

PC, IP TEM 1ere année semestre 2

# COURS D'INITIATION A PETROCHIMIE ET A L'EXPLOITATION MINIERE

Analyses pétrochimiques et minières

# **Chapitre 1 : LES LABORATOIRES DE PETROLE ET DES MINES**

## **A- LES LABORATOIRES DANS LE DOMAINE DU PETROLE**

### **1- LE ROLE DU LABORATOIRE DE PETROLE**

Le laboratoire est un des éléments essentiels dans le suivi et le contrôle des traitements.

Les responsabilités rattachées à l'ensemble de cette fonction (traitement et laboratoire) ne doivent pas être trop dispersées, Il est donc logique qu'il soit rattaché autant que faire se peut à la fonction Support Technique des opérations. Le laboratoire a pour vocation les tâches suivantes :

Vérifier la qualité des produits expédiés (normes commerciales), huile, gaz et condensats.

Participer à la surveillance et au contrôle d'efficacité des différents traitements, désémulsifiants, bactéricides, anti-corrosion, anti-dépôts, etc.

Contribuer au maintien de la qualité de l'environnement en analysant les eaux de rejet.

Contribuer à la sélection des produits chimiques de traitement et au contrôle de leurs qualités et performances.

Aider à la connaissance de la composition des fluides de production pour permettre à l'exploitant de suivre le bon fonctionnement des puits, la bonne marche des procédés de traitement et d'évacuation des fluides produits.

Dans la plupart des cas, procéder ou faire procéder par les producteurs aux échantillonnages sur site, ou, lorsque cela n'est pas le cas fournir les règles et standards liés à l'échantillonnage.

### **2- LES LABORATOIRES EN FILIALE**

Toutes les analyses en laboratoire font l'objet de normes et procédures. La description des analyses et mesures effectuées dans les laboratoires de production ainsi que les méthodes recommandées font l'objet du GM EXP 133. Les filiales disposent d'une marge d'adaptation des protocoles expérimentaux, excepté toutefois concernant le laboratoire de chargement. Dans ce laboratoire situé sur les terminaux d'expédition (oléoduc) ou de chargement (FPSO), le contrôle des produits perdrait son caractère officiel si les normes d'analyse contractuelles n'étaient pas scrupuleusement suivies.

Cependant pour les autres laboratoires et des raisons souvent liées à des problèmes d'approvisionnement spécifiques en équipement et matériels, les filiales peuvent adopter des protocoles expérimentaux différents.

## 2.1- LABORATOIRE BASE

Le laboratoire base doit être a même de réaliser toutes les analyses et tous les contrôles demandés par la filiale en routine ; ceci concerne :

Les hydrocarbures liquides, huiles et condensats

Les gaz, acides ou non

Les eaux de production, de procédés, d'injection

En général le laboratoire base comprend trois sections correspondant chacune à un fluide :

- Laboratoire huile, condensats et dépôts
- Laboratoire eaux
- Laboratoire gaz

Il supervise les activités des laboratoires de site et de chargement de rattachement.

## 2.2- LABORATOIRE SITE

Le laboratoire site est équipé pour suivre la qualité des traitements et contrôler la qualité des rejets.

Le nombre d'analyses effectuées sur site est généralement très limité, les autres analyses sont effectuées au laboratoire base de la filiale.

- Teneur en eau et sédiments (BSW)
- Teneur en huile des eaux de rejets,
- Teneur en sel de l'huile,
- Teneur en fer des eaux,
- Kit de numération de bactéries

## 2.3- LABORATOIRE TERMINAL EXPEDITION

Ce laboratoire est installé sur un terminal marin ou terrestre il peut aussi être installé sur un FPSO reliés à un terminal marin et dans ce cas il peut cumuler les fonctions des laboratoires base et site mentionnées précédemment.

Les analyses effectuées par ce laboratoire portent principalement sur les spécifications commerciales des huiles ou des gaz, à savoir :

- Mesure de la teneur en eau d'un brut ou d'un gaz
- Mesure de la teneur en sédiments de l'huile

- Mesure de la teneur en sel
- Analyse des composés soufrés du gaz.
- Masse volumique et densité.
- Viscosité

Ces analyses dites commerciales sont effectuées sur des échantillons prélevés au cours des chargements par des échantillonneurs automatiques de manière à obtenir un échantillon représentatif de la cargaison.

## **2.4- AUTRES LABORATOIRES**

Ces laboratoires apportent leur assistance aux filiales soit en cas de besoins ponctuels soit dans le cadre d'une assistance périodique contractuelle.

- Laboratoire recherche
- Laboratoire du centre technique
- Laboratoire raffinage

## **3- INFRASTRUCTURE ET ÉQUIPEMENTS**

### **3.1- INFRASTRUCTURE D'UN LABORATOIRE**

#### **3.1.1- Laboratoire base**

Suffisamment de paillasse dont 75 % aménagée sous hotte aspirante adaptée à la pressurisation.

Les produits toxiques de laboratoire (méthanol..) sont stockés dans une armoire sous clé. Certains produits (peroxydes..) sont stockés à l'écart et au frais (risques d'explosion).

La conception et la construction d'un laboratoire à terre (laboratoire base) se font suivant les référentiels nationaux du pays d'accueil ou à défaut par application des règles et codes de construction internationaux.

#### **3.1.2. Implantation sur site de production**

L'accès au laboratoire se fait par un SAS étanche. Le laboratoire site, à terre ou offshore est situé à l'écart des zones de vibration et si possible en zone classée2.

Le dimensionnement et l'organisation type d'un laboratoire sur champ on ou off shore est de l'ordre de :

- Surface au sol 15 m2
- Stockage pour les matériels et produits.

- Stockage gaz comprimés et produits à l'extérieur avec un bac de rétention pour les produits organiques dangereux en tenant compte des incompatibilités des produits entre eux.

### **3.2- EQUIPEMENTS D'UN LABORATOIRE**

#### **3.2.1. Equipements communs aux différents laboratoires**

Tout laboratoire pétrolier est équipé :

D'un mobilier technique :

- Une longueur suffisante de paillasses sous lesquelles sont disposés des éléments de rangement.
- Des hottes aspirantes destinées à la manipulation des produits inflammables ou toxiques
- Des éviers à eau pour le lavage et rinçage des matériels
- Des éviers spécifiques pour les hydrocarbures reliés à des cuves de réception situées à l'extérieur du laboratoire

D'un réseau de distribution des fluides nécessaires :

- Eau froide
- Eau chaude
- Gaz
- Air comprimé
- Oxygène
- Courant électrique
- D'un mobilier standard :
- Un bureau, une chaise
- Des tabourets
- Des étagères murales.
- Des placards

Des produits et matériels suivants :

Produits chimiques, réactifs liquides et papiers réactifs courants.

Produits chimiques requis pour la préparation des solution titrantes spécifiées dans les protocoles d'analyse.

- Verrerie courante ( éprouvettes, ampoules à décanter, béchers, burettes et pipettes, fioles jaugées ...)
- Verrerie normalisée selon les exigences des normes et procédures du laboratoire (flacons laveurs des gaz, bouilleur d'extraction à reflux..)

Petit matériel ( thermomètres. trompe à eau, poires aspirantes, matériel et produits de nettoyage...)

Matériel pour échantillonnage ( bouteilles, bidons , flacons et seringues stériles..)

### 3.2.2. Equipement des sections huiles

Le laboratoire d'analyse des huiles et condensats comporte au minimum les équipements suivants ; ceux ci peuvent être adaptés au type de production à prendre en compte.

Equipements spécifiques de sécurité :

- Mise à la terre des appareils.
- Extincteurs spécifiques aux hydrocarbures.
- Détecteurs d'hydrocarbures gazeux et H<sub>2</sub>S si nécessaire.
- Hottes adaptées à la pressurisation.

Matériels :

- Centrifugeuse (six têtes).
- Bain thermostaté.
- Salinomètre.
- Aréomètre.
- Balance (précision du centigramme monoplateau électronique).
- Etuve.
- Thermomètres.
- Outillage.
- Raccords et flexibles de branchement pour les opérations d'échantillonnage.

Produits :

- Réactifs chimiques (voir normes des mesures à effectuer).
- Papiers filtres.
- Papiers de nettoyage (type essuie-tout).
- Produits d'entretien et de nettoyage des hydrocarbures.

Verrerie spécifique : voir normes des mesures à effectuer.

Verrerie courante :

- ampoules à décanter de divers volumes, éprouvettes, béchers, erlenmeyers, entonnoirs etc.
- bouteilles (un litre) et bidons (deux litres) pour échantillonnage.

### 3.2.3. Equipement des sections eaux

Le laboratoire d'analyse des eaux comporte au minimum les équipements suivants ; ces équipements peuvent être adaptés au type de production à prendre en compte.

Matériels :

- pHmètre.
- Malette "Hach".
- "Test kits".
- Réfrigérateur.
- Etuve.
- Balance de précision (au 1/10ème de milligramme).
- Incubateur.
- Dessicateurs.
- Générateur d'eau distillée.
- Papier filtre.
- Filtres millipore ou compteur de particules (granulomètre).
- Agitateurs magnétiques chauffants et barreaux magnétiques.

Produits :

- Réactifs chimiques (voir normes des mesures à effectuer).
- Produits de nettoyage de la verrerie.
- Papier de nettoyage "essuie-tout".
- Verrerie et matériels divers spécifique : voir la liste des normes des mesures à effectuer.

Verrerie et matériels divers courante : éprouvettes, pipettes automatiques, béchers, entonnoirs, erlenmeyers, pipettes, burettes, poire aspirante, trompe à eau, fioles jaugées, compte-gouttes, flaconnage, seringues stériles jetables (1 cm<sup>3</sup>) etc.

### 3.2.4. Equipement des sections gaz

Le laboratoire d'analyse des gaz comporte au minimum les équipements suivants ; ces équipements peuvent être adaptés au type de production à prendre en compte.

Matériels :

- Chromatographe équipé d'un four à programmation de température et d'une vanne à gaz.
- "Dew point tester" ou similaire.
- Enregistreur - intégrateur - colonnes conditionnées.
- Etuve (chauffage des bouteilles d'échantillonnage) (voir paragraphe Sécurité).
- Réfrigérateur (50 litres).

- Alimentation stabilisée.
- Seringues, aiguilles.
- Pièces de rechange du chromatographe.
- Sécheur de gaz.
- Pompe à vide (à palette) avec piège.
- Baromètre, compteur à gaz.
- Outillage.
- Raccords et flexibles de branchement pour les opérations d'échantillonnage.

Produits :

- Propane ou gaz carbonique ("Dew point tester").
- Hélium (pureté : 99,5 %).
- Hydrogène
- Mélanges gazeux étalons chromatographiques (voir Laboratoire Central).
- Eau distillée.
- Réactifs chimiques (voir normes des mesures à effectuer).
- Verrerie normalisée : pour barbotage des gaz pour mesure de la teneur en gaz acides CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S.

Verrerie courante :

- pipettes, éprouvettes, béchers, fioles à vide, erlenmeyers....
- matériel d'échantillonnage (sondes, bouteilles, voir tableaux d'échantillonnage).

*Exemple laboratoire chantier mer*





Laboratoire	Production Huile	Production Gaz	Traitement Eaux	Huile + Gaz + Eau
Type de mesures	Eau et sédiments (BSW) Salinité, Densité	Point de rosée (eau) Pouvoir calorifique Teneur en H <sub>2</sub> S Composition	PH Matières en suspension Teneur en HC, O <sub>2</sub> , Chlore	Toutes mesures
<b>Dimensions</b>				
Surface laboratoire	16 m <sup>2</sup>	12 m <sup>2</sup> (3 x 4)	24 m <sup>2</sup> (6 x 4)	42 m <sup>2</sup>
Surface stockage	5 m <sup>2</sup>	4 m <sup>2</sup>	8 m <sup>2</sup>	
Longueur de paillasse	5 ml	5 ml	10 ml	17 ml
Longueur d'évier	1,2 ml	0,6 ml	1,2 ml	
Longueur de hotte aspirante	1,5 ml			
<b>Electricité</b>				
Courant 3 x 380 V				
Courant 3 x 220 V	Oui			
Courant 24 V / 48 V DC	Oui			
Courant ondulé		Oui		Oui
<b>Fluides courants</b>				
Eau froide	Oui			
Eau chaude	Oui			
Eau déminéralisée		Oui		
<b>Fluides laboratoire</b>				
Propane (C3H8)		Oui		Oui
Gaz carbonique (CO2)				
Hélium (He)		Oui		Oui
Oxygène (O)			Oui	
Argon (A)				
Azote (N2)				
Acétylène (C2H2)				
Hydrogène (H)				
Air comprimé Cat.1	Oui (10 bar)			
Air comprimé Cat.2				
<b>Evacuations</b>				
Eaux usées	Oui			
Hydrocarbures liquides	Oui			

Conditions d'ambiance			
Température	18 à 22 °C		
Hygrométrie	50% +/- 10		
Surpression (selon class. zone)	Spécifications particulières		
Dépression (selon class. zone)	Spécifications particulières		
Produits utilisés et stockés			
Mercure	Non		
Réactif chimique	Oui		
Mélange gazeux étalons			
Chromatographie		Oui	
Papiers filtres	Oui		Oui
Produit nettoyage verrerie			Oui
Papier nettoyage essuie-tout	Oui		Oui
Produit nettoyage hydrocarbures	Oui		Oui
Solvants	Oui		
Signalisations et alarmes - Local			
TA équipements instruments	Oui		
TS équipements instruments	Oui		
TS expériences en cours	Oui		
Signalisations et alarmes – Salle de contrôle			
TA équipements instruments	Oui		
TS équipements instruments	Oui		

*Table 1: Caractéristiques et niveaux d'équipements minimum d'un laboratoire de chantier en mer*

## B- Les laboratoires dans le domaine des mines

Les Laboratoires Mine réalisent des prestations dans les trois domaines suivants :

- Minéralurgie
- Chimie Minérale
- Minéralogie et pétrographie

Les données des laboratoires sont gérées à l'aide d'une application informatique qui permet d'assurer la traçabilité des opérations réalisées pour chaque échantillon, la gestion des analyses et la gestion des ressources.

Toutes les analyses doivent respectées les normes internationales telles que la norme ISO (001 et autres).

### 1- Laboratoires Mine - Minéralurgie

Le laboratoire de minéralurgie réalise des essais de valorisation sur divers types de minerais en batch et en circuit pilote.

## 1.1- Les prestations

- Préparation des échantillons, étude et essais de valorisation des minerais ;
- Concassage-broyage-pulvérisation ;
- Concentration gravimétrique ;
- Séparation magnétique et électrostatique ;
- Flottation ;
- Lixiviation-biolixiviation-cyanuration ;
- Grillage et calcination ;
- Caractérisation physico-chimique des substances minérales et roches industrielles.



## 1.2- Les moyens matériels

- Divers concasseurs à mâchoires, à cylindres, à cône, à percussion ;
- Broyeurs à disques, à boulets, à barres ;
- Jigs, tables à secousses, séparatrices électromagnétiques, séparatrice électrostatique, diverses machines de flottation, agitateurs, ... ;
- Une unité pilote de flottation modulable de 100 Kg/h de capacité.

## 2- Laboratoires Mine - Chimie Minérale

Le laboratoire de chimie minérale est spécialisé dans le domaine des analyses chimiques inorganiques et physico-chimiques.

### 2.1- Les prestations

- Analyse des éléments traces : Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Pb, Sb, Sr, V, Y, Zn, Sc, Ga, Ge, Th, Ta, P, Hf, U, W, Sn ;
- Analyse des éléments majeurs : SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Perte au feu ;
- Analyse des terres rares : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu, Tm ;
- Analyse des métaux précieux : Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Re ;
- Analyse du mercure, du soufre et du carbone ;
- Analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X ;
- Analyse par les méthodes conventionnelles des fortes teneurs : Ag, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, Sb, Sn, Ba, Sr ;
- Autres analyses : Soufre total, Soufre et sulfures, Sulfates, Carbonates, Dioxyde de manganèse, Humidité, Densité réelle, Insolubles des sels ;

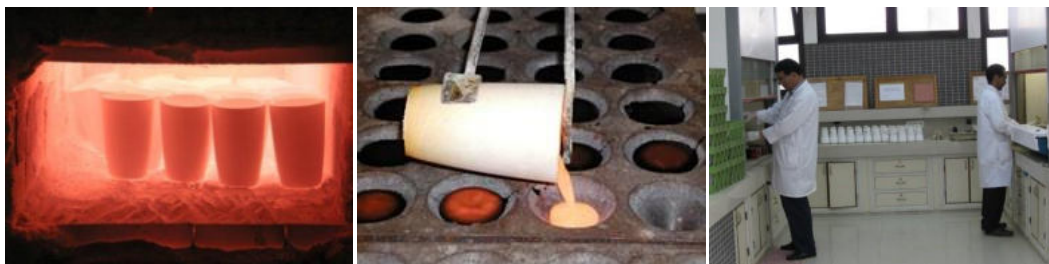
- Analyse des eaux : Eléments traces, Chlorures, TA-TAC, MES, Résidu à sec, Dureté totale, Sulfates, Conductivité, pH.



