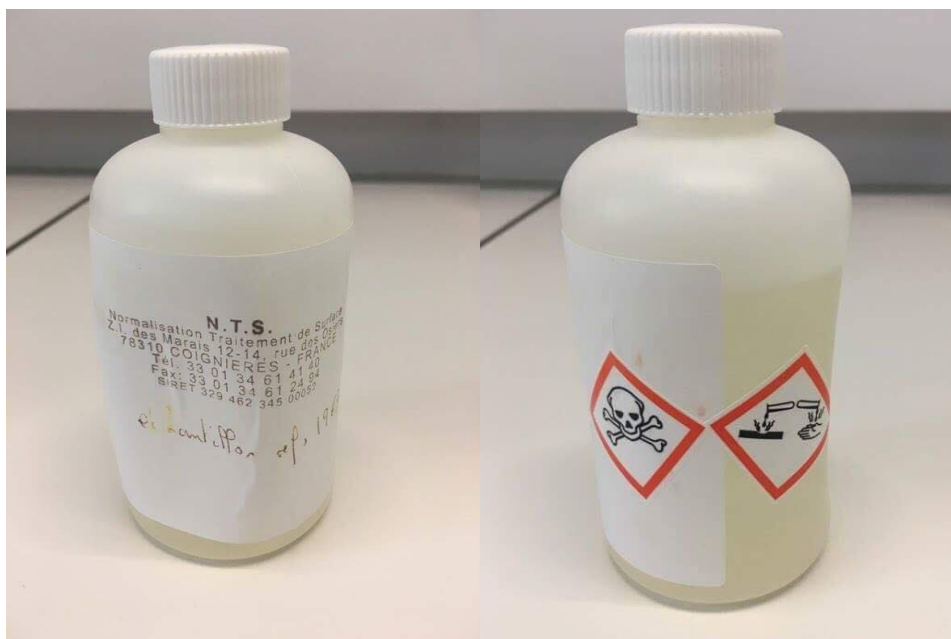


# DEFORMULATION D'UN AGENT NETTOYANT



Etudiants:

BRIODEAU Olivia

OREL Darya

TARPIN Emilie

VIGNELONGUE Lucie

Enseignant-responsable du projet :

DELAROCHE Isabelle

*Cette page est laissée intentionnellement vierge.*

Date de remise du rapport : 19/06/2017

Référence du projet : STPI/P6/2017- 38

Intitulé du projet : Déformulation d'un agent nettoyant

Type de projet : Expérimental

Objectif du projet : Déterminer la composition d'un produit industriel de la société NTS en mettant en œuvre des méthodes analytiques de dosage  
Écrire un rapport d'analyse pour l'entreprise

Mots-clés du projet : Analyse, Concentration, Détermination, Dosage

Cahier de laboratoire associé au rapport

# Sommaire

Remerciements.....	6
Notations et acronymes.....	7
Introduction.....	8
I- Méthodologie et organisation du travail.....	9
III- Recherche de la densité de la solution nettoyante.....	10
1) Mesures et incertitudes.....	10
2) Incertitudes .....	10
3) Conclusion.....	10
III- Etude qualitative et quantitative des produits organiques indiqués par le fournisseur.....	11
1) Vérification de la présence des produits.....	11
a) Protocole.....	11
b) Matériel et réglage .....	11
c) Résultats.....	11
2) Quantification des trois molécules.....	13
a) Appareillage et méthode.....	13
b) Gamme d'étalonnage .....	13
c) Echantillon du produit commercial.....	15
IV- Etude qualitative des produits organiques non indiqués par le fournisseur.....	18
1) Vérification de la présence des produits.....	18
a) Protocole.....	18
b) Matériel et réglage.....	18
2) Résultats.....	19
a) Chromatogrammes.....	19
b) Molécules identifiées.....	20
c) Problèmes rencontrés.....	21
V- Détermination de la teneur en hydroxyde de potassium et 2-aminoéthanol par dosage pHmétrique et conductimétrique.....	22
1) Principe des dosages.....	22
2) Réalisation des dosages.....	22
3) Calcul des différentes teneurs.....	24
4) Calcul des incertitudes.....	24
5) Synthèse.....	26
6) Conclusion et analyse des résultats.....	26

