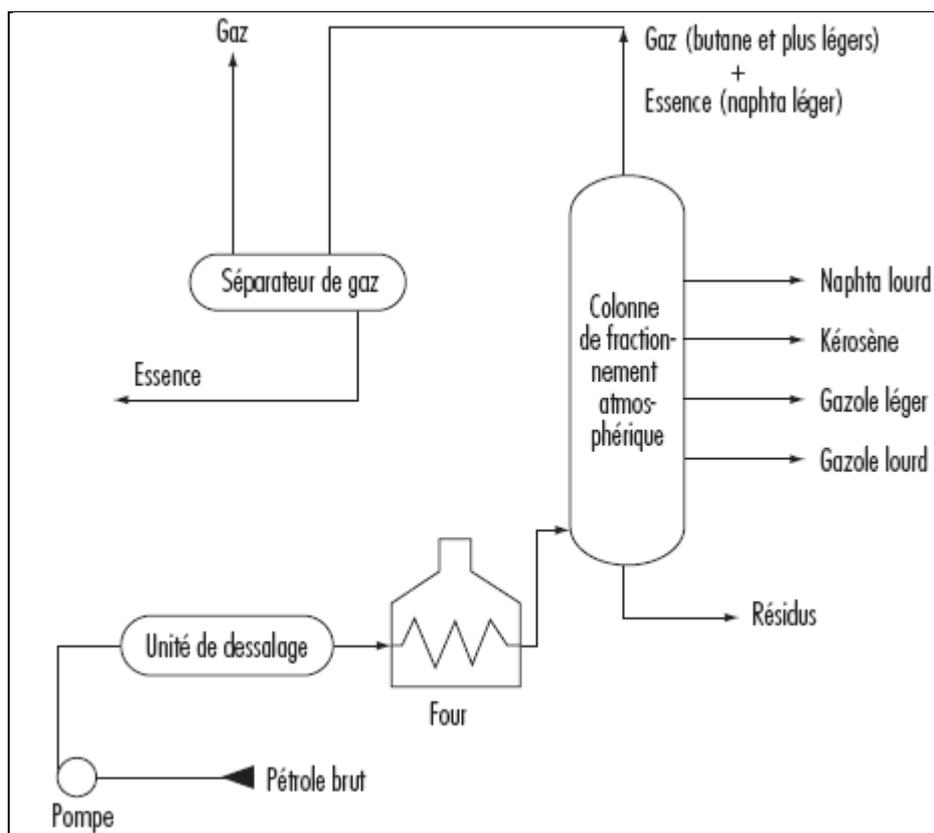


Figure 8 : Schéma du procédé de distillation atmosphérique¹

Le brut nettoyé d'un certain nombre d'impuretés est envoyé vers la tour de distillation atmosphérique (figure 8). Avant son entrée dans la tour de distillation le brut dessalé est préchauffé. Le bas de la colonne à distiller est maintenu à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique et à des températures allant de 340 à 370°C. Le pétrole est fractionné en coupe pétrolière suivant les points d'ébullition désirés. En haut de la colonne se trouvent les gaz et les essences légères puis les essences lourdes, le kérosène, le gasoil et tout en bas de la tour les résidus. Les coupes pétrolières varient d'une raffinerie à l'autre en fonction du brut à traiter.

¹ Kraus, R. S. *Le raffinage du pétrole n°78*. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail.

La figure 9 donne un exemple de fractions pétrolières avec leurs points d'ébullition.

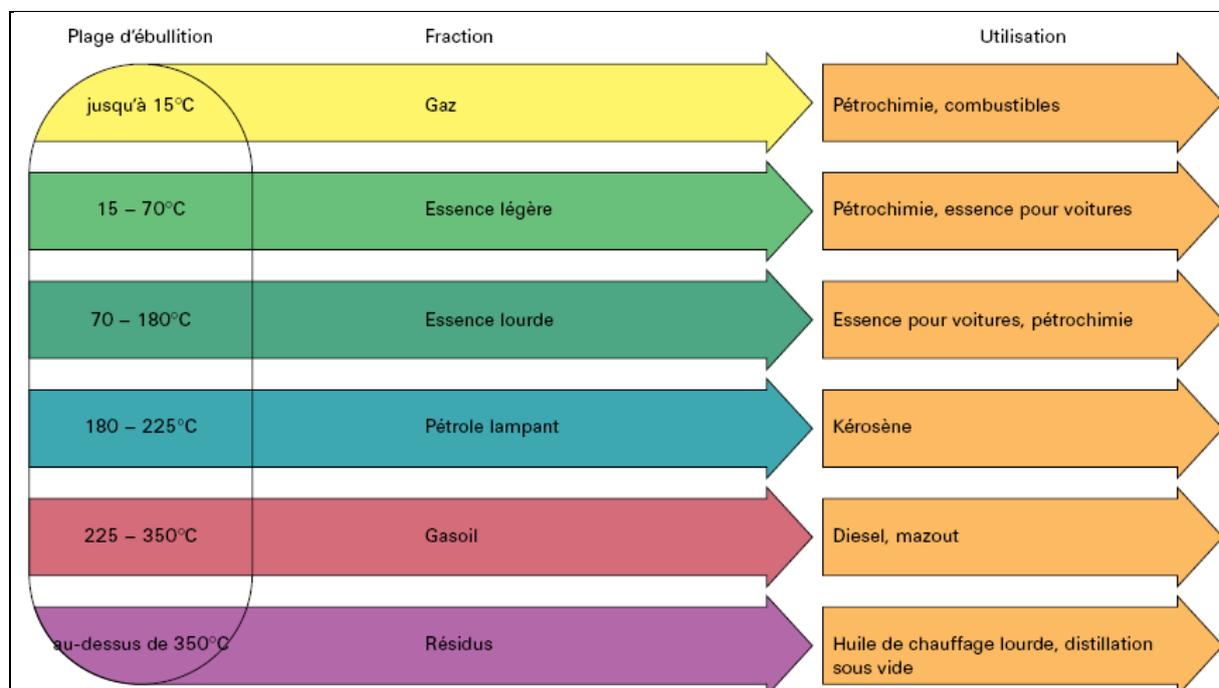


Figure 9 : Exemple de plages d'ébullition et de coupes pétrolières¹

L'iso-pentane a un point d'ébullition de 28°C à la pression atmosphérique, le fournisseur le soutire d'une coupe dont les points d'ébullition vont de 25 à 150°C. Cette fraction contient donc encore un certain nombre de composés indésirables ce qui, réglementairement, classe cette fraction dans la catégorie « substance toxique de catégorie deux ». Le fournisseur donne comme composition approximative de cette coupe (courrier EXXON):

- Un quart d'aromatiques.
- Un quart de composés cycliques.
- Un quart de paraffines.
- Un quart d'iso-paraffines.
- Des composés insaturés inférieurs à 1%.
- Des composés soufrés avec une teneur d'environ 300 mg/kg exprimée en soufre.

Cette coupe est ensuite traitée par des tours de distillation de dimensions plus faibles : dé-éthaniseur, dé-propaniseur, dé-butaniseur puis un dé-pentaniseur. Les composés cycliques et aromatiques sont éliminés par hydrotraitement et par passage sur un lit d'absorbant.

¹ Kraus, R. S. *Le raffinage du pétrole n°78*. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail.

Il existe plusieurs procédés d'hydrotraitement, le choix est fait en fonction de la charge à traiter. Ces procédés éliminent l'azote, les produits soufrés, les hydrocarbures insaturés et les hydrocarbures cycliques. Le procédé d'hydrodésulfuration est décrit sur la figure 10.

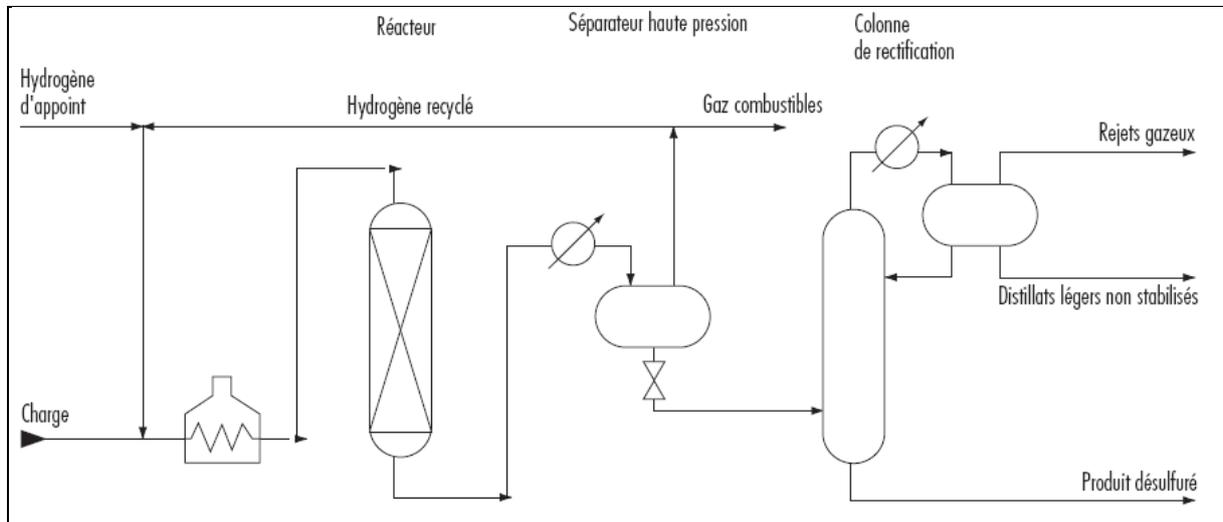


Figure 10 : Schéma du procédé d'hydrodésulfuration¹

La charge est préchauffée en présence d'hydrogène et introduite dans un réacteur catalytique sous haute pression. Les composés azotés et soufrés présents sont transformés respectivement en ammoniac et en hydrogène sulfuré. Ces derniers sont éliminés par entraînement à la vapeur et par une colonne de rectification ou lavage dans une solution d'amines.

L'iso-pentane est enfin prêt à être commercialisé. Il existe chez notre fournisseur deux qualités d'iso-pentane qui vont être décrites dans le paragraphe suivant.

2-2 Spécifications et contrôles

A la sortie de l'usine, l'iso-pentane est généralement accompagné d'un certificat de conformité ou d'un certificat d'analyse. Ceux-ci sont le reflet de la spécification établie par le fabricant. Celui-ci dispose de deux iso-pentanes : iso-pentane T et iso-pentane S². Les deux figures suivantes 11 et 12 montrent les différentes caractéristiques des spécifications de ces deux produits en sortie d'usine. Les différences concernent les teneurs en aromatiques et la teneur en benzène. L'iso-pentane T peut contenir jusqu'à 50 ppm masse de benzènes et/ou

¹ Kraus, R. S. *Le raffinage du pétrole n°78*. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail.

² Société EXXON. (s.d.). Fiches techniques et spécifications.

d'aromatiques tandis que l'iso-pentane S est tenu de présenter une teneur en benzène inférieure à 2 ppm masse et 10 ppm masse en aromatiques. Il faut mentionner en outre que ces teneurs sont typiquement annoncées pour les deux qualités à 1 ppm masse pour le benzène et inférieure à 10 ppm masse pour les aromatiques. Les valeurs typiques sont des valeurs moyennes obtenues en fabrication. La teneur en soufre est identique dans les deux cas, inférieure à 1 ppm masse.

Property	Units	Min values	Max values	Typical values	Test method (Latest method, unless specified otherwise)
Appearance at 20°C	-	Bright and clear		Bright and clear	EC-A-A01
Total aromatic content (UV) *	mg/kg		50	< 10	EC-A-A07
Benzene content (UV) *	mg/kg		50	1	EC-A-A05
Bromine index *	mg/100g		50	11	EC-A-B03/ASTM D 2710
Colour Saybolt	-	+30		+30	ASTM D 6045
Density at 15°C	kg/dm ³	0.620	0.630	0.624	ISO 12185
Non-volatile matter	g/m ³		10	4	ASTM D 1353
Purity (GC) *	wt%	95		96	EC-A-G03
Sulphur content	mg/kg		1	< 1	ASTM D 4045

Figure 11 : Spécifications de l'iso-pentane T¹

Property	Units	Min values	Max values	Typical values	Test method (Latest method, unless specified otherwise)
Appearance at 20°C	-	Bright and clear		Bright and clear	EC-A-A01
Total aromatic content (UV) **	mg/kg		10	< 10	EC-A-A07
Benzene content (UV) **	mg/kg		2	1	EC-A-A05
Bromine index *	mg/100g		50	11	EC-A-B03/ASTM D 2710
Colour Saybolt	-	+ 30		+ 30	ASTM D 6045
Density at 15°C	kg/dm ³	0.620	0.630	0.624	ISO 12185
Non-volatile matter	g/m ³		10	4	ASTM D 1353
Purity (GC) *	wt%	95		96	EC-A-G03
Sulphur content	mg/kg		1	< 1	ASTM D 4045

Figure 12 : Spécifications de l'iso-pentane S¹

¹ Société EXXON. (s.d.). Fiches techniques et spécifications.

La spécification mentionne plusieurs caractéristiques :

- L'apparence : Test visuel sur le produit (présence de matières en suspension, couleur)
- Teneur totale en aromatiques : Méthode interne du fournisseur utilisant la spectrométrie ultra-violette.
- Teneur en benzène : Méthode interne du fournisseur utilisant la spectrométrie ultra-violette.
- Index de brome : Relative à la norme ASTM D 2710 c'est une méthode potentiométrique pour déterminer la teneur en molécules contenant des doubles liaisons.
- Couleur Saybolt : Relative à la norme ASTM D 6045, c'est une méthode comparative de colorimétrie.
- Masse volumique à 15°C : Norme ISO 12185.
- Résidu non volatil : Norme ASTM D 1353.
- Pureté : Méthode interne du fournisseur utilisant la chromatographie.
- Teneur en soufre : Relative à la norme ASTM D 4045, c'est une technique utilisant la pyrolyse sous un flux d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré formé après la pyrolyse est mesuré par la variation du taux de noircissement d'un papier au sulfure de plomb.

Les deux iso-pentanes possèdent des spécifications semblables, mais l'iso-pentane S subit un traitement particulier pour le rendre beaucoup plus attractif pour l'industrie cosmétique. Outre l'étape d'hydrogénation dont le rôle est, rappelons-le, d'éliminer les impuretés responsables des odeurs et de la toxicité, un traitement sur charbon actif est mis en œuvre afin d'éliminer toute trace d'odeur¹. Dans cette plaquette commerciale, le fournisseur décrit sa méthode d'essai pour le contrôle de l'odeur : « On introduit un ml de solvant dans des sacs plastiques en fluorure de polyvinyle contenant 10 litres d'air. Les sacs sont maintenus pendant une heure à 40°C puis ramenés à la température ambiante. On dilue des échantillons de ces mélanges air-vapeur de solvant avec des volumes d'air connus. Trois échantillons, dont deux ne contiennent que de l'air et le troisième un mélange air-vapeur de solvant, sont présentés à un jury composé de neuf personnes. » Un niveau de dilution est défini dès que la moitié du jury détecte l'odeur de solvant. Cette dilution doit être inférieure ou égale au niveau obtenu à partir d'un iso-pentane de référence.

Le produit est livré à la société Créalis en camion citerne. A réception un prélèvement est effectué et deux contrôles sont réalisés : une analyse par chromatographie phase gazeuse (CPG) et un contrôle olfactif.

¹ Société EXXON. (s.d.). Plaquette commerciale.

La CPG est effectuée dans le laboratoire de la société Créalis sur un chromatographe Perkin Elmer équipé d'une colonne alumine 0,53 μm de 25 mètres de long et une épaisseur de phase de 15 μm . Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température de l'injecteur 200°C
- Température du four : 120°C isotherme
- Température du détecteur catharométrique (TCD) : 180°C
- Injection à la seringue de 0,5 μl

L'injection d'un produit volatil pose toujours des problèmes à l'analyste. Il est donc recommandé de maintenir l'échantillon à environ 15°C. L'analyse quantitative est obtenue par un comparatif avec un produit de référence. On détermine ainsi les teneurs en iso-butane, N-butane, iso-pentane et N-pentane. Le TCD ne permet pas de mesurer des teneurs très faibles d'aromatiques ou de produits soufrés.

Le contrôle olfactif peut être réalisé par deux méthodes différentes :

- Pulvérisation du produit sur un buvard spécial et inspiration des vapeurs pendant le temps que dure l'évaporation.
- Introduction d'une petite quantité de produit dans environ 100 ml d'eau à 50-60°C. Inspiration des vapeurs pendant une à deux minutes.

Ces deux tests permettent d'explorer tout au long de l'évaporation les différentes odeurs émanant du produit : odeur de tête, de milieu et de fin. Effectivement suivant les produits odorants il est possible de les ressentir à un endroit précis de l'évaporation : début, milieu ou fin d'évaporation.

Le produit est ensuite dépoté dans le stockage où il sera utilisé pour le conditionnement de différents emballages. Suite à des non-conformités concernant l'odeur, le service d'exploitation de l'usine a mis en place une installation de désodorisation situé entre le stockage et les lignes de conditionnement.

Cette technique a été élaborée en collaboration avec un de nos plus importants clients. L'installation est constituée principalement d'un cylindre rempli de tamis moléculaire 13X. La figure 13 montre le schéma du procédé de désodorisation.

Les deux stockages de capacité respectivement de 20 et 30 m^3 sont reliés par différentes pompes et vannes à un cylindre de 2 mètres de hauteur et de 0,80 m de diamètre. Celui-ci est rempli avec 500 kg de tamis moléculaire 13X.

Les caractéristiques de ce procédé sont les suivantes :

- Débit : 10T/heure.
- Surface de la base du cylindre : 0,5 m^2 .

- Débit volumique en utilisant la masse volumique 0,602 de l'iso-pentane à 20°C : 16,6 m³/heure.
- Vitesse de passage : 33,2 m/heure.
- Temps de séjour du produit : 0,06 heure soit 3,6 mn.
- Saturation estimée à 563 kg d'iso-pentane pour 1 kg d'adsorbant.

Des essais sur un pilote de capacité plus faible ont permis d'estimer la quantité d'iso-pentane nécessaire à la saturation du tamis.

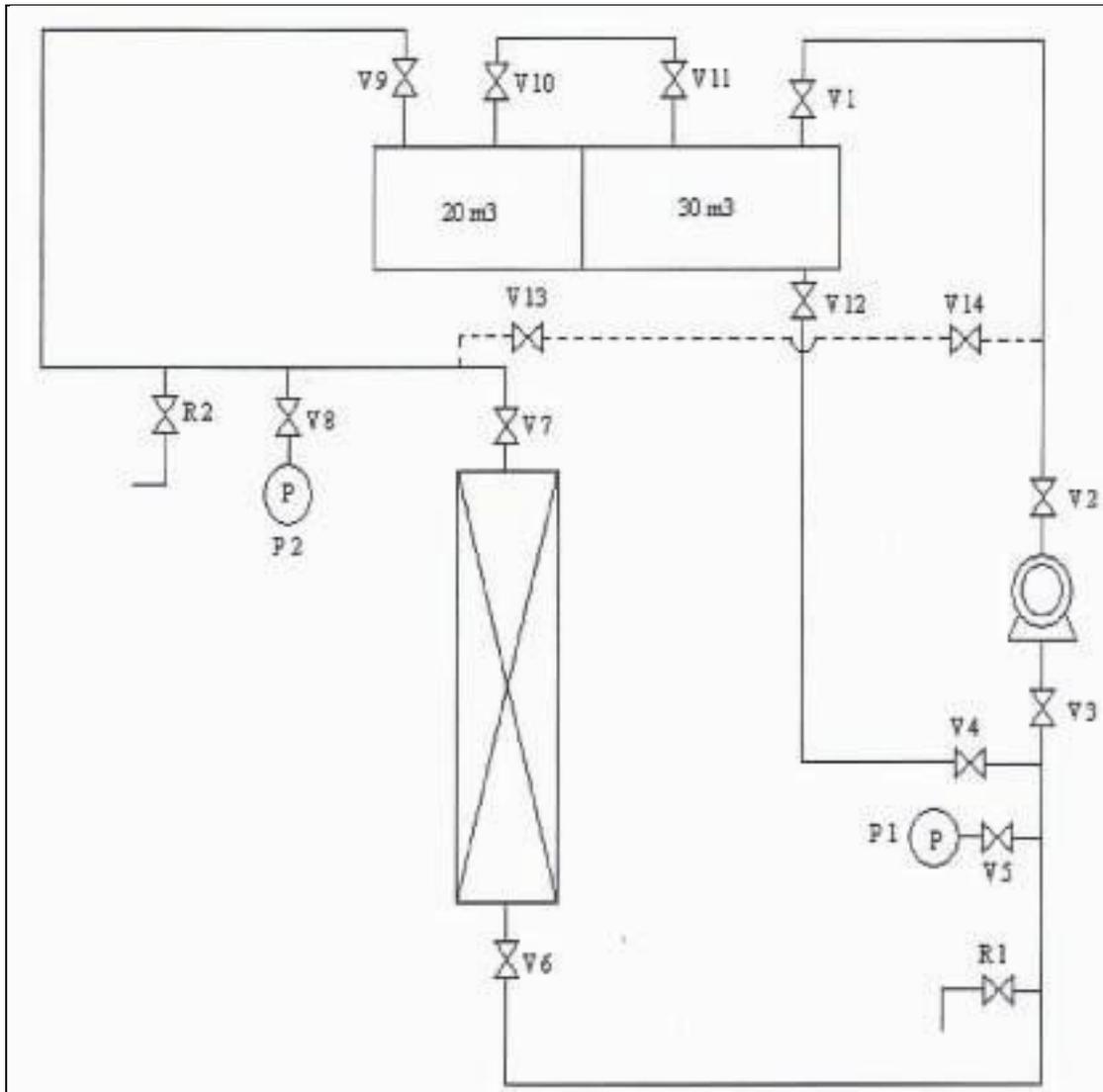


Figure 13 : Schéma du procédé de désodorisation¹

L'efficacité de l'installation a été attestée par les tests olfactifs : test au buvard et test à l'eau chaude.

¹ Créalis. (2003, juillet 3). Schéma du procédé de désodorisation de l'iso-pentane. Saint Priest, 69.

3- Recherches bibliographiques sur les produits odorants

3-1 Généralités

La recherche des causes de mauvaises odeurs est un travail complexe, car notre ressenti peut être quelquefois très différent suivant la ou les personnes testant le produit. Quand celui-ci est un mélange de plusieurs substances plus ou moins volatiles et, ou si des molécules odorantes à l'état de traces sont présentes la qualification de l'odeur devient un problème particulièrement ardu. Notre travail a consisté dans un premier temps à rechercher parmi les impuretés de fabrication de l'iso-pentane celles susceptibles d'être à l'origine de l'odeur. Les seuls produits odorants possibles au regard des spécifications de l'iso-pentane sont les produits soufrés et les aromatiques. Pour ces derniers les seuils de détection olfactive dans l'air sont relativement élevés : 11,8 mg/m³ pour le benzène, 5,95 mg/m³ pour le toluène et entre 1,5 et 3,8 mg/m³⁽¹⁾ pour les xylènes. Dans les atmosphères de travail, la législation européenne a fixé les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) à 1 ppm soit 3,25 mg/m^{3(8h)}² pour le benzène, 50 ppm soit 192 mg/m^{3(8h)}³ pour le toluène et à 50 ppm soit 221 mg/m^{3(8h)}⁴ pour les xylènes. La comparaison des VLEP avec les deux spécifications de l'iso-pentane montre que seule la qualité T peut présenter un danger pour le travailleur. Néanmoins le certificat d'analyse accompagnant les livraisons d'iso-pentane de qualité T annonce régulièrement une teneur inférieure à 1 ppm. Des analyses antérieures à ce mémoire ont montré que la teneur en benzène était conforme au certificat d'analyse du fournisseur. C'est pour cette raison que la première recherche bibliographique entreprise s'est orientée sur les produits soufrés. Ceux-ci ont la particularité d'être malodorants et leurs seuils de détection olfactive dans l'air, donnés dans les tableaux I et II, font de leur détection une véritable prouesse pour notre système olfactif. D'un autre côté, la spécification de l'iso-pentane mentionne une valeur inférieure à 1 ppm masse ce qui demandera des analyses de traces. Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de donner quelques conversions d'unité. En effet le fournisseur donne des données en ppm masse ou mg/Kg et les informations des tableaux cités précédemment sont exprimées en mg/m³.

La conversion de kg/m³ en ppm molaire utilise le volume molaire à une pression donnée et à une température donnée. Quand le milieu est de l'air à pression atmosphérique, les polluants en faible proportion sont considérés comme des gaz parfaits. Il en découle qu'une mole occupe un volume molaire bien déterminé par la pression et la température. A 25°C et à pression atmosphérique une mole occupe 24,45 litres.

¹ ADEME Pollutions olfactives Dunod

² INRS. (2007). Benzène. *Fiche toxicologique n° 49*

³ INRS. (2008). Toluène. *Fiche toxicologique n° 74*

⁴ INRS. (2009). Xylènes. *Fiche toxicologique n° 77*

En connaissant la masse molaire du polluant, il est simple de trouver le nombre de moles et le volume occupé.

$$C_{kg/m^3} = \frac{M \times C_{ppm \text{ molaire}}}{V} \quad \text{ou} \quad C_{ppm \text{ molaire}} = \frac{C_{kg/m^3} \times V}{M}$$

C_{kg/m^3} : concentration en kg/m^3 .

$C_{ppm \text{ molaire}}$: concentration en ppm molaire.

M : masse molaire du composé en kg

V : volume molaire en litre à une pression et une température donnée.

La formule est exprimée avec les unités officielles, mais il est d'usage courant d'exprimer la concentration de polluants en mg/m^3 dans les mesures d'atmosphère. Il suffit pour cela d'exprimer la concentration en mg/m^3 et la masse molaire en g. Le passage des ppm molaires en ppm masse utilise la masse molaire du polluant, ainsi qu'une masse molaire de 29g pour l'air. Le tableau V indique quelques seuils de détection en ppm molaire et en ppm masse.

Tableau V: Conversion des seuils de détection en ppm molaire et en ppm masse (Volume molaire à pression atmosphérique et à 25°C = 24,45l)¹

Produit	Formule	Seuil de détection dans l'air en mg/m^3	Seuils de détection en ppm molaire	Seuils de détection en ppm masse	Masse molaire en g
Méthylmercaptans	CH_3SH	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	48
Ethylmercaptan	C_2H_5SH	$2,77 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-3}$	62
Propylmercaptan	C_3H_7SH	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	76
Isopropylmercaptan	$(CH_3)_2CHSH$	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$9,53 \cdot 10^{-4}$	76
Butylmercaptan	C_4H_9SH	$5,31 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$4,48 \cdot 10^{-3}$	90
Isobutylmercaptan	$(CH_3)_2CHCH_2SH$	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	$3,56 \cdot 10^{-3}$	90
t-butylmercaptan	$(CH_3)_3CSH$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	90
Isoamylmercaptan	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2SH$	$5,22 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,40 \cdot 10^{-4}$	104
Sulfure d'hydrogène	H_2S	$2,53 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	34
Disulfure de carbone	CS_2	$3,03 \cdot 10^{-1}$	$9,75 \cdot 10^{-2}$	$2,55 \cdot 10^{-1}$	76
Diméthylsulfure	$(CH_3)_2S$	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$4,89 \cdot 10^{-3}$	62
Ethyl méthylsulfure	$CH_3SC_2H_5$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	76
Diéthylsulfure	$(C_2H_5)_2S$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$3,97 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	90
Dipropylsulfure	$(C_3H_7)_2S$	$6,65 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	$5,61 \cdot 10^{-2}$	118
Diméthyl disulfure	CH_3SSCH_3	$4,83 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-2}$	94
Ethyl méthyl disulfure	$CH_3SSC_2H_5$	$7,49 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$6,31 \cdot 10^{-2}$	108
Diéthyl disulfure	$C_2H_5SSC_2H_5$	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-3}$	122
Diméthyl trisulfure	CH_3SSSCH_3	$8,74 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$7,37 \cdot 10^{-3}$	126

¹ ADEME Pollutions olfactives Dunod

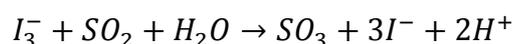
Ces données sont établies dans de l'air inodore. La détection des odeurs dans l'iso-pentane peut certainement être perturbée par cette matrice hydrocarbonée et donc modifier non seulement le ressenti mais aussi les limites de détection olfactives.

3-2 Les différentes techniques d'analyses des produits soufrés

Les recherches bibliographiques sur l'analyse des traces de produits soufrés dans des hydrocarbures légers couvrent de nombreuses techniques. Les techniques et leurs limites de détection seront déterminantes pour le choix de l'analyse. Quatre techniques vont être examinées : Dosage du soufre dans les gaz de pétrole par micro-coulométrie oxydante, méthode par fluorescence ultra-violette, mesure de la teneur en soufre par hydrogénation et colorimétrie, analyse chromatographique avec des détecteurs spécifiques ou par spectrométrie de masse.

➤ Mesure des teneurs en soufre par micro-coulométrie oxydante¹

La mesure des teneurs en soufre par micro-coulométrie oxydante est une méthode référencée ASTM D 3246. Elle convient pour la détermination des sulfures dans les hydrocarbures pour des concentrations allant de 1,5 à 100 mg/kg. L'échantillon est injecté dans un tube à combustion maintenu à 800°C et sous un flux gazeux constitué de 80% d'oxygène et de 20% d'un gaz inerte comme de l'azote ou de l'argon. Cette pyrolyse convertit les produits soufrés en dioxyde de soufre (SO₂). Les produits de cette oxydation arrivent dans le vase de titration du coulomètre. Celui-ci est rempli d'un électrolyte contenant l'ion I₃⁻. La réaction entre cet ion et SO₂ est la suivante :



La quantité d'ion I₃⁻ consommée permet de déterminer la quantité de charges électriques nécessaires à la réaction. Une solution mère étalon contenant du n-butyl sulfure dans de l'iso-octane est utilisée pour préparer une série d'étalons couvrant la gamme de mesure désirée. Une courbe d'étalonnage obtenue par l'analyse de la gamme d'étalonnage permet la lecture directe de la teneur en soufre.

¹ AFNOR. (2005, Janvier). ASTM D 3246. Standard test method for sulfur in petroleum gas by oxidative microcoulometry . AFNOR.

La figure 14 correspond à un schéma du four à pyrolyse et du micro-coulomètre.

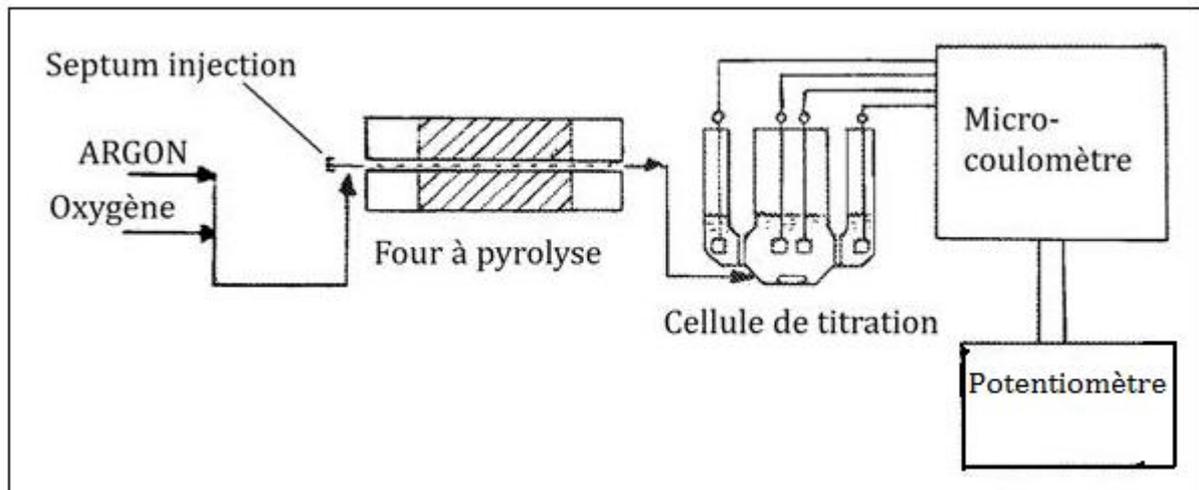


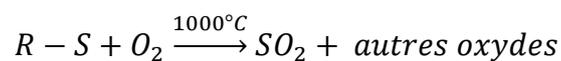
Figure 14 : Schéma du four à pyrolyse et du coulomètre pour détection des traces de soufre¹

Cette technique a une limite de détection insuffisante pour les teneurs en soufre que nous recherchons. L'utilisation d'hydrocarbure comme solvant doit poser le problème de leur teneur en soufre ce qui contribue peut être au manque de sensibilité de cette méthode.

➤ Méthode par fluorescence ultra-violette¹

La méthode par fluorescence ultra-violette est référencée ASTM D 5453. Cette technique s'applique aux produits pétroliers dont le point d'ébullition est compris entre 25°C et 400°C. Elle permet de mesurer des teneurs en soufre comprises entre 1 et 500 ppm masse. Les nouvelles générations d'appareils annoncent maintenant une limite de quantification de 0,07 ppm masse. L'échantillon est injecté dans un four à pyrolyse à 1000-1100°C sous une atmosphère riche en oxygène. Le soufre est oxydé en SO₂ et les produits de la combustion sont exposés aux rayonnements d'une lampe ultra-violette. Le SO₂ passe alors sous une forme excitée (SO₂^{*}). La fluorescence émise lors du passage de l'état excité à l'état fondamental est détectée par un photo-multiplicateur. Comme dans la technique précédente, une solution mère est réalisée et une gamme d'étalons est préparée par dilution dans un solvant pouvant être soit du toluène soit de l'iso-octane. La courbe d'étalonnage permet de mettre en relation le nombre de photons créés au niveau du photo-multiplicateur et la quantité de soufre.

Le principe de la réaction est le suivant :



¹ ASTM. (2001, Avril). ASTM D 5453. Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel and engine oil by ultraviolet fluorescence . ASTM.

La figure 15 montre le schéma de cette technique.

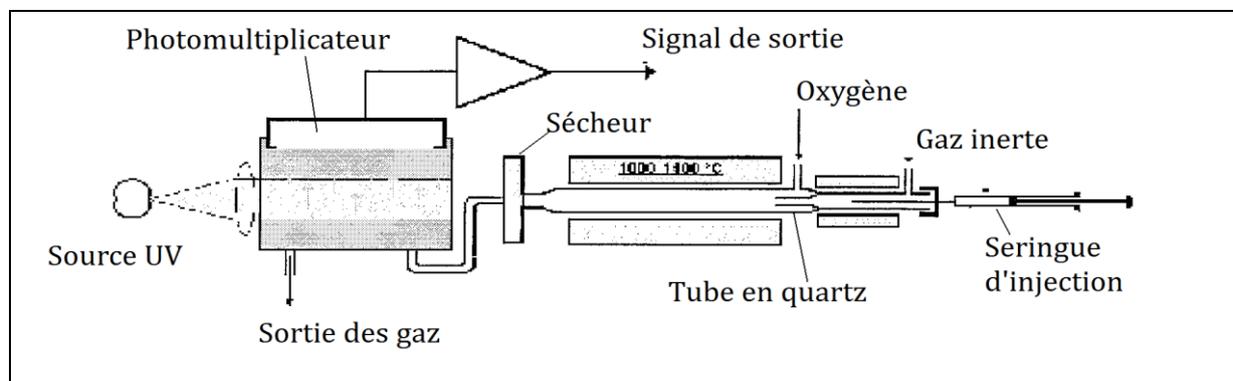


Figure 15 : Schéma de la détection des traces de soufre par fluorescence UV¹

La répétabilité et la reproductibilité sont bonnes. Les temps d'analyse sont de l'ordre de quelques minutes. Cette technique présente une bonne limite de détection.

➤ Méthode de dosage du soufre par hydrogénation et colorimétrie¹

Cette technique est référencée ASTM D 4045 et c'est aussi la méthode de référence de notre fournisseur d'iso-pentane. Elle est adaptée pour les produits pétroliers dont le point d'ébullition est compris entre 30 et 371°C. Sa gamme de mesure se situe entre 0,02 et 10,00 ppm masse.

L'échantillon est injecté à débit constant avec un flux d'hydrogène dans un four à pyrolyse à des températures comprises entre 900 et 1400°C. Les produits soufrés sont transformés en H₂S. A la sortie du four à pyrolyse, les gaz sont humidifiés et cette solution est mise en contact avec un papier imprégné d'acétate de plomb qui réagit avec l'H₂S pour donner du sulfure de plomb. Ce produit noircit le papier et la teneur en hydrogène sulfuré est mesurée par le taux de variation de réflectance par rapport à une lumière de référence (figure 16). Une gamme d'étalonnage réalisée à partir d'une solution mère sert à la calibration de la méthode.

¹ ASTM. (2004, Janvier). ASTM D 4045. Standard test method for sulfur in petroleum products by hydrogenolysis and rateometric colorimetry . ASTM.

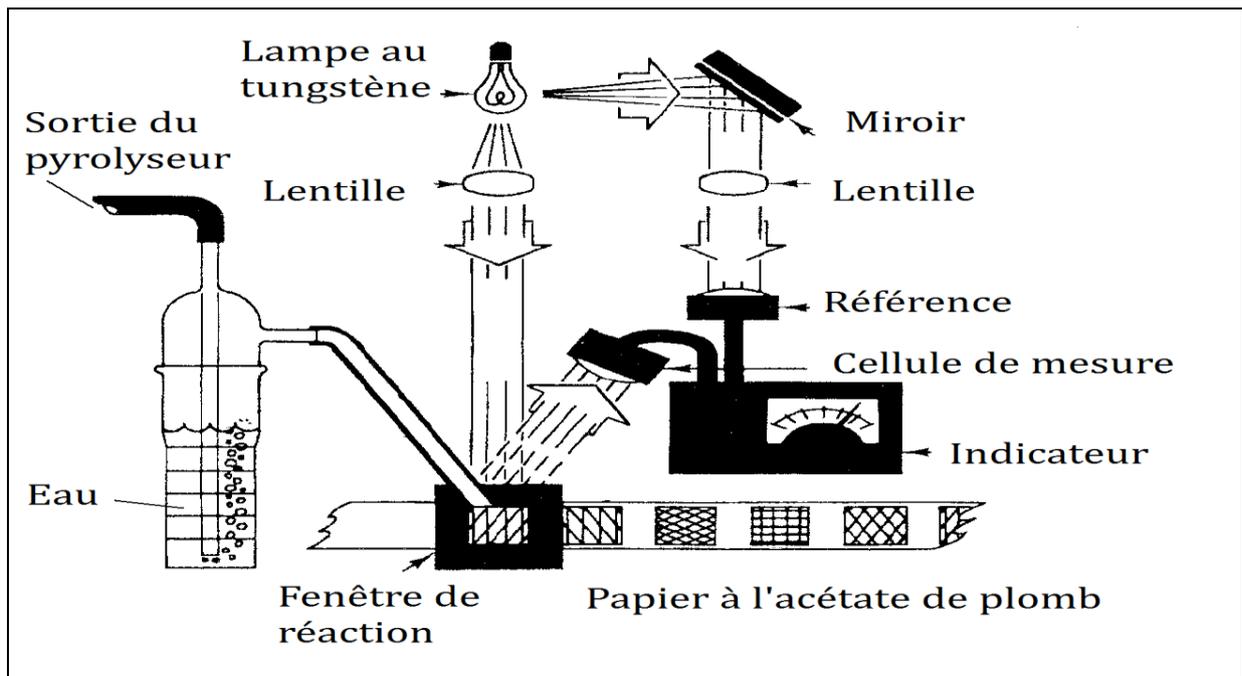


Figure 16 : Schéma du photomètre avec papier imprégné d'acétate de plomb¹

Cette technique permet de mesurer des concentrations plus faibles que les deux méthodes précédentes. Les temps de mesure sont courts et la sensibilité est bonne, environ le dixième de ppm.

➤ Méthodes chromatographiques avec différents détecteurs.