## 2.2- Les moyens matériels

Afin de satisfaire les différentes prestations demandées par nos clients, le laboratoire de chimie minérale est équipé de différents instruments analytiques, à savoir :

- 2 Spectromètres d'émission atomique à plasma à couplage inductif ;
- 3 Spectromètres d'absorption atomique à flamme, à four graphite et à dispositif hydrures ;
- 1 Spectromètre de fluorescence aux rayons X ;
- 1 Diffractomètre des rayons X ;
- 1 Analyseur de soufre et de carbone ;
- 1 Analyseur de mercure ;
- pH-mètres, conductimètres, potentiomètres, titreur, burette numérique... ;
- Plusieurs matériels de préparations chimiques tels que les fours à moufles, les agitateurs, les plaques chauffantes, les distributeurs, les balances de précision, les étuves, les minéralisateurs rapides, l'homogénéisateur, la pastilleuse, la perleuse...



## 3- Laboratoires Mine - Minéralogie et pétrographie

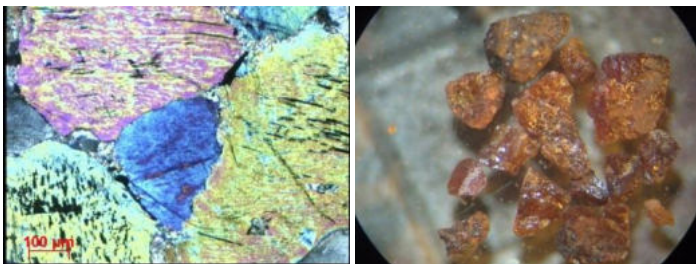
Le laboratoire de minéralogie a pour mission la réalisation des prestations minéralogiques (préparation des échantillons et/ou études) conformément aux demandes des clients ONHYM et tiers.

### 3.1- Les prestations

- Confection des lames minces couvertes (30 $\mu$ m) de dimensions standards 30mmx45mm, destinées à l'étude pétrographique ; Confection de lames minces polies, pour études en lumière réfléchie, au MEB, à la microsonde électronique ;
- Préparation de sections polies destinées à l'étude métallographique en lumière réfléchie ;
- Préparations des concentrés des minéraux en grains au moyen de liqueurs denses et par séparation magnétique.



- Etudes pétrographiques permettent d'identifier les faciès de roches : magmatiques, métamorphiques et sédimentaires par analyse de lames minces au microscope optique à lumière transmise ;
- Etudes minéralogiques des concentrés alluvionnaires et des concentrés de roches broyées, permettant l'identification des minéraux en grains par observation à la loupe binoculaire.



### 3.2- Les moyens matériels

- Tronçonneuses à disques diamantés, rectifieuses, lapidaires, polisseuses..... ;
- Micro broyeurs, appareil d'imprégnation sous vide.... ;
- Microscopes types Zeïss Axiotech (munis d'une caméra et du logiciel Axio vision) et Leïtz Orthoplan, ... ;
- Loupes types Zeiss, Olympus, Nikon... ;
- Appareil photo pour microscope ;
- Appareil photo pour loupe binoculaire.



# Chapitre 2 : GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉCHANTILLONNAGE

## I- ÉCHANTILLONNAGE DANS LE DOMAINE PÉTROLIER

### 1- RÔLE ET IMPORTANCE DE L'ÉCHANTILLONNAGE

De la qualité de l'échantillonnage dépend la représentativité de la mesure effectuée par la suite en laboratoire. Il ne peut y avoir de bonne analyse sans bon échantillonnage.

Les points importants pour obtenir un échantillon représentatif sont :

- Le point de prélèvement
- La méthode de prélèvement
- La conservation de l'échantillon avant analyse
- Choix des emplacements
- Marquage des échantillons

#### 1.1- Le point de prélèvement

Pour une installation nouvelle, les points de prélèvement sont définis dans l'étude d'ingénierie, pour une installation ancienne, ils sont la plupart du temps rajoutés ou modifiés selon les recommandations du laboratoire.

Les principaux critères sont :

- La nature de l'échantillon à obtenir
- Les quantités d'échantillon à prélever
- 

#### 1.2- La méthode de prélèvement

Les méthodes de prélèvement sont en principe décrites dans la norme correspondant à l'analyse à effectuer, certaines méthodes spécifiques peuvent être demandée par le laboratoire.

Il est important de prendre en compte :

- Le conditionnement de l'échantillon au moment du prélèvement

Ce point est particulièrement important dans les cas de recherche bactérienne, d'analyses de type PVT, d'analyse d'hydrocarbures dans l'eau, de demande en oxygène ou de dosage de l'oxygène dissous dans l'eau. La description du conditionnement est généralement incluse dans la procédure d'analyse. Le cas échéant, le laboratoire doit fournir le protocole exact si celui-ci est différent de la norme.

- Le repérage par étiquetage accompagné éventuellement des précautions relatives à la nature du produit :

Le repérage doit comprendre le nom du site et du champ, le lieu de prélèvement et sa nature, date et heure et nom du responsable de l'échantillonnage, accompagné éventuellement des phrases de risque et conseils de prudence qui conviennent.

### **1.3- La conservation de l'échantillon avant analyse**

Certains échantillons doivent être conservés sous pression et/ou au froid, ou à la T° de prélèvement. Par exemple pour la mesure du point d'écoulement d'un brut, le passé thermique de celui-ci à une influence non négligeable sur le résultat ; de manière générale toute variations inopportunes de T° sur un brut paraffinique échantillonné, peut affecter les propriétés rhéologiques et influencer le résultat des mesures du laboratoire.

### **1.4- Choix des emplacements**

Le nombre, le volume, le mode de prélèvement, le conditionnement et le transport des échantillons dépendent essentiellement des informations recherchées ou des analyses et des essais à réaliser.

Le point de prélèvement est choisi et équipé de façon à obtenir effectivement l'échantillonnage représentatif désiré.

### **1.5- Marquage des échantillons**

Pour permettre l'identification correcte des échantillons, on utilise:

Une étiquette standard d'échantillonnage propre à la filiale (à remplir immédiatement par l'opérateur) ;

Une fiche d'accompagnement (à remplir par le superviseur avant expédition de l'échantillon pour analyse).

## **2- DISPOSITIFS CLASSIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE**

Deux dispositifs sont fréquemment utilisés :

- ✓ le piquage,
- ✓ le récipient immergé lesté.

### **2.1- Piquage**

Champ d'application :

- ✓ tous fluides,
- ✓ toutes capacités et conduites.

Description suivant le point de prélèvement : prélèvement sur bac (voir figure): Le tube de prélèvement doit se prolonger d'au moins 10 cm à l'intérieur du bac (sauf pour les bacs à toit flottant).

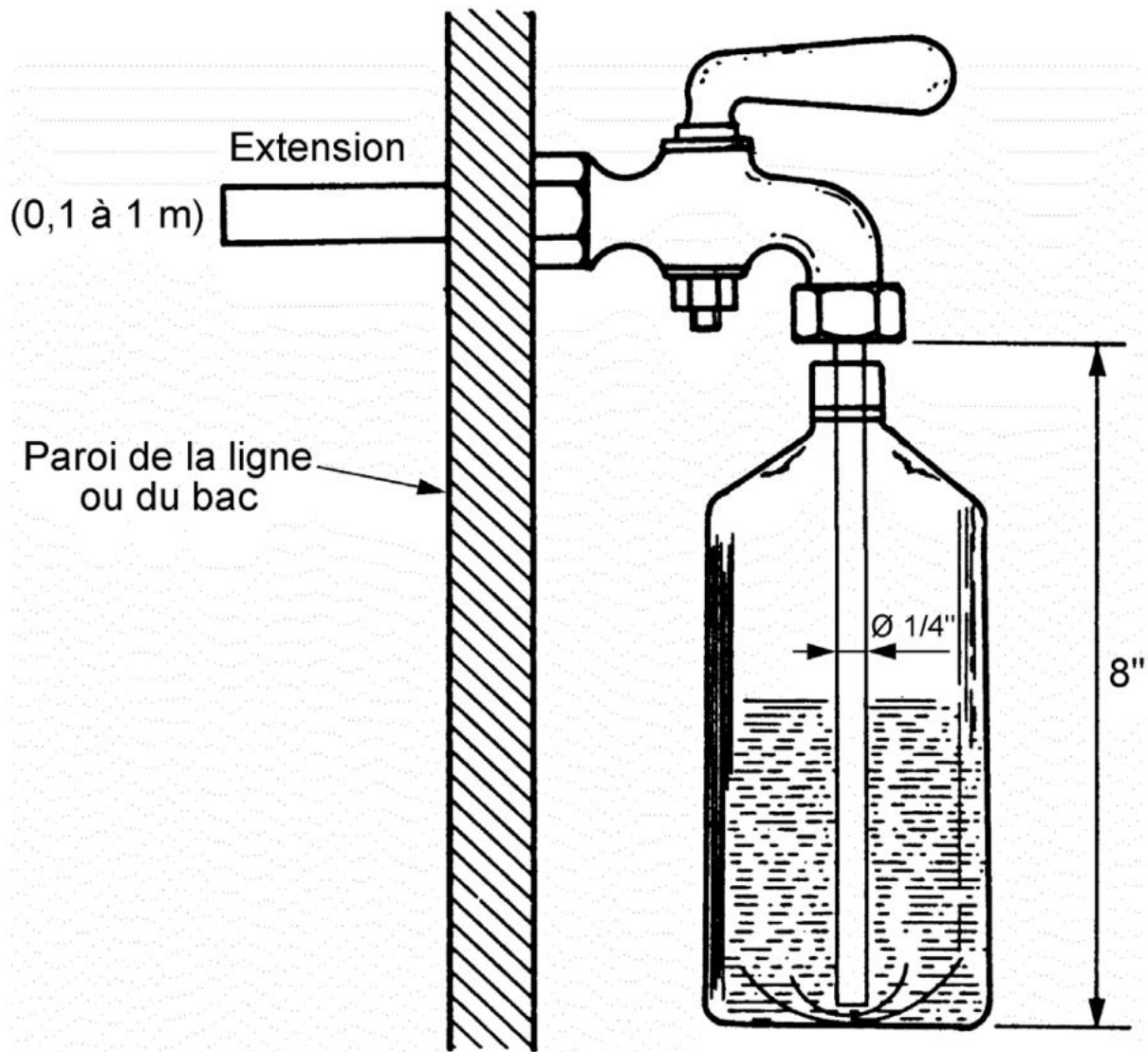


Figure 1: Assemblage pour prélèvement sur bac

- ✓ prélèvement sur conduite : voir figure 2 ci-après. Le piquage est situé de préférence sur une partie ascendante verticale de conduite et en aval d'un équipement permettant d'assurer un mélange homogène du fluide (pompe, orifice, etc.). Le tube de prélèvement sera lui-même horizontal.



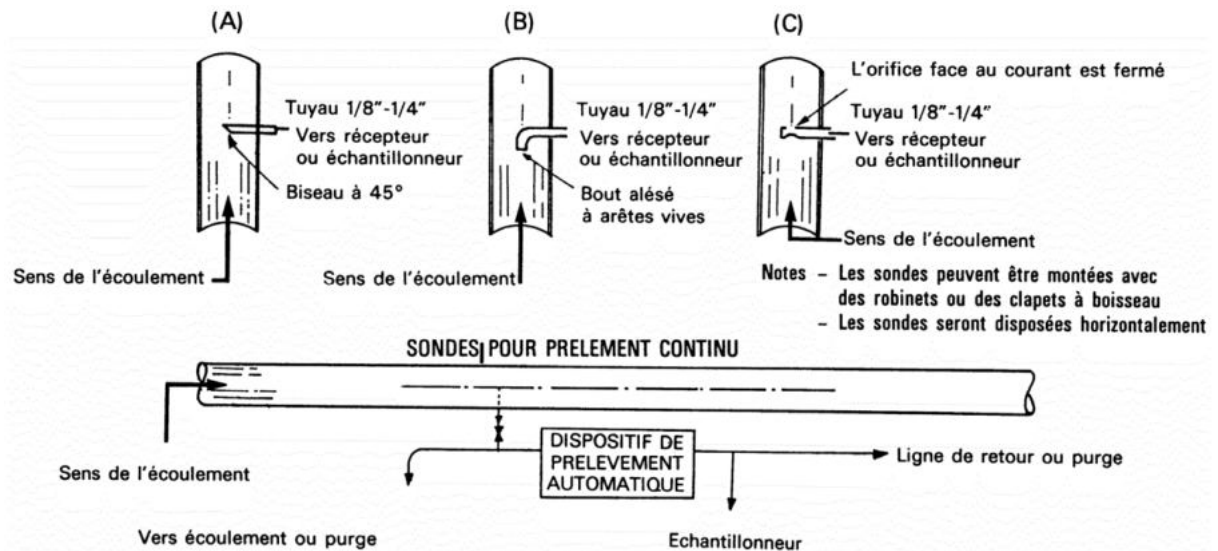


Figure 2: Assemblage pour prélèvement sur conduite (selon norme ASTM D.20.55-T)

## 2.2- Récipient immergé lesté

Champ d'application : liquides non volatils dans les conditions de stockage (tension de vapeur Reid inférieure à 1 bar), capacités de dimensions importantes.

Description : bouteilles ou éprouvettes conformes à la norme NF M 07-001,

« bonbonne » de sondage type bac de stockage bouteilles à ouverture et fermeture commandées.

## 3- ECHANTILLONNAGE AUTOMATIQUE

Il concerne les liquides, l'échantillonnage automatique se pratique principalement sur les postes de chargement au niveau des boucles de comptage.

On trouve aussi des échantillonneurs automatiques sur les sites de production au niveau des points d'expédition de la production après traitement (départ stockage terminal), pour avoir un échantillon moyen journalier et une indication de la qualité moyenne de la production expédiée sur 24 heures (ex : suivi BSW et salinité d'un brut).

On trouve aussi des échantillonneurs automatiques sur les points de rejet des eaux de production pour suivre les quantités d'hydrocarbures en rejet et vérifier si en moyenne les limitations imposées sont respectées.

Conditions de validité de l'échantillonnage automatique pour un brut chargé :

Fluide monophasique, comportement Newtonien.

Tension de vapeur < 14,7 psi

### Principe de fonctionnement

Extraction directe ou via une boucle isocinétique au moyen d'un extracteur séquentiel programmable en volume de prélèvement et fréquence, proportionnellement au débit de comptage ou au temps.

Les prises sont maintenues en condition T ou P/T et sous agitation automatique dans certains cas pendant tout l'échantillonnage.

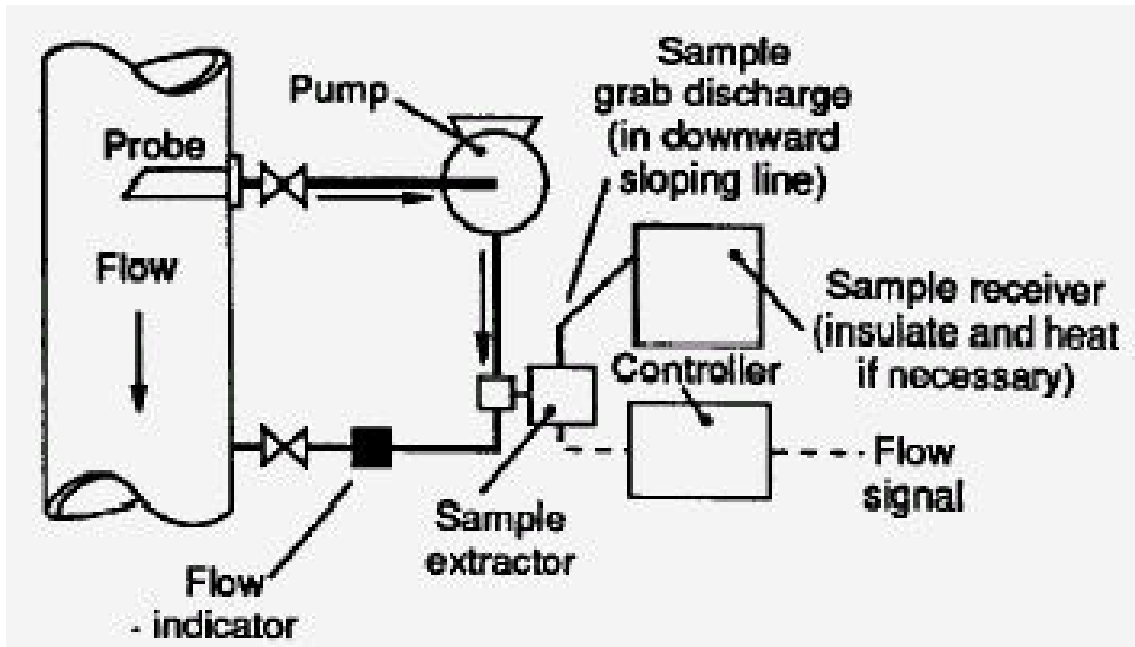


Figure 3: Boucle d'échantillonnage (selon ASTM D4177)

## II- ECHANTILLONNAGE MINIER

### 1- DEFINITION

Echantillonner consiste à prendre une petite portion d'une substance de telle manière que la composition de la portion prise soit représentative du tout. Pendant l'évaluation des gisements miniers le but principal est d'obtenir un nombre suffisant d'échantillons qui seront représentatifs du gisement.