VI- Détermination de la teneur en eau par la méthode Karl Fischer.....	27
1) Mesures et calculs.....	27
2) Teneur.....	27
3) Étude statistique.....	27
4) Conclusion.....	27
Récapitulatif des résultats.....	28
Conclusion et perspectives.....	29
Bibliographie .....	30
Index des illustrations.....	31
Annexe 1- Tableau résumé des recherches sur les données physico-chimiques...	32
Annexe 2 – Méthode de la chromatographie en phase gazeuse.....	33
Annexe 3 – Méthode de la chromatographie en phase gazeuse – spectroscopie de masse .....	35
Annexe 4 – Méthode de Karl Fischer.....	37

## Remerciements

Nous remercions notre tutrice de projet, Madame DELAROCHE, pour nous avoir présenté et bien expliqué le but du projet, indiqué les pistes de recherches à suivre, aidé dans nos recherches et rédactions de compte rendus et surveillé le bon déroulement des manipulations.

Nos remerciements vont également à Madame Céline GRISEL qui a contribué à la réussite de ce projet en nous aidant pour les manipulations nécessitant la CPG.

## Notations et acronymes

AE : Aminoéthanol  
BD : Butyldiglycol  
PE: Phénoxyéthanol

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

FDS : Fiche De Sécurité

g/mol : gramme par mole  
mL : millilitre

## Introduction

Dans le cadre de notre dernier semestre de cycle préparatoire à l'INSA de Rouen, nous avons été amenées à effectuer un travail de groupe sur un projet physique.

L'intitulé de notre projet est « Déformulation d'un agent nettoyant ». La déformulation consiste à déterminer la composition d'un produit. En d'autres mots, la déformulation va venir déterminer la nature et les quantités des matières premières présentes dans celui-ci. Cette démarche permet de répondre à différents besoins tels que : déterminer la composition d'un mélange inconnu (peinture, colle), contrôler et valider la conformité des produits utilisés par rapport à sa Fiche de Sécurité, comparer la composition de deux produits ou même identifier une pollution.

Dans notre cas, nous avons reçu un produit appelé Paintex 1967, accompagné de sa FDS. Ce produit est utilisé pour le nettoyage des encres. Notre rôle a été de quantifier les molécules présentes dans ce nettoyant pour encre, de comparer ces quantités avec les indications fournisseurs ainsi que d'identifier les molécules inconnues.

Pour mener à bien ce projet, nous avons dû écrire et mettre en œuvre plusieurs protocoles. Avant de nous lancer dans la partie expérimentale nous avons d'abord réalisé un tableau récapitulatif des propriétés physico-chimiques des quatre principales molécules qui nous étaient connues (l'hydroxyde de potassium, le 2-aminoéthanol, le phénoxyéthanol et le butyldiglycol). Ce tableau nous a servi de point de repère pour écrire des protocoles en toute sécurité.

Ce rapport s'articule donc autour de trois axes principaux. Tout d'abord, nous allons expliquer l'organisation et la méthodologie que nous avons adoptée afin de mener au mieux ce projet. Ensuite, nous parlerons de la partie théorique qui reprend le cheminement suivi puis les résultats obtenus. Enfin nous concluons sur les connaissances en chimie analytique que nous avons pu approfondir.



## I- Méthodologie et organisation du travail

Pour mener à bien ce projet, nous avons séparé sa réalisation en quatre parties distinctes: la bibliographie, les manipulations et compte rendus d'expériences, la rédaction des rapports et la présentation orale.

La première étape du projet fut la bibliographie. Nous avons effectué des recherches sur les espèces présentes indiquées dans la FDS du produit, nous avons ainsi répertorié les données physico-chimiques et toxicologiques nécessaires pour réaliser les manipulations (cf annexe 1). Ce travail de recherche a aussi été l'occasion de découvrir les méthodes d'analyse et/ou de dosage que nous étions susceptibles d'utiliser.

A ce stade, nous avons réfléchi avec l'aide de notre tuteur aux méthodes que nous allions mettre en œuvre pour doser les quatre espèces principales contenues dans le produit.

Après ce travail préparatoire, nous avons commencé les manipulations en binôme. Pour certaines expériences, les dosages étaient manuels et non réalisés par un appareil, ce qui a nécessité un protocole précis, élaboré par un travail préparatoire conséquent (détermination des valeurs théoriques). A chaque manipulation, les données expérimentales (masses pesées, volumes équivalents, incertitudes du matériel...) ont été répertoriées dans un cahier de laboratoire afin de faciliter par la suite notre travail de compte rendu. Pour la première expérience, nous n'avons pas bien utilisé cet outil, ce qui a entraîné un surplus de travail lors du rapport d'expérience car certaines valeurs expérimentales ont été difficiles à retrouver. Nous avons donc par la suite accru notre vigilance sur ce point.