La chromatographie est une technique permettant de séparer les différents constituants d'un mélange. La chromatographie phase gazeuse concerne surtout les produits gazeux ou liquides volatilisables ou facilement volatilisables. Par contre les molécules labiles ne sont pas analysables directement en CPG. L'ensemble chromatographique est composé d'un injecteur, d'un four avec une colonne chromatographique, et d'un détecteur.

Il existe plusieurs sortes d'injecteurs : vanne à gaz, injecteur split-splitless, on-column. Le choix est fonction des analyses à réaliser.

La vanne à gaz est équipée d'une boucle d'échantillonnage qui existe en différentes capacités. Elle permet des injections reproductibles bien meilleures qu'à la seringue. Elle est utilisée pour les échantillons gazeux.

L'injecteur split-splitless est certainement le plus courant, il peut être utilisé en mode split ou en mode splitless. Dans le premier cas, l'échantillon liquide est introduit à la seringue dans un injecteur chaud où il se vaporise complètement. Une petite fraction entre dans la colonne et le reste est évacué à l'extérieur par l'évent. Le mode splitless est surtout utilisé pour mesurer des traces. Dans ce cas, le split est fermé pendant l'injection dans l'injecteur chaud, la

température de la colonne est 20°C en dessous de la température d'ébullition du solvant. Un phénomène de condensation se produit en tête de colonne. A la fin du transfert des solutés à la colonne la purge est ouverte et le programme de température du four démarre. Le solvant est rapidement vaporisé et les solutés sortent sous forme de pics très fins (figure : 17)

L'injecteur on-column ou injection à froid est d'utilisation plus délicate. L'injection se fait en tête de colonne dans un injecteur froid à environ 40°C et une colonne froide. Après l'injection, l'injecteur monte en température très rapidement. Il est possible ainsi de minimiser la discrimination entre les différents composés (figure : 17).

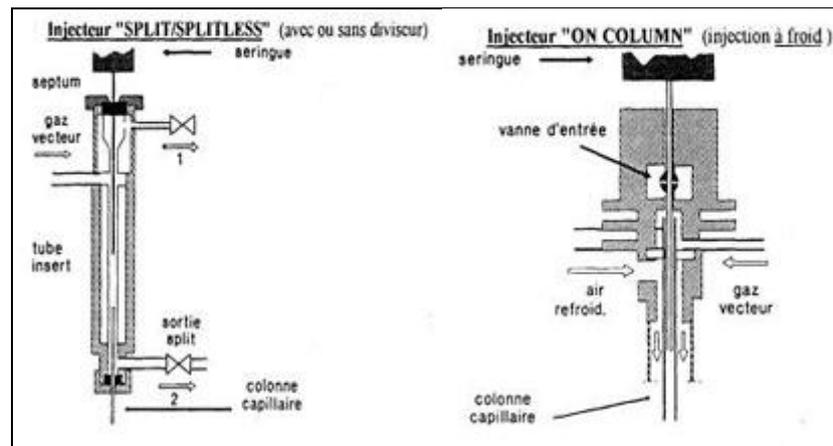


Figure 17 : Injecteur split-splitless et injecteur on column

D'autres techniques d'injection existent comme le headspace mais elles ne seront pas décrites dans ce document.

La colonne chromatographique est un élément important de cet ensemble, c'est effectivement à l'intérieur de celle-ci que s'effectuent les mécanismes de partage ou d'adsorption aboutissant à la séparation recherchée. La colonne est parcourue en permanence par un gaz vecteur hélium ou azote par exemple. L'échantillon gazeux dilué dans le gaz vecteur traverse la colonne de chromatographie. Des interactions se créent entre gaz vecteur, échantillon et la phase stationnaire de la colonne et ainsi les différents composés de l'échantillon se trouvent plus ou moins retenus d'où la séparation.

Le dernier élément de cet ensemble est le détecteur, c'est lui qui doit être précis et sensible pour mesurer les molécules présentes. Au delà du coût de l'investissement, le choix du détecteur dépend des produits à analyser. Dans notre recherche bibliographique des produits soufrés, les détecteurs les plus couramment utilisés sont : détecteur à ionisation de flamme (FID), détecteur à photométrie de flamme (FPD), détecteur à photométrie de flamme pulsée (PFPD), détecteur à chimiluminescence (SCD), détecteur à spectrométrie de masse (MS) et le détecteur à émission atomique (AED).

Le détecteur à ionisation de flamme est certainement le plus courant. Il ne répond qu'aux composés organiques. Sa flamme est alimentée par un mélange air-hydrogène, les solutés sont brûlés dans cette flamme et un champ électrostatique appliqué de part et d'autre de la

flamme crée un courant d'ions dont la mesure est proportionnelle au débit massique du soluté (figure 18).

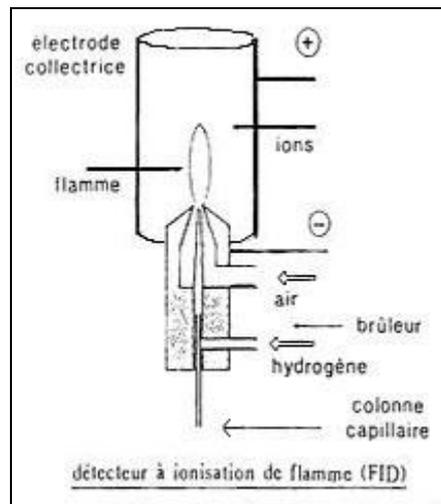


Figure 18 : Détecteur à ionisation de flamme¹

Le détecteur à photométrie de flamme est très utilisé pour l'analyse des composés soufrés. Il se présente comme le FID avec une flamme air-hydrogène. Les produits soufrés brûlés émettent un spectre d'émission avec une longueur d'onde caractéristique du soufre. La lumière émise est analysée par un filtre interférentiel qui laisse passer la lumière de cette longueur d'onde. Son intensité est mesurée par un photo-multiplicateur. La réponse du détecteur est proportionnelle à la concentration en espèces excitées S_2^* .

Le détecteur à photométrie de flamme pulsée est plus performant que le FPD. Le mélange gazeux air-hydrogène varie et son inflammation excite les molécules des produits soufrés. Les photons émis sont transformés en un courant d'électrons qui est amplifié et mesuré par un photo-multiplicateur.

Le détecteur à chimiluminescence est de conception plus récente, il est très utilisé pour l'analyse des produits soufrés. Contrairement aux deux détecteurs précédents, il n'est pas sensible à l'effet de matrice des hydrocarbures co-élués. Il se compose d'un détecteur FID avec une flamme air-hydrogène réductrice. Une sonde sous pression réduite aspire les gaz issus du brûleur qui sont véhiculés par une ligne de transfert jusqu'à la cellule de réaction. Dans cette enceinte est introduit de l'ozone qui va réagir avec les gaz provenant du FID et des réactions de chimiluminescence vont produire des photons. La mesure de ces derniers est proportionnelle à la concentration du soluté.

Le détecteur à spectrométrie de masse est d'un emploi de plus en plus courant dans les laboratoires. Les solutés sortant de la colonne chromatographique arrivent par l'intermédiaire d'une ligne de transfert à la source du spectromètre de masse. Les molécules sont ionisées et les ions sont ensuite séparés suivant leur rapport masse sur charge dans un quadripôle ou une

trappe à ions par exemple. A la sortie du séparateur, un détecteur permet de quantifier les ions et un système informatique performant donne un enregistrement du courant ionique total (TIC) et pour chaque soluté son spectre de masse caractéristique. Le logiciel compare ce spectre avec une ou plusieurs bibliothèques de spectres afin d'identifier le soluté. La mesure des surfaces des pics du TIC permet comme en chromatographie classique de réaliser des analyses quantitatives (figure 19).

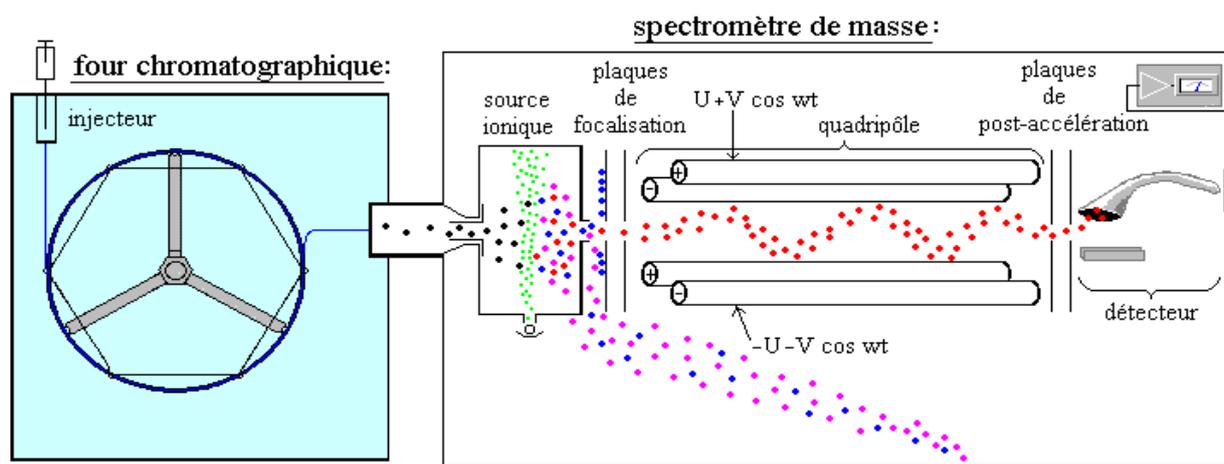


Figure 19 : Schéma d'un appareil de CPG/MS¹

Le détecteur à émission atomique est d'emploi moins courant, mais son mode de détection est cependant très intéressant. Les solutés issus de la colonne arrivent dans une cavité à plasma. Les molécules vont être atomisées et ces atomes vont se trouver dans un état excité et il y aura émission de photons lors de la désexcitation. Ces photons sont caractéristiques de l'atome émetteur. Il sera donc possible de détecter la présence de tel ou tel atome en filtrant à l'aide d'un spectromètre la longueur d'onde de l'atome recherché. En se plaçant sur les raies caractéristiques du soufre, il devient possible de détecter les produits soufrés et ainsi de pouvoir les quantifier (figure 20).

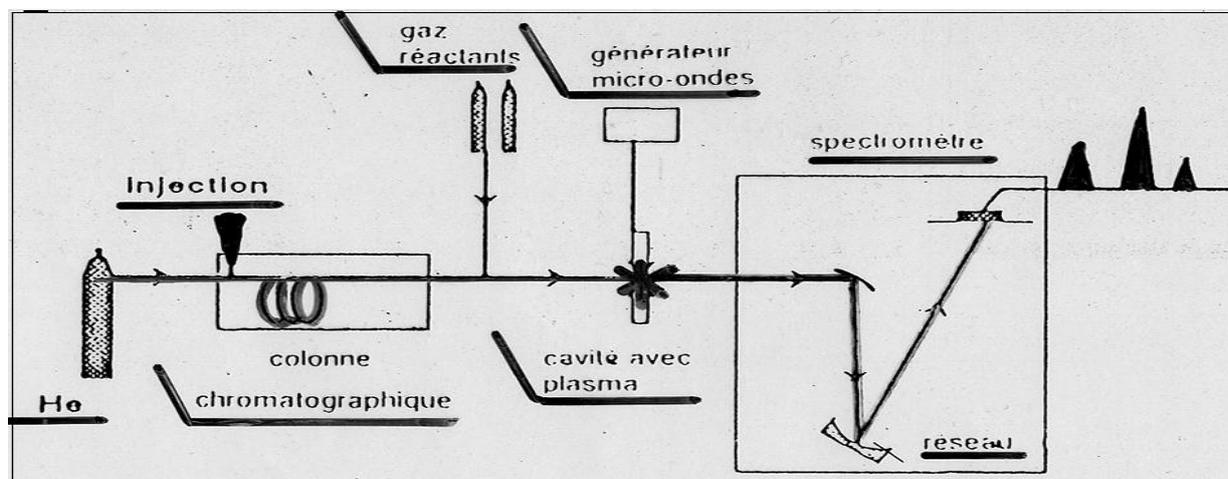


Figure 20 : Couplage chromatographique avec un détecteur à émission atomique

¹ (s.d.). Consulté le Novembre 17, 2009, sur <http://www.m2proanalytique.ups-tlse.fr/2006%20GC-MS.pdf>.

3-3 Bibliographies : Applications

Notre recherche bibliographique se portera donc sur des articles ou publications traitant de l'analyse de trace de produits soufrés dans une gamme de concentration inférieure à 1 ppm.

Agilent Technologies¹ (2001) décrit une méthode de contrôle des produits soufrés volatils par CPG avec un détecteur FPD. Un gaz de référence contenant huit produits soufrés à des concentrations d'environ 5 ppm volume (ppmv) a été utilisé pour réaliser une gamme étalon de 50 ppmv à 400 ppmv dans différentes matrices : méthane, éthane, gaz liquéfié du pétrole (LPG). Dans cet article, un appareil entièrement automatisé permet de réaliser les mélanges étalons souhaités. Il est rappelé la nécessité d'utiliser des tubulures traitées pour le soufre, car celui-ci a tendance à s'adsorber sur les parois. Pour des très faibles teneurs en soufre ce phénomène contribue de façon significative à des résultats non reproductibles. Une détection de 78 ppbv de chaque composé soufré dans l'hélium a été obtenue. Pour l'étude dans une matrice hydrocarbonée un détecteur AED a permis de déterminer les coélutions sur la colonne chromatographique utilisée, DB-1 de 105m de longueur, 0,53 mm de diamètre et un film de 5,0 µm d'épaisseur. Les co-élutions sont à l'origine du phénomène de quenching, la présence d'un composé non soufré en quantité importante élué dans le même temps qu'un composé soufré entraîne une diminution de la réponse du détecteur. En effet un produit organique non soufré modifie la température de la flamme et peut aussi capter les photons émis par la désactivation de S_2^* . Il apparaît de manière assez évidente que la détection et la quantification des produits soufrés sont relativement aisées à condition que la matrice hydrocarbonée soit éluee le plus loin possible des composés à analyser.

Agilent technologies² (2003) décrit une technique utilisant un chromatographe équipé avec deux colonnes et deux détecteurs FPD. Les colonnes utilisées sont : DB-1 de 105 m de longueur, de 0,53 µm de diamètre et 5,0 µm d'épaisseur de film, GS-GasPro de 60 m de longueur, 0,32 µm de diamètre. Les temps de rétention des huit composés soufrés utilisés sont différents d'une colonne à l'autre ce qui permet de minimiser l'effet de matrice. Une détection à 20 ppbv a été obtenue. Dans cet article l'utilisation de tubulures traitées pour le soufre est aussi fortement conseillée.

Agilent technologies³ (2008) décrit une méthode chromatographique utilisant un détecteur à chimiluminescence du soufre (SCD). Le rapport indique aussi l'importance des tubulures traitées pour le soufre et donne une limite de détection très basse d'environ 1,35 ppbv. La gamme d'étalons est réalisée à partir d'un mélange standard d'une quinzaine de sulfures et

¹ Agilent technologies. (2001, May 17). *Volatile sulfur in natural gas, refinery gas and liquified petroleum gas*. Retrieved Septembre 10, 2008, from Agilent technologies

² Agilent technologies. (2003, March 17). *Dual-channel gas chromatographic system for the determination of low-level sulfur in hydrocarbon gases*. Retrieved Septembre 10, 2008, from Agilent technologies.

³ Agilent technologies. (2008, August 12). *Detection of compounds in natural gas according to ASTM D5504 with Agilent's dual plasma sulfur chemiluminescence detector on the 7890A gas chromatograph*. Retrieved Septembre 10, 2008, from Agilent technologies.

mercaptans dans de l'hélium. La colonne utilisée est une HP-1 de 60 m de long, de 0,53 mm avec un film de 5 µm d'épaisseur. Ce document précise que des essais ont été réalisés avec trois mélanges de gaz naturel mais sans donner la composition de ces gaz. Mais celui-ci a généralement des teneurs en C4 et C5 faibles il est donc difficile de juger des performances de ce détecteur pour des matrices hydrocarbonées dont la composition en C4 et C5 est majoritaire.

Agilent technologies¹ (2001) utilise cette fois-ci un détecteur à spectrométrie de masse. Huit composés soufrés volatils ont été testés avec la colonne chromatographique DB-1 de 60 m de longueur, de 0,32 mm de diamètre avec un film de 5,0 µm d'épaisseur. La solution standard est un mélange réalisé avec 5 ppmv de chacun des huit composés soufrés dans de l'hélium. A partir de ce standard deux gammes d'étalons ont été réalisées, la première dans de l'hélium et la deuxième dans du gaz naturel. Les deux courbes de calibration sont parfaitement linéaires ce qui permet d'envisager peut être pour notre problème une gamme d'étalons dans de l'hélium. En spectrométrie de masse il existe deux modes d'acquisition des données. Le plus courant est le mode SCAN, le détecteur du spectromètre de masse enregistre le courant ionique total (TIC) provenant du séparateur de masse et le retranscrit sous forme d'une courbe similaire à un chromatogramme, chaque pic représentant un composé du mélange étudié. Le deuxième mode est le mode « selected ion monitoring » (SIM), il consiste à sélectionner préférentiellement quelques fragments significatifs ou représentatifs des composés recherchés ce qui permet d'obtenir une meilleure sensibilité. Une illustration est donnée dans cet article, en mode SCAN la limite de détection se situe autour du ppmv alors que le mode SIM permet de descendre à des valeurs bien inférieures à 50 ppbv. De plus, les spectres de masse des composés soufrés et ceux de la matrice hydrocarbonée sont différents permettant ainsi de cibler les fragments représentatifs du produit recherché en minimisant au maximum l'interférence avec les hydrocarbures de la matrice.

Agilent technologies² (2000) donne dans ce support technique un comparatif entre quatre colonnes chromatographiques utilisés pour doser les produits soufrés. Ce rapport insiste sur la difficulté de doser de très faibles quantités de produit soufré dans une matrice hydrocarbonée. Par contre, il présente l'intérêt de donner l'ordre d'élution des composés soufrés sur les différentes colonnes et l'ordre d'élution du mélange soufré avec des hydrocarbures de C1 à C5 sur la colonne GS-Q similaire à notre colonne porabond Q.

¹ Agilent technologies. (2001, November 14). *Use of GC/MSD for determination of volatile sulfur: application in natural gas fuel cell systems and other gaseous streams*. Retrieved Septembre 10, 2008, from Agilent technologies.

² Agilent technologie. (2000). *Capillary column selectivity and inertness for sulfur gas analysis in light hydrocarbon streams by gas chromatography*. Retrieved Novembre 25, 2008, from Agilent technologies.

Les normes ASTM présentées ci-dessus mesurent des teneurs totales en soufre, elles ne permettent pas de connaître réellement la nature des produits soufrés. Elles ont donc l'avantage de pouvoir être étalonnées à partir d'un produit soufré unique. Le solvant choisi est souvent de l'iso-octane ou du toluène. Ces techniques sont relativement simples à mettre en œuvre et les résultats sont exprimés directement en quantité de soufre. La norme ASTM D 4045 est la seule à avoir un seuil de détection suffisamment bas de 0,02 ppm masse. Il reste le point délicat de l'injection. L'iso-pentane est un liquide volatil et l'injection dans ces différents appareils doit être effectuée graduellement avec le risque d'évaporation du produit.

Les différentes techniques chromatographiques présentent des limites de détection qui semblent convenir à notre recherche. Mais la détection de soufre à l'état de trace demande que toutes les parties du chromatographe en contact avec les produits soufrés soient traitées sulfinert. Ce traitement a été mis au point par la société Restek pour éviter l'adsorption des produits soufrés sur les parties métalliques de l'installation. La calibration en CPG requiert la connaissance des temps de rétention des différents produits soufrés. L'étalonnage est effectué ainsi sur plusieurs molécules soufrées contrairement aux techniques précédentes. L'identification des produits soufrés est certes un avantage mais, en revanche, elle complexifie la calibration.

Le tableau suivant récapitule les avantages, inconvénients, limite de détection et coût des techniques présentées précédemment. Les avantages et inconvénients sont ciblés essentiellement sur le problème du dosage des produits soufrés dans l'iso-pentane.

Actuellement le laboratoire n'est pas équipé d'appareils spécifiques pour le dosage du soufre. Le matériel de laboratoire le mieux adapté est un chromatographe couplé à la spectrométrie de masse. Les autres chromatographes disponibles sont équipés de détecteurs catharométriques et la sensibilité de ces derniers est insuffisante pour détecter des teneurs en soufre inférieures à 1 ppm.

Tableau VI : Récapitulatif des avantages, inconvénients, limites de détection et coûts des différentes techniques

Techniques	Limite de détection	Avantages	Inconvénients	Coût
Micro-coulométrie oxydante	1,5 ppm (S)	- Rapidité d'analyse - Un seul étalon soufré N butyl sulfure - Analyse de routine possible	- Limite de détection insuffisante - injection seringue difficile avec iso-pentane - Pas d'identification des produits soufrés	≈ 35000€
Fluorescence ultra-violette	0,07 ppm (S)	- Rapidité d'analyse - Un seul étalon soufré N butyl sulfure - Analyse de routine possible	- injection seringue difficile avec iso-pentane - Pas d'identification des produits soufrés	≈ 40000€
Hydrogénation et colorimétrie	0,02 ppm (S)	- Rapidité d'analyse - Un seul étalon soufré N butyl sulfure - Analyse de routine possible - Méthode de référence fournisseur	- Pas d'identification des produits soufrés - Matériel peu courant	≈ 40000€
CPG/PFD	1 ng/s(S)	- Connaissance du produit soufré	- Traitement du matériel pour les produits soufrés	≈11000€ (détecteur)
CPG/PFPD	1 pg/s (S)	- Analyse de routine possible	- Etalons avec plusieurs produits soufrés	≈15000 € (détecteur)
CPG/SCD	5 pg/s (S)		- Gamme étalon ou diluteur - Coélutions possibles	≈40000 à 50000€ (CPG/SCD)
CPG/AED	1 pg/s (selon produit)	- Connaissance du produit soufré - Détection sur la longueur d'onde spécifique du soufre	- Traitement du matériel pour les produits soufrés - Etalons avec plusieurs produits soufrés - Gamme étalon ou diluteur - Analyse de routine délicate - Gaz vecteur très pur	≈80000€ (CPG/AED)
CPG/MS	10 ng (selon produit)	- Connaissance du produit soufré - Identification par spectre de masse - Deux modes d'acquisition - Injections possibles : TD ou pyrolyseur	- Traitement du matériel pour les produits soufrés - Etalons avec plusieurs produits soufrés - Gamme étalon ou diluteur - Coélutions possibles - Analyse de routine délicate	≈50000€ (CPG/MS) Four à pyrolyse 25000 à 30000€

II- ANALYSE QUALITATIVE

1- Les premières analyses en GC/MS

Le GC/MS utilisé est un clarus de la société Perkin Elmer. Il est équipé d'une source à impact électronique et d'un quadripôle. Les annexes 1 et 2 rappellent le fonctionnement de la source à impact électronique et du quadripôle. Le travail sera réalisé alternativement sur deux colonnes :

- Une colonne porabond Q, longueur 25 mètres, diamètre 0,32 mm.
- Une colonne elite 5MS, longueur 30 mètres, diamètre 0,25 mm.

La colonne porabond Q est utilisée pour séparer les composés polaires et apolaires. La séparation des hydrocarbures de C1 à C6 est bonne et il est possible d'analyser les produits soufrés de faibles poids moléculaires. La colonne 5MS est une colonne apolaire, elle est bien adaptée pour l'analyse des hydrocarbures de C4 à C30 ou plus. La recherche des impuretés de faibles poids moléculaires se fera donc sur la première colonne et les composés plus lourds sur la deuxième.

Les analyses seront effectuées en fonction de la disponibilité de l'appareil, sollicité par ailleurs. Pour chaque colonne, une méthode a été mise en place avec les conditions opératoires données ci-dessous :

Conditions opératoires de la colonne porabond Q :

- Température de l'injecteur : 200°C
- Conditions de température du four : 50°C pendant 4mn, 4°C/mn jusqu'à 200°C, 200°C pendant 10mn.
- Température de la source : 200°C
- Température de la ligne de transfert : 200°C
- Débit sur la colonne : 2ml/mn
- Split manuel : 19 ml/mn (réglage à l'aide d'un débitmètre électronique).

Conditions opératoires de la colonne 5MS :

- Température de l'injecteur : 200°C
- Conditions de température du four : 33°C pendant 10mn, 10°C/mn jusqu'à 200°C.
- Température de la source : 200°C

- Température de la ligne de transfert : 200°C
- Débit sur la colonne : 1ml/mn.
- Split : 30 ml/mn

a) Analyse sur la colonne 5MS

Les premières analyses ont été réalisées sur la colonne 5MS. Plusieurs Iso-pentane ont été testés :

- Iso-pentane de Riedel de Haën avec une odeur correcte (Produit pour analyse : pureté 99%, S < 1 ppm)
- Echantillons de réceptions avec des odeurs correctes
- Prélèvement de stockage à différentes dates, un avec une odeur correcte et l'autre avec une odeur qualifiée de « javel », ce dernier échantillon a été analysé en parallèle par un laboratoire extérieur, la société Catalyse.
- Echantillon traité par l'unité de désodorisation

Une première injection est réalisée avec de l'iso-pentane de Riedel de Haën. Les pics du N butane, de l'iso-pentane et du N pentane possèdent des temps de rétention situés dans les deux premières minutes du chromatogramme. (figure 21)

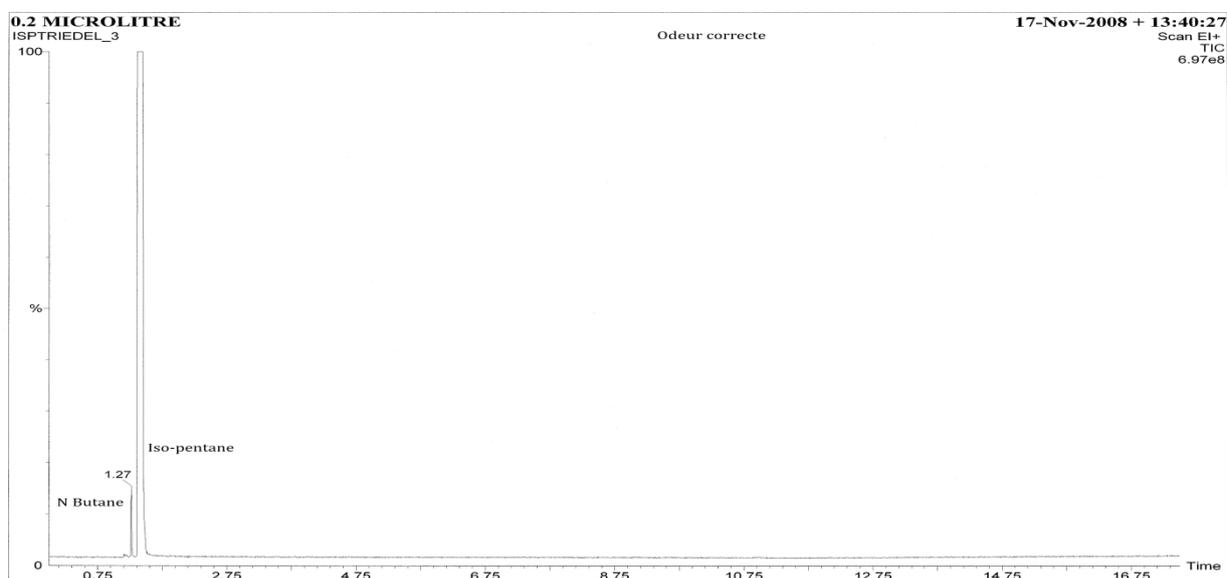


Figure 21 : Chromatogramme de l'iso-pentane de Riedel de Haën

Cette petite injection a permis de déterminer les temps de rétention des alcanes : Iso-butane, N-butane, Iso-pentane et N-pentane, ensuite les analyses seront effectuées à partir d'une injection de 1 µl et avec un « solvant delay » de 1,6 mn. Ce « solvant delay » est un intervalle de temps, pendant lequel le filament de la source du spectromètre de masse est éteint, correspondant à l'arrivée des alcanes dont la quantité non négligeable peut détériorer le filament.

Les chromatogrammes des réceptions d'iso-pentane référencées, respectivement DA 141930 et DA 141788 visibles sur les figures 22 et 23, montrent soit aucun pic après l'iso-pentane soit quelques alcanes et alkyl benzène. Ces deux réceptions sont considérées comme correctes olfactivement par le test au buvard.

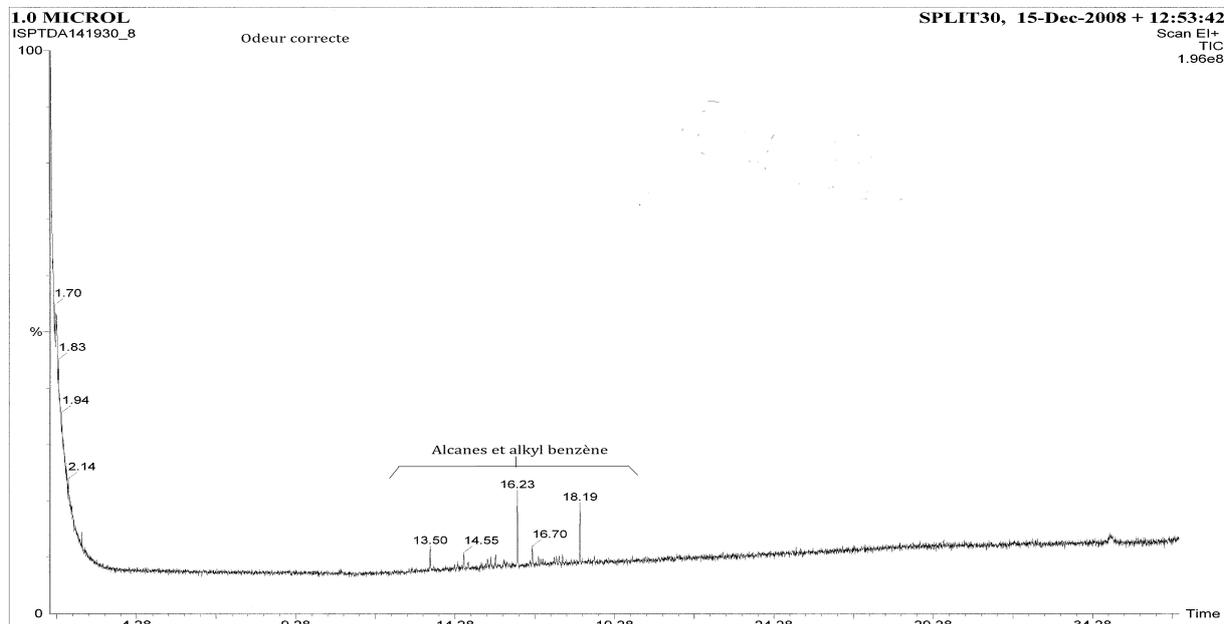


Figure 22 : Chromatogramme de L'iso-pentane de réception référencée DA141930

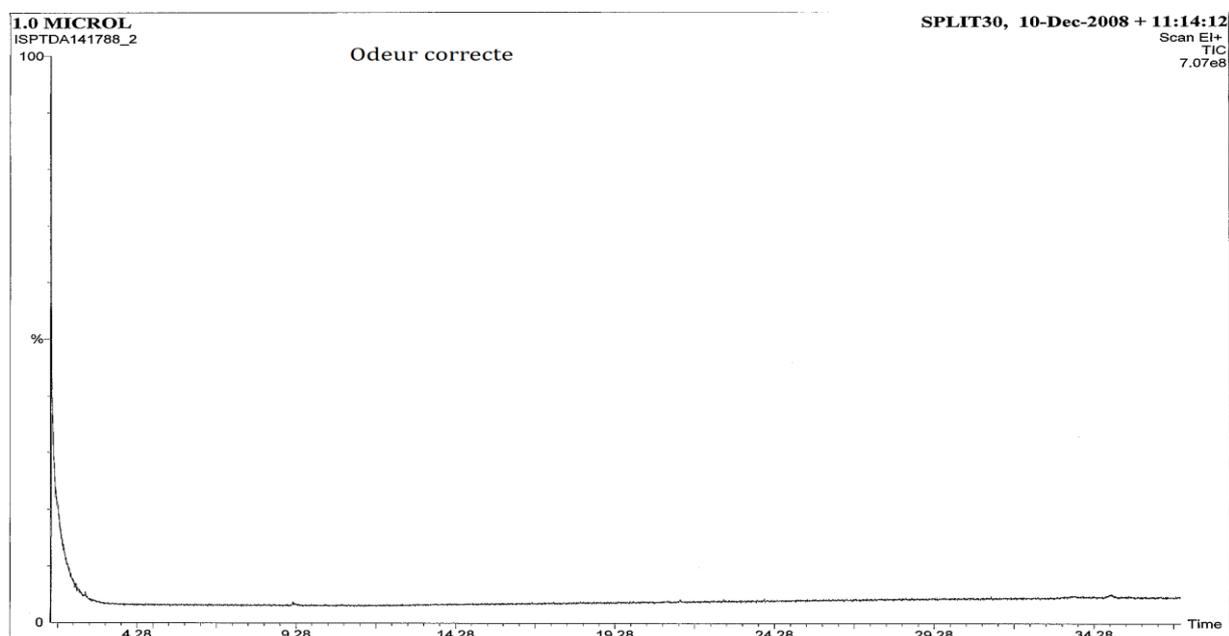


Figure 23 : Chromatogramme de l'iso-pentane de réception référencée DA141788

Les analyses (figure 24) concernent des échantillons pris sur le stockage d'iso-pentane à des dates différentes. Il y a un échantillon de décembre 2007 et un de décembre 2008, les chromatogrammes datent de décembre 2008. Au moment de l'analyse, le stockage de

décembre 2007 présentait une odeur désagréable qui sera nommée odeur de « javel » alors que le stockage de décembre 2008 a lui une odeur correcte. Sur ces deux analyses plusieurs pics apparaissent après l'iso-pentane. L'amylène hydrate a été correctement identifié et son temps de rétention a été vérifié par l'injection de produit pur. Mais il reste plusieurs pics mal identifiés par le logiciel de l'appareil. Sur la figure 24, les deux chromatogrammes sont à la même échelle afin de pouvoir les comparer. Nous observons que le pic de l'amylène hydrate et le pic apparaissant à 9,1 mn sont plus importants sur le chromatogramme de décembre 2007 que sur celui de décembre 2008.

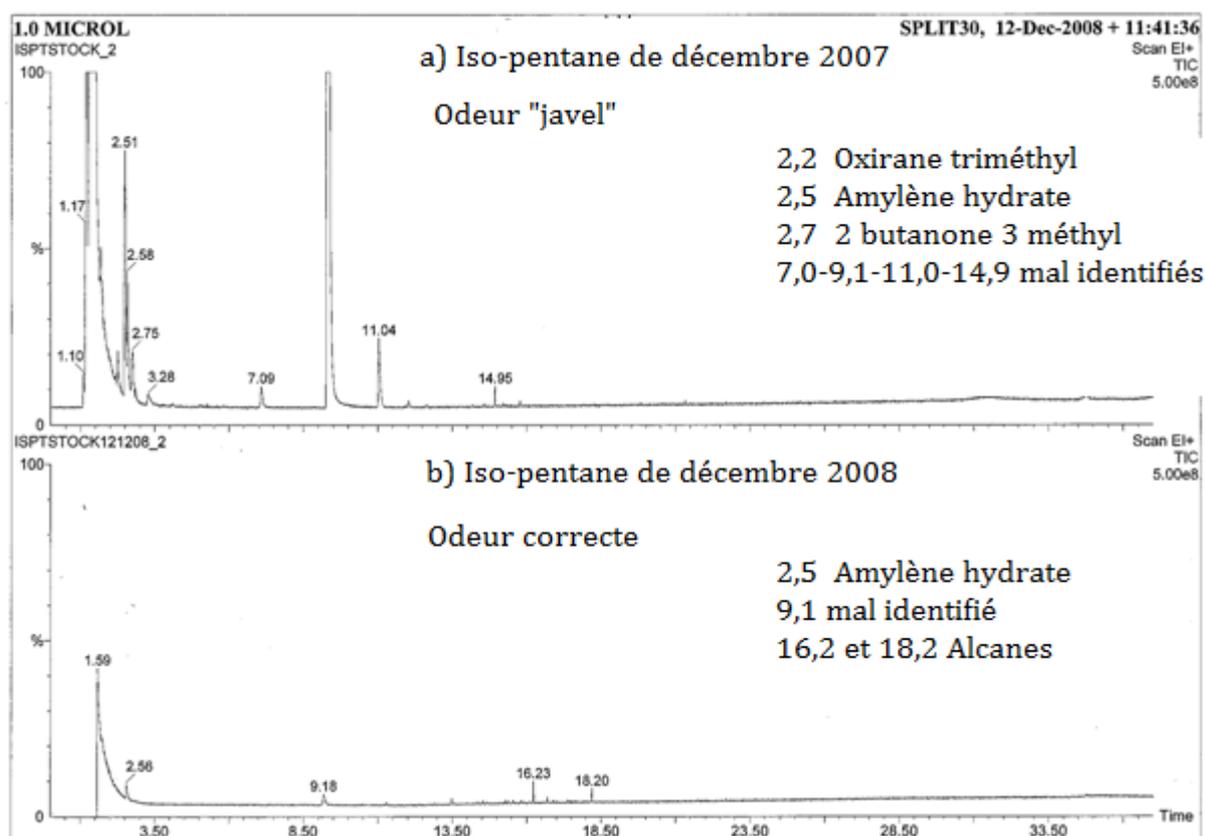


Figure 24 : Chromatogrammes a) stockage de décembre 2007, b) stockage de décembre 2008

Les quatre pics mal identifiés possèdent des spectres de masse relativement similaires. Ces produits appartiennent certainement à la même famille chimique.

La figure 25 montre les spectres de masse de ces produits. Le fragment de masse 43 est majoritaire dans tous les cas. Le fragment de masse 71 vient ensuite et on peut remarquer dans la figure 25d que son abondance est plus forte que dans les trois autres spectres. Le fragment de masse 59 est présent pour les pics dont les temps de rétention sont respectivement 7,0, 9,3 et 14,9 mn.