Il existe plusieurs méthodes d'échantillonnage :

- Les méthodes géochimiques
- Les méthodes géophysiques
- Les méthodes géologiques
- Les méthodes par forage (drilling)
- L'échantillonnage du rocher (face sampling)
- L'échantillonnage à tout venant (grab sampling)

## 2- BUT D'ÉCHANTILLONNAGE

Les buts généraux d'un programme d'échantillonnage sont :

- La définition de la géométrie de la minéralisation ;
- La détermination de la distribution spatiale des teneurs et des réserves ;
- La définition des qualités minéralurgique du minerai :
- Broyabilité
- Libération requise (granulométrie)
- Paramètres optimaux de récupération des minéraux ;
- L'obtention des paramètres géotechniques nécessaires aux études de soutènement.

Nous nous limiterons ici à la considération des trois dernières méthodes, car elles sont les plus importantes pendant l'estimation des réserves.

## 3- CHOIX DE LA METHODE D'ÉCHANTILLONNAGE

La méthode d'échantillonnage choisie dépend :

- Du type de minéralisation
- Du type de dépôt
- Et d'autres caractéristiques géologiques.

Les gros gisements massifs ou la minéralisation est bien distribuée uniformément sont les plus faciles à échantillonner. Avec une minéralisation erratique (ex. la minéralisation d'or) l'échantillonnage devient de plus en plus difficile, tout particulièrement dans les dépôts contenant des métaux précieux (ex. Or, platine etc.), distribués très irrégulièrement dans la roche. La minéralisation de certains dépôts est si erratique que seulement des test faits dans une usine pilote sur un tonnage considérable peuvent indiquer la teneur moyenne.

En général, plus les particules de minerai et de stérile sont fines et mieux distribuées, alors plus petit peut être l'échantillon et plus grand seront les espace entre les échantillons pour obtenir des résultats précis. L'expérience et le jugement sont requis pour choisir une méthode d'échantillonnage la mieux appropriée aux conditions géologiques.

L'échantillonnage peut être fait sur n importe laquelle des surface du dépôt telle que:

- Affleurement (outcrops)
- Puits
- Galeries
- Travers blancs
- Monteries

A cause de l'érosion, les échantillons des affleurements sont rarement représentatifs du minerai non altéré.

## 4- METHODES D'ÉCHANTILLONNAGE PAR FORAGE

Il y a plusieurs méthodes d'échantillonnage par forage selon le type de la foreuse utilisée.

A. **Forage rotatif ou à percussion avec circulation normale du fluide** : surtout utilisé pour des trous secs dans les roches assez tendres. Les caractéristiques sont :

- Avance de 30-60 m/h (100-200pieds/h)
- Assez utilisé ;
- Ne donne aucune information sur la structure de la roche ;
- Déconseillé lorsque les formations sont fortement discontinues ou peu consolidées (mort-terrain), à cause des pertes possibles de copeaux ou de contamination ;
- Surtout intéressant lorsque la quantité d'information prime sur la qualité (ex. afin de définir les zones de minéralisation de qualité différente.

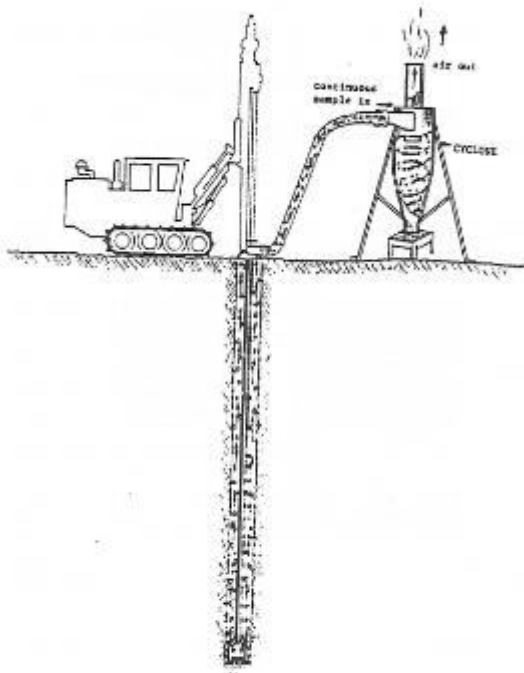


Figure Foreuse Rotative à Percussion

B. **Forage rotatif ou à percussion avec circulation inverse du fluide** ; la caractéristique importante est les deux tuyaux concentrique dans la tige de forage.

- Avec cette méthode, on peut recueillir les copeaux même dans les roches discontinues – sans contamination.
- Echantillonnage assez précis
- Ne donne pas d'information structurale sur la roche.

C. **Forage au diamant ; il y a deux tuyaux concentrique dans la tige de forage**

- Appareil constitué d'une unité rotative, d'une tige circulaire avec une couronne de diamants, et d'une chambre interne appelée carottier. En général toute la carotte (l'échantillon) est divisée en sections de 5 pieds pour l'analyse sur toute la longueur du gisement.
- Plus dispendieux et plus lent.

- Permet d'extraire au maximum d'information sur la formation rocheuse (structurale et analytique) , à cause d'un échantillon de roche intacte (la carotte) la carotte est ensuite coupée longitudinalement en deux demies. Une moitié est gardée pour monter la structure de la formation, l'autre moitié est analysée séparément. L'échantillonnage avec le forage au diamant est le plus important parmi les méthodes d'échantillonnage. Le tableau 2.1 contient les dimensions standards de forage au diamant.

## 5- METHODES D'ÉCHANTILLONNAGE DE LA ROCHE (FACE SAMPLING)

### A. Échantillonnage par canelure (channel sampling)

Ceci est la méthode la plus commune pour échantillonner les travaux de mine. Le minerai exposé en place soit en surface ou sous terre est échantillonné de cette manière.

Ce genre d'échantillonnage consiste à couper un canal de section uniforme (ex. 4 x1/2) travers le normal du plan de stratification. Cela dépend naturellement de la minéralisation. Un marteau et une tige de fer pointue sont généralement les outils employés. Plus récemment on a développé une méthode plus rapide en ce servant d'un marteau pneumatique.

La surface de la roche doit être nettoyée et les morceaux ou les poussières sont captés et puis mis dans un sac. Vu que les toits des galeries et des chantiers d'abattage sont généralement des surfaces courbes, le canal coupé aura la forme d'une courbe plutôt que d'une ligne droite. L'espacement entre les échantillons est très important, et il doit être assez court pour représenter une partie du tout. En général plus le minerai est riche et irrégulier plus près seront les échantillons les uns des autres.

### B. Échantillonnage d'éclat de roche (clip sampling)

Cette méthode est employée pour échantillonner des minerais durs et uniformes ou il est difficile de couper une canelure. Le problème de biais d'échantillonnage (sample bias) est plus grave ici par rapport à l'échantillonnage par canelure. Ce problème peut être résolu en suivant un quadrillage d'échantillonnage et en prenant des morceaux de la même taille.

## 6- ÉCHANTILLONNAGE A TOUT VENANT DU MATERIEL NON-CONSOLIDE (GRAB SAMPLING)

La production d'une mine en opération peut être échantillonnée par échantillons à tout venant ce qui peut être appliqué :

- Au minerai fraîchement brisé dans un chantier d'abattage ;
- Au minerai dans les wagonnets ;
- Ou le minerai est en transit de la mine.

On peut s'objecter à la première méthode pare que le tonnage représenté par l'échantillon ne peut exactement estimer, tandis que dans les deux autres, l'unité représentée par l'échantillon est commue approximativement.

La méthode qui est la même dans tous les cas consiste à prendre de chaque pile, wagonnet, selon un plan bien déterminé, un certain nombre de portions égales de chaque produits.

## 7- ECHANTILLONNAGE DE MINERAI ERRATIQUE

Quand les valeurs sont distribuées d'une manière tellement erratique (ex. minéralisation de diamants) que les méthodes usuelles d'échantillonnage ne donnent pas une analyse représentative, il est alors nécessaire de prendre un très gros volume de plusieurs tonnes, même de cent ou de mille tonnes et de faire un test à l'usine pilote.

## 8- VARIABILITE DE MINERAI ET SOURCES D'ERREUR D'ECHANTILLONNAGE

La variabilité forte des échantillons peut être occasionnée par :

- La distribution intrinsèque de minerai à travers le gisement ;
- Les unités inadéquates d'échantillonnage ;
- Le pauvre recouvrement de carotte ;
- Le traitement incorrect des échantillons (division, concassage etc.) ;
- Les erreurs dans le laboratoire pendant les analyses chimiques.

La variabilité du minerai n'est pas seulement associée à la grosseur des particules de minerai (minéral grains) et au rapport particule/échantillon, mais aussi à la structure géologique du stérile et du minerai. Par exemple l'interstratification forte de minerai et de stérile de plusieurs gisements volcaniques ou sédimentaires exige beaucoup d'échantillons afin d'inclure toute la zone du minerai.

Plusieurs autres erreurs peuvent se glisser pendant l'échantillonnage par forage occasionnées par la technique incorrecte de forage. Dans certains cas on peut avoir concentration des minéraux de valeur tandis qu'à d'autres moments les impuretés peuvent être lavées ou perdues.

### **Exemples :**

En échantillonnant les placers d'or par forage, on doit prendre beaucoup de soin pour prévenir la concentration au fond du trou de forage.

En forant du matériel mou ou qui s'effondre de la partie supérieure du trou il peut y avoir contamination des échantillons en profondeur. Ceci peut être évité en mettant un tubage (casing) dans le trou.

## Chapitre 3 : LES TECHNIQUES D'ANALYSES DES ECHANTILLONS

### 1- PRINCIPES DES MESURES PHYSICO-CHIMIQUES D'ANALYSE

#### 1.1- La chromatographie

La chromatographie est une méthode de séparation des constituants d'un mélange entre deux phases non miscibles :

Une phase mobile véhiculée par un fluide vecteur.

Une phase stationnaire de garnissage de la colonne de séparation.

Il existe deux types principaux de chromatographie sur colonne :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase liquide (CPL).

La chromatographie en phase gazeuse est basée sur une phase stationnaire solide avec laquelle la rétention des substances à analyser est la conséquence de l'adsorption physique.

La chromatographie en phase liquide est basée sur la séparation des ions ou des molécules en solution dans un solvant. Si la solution échantillon entre en contact avec une deuxième phase solide ou liquide, les différents solutés interagissent à des degrés variables avec l'autre phase en raison des différences d'adsorption, d'échange d'ions, de cloisonnement ou de taille. Ces différences permettent aux composants d'un mélange de se séparer les uns des autres et déterminent en sortie de colonne les temps de transfert des solutés

#### 1.1.1- La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les analyses pétrolières font appel principalement à une chromatographie de type CPG, dans laquelle le mélange à analyser est injecté et vaporisé à chaud en tête de colonne, il est véhiculé le long du support stationnaire par un gaz vecteur neutre (hélium, azote..) de très grande pureté. Pendant le transfert, les équilibres de phase des constituants déterminent des temps de transit et des coefficients de partage qui aboutissent à une séparation complète des constituants dans la phase gazeuse en sortie de colonne.

Après séparation les constituants peuvent être détectés et analysés séparément par des moyens propres au chromatographe ou par couplage avec d'autres méthodes.

Les détecteurs classiques sont à conductivité thermique (cathétomètre), ils ne détruisent pas les substances détectées mais ne donnent pas non plus d'information sur la nature des composés séparés.

A l'inverse on trouve des détecteurs plus sophistiqués qui permettent d'identifier les espèces séparées :

Détecteur à ionisation de flamme ( FID), le plus universel.

Détecteur à photoionisation (PID).

Détecteurs à photométrie de flamme (DPF).

Le détecteur FID est utilisé pour la détection des hydrocarbures, ils offrent une lecture rapide, précise et continue de la concentration en HC, il est complété par le détecteur PID pour la détection des composés aromatiques.

Les détecteurs DPF permettent des mesures sensibles et sélectives des composés soufrés. Signalons un type particulier récent de détecteurs DPF qui sont les détecteurs à photométrie de flamme pulsée (PFPD) qui présentent des performances remarquables car ils sont jusqu'à 5 fois plus sensibles et 500 fois plus sélectives qu'un détecteur conventionnel.

Le couplage entre une CPG et la spectrométrie de masse est bien trop lourd pour un laboratoire exploitation mais on le trouve dans les laboratoires centraux. Il est utile tout de même de le signaler ici du fait de ses performances exceptionnelles. Il permet d'identifier les composés spectrographiés même si la séparation n'est pas très bonne. Les composés sont ionisés et spectrographiés ensuite d'après leur masse et en fonction de leur charge.

### ***1.1.2- Principe et description d'un chromatographe classique CPG***

Les échantillons liquides sont injectés dans la chambre de vaporisation à l'aide d'une seringue. La température est telle (c'est généralement celle du four) que la vaporisation est immédiate. Les limites de sensibilité sont très faibles, de l'ordre du nanogramme (ng) voir inférieures au ng selon les appareils.

Les produits à analyser sont le plus souvent directement volatilisables par dilution dans un solvant. On adopte généralement une température légèrement supérieure au point de vaporisation du constituant le moins volatil. D'un point de vue technique, la colonne est maintenue dans un four à bain d'air thermostaté.

Les supports les plus conventionnels sont le « chromosorb » (brique réfractaire pilée) ou le « kieselguhr » (terre de diatomées), ou du quartz... Le liquide stationnaire est un hydrocarbure, un silicone, un ester, un polyol, caractérisé par sa température d'utilisation et sa polarité.



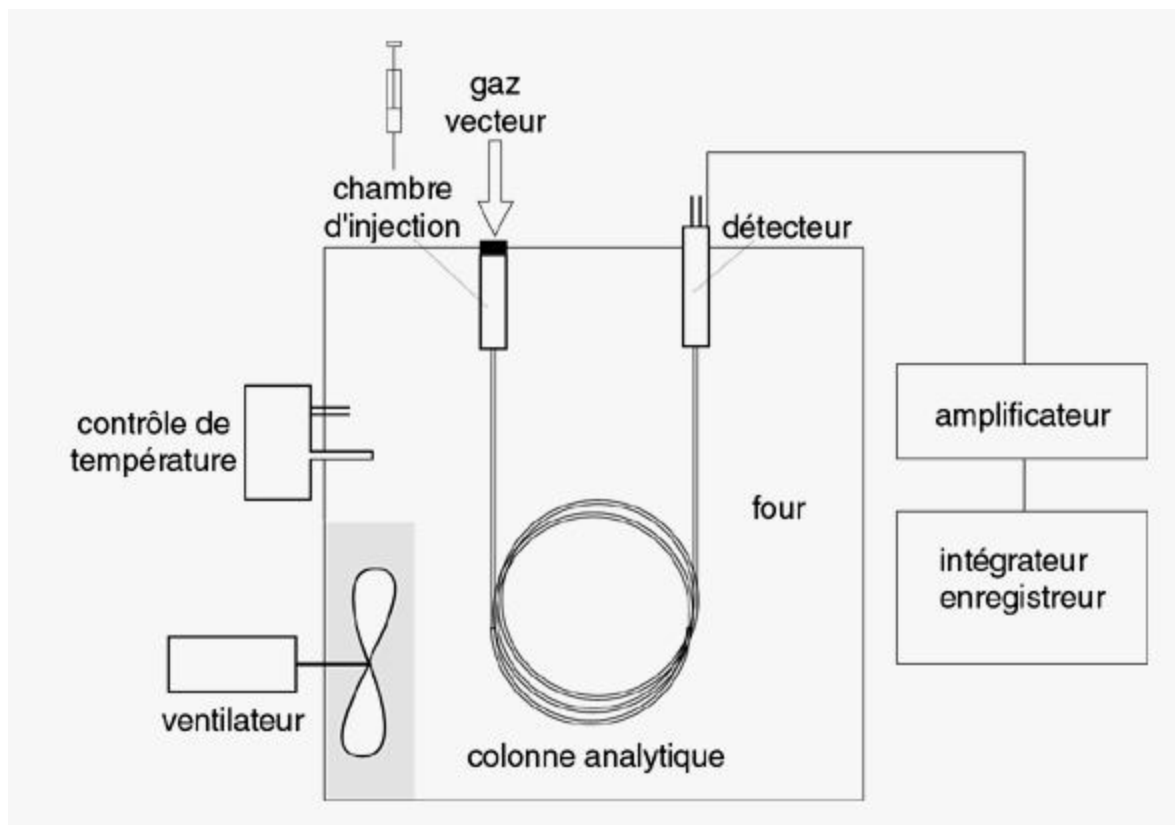


Figure 4: Schéma d'un chromatographe CPG

La colonne est généralement métallique en alliage noble. Diverses formes sont utilisées, la spirale est la plus répandue. En CPG d'adsorption on utilise des colonnes de 1 m de long ; en CPG de partage elles sont plus longues et peuvent atteindre 5 m. Il existe aussi des colonnes capillaires qui ont un pouvoir de séparation très élevé.