Un compte rendu d'expérience a été réalisé ultérieurement: celui-ci décrit le travail du binôme en ajoutant les valeurs expérimentales, leurs incertitudes et leur analyse. S'ensuit une vérification des mesures expérimentales avec celles fournies par le fournisseur.

Au fur et à mesure de l'avancée du projet, le travail a été ajusté en fonction des résultats obtenus. Il a en effet été nécessaire de refaire des expériences qui n'aboutissaient pas à un résultat concluants, à l'inverse, une autre manipulation nous a permis de doser deux espèces alors qu'une seule était attendue au départ (dosage de KOH et de 2-aminoéthanol).

Toute cette partie expérimentale s'est réalisée en binômes. Cela a permis de se séparer les tâches pour optimiser le temps de recherche, d'analyse et d'écriture du compte rendu tout en assurant une double vérification du travail. Chaque semaine les deux binômes mettaient en commun leurs avancées des manipulations (produits dosés, problèmes rencontrés,...). Les questions soulevées sont levées pendant les séances en groupe avec l'aide du professeur référent ou bien lors d'une rencontre pendant la semaine. Le compte rendu de séance, vérifié et validé par tous les membres du groupe, est une trace écrite résumant l'avancée hebdomadaire du projet.

En mai, la rédaction du rapport de projet a commencé. Nous nous sommes de nouveau réparti le travail en fonction des compétences de chacun et avons fixé une date butoire pour bénéficier d'un temps adéquat de relecture avant le rendu du rapport.

Pour finir, notre projet étant également évalué par un oral, nous avons consacré les deux dernières semaines à la préparation de cette soutenance.

## II- Recherche de la densité de la solution nettoyante

Nous voulions vérifier la densité de la solution nettoyante. Nous avons pesé 2 mL du produit commercial Paintex 1967. La manipulation a été répétée 3 fois.

### 1) Mesures et calculs

$$m_{\text{moyenne solution nettoyante pour 2 mL}} = \frac{m_{\text{ech1}} + m_{\text{ech2}} + m_{\text{ech3}}}{3} = \frac{2,2298 + 2,1755 + 2,2083}{3} = 2,2045$$

$$\text{Ainsi : } \rho_{\text{solution nettoyante}} = \frac{m_{\text{moyenne solution nettoyante pour 2 mL}}}{V_{\text{prélevé}}} = \frac{2,2045}{2} = 1,1023 \text{ g/mL}$$

Échantillon	Masse (g)
1	2,2298
2	2,1755
3	2,2083

Nous avons utilisé une balance de précision ( ± 0,1 mg).

### 2) Incertitudes

Source	Incertitude
Pipette	± 0,01 mL
Lecture	± 0,05 mL

$$\Delta V = \sqrt{U_{\text{pipette}}^2 + 2 \times U_{\text{lecture}}^2} = \sqrt{0,01^2 + 2 \times 0,05^2} = 0,07 \text{ mL}$$

$$\Delta m = p \times \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,0001 \times \sqrt{\frac{2}{3}} = 8,164966 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m_{\text{moyenne}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{8,164966 \times 10^{-5}}{2,2045}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{2}\right)^2} = 0,035$$

$$\Delta \rho = \rho \times 0,035 = 1,1023 \times 0,035 = 0,04$$

### 3) Conclusion

Nous obtenons donc une densité de  $\rho_{\text{solution nettoyante}} = 1,10 \pm 0,04 \text{ g/mL}$  soit un intervalle de  $[1,06; 1,14] \text{ g/mL}$ . La densité indiquée dans la FDS était de  $1,2 \text{ g/mL}$ , cette valeur est supérieure mais proche de notre intervalle.

### III- Etude qualitative et quantitative des produits organiques indiqués par le fournisseur

Après avoir regroupé les caractéristiques physico-chimiques des quatre composés, mentionnés par le fabricant, présents de le produit, nous avons recherché un moyen de vérifier leur présence dedans ainsi que de mesurer leur concentration. La meilleure méthode d'analyse s'offrant à nous était donc la chromatographie en phase gazeuse. L'analyse s'est faite en deux étapes: la première servant à vérifier la présence des produits connus et éventuellement détecter d'autres produits; la deuxième servant à quantifier les trois produits organiques: le butyldiglycol, l'aminoéthanol et le phénoxyéthanol.