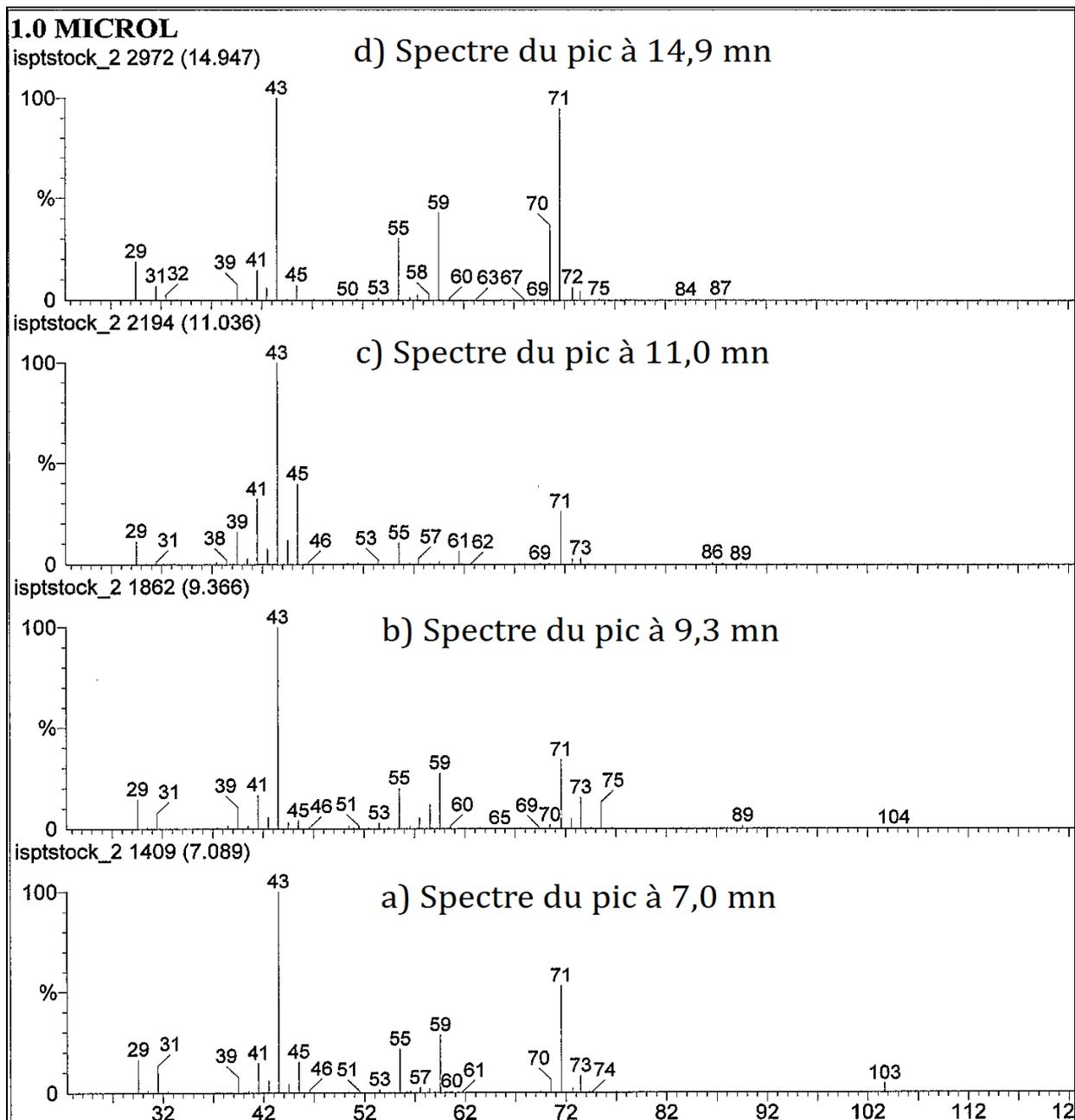


Figure 25 : Spectres des pics inconnus de la figure 24a : a) spectre du pic à 7,0 mn, b) spectre du pic à 9,3 mn, c) spectre du pic à 11,0 mn, d) spectre du pic à 14,9 mn

Le logiciel du spectromètre de masse a identifié ces quatre pics de la façon suivante :

- Pic avec un temps de rétention de 7 mn : 2 Méthyl 2(terpentyloxy)méthoxylbutane avec un R.Match de 799.
- Pic avec un temps de rétention de 9,3 mn : Butane 2,2 (méthylène bis(oxy) 2 méthyl) avec un R.Match de 845.
- Pic avec un temps de rétention de 11,0 mn : hydro peroxyde 1 méthylbutyl avec un R.Match de 802.

- Pic avec un temps de rétention de 14,9 mn : acide Pentane 3 éthyl avec un R.Match de 852.

Le R.Match donne une idée de la validité de l'identification, en général le R.Match acceptable est compris entre 900 et 1000. L'examen de la suite des spectres de masse enregistrés au cours de l'élution du composé nous a conduit à écarter l'hypothèse d'une coélution parasite puisque tous les spectres sont très semblables. On peut noter que :

- Le fragment de masse 43 peut correspondre à $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2^+$, à $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{O}^+$ ou à $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$.
- Le fragment de masse 71 correspond à $\text{C}_5\text{H}_{11}^+$ ou $\text{C}_3\text{H}_7\text{-CO}^+$.
- Le fragment de masse 59 correspond soit à $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ soit à $\text{CH}_3\text{-OCO}^+$ ou soit à $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}^+$.

La perte entre les fragments de masses 71 et 43 correspond à une masse 28 qui peut être soit $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ou soit C=O . La perte entre les fragments de masses 71 et 59 donne une masse de 12, ce cas de figure est peu probable donc le fragment de masse 59 ne vient pas de la fragmentation de l'ion de masse 71. La perte entre les fragments de masse 59 et 43 donne une masse de 16 ce qui correspond probablement à une perte d'un oxygène. Mais toutes ces remarques apportent insuffisamment d'éléments pour déterminer la structure de la molécule. Afin d'améliorer l'identification, une chromatographie sur un GC/MS équipé d'une source à ionisation chimique devrait être envisagée.

Une analyse de ce produit a été sous traitée à la société Catalyse. Celle-ci a utilisé une colonne HP 5MS de 30 m de longueur, de 0,25 mm de diamètre. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Injecteur : 180°C
- Split : 10
- Four : 40°C pendant 4 mn, 10°C/mn jusqu'à 300°C
- Mode SCAN de 10 à 700 amu
- Injection de 2 μl
- Filament éteint entre 1,5 et 2 mn

La colonne utilisée est identique à la nôtre, par contre les conditions opératoires sont légèrement différentes. La figure 26 donne le chromatogramme obtenu par la société Catalyse. Celui-ci a une allure similaire au chromatogramme de la figure 24a, les différences portant essentiellement sur les temps de rétention.

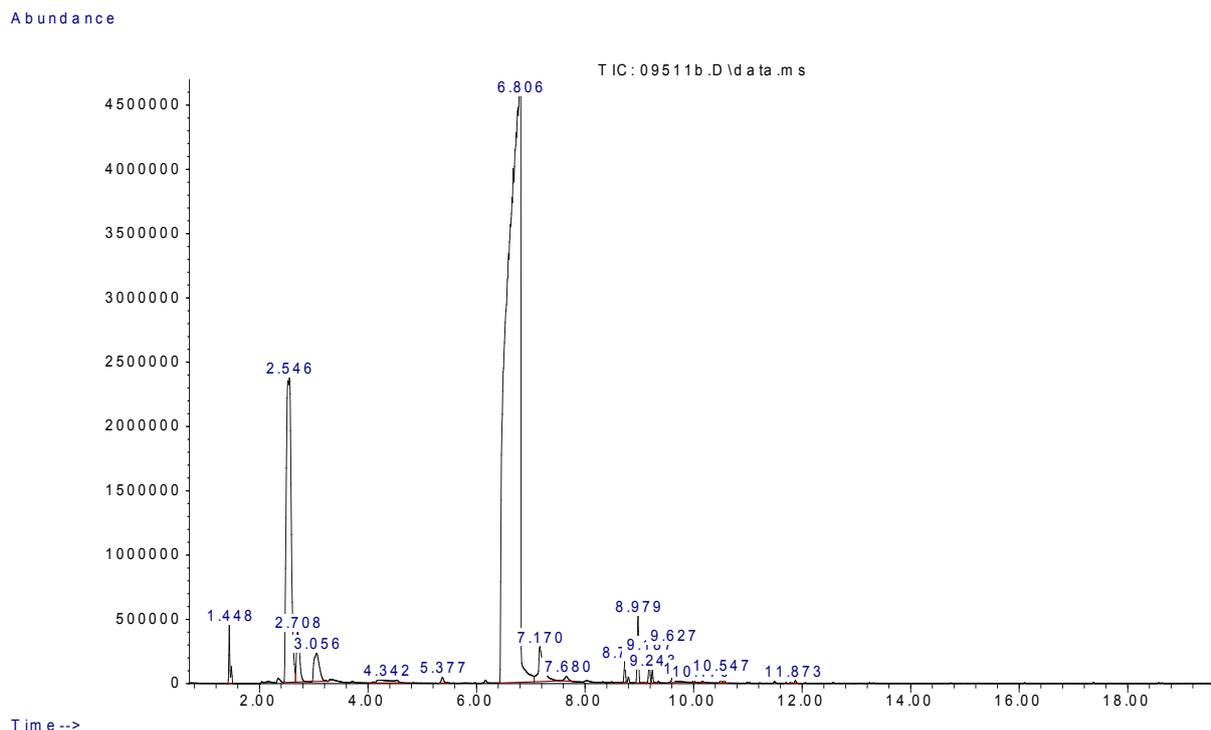


Figure 26 : Chromatogramme de l'iso-pentane du stockage de décembre 2007 réalisé par la société Catalyse sur une colonne SMS

Le tableau VII permet de faire la correspondance entre les pics principaux des chromatogrammes des figures 24a et 26, à partir de leurs temps de rétention. Seul le pic de l'amyène hydrate est parfaitement identifié. Les autres pics semblent appartenir à la famille des molécules oxygénées.

Tableau VII : Correspondance entre les pics des chromatogrammes des figures 24a et 26

Figure24a : Temps de rétention en mn	Figure 24a : Nom du produit	Figure 26 : Temps de rétention en mn	Figure 26 : Nom du produit
2,51	2 butanol 2 méthyl ou Amyène hydrate	2,54	2 butanol 2 méthyl ou Amyène hydrate
7,0	Proche 2 méthyl 2(terpentyloxy)méthoxyl butane	5,37	Proche Butane 1,1 oxybis(3 méthyl)
9,3	Proche 2 méthyl 2(terpentyloxy)méthoxyl butane	6,8	Proche Butanal 2,2 diméthyl ou proche 3,3 diméthoxy 1 propène
11,0	Proche hydro peroxyde 1 méthylbutyl	7,17	Proche pentane 3,3 diméthyl
14,9	Proche Pentane 3 éthyl	8,97	Proche pentane 1,1 oxybis

Le tableau VIII donne les résultats d'analyse de la société Catalyse. Les produits identifiés en bleu sont des molécules oxygénées proche du 2 butanol 2 méthyl. En noir sont notés les produits qui semblent être des molécules étherifiées.

Tableau VIII : Résultat de l'analyse réalisée par la société Catalyse

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref	CAS#	Qual
1	1.451	0.67	Composés légers (CO2, H2O...)			Int
2	2.543	14.59	2-Butanol, 2-méthyl-	4910	000075-85-4	83
3	2.705	1.55	2-Butanone, 3-méthyl-	3999	000563-80-4	78
4	3.054	1.44	2-Butanol, 3-méthyl-,	4961	001517-66-4	90
5	4.339	0.48	1-Butanol, 3-méthyl-	4902	000123-51-3	72
6	5.376	0.13	Proche Butane, 1,1'-oxybis[3-méthyl-]	28402	000544-01-4	Int
7	6.809	76.64	Mal identifié proche : Butanal, 2,2-diméthyl- ou proche : 3,3-diméthoxy-1-propène		002094-75-9 6044-68-4	Int Int
8	7.173	1.80	Proche Pentane, 3,3-diméthyl-			Int
9	7.684	0.17	Pentane, 3-éthyl-	3896	000617-78-7	Int
10	8.736	0.28	Proche Ethane-1,1-diol dibutanoate	58045	025572-25-2	Int
11	8.977	0.88	Proche Pentane, 1,1'-oxybis-	28374	000693-65-2	Int
12	9.186	0.37	Proche Butane, 2,2'-[méthylènebis(oxy)]bis[2-méthyl-]			Int
13	9.240	0.17	Butane, 2,2'-[méthylènebis(oxy)]bis[2-méthyl-]		054699-28-4	Int
14	9.627	0.56	Proche Pentane, 1,1'-oxybis-	58300	000693-65-2	72
15	10.006	0.05	Proche 3-Buten-2-ol, 2-méthyl-	1761	000115-18-4	Int
16	10.169	0.03	Proche Pentane, 1,1'-oxybis-			Int
17	10.548	0.14	Proche Pentane, 1,1'-oxybis-			Int
18	11.872	0.05	Fragment mal identifié proche 2-Pentanol, 2-méthyl-			Int

Ces molécules mal identifiées ne semblent pas être des molécules soufrées. La difficulté ou l'approximation de leur identification peut s'expliquer peut être par un phénomène de dégradation ou de recombinaison.

La figure 27 montre l'échantillon du stockage de décembre 2007 après passage sur tamis moléculaire 13X au laboratoire. Le produit ne présente plus d'impuretés sortant après le temps de rétention de l'iso-pentane et l'odeur est parfaitement correcte. L'installation de notre site remplit donc bien son rôle de désodorisation. Mais il ne nous est pas possible de préciser quel est le composé ou la combinaison de composés à l'origine de l'odeur, ce qui nous pénalise dans la recherche d'une optimisation de cette installation de désodorisation.

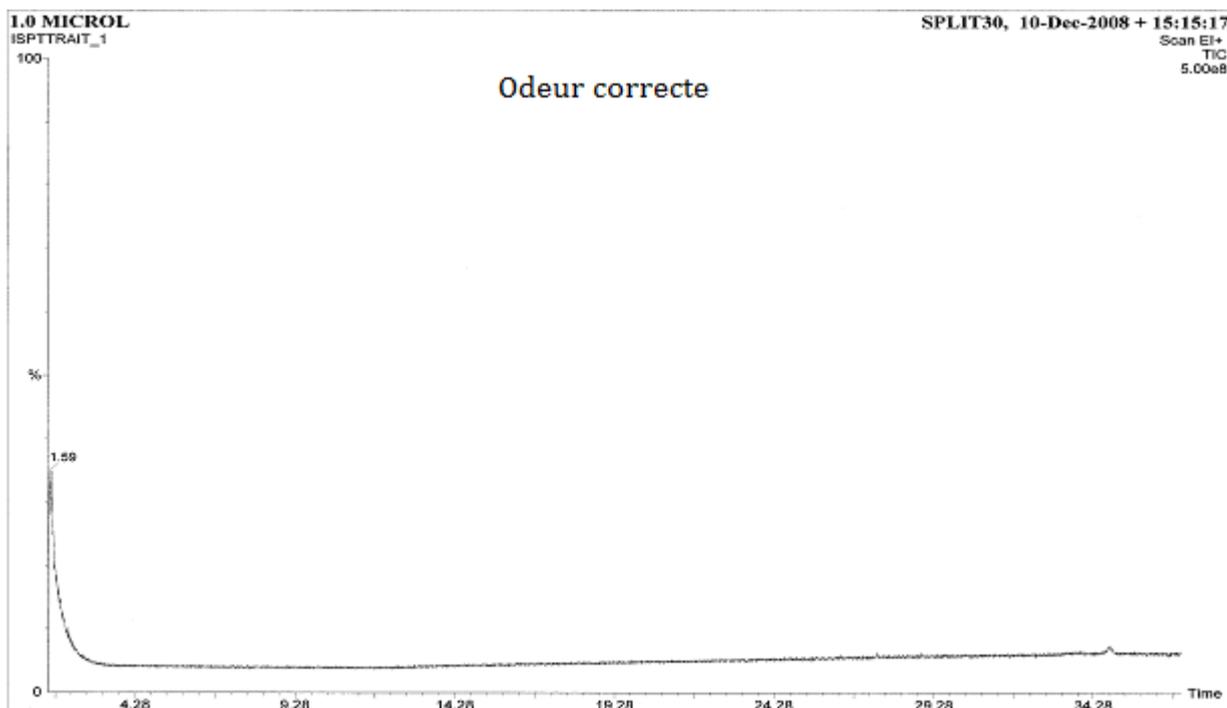


Figure 27 : Chromatogramme de l'iso-pentane de décembre 2007 désodorisé au laboratoire

b) Analyses sur la colonne porabond Q

Les analyses effectuées sur la colonne porabond Q n'ont rien montré de particulier pour les temps de rétention précédents l'iso-pentane. Parmi tous les chromatogrammes enregistrés, deux ont été retenus afin d'illustrer ce travail :

- Chromatogramme sur l'iso-pentane du stockage de janvier 2009 avec une odeur correcte (figure 28)
- Chromatogramme sur iso-pentane du stockage de décembre 2007 avec une odeur qualifiée de « javel » (figure 29)

Aucun pic suspect sortant avant le temps de rétention de l'iso-pentane n'a été mis en évidence. Sur les figures 28 et 29 on retrouve les alcanes normalement présents dans l'iso-pentane : propane, isobutane, N butane. De plus sont présents en faible quantité du néo-pentane dont le temps de rétention précède celui de l'iso-pentane, et du 2 butène ou cyclobutane dont le temps de rétention est supérieur à celui du N butane. Ce dernier est visible sur les deux figures. Le néo-pentane est à peine visible sur la figure 28 et est complètement invisible sur la figure 29 à cause du solvant delay. La figure 29 et la figure 24a représentent les chromatogrammes du même iso-pentane respectivement sur la colonne porabond Q et la colonne 5MS. Sur la figure 29, l'amylène hydrate est présent ainsi qu'un pic apparaissant à 38,8 minutes. Celui-ci correspond probablement au pic présentant un temps de rétention de 9,1 minutes sur la colonne 5MS. Leurs spectres de masse sont similaires.

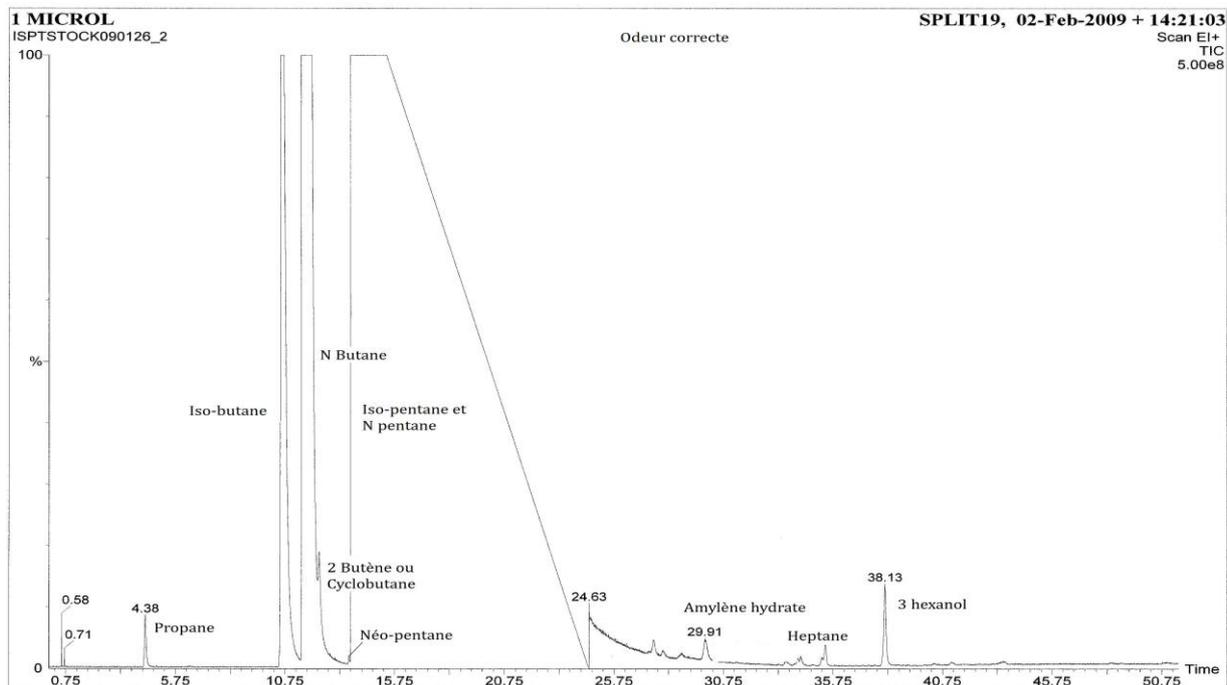


Figure 28 : Chromatogramme de l'iso-pentane du stock de janvier 2009 sur porabond Q

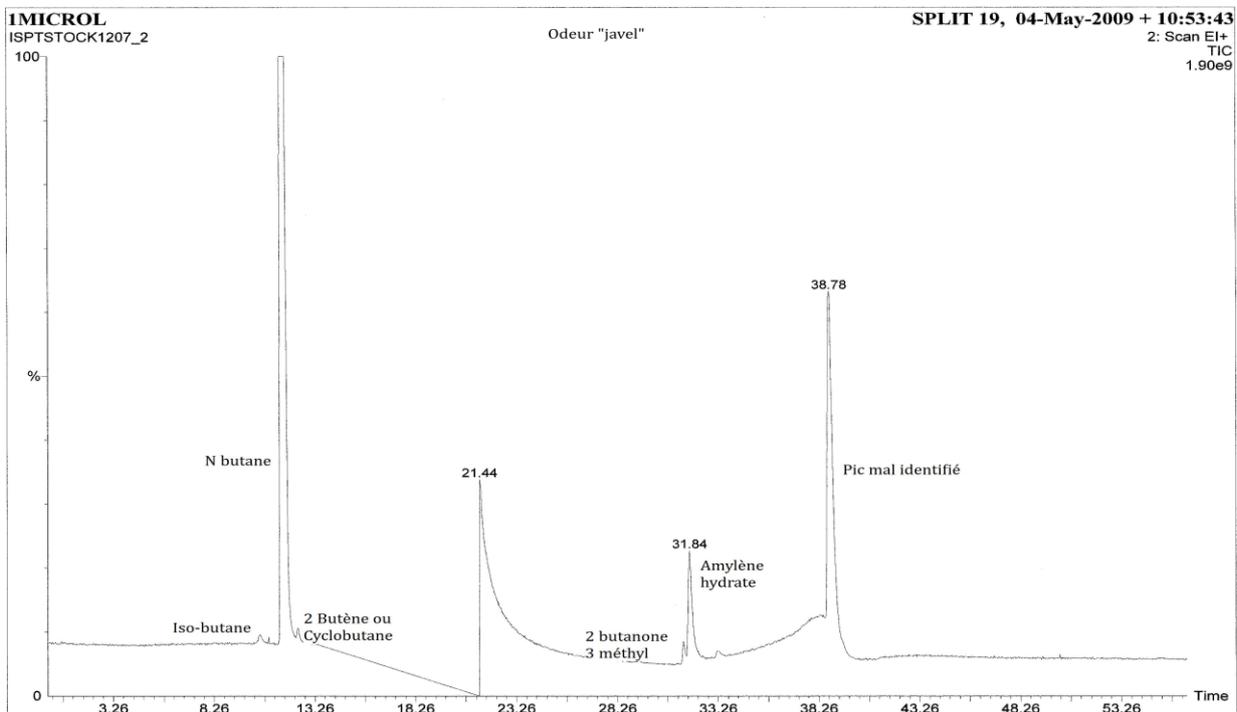


Figure 29 : Chromatogramme sur porabond Q du stockage de décembre 2007

Des analyses chromatographiques sur différentes réceptions et sur les stockages de l'entreprise n'ont pas révélé d'autres impuretés hormis celles habituelles de l'iso-pentane.

Cette première approche a été nécessaire pour dresser une vue d'ensemble des « iso-pentane » que nous sommes appelés à manipuler, à réception, et après traitement désodorisant. Cette approche conduit aux premières conclusions suivantes :

- Présence de propane, Iso-butane, N-butane, Iso-pentane, N pentane, Néo-pentane et quelquefois du cyclobutane ou du butène.
- Présence de produit de masse molaire plus élevée comme l'amylène hydrate. Nous nous sommes procuré ce composé qui présente effectivement une odeur étherée. Mais l'ajout de traces de ce composé, environ 8 ppm, dans un iso-pentane olfactivement correct n'a pas permis de retrouver une odeur similaire à l'odeur de « javel ». Dans l'hypothèse où l'amylène hydrate contribue à cette émission d'odeur, il convient d'admettre qu'il n'agit pas seul.
- Présence de pics dont l'identification en spectrométrie de masse est incertaine. Ces derniers étaient présents aussi bien dans un produit odorant que dans un produit à l'odeur correcte mais à des concentrations nettement différentes. Les iso-pentanes de réception avec une odeur conforme ne contiennent pas ou en très faible quantité ces produits.
- Présence ou absence de produits soufrés n'a pu être établies. La recherche par masse spécifique des produits soufrés comme l'hydrogène sulfuré (H_2S), les mercaptans n'a rien donné d'exploitable. Cette pré-recherche a été faite sans connaître les temps de rétention de ces produits.

Suite à l'étude bibliographique, complétée par la connaissance du procédé de fabrication de l'iso-pentane et compte tenu des premiers résultats d'analyse, il apparaît plusieurs hypothèses possibles sur l'origine de l'odeur. Bien que non détectés à ce stade de l'étude, les produits soufrés légers pourraient être à l'origine de l'odeur. En effet, il suffit d'une très faible concentration de ces produits malodorants pour obtenir une pollution olfactive de l'iso-pentane. Il faudra donc explorer plus précisément ce domaine.

La deuxième hypothèse provient de la présence de ces composés non identifiés aux côtés de l'amylène hydrate. Une combinaison de ces composés pourrait générer cette odeur particulière qui semble accompagner une dégradation lente de l'iso-pentane stocké.

Nos premières campagnes d'analyses ont montré que les concentrations des composés soupçonnés peuvent être faibles, voire trop faibles, pour être correctement détectées et identifiées. Nous avons donc envisagé l'utilisation des techniques de pré-concentration. S'il est difficile de les détecter par analyse directe en GC/MS, une pré-concentration de ces impuretés peut probablement nous aider. Cette technique est très utilisée dans les sciences environnementales : il s'agit de la méthode d'accumulation sur adsorbant suivie de la thermo-désorption couplée à la GC/MS.

2- Concentration et thermo-désorption

L'utilisation de ce procédé pour concentrer les impuretés de l'iso-pentane devrait permettre de mieux les identifier. Cette technique repose sur plusieurs éléments : un tube de prélèvement, un appareil de thermo-désorption et un GC/MS. Les tubes de prélèvement proviennent de la société Markes, ce sont des tubes inox d'environ 10 cm de longueur et d'un diamètre de 1/4" de pouce (figure 30). Ils sont remplis d'un ou plusieurs adsorbants solides, le choix de ces derniers dépend des produits à piéger.



Figure 30 : Modèle de tube à désorption¹

Une fois le prélèvement effectué, le tube est inséré dans l'appareil à thermo-désorption. Le tube est désorbé pendant plusieurs minutes sous courant d'hélium à une température qui peut être comprise entre 250 et 300°C. Les composés thermodésorbés sont cryofocalisés sur un adsorbant maintenu à environ -10°C. La cryofocalisation est effectuée par un piège cryogénique à effet Peltier. Ce piège est à son tour porté de -10°C à 250 ou 300°C en l'espace de quelques secondes, ce qui simule une injection classique à la seringue. La séparation des différents constituants est réalisée dans le chromatographe ou dans un fast chromatographe avant d'être détectés par le spectromètre de masse (figure 31).

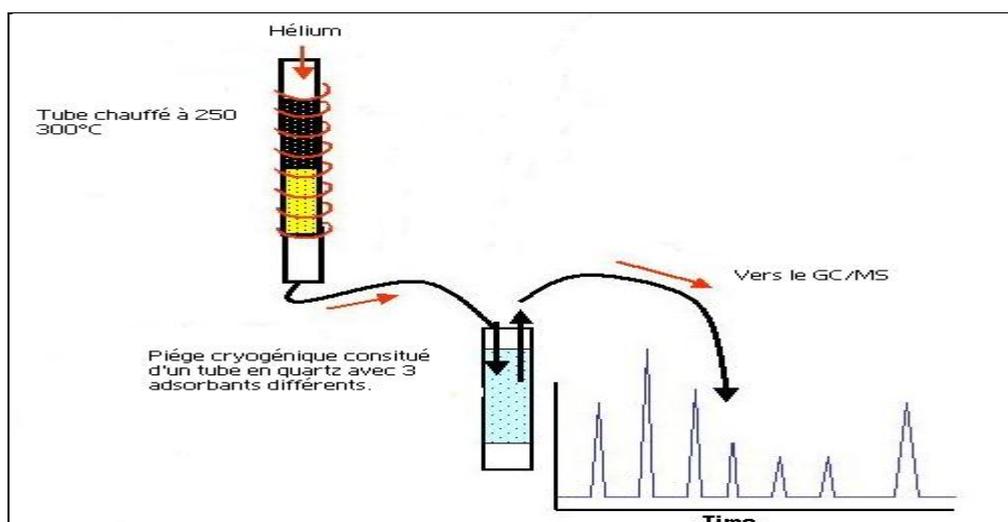


Figure 31 : Schéma d'une thermo-désorption couplée à un GC/MS (TD GC/MS)¹

¹ Restek. (s.d.). Consulté le Septembre 11, 2009, sur http://www.chromspec.com/pdf/lit/thermal_desorption_tubes.pdf

Cette technique comme cela a été précisé plus haut est très utilisée pour identifier et quantifier les composés organiques volatiles (COV) en très faible teneur. L'injection de l'iso-pentane, composé très largement majoritaire, sur le tube de prélèvement va certainement le saturer mais le volume de perçage de ce composé est assez faible pour espérer retenir les autres impuretés plus lourdes.

La technique de thermo-désorption s'applique en général à des prélèvements gazeux. Il sera nécessaire de prévoir un prélèvement spécifique pour l'iso-pentane qui est liquide à température ambiante. Pour cela un mélange iso-pentane/azote sera utilisé à 35°C. Le débit sur le tube adsorbant doit être compris entre 50 et 100 ml/mn. La durée de prélèvement a été fixée à 15 minutes.

Procédure de prélèvement :

- Boitier aérosol en aluminium d'une capacité de 1 litre tiré au vide environ 100 mbar.
- Injection d'environ 60 g d'iso-pentane.
- Pressurisation du boitier à partir d'une bouteille d'azote équipée d'un manodétendeur réglé à 5 bar.
- Montage du tube adsorbant et tube de Brooks.
- Introduction du boitier dans le bain-marie à 35°C
- Stabilisation en température.
- Ouverture de la vanne micrométrique.
- Réglage du débit entre 145 et 150 sur le tube de Brooks pour maintenir un débit de 100 ml/mn pendant 15 mn. (vérification avec un débitmètre électronique)
- Au bout de 15 mn arrêter le balayage et fermer les deux extrémités du tube adsorbant.

¹ Agilent technologies. (s.d.). Consulté le Septembre 11, 2009, sur <http://www.chem.agilent.com/EN-US/PRODUCTS/INSTRUMENTS/GC/THERMALDESORPTION/Pages/gp8419.aspx>.

La figure 32 décrit le montage utilisé.

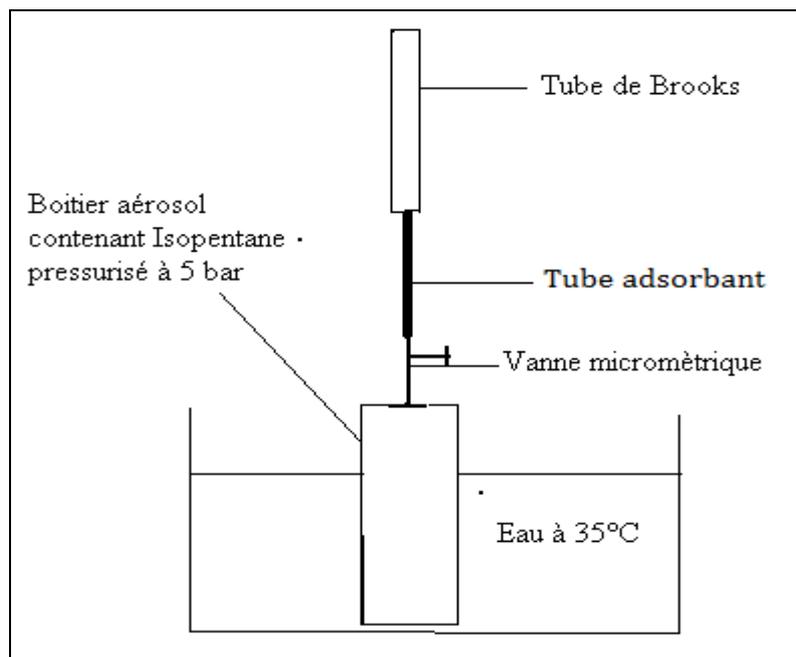


Figure 32: Schéma du montage pour le prélèvement sur tube adsorbant

Les tests ont été réalisés sur trois tubes adsorbants et sur trois iso-pentane différents :

- Iso-pentane du stockage prélevé le 26/01/09 avec une odeur correcte
- Iso-pentane de réception référencée DA 132626 avec une odeur correcte
- Iso-pentane du stockage de décembre 2007 avec une odeur « javel »

Analyses et résultats

Les prélèvements sur les tubes adsorbants ont été réalisés au sein du laboratoire Créalis en revanche toute la partie analytique a été réalisée dans le laboratoire de la société Explorair. Les trois tubes ont été analysés sur un appareil de fast-chromatographie Agilent couplé à un détecteur de spectrométrie de masse et avec une thermo-désorption de marque Markes. Les analyses sont réalisées sur une colonne Restek RTX VMS, longueur 20m, diamètre 0.18 mm, épaisseur du film 1 µm.

Les conditions opératoires sont :

- 40°C pendant 2 mn puis 15°C/mn jusqu'à 180°C et ensuite 25°C/mn jusqu'à 240°C.
- Débit dans la colonne 0,6 ml/mn.
- Pression en tête de colonne 11psi.
- Split 1/10.
- Tout le matériel est traité pour une bonne tenue aux produits soufrés.

a) Premier tube adsorbant composé de tenax et d'unicarb.

Produit : Iso pentane stockage du 26/01/09

Test olfactif : correct

Adsorbant : N° Mi058888

Les résultats d'analyse sont donnés dans les figures 33, 34 et 35. La figure 33 montre le chromatogramme dans son entier, le butane 2 méthyl ou iso-pentane occupe une place importante et cela confirme l'hypothèse de départ sur la saturation des tubes. La figure 33 montre deux pics d'iso-pentane. Le deuxième pic correspond à un second cycle de l'appareil de thermo-désorption. Des produits sont retenus sur les adsorbants du piège cryogénique. Afin de les éliminer, un second cycle de montée de température est programmé ainsi qu'une nouvelle injection ce qui explique la présence d'un second pic d'iso-pentane.

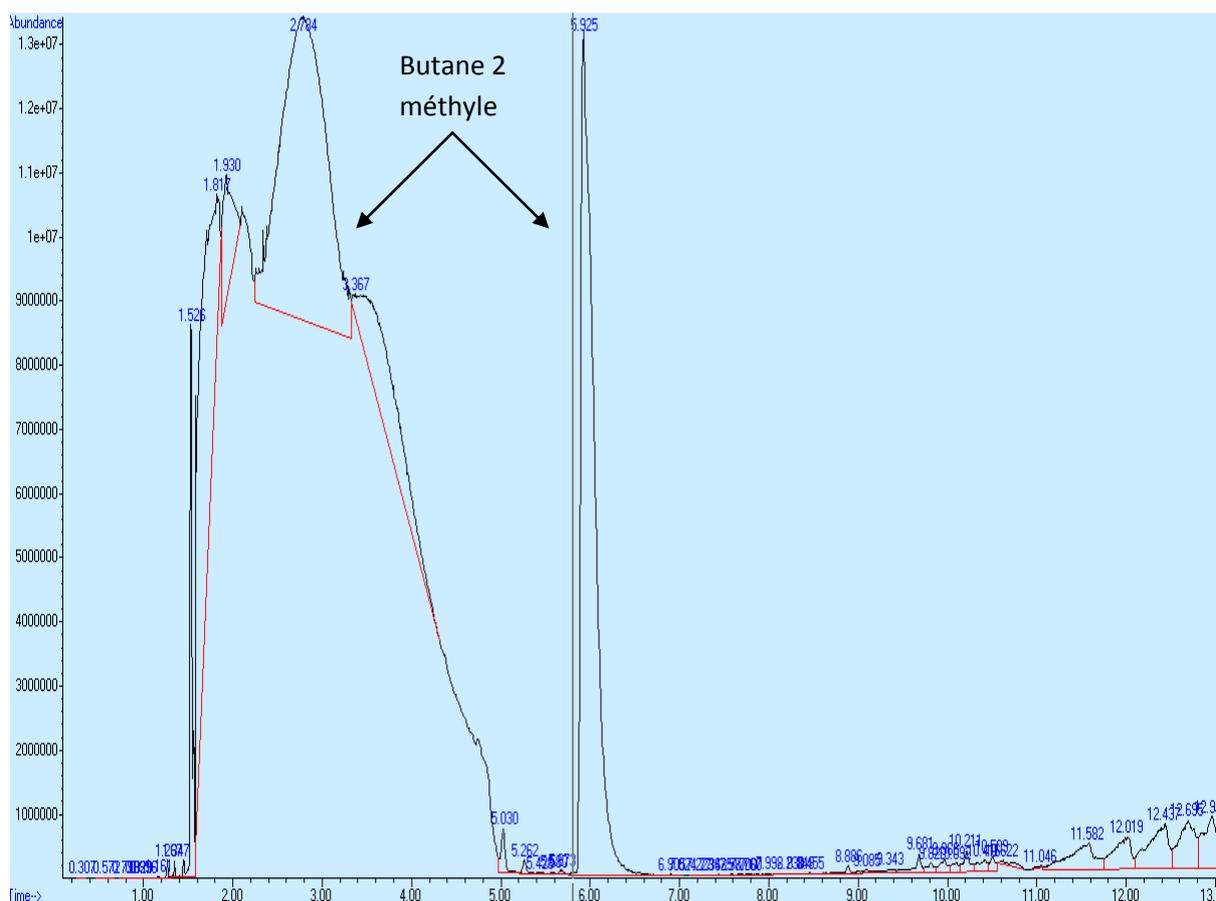
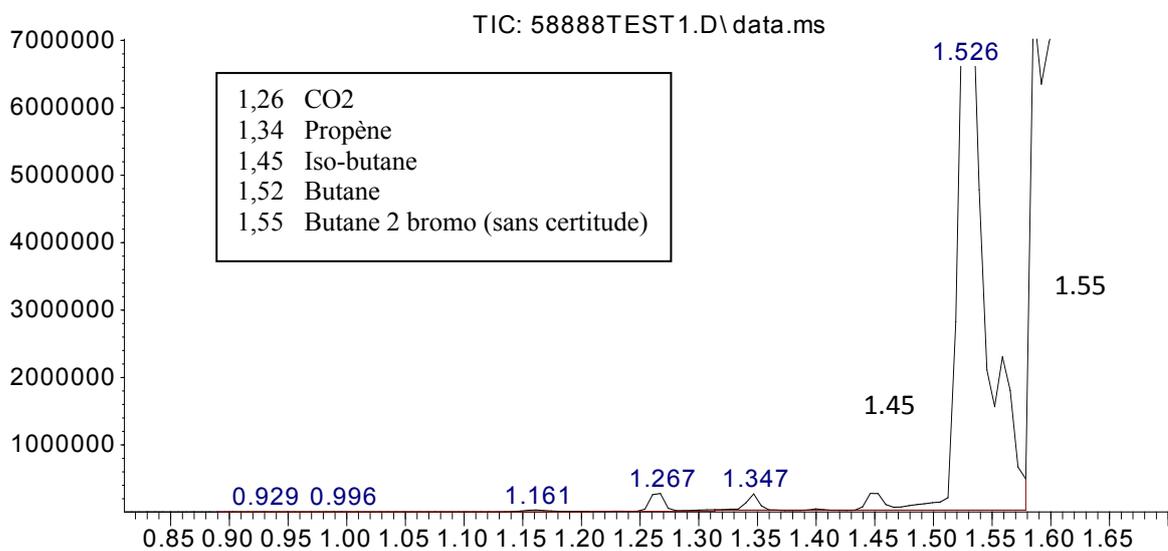


Figure 33 : Chromatogramme du tube référencé 58888

Abundance

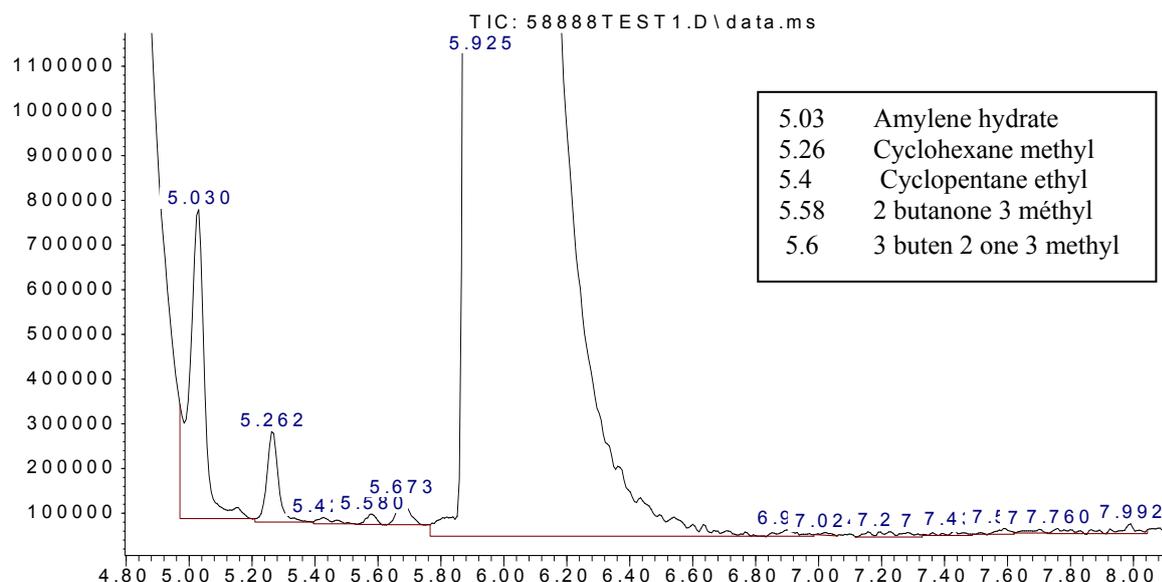


Time-->

Figure 34: Zoom sur les deux premières minutes du chromatogramme du tube 58888

Les figures 34 et 35 sont deux agrandissements de ce chromatogramme. Les deux premières minutes apportent peu d'information à part la présence de propène. La fin du chromatogramme montre de l'amylène hydrate, deux hydrocarbures cycliques et deux hydrocarbures oxygénés.