Le détecteur est un catharomètre ou un détecteur à ionisation de flammes (FID).

### 1.1.2- Les analyses qualitatives

Elles permettent l'identification des constituants d'un mélange.

Elles utilisent les temps de rétention.

Les temps de rétention ( $t_r$ ) sont mesurés au sommet des pics chromatographiques.

Des tables peuvent être ainsi constituées avec pour référence la nature de la phase stationnaire et la température. Néanmoins, un certain nombre de contraintes existent au niveau du choix des étalons et l'on préfère souvent se référer à une échelle universelle, qui est celle des « indices de rétention » de KOVATS. Ces derniers sont fondés sur la relation linéaire constatée entre le logarithme du volume de rétention spécifique et le nombre  $n$  d'atomes de carbone du soluté.

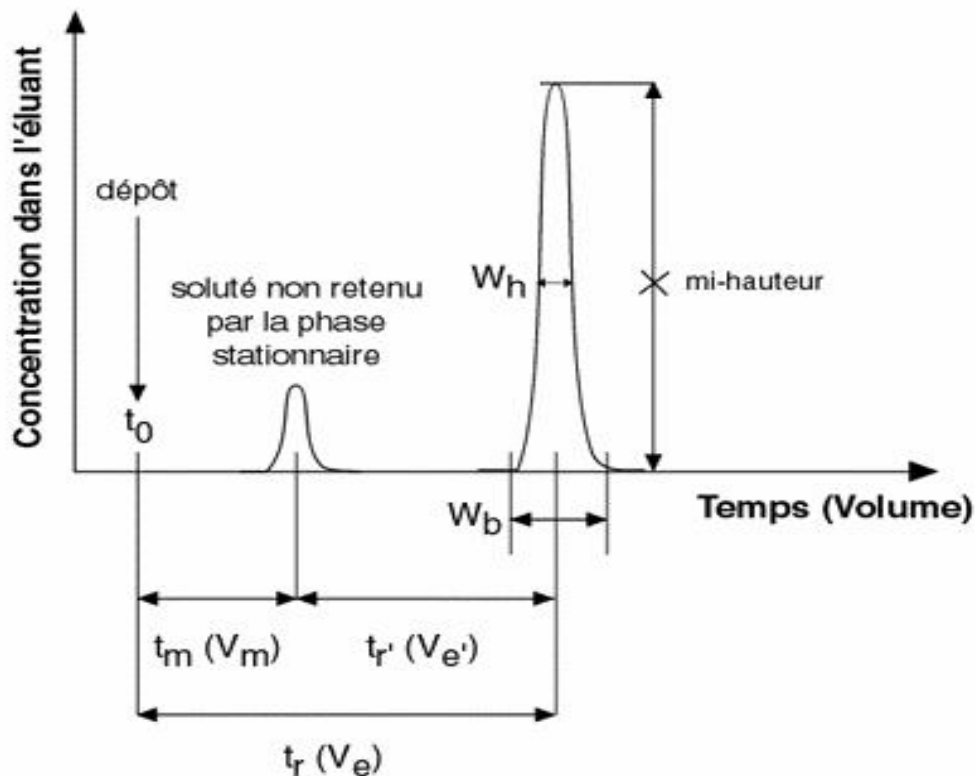
### 1.1.3- Les analyses quantitatives

Une fois identifiés le ou les solutés intéressants, on procède à l'analyse quantitative par mesure de l'aire du pic d'éluion  $A_i$  représentant ce soluté.

L'aire d'un pic peut être déterminée par triangulation manuelle, mais aujourd'hui elle se détermine par intégration automatique informatisée.

Quand les pics sont très pointus et très étroits, on peut se contenter des mesures des hauteurs, alors pratiquement proportionnelles aux aires.

#### 1.1.4- Le chromatogramme



Principales grandeurs caractéristiques d'une élution sur un chromatogramme de principe :

$t_0$  : début de l'injection

$V_m$  : volume mort de la colonne

$t_m$  : temps mort

$V_e$  : volume d'élution (de rétention,  $V_r$ ) d'un composé

$t_r$  : temps de rétention (d'élution,  $t_e$ ) d'un composé

$V_e$  (volume d'élution) =  $d$  (débit)  $\times$   $t$  (temps)

$V_e'$  : volume d'élution réduit ( $V_e = V_e' + V_m$ )

$t_r'$  : temps de rétention réduit ( $t_r = t_r' + t_m$ )

$W_b$  : largeur du pic à la base

$W_h$  : largeur du pic à mi-hauteur

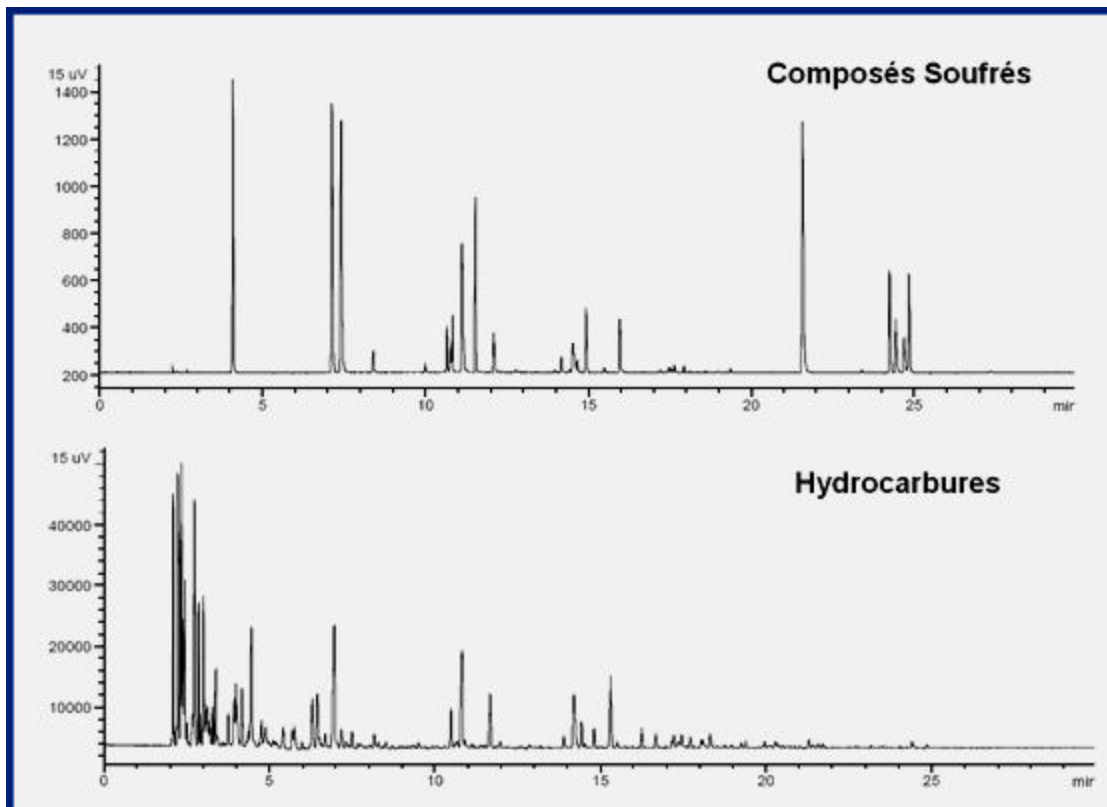
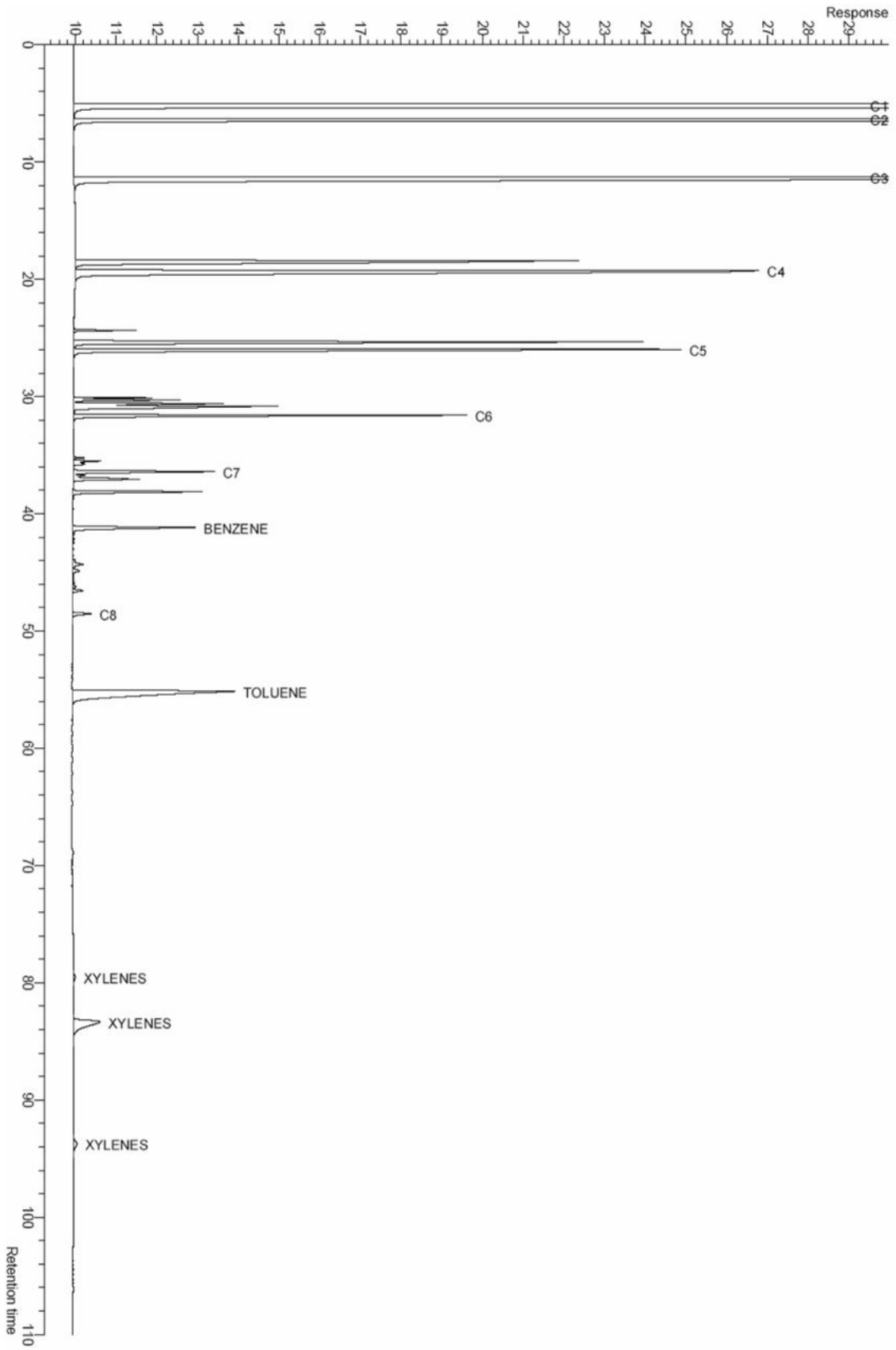


Figure 6: Exemple de chromatogramme (2)



Peak N°	Peak name	Fit retention time	Area	% Area
1	C <sub>1</sub>	5,144	13310,909	81,25
2	C <sub>2</sub>	6,331	1278,675	7,81
3	C <sub>3</sub>	11,293	555,673	3,39
4	C <sub>4</sub>	19,245	480,101	2,93
5	C <sub>5</sub>	25,976	286,952	1,75
6	C <sub>6</sub>	31,587	196,235	1,20
7	C <sub>7</sub>	36,397	89,081	0,54
8	Benzene	41,160	34,031	0,21
9	C <sub>8</sub>	48,528	18,158	0,11
10	Toluene	55,139	104,026	0,64
11	Xylenes	79,525	1,28	0,01
12	Xylenes	83,349	23,605	0,14
13	Xylenes	93,725	3,397	0,02

#### Remarques :

Les données du tableau sont fournies par l'équipement d'analyse

Dans ce cas précis, le % en surface correspond au % en masse des différents hydrocarbures du mélange d'hydrocarbures

Pour faire une analyse complète, il faut rajouter les autres composants quand ils existent dans le gaz (H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, N, HC lourds/liquides, ...). Chacun de ces éléments est analysé et quantifié par une méthode d'analyse différente

Une fois que la quantification de chaque élément est connue, il faut faire une réconciliation de ces valeurs pour obtenir la concentration de chaque constituant du mélange (soit en % molaire, soit en % masse)

#### 1.1.5- Principales grandeurs caractéristiques d'un pic

Pour calculer la surface on assimile le pic à un triangle, soit en traçant les tangentes aux points d'inflexion de la courbe et en calculant l'aire :

$A_i = \frac{1}{2}H'w$  soit en mesurant la largeur à mi - hauteur et en calculant l'aire :

$A_i = Hd$

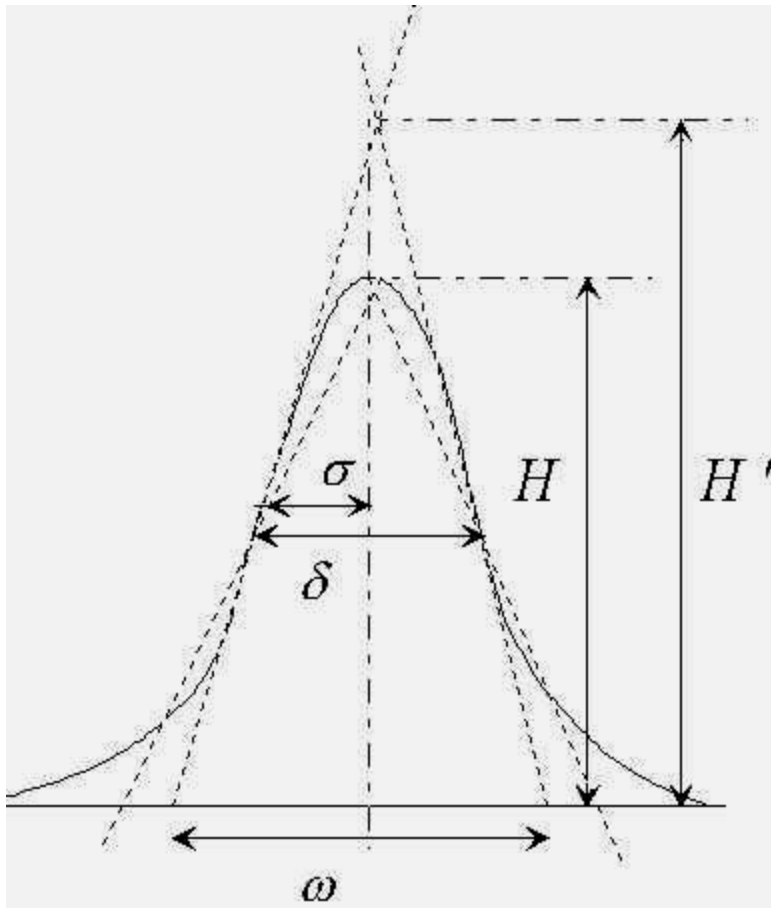


Figure 8: Caractéristiques d'un pic

Un pic est supposé gaussien, son élargissement est utilisé pour caractériser l'efficacité de la séparation. On définit ainsi un nombre de plateaux théoriques équivalents  $N$  pour la colonne, semblable au nombre de plateaux caractérisant une distillation fractionnée.

Différentes expressions équivalentes sont possibles pour le calcul de  $N$  :

$$N = \left(\frac{t_r}{\sigma}\right)^2 \quad N = 16\left(\frac{t_r}{\omega}\right)^2 \quad N = 5,54\left(\frac{t_r}{\delta}\right)^2$$

Pour pouvoir comparer entre elles des colonnes de différentes longueurs, on définit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT), de la manière suivante:  $H = L/N$  où  $L$  est la longueur de la colonne.

### 1.1.6- Les appareils de chantier

La chromatographie en phase gazeuse est utilisée sur site pour analyser la composition des hydrocarbures gazeux.