#### 1) Vérification de la présence des produits

##### a) Protocole

Les trois molécules et le Paintex 1967 étant solubles dans l'alcool, nous avons décidé de faire toute les dilutions dans du méthanol. Nous voulions effectuer des dilutions par 100. Nous avons donc décidé de peser une quantité proche de 5g pour faire les dilutions dans des fioles jaugées de 50 mL. Les dilutions s'étant déroulée sur deux semaines pour faute de temps, nous avons commis une erreur d'inattention et les dilutions de l'aminoéthanol et du butyldiglycol se sont retrouvées être par 50. Nous avons transvasé nos préparations dans des vials de manière à obtenir 5 vials de produit commercial, de phénoxyéthanol, de butyldiglycol, d'aminoéthanol et de méthanol.

##### b) Matériel et réglage

On utilise le chromatographe BRUKER Scion 436, équipé d'une colonne apolaire HP5 (diamètre 0.32 mm, longueur 30 m, épaisseur de phase stationnaire 0.25 m, Tmax 300°C) et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les réglages sont les suivants :

- Injecteur : 250°C Détecteur : 250°C
- Programme en température du four : La température du four débute à 50°C puis augmente de 10°C/min, avec une température finale de 300°C pendant 10 minutes.
- Gaz vecteur : Hélium avec un flux d'1 mL/min
- Taux de split 30 :1
- Volume injecté : 20 µL
- Rinçage seringue : 20 µL

##### c) Résultats

Nous avons par la suite récupérer les résultats en analysant les chromatogrammes. Nous avons donc relevé les aires ainsi que les temps de rétention pour chaque produit analysé. En comparant les temps de rétention, nous avons pu relever la présence des produits recherchés.

Méthanol:

Pics	Temps de rétention (min)	Produit correspondant
1	2,25	Méthanol

Phénoxyéthanol:

Pics	Temps de rétention (min)	Produit correspondant
1	2,25	Méthanol
2	9,48	Phénoxyéthanol

Aminoéthanol:

Pics	Temps de rétention (min)	Produit correspondant
1	2,25	Méthanol
2	2,95	Aminoéthanol

Butyldiglycol:

Pics	Temps de rétention (min)	Produit correspondant
1	2,25	Méthanol
2	9,04	Butyldiglycol

Produit commercial:

Pics	Temps de rétention (min)	Produit correspondant
1	2,24	Méthanol (solvant)
2	2,92	Aminoéthanol
3	4,05	-
4	6,22	-
5	8,42	-
6	8,96	Butyldiglycol
7	9,43	Phénoxyéthanol
8	12,88	-

Les trois produits organiques indiqués par le fournisseur étant bien présents dans le produit commercial, nous avons alors pu commencer leur quantification.

## 2) Quantification des trois molécules

L'échantillon de solution commerciale est analysé par CPG pour déterminer les concentrations massique du butyldiglycol et phénoxyéthanol présents dans le Paintex 1967.

### a) Appareillage et méthode

On utilise le chromatographe BRUKER Scion 436, équipé d'une colonne apolaire HP5 (diamètre 0.32 mm, longueur 30 m, épaisseur de phase stationnaire 0.25 m, Tmax 300°C) et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Les réglages sont les suivants :

- Injecteur : 250°C    Détecteur : 250°C
- Programme en température du four : La température du four débute à 50°C puis augmente de 10°C/min, avec une température finale de 300°C pendant 10 minutes.
- Gaz vecteur : Hélium avec un débit d'1 mL/min
- Taux de split 30 :1
- Volume injecté : 20 µL
- Rinçage seringue : 20 µL

### b) Gamme d'étalonnage

#### - Préparation

Des solutions mères des molécules étudiées sont préparées dans des fioles de 50 mL et complétées avec du méthanol en tant que solvant :

Solutions mères	Butyldiglycol	Phénoxyéthanol	Aminoéthanol
<b>Pesée produit pur (g) dans 50 mL</b>	1,0925	0,5035	1,0851
<b>Concentration (g/L)</b>	21,85	10,07	21,70

Les étalons sont préparés dans des fioles de 20/25 mL à partir des solutions mères et complétées par du méthanol qualité analytique.

La gamme d'étalonnage comprend un total de 5 solutions étalons + 1 blanc.