Abundance



Time-->

Figure 35 : Zoom de 4,8 à 8 minutes du chromatogramme du tube 58888

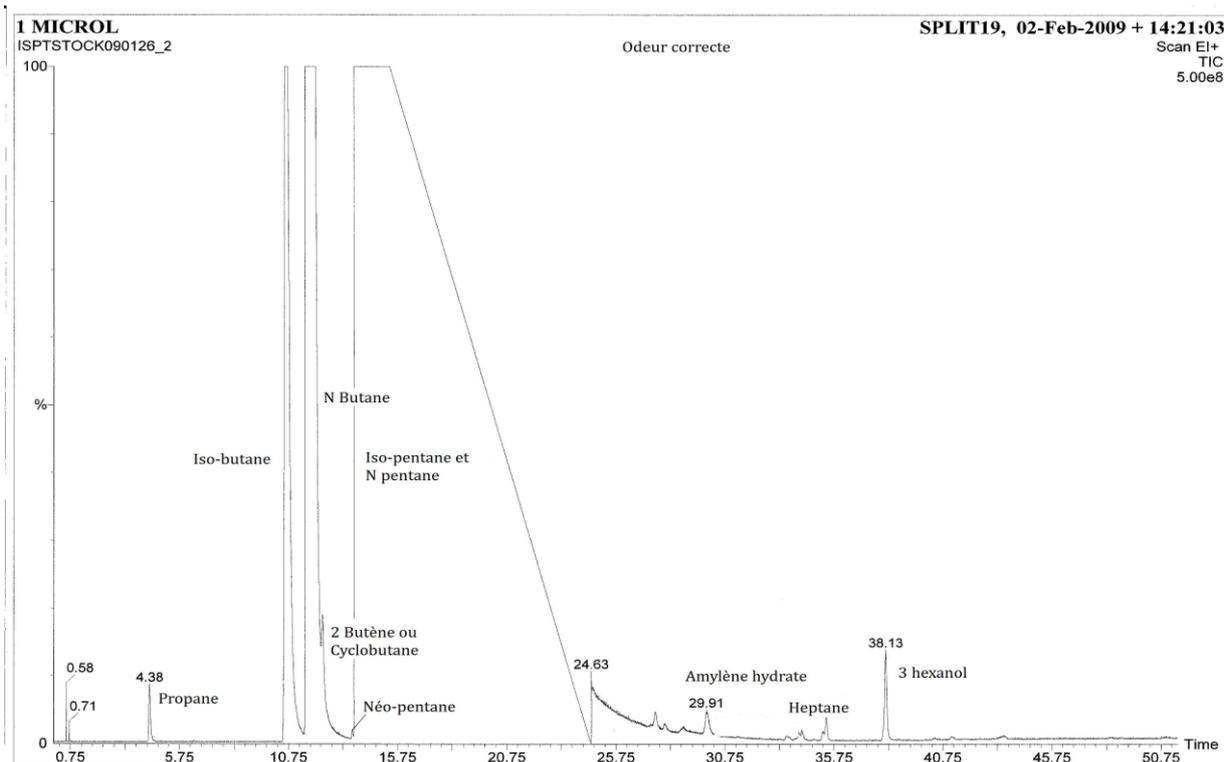


Figure 36 : Chromatogramme sur porabond Q de l'iso-pentane utilisé en thermo-désorption avec le tube n°58888

L'iso-pentane avant prélèvement sur le tube Markes a été analysé par le laboratoire Créalis et son chromatogramme est représenté sur la figure 36. L'amyène hydrate est bien présent en revanche le 2 butène ou cyclobutane, l'heptane et le 3 hexanol ne sont pas retrouvés sur l'analyse de la société Explorair.

La matrice iso-pentane perturbe donc énormément l'analyse par thermo-désorption. L'analyse de la société Explorair n'indique pas la présence de produits soufrés, une recherche par les fragments spécifiques de ces produits n'a pas permis de déceler leurs présences. Mais il est toutefois possible qu'ils soient masqués par l'iso-pentane. Certains possèdent des fragments spécifiques appartenant aussi aux fragments obtenus avec l'iso-pentane.

b) Deuxième tube adsorbant composé de tenax et de carboxen.

Produit : Iso pentane DA 132626

Test olfactif : correct

Adsorbant : N° Mi061796

Les résultats d'analyses sont donnés par les figures 37, 38 et 39.

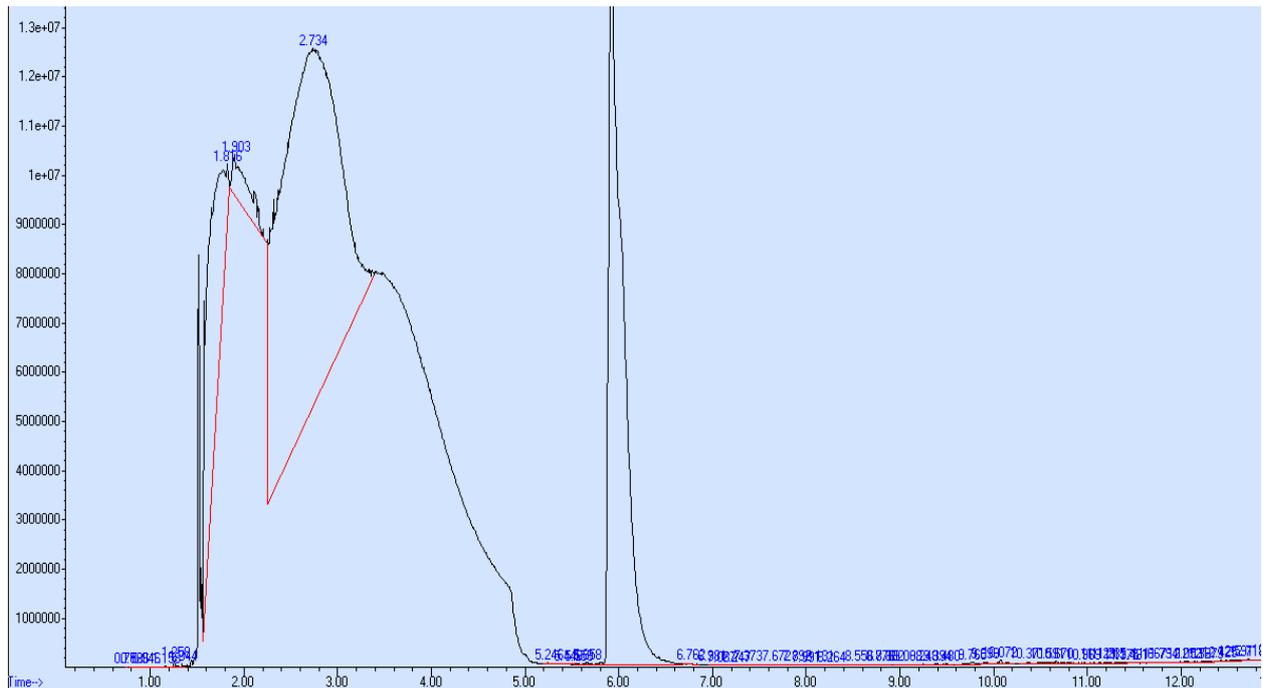


Figure 37 : Chromatogramme du tube n° 061796

La figure 37 montre le chromatogramme dans son entier, l'allure générale du chromatogramme est identique à celui de la figure 33. L'iso-pentane est représenté par un pic de forme patatoïde.

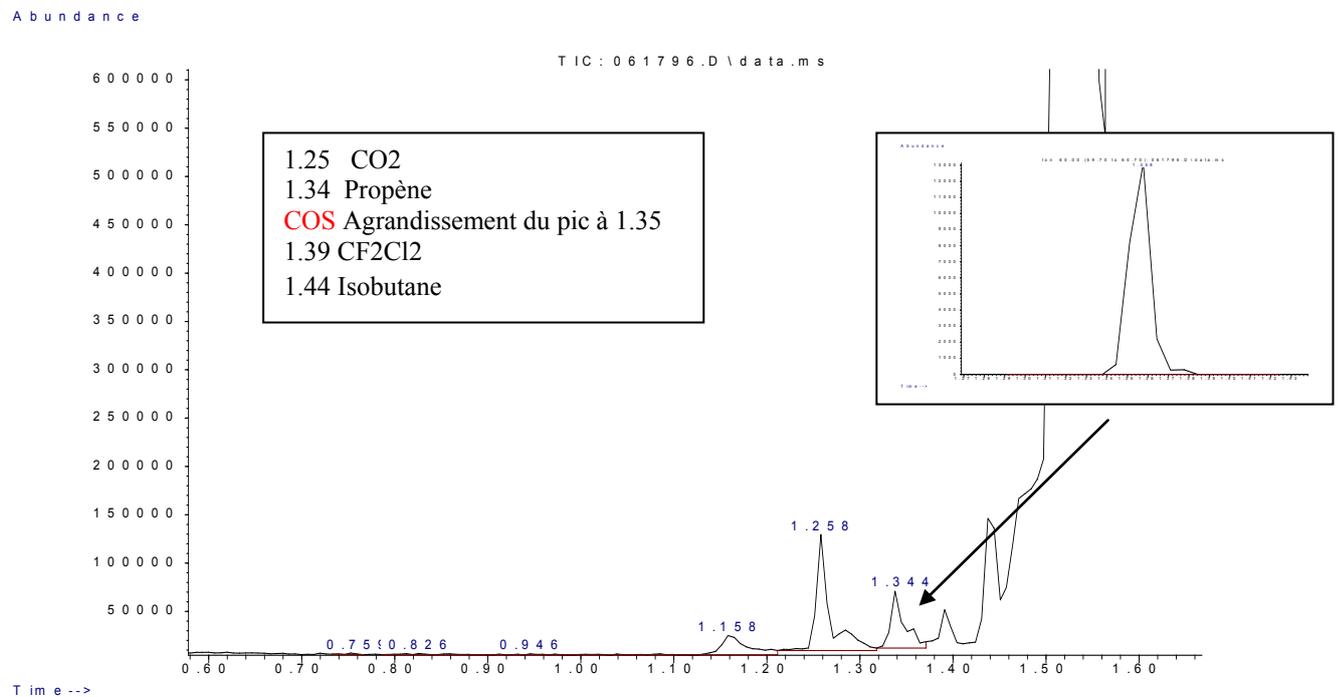


Figure 38 : Zoom sur les deux premières minutes du chromatogramme du tube n° 061796

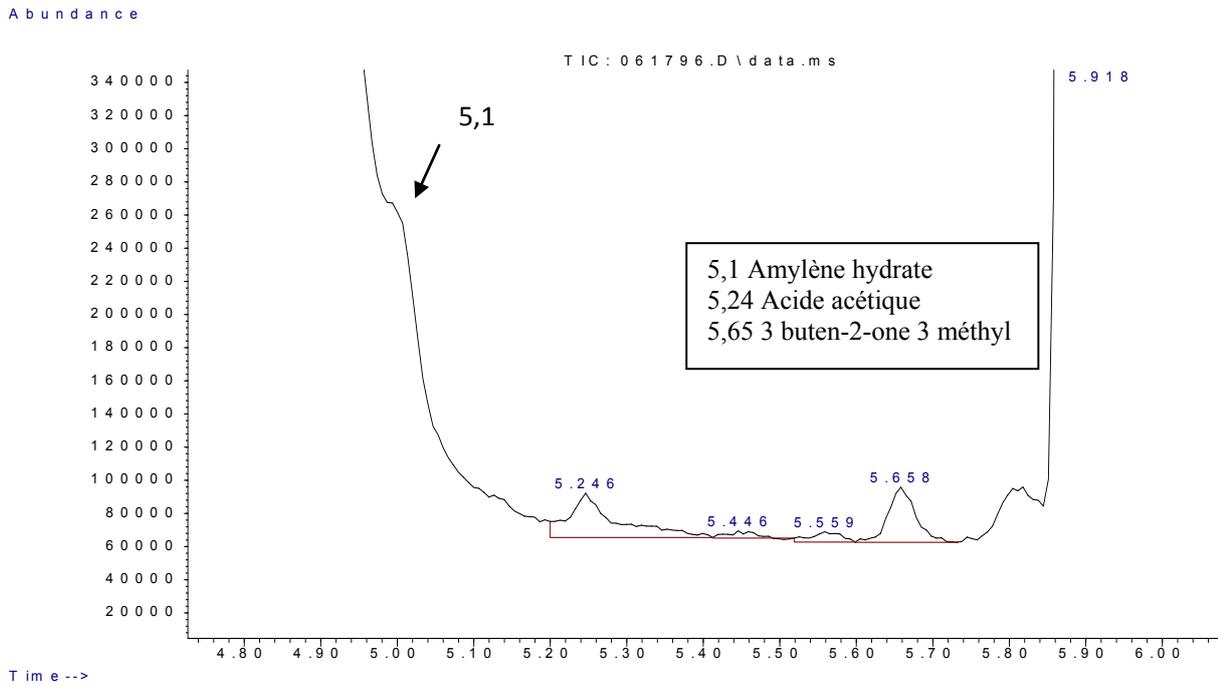


Figure 39 : Zoom de 4,6 à 8 minutes du chromatogramme du tube 061796

Les figures 38 et 39 sont des agrandissements du chromatogramme de la figure 37. Bien que le ressenti olfactif de cette réception soit parfaitement conforme, Explorair a trouvé une trace de COS. La fin du chromatogramme montre la présence d'amyène hydrate en très faible quantité, de l'acide acétique et un hydrocarbure oxygéné.

La figure 40 montre l'analyse, par le laboratoire Créalis, de l'iso-pentane avant la pré-concentration. Aucune des impuretés trouvées par Explorair n'a été détectée. La recherche par masse n'a pas permis de montrer la présence de COS sur le système GC/MS du laboratoire Créalis. Il est confirmé, si cela était nécessaire, que la thermo-désorption est une technique particulièrement sensible.

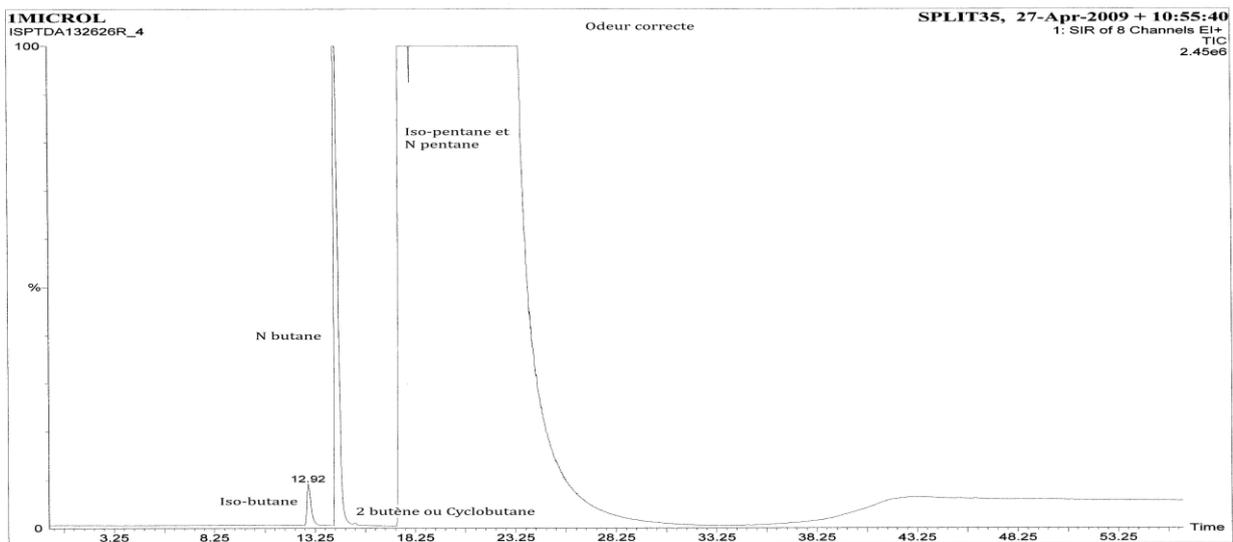


Figure 40 : Analyse sur porabond Q de l'iso-pentane DA 132626 utilisé pour le tube n° 011796

c) Troisième tube adsorbant composé de tenax et d'unicarb.

Produit : Iso pentane stockage référence : 12/07

Test olfactif : fortement odorant (« javel »)

Adsorbant : N° Mi058525

L'analyse de cet échantillon est particulièrement intéressante, contrairement aux deux échantillons précédents, car celui-ci présente une odeur qualifiée de « javel ».

Les résultats d'analyse sont donnés par les figures 41, 42 et 43. La figure 41 concerne le chromatogramme dans son entier et on peut remarquer que de nombreuses impuretés sont présentes et en quantité relativement importante.

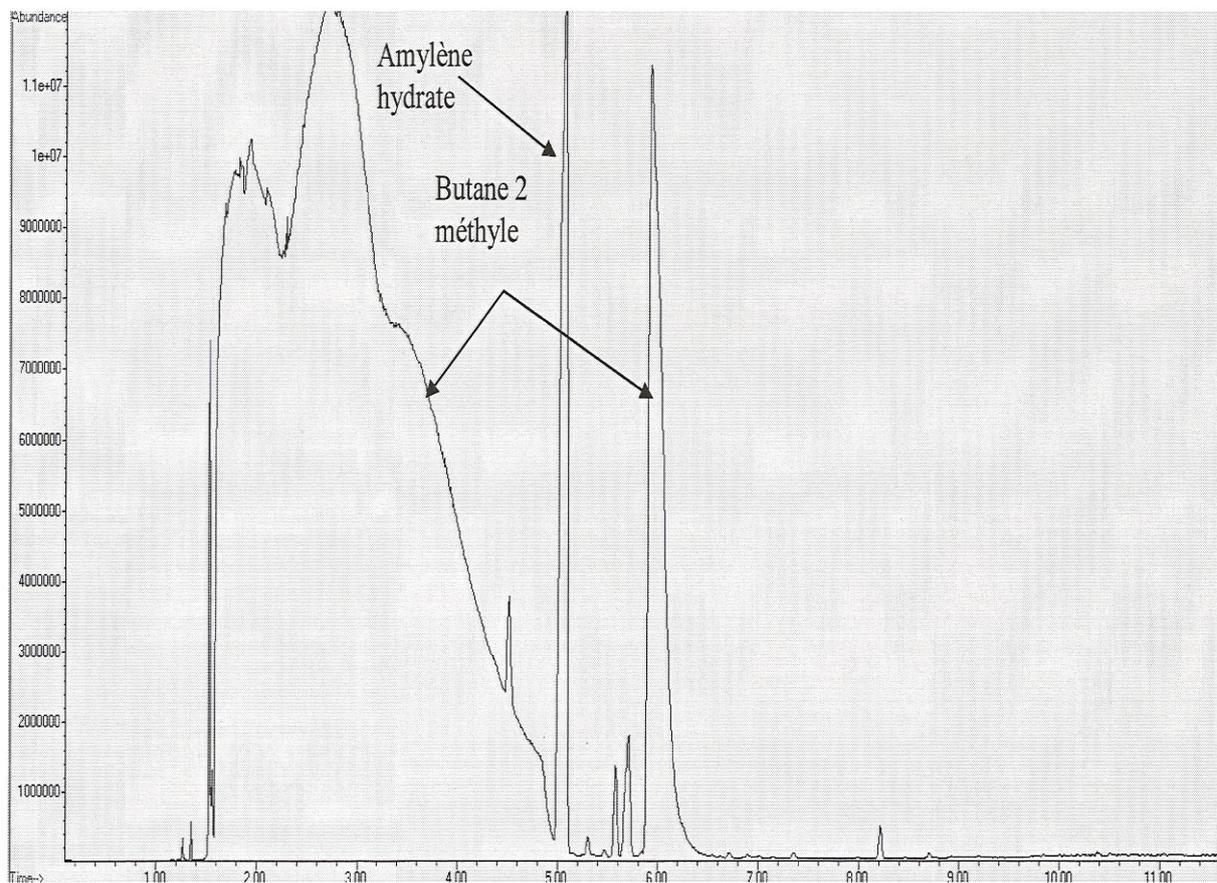


Figure 41 : chromatogramme du tube n° 058525

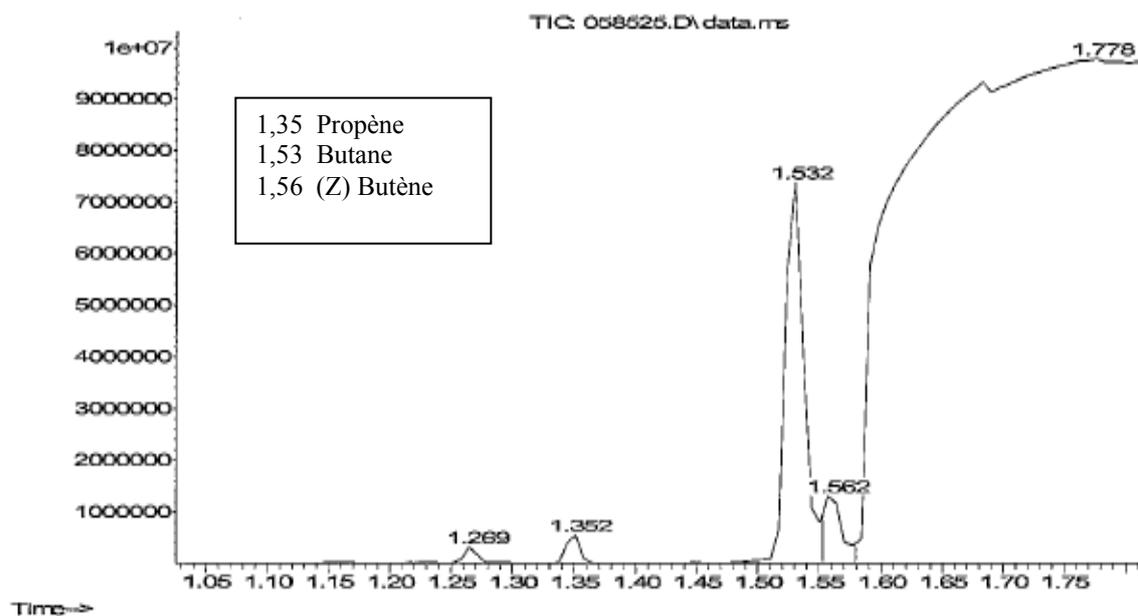


Figure 42 : Zoom des deux premières minutes du chromatogramme du tube 058525

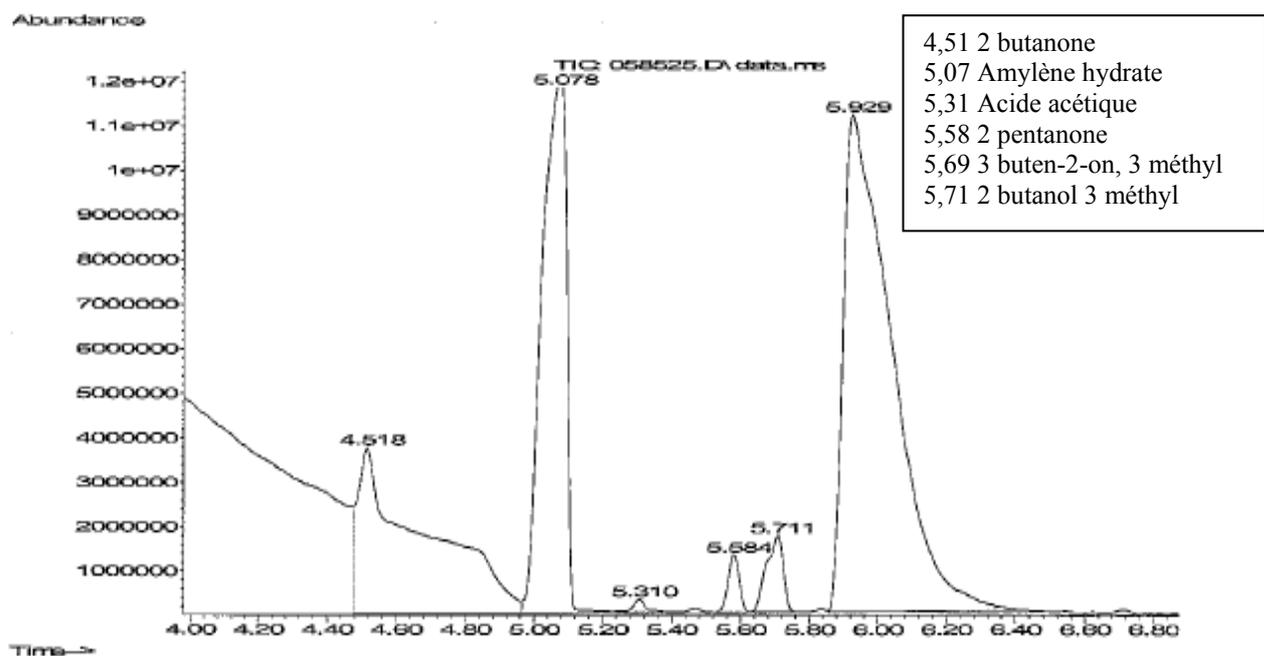


Figure 43 : Zoom des 4 à 6,8 minutes du chromatogramme du tube 058525

Les figures 42 et 43 sont les agrandissements de ce chromatogramme. Dans les deux premières minutes, du propène et du butène ont été détectés. La fin du chromatogramme montre un pic d'amyène hydrate très important, de l'acide acétique et quatre hydrocarbures oxygénés. Par comparaison avec la figure 44 concernant le même iso-pentane analysé par le

GC/MS de la société Créalis, il n'a pas été possible d'associer au pic inconnu, dont le temps de rétention est de 38,78 mn, un pic du chromatogramme de la société Explorair.

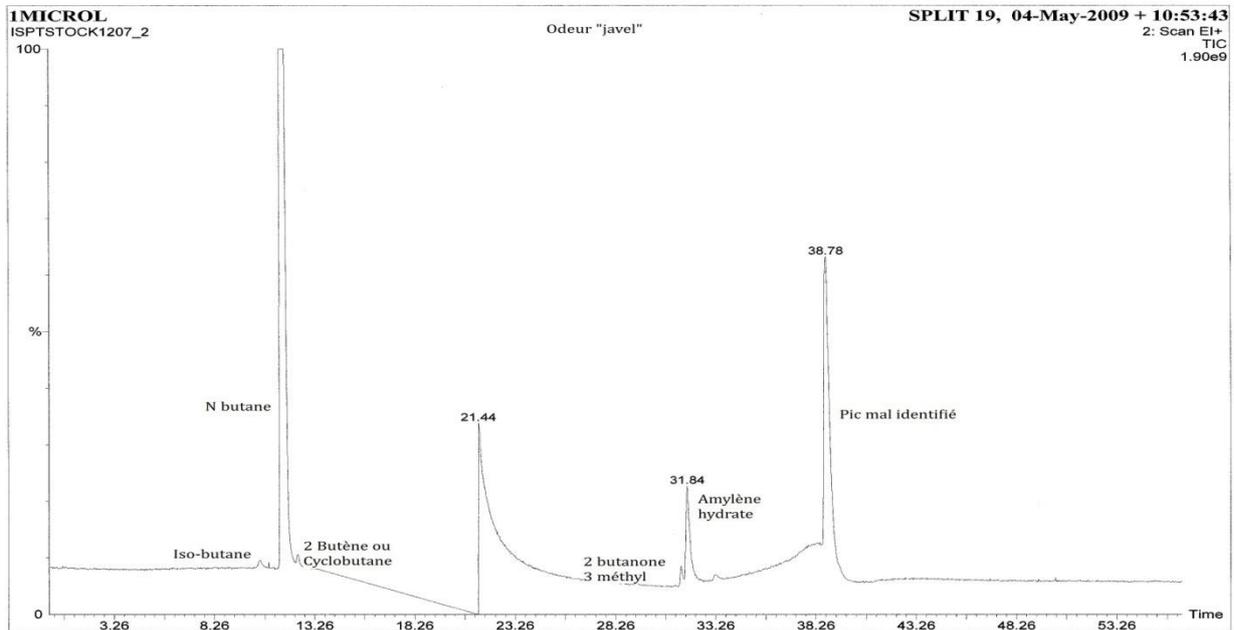


Figure 44 : Chromatogramme sur porabond Q de l'iso-pentane 12/07 utilisé pour le tube 058525

La figure 24a donne le chromatogramme de ce même iso-pentane sur la colonne 5MS, on peut remarquer qu'il y a au moins quatre pics à l'identification incertaine et on ne les retrouve pas sur les analyses Explorair. Ils sont peut être masqués par l'iso-pentane. Sur leurs spectres de masse, donnés à la figure 25, les fragments de masse 43 et 71 sont les plus abondants. Une recherche par la masse de ces fragments par la société Explorair n'a pas permis de les détecter.

En résumé de ces premiers travaux, la présence de produits soufrés n'est pas confirmée malgré la grande efficacité de la technique de thermo-désorption. La matrice hydrocarbonée a limité grandement ce travail de recherche. La présence d'hydrocarbures oxygénés est confirmée, mais leur identification n'a pas pu aboutir.

Pour continuer cette étude des polluants odorants de l'iso-pentane et connaissant l'efficacité de l'installation de désodorisation notre étude va se porter sur le tamis moléculaire. Celui-ci capte les produits odorants et il est par conséquent logique de tenter la récupération de ces polluants au moyen de solvants ce qui nous permettrait de les identifier.

3- Récupération des impuretés retenues sur tamis moléculaire et sur charbon actif

Afin de récupérer le maximum d'impuretés retenues par l'adsorbant un procédé de saturation est mis en place au laboratoire. Sur notre site de production le fonctionnement de l'unité de désodorisation décrite au chapitre 2-2 nous a permis d'estimer ce qu'exigerait, en laboratoire, une saturation de 1 kg de tamis, soit une percolation de 563 kg. Pour ces essais de saturation d'adsorbant, quelques grammes de tamis ou de charbon actif seront utilisés.

Procédure de saturation du tamis ou du charbon actif :

Une burette de rayon 1.2cm a été remplie avec environ 10 g d'adsorbant. Cette quantité correspond à une hauteur dans la burette d'environ 5cm. Pour reproduire un état de saturation équivalent il est nécessaire de faire transiter environ 5 kg d'iso-pentane.

Les conditions opératoires de cette saturation sont quelque peu différentes de celles utilisées en usine comme le montrent les calculs ci-dessous.

Pour les 10 g de tamis moléculaire une quantité de 5422,5g d'iso-pentane a été passée en 60h.

Soit $5,4225/0,602 = 9 \text{ L}$ ou $0,009 \text{ m}^3$

Ce qui donne un débit de $0,009/60 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$

Une vitesse de passage de $1.5 \cdot 10^{-4}/0.012^2 \cdot 3.14 = 0.33 \text{ m/h}$

Et un temps de séjour de $0.05/0.33 = 0.15 \text{ h}$ soit 9 mn.

La vitesse de passage est donc très faible 0,33 m/h comparé à 33,2 m/h dans le dispositif industriel et le temps de séjour de 9 mn est plus important par rapport à 3,6 mn de l'installation du site. Ces conditions ne peuvent que favoriser la rétention des composés recherchés.

a) Essai sur tamis moléculaire 13X et récupération des impuretés par CS₂:

Il a été réalisé sur l'iso-pentane référencé « fût labo », produit odorant. Nous avons saturé le tamis moléculaire. Une analyse GC/MS et un contrôle d'odeur sur l'iso-pentane ont été réalisés avant et après la désodorisation. La figure 45a montre les chromatogrammes en mode SIR de l'iso-pentane avant désodorisation et la figure 45b ceux de l'iso-pentane obtenus après désodorisation, les figures 46a et 46b représentent les mêmes chromatogrammes, mais

en mode SCAN. Les produits, dont les temps de rétention sont plus grands que celui de l'iso-pentane, ont disparu et le produit traité n'est plus odorant.

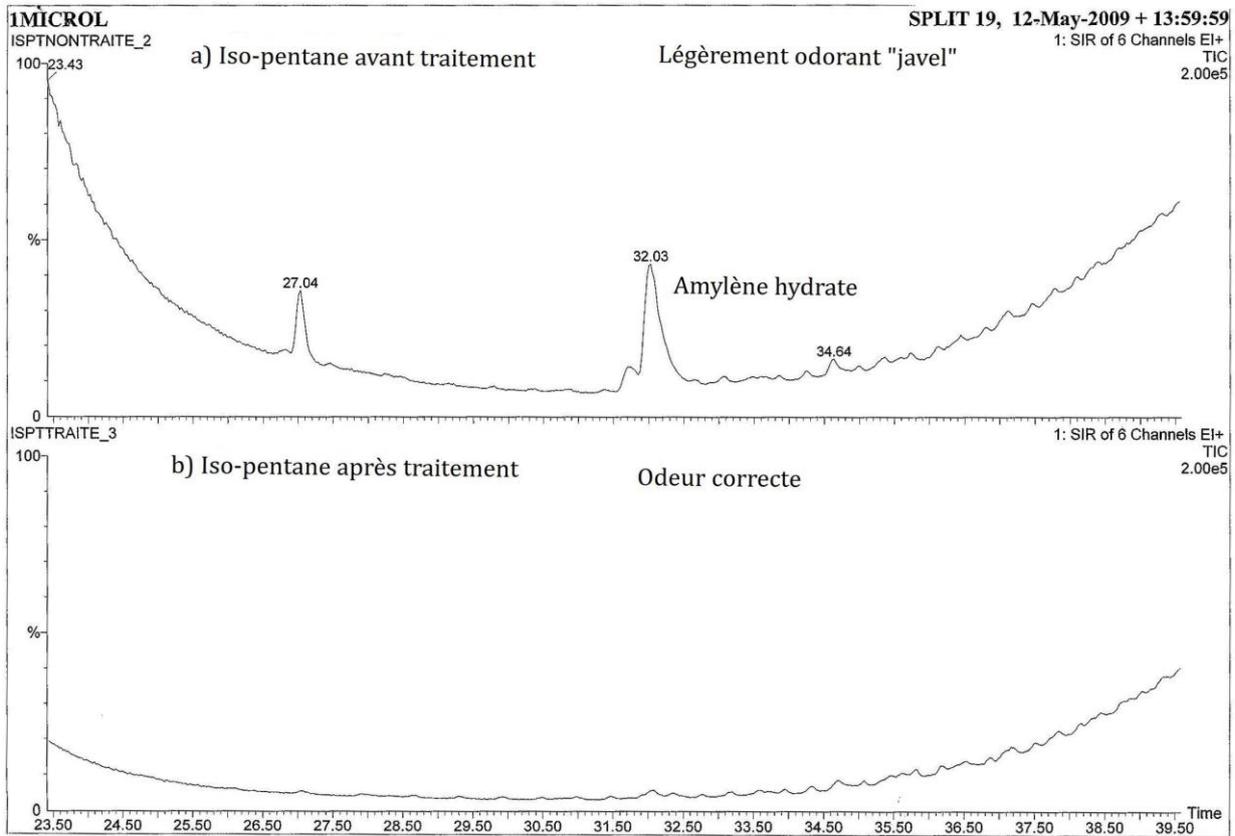


Figure 45 : Fin des chromatogrammes a) Iso-pentane avant traitement, b) iso-pentane après traitement (mode SIR : fragments de masse 43, 71, 59, 78, 91, 92)

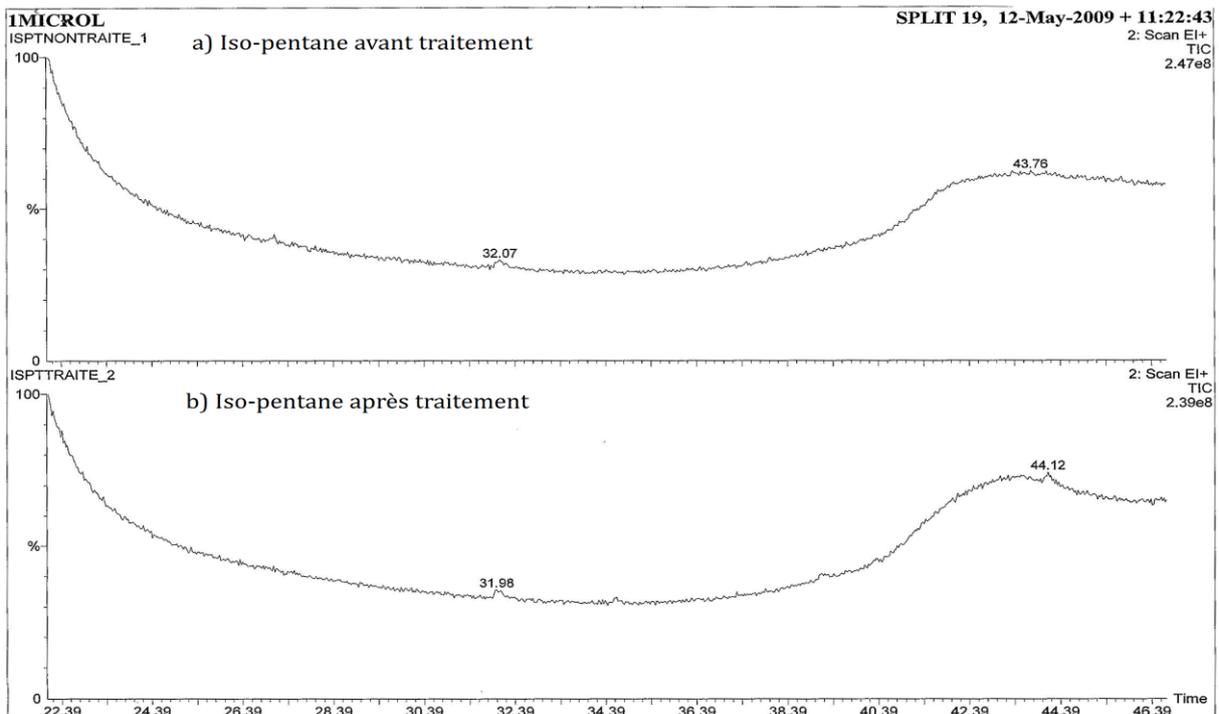


Figure 46 : Fin des chromatogrammes en mode SCAN a) avant traitement, b) après traitement

Les essais de récupération des produits piégés sur l'adsorbant sont conduits au moyen du solvant CS₂. Le tamis moléculaire est récupéré dans un flacon de 30 ml et recouvert de CS₂.

Le flacon est chargé de 6.22g de tamis moléculaire et 8.81g de CS₂. Le trempage a duré 48h.

Deux millilitres sont récupérés pour les analyses en GC/MS.

Afin de distinguer les composés extraits du tamis par solvation d'un éventuel bruit de fond du solvant lui-même, il a été nécessaire de réaliser plusieurs « blancs ». Dans ce but, les analyses préliminaires suivantes ont été faites :

- CS₂ seul (figure 47a)
- CS₂ après séjour de 48h avec le tamis moléculaire neuf (figure 47b)

Les analyses sont effectuées sur la colonne porabond Q, les modes TIC et SIR ont été utilisés pour déterminer éventuellement la présence de produits soufrés. La figure 47 concerne les parties des chromatogrammes se situant après le temps de rétention de l'iso-pentane.