Classiquement la chromatographie CPG fait appel à des appareils assez volumineux, mais les techniques ont beaucoup progressé et elle met aujourd'hui à la disposition des laboratoires

des appareils de terrain relativement compacts et performants. Ceux-ci présentent un grand intérêt et ne sont plus à négliger dans l'équipement du laboratoire de chantier ou pour des analyses de gaz en test de production.

Ces appareils à injection automatique donnent des chromatogrammes avec une rapidité impressionnante ( 1 à 2 mn) et autorisent un fonctionnement en séquence automatisé de mesure ; il sont donc aussi parfaitement adaptés à la conduite d 'analyse de gaz en ligne.

### **1.2- Titration ou dosage par voie chimique en solution.**

Cette catégorie de méthodes d'analyse est la plus simple et la plus répandue. La concentration d'un composé en solution est déterminée soit par titrage direct, soit par l'intermédiaire d'une ou plusieurs réactions de dosage.

Un titrage utilise la mesure d'une grandeur physico-chimique de la solution en relation directe avec la concentration de l'espèce à analyser et la détermination de celle-ci se fait au moyen d'une courbe d'étalonnage.

Un dosage par voie chimique utilise une réaction (totale et instantanée) entre une quantité inconnue du composé à analyser (X) et une autre espèce chimique utilisée comme réactif.

On détermine alors par dosage volumétrique avec le maximum de précision la quantité de réactif (R) nécessaire à la transformation complète de (X) ; on déduit ensuite la quantité de X présente dans la solution analysée en faisant un bilan matière sur la réaction. Le point de dosage correspondant à la transformation totale de X par R est appelé le point d'équivalence de la réaction, il doit être détecté de manière la plus précise possible.

Pour ce faire on a recours en fonction de la nature de la réaction à différentes méthodes qui utilisent comme pour le titrage, le suivi des variations d'une grandeur physicochimique de la solution : Ph ; Potentiel Red / Ox ; potentiel ionique spécifique; courbes de polarisation...

C'est en général la nature de la grandeur « physico-électrochimique » qui est suivie pendant l'analyse qui donne son nom à la méthode :

- ✓ Conductimétrie
- ✓ pH-métrie
- ✓ Potentiométrie
- ✓ Ionométrie
- ✓ Polarographie

Ces méthodes d'analyse demandent un niveau de qualification généralement peu élevé, toutefois celui-ci ira en croissant dans l'ordre d'énoncé précédent des 5 méthodes qui sont citées.

Elles sont surtout appliquées aux analyses d'eau ; leur mise en œuvre demande peu de matériel et fait appel à des appareils de mesure peu coûteux par comparaison aux appareillages utilisés en chromatographie et spectrographie.

Toutefois les électrodes de mesure électrochimique peuvent présenter des difficultés et poser des problèmes de dérive ; les indications qu'elles donnent doivent être vérifiées régulièrement sur des solutions étalons et elles doivent faire l'objet d'un entretien soigné.

### 1.3- Spectroscopie.

La spectroscopie repose sur les propriétés qu'ont les atomes ou les molécules, lors du passage d'un état énergétique vers un autre, d'émettre ou d'absorber de l'énergie, il en résulte un spectre théorique d'émission ou d'absorption sous forme d'un spectre de raies caractéristique.

Il en découle différentes méthodes d'analyse (émission ou absorption) en fonction des modes d'excitation et d'interaction matière / rayonnement.

Les méthodes d'analyse les plus courantes appartiennent à la spectroscopie d'absorption et font appel à des rayonnements de basse énergie allant de l'Infra Rouge à l'Ultra-Violet.

#### 1.3.1- Spectroscopie d'absorption dans le visible et l'UV.

L'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est donnée par la loi de Beer-Lambert, elle est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et à la concentration en solution des espèces absorbantes.

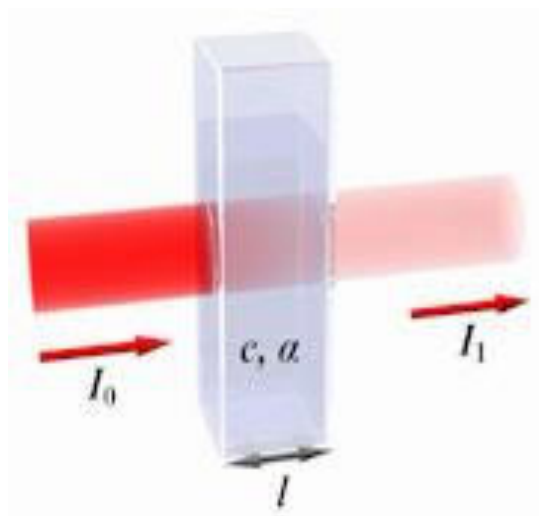


Figure 9: Principe de la spectroscopie

On a ( $I_1 < I_0$ ) la Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux traversant un milieu d'épaisseur  $l$  pour lequel  $\alpha$  est la constante d'absorption et  $c$  la concentration de l'espèce absorbante à analyser.

La loi de Beer-Lambert peut s'exprimer ainsi :



$$A_{\pi} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

Dans laquelle :

$I / I_0$  est la **transmittance** de la solution (sans unité).

**A** est l'**absorbance** ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

**$\epsilon$**  est le **coefficient d'extinction molaire** (en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'espèce considérée et de la température.

**l** est la **longueur du trajet optique** dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (en cm).

**C** est la **concentration molaire** de la solution en  $mol \cdot L^{-1}$

Cette équation est à la base de toute la spectrophotochimie analytique d'adsorption du fait que si  $l$  et  $\epsilon$  sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite de la quantité de lumière transmise par elle.

Cette technique d'analyse est principalement utilisée pour réaliser des dosages colorimétriques.

Tous les éléments sauf les alcalins sont dosables par spectrophotométrie d'absorption soit directement soit par complexation (formation d'un complexe) avec un réactif coloré .

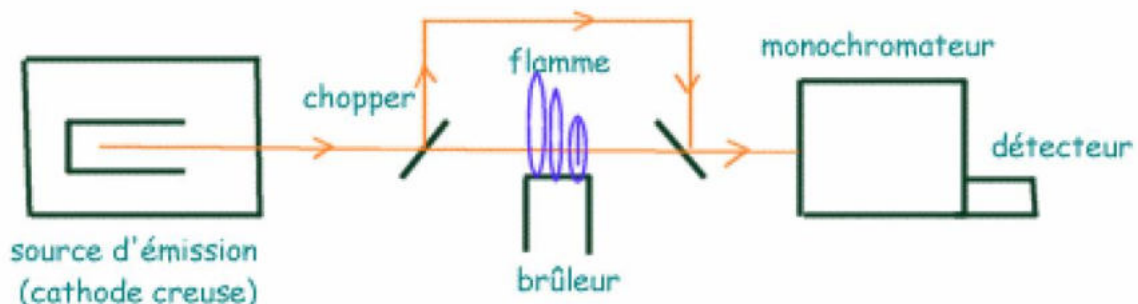
Cette technique d'analyse procure : une bonne sensibilité ; une sélectivité par changement de longueur d'onde ( $\alpha$  fonction de  $\lambda$ ) ; une grande simplicité des mesures.

Elle peut être aussi utilisée pour réaliser des titrages colorimétriques pour lesquels on compare 2 solutions : l'une de titre connu, l'autre de titre inconnu

### 1.3.2- Spectroscopie d'absorption atomique.

Cette méthode peut être utilisée pour doser un grand nombre d'éléments, on l'utilise principalement pour le dosage des métaux en solution.

Son schéma général est le suivant :



### *Figure 10: Schéma général de la spectroscopie d'absorption atomique*

L'appareil se compose d'une source (lampe à cathode creuse), d'un brûleur et d'un nébulisateur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et à un dispositif d'acquisition. La cathode de la lampe est constituée de l'élément que l'on veut doser. Ce procédé permet à la source d'émettre un spectre peu fourni avec des raies très fines. Ce sont des sources très stables avec une durée de vie importante. Il existe des cathodes pour chacun des éléments de la classification périodique.

Le « chopper » permet de séparer le faisceau issu de la cathode en 2. Une partie traversera la flamme et sera susceptible d'être absorbée, l'autre partie passe en dehors.

L'ensemble des 2 faisceaux grâce à un système de miroirs est renvoyé sur un monochromateur. Le double faisceau permet de compenser les variations de la source.

On injecte une solution dans le brûleur : les constituants sont vaporisés. Les atomes gazeux absorbent sélectivement le rayonnement en provenance de la source d'émission.

Pour alimenter le brûleur on utilise comme carburant l'acétylène ( $C_2H_2$ ) et comme comburant soit de l'air comprimé, soit du protoxyde d'azote ( $N_2O$ ) pour les températures les plus élevées.

Le brûleur est alimenté par une solution solvant liquide (S) + soluté (élément à doser en solution). Le solvant se vaporise en gaz, l'élément passe par plusieurs états successifs : d'abord en solution dans le solvant, ensuite solide à la vaporisation du solvant, puis liquide (fusion) et enfin gazeux.

Le monochromateur est calé sur une longueur d'onde particulière s'identifiant à une raie d'émission du spectre de l'élément source. On travaille sur cette raie qui subit une absorption dans la flamme, et qui est proportionnelle à la concentration de la substance.

Dans un appareil à double faisceau, le détecteur (PM) va voir alternativement la raie non absorbée et la raie qui a subi une absorption. En faisant le rapport des 2 signaux, on obtient l'absorbance (suivant Beer-Lambert) et la concentration de la substance.

L'appareil peut aussi être utilisé en photométrie de flamme (spectroscopie d'émission atomique dans ce cas) la méthode est utilisable uniquement avec les alcalins et les alcalino-terreux et elle est d'une très grande sensibilité.

Dans ce cas on injecte la solution comportant l'élément à doser dans la flamme. Le solvant s'évapore libérant les atomes. Ceux-ci sont excités thermiquement et portés à des niveaux électroniques élevés, puis ils retombent dans des niveaux électroniques inférieurs en émettant des photons. Ces photons sont envoyés vers le spectromètre qui mesure l'intensité du signal aux différentes longueurs d'onde. On montre que l'intensité émise est proportionnelle à la concentration de l'élément dosé.

### *1.3.3- Spectroscopie d'absorption dans l'infra rouge*

Cette spectroscopie concerne la chimie organique car elle implique des transitions de faible énergie relevant des propriétés vibrationnelles des liaisons entre atomes.

Dans une molécule organique elle permet d'explorer les relations entre atomes liés et

- ✓ vibrant les uns vis-à-vis des autres et par rapport à l'ensemble de leurs voisins :

- ✓ vibration suivant les axes de liaison = Vibration d'élongation.
- ✓ vibration suivant les angles de liaison = Vibrations de déformation.

On peut donc facilement entrevoir que cette spectroscopie trouvera des applications dans un laboratoire d'analyse de produits pétroliers du fait que cet outil est capable d'identifier un composé organique ou diverses fonctions organique dans un mélange.

On rencontre plusieurs types de spectroscopie infrarouge mais la plus utilisée est une spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge moyen avec des énergies mises en œuvre qui correspondent à des longueurs d'ondes allant de 2,5 à 25 microns.

Il paraît inutile d'aborder ici une description complète d'un spectromètre d'absorption IR ; cependant il faut signaler un problème pratique important relatif à la réalisation des supports d'échantillons. En effet ceux-ci doivent être transparents vis à vis de la gamme d'onde étudiée. Pour ce faire les supports d'échantillon, ainsi que tout le matériel optique IR sont fabriqués à partir de cristaux de NaCl ou de KBr, voir de cristaux d'iodure de césium pour les plus basses fréquences. Il apparaît donc de ce fait, que l'ennemi numéro un de la spectroscopie IR est l'eau, et plus généralement l'humidité du fait de l'absorption spectrale IR de l'eau, mais aussi compte tenu du caractère hygroscopique important des halogénures d'alcalin utilisés pour les optiques. Ce point faible fait qu'un spectromètre IR est à considérer comme fragile en climat tropical humide et sur chantier.

La source de radiation IR elle, est facilement obtenue à l'aide d'une lampe à incandescence et les détecteurs peuvent s'imaginer sur le principe des photopiles.

La principale application de la spectroscopie IR au laboratoire d'exploitation pétrolière est le dosage des hydrocarbures totaux dans les eaux de rejet. Cette méthode mérite d'être détaillée car elle est probablement aujourd'hui l'un des contrôles les plus routiniers et l'un des plus surveillés de la chaîne de production.

### **Le principe en est le suivant :**

Les hydrocarbures présents dans les eaux de rejet constituent un mélange continu pouvant associer des molécules de tout type des plus légères aux plus lourdes mais qui en principe contiennent toutes des radicaux C-H. Or il se trouve que cette liaison simple associant un atome de carbone à un atome d'hydrogène présente une réelle spécificité en spectrométrie IR.

Il s'agit d'une vibration d'élongations de forte énergie et qui est relativement isolée de celles des autres liaisons sur le spectrogramme IR, la plage d'absorption de la liaison C-H se trouve entre 3,4 et 3,5 microns.

Par conséquent si on se règle sur cette plage d'absorption on va constater que le pouvoir absorbant d'un échantillon change énormément avec sa concentration en hydrocarbure.

Le seul problème est de s'affranchir du pouvoir absorbant de l'eau qui lui aussi est très important dans cette plage. Pour ce faire les hydrocarbures à doser et dispersés dans la phase eau, sont solubilisés par extraction dans un solvant insoluble ou très peu dans l'eau et présentant une bonne transparence IR dans la plage considérée. Cette extraction permet de préparer des échantillons sur lesquels ensuite on réalise un dosage direct par spectrométrie

IR au moyen d'une courbe d'étalonnage réalisée avec la même huile que celle présente dans les rejets. Cette méthode donne de très bons résultats.

### **1.3.4- Spectroscopie laser**

En marge de la spectroscopie conventionnelle on doit mentionner aujourd'hui le développement d'une technique d'analyse qui utilise un principe connu sous le nom de «spectroscopie mono-raie ».

Elle paraît très prometteuse et a déjà donné naissance à une gamme d'analyseurs de gaz particulièrement bien adaptés à l'analyse de terrain et au contrôle en ligne.

Ces analyseurs utilisent la technologie dite « Tunable Diode Laser » (TDLAS), d'adsorption par diode laser accordable.

La diode est choisie en fonction du composé gazeux à analyser, un peu à la manière d'une lampe source en spectroscopie d'absorption atomique.

Les techniques pratiques de mise en œuvre se différencient principalement par le type de parcours optique choisi pour réaliser l'appareil ; plus le trajet optique est important et plus la détection est bonne.

Le gros avantage de ce type d'analyseurs est qu'ils permettent des mesures non intrusives, ils sont robustes et fiables donc bien adaptés à la mesure en ligne et au monitoring de procédé.

La gamme d'analyse disponible est encore incomplète, mais elle se développe ; pour l'H<sub>2</sub>S notamment on trouve sur le marché des analyseurs performants.

Il existe aussi des appareils automatiques à mesure extractive et à parcours optique multiréflexion qui procurent des seuils de détection remarquablement bas et qui sont particulièrement bien adaptés au monitoring de l'H<sub>2</sub>S sur une conduite de gaz.

## **2- COHÉRENCE DES RÉSULTATS ET INCERTITUDES**

En chimie analytique la vérification de la concordance des résultats et l'estimation des incertitudes, font partie du travail d'analyse.

Le laboratoire n'échappe pas à cette règle, surtout si les résultats sont destinés à permettre à l'exploitant de prendre de bonnes décisions.

**Les qualités intrinsèques d'une bonne analyse portent sur trois points :**

**Elle doit être représentative de ce que l'on cherche.**

Dans ce domaine c'est la pertinence de l'échantillonnage qui est déterminant et qui de tous les critères est le plus important. En exploitation pétrolière la partie échantillonnage est très encadrée et suffisamment codifiée et intégrée dans les protocoles expérimentaux et les normes d'analyse pour que les sources d'erreurs soient limitées au maximum, du moins dans les cas où le contexte opérationnel est bien celui qui a été prévu par le protocole.

**Elle doit être conduite suivant le protocole analytique prévu de manière à fournir l'exactitude et la précision attendue.**

Toutes les procédures normalisées font mention des incertitudes qui compte tenu de la méthode décrite, risquent d'entacher le résultat obtenu. Le § qui aborde cette question se situe toujours à la fin du texte de la norme.

**Elle doit être adaptée à l'utilisation que l'on veut en faire.**

Même de bonne qualité une analyse peut néanmoins servir à rien si son résultat est inexploitable ou ne représente aucun intérêt pour l'exploitant. Il est inutile par exemple de laisser faire des analyses de contrôle par le laboratoire, sur des unités fonctionnant en mode dégradé sans qu'il en soit informé, ce qui arrive très souvent.