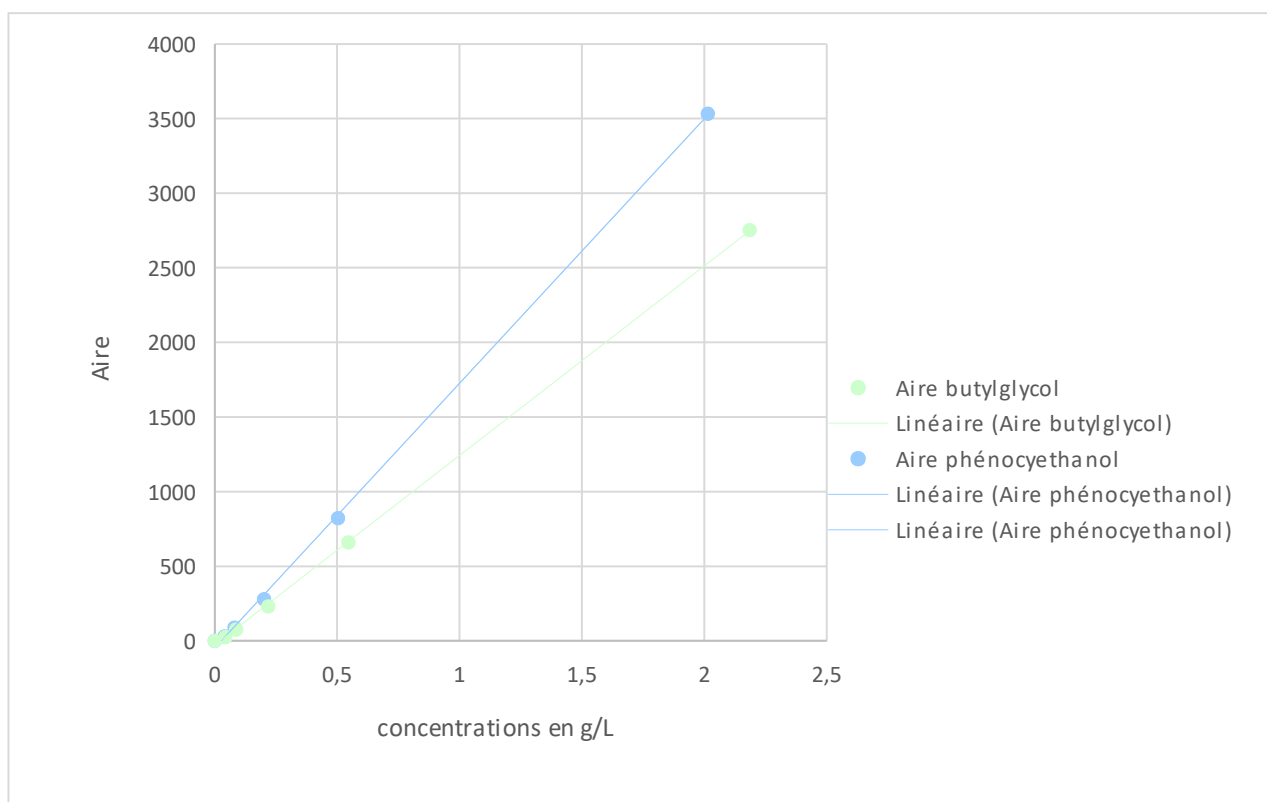
Solutions étalons	Fiole	Quantité prélevée	Concentration butyldiglycol (mg/L)	Concentration phénoxyéthanol (mg/L)
E5	20 mL	2,0 mL de SM butyldiglycol + 4,0 mL de SM phénoxyéthanol + 2,0 mL de SM aminoéthanol	2185	2014
E4	20 mL	5 mL de E5	546,25	503,5
E3	20 mL	2mL de E5	218,5	201,4
E2	25 mL	1 mL de E5	87,4	80,56

E1	25 mL	0,5 mL de E5	43,7	40,28
Blanc	-	Méthanol		

- Courbe d'étalonnage

Molécule correspondante	Temps de sortie (min)
Butyldiglycol	8,95
Phénoxyéthanol	9,42
Aminoéthanol	2,90

En relevant les pics correspondants à chaque molécule sur les chromatogrammes des étalons nous avons noté l'impossibilité de tracer la courbe pour l'aminoéthanol. En effet dans les solutions E1, E2 et E3, l'aminoéthanol n'est pas détecté. Cela aurait pu poser un problème pour la quantification mais comme nous avons déjà pu doser cette molécule par titrage acide-base, le problème est réglé. Nous obtenons pour le butyldiglycol et le phénoxyéthanol les courbes d'étalonnage suivantes :



*Illustration 1: Courbes d'étalonnage*

### c) Échantillon du produit commercial

#### - Préparation

Nous avons effectué 3 répétitions sur l'échantillon de nettoyeur d'encre. Les masses pesées ont été introduites dans des fioles de 50 mL puis complétées par du méthanol.