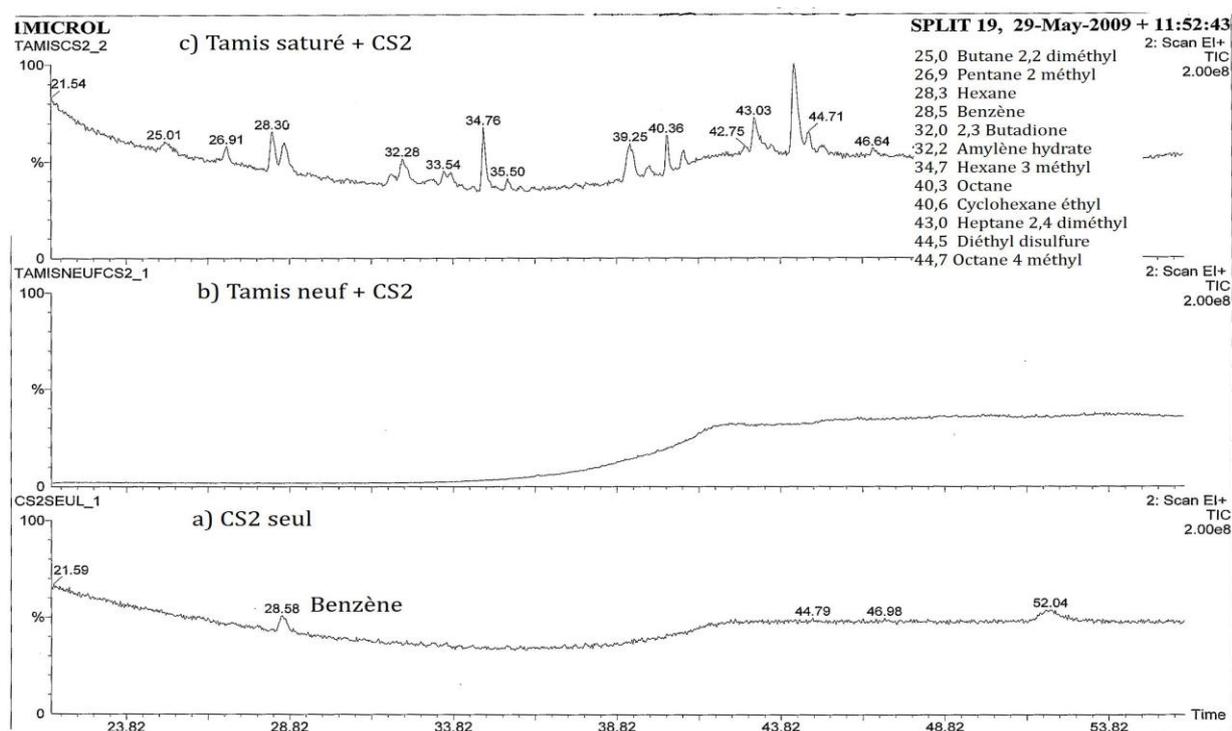


Figure 47 : a) CS₂ seul, b) Tamis neuf avec du CS₂, c) Tamis saturé avec du CS₂

Il faut noter la présence de benzène dans le CS₂ seul, ce composé disparaît après séjour dans le tamis moléculaire neuf. Il réapparaît dans le chromatogramme du CS₂ qui a séjourné avec le tamis moléculaire saturé. Le benzène semble bien être adsorbé sur le tamis moléculaire et si nous le retrouvons dans le chromatogramme de la figure 47c cela est probablement dû pour une part à l'iso-pentane.

Sur le chromatogramme de la figure 47c certaines molécules comme l'amylène hydrate et un butanol sont présents, ces composés ont déjà été trouvés précédemment par thermo-désorption. Le diéthyl disulfide, non présent dans le CS₂ neuf, a été identifié avec un R.match de 856, cette valeur est un peu faible et il sera nécessaire de confirmer cette présence.

La figure 48 concerne la partie du chromatogramme concernant les produits avec un temps de rétention précédent celui de l'iso-pentane. Elle montre la présence du COS dans le CS₂ imprégnant le tamis moléculaire neuf et la présence de COS dans le CS₂ imprégnant le tamis moléculaire saturé. L'intégration de ces pics est similaire et ne permet pas de conclure sur la présence de COS adsorbé sur le tamis. Il est étonnant que le COS ne se trouve pas adsorbé par le tamis neuf.

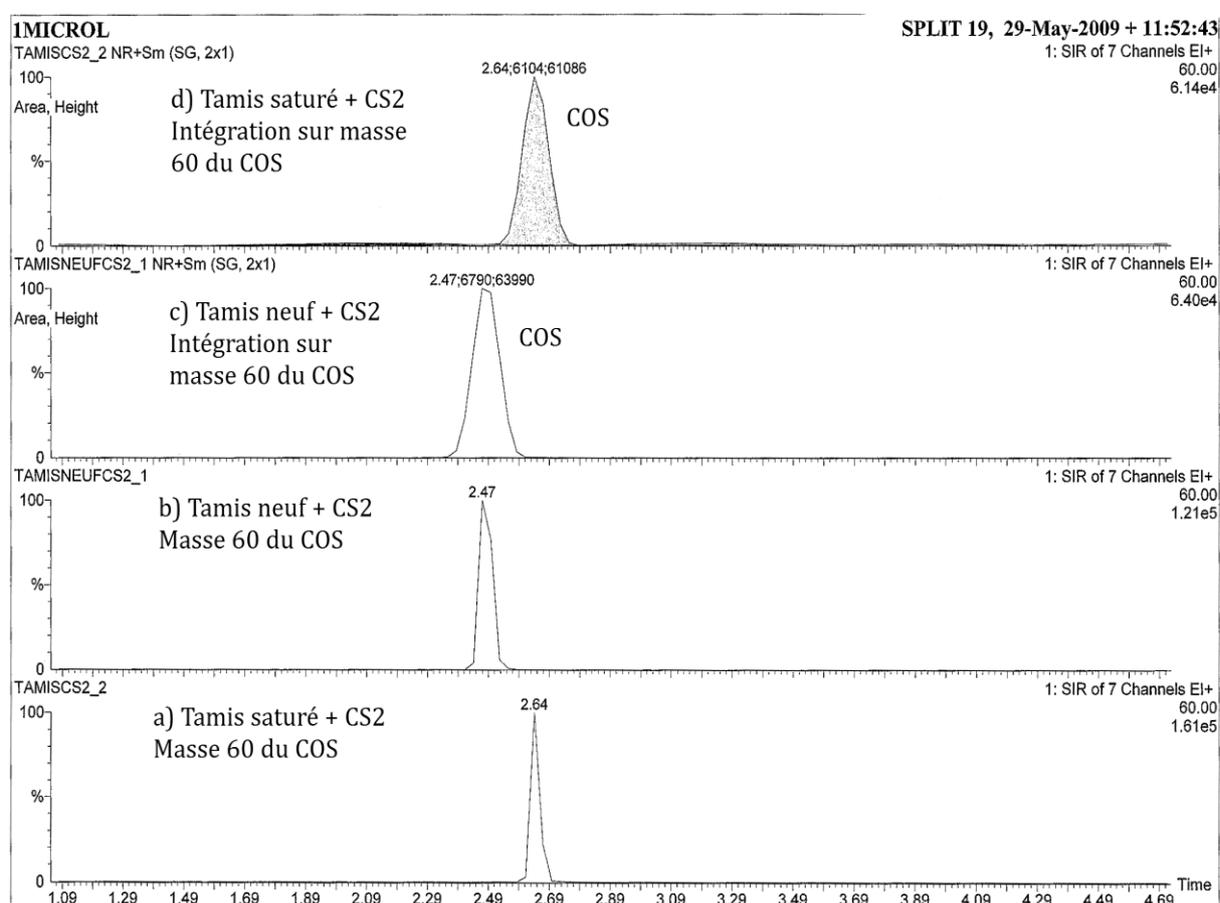


Figure 48 : Chromatogramme en mode SIR fragment de masse 60 du COS, a) COS dans CS₂ avec tamis moléculaire saturé, b) COS dans CS₂ sur tamis moléculaire neuf, c) Intégration du pic de COS dans CS₂ avec tamis moléculaire neuf, d) Intégration du pic du COS dans CS₂ avec tamis moléculaire saturé

La figure 49 montre cette fois-ci le pic de l'hydrogène sulfuré, mais cette donnée est difficilement exploitable, le nombre de points de mesure du pic est insuffisant pour conclure.

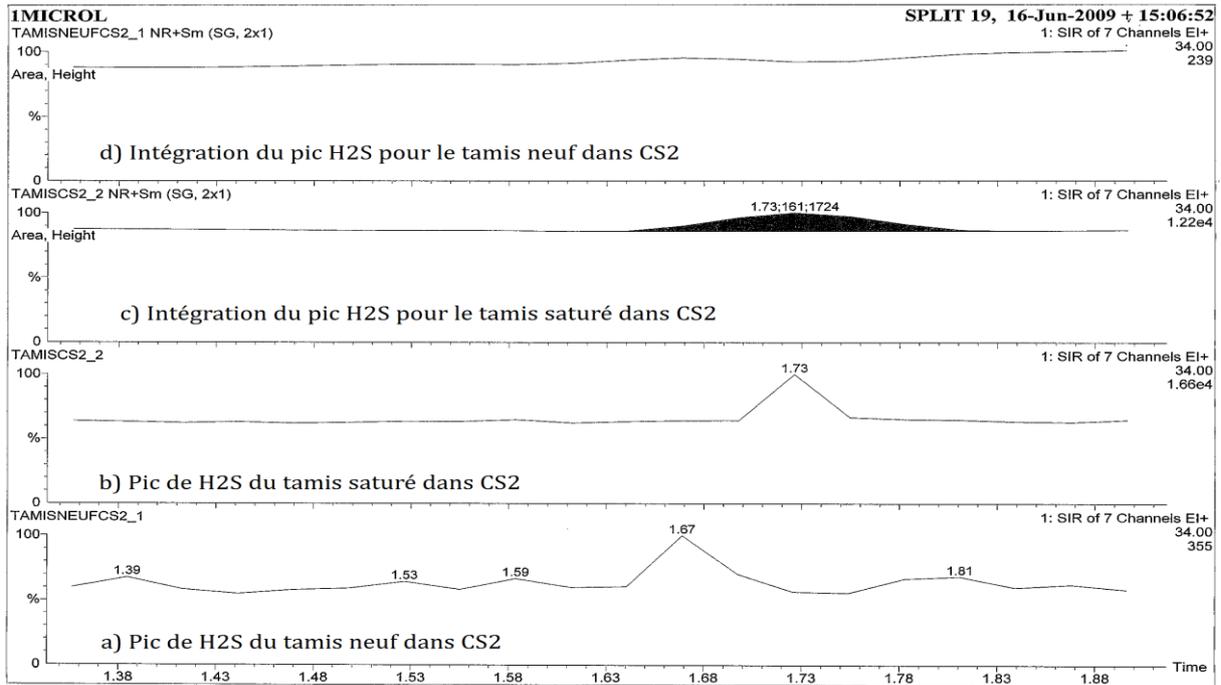


Figure 49 : Chromatogramme en mode SIR fragment de masse 34 pour H₂S, a) H₂S dans CS₂ avec tamis moléculaire neuf, b) H₂S dans CS₂ avec tamis moléculaire saturé, c) Intégration du pic H₂S dans CS₂ avec tamis moléculaire saturé, d) Intégration du pic H₂S dans CS₂ avec tamis moléculaire neuf

b) Essai sur charbon actif et récupération des impuretés avec CS₂ :

Il a été réalisé sur le même iso-pentane mais cette fois-ci le tamis est remplacé par du charbon actif. Un calcul identique donne les informations suivantes :

Pour les 10,3g de charbon actif, 5561,8g d'iso-pentane a été injectée très lentement, en 75h.

Soit $5,5618/0,602 = 9,24$ L ou $0,00924\text{m}^3$

Ce qui donne un débit de $0,009/75 = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{h}$

Une vitesse de passage de $1,23 \cdot 10^{-4} / 0,012^2 \cdot 3,14 = 0,27 \text{ m/h}$

Et un temps de séjour de $0,05/0,27 = 0,19 \text{ h}$ soit 11 mn.

Comme précédemment la vitesse de passage est très faible 0,27 m/h, à comparer aux 33,2 m/h, et le temps de séjour de 11 mn est plus important par rapport à 3,6 mn de l'installation du site.

Les analyses GC/MS des figures 45a et 46a montrent l'iso-pentane avant désodorisation. L'analyse après traitement ne présente plus les impuretés initialement présentes et l'odeur a disparu (figure 50)

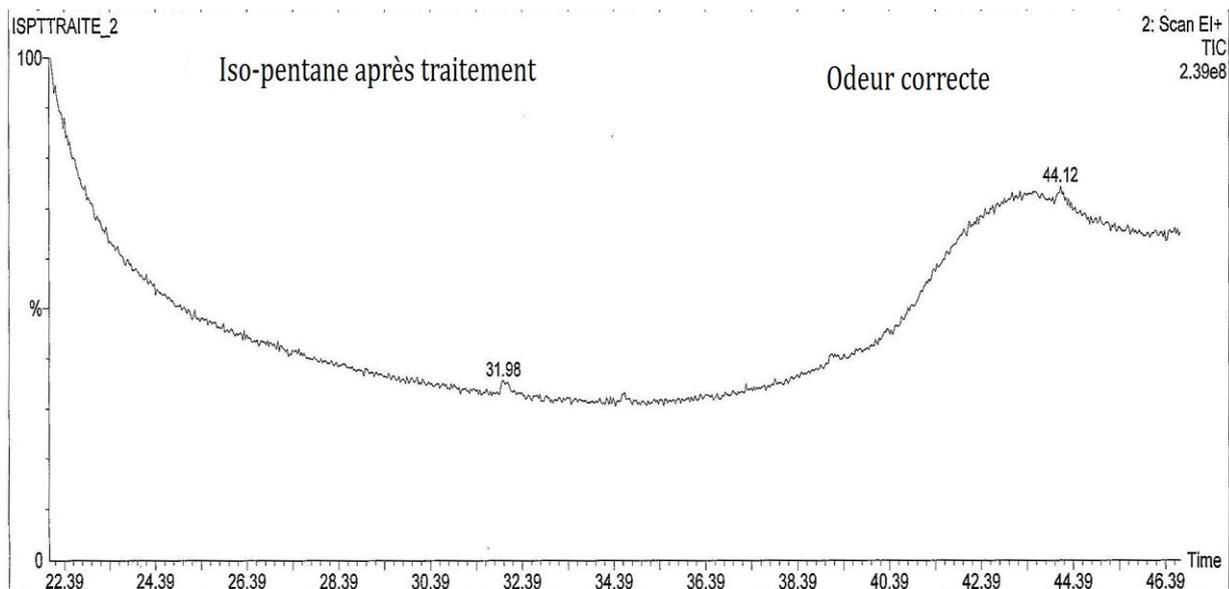


Figure 50 : Fin du chromatogramme de l'iso-pentane en mode SCAN après traitement sur charbon actif

La récupération des produits piégés sur l'adsorbant sera faite en utilisant le solvant CS₂. Le charbon actif est récupéré dans un flacon de 30 ml et recouvert de CS₂.

Le flacon est chargé de 7.17g de charbon actif et 12.63 g de CS₂. Le trempage a duré 48h.

Deux millilitres sont récupérés pour les analyses en GC/MS.

Afin de distinguer les composés extraits du tamis par solvation d'un éventuel bruit de fond du solvant lui-même, il a été nécessaire de réaliser plusieurs « blancs ». Dans ce but, les analyses préliminaires suivantes ont été faites :

- CS₂ seul (figure 51a)
- CS₂ après séjour de 48h avec le charbon actif neuf (figure 51b)

Les analyses sont effectuées sur la colonne porabond Q, les modes TIC et SIR sont utilisés pour déterminer la présence de produits soufrés. La figure 51 donne les parties des chromatogrammes au-delà du temps de rétention de l'iso-pentane.

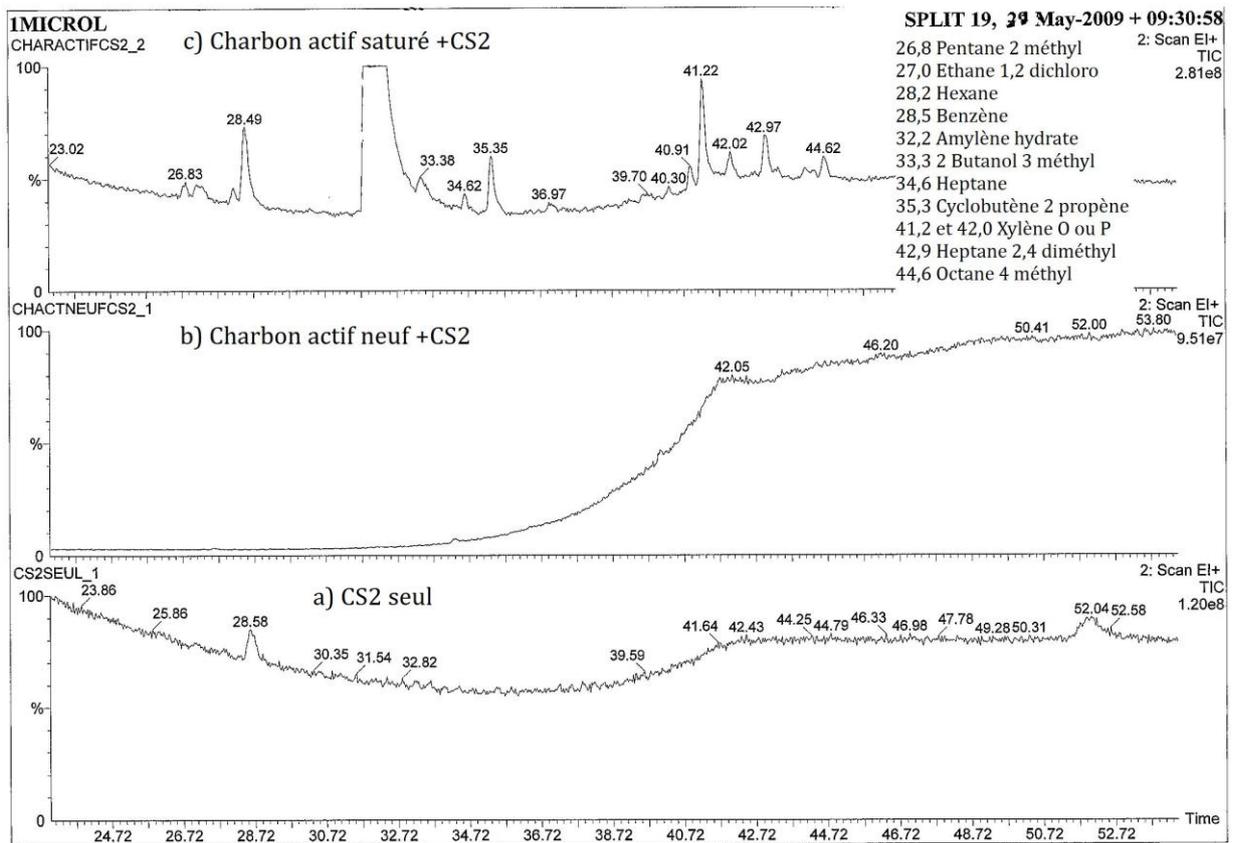


Figure 51 : a) Chromatogramme du CS₂ seul, b) Chromatogramme du CS₂ dans du charbon actif neuf, c) Chromatogramme du CS₂ dans du charbon actif saturé

Les résultats obtenus sont différents de ceux obtenus avec le tamis moléculaire 13X. Le CS₂ a délogé du charbon actif une quantité plus importante de produits comme l'amyène hydrate, du benzène et des xylènes. Ces derniers n'ont pas été trouvés dans l'essai précédent. Le diéthyl disulfide n'a pas été détecté dans cet essai. La figure 55 correspond à une extraction du fragment de masse 60, fragment majoritaire dans le spectre de masse du COS.

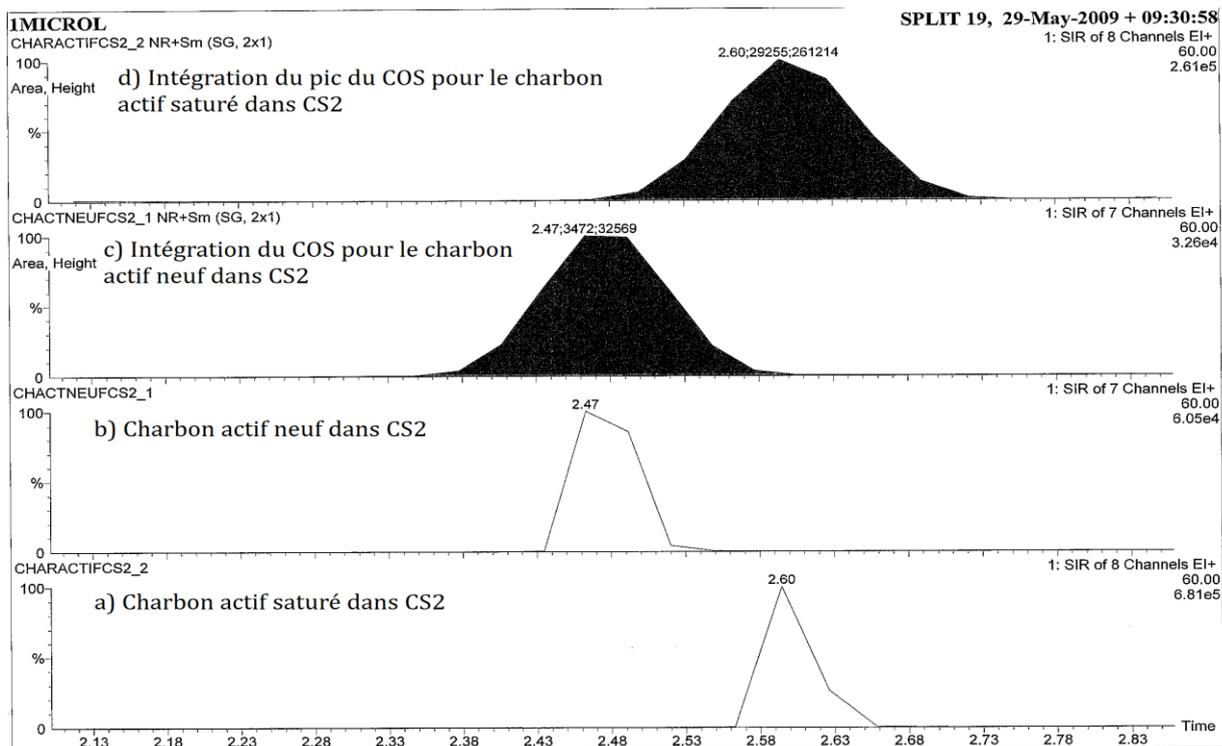


Figure 52 : Chromatogramme en mode SIR du fragment de masse 60 du COS : a) COS dans CS₂ avec charbon actif saturé, b) COS dans CS₂ avec charbon actif neuf, c) Intégration du pic de COS dans CS₂ avec charbon actif neuf, d) Intégration du pic de COS dans CS₂ avec charbon actif saturé

L'intégration du pic du COS dans la figure 52 indique une quantité plus importante de COS dans le CS₂ mis en contact avec le charbon actif saturé. Mais cela n'est pas significatif, car le CS₂ contient déjà du COS.

En conclusion, il convient d'admettre que ces deux essais n'ont pas permis de déterminer la présence irréfutable de produits soufrés, en revanche, il est tout à fait possible d'envisager la présence de produits oxygénés et de produit aromatiques. Bien que la désodorisation dans les deux essais soit parfaitement correcte, il y a probablement une combinaison de composés dont la résultante génère cette odeur sans pour autant que ces essais nous aident à identifier précisément cette combinaison. En revanche, ces essais devraient nous permettre de mieux déterminer la « durée de vie » d'une charge de tamis moléculaire dans notre unité de désodorisation : si un prélèvement effectué en sortie d'unité laisse apparaître, à l'analyse, un traceur qui pourrait être par exemple cet amylène hydrate, on pourrait en déduire que cette charge a atteint sa limite. Cette hypothèse reste à valider. Il est à noter que des essais de récupération des impuretés par un solvant chloré ont été tentés mais aucun résultat intéressant n'a pu être exploité.

Nous avons souhaité porter notre attention sur cette série de composés dont le temps de rétention est supérieur à celui de l'iso-pentane. Ces produits possèdent une propriété que nous avons tenté d'exploiter : leur point d'ébullition est supérieur à celui de l'iso-pentane. Il

est par conséquent envisageable de conduire une sorte de préconcentration : un léger chauffage sera appliqué aux échantillons.

4- Concentration des impuretés par un léger chauffage

Nous avons déjà décrit nos tests olfactifs rudimentaires et mentionné une observation relative à une odeur de « fin d'évaporation » constatée sur certaines livraisons. Les essais décrits ci-après s'attachent à mieux cerner cette observation et, si possible, à l'exploiter scientifiquement avec nos moyens analytiques. Plusieurs essais seront menés sur différents iso-pentane. La procédure est la suivante : un échantillon, 1 litre en volume, est maintenu à une température voisine de 50°C afin d'accélérer la cinétique d'évaporation. Le concentrât devrait contenir essentiellement des composés avec des points d'ébullition égaux ou supérieurs à celui de l'iso-pentane. Les analyses seront effectuées sur la colonne 5MS. Celle-ci sépare en général les produits en fonction de leur nombre de carbone, mais il existe toutefois des exceptions en fonction des autres atomes présents et des ramifications possibles.

a) Concentration sur un iso-pentane référencé ISPTSMVAVT.

Ce produit a une légère odeur de « javel ». Il est intéressant de connaître l'évolution obtenue après évaporation, si l'intensité olfactive croît on peut penser que les produits odorants se sont concentrés et que par conséquent ce sont des molécules avec des poids moléculaires égaux ou supérieures à la masse molaire de l'iso-pentane qui sont à l'origine de l'odeur de « javel ». Normalement les produits possédant des temps de rétention supérieurs à celui de l'iso-pentane doivent se concentrer.

La figure 53 montre les résultats obtenus avant et après concentration.

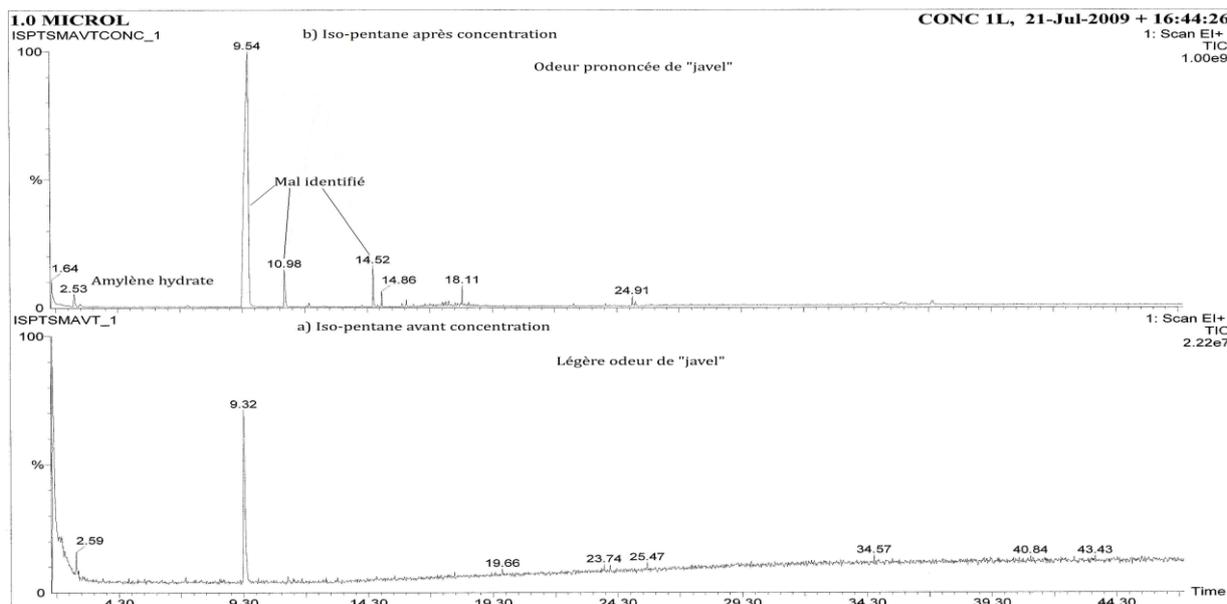


Figure 53 : Chromatogramme en mode SCAN a) iso-pentane avant concentration par chauffage doux, b) iso-pentane concentré par chauffage doux

L'amyène hydrate se trouve un peu plus concentré, par contre le pic dont le temps de rétention est proche de 9 mn a significativement augmenté et deux nouveaux pics mal identifiés en GC/MS sont apparus. Les spectres correspondant aux pics de temps de rétention 9,5, 10,9 et 14,5 sont représentés sur la figure 54.

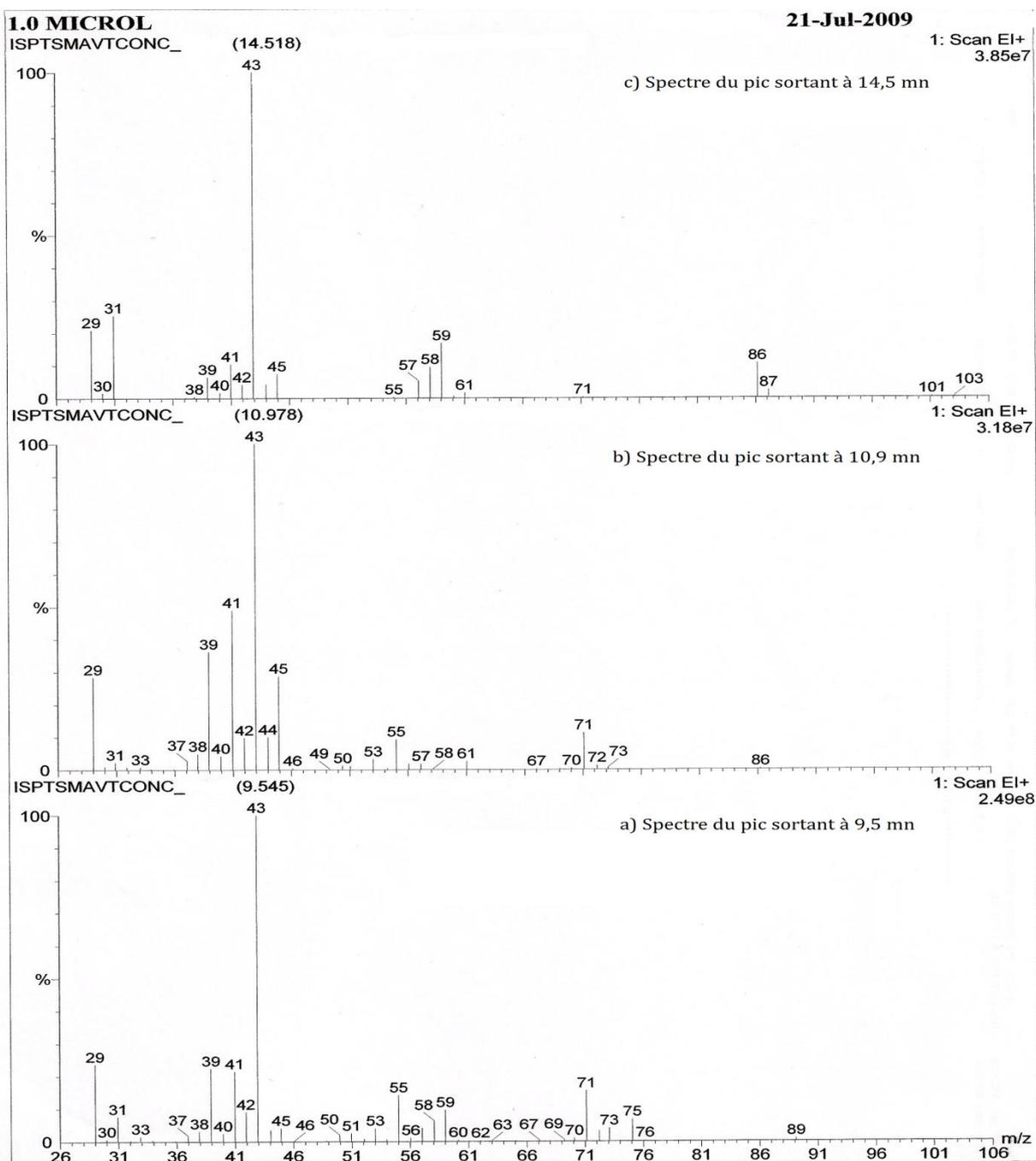


Figure 54 : Spectres de masse correspondant aux pics dont les temps de rétention sont 9,5mn, 10,9 mn et 14,5 mn.

La comparaison de ces spectres avec ceux de la figure 25 montre une très grande similitude. Les impuretés sortant après le temps de rétention de l'iso-pentane se sont bien concentrées.

De plus, l'augmentation de l'intensité olfactive montre une possible corrélation entre l'odeur et les pics inconnus de la figure 53b.

b) Concentration sur iso-pentane odorant issu d'un conteneur.

Ce produit présente une odeur de "javel" en fin d'évaporation. Le chromatogramme de la figure 55 montre la présence d'amylène hydrate et deux pics présentant les temps de rétention de 7,1 et 9,3 mn. Ces pics possèdent les mêmes spectres de masse observés précédemment.

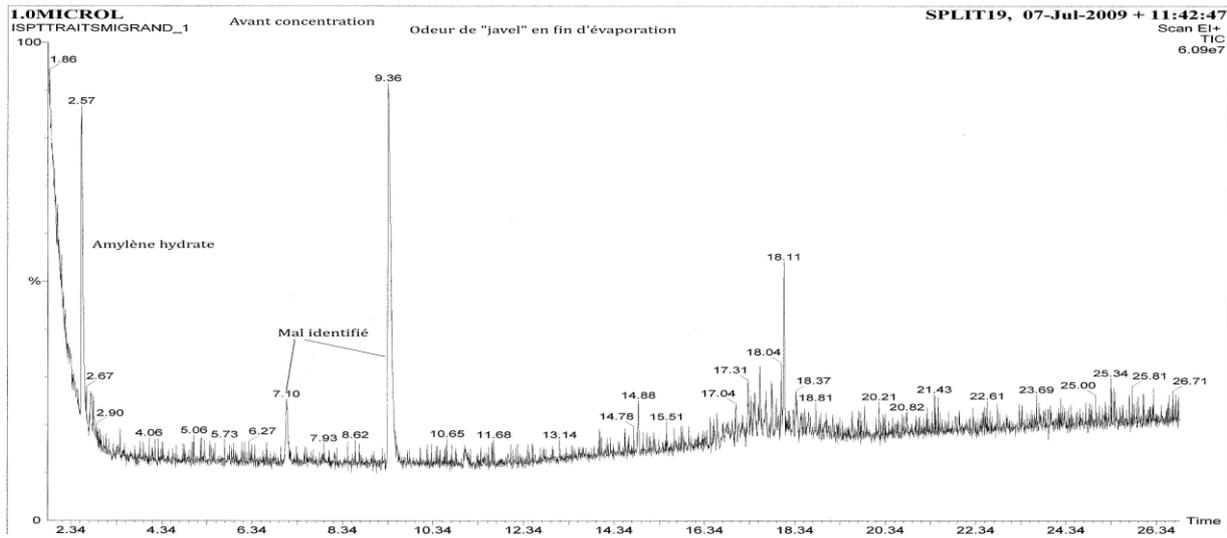


Figure 55 : Chromatogramme d'un iso-pentane contenu dans un conteneur avant concentration

Des pics apparaissent vers les 18mn mais ils sont noyés dans le bruit de fond. Après concentration, le produit est fortement odorant. La figure 56 montre une concentration des pics apparaissant à 7,1 et à 9,3 mn et une multitude de pics entre 15 et 20 mn. Ces derniers sont en majorité composés d'alcane et d'alkyl benzène. Sur ce produit concentré a été détecté également du 2 butanone 3 méthyl, celui-ci n'a pas été retrouvé sur l'essai précédent.

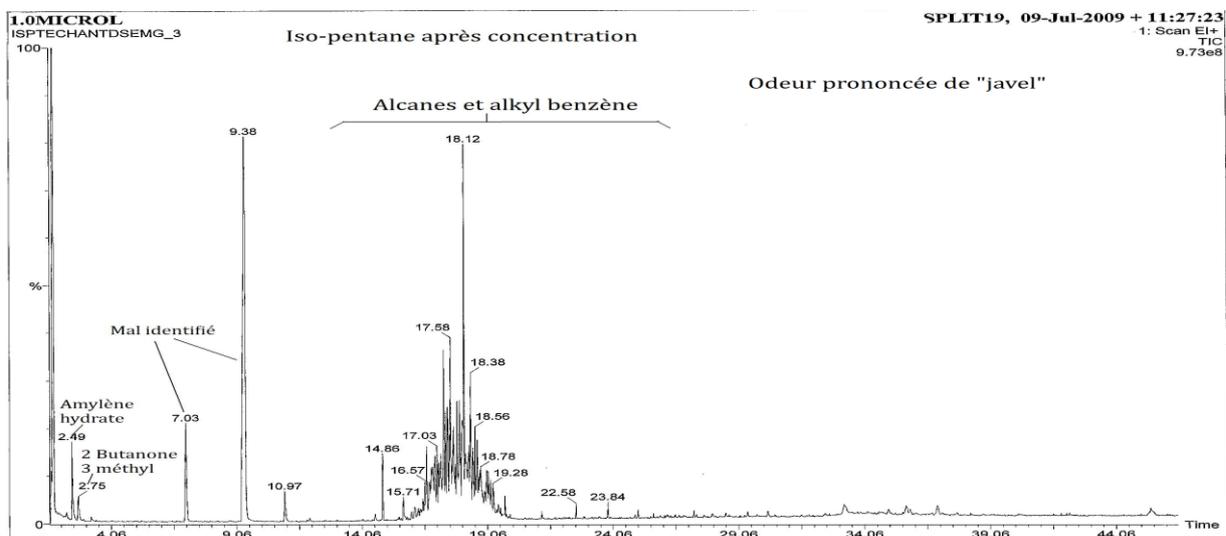


Figure 56 : Chromatogramme du concentrât de l'iso-pentane odorant issu d'un conteneur

c) Concentration de l'iso-pentane référencé « fût labo »

Ce produit est lui aussi odorant, mais seulement en fin d'évaporation. On retrouve une odeur de « javel ».

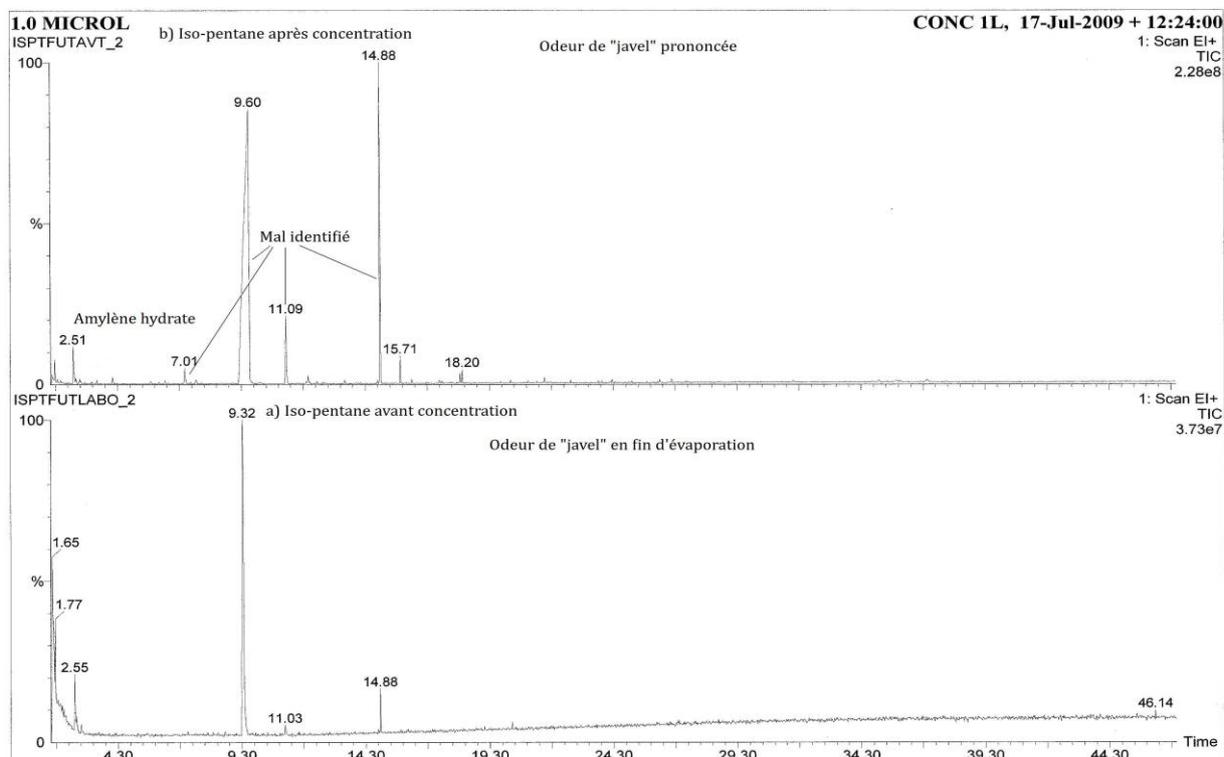


Figure 57 : Chromatogramme iso-pentane « fût labo » a) avant concentration, b) après concentration par chauffage doux

Après évaporation, le produit devient fortement odorant avec toujours une odeur de « javel ». La figure 57 montre le chromatogramme avant et après le traitement par un chauffage doux. Le pic apparaissant à 9,3 mn devient beaucoup plus intense après concentration ainsi que le pic à 14,8 mn. Il apparaît deux autres pics à 7,0 et 11,0 qui ne sont pas correctement identifiés par le logiciel du spectromètre de masse. Les spectres de masses de ces pics sont semblables aux spectres de masses de la figure 25.