Le deuxième point énoncé ci-dessus concerne la partie spécifiquement mesure, pour laquelle il convient de rappeler la signification des termes « exactitude » et « précision », concernant le résultat d'une analyse. En effet dans le langage courant ces deux termes sont souvent confondus :

**Exactitude** >> Proximité entre un résultat et sa valeur réelle ou présumée telle, cette notion nécessite la comparaison entre plusieurs méthodes.

**Précision** >> Proximité (ou reproductibilité) entre plusieurs mesures obtenues exactement de la même manière, cette notion est relative à une seule méthode.

Dans une démarche d'appréhension de la qualité il faut considérer que l'exactitude est plus importante que la précision.

En effet un résultat précis mais inexact est souvent sans valeur, alors qu'un résultat même imprécis est généralement exploitable s'il présente un minimum d'exactitude.

Cette façon de voir est bien confirmée par le jeu des différents cas possibles qui peuvent se présenter.

On peut être :

Exact et Précis ..... Cas idéal

Exact et Imprécis ... Moindre mal car tout de même exploitable

Inexact et Précis ..... Non exploitable et on paye le coût de la précision pour rien

Inexact et Imprécis.....Sans commentaires

Une grandeur expérimentale n'est jamais parfaitement connue, ce qui implique qu'un résultat n'est jamais exact et qu'il est toujours entaché d'une certaine incertitude.

L'incertitude se définit comme étant le paramètre qui associé à un résultat, caractérise la dispersion des valeurs pouvant raisonnablement être attribuée à la métrologie utilisée (désignée officiellement aujourd'hui sous le vocable barbare de « mesurande »).

Il y a deux types d'incertitude :

L'incertitude absolue ( $\Delta M$ ) est l'erreur maximale sur la valeur du résultat. C'est cette incertitude-là dont le calcul est donné dans les normes et qui permet de comparer le résultat à une valeur limite acceptable contractuelle (spécifications commerciales des produits).

L'incertitude relative ( $\Delta M/M$ ) qui s'exprime en pourcentage et qui est la manière la plus commune d'évaluer la précision de la mesure.

L'incertitude finale d'un processus d'analyse se compose de toutes les incertitudes cumulables sur la chaîne d'analyse :

Echantillonnage des matières brutes et conditions de conservation.

Préparation des prises d'analyse au laboratoire

Mise en œuvre des moyens analytiques, qualité métrologique des appareils (justesse, fidélité..), pureté des réactifs...etc.

Traitement des données et extraction du résultat.

# Chapitre 4 : Les analyses pétrochimiques et minières

## A- Les analyses pétrochimiques

### 1- Un choix de normes pour l'analyse pétrochimique

Les normes ci-dessous décrivent les nombreux tests internationaux et les spécifications exigées pour les produits pétroliers.

Paramètre	Norme	Matrice	Méthode	Page
TBN (Total Base Number) Bases azotées	ASTM D 4739	Produits pétroliers Lubrifiants	Titration potentiométrique	6
	ASTM D 2896	Produits pétroliers	Titration potentiométrique	
TAN (Total Acid Number) et TBN	DIN ISO 3771	Produits pétroliers	Titration potentiométrique	
	UOP269	Produits pétroliers	Titration potentiométrique	
TAN	ASTM D 974	Produits pétroliers	Titration colorimétrique	
	ASTM D 664	Produits pétroliers	Titration potentiométrique	
TAN et acides naphthéniques	DIN EN 12634	Produits pétroliers Lubrifiants	Titration potentiométrique	
Sulfure de mercaptan	UOP565	Produits pétroliers Distillats pétroliers	Titration potentiométrique	8
	ASTM D 3227	Carburant automobile, kérosène	Titration potentiométrique	
H <sub>2</sub> S	ISO 3012	Distillats hautement volatils Distillats moyennement volatils	Titration potentiométrique	
	ASTM D 2420	Gaz de pétrole liquide (GPL)	Titration potentiométrique	
H <sub>2</sub> S, Sulfure de mercaptan	UOP163	Produits pétroliers	Titration potentiométrique	
TAN, H <sub>2</sub> S, mercaptans	UOP209	Produits pétroliers alcalins usagés	Titration potentiométrique	
H <sub>2</sub> S, Sulfure de mercaptan, sulfure de carbonyle	UOP212	Hydrocarbures gazeux Gaz de pétrole liquide (GPL)	Titration potentiométrique	
Indice de saponification	ASTM D 94	Produits pétroliers	Titration potentiométrique	9
	DIN 51559	Pétrole brut Huile isolante	Titration colorimétrique	
Nombre de brome	ASTM D 1159	Distillats pétroliers Alcènes aliphatiques	Titration potentiométrique	10
	ASTM D 5776	Hydrocarbures aromatiques	Titration potentiométrique	
	ISO 3839	Distillats pétroliers Alcènes	Titration potentiométrique	
Nombre de brome et indice de brome	UOP304	Hydrocarbures	Titration potentiométrique	
Indice d'hydroxyle	ASTM D 2710	Hydrocarbures pétroliers	Titration potentiométrique	10
	ASTM E 1899	Hydrocarbures aliphatiques et cycliques	Titration potentiométrique	
	DIN 53240	Résines, matière première pour les verniss, alcools primaires, glycols, graisse	Titration potentiométrique	
Teneur en chlore organique inorganique et total	UOP588	Hydrocarbures	Titration potentiométrique	11
Teneur en chlore organique	ASTM D 4929	Pétrole brut	Titration potentiométrique	11
Salinité	ASTM D 6470	Pétrole brut	Titration potentiométrique	

Teneur en eau	DIN 51777-1/2*	Hydrocarbures pétroliers Solvants	KF coulométrique <sup>b</sup> KF volumétrique	12
	ASTM D 4377	Pétrole brut	KF volumétrique	
	ASTM D 4928	Pétrole brut	KF coulométrique	
	ASTM E 1064	Pétrole brut	KF coulométrique	
		Solvants organiques Huile lubrifiante		
	ASTM D 6304	Produits pétroliers	KF coulométrique	
	ASTM D 1364	Solvants hautement volatils	KF volumétrique	
	ASTM D 890	Térébenthine	Distillation azéotropique, KF	
	ASTM E 203	Général	KF volumétrique	
	ISO 10336	Pétrole brut	KF volumétrique	
	ISO 10337	Pétrole brut	KF coulométrique	
	ISO 12937	Produits pétroliers	KF coulométrique	
ISO 6296	Produits pétroliers	KF volumétrique		
Stabilité à l'oxydation	EN 14112	Esters méthyliques d'acides gras (B100)	Stabilité à l'oxydation	14
	EN 15751	Esters méthyliques d'acides gras Additifs de biodiesels (B2 à B100)	Stabilité à l'oxydation	
Chlorure inorganique et sulfate	DIN EN 15492, ASTM D 7319, ASTM D 7328	Ethanol comme additif des carburants	Chromatographie Ionique	16
Teneur en glycérol libre et total <sup>c</sup>	ASTM D 7591	Mélanges de biodiesel	Chromatographie Ionique	16
Sulfure, métaux lourds	–	Gasole, éthanol	Voltammétrie	22
pH, conductivité et paramètres déterminables par titrage et voltampérométrie	Conditions liées au process	Produits pétroliers	Analyse en ligne	24

\*en révision, <sup>b</sup>Titration Karl Fischer, <sup>c</sup>les méthodes test pour les biodiesels sont disponibles dans la brochure «Biofuel analysis» (8.000.5013EN).

## 2- Détermination du TAN et du TBN

### Titration potentiométrique avec la Solvotrode

La mesure du TBN (Total Base Number) permet de déterminer la somme de tous les composés alcalins présents dans les produits pétroliers. Ceci inclut les composés aminés organiques et inorganiques primaires en particulier, ainsi que les sels d'acides faibles, les sels d'acides polycarboxyliques de base, un certain nombre de sels de métaux lourds et les détergents. Le TBN indique la quantité d'éléments basiques contenus dans 1 g d'échantillon, exprimés en mg de KOH. Cette détermination permet de détecter très rapidement une évolution des produits au cours de leur utilisation.

La mesure du TAN (Total Acid Number) permet de déterminer la somme de tous les composés acides présents dans les produits pétroliers. Il s'agit de composés (acides, sels) avec les valeurs de pKa < 9. Le TAN indique la quantité de KOH (en mg) nécessaire pour neutraliser 1 g d'échantillon. Le TAN permet de détecter très rapidement une évolution des produits au cours de leur utilisation.

Les deux paramètres sont déterminés par titration potentiométrique dans les solvants non aqueux ou dans des mélanges de solvants. Les titrages peuvent être complètement automatisés – de l'ajout de solvants jusqu'au nettoyage de l'électrode. Les échantillons



d'huile peuvent même être pesés automatiquement avant le titrage grâce au Passeur Robotic Balance 864. Cela garantit une traçabilité complète.

### 3- Détermination du TAN et du TBN selon la norme ASTM D 974 (détection photométrique)

Le TAN et le TBN peuvent également être obtenus par un titrage photométrique, avec détection colorée du point d'équivalence selon la norme ASTM D 974.

Norme	Paramètre	Titrant	Solvant	Electrode (électrolyte de référence)
ASTM D 4739	TBN	HCl dans l'isopropanol	Chloroforme, toluène, isopropanol, eau	Solvotrode easyClean (LiCl dans EtOH)
ASTM D 2896	TBN >300 mg KOH/g	Acide perchlorique dans l'acide acétique glacial	Acide acétique glacial, xylène	Solvotrode easyClean (TEABr* dans l'éthylène glycol)
DIN ISO 3771	TAN	Acide perchlorique dans l'acide e toluène	Acide acétique glacial, acétone	Solvotrode easyClean (TEABr dans l'éthylène glycol)
ASTM D 664	TAN	KOH dans l'isopropanol	Toluène, isopropanol, eau (lubrifiants) Isopropanol (biodiesel)	Solvotrode easyClean (LiCl dans EtOH)
DIN EN 12634	TAN	KOH dans TMAH <sup>b</sup>	Diméthylsulfoxyde, isopropanol, toluène	Solvotrode easyClean (LiCl in EtOH)
UOP565	TAN et acides naphthéniques	KOH dans l'isopropanol	Toluène, isopropanol, eau	Solvotrode easyClean (LiCl dans EtOH)
ASTM D 974	TAN	KOH dans l'isopropanol	Toluène, isopropanol, eau	Optrode
ASTM D 974	TBN	HCl dans l'isopropanol	Toluène, isopropanol, eau	Optrode

\* Bromure de Tetraéthylammonium

<sup>b</sup> Hydroxyde de Tetraméthylammonium





#### 4- Soufre et composés soufrés déterminés par titrage potentiométrique avec la Titrode Ag

Les composés soufrés contenus dans les produits pétroliers ont certes une odeur désagréable, mais ils créent également une pollution environnementale et peuvent aussi favoriser la corrosion. Pour déterminer le sulfure d'hydrogène et les mercaptans dans les hydrocarbures liquides (essence, kérosène, naphta et distillats similaires), l'échantillon est titré avec une solution de nitrate d'argent qui permet de former du sulfure d'argent ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) et des mercaptures d'argent. Il apparaît alors deux sauts de potentiels bien marqués. Le premier point d'équivalence correspond au sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), le second aux mercaptans. L'électrode indicatrice pour le titrage est la Titrode Ag, dans sa version recouverte de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Puisque le  $\text{H}_2\text{S}$  et les mercaptans sont également oxydables par l'oxygène atmosphérique et que les produits de cette oxydation ne peuvent être déterminés par titrage, toute la mesure doit être réalisée sous atmosphère d'azote.

Les composés soufrés gazeux peuvent également être déterminés avec cette procédure. Pour ce faire, ils sont préalablement piégés dans une solution alcaline. Les deux premiers absorbants sont KOH ou NaOH (pour déterminer  $\text{H}_2\text{S}$  et les mercaptans), le troisième contient de la monoéthanolamine éthanolique (pour déterminer le sulfure de carbone).

Les résultats sont exprimés en mg/kg (ppm) d'hydrogène sulfuré et/ou en soufre de mercaptan.

## 5- La titration thermométrique

Les méthodes analytiques utilisant une électrode de pH à membrane de verre ne permettent pas de travailler correctement dans des milieux non aqueux de très faible conductivité. La membrane de verre peut rapidement se déshydrater ou bien le capteur peut être contaminé avec l'échantillon. D'où la nécessité d'une maintenance du capteur très régulière pour conserver une reproductibilité élevée.

La détermination du TBN implique de titrer en milieu non aqueux des substances faiblement basiques contenues dans les additifs. Le titrant est à base d'acide fort dilué dans divers solvants (typiquement, l'acide perchlorique dans l'acide acétique glacial). Les capteurs potentiométriques à membrane de verre rencontrent la même problématique lors de la détermination du TAN.

La titration thermométrique constitue une alternative qui permet de s'affranchir de ces contraintes. Dans le principe, chaque réaction chimique s'accompagne d'un changement d'enthalpie  $\Delta H$ . Durant toute la réaction la température de la solution augmente (réaction exothermique) ou diminue (réaction endothermique). Ces variations de température peuvent être tracées grâce à un capteur de température très sensible. Pour la détermination du TAN et du TBN, l'utilisation d'indicateurs chimiques spécifiques permet d'amplifier le phénomène.

## 6- Indice de Saponification

L'indice de saponification sert principalement à déterminer la proportion d'esters d'acides gras dans l'échantillon.

Les esters d'acides gras sont hydrolysés par ébullition dans KOH, processus qui produit les sels d'acides gras et l'alcool correspondant, par exemple la glycérine. La méthode n'est pas spécifique puisque les constituants acides de l'échantillon consomment du KOH et augmentent l'indice de saponification. La solution titrante employée est  $c(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol/L}$  dans l'isopropanol. L'indice de saponification indique combien de mg de KOH sont consommés par 1 g d'échantillon dans les conditions du test.

## 7- Nombre de brome et Indice de brome

Le nombre de brome (BN) et l'indice de brome (BI) indiquent la proportion de composés insaturés (habituellement des doubles liaisons C-C) dans les produits pétroliers.

Ici, la double liaison est rompue par addition de brome. Le nombre de brome traduit la quantité de brome ( $\text{Br}_2$ ) – en g – réagissant avec 100 g d'échantillon.

La méthode est utilisée pour les produits suivants:

- ☑ Distillats avec un point d'ébullition inférieur à 327 °C (620 °F) et un pourcentage en volume d'au moins 90% de composés qui sont plus légers que le 2-Méthylpropane (y compris les carburants avec et sans ajout de plomb, le kérosène et le gasoil).
- ☑ Les alcènes commerciaux (mélanges de monoalcènes aliphatiques) avec un nombre de brome de 95 à 165.

☐ Les propènes (trimères et tétramères), les butènes (trimères), les mélanges de nonènes, d'octènes et d'heptènes. Le BI indique la quantité de brome (Br<sub>2</sub>) – en mg – réagissant avec 100 g d'échantillon. La méthode est utilisée pour les hydrocarbures «sans alcène» avec un point d'ébullition inférieur à 288 °C (550 °F) et un indice de brome compris entre 100 et 1'000. En cas d'indice de brome > 1'000, le nombre de brome doit être utilisé.

Méthode	Echantillons	Titrant	Solvant	Electrode
Nombre de brome [g Br <sub>2</sub> /100 g]	Carburants automobile, kérosène, gasoil, propènes, butènes, heptènes, octènes, nonènes	c(bromide/ bromate solution) = 0.08333 mol/L	Acide acétique glacial, trichloroéthane, méthanol	Electrode double Pt
Indice de brome [mg Br <sub>2</sub> /100 g]	Olefin-free hydrocarbons	c(bromide/ bromate solution) = 0.00333 mol/L	Acide acétique glacial, trichloroéthane, méthanol	Electrode double Pt

### 8- L'indice d'hydroxyle

L'indice d'hydroxyle indique la quantité de KOH (mg) correspondant aux groupes hydroxyle pour 1 g d'échantillon.

La méthode classique de détermination de l'indice d'hydroxyle consiste à convertir l'échantillon avec de l'acide acétique anhydre dans la pyridine, et à titrer l'acide acétique libéré. Le reflux d'une heure à ébullition associé à la difficulté d'automatiser le process ainsi que l'utilisation de la pyridine toxique représentent des inconvénients majeurs.

La méthode présentée dans la norme ASTM E 1899 constitue une alternative considérablement plus simple et plus facilement automatisable. Les groupes primaires et secondaires des indices d'hydroxyle sont convertis par le toluène-4-sulfonyl-isocyanate (TSI) en carbamate acide, qui est ensuite titré avec la base forte hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) en milieu non aqueux. La méthode est particulièrement adaptée pour les raffinats neutres, les produits acides pouvant amener à des valeurs trop élevées. De la même manière, les produits qui contiennent des bases peuvent donner des valeurs trop faibles en raison de la neutralisation du carbamate formé. Cette procédure automatisée permet notamment un gain de temps précieux par rapport à la procédure classique avec reflux pendant 1 heure. La méthode est plus pratique et plus reproductible et garantit que chaque échantillon subit exactement le même traitement.