COM1	0,498 g
COM2	0,5054 g
COM3	0,5121 g

#### - Chromatogrammes obtenus

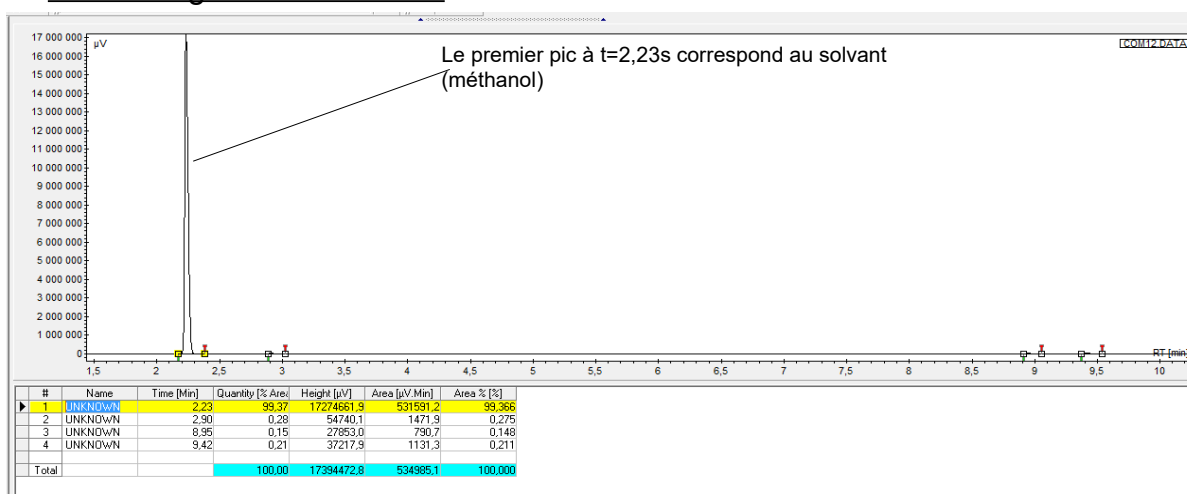


Illustration 2: Exemple d'un chromatogramme obtenu. Celui-ci correspond à celui de la solution commerciale n°1

On note que les chromatogrammes de l'échantillon de nettoyeur d'encre présentent des pics inconnus. Un essai d'analyse par CPG-masse sera mené pour identifier un maximum de ceux-ci.

#### - Teneurs et intervalle de confiance associé

Pour trouver les teneurs massiques, nous avons suivi la démarche suivante :

		COM1	COM2	COM3
	<b>Pesée dans 50 mL</b>	0,498	0,5054	0,5121
	<b>Butyldiglycol</b>			
	Aire	790,7	934,4	873,8
	Concentration : (aire-b)/a	0,6447642591	0,7578148924	0,710140095
densité	% massique	0,0647353674	0,0749717939	0,0693360765
	teneur massique (g/L)	77,6824408495	89,9661526373	83,2032917431
	<b>Phénoxyéthanol</b>			
	Aire	1131,1	1284,4	1148,0
	Concentration : (aire-b)/a	0,6646833042	0,751157202	0,674216304
	% massique	0,0667352715	0,0743131383	0,0658285788
	teneur massique (g/L)	80,0823258059	89,1757659693	78,9942945535

La concentration massique dans les fioles des échantillons a été calculée à partir de l'aire lue sur le graphique ainsi que l'ordonnée à l'origine et le coefficient directeur de la droite correspondante (soit butyl, soit phénoxy).

$$\text{La teneur massique s'obtient comme } \%_{\text{massique}} = \frac{m_x}{m_{\text{pesée}}} = \frac{C_{m\text{ fiole}} \times V_{\text{ fiole}}}{m_{\text{pesée}}} = \frac{C_{m\text{ fiole}} \times 0,05}{m_{\text{pesée}}}$$