Sur ces trois échantillons d'iso-pentane présentant une légère odeur de « javel », les résultats obtenus après concentration par chauffage sont similaires. Les pics mal identifiés à respectivement 7,0, 11,0 et 9,3 mn sont retrouvés et le fait de trouver des alkyl benzène dans le cas exposé en b) ne modifie pas notre ressenti olfactif.

d) Concentration de l'iso-pentane de décembre 2007.

Il s'agit ici de l'iso-pentane de décembre 2007 déjà plusieurs fois analysé au cours de ce travail. Il est fortement odorant, odeur de « javel ». Après concentration, le produit est extrêmement odorant. Il s'agit toujours de l'odeur de « javel ». L'analyse chromatographique

montre un accroissement des teneurs en impuretés. Mais les pics restent toujours mal identifiés par le logiciel du spectromètre de masse.(figure 58)

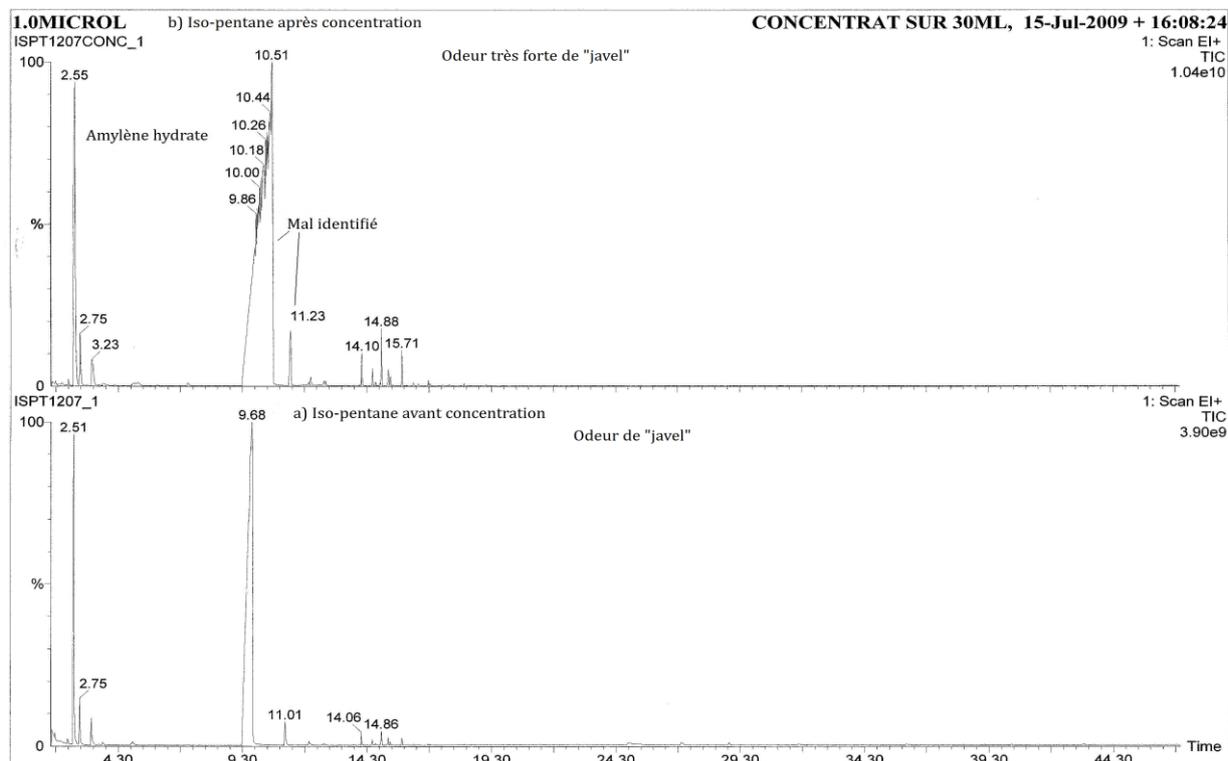


Figure 58 : Chromatogrammes d'iso-pentane de décembre 2007 : a) avant concentration par chauffage doux, b) après concentration par chauffage doux

Le constat est le même que précédemment. Le pic dont le temps de rétention est 9,6mn est ici particulièrement important.

e) Concentration de l'iso-pentane référencé « fût labo » après désodorisation

Un essai de préconcentration par « évaporation forcée » a été conduit sur un iso-pentane réputé inodore, ou tout au moins à odeur attendue, correcte. Le concentrât présente une odeur plus forte, mais différente de l'odeur de « javel », légèrement fruité en odeur de tête, et une odeur de « brûlé » en fin d'évaporation.

La figure 59b représente le chromatogramme du concentrât. Les pics avec les temps de rétention respectivement de 7,0, 9,1 et 14,0 mn ne sont pas retrouvés. En revanche, l'amyène hydrate est toujours présent mais il est difficile d'apprécier l'éventuelle concentration. Les autres pics sont identifiés comme des alcanes de C6 à C10, des cycloalcanes et deux alcools.

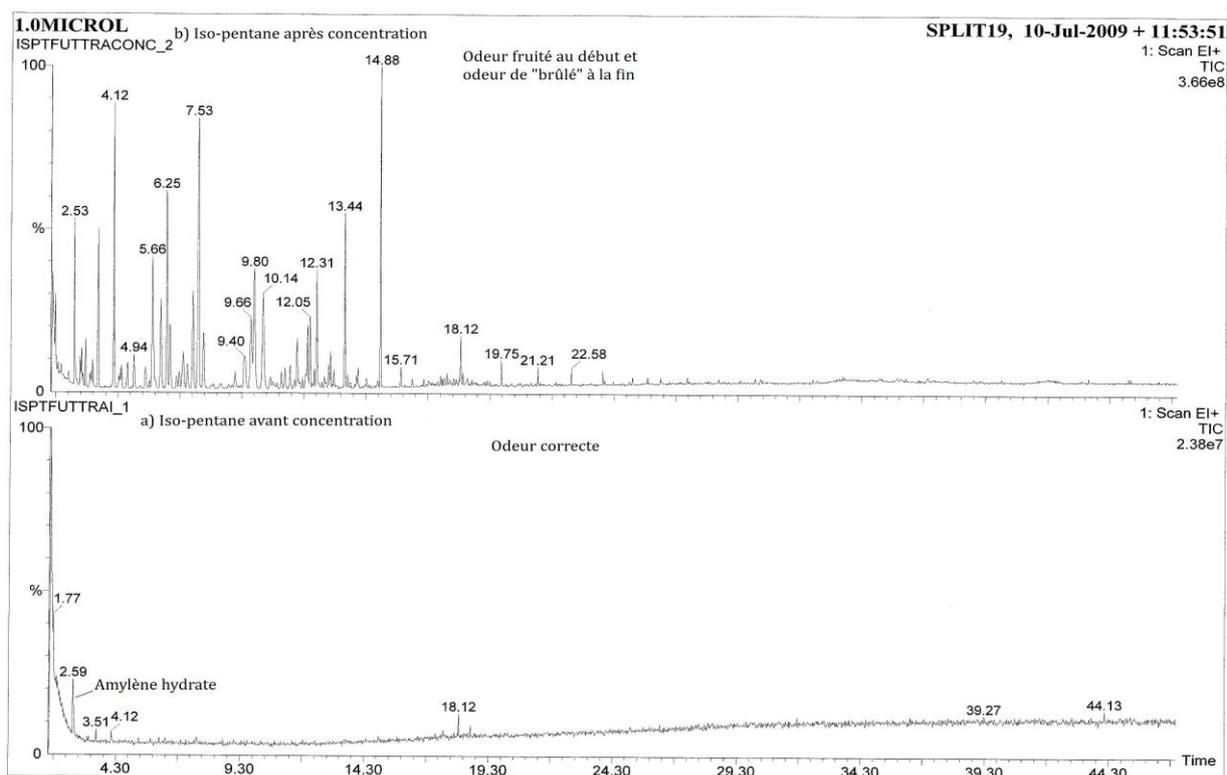


Figure 59 : Chromatogrammes d'iso-pentane référencé « fût labo désodorisé » : a) avant concentration par chauffage doux, b) après concentration

Le chromatogramme 59a correspond à l'iso-pentane de la figure 57a après désodorisation. Les pics avec les temps de rétention respectivement de 9,3, 11,0 et 14,8 ont disparu ainsi que l'odeur. Cet essai de préconcentration du produit désodorisé ne conduit pas à une odeur de « javel » mais à une odeur fruitée en tête, suivie par une odeur de brûlé en queue. Il semble donc plausible d'attribuer cette odeur de « javel » à cette suite de composés mal identifiés décrits précédemment.

f) Concentration sur un iso-pentane de réception référencé DA137782

Le produit est parfaitement correct pour l'odeur. Il est donc intéressant de voir le résultat obtenu après concentration par chauffage doux. Le concentrât présente une odeur qualifiée de « brûlé ».

L'analyse en GC/MS est représentée sur la figure 60. Elle montre la présence de plusieurs alcanes lourds. Ces alcanes sont différents de ceux rencontrés en e). Il s'agit d'hydrocarbures avec plus de 10 atomes de carbones.

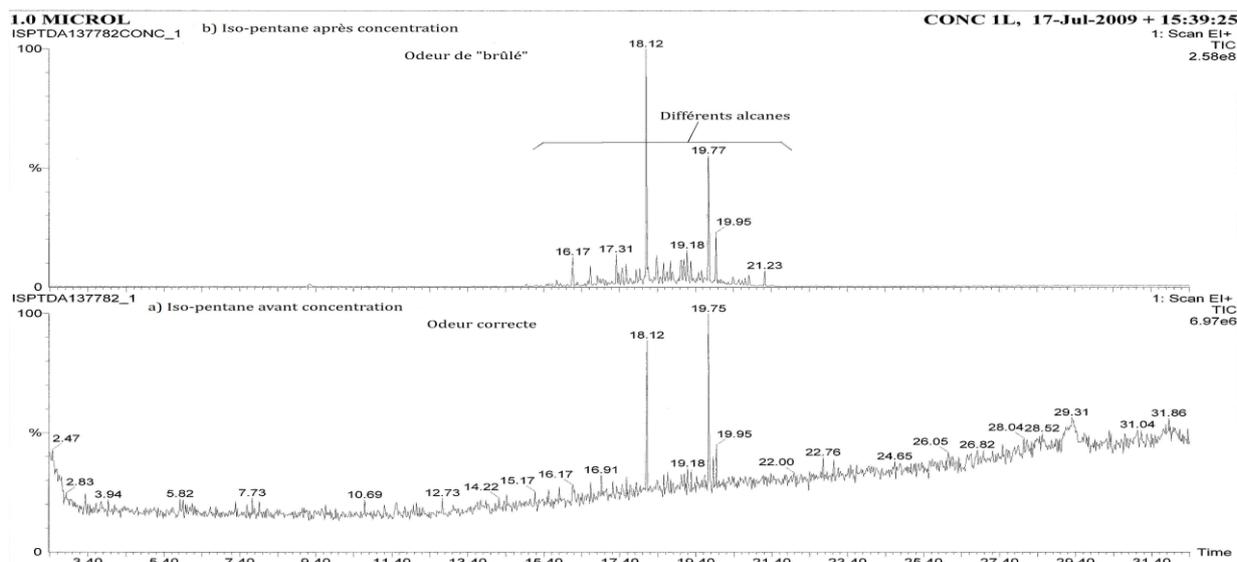


Figure 60 : Chromatogrammes de l'iso-pentane DA137782: a) avant concentration par chauffage doux, b) après concentration par chauffage doux

Il est difficile de relier l'odeur de brûlé avec la présence de plusieurs alcanes. Les pics sont nombreux ce qui rend difficiles leurs identifications.

Cette partie est intéressante à plusieurs titres. Premièrement, elle essaie de faire un parallèle entre odeurs et présence de certaines impuretés. L'odeur qualifiée de « javel » correspond toujours à la présence de trois à quatre pics dont les temps de rétention respectifs sont 7,1, 9,3, 10,9 et 14,5 mn. Les spectres de masse de ces molécules ne permettent pas une bonne identification néanmoins ces spectres sont plus spécifiques de molécules oxygénées que de molécules soufrées. L'odeur qualifiée de « brûlé » correspond probablement à la présence des alcanes lourds, il est possible que dans la multitude de ces pics se cache des mercaptans ou des sulfures. Leurs teneurs est peut être en dessous de leurs seuils de détection sur cette colonne, mais ce ressenti olfactif est plus proche de l'odeur de produits soufrés que de l'odeur de « javel ». Deuxièmement, elle apporte une information supplémentaire sur les molécules odorantes recherchées. Leurs points d'ébullition sont probablement supérieurs au point d'ébullition de l'iso-pentane.

L'hypothèse de molécules oxygénées paraît plausible, mais elle demande d'élargir notre recherche sur plusieurs familles de produits chimiques : éther, alcool, cétone, peroxyde, hydro-péroxyde et acide. Le terme oxygéné est évocateur de phénomène d'oxydation. La société Catalyse au chapitre II-1-a) évoquait déjà pour ces molécules la possibilité d'un phénomène de dégradation ou de recombinaison. De plus à la question : « Existe-t-il à votre avis des impuretés contenues dans l'iso-pentane susceptibles de faire évoluer dans le temps l'odeur du produit ? » notre fournisseur a répondu : « No particular evolution expected except the usual oxidation if in contact with air as for any hydrocarbon ». La dernière partie de ce chapitre II est relative à différentes observations sur la tenue olfactive dans le temps de l'iso-pentane.

5- Bibliographie et observations complémentaires

5-1 Bibliographie sur l'oxydation des alcanes

Les alcanes sont constitués essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ils ne possèdent aucun site électrophile :

- Pas de lacune électronique
- Pas de liaison polarisée
- Pas de liaison multiple

Ils n'ont aucun site nucléophile :

- Pas de doublet non liant
- Pas de liaison polarisée

Ils possèdent donc une réactivité relativement limitée¹. Toutefois, des réactions d'oxydation sont possibles, la plus connue étant la combustion. Celle-ci a comme produit de réaction le CO₂ et H₂O. Mais suivant les conditions opératoires cette oxydation est rarement complète. De nombreuses publications décrivent ce phénomène en particulier dans les moteurs à explosion². Plusieurs familles de produits oxygénés ont ainsi été trouvées comme produits réactionnels : Aldéhydes, cétones, alcools, acides carboxyliques, éthers, éthers cycliques, hétérocycles oxygénés, du tétra-hydro-furanne et des alcènes. Tous ces produits sont dérivés de l'alcane utilisé. Ces réactions sont faites en milieu fortement oxygéné et à des températures largement supérieures à l'ambiante³.

Mais ces oxydations peuvent se produire aussi à température ambiante. Il s'agit alors d'auto-oxydation⁴. Le mécanisme, qui régit ce phénomène, est une réaction radicalaire avec rupture homolytique d'une liaison C-H. Cette rupture permet à chaque atome de conserver un électron de valence et conduit à la formation de radicaux.

¹ Bourgeois, A. (2009). http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi_org/ab/chap6-alcanes.pdf. Consulté le Janvier 2010, sur <http://www.educnet.education.fr>.

² Gautier, M. P. (2007, Octobre 5). Analyses thermochimiques et cinétiques de l'auto-inflammation en mode HCCI des isomères du butane. Développement et instrumentation d'un banc moteur dédié aux études de basse température. *Thèse de l'université Lille 1*. Lille.

³ Vogin, B., Barronet, F., & Scacchi, G. (1989). Etude chimique et cinétique de l'oxydation homogène en phase gazeuse d'alcanes légers : isobutane. *Can.J.Chem* n°67, pp. 759-772.

⁴ http://spiral.univ-lyon1.fr/files_m/M1054/web/ChimieOrganique2008Web/Chimie-Organique-CD-1A/Contenu-CD-1A/1d-Cours-et-exercices/2a-Chapitres-1-a-8/3f-Chapitre-6/4a-cours/poly-chap-6.pdf. (2008-2009). Consulté le Janvier 2010, sur <http://spiral.univ-lyon1.fr>.

Ce mécanisme radicalaire s'effectue en trois phases :

- Phase d'amorçage
- Phase de propagation
- Phase terminale

La phase d'amorçage commence par une rupture homolytique d'une liaison C-H. Cette rupture peut survenir lors d'une élévation de température ou sous l'effet de la lumière ou des deux combinés. Les alcanes sont peu sensibles à la lumière mais la présence d'autres espèces moléculaires ou une élévation temporaire de la température peut amorcer une rupture et créer ainsi des radicaux.

La phase de propagation commence par la réaction entre le radical et l'oxygène présent. Il y a formation d'un radical hydro-peroxyde. Celui-ci va pouvoir réagir avec l'alcane et former un nouveau radical et un hydro-peroxyde. Le nouveau radical pourra ainsi propager la réaction.

La phase terminale est plus complexe. L'hydro-peroxyde formé est fragile, sa liaison O-O peut se couper facilement de façon radicalaire pour donner d'autres radicaux oxygénés (figure 61). Ceux-ci réagiront pour donner des composés complexes : alcools, aldéhydes, hydro-peroxydes et peroxydes. Les hydro-peroxydes ne sont pas particulièrement connus comme odorant, par contre les produits de recombinaison le sont souvent. Les peroxydes sont particulièrement dangereux, ils sont souvent à l'origine d'accidents et d'explosions.

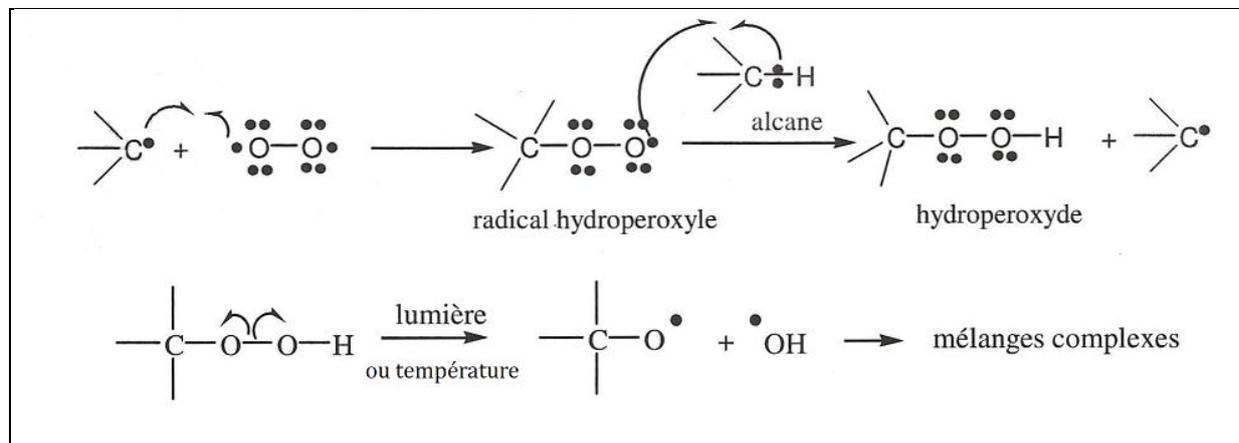


Figure 61 : Schéma d'une réaction radicalaire¹

L'énergie de rupture homolytique de la liaison C-H est plus élevée que celle d'autres liaisons comme Cl-Cl par exemple. L'auto-oxydation des alcanes est donc relativement difficile à obtenir à température ambiante. Mais elle n'est pas complètement exclue. Elle est généralement facilitée par la présence d'un hydrogène facilement activable². Dans le cas des

¹ http://spiral.univ-lyon1.fr/files_m/M1054/web/ChimieOrganique2008Web/Chimie-Organique-CD-1A/Contenu-CD-1A/1d-Cours-et-exercices/2a-Chapitres-1-a-8/3f-Chapitre-6/4a-cours/poly-chap-6.pdf. (2008-2009). Consulté le Janvier 2010, sur <http://spiral.univ-lyon1.fr>.

² Lemarquand, J., & Triolet, J. (2002). *Identification et manipulation des composés peroxydables*. Paris: INRS.

alcanes, il y a peu de risque d'explosion¹, les hydro-péroxydes et peroxydes formés se décomposent généralement rapidement évitant ainsi le phénomène d'accumulation.

Différentes méthodes permettent de tester la présence ou non de peroxydes ou d'hydro-péroxydes. Elles sont la plupart du temps utilisées pour les produits dits peroxydables. Il existe trois tests simples :

- Test avec un mélange acide acétique, iodure de sodium ou de potassium
- Test à l'iodure de potassium
- Test au thiocyanate ferreux

Pour le premier test, il faut préparer 1 ml d'un mélange acide acétique glacial avec 0,1g de cristaux d'iodure de sodium ou de potassium. Ensuite il faut prélever 1 ml du produit à tester et le mélanger à la solution précédente. Une coloration jaune indique une faible teneur en peroxyde.

Le second test demande l'addition de 1 ml d'une solution aqueuse à 10% d'iodure de potassium à 10 ml du produit à tester. Ce test doit être réalisé à l'abri de la lumière. La présence des peroxydes est révélée par l'apparition d'une couleur jaune à brun en fonction de la concentration en peroxyde.

Le dernier test est le plus sensible. Une goutte du réactif au thiocyanate ferreux est ajoutée à une goutte du composé à tester. La concentration en peroxyde est indiquée par un changement de couleur allant du rose à peine perceptible au rouge sombre.

Il existe aussi dans le commerce des bandelettes pour la détermination des hydro-péroxydes organiques ou inorganiques. Le changement de couleur indique la gamme de concentration de ces produits.

Des méthodes chromatographiques sont envisageables, mais ces peroxydes sont souvent des espèces labiles. Il faut donc envisager une dérivation chimique pour les analyser. Cette technique consiste à stabiliser la molécule fragile par un groupement triméthylsilyle fourni par la bis-syliltriméthyltrifluoroacétamide (BSTFA)¹. (figure 62)

¹ Gautier, M. P. (2007, Octobre 5). Analyses thermo-chimiques et cinétiques de l'auto-inflammation en mode HCCI des isomères du butane. Développement et instrumentation d'un banc moteur dédié aux études de basse température. *Thèse de l'université Lille 1*. Lille.

Si l'hypothèse de l'auto-oxydation est correcte, l'évolution olfactive des échantillons du laboratoire s'explique par le stockage relativement long derrière les fenêtres du laboratoire donc soumis à des contraintes de température et d'exposition à la lumière solaire. Pour mettre en évidence ce phénomène, l'étude suivante a été faite.

A partir d'un fût d'iso-pentane avec une odeur 'javel' faible en fin de test olfactif, plusieurs conditionnements ont été réalisés :

- Flacon C de verre blanc stocké au réfrigérateur.
- Flacon D de verre blanc stocké sur la paillasse du laboratoire.
- Flacon A en verre fumé stocké au réfrigérateur.
- Flacon B en verre fumé stocké sur la paillasse du laboratoire.

L'iso-pentane de ce fût a été traité par le tamis moléculaire 13X. Comme précédemment les conditionnements suivants ont été réalisés.

- Flacon Ct de verre blanc stocké au réfrigérateur.
- Flacon Dt de verre blanc stocké sur la paillasse du laboratoire.
- Flacon At en verre fumé stocké au réfrigérateur.
- Flacon Bt en verre fumé stocké sur la paillasse du laboratoire.

L'essai a démarré le 18 mai 2009 et s'est poursuivi pendant plusieurs mois.

Le tableau IX donne le ressenti olfactif au cours du temps.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur la partie concernant l'iso-pentane avant traitement:

- A température ambiante les échantillons stockés en verre blanc ou fumé évoluent, mais l'accroissement de l'intensité olfactive est plus importante en flacon blanc.
- Au réfrigérateur l'évolution olfactive est moins sensible sur les deux types de flacons.

La deuxième partie du tableau concernant l'iso-pentane traité montre quasi aucune évolution du ressenti olfactif. Il ressort de cette étude que l'odeur semble évoluée effectivement dans le temps. L'échantillon de départ présentait dès l'origine une petite odeur. Il serait donc intéressant de réaliser un essai complémentaire avec un iso-pentane olfactivement correct.

Un point important doit être mentionné. A température ambiante, le produit subit une évaporation qui ne peut être négligée. Au réfrigérateur, ce phénomène est moins marqué. Il ressort de cette remarque que l'évolution de l'odeur peut provenir aussi bien d'une concentration des impuretés odorantes que d'une d'auto-oxydation ou, plus probablement une combinaison des deux phénomènes.

Tableau IX : Etude de la dégradation de l'odeur en fonction des conditions de stockage et du matériau de l'emballage.

Avant traitement

	C	D	A	B
	Température frigo	Température ambiante	Température frigo	Température ambiante
	Flacon verre blanc	Flacon verre blanc	Flacon verre fumé	Flacon verre fumé
Odeur				
18/05/2009	Odeur "javel" fin	Odeur "javel" fin	Odeur "javel" fin	Odeur "javel" fin
08/06/2009	Odeur "javel" fin	Odeur "javel" fin	Odeur "javel" fin	Odeur "javel" fin
22/06/2009	odeur "javel" en fin	milieu et fin odeur "javel"	odeur forte "javel" en fin	Odeur "javel" fin
27/07/2009	"javel" en toute fin évaporation	milieu et fin odeur "javel"	odeur curieuse en milieu "javel" en fin	Odeur "javel" fin
17/08/2009	odeur en fin désagréable	milieu et fin odeur "javel"	odeur en fin désagréable	odeur en fin désagréable
18/09/2009	odeur en fin moins prononcée que A	"Javel" pratiquement du début à fin	Très désagréable en fin	Odeur de "javel" très forte en fin
23/03/2010	odeur en fin	très désagréable	RAS	très forte

Après traitement sur tamis 13X

	Ct	Dt	At	Bt
	Température frigo	Température ambiante	Température frigo	Température ambiante
	Flacon verre blanc	Flacon verre blanc	Flacon verre fumé	Flacon verre fumé
18/05/2009	correcte	correcte	correcte	correcte
08/06/2009	correcte	correcte	correcte	correcte
22/06/2009	correcte	correcte	correcte	correcte
27/07/2009	correcte	un peu parfumée en fin	correcte	semble un peu parfumée en fin
17/08/2009	légèrement parfumée en fin	RAS	légèrement parfumée en fin	légèrement parfumée en fin
18/09/2009	RAS	Une très légère odeur piquante en fin	RAS	une très très légère odeur en fin
23/03/2010	RAS	RAS	petite odeur en fin	Odeur en fin

RAS : rien à signaler

Ces approches sont évidemment très sommaires et demandent à être reproduites plus rigoureusement, et autant qu'il est possible, étayées au moyen d'analyses car le ressenti olfactif demeure trop limité.

Pour terminer cette partie sur l'auto-oxydation, des tests aux peroxydes ont été faits sur quelques échantillons d'iso-pentane. Ces essais ont été réalisés avec des bandelettes Quantofix peroxyde 25 de la société Macherey-Nagel. Cette bandelette est composée d'une zone carrée de test qui est plongée une seconde dans le produit à tester. Il faut attendre 15 secondes. La coloration obtenue est comparée avec une bandelette comprenant 5 carrés colorés en bleu plus ou moins intense en fonction de la concentration en hydro-péroxyde. Les différentes concentrations sont 0,5 mg/l, 2 mg/l, 5 mg/l, 10 mg/l et 25 mg/l.

Les essais ont porté sur :

- Un iso-pentane traité avec une odeur correcte : aucun virage < 0,5 mg/l.
- Un iso-pentane odorant : léger virage entre 0,5 et 2 mg/l.
- Un iso-pentane très odorant : lecture à 2 mg/l.
- Iso-pentane de la réception du 24/04/2009 en flacon fumé avec une odeur correcte : pas de virage < 0,5 mg/l.
- Iso-pentane de la réception du 24/04/2009 en flacon blanc avec une odeur de 'javel' : virage entre 0,5 et 2 mg/l.

Ce test est une première approche mais ne peut en aucun cas apporter la preuve à lui seul de la présence d'hydro-péroxyde. La technique de la dérivation¹ est certainement plus fiable et il sera peut être possible de l'envisager dans l'avenir. La question sur l'auto-oxydation des alcanes demeure ouverte et pourrait être à reprendre si un client se déclare insatisfait de la tenue dans le temps d'un iso-pentane stocké.

¹ Gautier, M. P. (2007, Octobre 5). Analyses thermo-chimiques et cinétiques de l'auto-inflammation en mode HCCI des isomères du butane. Développement et instrumentation d'un banc moteur dédié aux études de basse température. *Thèse de l'université Lille 1* . Lille.

III- ETUDE DE L'ANALYSE QUANTITATIVE DES SOUFRES

1- Première étude chromatographique sur les produits soufrés

L'analyse des composés soufrés est possible en chromatographie phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, elle dépend pour beaucoup du choix de la colonne de chromatographie. La colonne porabond Q semble être la colonne la plus performante dans notre cas car elle sépare correctement les composés de faible poids moléculaire. Les produits soufrés ciblés sont l'hydrogène sulfuré, les mercaptans et les sulfures. Ces produits ont été choisis car ils présentent une faible masse molaire et des points d'ébullition inférieurs ou proches du point d'ébullition de l'iso-pentane. Le sulfure de carbone et l'hydrogène sulfuré ont respectivement comme point d'ébullition $-50,3^{\circ}\text{C}$ et -60°C , ils seront probablement détectés en odeur de tête. Le méthyl mercaptan viendra juste derrière avec un point d'ébullition de $5,95^{\circ}\text{C}$. L'éthyl mercaptan et le sulfure de carbone contribueront plus probablement à des odeurs de fin d'évaporation avec leurs points d'ébullition de respectivement 35°C et $46,2^{\circ}\text{C}$.

La société Explorair nous a autorisés à prélever un sac tedlar de son mélange de référence. Ce mélange est réalisé dans du méthane et il est constitué par:

- De l'hydrogène sulfuré (H_2S)
- du sulfure de carbone (COS)
- du méthyl mercaptan (CH_3S)
- de l'éthyl mercaptan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$)
- du sulfure de carbone (CS_2)

L'injection à la seringue a été privilégiée car la boucle d'injection de la vanne à gaz disponible sur cette voie du chromatographe n'est pas traitée pour les produits soufrés. Les conditions opératoires de la colonne porabond Q sont :

- Température de l'injecteur : 200°C
- Conditions de température du four : 50°C pendant 4mn, $4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 200°C , 200°C pendant 10mn.
- Température de la source : 200°C
- Température de la ligne de transfert : 200°C
- Débit sur la colonne : $2\text{ml}/\text{mn}$
- Split manuel : $19\text{ ml}/\text{mn}$.

Le tableau X donne la composition en mg/m³ et la conversion en ppm molaire. Dans le cas d'un mélange considéré comme un gaz parfait la concentration en ppm molaire est assimilée à la concentration en ppm volume.

Tableau X : Concentration du mélange de référence dans le méthane

Produit	Masse molaire	concentration en mg/m ³	concentration en ppm molaire
H ₂ S	34	10	7,191
COS	60	10	4,075
CH ₃ HS	48	10	5,094
CS ₂	76	10	3,217
C ₂ H ₅ HS	62	10	3,944

Une injection de 1,0 ml à la seringue à gaz a permis d'obtenir les temps de rétention de ces composés, le mode SCAN était utilisé. Dans ces conditions, les pics correspondant à ces cinq composés soufrés sont visibles sur le chromatogramme mais il sera nécessaire de choisir le mode SIR par la suite pour des concentrations plus faibles. Le tableau XI indique les masses des fragments choisies pour le mode SIR.

Tableau XI : Masses des ions utilisés pour le mode SIR

Produit	Masse molaire	Masses des ions cibles
H ₂ S	34	34
COS	60	60
CH ₃ HS	48	47
CS ₂	76	76
C ₂ H ₅ HS	62	47-62

La figure 63 représente le chromatogramme d'une injection de 1 ml du mélange de référence en mode SCAN.

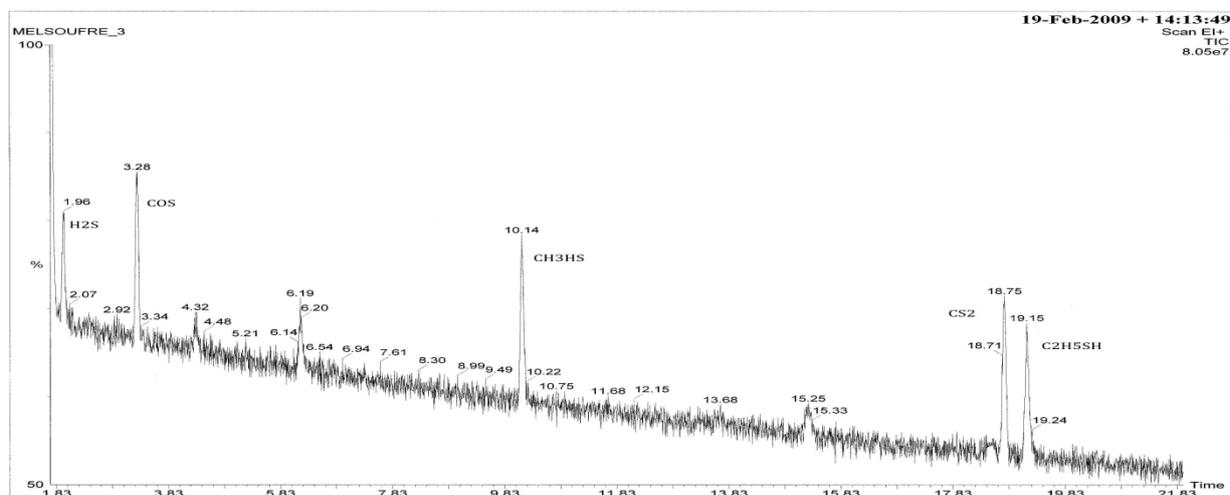


Figure 63 : Chromatogramme en SCAN de 1 ml de gaz d'un mélange H₂S, COS, CH₃HS, CS₂ et C₂H₅HS à 10 mg/m³ chaque.

La figure 64 représente le chromatogramme du mélange de référence en mode SCAN et SIR.

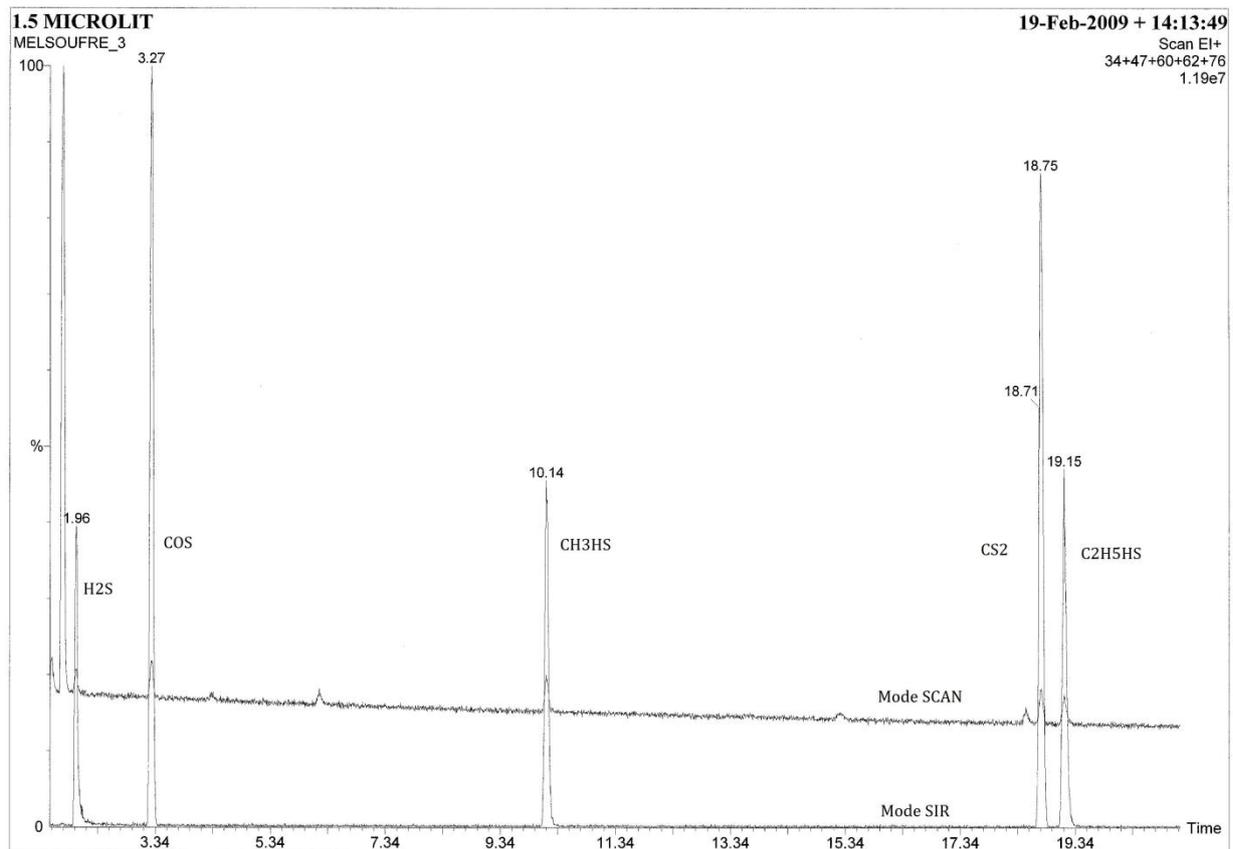


Figure 64 : Essai sur porabond Q d'un mélange de produits sulfurés à 10 mg/m³ en mode SCAN et SIR

Une fois les temps de rétention de ces composés déterminés, il reste à déterminer les éventuelles co-élutions.

Une charge non précisément mesurée d'iso-pentane a été injectée dans un sac tedlar de contenance 1 litre dans lequel un volume du mélange de référence a été ajouté. Le mélange a été conditionné à une température d'environ 30°C afin d'obtenir un mélange gazeux, nous rappelons que l'iso-pentane est un liquide à température ambiante. L'injection en CG/MS dans les conditions décrites précédemment a permis de déterminer d'éventuelles co-élutions (figure 65). Il n'y a aucun problème pour H₂S, le COS et CH₃S, leurs temps de rétention sont complètement différents des temps de rétention des hydrocarbures présents. Le C₂H₅S et le CS₂ sortent très près l'un de l'autre et juste avant le néo-pentane et l'iso-pentane. En fonction de la masse d'iso-pentane qu'il conviendra d'injecter pour espérer détecter des sulfurés, ces deux composés ont une grande probabilité d'être noyés dans le pic de l'iso-pentane. Cette remarque préliminaire souligne l'importance de la séparation dès qu'il est question de la recherche de trace. En utilisant le mode SIR, le CS₂ peut être éventuellement détectable au moyen du fragment de masse 76 qui n'appartient pas aux fragments provenant l'iso-pentane. L'éthylmercaptan est recherché avec les fragments de masses 47 et 62 et ceux-ci sont également présents dans le spectre de l'iso-pentane d'où une impossibilité à détecter une faible teneur de ce composé.