### 9- Chlorure et chlore organiquement lié

Le chlore organiquement lié présent dans les produits pétroliers se décompose à haute température et forme de l'acide chlorhydrique, qui est très corrosif et peut par exemple endommager les colonnes de distillation.

Avant la mesure, une étape de distillation permet de libérer l'échantillon de ses composés soufrés et des chlorures inorganiques. L'échantillon est ensuite rincé selon la norme ASTM D 4929. Le chlore lié organiquement est converti en NaCl grâce à du sodium métallique dans le

toluène. Après l'extraction de la phase aqueuse, le NaCl est titré par potentiométrie avec une solution de nitrate d'argent.

### **10- La détermination de l'eau selon Karl Fischer**

L'eau est un contaminant présent dans presque tous les produits pétroliers. Elle réduit les propriétés lubrifiantes, favorise la dégradation microbienne de l'huile, conduit à la formation de boues dans le réservoir et amplifie la corrosion des métaux ferreux et non ferreux. A haute température, l'eau bout et contribue à un dégraissage partiel; en revanche, à des températures inférieures au point de congélation, l'eau conduit à la formation de cristaux de glace et dégrade rapidement les propriétés lubrifiantes de l'huile. En outre, les huiles d'isolation et de transformation utilisées en ingénierie de haute tension deviennent électriquement conductrices et deviennent donc inutilisables en présence de l'eau.

D'où l'importance cruciale de connaître la teneur en eau dans les produits pétroliers. Le titrage Karl Fischer constitue l'une des principales méthodes de détermination de l'eau, de par son excellente reproductibilité, la précision de la mesure ainsi que sa facilité d'utilisation. A ce titre, il figure donc dans de nombreuses normes internationales.

Le titrage Karl Fischer peut être volumétrique ou coulométrique. Le mode coulométrique est principalement utilisé, en raison de la faible teneur en eau généralement présente dans les produits pétroliers.

### **11- Composés pétroliers aliphatiques et aromatiques**

La détermination de l'eau dans ces produits est simple. Ils contiennent généralement peu d'eau, c'est pourquoi le titrage Karl Fischer coulométrique est utilisé. Dans le cas d'un titrage volumétrique, les réactifs utilisés doivent avoir un titre faible. L'analyse des hydrocarbures à longue chaîne nécessite l'ajout d'un solvant (propanol, décanol ou chloroforme) pour améliorer la solubilité. Dans les rares cas d'interférences par des doubles liaisons, l'utilisation de réactifs à un composant est recommandée.

### **12- Huiles hydrauliques, d'isolation, de transformateur et de turbine**

La teneur en eau de ce type d'huile est généralement déterminée par coulométrie dans une cellule avec diaphragme.

En raison de leur faible solubilité dans le méthanol, un solvant doit être utilisé (chloroforme ou trichloréthylène). Étant donné que ces produits présentent une très faible teneur en eau, il est crucial d'obtenir une valeur de dérive du signal faible et constante.

### **13- Huiles de moteur, huiles et graisses lubrifiantes**

Les additifs souvent présents dans ces échantillons d'huile peuvent réagir avec les réactifs KF et fausser le résultat. L'utilisation d'un four de séchage KF permet à un flux de gaz vecteur sec de transférer l'eau extraite dans la cellule de titrage. Étant donné que l'échantillon lui-même n'entre pas en contact avec le réactif KF, aucune réaction secondaire et aucun effet

de matrice ne peut intervenir. La température de chauffe adéquate se situe sous de la température de décomposition de l'échantillon; elle est déterminée grâce à des essais préliminaires.

#### 14- Essence de térébenthine et ses produits de distillation

Après ajout de toluène ou de xylène, l'eau est transférée par distillation azéotropique à la cellule de titrage où elle est déterminée par titrage Karl Fischer.

#### 15- Pétrole (pétrole brut, pétrole lourd)

L'eau n'est pas distribuée de façon homogène dans ces produits; de ce fait, les échantillons de pétrole doivent d'abord être homogénéisés avant l'analyse, par exemple avec le Polytron PT 1300D. En outre, les huiles brutes et lourdes contiennent des goudrons qui peuvent contaminer sérieusement les électrodes et la cellule de titrage.

Les réactifs doivent par conséquent être changés régulièrement et la cellule de titrage doit être nettoyée fréquemment.

Afin de s'assurer que l'échantillon est complètement dissout, des solvants sont ajoutés au méthanol:

- ✓ Pétrole brut (en général): 10 mL de méthanol + 10 mL de chloroforme + 10 mL de toluène
- ✓ Huile lourde: 10 mL de méthanol + 10 mL de chloroforme + 20 mL de toluène

#### 16- Carburants

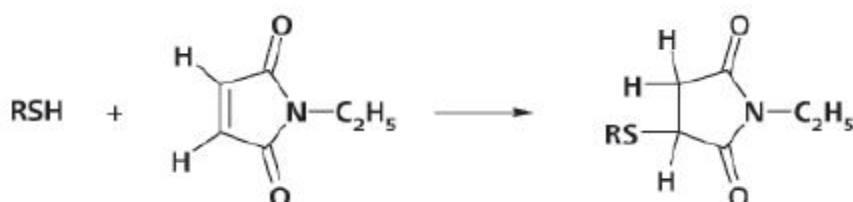
Les carburants contiennent des mercaptans qui sont oxydés par l'iode et produisent ainsi des teneurs en eau trop élevées. Le problème est traité par l'ajout de N-éthylmaléimide, qui permet aux groupes SH du mercaptan de se rattacher à la double liaison de la N-éthylmaléimide.

Une autre option consiste à déterminer séparément le mercaptan par titrage potentiométrique avec du nitrate d'argent. La teneur en eau retranchée de ce montant correspond alors à la teneur en eau réelle de l'échantillon

(1 ppm de soufre de mercaptan correspond à environ

0,5 ppm d'eau). Normalement, la teneur en eau dans les carburants est déterminée par titrage coulométrique.

Avec un titrage volumétrique, un solvant doit être ajouté au méthanol.



Réaction d'un mercaptan avec la N-éthylmaléimide

#### 17- La coulométrie mobile avec le coulomètre 899

Parfois, la détermination de l'eau doit être réalisée rapidement. Lorsque le laboratoire est trop loin et que les résultats ne peuvent pas attendre, le coulomètre 899 est la solution. Grâce à son alimentation électrique indépendante en option, il n'est même plus nécessaire de disposer d'une prise électrique à proximité du site de mesure. Ses batteries permettent une autonomie de fonctionnement de plusieurs heures.



### Stabilité à l'oxydation

Dès qu'il est laissé en contact avec l'air, le pétrole subit des réactions d'oxydation dont les produits de réaction peuvent entraîner des problèmes dans les moteurs à combustion. En particulier, les polymères et les composés peu solubles entraînent des dépôts et un blocage des systèmes d'injection de carburant. C'est pourquoi le vieillissement (ou stabilité à l'oxydation) est une propriété très importante des produits pétroliers.

Pour quantifier la stabilité à l'oxydation, la méthode Rancimat utilise un flux d'air qui passe à travers l'échantillon porté à une température élevée pour provoquer artificiellement son vieillissement. Au cours de ce processus, les molécules organiques à longue chaîne sont oxydées par l'oxygène, formant ainsi des substances organiques hautement volatiles qui

s'ajoutent aux polymères insolubles déjà présents dans l'échantillon. Les substances volatiles sont entraînées par le balayage d'air, puis absorbées dans l'eau et détectées par mesure de conductivité. Le temps nécessaire à la formation de ces produits de décomposition est appelé le temps d'induction ou indice de stabilité de l'huile; il caractérise la résistance de l'échantillon au processus de vieillissement oxydatif, c'est-à-dire sa stabilité à l'oxydation.

#### - **Biodiesel Rancimat 873**

Le Rancimat Biodiesel 873 permet la détermination simple et fiable de la stabilité à l'oxydation des produits pétroliers et du biodiesel. L'appareil est contrôlé par un PC; le logiciel enregistre les courbes de mesure permettant une évaluation automatique et le calcul du résultat.

Jusqu'à huit échantillons peuvent être mesurés simultanément.

#### - **Applications clé**

##### **Biodiesel et mélange de biodiesels**

Le biodiesel (esters méthyliques d'acides gras) est généralement extrait des oléagineux par transestérification avec du méthanol. Il est de plus en plus fréquemment ajouté au diesel minéral et devient un composant classique du mélange. Les huiles végétales et les esters méthyliques d'acides gras sont relativement instables dans les conditions de stockage, puisqu'ils sont lentement oxydés par l'oxygène atmosphérique. Comme pour les hydrocarbures, des polymères sont formés au cours de l'oxydation du biodiesel, ce qui peut endommager les moteurs. C'est pourquoi la stabilité à l'oxydation est un critère de qualité fondamental pour le biodiesel et les huiles végétales; elle doit être contrôlée régulièrement au cours de la production selon la norme EN 14112. La méthode concernant les mélanges de biodiesel est décrite dans la norme EN 15751. L'ajout d'antioxydants appropriés ralentit le processus d'oxydation. Le Biodiesel Rancimat 873 permet également de déterminer l'efficacité de ces antioxydants.

##### **Gazole contenant de très faibles teneurs de soufre**

Le carburant «sans soufre» s'impose désormais sur le marché (diesel à teneur ultra faible en soufre) en raison des préoccupations environnementales ainsi que des exigences techniques des fabricants de véhicules automobiles.

Ce carburant diesel minéral dont la teneur en soufre est inférieure à 10 ppm (UE) ou 15 ppm (USA) est oxydé beaucoup plus facilement que les carburants diesel utilisés autrefois, à forte teneur en soufre. Cela signifie que la stabilité à l'oxydation est également devenue un paramètre crucial pour la production de carburant. Le

Rancimat Biodiesel 873 permet une évaluation simple de la stabilité à l'oxydation de ces carburants.



### 🔪 **Huiles lubrifiantes facilement biodégradables**

Des lubrifiants facilement biodégradables peuvent aussi être fabriqués à partir d'huiles et de graisses naturelles.

De même que les matières premières, ces produits sont également sensibles à l'oxydation.

### 🔪 **Pétrole pour le chauffage**

De même que d'autres méthodes, le Rancimat est également utilisé pour évaluer la stabilité à l'oxydation du mazout léger. Afin d'accélérer la réaction, du cuivre métallique est ajouté à l'échantillon de mazout et joue le rôle de catalyseur.

## **18- Analyses en chromatographie ionique**

L'assurance de la qualité des produits pétroliers implique de nombreuses applications en chromatographie ionique et notamment la détermination des ions inorganiques et des ions organiques de faible poids moléculaire dans les carburants, huiles de graissage, solutions de lavage des gaz et les «eaux produites», sous-produit de forage du pétrole brut.

### **Anions et cations dans les eaux de process**

Lors du forage, de grandes quantités d'eau sont transportées à la surface. Les eaux contiennent, outre des gouttes d'huile et des composants organiques dissous, une grande quantité de cations inorganiques tels que le calcium, le magnésium, le barium et le strontium ainsi que les anions tels que le carbonate, le bromure et le sulfate. Les sels qui en résultent peuvent causer des dépôts de tartre et finalement bloquer les conduits. C'est pourquoi la détermination des éléments inorganiques est essentielle, notamment pour le dosage correct des inhibiteurs du tartre.

### **Anions dans l'essence à l'éthanol**

L'utilisation d'énergies renouvelables pour réduire les gaz à effet de serre est l'un des objectifs prioritaires de notre société industrielle moderne. L'éthanol fabriqué à partir de matières végétales renouvelables et de déchets, et qui peut être mélangé à l'essence en toute proportion, est considéré comme l'une des alternatives les plus prometteuses.

Cependant, les contaminants sous forme de sels inorganiques font baisser le rendement du moteur. C'est pourquoi diverses normes internationales réglementent désormais la teneur en chlorures et en sulfates dans les mélanges essence-éthanol.

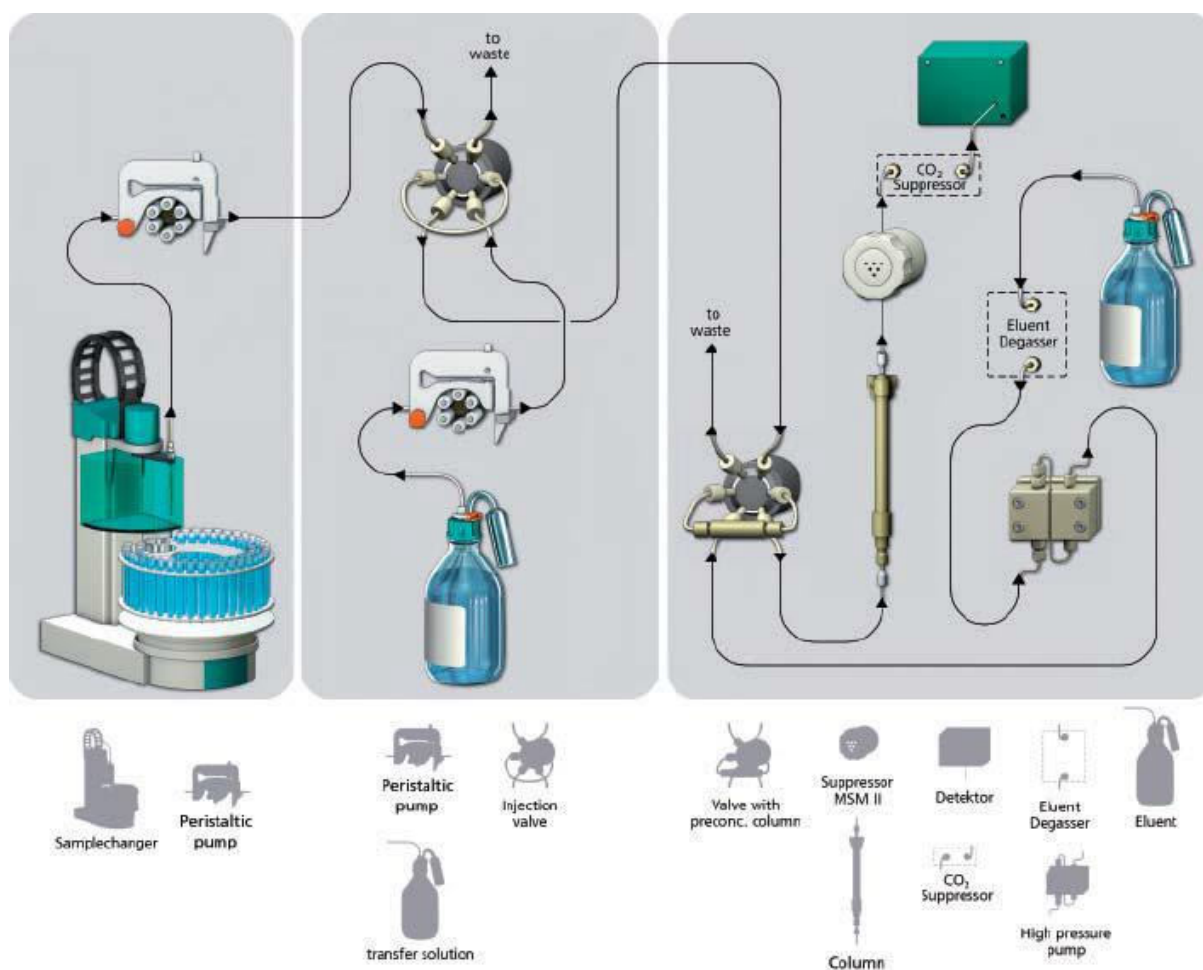
### **Applications supplémentaires en chromatographie ionique**

- ✓ halogènes et soufre dans le gaz naturel liquéfié (GNL)
- ✓ halogènes, soufre et acides organiques dans le pétrole brut, l'essence, le kérosène, l'huile de chauffage et le charbon (ASTM D 7359)
- ✓ composés soufrés dans les absorbeurs d'amines (sels stables à la chaleur, HSS)

- ✓ Amines dans divers échantillons issus des raffineries et des usines pétrochimiques
- ✓ Anions, cations et amines dans des échantillons d'eaux de process et d'eaux usées et dans les solutions d'absorption
- ✓ alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition et anions dans les liquides de refroidissement, par ex. dans le monoéthylèneglycol «MEG» (ASTM E 2469)
- ✓ Anions dans les émulsions issues d'huiles de forage
- ✓ Anions et cations dans les mélanges de biocarburants et de carburants

### Elimination automatisée de matrice

Les anions à analyser peuvent être isolés de la matrice interférente du carburant grâce à la technique d'élimination de matrice en ligne. Dans ce cas, le carburant est injecté directement sur une colonne de préconcentration de haute capacité. Tandis que les anions sont retenus sur cette colonne, la matrice interférente est éliminée par un simple rinçage. Les anions sont ensuite élués dans la colonne analytique au moment de l'injection. Cette méthode permet également la détermination de l'acétate et du formate.