A partir de la densité commerciale, nous avons pu finalement déterminer la teneur massique en utilisant la relation suivante :

$$\text{Teneur massique} = \% \text{ massique} \times \text{densité} \times 1000$$

### Récapitulatif :

	Masse pesée (g)	Teneur en butyldiglycol (g/L)	Teneur en phénoxyéthanol (g/L)
<b>COM1</b>	0,498	77,6824408495	80,0823258059
<b>COM2</b>	0,5054	89,9661526373	89,1757659693
<b>COM3</b>	0,5121	83,2032917431	78,9942945535

### - Etude statistique

Pour réaliser la partie statistique, nous avons commencé par calculer les concentrations dans les fioles pour une pesée de 50 mg.

	Concentration en butyldiglycol (g/L) (pesée de 50 mg)	Concentration en phénoxyéthanol (g/L) (pesée de 50 mg)
<b>COM 1</b>	0,6473494	0,6673494
<b>COM 2</b>	0,7497131	0,74313415
<b>COM 3</b>	0,69336067	0,6582894
<b>Concentration moyenne</b>	0,69680772	0,68959098

Pour obtenir les incertitudes, nous avons utilisé la formule suivante :

$$\frac{t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2\right) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$



Avec

- $n=6$ , le nombre de points de calibration,
- Risque d'erreur  $\alpha$  de 5 % soit  $1-\alpha/2 = 0,975$ , d'après la table de Student, on obtient  $t(1-\alpha/2, n-2) = 2,776$
- $k=3$ , le nombre de répétitions sur les échantillons
- $X_{\text{calculé}}$  la valeur moyenne des concentrations des étalons
- $s$  et  $a1$  les paramètres statistiques obtenus par la régression linéaire dans le tableau ci-dessous :

Résultat régression :						
	Pente		Ordonnée			
a1	1271,1118528633	-28,8674919823	a0	a1	1772,7892908157	-47,2434434502
sa1	9,4526691015	8,7404437327	sa0	sa1	17,9971990085	15,3388206669
r2	0,9997788406	17,8050885418	s	r2	0,9995879247	31,2465898133
	18082,5063490329	4 n-2 deg lib			9702,9635758288	4 n-2 deg lib
	5732537,46362141	1268,0847119245			9473482,42250017	3905,3974998318

On obtient les concentrations dans les fioles :

$$C_{\text{butyldiglycol}} = 83 \text{ g/L} \quad \text{et} \quad C_{\text{phénoxyéthanol}} = 82 \text{ g/L}$$

On en déduit les incertitudes sur les teneurs massiques du produit commercial.

$$C_{\text{butyldiglycol}} = 83 \pm 4 \text{ g/L} \quad \text{et} \quad C_{\text{phénoxyéthanol}} = 82 \pm 5 \text{ g/L}$$

#### - Conclusion

	Butyldiglycol	Phénoxyéthanol
Indication fournisseur	< 200 g/L	> 100 g/L
Valeurs moyennes avec incertitudes	(83 ± 4) g/L	(82 ± 5) g/L

Nous remarquons que la teneur en butyldiglycol est conforme à l'indication du fournisseur. Concernant le phénoxyéthanol, la teneur réelle est plus basse que la teneur indiquée sur la FDS.

## IV- Etude qualitative des produits organiques non indiqués par le fournisseur

### 1) Vérification de la présence des produits

#### a) Protocole

Le protocole de la CPG masse est assez simple. En effet nous avons juste repris un vial de COM2 que nous avons mis de côté après notre dernière CPG. Nous avons pris soin de conserver certains vials afin d'éviter de devoir refaire des dilutions avant chaque passage dans la machine. Nous avons donc déposé sur le plateau tournant du chromatographe un vial de méthanol en position 1, un vial de COM2 en position 2, et enfin un vial de méthanol en position 3. Le méthanol sert uniquement à nettoyer la seringue avant et après le prélèvement de notre échantillon et ainsi éliminer les impuretés. Pour lancer la manipulation nous avons seulement rempli les données sur l'ordinateur.

#### b) Matériel et réglage

On utilise le chromatographe VARIAN 3900 Saturn 2100 T GC/MS équipé d'une colonne CP9154 (60 mm x 0,25 mm, épaisseur de phase stationnaire 0.25 m,  $T_{\max}$  300°C) et d'un détecteur spectromètre de masse.

