

CARBURANTS DOSAGE DES COMPOSES OXYGENES

Page 1/10

SANS RESTRICTION D'UTILISATION

1.OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode a pour objet la description de deux procédés permettant le dosage des composés oxygénés suivants dans les carburants automobiles.

Le procédé A permet de doser le méthanol, l'éthanol, le propanol-2 (ou isopropanol), le méthyl-2 propanol-1 (ou isobutanol), le méthyl-2 propanol-2 (ou tertibutanol), le butanol-1 (ou N-butanol), l'acétone.

Le procédé B permet de doser le méthyl tertibutyl éther et le tertio amyl méthyl éther.

La présence de ces composés peut être détectée jusqu'à 100 ppm pour les alcools et l'acétone, et jusqu'à 500 ppm pour les éthers.

2.PRINCIPE

Pour les deux procédés, la séparation et le dosage sont obtenus en chromatographie liquide haute performance (HPLC) sur une colonne phase inverse.

L'avantage de cette technique est d'obtenir des chromatogrammes non perturbés par les hydrocarbures.

3.APPAREILLAGE

3.1.CHROMATOGRAPHE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE (HPLC)

3.2.UNE POMPE

0 à 150 bar (0 à 2000 psi).

3.3.UN DETECTEUR DE TYPE REFRACTOMETRE DIFFERENTIEL

3.4.UN SYSTEME D'INJECTION

permettant d'analyser 50 à 500 µl.

3.5.UN ENREGISTREUR MONOVOIE

3.6.UNE COLONNE HPLC

µC₁₈ (7 ou 5 µm) de 30 cm de longueur et de diamètre intérieur 1/4 de pouce.

3.7.UN SYSTEME DE CHAUFFAGE

permettant de thermostatier la colonne à 45 °C.

3.8.UN INTEGRATEUR ELECTRONIQUE

3.9.UN SYSTEME DE FILTRATION SOUS VIDE

3.10.DEUX SERINGUES

de 50 et 500 µl.

3.11.FIOLES JAUGEES

de 100 ml.

3.12.FILTRES MILLIPORE

de 0,5 µm, MF type HA.

3.13.FILTRES MILLIPORE

de 0,5 µm, Fluoropore type FHUP.

4.REACTIFS**4.1.EAU**

de qualité HPLC.

4.2.ACETONITRILE

qualité pour analyse.

4.3.ALCOOLS C1 A C4

qualité pour analyse.

4.4.ACETONE

qualité pour analyse.

4.5.METHYL TERTIOBUTYL ETHER

qualité pour analyse.

4.6.TERTIO AMYL METHYL ETHER

qualité pour analyse.

5.PROCEDE A

En prenant de l'eau pure comme éluant, les hydrocarbures et les éthers du carburol restent en tête de colonne (non miscibles dans l'eau).

Les alcools et l'acétone son élués par polarité décroissante du méthanol au butanol-1.

Le chauffage à 45 °C de la colonne facilite la solubilité des alcools lourds (meilleure symétrie des pics) et réduit la pression en tête de colonne qui est toujours assez forte avec l'eau.

5.1.CONDITIONS D'ESSAI

L'analyse quantitative est faite par étalonnage externe avec les conditions suivantes :

- éluant : eau pure filtrée sous vide à 0,5 µm avec filtre (3.1.2),
- débit : 1 ml/min,
- pression : 75 à 150 bar (1000 à 2000 psi),
- atténuation : x 8 ou x 16 selon les concentrations,
- température de colonne : 45 °C.

5.2. ETALONNAGE

5.2.1. PREPARATION DE L'ETALON

- Le mélange étalon est préparé dans de l'eau pure.
- Peser avec précision dans une fiole jaugée tarée de 100 ml, les différents alcools et l'acétone au dixième de milligramme près.
- Compléter à 100 ml avec de l'eau.
- Préparer deux étalons dont les concentrations sont voisines du carburant inconnu.
- Pour chaque étalon, faire 4 injections et faire la moyenne des surfaces données par l'intégrateur pour vérifier la reproductibilité des résultats.

5.2.2. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DE L'ETALON

(Voir chromatogrammes en annexe 1)

- Injecter 10 à 500 μ l (suivant la concentration) de chaque solution étalon en opérant de façon aussi reproductible que possible car toute variation sur le volume injecté entraîne une erreur sur les surfaces des pics.
- Faire cette injection 4 fois et calculer la moyenne des surfaces des pics.

5.3. MODE OPERATOIRE

- Injecter directement un volume précis du carburant inconnu (les pics doivent être suffisamment grands). Le volume injecté doit être très répétable.
- Les constituants sont élués dans le même ordre que ceux de l'étalon : le carburant reste en tête de colonne.
- Après chaque injection :
 - réaliser une inversion du sens d'élution (back-flush) de 10 minutes à l'acétonitrile (4.2) ou mieux un gradient très rapide de 100 % H_2O à 100 % d'acétonitrile. Ceci permet d'éliminer les hydrocarbures en tête de colonne,
 - faire éluer de nouveau de l'eau pure (ou gradient) pendant 20 à 30 minutes jusqu'à obtention de l'équilibre de la colonne ; puis faire l'injection suivante.

Nota :

- Le "back-flush" est très important pour éviter l'élution du carburant sur la colonne ; le greffon C_{18} étant très vite détérioré par l'essence.

- Tous les composés, sauf le méthanol, ont des indices de réfraction supérieurs à celui de l'eau. Or, le pic du méthanol va bien dans le même sens que celui des autres alcools, ceci est dû au fait que la dilution du méthanol dans l'eau fait augmenter l'indice de réfraction jusqu'à un certain point de dilution (52 %).