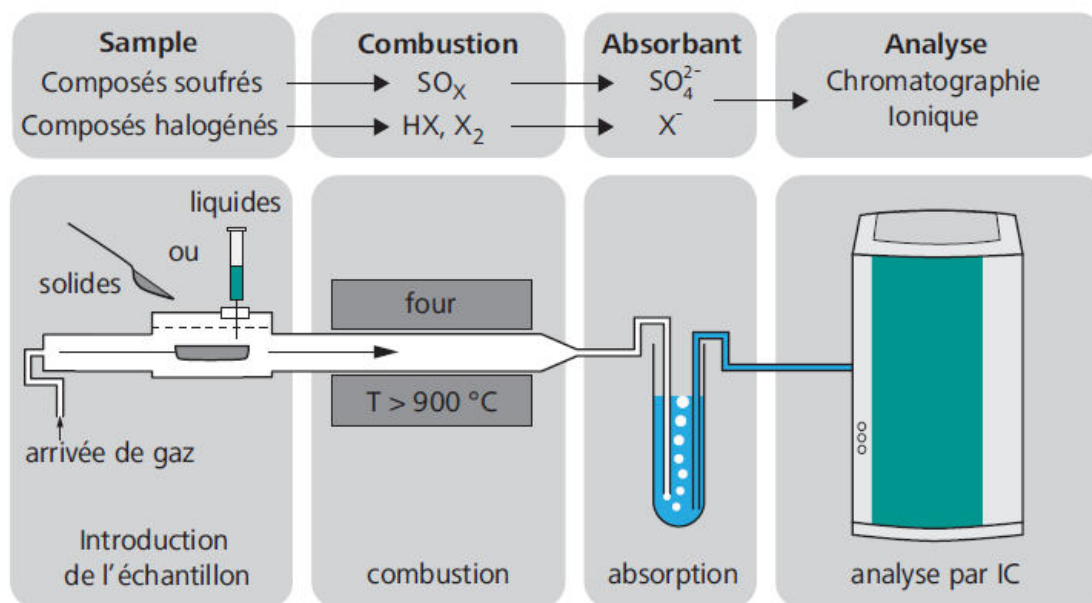


### Teneur en halogène et en soufre: le couplage

## Combustion-Chromatographie ionique

La combustion de carburants contenant du soufre produit des oxydes de soufre polluant l'atmosphère. De plus, la présence de soufre en grande concentration gêne l'inflammation des carburants et réduit leur stabilité lors du stockage. Lors du raffinage, depuis le pétrole brut jusqu'au produit final, la présence d'halogènes constitue un risque de corrosion important. C'est pourquoi il est nécessaire de disposer d'une méthode de détermination rapide et fiable des halogènes et du soufre. Le couplage de la combustion et de la Chromatographie Ionique permet la détermination du soufre et des halogènes dans les carburants sous forme solide ou liquide en combinant une minéralisation par combustion (pyrolyse) et une analyse en Chromatographie Ionique. Cette méthode est totalement automatisable; elle permet un débit d'analyse élevé et une gamme de mesure très large. Elle donne une précision remarquable.

Principe de fonctionnement du couplage combustion-Chromatographie Ionique



Lors de la minéralisation par combustion (pyrolyse), les composés sulfurés sont transformés en oxyde de soufre et les composés halogénés sont transformés en halogénures hydrogénés et en halogènes élémentaires. Ces produits de combustion gazeux sont amenés à buller dans une solution d'absorption oxydante et ils sont enfin détectés sous forme de sulfates et d'halogénures par chromatographie ionique.

## 19- Voltampérométrie

L'analyse voltampérométrique de traces est utilisée pour la détermination de substances électrochimiquement actives: ions organiques ou inorganiques, composés organiques voire neutres. La voltampérométrie est souvent utilisée pour compléter et valider des méthodes spectroscopiques et se caractérise par un faible coût d'équipement, un investissement peu onéreux et des coûts d'exploitation très réduits, des temps d'analyse courts ainsi qu'une précision et sensibilité remarquables. Contrairement aux méthodes spectroscopiques, la voltampérométrie peut également distinguer les états d'oxydation des ions métalliques ou

bien distinguer la part libre et liée pour ces mêmes ions métalliques. C'est ce que l'on appelle la spéciation.

#### - Une large gamme d'applications

Les mesures voltampérométriques peuvent être réalisées dans des solutions aqueuses ou dans des solvants organiques.

Le dosage de métaux lourds est habituellement réalisé dans des solutions aqueuses après digestion de l'échantillon.

La voltampérométrie est particulièrement bien adaptée aux laboratoires qui contrôlent seulement quelques paramètres, avec un débit moyen d'analyses. Elle est souvent utilisée pour des applications spécifiques qui ne sont pas réalisables ou bien trop coûteuses à l'aide d'autres techniques.



## 20- Exemples d'applications intéressantes

### Soufre élémentaire dans l'essence

La teneur en soufre total dans les produits pétroliers est normalement définie par la loi et elle doit donc être régulièrement contrôlée. Il est également intéressant de voir sous quelle forme le soufre est réellement présent. À l'aide de la voltampérométrie, la proportion de soufre élémentaire peut être déterminée directement et simplement.

De cette façon, il est possible d'évaluer l'influence de l'essence sur les processus de corrosion.

### Cuivre dans l'éthanol

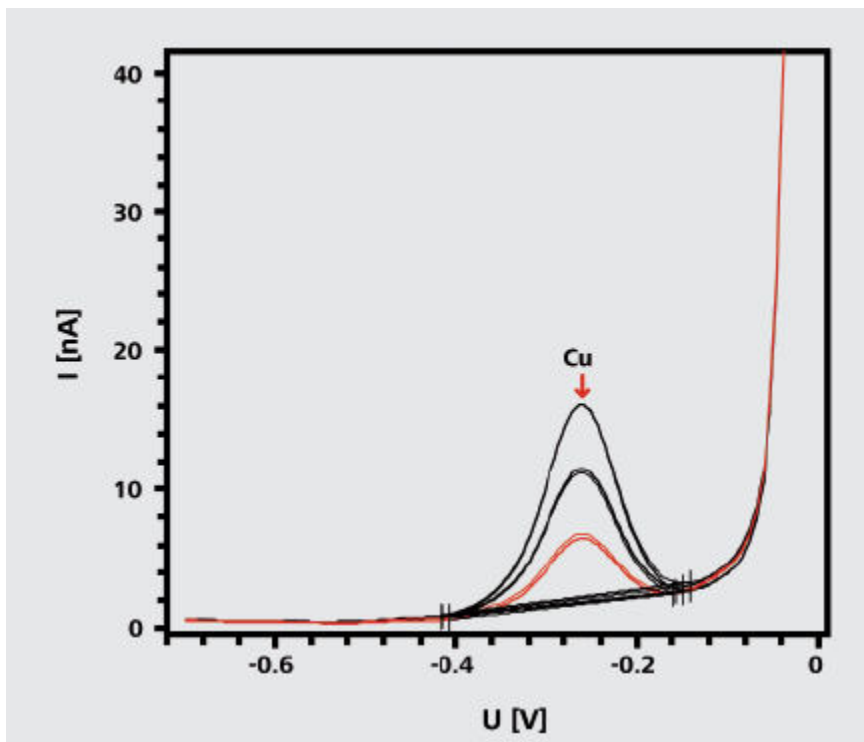
L'éthanol est de plus en plus utilisé comme additif à l'essence.

La présence de contaminants peut endommager le moteur. Par exemple, des traces de cuivre catalysent l'oxydation des hydrocarbures qui forment alors des polymères pouvant conduire à des dépôts et des blocages dans le système de carburation. À l'aide de la voltampérométrie, le cuivre peut être déterminé sans aucune préparation de l'échantillon préalable, directement dans de l'éthanol pur ou dans des mélanges éthanol-essence (E85, 85% éthanol + 15% d'essence), à des concentrations comprises entre 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  et 500  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

### Métaux lourds dans les produits pétroliers

La détermination des métaux de transition dans les produits pétroliers par voltampérométrie est habituellement effectuée après digestion. La plupart du temps, les échantillons sont minéralisés ou brûlés par digestion microondes.

Alternativement, les ions métalliques peuvent aussi être déterminés après extraction avec un acide minéral.



## B- Les analyses des minerais

### 1- Méthodes de détermination des constituants d'un minéral

Il est essentiel que les méthodes soient *simples*, car elles sont destinées à des mineurs et des géologues qui doivent pouvoir les utiliser efficacement sans un long apprentissage et qui ne disposent généralement pas de laboratoires bien adaptés aux études chimiques. La simplicité même de ces méthodes doit encourager les minéralogistes à exploiter, sous leur aspect chimique quantitatif, les multiples prélèvements d'échantillons qui sont trop souvent abandonnés dans des tiroirs par suite d'une impossibilité pratique de recourir à l'analyse classique.

Les méthodes doivent être *rapides* afin de permettre au mineur la multiplication des analyses et à l'industriel un contrôle efficace des traitements.

Enfin, il est important que les méthodes soient assez *sensibles* pour permettre effectivement des analyses locales

On distingue :

#### - Les dosages gravimétriques

Pour les dosages envisagés sous cet aspect, on ne peut songer à utiliser les *méthodes gravimétriques* classiques, toujours longues et délicates, et qui demandent des prises d'essai importantes si l'on veut conserver à la précision une valeur acceptable. La sensibilité, parfois très faible, de ces méthodes, ne permet, d'ailleurs pas, dans la plupart des cas, d'isoler et de peser les quantités infimes d'élément cherché.

*Les dosages volumétriques*, plus rapides et plus simples, sont généralement trop peu sensibles pour la recherche des traces.

*La colorimétrie spécifique*, qui fait appel à un réactif particulier pour chaque élément (27) (35), offre, en principe, pour le mineur, une solution séduisante au problème du dosage des impuretés, mais on doit reconnaître que cette

*Les méthodes spectrographiques* permettent de résoudre avec une grande sensibilité la plupart des problèmes d'analyse qualitative d'éléments dispersés (\*).

Par contre, l'analyse quantitative n'est pratiquement réalisable que sur des métaux de haute pureté ou sur des alliages de composition approximativement connue, c'est-à-dire quand le support des impuretés à doser est constant.

La complexité des minerais bruts conduit à des spectres très touffus dont le dépouillement peut être très compliqué sinon inextricable. D'autre part, la persistance et l'intensité des raies ultimes des impuretés à doser sont influencées, dans une large mesure, par les concentrations, très variables, des éléments chimiques essentiels. Un étalonnage microphotométrique rigoureux est donc impossible.

*La polarographie*, développée par Heyrovsky (5) depuis une vingtaine d'années, peut sembler, au premier abord, apte à résoudre, dans son ensemble, le problème de l'analyse minéralogique des impuretés. La solution contenant les ions à doser est électrolysée à l'aide d'une anode de mercure et d'une cathode à gouttes de mercure. Quand on augmente progressivement le potentiel aux bornes, l'intensité du courant d'électrolyse croît brusquement chaque fois que le potentiel d'un ion est atteint; d'autre part, ces accroissements d'intensité sont proportionnels à la concentration des ions réductibles. Sur les courbes courant/potentiel ou polarogrammes, l'existence d'un ion déterminé se traduit par une « onde », la dénivellation correspondante permet de mesurer, après étalonnage, la concentration de la solution en élément correspondant. La méthode polarographique est utilisée pour le dosage de petites quantités de métaux dans les alliages, pour l'analyse des matières céramiques, des sucres, des matières colorantes (5). Elle est cependant d'une application délicate et encore restreinte. En pratique, des séparations chimiques s'avèrent nécessaires, ce qui enlève à la méthode une grande partie de ses avantages de rapidité. Comme pour la spectrographie, les frais d'équipement sont élevés. Un apprentissage sérieux est indispensable pour que le facteur personnel influe peu sur la qualité des résultats.

## 2- Analyses de certains composés

Les analyses chimiques effectuées au laboratoire sont faites principalement pour mesurer les concentrations des composés:  $P_2O_5$ , C,  $H_2O$ , CaO,  $SiO_2$ , MgO, Cd, F, Cl,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SO_3$ . Chaque composé requiert une procédure particulière pour identifier sa concentration.

- Détermination de  $P_2O_5$ : Une procédure est souvent utilisée au laboratoire pour déterminer la teneur en  $P_2O_5$  dans les roches de phosphate. D'abord, elle consiste à procéder par une oxydation nitrique et incinération, ensuite le minerai du phosphate est dosé colorimétriquement avec la solution acide chlorhydrique des cendres grâce à la coloration jaune qu'il donne avec le réactif vanadomolybdique [2]. La densité optique de la solution jaune ainsi formée est mesurée au spectrophotomètre à 430 nm. L'intensité obtenue est fonction de la concentration massique de la teneur en phosphore total.
- Détermination des éléments Al, Fe, Cd et Mg: Il existe plusieurs méthodes pour la détermination de Mg, Fe, Cd, Al et d'autres éléments dans les minerais de phosphate. La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique rapide et précise, elle maximise le nombre d'éléments mesurés dans le minerai de phosphate, une analyse complète des échantillons peut être effectuée rapidement en un seul traitement et pour plusieurs paramètres, car le temps nécessaire à l'analyse des échantillons est considérablement réduit [3].
- Dosage de CaO par la méthode EDTA: Cette méthode consiste à dissoudre l'échantillon dans l'acide perchlorique. Le calcium est chélaté dans le milieu alcalin en utilisant des quantités excessives d'EDTA. Cet excès est titré avec une solution de calcium de concentration connue, en présence de magnésium pour rendre le changement plus visible [4].
- Détermination de  $K_2O$ : L'Agence internationale de l'énergie atomique a défini un standard pour la détermination du potassium. La procédure consiste à dissoudre l'échantillon par digestion avec l'acide perchlorique [4], ensuite la mesure de la teneur en potassium se fait par le spectromètre d'absorption atomique avec une flamme air/acétylène à une longueur d'onde de 766,5 nm ou alternativement par ICP-ES.
- Détermination de fluor: Le bureau des normes indiennes (BIS) a mis en place une procédure pour déterminer la teneur en fluor dans les roches de phosphate. Le fluor est séparé sous forme d'acide hydrofluosilicique par distillation avec l'acide perchlorique. Ensuite, sa concentration est mesurée par nitration avec une solution standard de nitrate de thorium en utilisant du sulfonate de sodium alizarine comme indicateur [6].
- Détermination de  $SiO_2$ : La quantification de Silicate s'effectue comme suit, une dissolution de l'échantillon par digestion avec l'acide fluorhydrique, suivi d'une mesure de la teneur en silice par le spectromètre d'absorption atomique avec une flamme oxyde d'azote/acétylène à une longueur d'onde de 251 nm [4].
- Détermination de Cl par la méthode potentiométrie: Cette méthode nous permet de connaître la teneur totale en chlorure. Le minerai de phosphate est traité à l'acide nitrique dilué en ébullition pour le décomposer et pour éliminer les sulfures. Le chlorure dissout est précipité en utilisant un volume connu d'une solution étalon de



nitrate d'argent. Après ébullition, le précipité est lavé avec de l'acide nitrique dilué. Le filtrat et les eaux de lavage sont refroidis et le nitrate d'argent résiduel est titré avec une solution étalonnée de thiocyanate d'ammonium, en utilisant un sel ferrique (III) comme indicateur [5].

- Détermination de SO<sub>3</sub>: La détermination se fait en deux étapes, d'abord la dissolution de l'échantillon par digestion avec l'acide perchlorique. Ensuite la concentration en sulfate est déterminée soit par la turbidité (précipitation de BaSO<sub>4</sub> par la réaction des ions sulfates présents dans la solution et d'un BaCl<sub>2</sub> étalonné), soit par ICP-ES [4].
- Détermination de Na<sub>2</sub>O: L'expérience faite par S. Sarkar consiste à déterminer le Na<sub>2</sub>O dans le MP avec la technique ICP [7]. Cet élément a été déterminé avec précision avec la méthode ICP-AES. Les résultats de l'analyse ICP-AES s'avèrent être en bonne corrélation avec ceux des matériaux certifiés standard.
- Détermination de CO<sub>2</sub>: On fait réagir une masse connue de l'échantillon avec l'acide sulfurique. Le dioxyde de carbone libéré est débarrassé des impuretés, il est absorbé avec la chaux sodée préalablement pesée. À partir de la différence des masses, le pourcentage de dioxyde de carbone est calculé en utilisant la formule (2.1).  $CO_2\% = \frac{A-B}{C} * 100$  (2.1) où A: la masse en gramme des boules de la chaux sodée après le test, B: la masse en gramme des boules de la chaux sodée avant le test, C: la masse de l'échantillon.