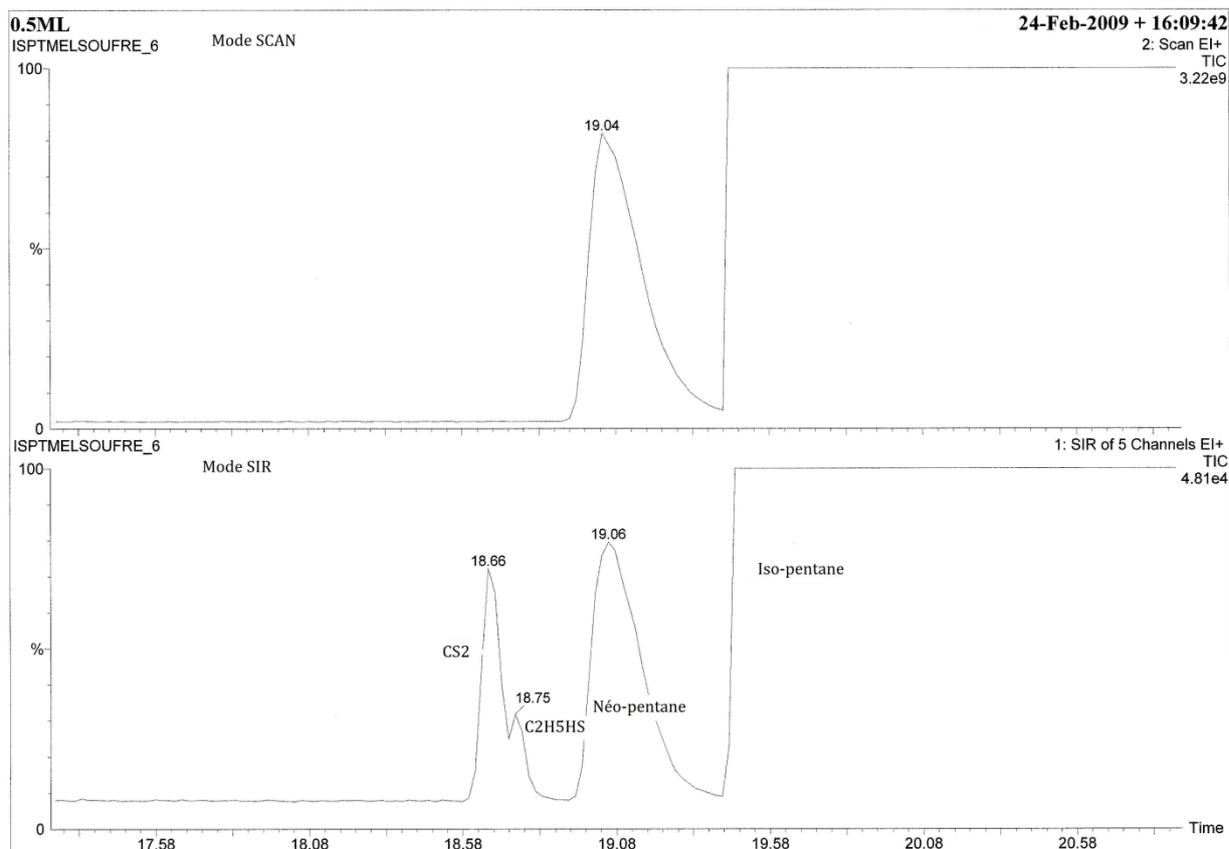


Figure 65 : Chromatogramme du mélange iso-pentane et produits sulfurés en mode SCAN et SIR pour déterminer les coélutions avec CS₂ et le C₂H₅HS

Dans les analyses décrites précédemment, il n'y a pas eu de détection de produits sulfurés même en utilisant le mode SIR. Il peut rester un doute sur l'éthyl mercaptan et le CS₂, pour les raisons évoquées précédemment ces produits peuvent être regroupés dans un même pic. Il est aussi possible que la concentration de ces composés soit en dessous de la limite de détection de notre système d'où l'importance de pouvoir déterminer les limites de détection du GC/MS pour cette gamme de produits. Il reste à savoir où se situe la limite de détection par rapport à la limite de détection olfactive. Si les limites de détection olfactives dans l'air sont connues celles dans l'iso-pentane sont peut être complètement différentes ce qui rend ce travail plus complexe.

Toutefois, nous avons souhaité évaluer les limites de détection de ces composés avec notre équipement.

Il est rapidement apparu que notre équipement d'une part et la procédure analytique à développer d'autre part devaient être réexaminés. En effet, la durée de vie de notre mélange de référence dans le sac de tedlar s'est avérée assez courte. Trois semaines à un mois plus tard les composés du mélange de référence n'étaient même plus visibles en mode SCAN. La conservation des produits sulfurés à des faibles teneurs est difficile surtout pour l'H₂S et les mercaptans qui sont des produits très réactifs.

Quelques aménagements sont à envisager :

- Fourniture d'un mélange étalon certifié de produits soufrés.
- Modification de l'installation existante : boucle d'échantillonnage et tubulures traitées pour les produits soufrés.

Le travail se fera en vanne à gaz, car le mélange étalon est gazeux et nous sommes assurés ainsi d'obtenir une bonne reproductibilité des injections. La réalisation d'une gamme d'étalons est sûrement le point le plus délicat. Ensuite une courbe d'étalonnage peut être tracée, avec en abscisse une quantité exprimée en masse de soufre et en ordonnée une surface. L'injection de l'iso-pentane à contrôler se fera toujours à la seringue, c'est un liquide, donc la masse d'iso-pentane injectée sera connue. Si un composé soufré est détecté, la surface du pic qui lui correspond pourra être reportée à la courbe d'étalonnage, ce qui conduira à une masse de soufre qu'il conviendra de rapporter à la masse d'iso-pentane initialement injectée.

En parallèle de ce travail une recherche de laboratoire externe à l'entreprise a été faite pour obtenir une mesure de la teneur en soufre par les techniques décrites dans les normes ASTM. Mais à ce jour les résultats obtenus confirment seulement une teneur en soufre inférieure à 1 ppm que ce soit pour un produit correct olfactivement ou pour un produit à odeur de « javel ».

2- Analyses des soufrés sur Rt-Q-bond

Des améliorations étaient nécessaires pour démarrer dans de bonnes conditions une analyse quantitative. L'installation précédente du GC/MS présentait plusieurs inconvénients : un split manuel, une vanne à gaz relativement éloignée de la tête de la colonne de chromatographie et difficile d'accès, un gaz vecteur arrivant sur une voie auxiliaire d'où l'impossibilité de contrôler directement le débit sur la colonne, aucun élément des dispositifs d'injection traité pour les produits soufrés. Tout récemment, des modifications ont pu être apportées : installation d'un injecteur split, vanne à gaz accessible, modification de l'arrivée du gaz vecteur, Insert spécial pour produits soufrés et remplacement des tubulures et de la boucle d'injection par des tubes traités sulfinert. Ce traitement a été mis au point par la société Restek pour éviter l'adsorption des produits soufrés sur les parties métalliques de l'installation. Le schéma¹ du CPG avec la vanne d'injection gaz est donné en annexe 3.

La réalisation des étalons s'est avérée plus complexe. Il a été nécessaire de partir de petites bouteilles : une remplie en hydrogène sulfuré et une autre en méthyl-mercaptan. Pour les mercaptans, différents du méthyl-mercaptan, nous avons utilisé un mélange de quatre thiols

¹ Antélia. (s.d.). Schéma de l'installation de la vanne à gaz sur le GC/MS.

conditionné dans une ampoule de 2 ml. La solution mère et les différentes dilutions ont été réalisées dans des poches de 1 litre en Tedlar.

Les bouteilles d'hydrogène sulfuré et de méthyl-mercaptan ont une pureté supérieure à 99,5% masse. Leurs analyses en GC/MS indiquent quelques impuretés en faibles quantités. Dans l'ignorance de la pureté réelle du produit il est plus judicieux de considérer ces produits purs à 100%, la concentration effective des différents étalons sera plus faible que la concentration théorique ce qui majorera la limite de détection de ces produits.

L'ampoule de 2 ml compte 4 mercaptans :

- Ethyl-mercaptan à 13,44% masse.
- Propanethiol à 22,39% masse.
- Isobutylthiol à 28,58% masse.
- Butylthiol à 35,59% masse.

La solution mère et les dilutions sont réalisées dans l'azote. Une seringue à gaz de 10 μ l est utilisée pour les mélanges gazeux et une seringue de 0,5 μ l pour les liquides. Pour éviter les problèmes de condensation des éléments liquides à température ambiante, une quantité de 0,1 μ l est prélevée.

La détermination de la masse volumique moyenne à 20°C du mélange de mercaptans à partir des masses volumiques de chaque composé a donné une valeur de 0,835kg/dm³. Le volume de 0,1 μ l correspond à une masse de 0,084 mg. Pour obtenir des concentrations en ppm molaire, nous avons utilisé un volume molaire de 24,36l à pression atmosphérique et à 20°C.

Le tableau suivant indique les concentrations en ppm molaires de la solution mère.

Tableau XII : Concentrations en ppm molaire de la solution mère

Produits	Concentration en ppm molaire
H ₂ S	10,00
Méthanethiol	10,00
Ethanethiol	4,41
Propanethiol	5,99
Isobutylthiol	6,46
Butylthiol	8,05

Ce calcul des concentrations ne tient pas compte de la quantité de moles introduites de produits soufrés, celle-ci étant très faible par rapport au nombre total de moles de la poche.

Le tableau suivant donne les facteurs de dilution ainsi que les concentrations obtenues en ppm molaire.

Tableau XIII : Récapitulatif des dilutions et concentrations en ppm molaire

Dilution en % volume	Concentration H ₂ S en ppm molaire	Concentration CH ₃ HS en ppm molaire	Concentration éthanethiol en ppm molaire	Concentration propanethiol en ppm molaire	Concentration isobutylthiol en ppm molaire	Concentration butylthiol en ppm molaire
50	5,00	5,00	2,21	3,00	3,23	4,02
20	2,00	2,00	0,88	1,20	1,29	1,61
10	1,00	1,00	0,44	0,60	0,65	0,81
5	0,50	0,50	0,22	0,30	0,32	0,40
4	0,40	0,40	0,18	0,24	0,26	0,32
3	0,30	0,30	0,13	0,18	0,19	0,24
2	0,20	0,20	0,09	0,12	0,13	0,16

Plusieurs difficultés ont entravé le bon déroulement de ce travail. La seringue à gaz de 10 µl s'est bouchée plusieurs fois. Cela provient certainement de quelques particules métalliques présentes dans les bouteilles. Les prélèvements pour les dilutions ont été effectués avec une seringue de 50ml en plastique, ce n'est probablement pas le matériel le mieux adapté. Le remplissage correct des poches a été aussi problématique, il est difficile d'évaluer un remplissage correct. De plus la durée de vie de ces mélanges est seulement de quelques jours.

Plusieurs essais ont été réalisés avant de parvenir à une gamme de références de produits soufrés. Les analyses chromatographiques ont pu ensuite être effectuées.

La colonne chromatographique utilisée au début de cette étude est devenue poreuse, elle a donc été remplacée par une colonne Rt-Q-bond de la société Restek. La phase de cette colonne est similaire à la précédente.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Colonne Rt-Q-bond : longueur 30 m, diamètre 0,32 mm
- Injecteur 200°C
- Débit sur la colonne 2 ml/mn
- Température du four : 100 °C pendant 4 mn, 4°C/mn jusqu'à 200°C
- Split 1ml/mn
- Température de la ligne de transfert : 200°C
- Température de la source : 200°C
- Boucle d'injection traitée sulfinert de 1 ml.
- Chromatogramme en TIC et en mode SIR
- Masses des fragments recherchées : 34, 47, 62, 76, 90

Ce travail est l'ébauche d'une analyse quantitative. Chaque mélange préparé est injecté sur le GC/MS via la boucle d'injection à l'aide d'une seringue de 50 ml en plastique. Avant l'injection, un balayage par 25 ml de produit est réalisé afin de purger et rincer la boucle d'échantillonnage. La figure suivante montre la chromatographie de la solution mère en mode TIC et SIR.

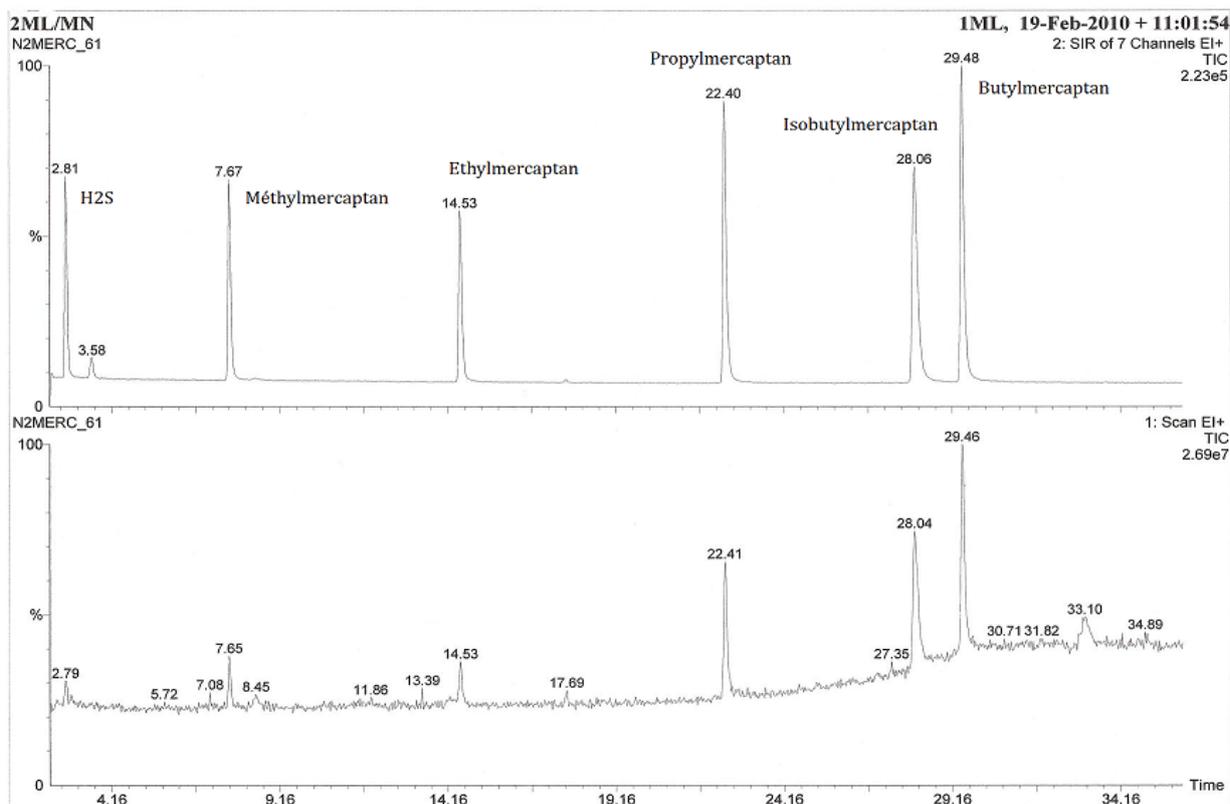


Figure 66 : Chromatogramme de la solution mère de produits soufrés: en bas mode TIC, en haut mode SIR

Pour ces concentrations, les différents composés sont visibles sur le chromatogramme acquis en mode TIC. A partir de la dilution à 20%, il ne reste plus que les trois derniers composés visibles en mode TIC.

La figure 67 représente le chromatogramme de la dilution à 3% de la solution mère. Les rapports signal sur bruit des différents pics ont été calculés par le logiciel du spectromètre de masse. Ces rapports sont entre 3 et 5, ces données donnent une indication sur la détection des pics. Plus le rapport est grand, plus la détection sera bonne. La valeur de 3 est, à mon avis, la limite pour obtenir une détection, à condition bien sûr que les injections soient bien répétables.

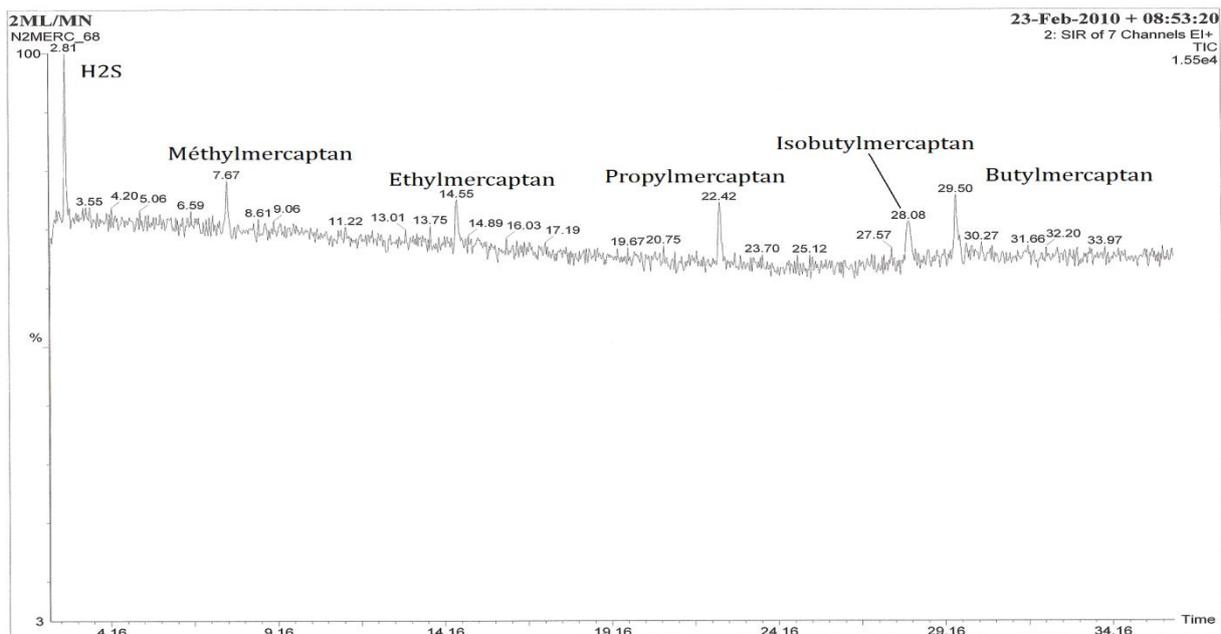


Figure 67 : Dilution à 3 % de la solution mère de produits soufrés

La figure suivante est un agrandissement du pic représentant l'éthylmercaptan. Nous pouvons voir ainsi les différents points de mesure de ce pic. Il est d'usage d'avoir une dizaine de points de mesure pour un pic donné afin d'obtenir une intégration correcte.

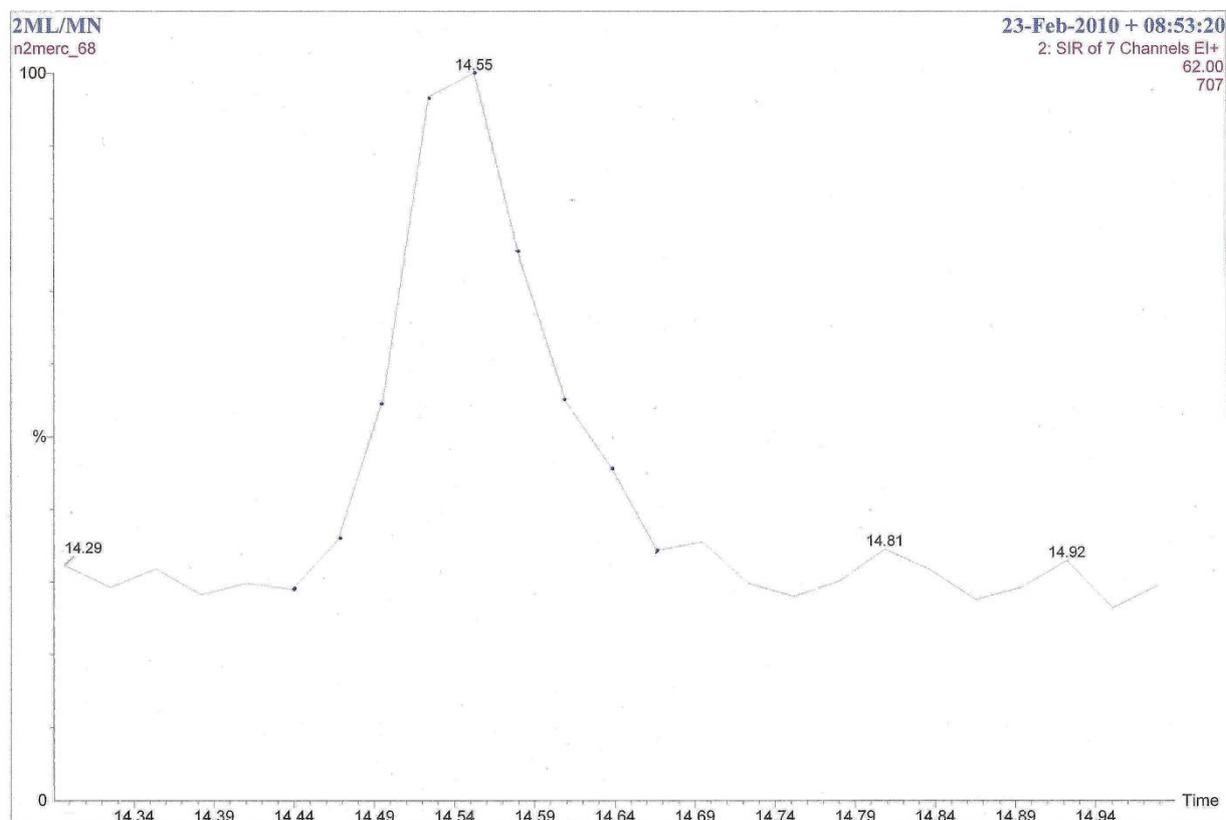


Figure 68: Agrandissement du pic de l'éthylmercaptan dans la dilution à 3% de la solution mère

Nous avons neuf à dix points de mesure, c'est un peu faible. Il est peut être possible d'optimiser les facteurs d'acquisition pour améliorer cette détection.

La figure 69 représente le chromatogramme de la dilution à 2% de la solution mère.

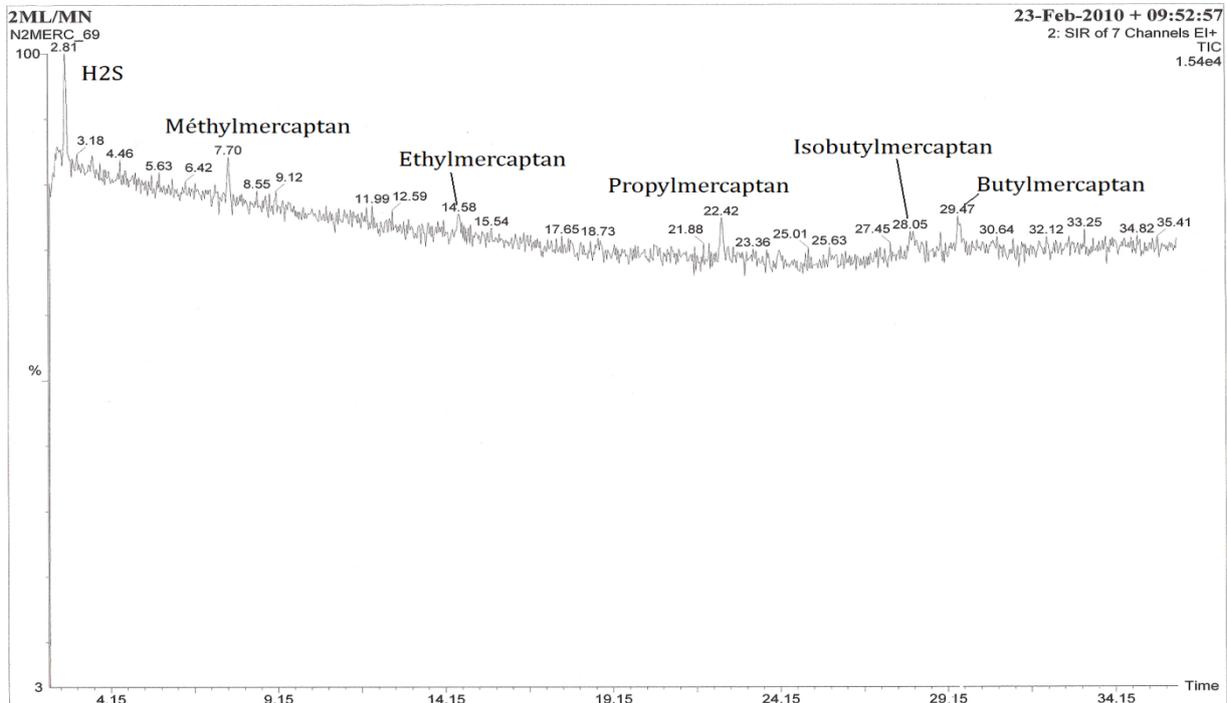


Figure 69 : Dilution à 2% de la solution mère de produits sulfurés

Les pics sont pratiquement confondus avec la ligne de base. C'est donc avec la dilution à 3% de la solution mère que nous obtenons la plus faible détection.

Il est donc raisonnable de situer les limites de détection aux environs de :

- 0,30 ppm molaire pour H₂S
- 0,30 ppm molaire pour le méthylmercaptan
- 0,13 ppm molaire pour l'éthylmercaptan
- 0,18 ppm molaire pour le propylmercaptan
- 0,19 ppm molaire pour l'isobutylmercaptan
- 0,24 ppm molaire pour le butylmercaptan

Ces limites sont plus élevées que celles annoncées dans certaines publications. Cela donne néanmoins un ordre de grandeur. Il faut remarquer que les plus mauvais résultats sont obtenus avec les produits dont la masse molaire est la plus grande. Cela est dû probablement à l'élargissement de ces pics en fin de chromatogramme et à la légère dérive de la ligne de base.

Ces données vont permettre de construire une courbe de calibration pour chaque composé soufré. La calibration s'effectue avec des échantillons gazeux, mais l'iso-pentane à contrôler est sous forme liquide et donc injecté en liquide. Pour commencer la courbe sera construite en prenant en abscisse les quantités exprimées en nanogramme du composé considéré et en ordonnée les surfaces. Ainsi lors de l'injection liquide de l'iso-pentane à analyser, il y aura une lecture directe de la quantité de produit soufré présente dans le volume injectée. Il suffira ensuite de ramener cette quantité lue sur la courbe à la quantité injectée. Il est bon de remarquer qu'il sera nécessaire de déterminer la quantité minimum d'iso-pentane à injecter afin de pouvoir détecter les produits soufrés.

Pour chaque composé soufré et pour chaque composition, il faut calculer la quantité réellement introduite dans le GC/MS. L'injection considérée est de 1 ml à pression atmosphérique et à température ambiante. Le tableau suivant indique pour chaque composé, les quantités en ng introduites et les surfaces obtenues.

Tableau XIV : Récapitulatif des quantités en ng introduites et des surfaces obtenues pour les six composés

H ₂ S		Méthylmercaptan		Ethylmercaptan	
Quantité en ng introduite	Surface	Quantité en ng introduite	Surface	Quantité en ng introduite	Surface
7,1	7110	10,0	7648	5,6	7470
2,8	2926	4,0	2480	2,2	2322
1,4	929	2,0	452	1,1	450
0,7	486	1,0	214	0,6	157
0,6	389	0,8	192	0,4	163
0,4	234	0,6	71	0,3	65
Propylmercaptan		Isobutylmercaptan		Butylmercaptan	
Quantité en ng introduite	Surface	Quantité en ng introduite	Surface	Quantité en ng introduite	Surface
9,3	12043	11,9	13428	14,9	12446
3,7	4329	4,8	4084	5,9	4659
1,9	891	2,4	728	3,0	865
0,9	283	1,2	184	1,5	200
0,7	312	1,0	302	1,2	314
0,6	95	0,7	134	0,9	133

Les courbes suivantes ont été réalisées sous Excel. L'équation de la droite de régression est donnée ainsi que le coefficient de corrélation.

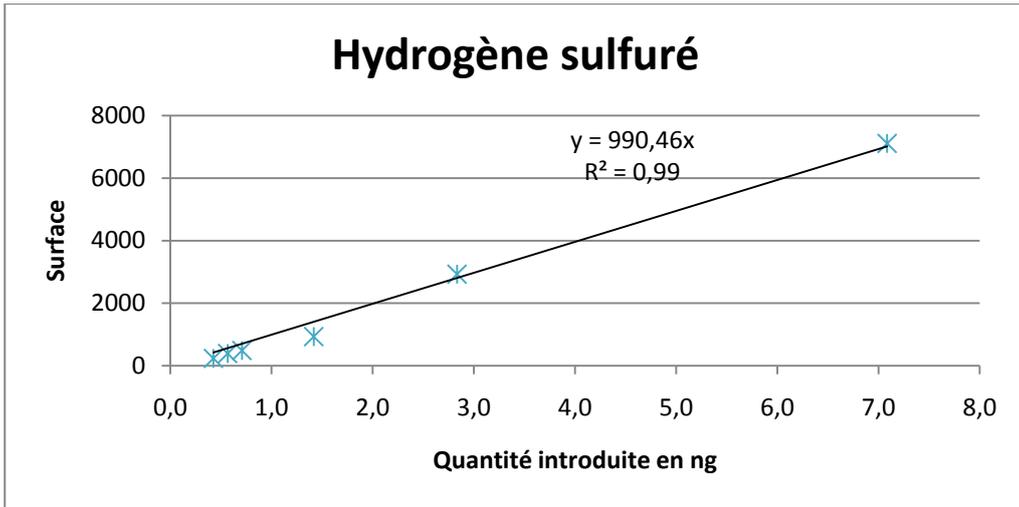


Figure 70 : Courbe d'étalonnage pour H₂S

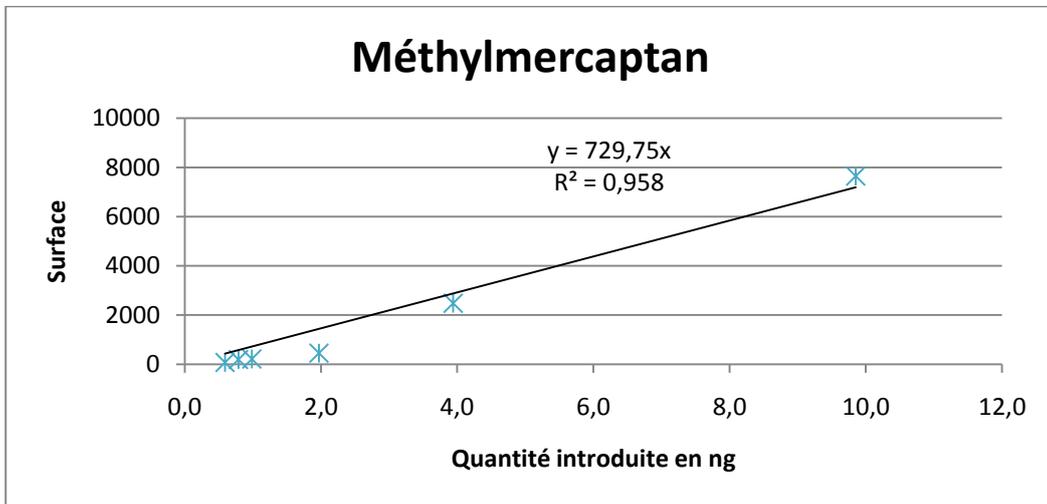


Figure 71: Courbe d'étalonnage pour le méthylmercaptan

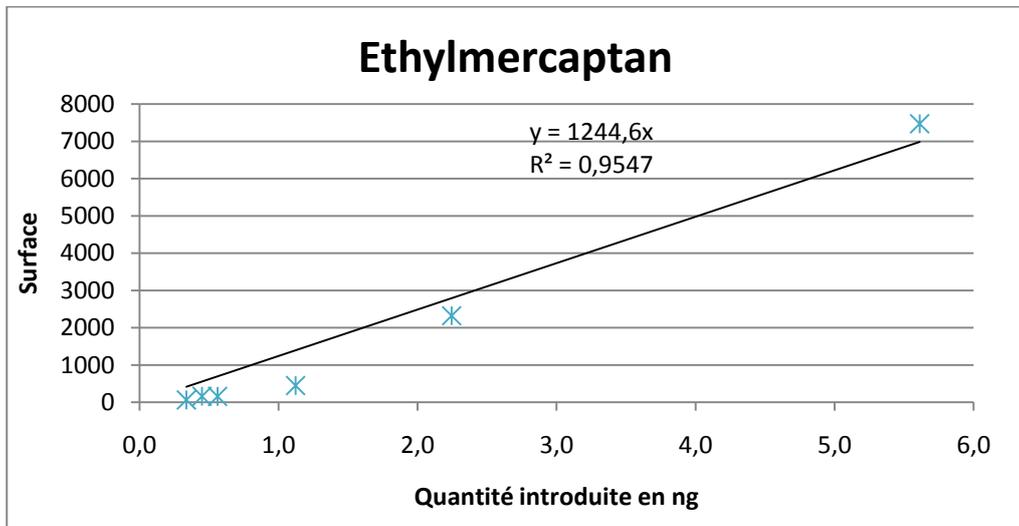


Figure 72 : Courbe d'étalonnage pour l'éthylmercaptan

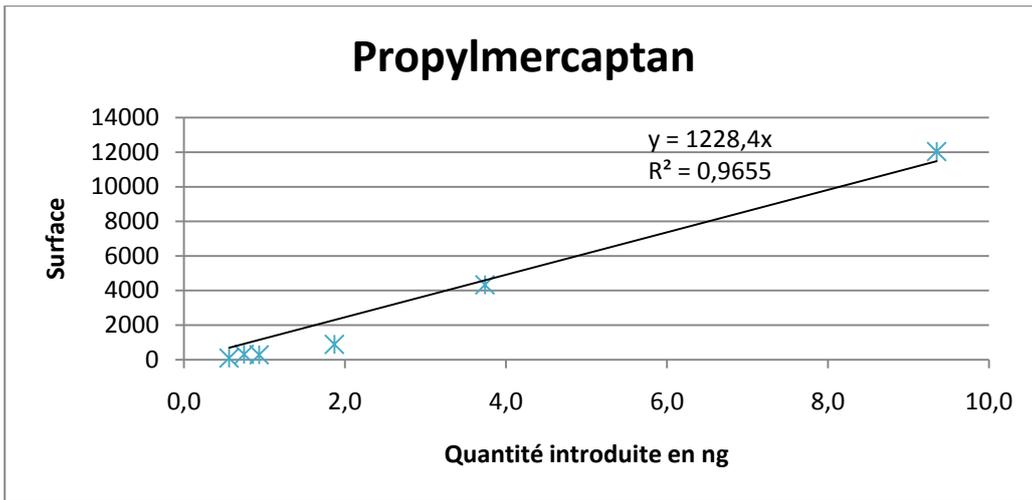


Figure 73: Courbe d'étalonnage pour le propylmercaptan

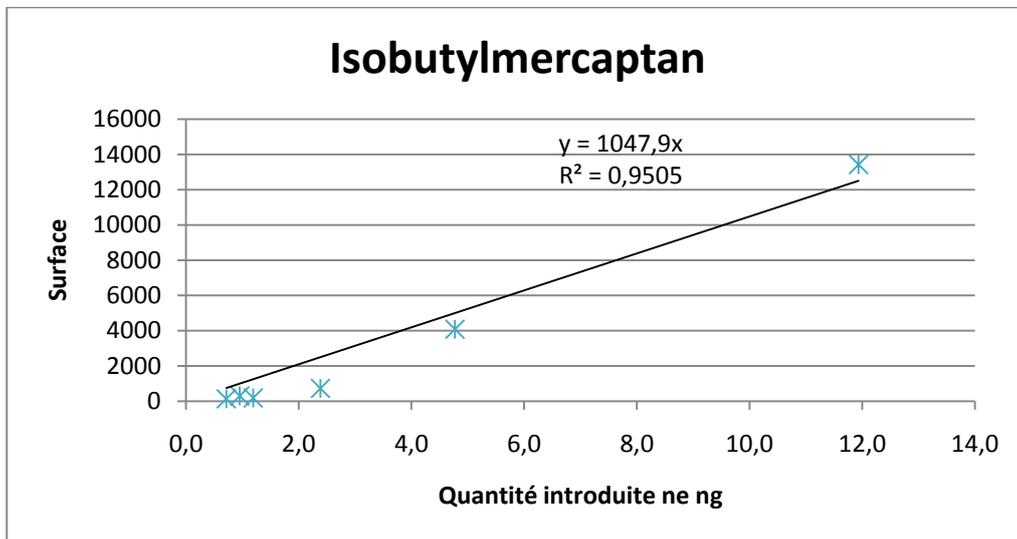


Figure 74 : Courbe d'étalonnage de l'isobutylmercaptan

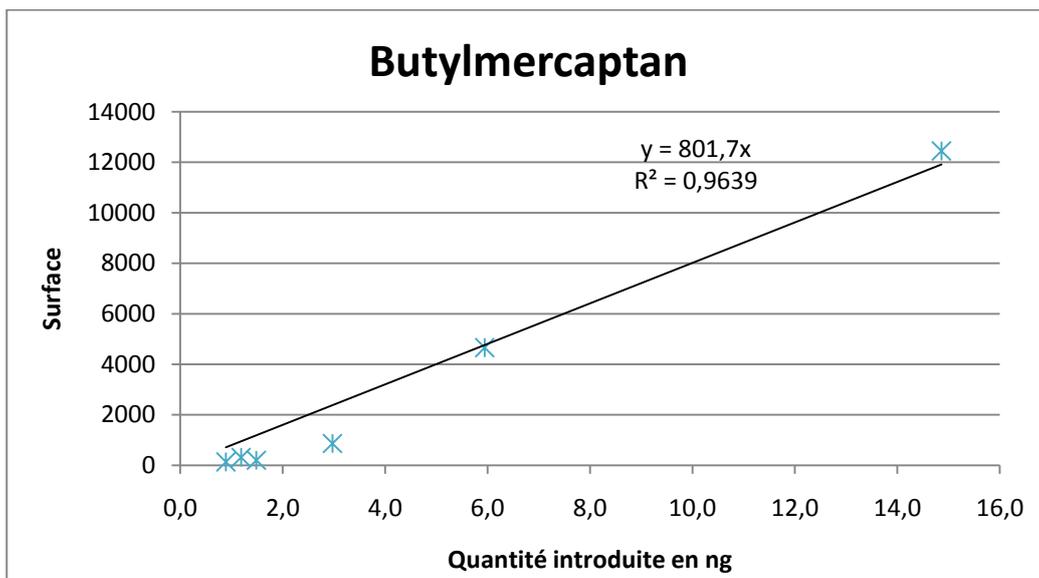


Figure 75: Courbe d'étalonnage du butylmercaptan

Le meilleur coefficient de corrélation est obtenu pour l'hydrogène sulfuré, mais il est insuffisant, généralement un coefficient de 0,999 est requis afin d'obtenir une bonne reproductibilité et répétabilité. Tous les autres coefficients sont plus faibles. Les cinq dernières courbes ont des allures similaires surtout dans les concentrations les plus faibles. Plusieurs explications sont possibles :

- Imprécision des prélèvements à la seringue.
- Imprécision du remplissage des poches en tedlar.
- Imprécision sur la pureté des produits utilisés.
- Imprécision des conditions de remplissage : température, pression.

Ces éléments mettent en avant l'importance de produits étalons fiables. Ce travail aura néanmoins permis d'apprendre à manipuler et combiner des techniques de dilution et injection qu'il est indispensable de maîtriser dans un laboratoire d'analyse.

Il reste la question concernant la quantité d'iso-pentane à injecter. Si nous regardons le tableau XIV, la plus petite quantité en ng introduite lors des essais de calibration se situe à 0,3 ng. Sachant que la masse volumique de l'iso-pentane est à 0,62 kg/l à 20°C nous aurons pour 1 µl injecté, un poids de 0,62 mg. Imaginons que pour une injection de 1 µl d'iso-pentane nous détectons un pic d'éthylmercaptan. La surface de ce dernier donne une quantité lue sur la courbe de calibration de 0,3 ng. La concentration d'éthylmercaptan dans l'iso-pentane sera alors de 0,55 ppm masse. Un iso-pentane avec une teneur en éthylmercaptan inférieur à 0,55 ppm masse ne sera donc pas détecté. Une injection plus importante devient nécessaire. Mais l'augmentation de la quantité injecté présente l'inconvénient majeur d'accroître le pic majoritaire ce qui peut contribuer à masquer les pics recherchés. Par exemple, le pic de l'éthylmercaptan se retrouvera confondu avec celui de l'iso-pentane, d'où, une fois de plus l'importance des capacités de séparation de la colonne, qui devrait probablement être plus longue, ce qui pénalise l'analyse, rendue plus longue en temps.

L'analyse d'iso-pentane odorant avec une injection de 2µl n'a pas révélé la présence de ces produits soufrés. Il est probable que les concentrations en soufre dans l'iso-pentane soit bien plus faibles et par conséquent non détectables par le GC/MS.

Pour connaître le seuil de détection olfactive des produits soufrés et pour déterminer aussi la limite de détection nécessaire à notre système chromatographique, une solution mère et différentes dilutions ont été réalisées. La solution mère a été conditionnée à partir d'un iso-pentane traité. Un µl de la solution de mercaptans utilisée précédemment a été introduit dans 100g d'iso-pentane. Plusieurs dilutions ont été réalisées.

Le tableau suivant donne les valeurs des dilutions, les concentrations en mercaptans et les teneurs en soufre.

Tableau XV: Récapitulatif des concentrations des dilutions en poids de la solution mère

	Solution mère	Dilution en %	Dilution en %	Dilution en %	Dilution en %	Dilution en %
		50,00	25,53	7,73	3,67	1,87
	ppm masse	Concentration en ppm masse				
éthanethiol	1,12	0,56	0,29	0,09	0,04	0,02
propanethiol	1,87	0,93	0,48	0,14	0,07	0,03
isobutylthiol	2,39	1,19	0,61	0,18	0,09	0,04
butylthiol	2,97	1,49	0,76	0,23	0,11	0,05
		Concentration en ppm de soufre				
éthanethiol	0,58	0,29	0,15	0,04	0,02	0,01
propanethiol	0,79	0,39	0,20	0,06	0,03	0,01
isobutylthiol	0,85	0,42	0,22	0,07	0,03	0,02
butylthiol	1,06	0,53	0,27	0,08	0,04	0,02
Soufre total	3,27	1,64	0,84	0,25	0,12	0,06
Odeur	Odorant	Odorant	Odorant	Odorant	Odorant	Très faible

La différence est importante, il serait nécessaire de descendre les limites de détection à la dizaine de ppb. Des améliorations doivent être apportées et une solution envisageable est de choisir une colonne de chromatographie plus spécifique aux produits soufrés. L'achat d'étalons certifiés est aussi plus que nécessaire dans le cas, où cette étude devrait être poursuivie.

CONCLUSION

L'analyse des odeurs et, en particulier des mauvaises odeurs, reste un challenge difficile. Ce travail en est un exemple. En partant d'un sujet à priori simple sur les odeurs désagréables que peut avoir l'iso-pentane, on découvre petit à petit un domaine complexe, difficile à appréhender : le monde des odeurs.

L'odeur est une entité évanescence, subtile, impalpable. Sa caractérisation est pour la plupart des personnes difficile à mettre en mots malgré toute la richesse du vocabulaire. Chaque domaine qui touche de près ou de loin à l'odeur se crée son propre vocabulaire pour expliquer, pour traduire le ressenti olfactif. L'odorat s'éduque.

De nombreux chercheurs se sont penchés sur le problème de la connexion entre les molécules odorantes et les cellules de la muqueuse du nez. Plusieurs hypothèses ont été avancées comme celle de la clé-serrure mais aucune ne peut expliquer complètement le mécanisme de reconnaissance des molécules. Cette dernière est particulièrement complexe : des composés avec des structures moléculaires proches et des odeurs similaires, des composés avec des structures moléculaires proches mais des odeurs différentes, des composés avec la même odeur mais des structures moléculaires complètement différentes.

Parmi toutes ces molécules quelques unes sont connues particulièrement pour leur mauvaise odeur. Elles appartiennent à certaines familles chimiques comme les composés soufrés, les amines. Leur seuil de détection olfactif est généralement très bas. Cela permet de détecter rapidement les nuisances générées par ces produits.

Les domaines de la parfumerie et de la cosmétique sont des secteurs où toutes les mauvaises odeurs sont traquées. L'iso-pentane fait parti des nombreux produits utilisés dans ces industries. D'où l'importance d'identifier et de mesurer les impuretés odorantes. L'iso-pentane est issu du raffinage du pétrole et il subit de nombreux traitements et en particulier une désodorisation dans l'usine Créalis avant d'arriver en clientèle. Parmi les polluants olfactifs possibles, les meilleurs candidats sont sans nul doute les produits soufrés.

Le contrôle olfactif est réalisé par le laboratoire de Créalis. Mais cette détection présente quelques inconvénients : respiration des vapeurs d'hydrocarbures pendant le test olfactif, difficulté d'apprécier la qualité olfactive. Par conséquent il est apparu nécessaire de déterminer par d'autres techniques la conformité de l'odeur de l'iso-pentane. Ce nouveau contrôle doit permettre non seulement de vérifier la conformité des réceptions mais aussi de pouvoir suivre l'évolution de la saturation du tamis. Cette étude s'est donc attachée à rechercher ses impuretés avec les techniques dont disposait le laboratoire.

Une recherche qualitative par GC/MS a permis une première exploration des impuretés présentes dans l'iso-pentane. Ce travail a été réalisé sur deux colonnes chromatographiques : porabond Q et 5MS. Les iso-pentanes possédant une odeur correcte n'ont pas révélé d'impuretés particulières ou peut être quelques alcanes et alkylbenzènes en très faible quantité. En revanche, l'iso-pentane possédant une odeur qualifiée de « javel » présente plusieurs impuretés : amylène hydrate, 2 butanone 3 méthyl, quatre pics inconnus. L'identification de ces derniers, donnée par leur spectre de masse, laisse à penser que ces composés font partie de la famille des molécules oxygénées. Ce produit a été traité au laboratoire, sur le tamis moléculaire utilisé dans l'unité de désodorisation, les impuretés citées précédemment ont disparues ainsi que l'odeur. La société Catalyse qui a analysé ce produit odorant explique la difficulté ou l'approximation de leur identification par un phénomène de dégradation ou de recombinaison. Mais la relation avec l'odeur est difficile à établir. Connaissant le procédé de fabrication de l'iso-pentane les composés soufrés restent néanmoins de bons candidats mais leur teneur est peut être trop faible pour être détectée.

L'hypothèse des produits soufrés ne pouvant être écartée, il est apparu important de pouvoir les concentrer. Afin de les mesurer, nous nous sommes tournés vers une technique de concentration sur tube adsorbant, suivie d'une thermo-désorption couplée avec un fast chromatographe équipé d'un spectromètre de masse. Ce Travail a été réalisé en collaboration avec la société Explorair, société spécialisée dans l'analyse environnementale, en particulier pour les polluants de l'air. La matrice iso-pentane a contribué à la saturation des tubes perturbant ainsi la rétention des polluants. Néanmoins plusieurs composés oxygénés ont été détectés. Leur concentration est apparue nettement plus importante dans l'iso-pentane odorant que dans l'iso-pentane olfactivement correcte. L'exploitation des différents chromatogrammes a montré la présence d'acide acétique sur le produit odorant mais n'a pas révélé la présence de produit soufré.

Si éventuellement ces derniers sont présents, ils le sont à des teneurs très faibles. Ils sont donc piégés sur le tamis moléculaire de l'unité de désodorisation. En partant de ce constat nous avons mené deux essais de saturation au laboratoire : un sur le tamis moléculaire 13X et l'autre sur du charbon actif. Afin de récupérer les polluants, tamis et charbon actif sont immergés dans du disulfure de carbone. L'analyse des produits de récupération du tamis ont permis de trouver de l'amylène hydrate, des composés oxygénés et du benzène. L'analyse relative au charbon actif a révélé de l'amylène hydrate, des composés oxygénés, du benzène et des xylènes. Ces essais montrent la présence d'aromatiques et confirment la présence de molécules oxygénées. L'odeur de « javel » est donc peut être une combinaison de ces différents composés oxygénés que nous retrouvons toujours sur les iso-pentanes à odeur de « javel ».

La corrélation entre molécules oxygénés et odeur reste cependant difficile à établir. Pour aller plus loin dans cette approche et, sachant que ces molécules possèdent un temps de rétention supérieur à celui de l'iso-pentane, un essai de concentration par évaporation forcée a été

mené sur plusieurs iso-pentanes. Tous les iso-pentanes possédant l'odeur de « javel » de faible à prononcée sont devenus après concentration fortement odorant. L'analyse chromatographique de ces produits a donné de l'amylène hydrate, des composés oxygénés en teneur plus importante et pour un d'entre eux des alcanes et des alkyl-benzènes. Concernant les produits non odorants, le concentrât a présenté une odeur de « brûlé ». Les chromatographies ont montré la présence d'alcanes et de cyclo-alcanes. La présence des molécules oxygénées, rencontrées plusieurs fois au cours de cette étude, sont toujours associée à l'odeur de « javel ». L'odeur de « brûlé » apporte un ressenti olfactif certainement plus près des produits soufrés mais leur concentration est certainement en dessous de la limite de détection de notre appareillage. Mais l'information importante apportée par cet essai est que les molécules recherchées ont certainement des points d'ébullition supérieurs à celui de l'iso-pentane.

Notre fournisseur ainsi que la société Catalyse, qui a analysé un iso-pentane possédant une odeur de « javel », ont mentionné la possibilité d'une dégradation ou oxydation du produit. La recherche bibliographique sur ce sujet est peu fournie. Un phénomène d'auto-oxydation peut générer des hydro-péroxydes qui se transforment ensuite en différentes espèces oxygénées. Les hydro-péroxydes et peroxydes sont des molécules instables et leur analyse est particulièrement difficile. Les résultats obtenus avec un kit de test aux hydro-péroxydes, même si une détection a été obtenue avec les produits odorants, ne nous permet pas de conclure.

Afin de mieux connaître nos possibilités en terme d'analyse de produits soufrés et, pour répondre à une demande de mon entreprise, une étude de faisabilité de l'analyse quantitative des soufrés a été entreprise. Plusieurs difficultés sont apparues. La première concerne la nature de ces produits : réactivité, adsorption sur les parties métalliques, toxicité. En second, la réalisation des étalons s'est avérée particulièrement délicate et cela explique certainement en grande partie la mauvaise linéarité des courbes de calibration. Ces analyses de traces demandent donc d'acquérir un savoir-faire particulier. Néanmoins les limites de détection ont été approximées au environ de 0,3 ppm molaire mais cette valeur est beaucoup plus élevée que la limite de détection olfactive des soufrés dans l'iso-pentane.

Au terme de ce travail, plusieurs réflexions peuvent être faites. Le problème des impuretés malodorantes de l'iso-pentane est complexe, mais néanmoins très intéressante de part sa nature. De plus, il est toujours passionnant de pouvoir traiter un sujet du début à la fin : recherche bibliographique, étude des différentes possibilités pour résoudre le problème, essais et analyses à mettre en place. Souvent ces recherches nous mènent sur des pistes que nous ne soupçonnions pas à l'origine, ce qui a été le cas dans cette étude. L'analyse des traces de produits soufrés nous oblige à revoir et à apprendre de nouvelles techniques de travail, ce qui est particulièrement formateur.

En conclusion de cette étude nous pouvons affirmer que l'installation de l'unité de désodorisation est un choix approprié. En effet nous avons pu voir tout au long de ce travail

qu'elle remplissait parfaitement son rôle. L'analyse des produits odorants, surtout ceux présentant une odeur de « javel », montre la présence de composés oxygénés. Il est certainement envisageable d'exploiter ce point pour suivre l'évolution de la saturation du tamis moléculaire. Ainsi un contrôle périodique, à définir, permettrait l'anticipation du changement de la charge de tamis moléculaire de l'unité de désodorisation. Il est aussi possible de mettre en place un contrôle régulier des réceptions d'iso-pentane. La limite de détection de notre appareillage nous permet de vérifier la bonne conformité du produit, c'est-à-dire une teneur en soufre inférieure à 1 ppm. Nous réceptionnons aussi d'autres hydrocarbures et il me semble plus que raisonnable de transposer ce contrôle à ces produits. Cela nous permettrait d'apporter un argument supplémentaire au test d'odeur, lors d'un refus de produit.

Toutefois pour réaliser au mieux ce travail, quelques sujétions peuvent être apportées. Nous pouvons envisager l'acquisition d'un appareil de chromatographie équipé spécifiquement pour le dosage des produits soufrés : détecteurs spécifiques FPD ou PFPD. Cette solution présente l'avantage de pouvoir équiper ce chromatographe avec un autre détecteur comme par exemple un FID. Nous pouvons aussi apporter des modifications à notre appareil de chromatographie équipé d'un spectromètre de masse, en remplaçant le TCD de cet appareil par un détecteur spécifique aux soufres ou, éventuellement en ajoutant un four à pyrolyse afin de transformer les produits soufrés en SO₂. Mais étant donné nos autres activités dans le domaine des hydrocarbures, il me paraît nécessaire néanmoins d'acquérir un détecteur FID. En plus de ce matériel, il est primordial de s'équiper d'une colonne spécifique à la détection des produits soufrés et d'étalons référencés. Il nous est souvent demandé des analyses de traces et comme nous venons de le voir dans ce document, ces analyses demandent un soin particulier et des étalons que nous ne sommes pas à même de réaliser au laboratoire. Il existe dans le commerce des diluteurs permettant de réaliser aisément une gamme étalon ce qui permettrait de travailler plus précisément. Ce plan d'action peut être étalé sur quelques années mais il permettra, sans nul doute, de mieux armer le laboratoire pour répondre aux demandes de notre société commerciale.

ANNEXE 1 : Description de la source à impact électronique du GC/MS

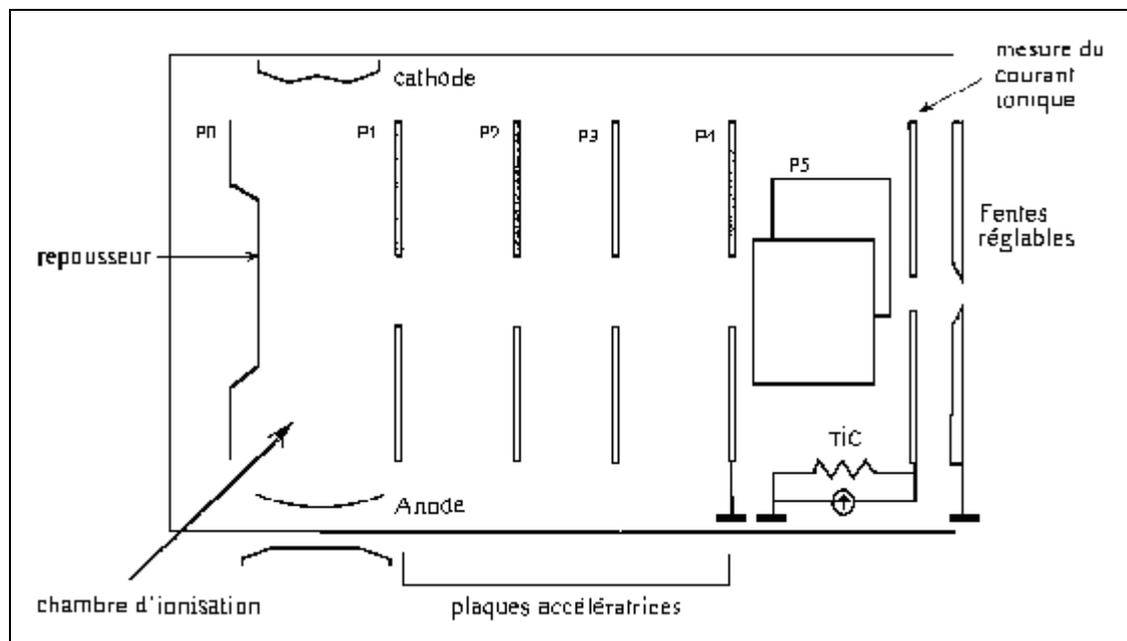


Figure 76 : Source à impact électronique d'un spectromètre de masse¹

Cette cellule à impact électronique est réalisée en acier inoxydable, son volume est d'environ 1 cm^3 . Le filament de rhénium de la cathode émet des électrons par effet thermoélectronique et ils sont ensuite accélérés vers l'anode par une différence de potentiel. Les différents ions obtenus après fragmentation sont entraînés vers l'analyseur par le repousseur (P0) et les plaques accélératrices (P1 à P4). A la sortie de la cellule le courant ionique total (TIC) est mesuré

¹ M Patrick Arpino, M. C. (2006). Document de stage de formation en GC/MS .

ANNEXE 2 : Description du quadripôle d'un spectromètre de masse

Un quadripôle est constitué de quatre barres parallèles entre lesquelles on applique un potentiel continu U et une potentielle alternative radiofréquence $V \cos \omega t$ avec ω représentant la fréquence et t le temps. (figure 73) A partir des équations de Mathieu on peut déterminer la trajectoire des ions et obtenir la relation suivante :

$$a_u = \frac{8zeU}{mr_0^2\omega^2} \text{ et } q_u = \frac{4zeV}{mr_0^2\omega^2} \Rightarrow U = \frac{m}{ze} \times \frac{\omega^2 r_0^2}{8} \times a_u \text{ et } V = \frac{m}{ze} \times \frac{\omega^2 r_0^2}{4} \times q_u$$

Selon les valeurs de la masse m de l'ion, de U et de V certains ions peuvent avoir une trajectoire oscillante et rester entre les cylindres pour atteindre finalement le détecteur. Les autres ions seront éjectés. On peut donc établir un diagramme de stabilité pour chaque masse.(figure 64)

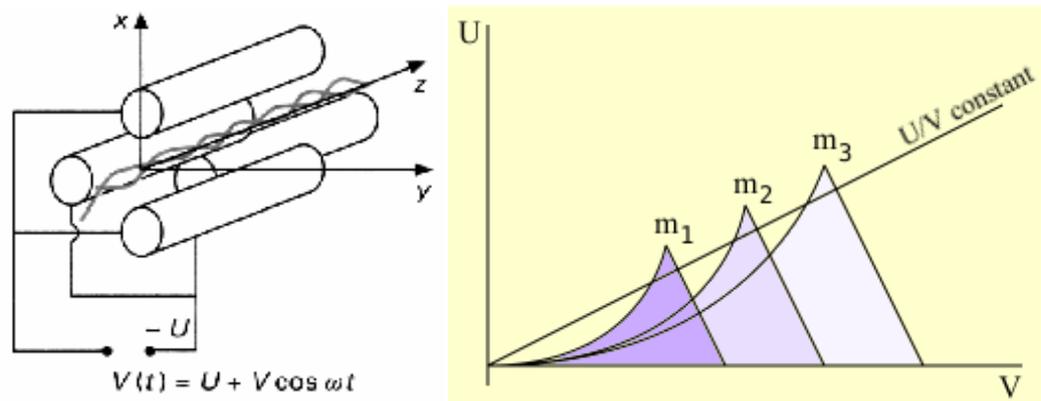


Figure 77 : Schéma du quadripôle (gauche) et schéma de stabilité (droite)¹

Les domaines de stabilité sont sous les courbes. Le rapport U sur V est constant et la droite U/V appelée droite de fonctionnement doit passer dans le domaine de stabilité des masses. Pour obtenir une bonne détection en masse la droite doit passer simultanément par les trois domaines de stabilité représentés sur la figure pour les masses $m_3 > m_2 > m_1$.

¹ <http://www.dcmr.polytechnique.fr:moyens/quadrap.pdf>. (s.d.). Consulté le Avril 15, 2008

ANNEXE 3 : Schéma du montage de la vanne à gaz du GC/MS

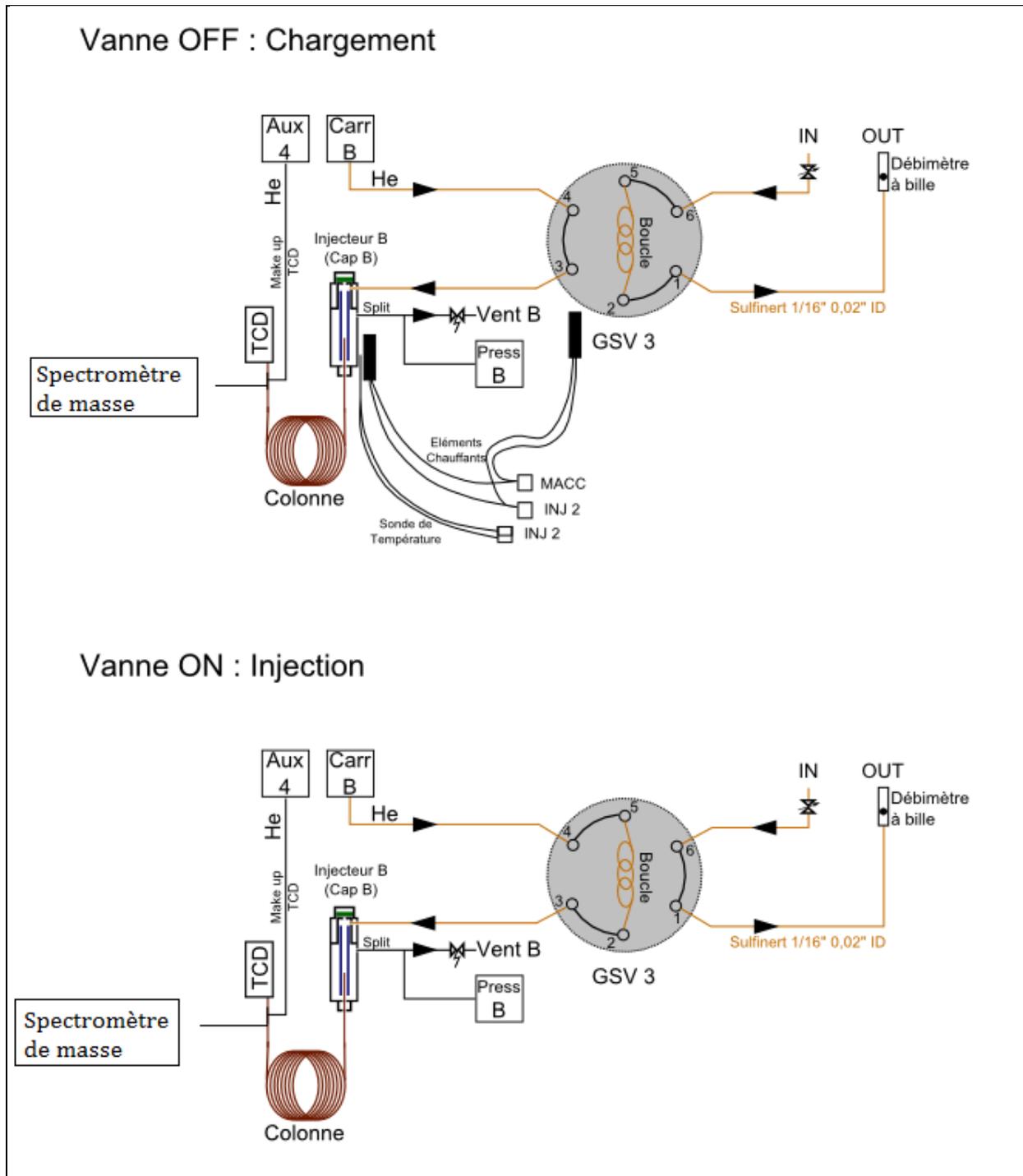


Figure 78 : Schéma du GC avec la vanne à gaz¹

¹ Antélia. (s.d.). Schéma de l'installation de la vanne à gaz sur le GC/MS.

Bibliographie

(s.d.). Consulté le Novembre 17, 2009, sur <http://www.m2proanalytique.ups-tlse.fr/2006%20GC-MS.pdf>.

ADEME. *POLLUTIONS OLFACTIVES*. DUNOD.

AFNOR. (2005, Janvier). ASTM D 3246. *Standard test method for sulfur in petroleum gas by oxidative microcoulometry*. AFNOR.

Agilent technologie. (2000). *Capillary column selectivity and inertness for sulfur gas analysis in light hydrocarbon streams by gas chromatography*. Consulté le Novembre 25, 2008, sur Agilent technologies.

Agilent technologies. (s.d.). Consulté le Septembre 11, 2009, sur <http://www.chem.agilent.com/EN-US/PRODUCTS/INSTRUMENTS/GC/THERMALDESORPTION/Pages/gp8419.aspx>.

Agilent technologies. (2008, August 12). *Detection of compounds in natural gas according to ASTM D5504 with Agilent's dual plasma sulfur chemiluminescence detector on the 7890A gas chromatograph*. Consulté le Septembre 10, 2008, sur Agilent technologies.

Agilent technologies. (2003, March 17). *Dual-channel gas chromatographic system for the determination of low-level sulfur in hydrocarbon gases*. Consulté le Septembre 10, 2008, sur Agilent technologies.

Agilent technologies. (2001, November 14). *Use of GC/MSD for determination of volatile sulfur: application in natural gas fuel cell systems and other gaseous streams*. Consulté le Septembre 10, 2008, sur Agilent technologies.

Agilent technologies. (2001, May 17). *Volatile sulfur in natural gas, refinery gas and liquified petroleum gas*. Consulté le Septembre 10, 2008, sur Agilent technologies.

Antélia. (s.d.). Schéma de l'installation de la vanne à gaz sur le GC/MS.

ASTM. (2004, Janvier). ASTM D 4045. *Standard test method for sulfur in petroleum products by hydrogenolysis and rateometric colorimetry*. ASTM.

ASTM. (2001, Avril). ASTM D 5453. *Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel and engine oil by ultraviolet fluorescence*. ASTM.

Bourgeois, A. (2009). http://www.educnet.education.fr/rnchimie/chi_org/ab/chap6-alcanes.pdf. Consulté le Janvier 2010, sur <http://www.educnet.education.fr>.

Créalix. (2003, juillet 3). Schéma du procédé de désodorisation de l'iso-pentane. Saint Priest, 69.

Gautier, M. P. (2007, Octobre 5). Analyses thermochimiques et cinétiques de l'auto-inflammation en mode HCCI des isomères du butane. Développement et instrumentation d'un banc moteur dédié aux études de basse température. *Thèse de l'université Lille 1*. Lille.

<http://www.dcmr.polytechnique.fr:moyens/quadtrap.pdf>. (s.d.). Consulté le Avril 15, 2008

http://spiral.univ-lyon1.fr/files_m/M1054/web/ChimieOrganique2008Web/Chimie-Organique-CD-1A/Contenu-CD-1A/1d-Cours-et-exercices/2a-Chapitres-1-a-8/3f-Chapitre-6/4a-cours/poly-chap-6.pdf. (2008-2009). Consulté le Janvier 2010, sur <http://spiral.univ-lyon1.fr>.

IFP. (s.d.). Schéma de raffinage. *Document de formation IFP* .

INRS. (2007). Benzène. *Fiche toxicologique n° 49* .

INRS. (2008). Toluène. *Fiche toxicologique n° 74* .

INRS. (2009). Xylènes. *Fiche toxicologique n° 77* .

Kraus, R. S. *Le raffinage du pétrole n°78*. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail.

Lemarquand, J., & Triolet, J. (2002). *Identification et manipulation des composés peroxydables*. Paris: INRS.

M Patrick Arpino, M. C. (2006). Document de stage de formation en GC/MS .

Nez humain ou électronique, pour pressentir les nuisances olfactives. (2005, Décembre). *Mesures n°780* , pp. 46-49.

Odeurs. (2006, Septembre). *TERRAIN* .

polycopiés de cours de chromatographie. (s.d.).

Restek. (s.d.). Consulté le Septembre 11, 2009, sur http://www.chromspec.com/pdf/lit/thermal_desorption_tubes.pdf.

S.Kraus, R. *La prospection et l'extraction pétrolières n° 75*. Encyclopédie de sécurité et de santé du travail.

Société EXXON. (s.d.). Fiches techniques et spécifications.

Société EXXON. (s.d.). Plaquette commerciale.

Uwe J Meierhenrich, J. G.-B. (2005, Août-septembre). De la molécule à l'odeur. *L'actualité chimique n°289* , pp. 29-40.

Vogin, B., Barronet, F., & Scacchi, G. (1989). Etude chimique et cinétique de l'oxydation homogène en phase gazeuse d'alcanes légers : isobutane. *Can.J.Chem n°67* , pp. 759-772.

Liste des figures

Figure 1 : Exemples de composés possédant des structures proches et des propriétés olfactives différentes.	12
Figure 2 : Exemples de composés présentant des structures proches et des odeurs voisines.	13
Figure 3 : Exemples de composés à odeur de musc ayant des structures très différentes ¹	13
Figure 4 : Anatomie du système olfactif.....	15
Figure 5 : Description simplifiée du processus de transduction au niveau membranaire ¹	15
Figure 6 : Courbe de Stevens.....	17
Figure 7 : Schéma de raffinage.....	25
Figure 8 : Schéma du procédé de distillation atmosphérique	26
Figure 9 : Exemple de plages d'ébullition et de coupes pétrolières.....	27
Figure 10 : Schéma du procédé d'hydrodésulfuration	28
Figure 11 : Spécifications de l'iso-pentane T	29
Figure 12 : Spécifications de l'iso-pentane S ¹	29
Figure 13 : Schéma du procédé de désodorisation.....	32
Figure 14 : Schéma du four à pyrolyse et du coulomètre pour détection des traces de soufre ¹	36
Figure 15 : Schéma de la détection des traces de soufre par fluorescence UV ¹	37
Figure 16 : Schéma du photomètre avec papier imprégné d'acétate de plomb ¹	38
Figure 17 : Injecteur split-splitless et injecteur on column	39
Figure 18 : Détecteur à ionisation de flamme ¹	40
Figure 19 : Schéma d'un appareil de CPG/MS.....	41
Figure 20 : Couplage chromatographique avec un détecteur à émission atomique	41
Figure 21 : Chromatogramme de l'iso-pentane de Riedel de Haën.....	47
Figure 22 : Chromatogramme de L'iso-pentane de réception référencée DA141930.....	48
Figure 23 : Chromatogramme de l'iso-pentane de réception référencée DA141788	48
Figure 24 : Chromatogrammes a) stockage de décembre 2007, b) stockage de décembre 2008.....	49
Figure 25 : Spectres des pics inconnus de la figure 24a : a) spectre du pic à 7,0 mn, b) spectre du pic à 9,3 mn, c) spectre du pic à 11,0 mn, d) spectre du pic à 14,9 mn.....	50
Figure 26 : Chromatogramme de l'iso-pentane du stockage de décembre 2007 réalisé par la société Catalyse sur une colonne 5MS	52
Figure 27 : Chromatogramme de l'iso-pentane de décembre 2007 désodorisé au laboratoire	54
Figure 28 : Chromatogramme de l'iso-pentane du stock de janvier 2009 sur porabond Q.....	55
Figure 29 : Chromatogramme sur porabond Q du stockage de décembre 2007	55
Figure 30 : Modèle de tube à désorption.....	57
Figure 31 : Schéma d'une thermo-désorption couplée à un GC/MS (TD GC/MS)	57
Figure 32: Schéma du montage pour le prélèvement sur tube adsorbant	59
Figure 33 : Chromatogramme du tube référencé 58888	60
Figure 34: Zoom sur les deux premières minutes du chromatogramme du tube 58888	61
Figure 35 : Zoom de 4,8 à 8 minutes du chromatogramme du tube 58888	61
Figure 36 : Chromatogramme sur porabond Q de l'iso-pentane utilisé en thermo-désorption avec le tube n°58888.....	62
Figure 37 : Chromatogramme du tube n° 061796	63

Figure 38 : Zoom sur les deux premières minutes du chromatogramme du tube n° 061796	63
Figure 39 : Zoom de 4,6 à 8 minutes du chromatogramme du tube 061796	64
Figure 41 : chromatogramme du tube n° 058525	65
Figure 42 : Zoom des deux premières minutes du chromatogramme du tube 058525	66
Figure 43 : Zoom des 4 à 6,8 minutes du chromatogramme du tube 058525.....	66
Figure 44 : Chromatogramme sur porabond Q de l'iso-pentane 12/07 utilisé pour le tube 058525	67
Figure 45 : Fin des chromatogrammes a) Iso-pentane avant traitement, b) iso-pentane après traitement (mode SIR : fragments de masse 43, 71, 59, 78, 91, 92).....	69
Figure 46 : Fin des chromatogrammes en mode SCAN a) avant traitement, b) après traitement	69
Figure 47 : a) CS ₂ seul, b) Tamis neuf avec du CS ₂ , c) Tamis saturé avec du CS ₂	70
Figure 48 : Chromatogramme en mode SIR fragment de masse 60 du COS, a) COS dans CS ₂ avec tamis moléculaire saturé, b) COS dans CS ₂ sur tamis moléculaire neuf, c) Intégration du pic de COS dans CS ₂ avec tamis moléculaire neuf, d) Intégration du pic du COS dans CS ₂ avec tamis moléculaire saturé	71
Figure 49 : Chromatogramme en mode SIR fragment de masse 34 pour H ₂ S, a) H ₂ S dans CS ₂ avec tamis moléculaire neuf, b) H ₂ S dans CS ₂ avec tamis moléculaire saturé, c) Intégration du pic H ₂ S dans CS ₂ avec tamis moléculaire saturé, d) Intégration du pic H ₂ S dans CS ₂ avec tamis moléculaire neuf	72
Figure 50 : Fin du chromatogramme de l'iso-pentane en mode SCAN après traitement sur charbon actif	73
Figure 51 : a) Chromatogramme du CS ₂ seul, b) Chromatogramme du CS ₂ dans du charbon actif neuf, c) Chromatogramme du CS ₂ dans du charbon actif saturé.....	74
Figure 52 : Chromatogramme en mode SIR du fragment de masse 60 du COS : a) COS dans CS ₂ avec charbon actif saturé, b) COS dans CS ₂ avec charbon actif neuf, c) Intégration du pic de COS dans CS ₂ avec charbon actif neuf, d) Intégration du pic de COS dans CS ₂ avec charbon actif saturé	75
Figure 53 : Chromatogramme en mode SCAN a) iso-pentane avant concentration par chauffage doux, b) iso-pentane concentré par chauffage doux	76
Figure 54 : Spectres de masse correspondant aux pics dont les temps de rétention sont 9,5mn, 10,9 mn et 14,5 mn.	77
Figure 55 : Chromatogramme d'un iso-pentane contenu dans un conteneur avant concentration.....	78
Figure 56 : Chromatogramme du concentrât de l'iso-pentane odorant issu d'un conteneur	78
Figure 57 : Chromatogramme iso-pentane « fût labo » a) avant concentration, b) après concentration par chauffage doux.....	79
Figure 58 : Chromatogrammes d'iso-pentane de décembre 2007 : a) avant concentration par chauffage doux, b) après concentration par chauffage doux	80
Figure 59 : Chromatogrammes d'iso-pentane référencé « fût labo désodorisé » : a) avant concentration par chauffage doux, b) après concentration	81
Figure 60 : Chromatogrammes de l'iso-pentane DA137782: a) avant concentration par chauffage doux, b) après concentration par chauffage doux.....	82
Figure 61 : Schéma d'une réaction radicalaire	84
Figure 62 : Réaction de dérivation d'un hydro-peroxyde ¹	86
Figure 63 : Chromatogramme en SCAN de 1 ml de gaz d'un mélange H ₂ S, COS, CH ₃ HS, CS ₂ et C ₂ H ₅ HS à 10 mg/m ³ chaque.	91
Figure 64 : Essai sur porabond Q d'un mélange de produits soufrés à 10 mg/m ³ en mode SCAN et SIR	92
Figure 65 : Chromatogramme du mélange iso-pentane et produits soufrés en mode SCAN et SIR pour déterminer les coélutions avec CS ₂ et le C ₂ H ₅ HS.....	93

Figure 66 : Chromatogramme de la solution mère de produits soufrés: en bas mode TIC, en haut mode SIR.....	97
Figure 67 : Dilution à 3 % de la solution mère de produits soufrés	98
Figure 68: Agrandissement du pic de l'éthylmercaptan dans la dilution à 3% de la solution mère	98
Figure 69 : Dilution à 2% de la solution mère de produits soufrés	99
Figure 70 : Courbe d'étalonnage pour H ₂ S.....	101
Figure 71: Courbe d'étalonnage pour le méthylmercaptan.....	101
Figure 72 : Courbe d'étalonnage pour l'éthylmercaptan.....	101
Figure 73: Courbe d'étalonnage pour le propylmercaptan.....	102
Figure 74 : Courbe d'étalonnage de l'isobutylmercaptan.....	102
Figure 75: Courbe d'étalonnage du butylmercaptan	102
Figure 76 : Source à impact électronique d'un spectromètre de masse	109
Figure 77 : Schéma du quadripôle (gauche) et schéma de stabilité (droite)	110
Figure 78 : Schéma du GC avec la vanne à gaz.....	111

Liste des tableaux

Tableau I : Mercaptans et leurs seuils olfactifs	18
Tableau II : Sulfures et leurs seuils olfactifs	19
Tableau III : Impression olfactive de quelques produits	20
Tableau IV : Composition approximative de pétrole brut d'origines différentes ¹	23
Tableau V: Conversion des seuils de détection en ppm molaire et en ppm masse	34
Tableau VI : Récapitulatif des avantages, inconvénients, limites de détection et coûts des différentes techniques	45
Tableau VII : Correspondance entre les pics des chromatogrammes des figures 24a et 26	52
Tableau VIII : Résultat de l'analyse réalisée par la société Catalyse	53
Tableau IX : Etude de la dégradation de l'odeur en fonction des conditions de stockage et du matériau de l'emballage.	88
Tableau X : Concentration du mélange de référence dans le méthane.....	91
Tableau XI : Masses des ions utilisés pour le mode SIR	91
Tableau XII : Concentrations en ppm molaire de la solution mère.....	95
Tableau XIII : Récapitulatif des dilutions et concentrations en ppm molaire	96
Tableau XIV : Récapitulatif des quantités en ng introduites et des surfaces obtenues pour les six composés.....	100
Tableau XV: Récapitulatif des concentrations des dilutions en poids de la solution mère	104

RESUME

L'iso-pentane est un alcane ramifié très utilisé comme propulseur dans l'industrie cosmétique. Tous les produits entrant dans la composition des produits pour la parapharmacie et la parfumerie sont strictement contrôlés. Un des critères particulièrement sensible concerne l'odeur. Il est donc primordial de déterminer les polluants susceptibles d'apporter de l'odeur.

Notre nez est un organe particulièrement bien adapté mais l'olfaction reste néanmoins une caractéristique difficile à cerner : difficulté pour décrire une odeur, complexité de sa quantification. En outre des facteurs psychologiques et culturels modifient souvent notre perception de l'odeur.

La chimie analytique offre un large panel de techniques pour identifier et quantifier les molécules responsables de l'odeur. La plupart d'entre elles sont bien connues mais leur quasi-absence nous amènent à d'autres interrogations : origine de l'odeur, évolution dans le temps de l'iso-pentane, processus déclenchant le développement de l'odeur.

Mots clés : Odeur, iso-pentane, mercaptans, soufre, désodorisation.

SUMMARY

The iso-pentane is a branched alkane used as a propellant in the cosmetics industry. All ingredients in the product composition for the para-pharmacy and perfumery are strictly controlled. Particularly sensitive criteria for the smell. It is therefore important to identify pollutants that could bring the smell.

Our nose is an organ particularly well adapted but the smell remains a feature elusive : difficult to describe the smell, its complexity quantification. In addition, psychological and cultural factors often change our perception of smell.

Analytical chemistry provides a wide range of techniques to identify and quantify the molecules. Most of them are well known but their near-absence leads us to other questions : the origin of the smell, evolution in time of iso-pentane, triggering the development process of the smell.

Keywords : Odor, Iso-pentan, mercaptans, sulfur, deodorization