Les réglages sont les suivants :

- Injecteur : 250°C Détecteur : 250°C
- Programme en température du four : La température du four débute à 50°C pendant 2 minutes puis augmente de 10°C/min, avec une température finale de 280°C pendant 2 minutes.
- Gaz vecteur : Hélium avec un flux d'1 mL/min
- Taux de split 30 :1
- Volume injecté : 0,5 µL
- Rinçage seringue dans du méthanol (avant et après prélèvement du produit commercial)
- Pour la partie masse, détection à partir de 3,89 minutes des masses comprises entre 40 et 200 g/mol
- Analyse des masses par ionisation électronique (mode E/I)

## 2) Résultats

### a) Chromatogrammes

Pour identifier les molécules présentes uniquement dans la solution commerciale nous avons superposé les deux chromatogrammes du méthanol avec celui de COM2 (illustration 3). Ensuite nous avons cliqué sur chaque pic intéressants et à l'aide de la fonction NIST nous avons pu obtenir leurs spectres (illustration 4). Ces spectres sont comparés à la base de données de l'ordinateur et les molécules les plus probables sont classées par ordre de ressemblance (illustration 5).

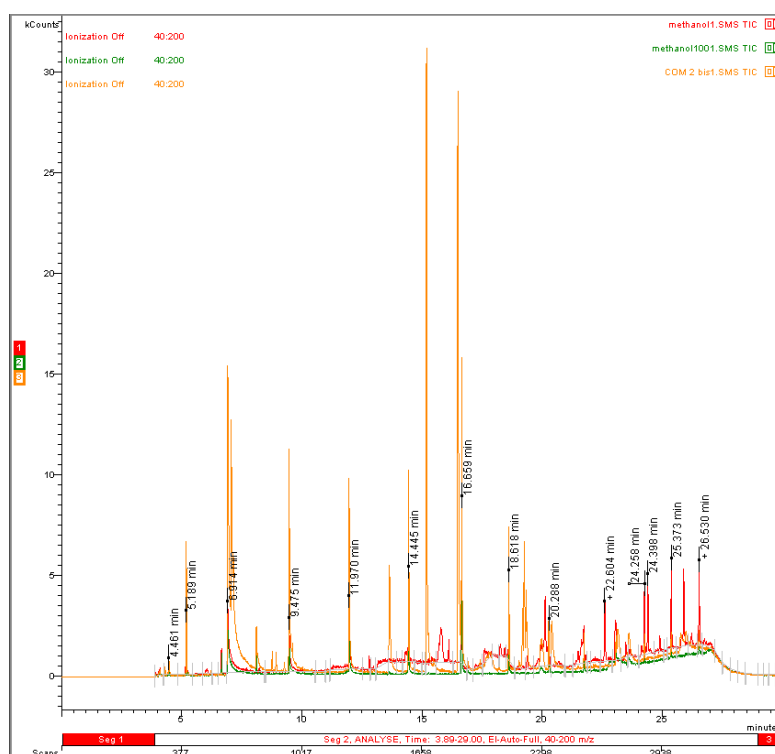


Illustration 3: Chromatogramme des 2 vials de méthanol et de COM 2

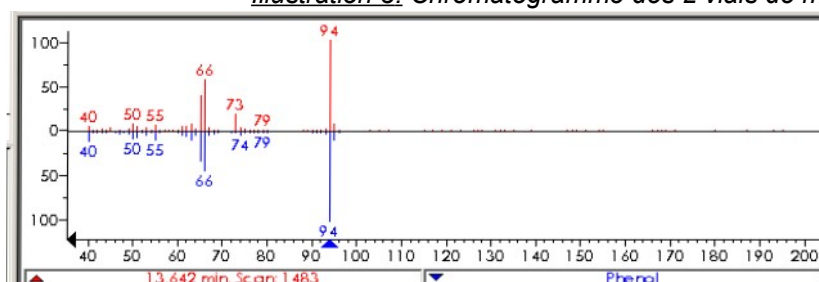


Illustration 4: Spectre d'un pic à 13,642 min comparé à celui du phénol

#	Lib.	Match	R.Match	Prob.	Name
1	R	839	860	70.8	Phenol
2	M	812	839	20.8	Phosphoric acid, (p-hydroxyphenyl)-
3	M	770	791	4.67	Carbamic acid, phenylester
4	M	739	757	1.27	Vinylfuran
5	M	734	790	1.02	3-Methylpyridazine
6	M	689	703	0.21	Phenylphosphoric acid
7	M	688	757	0.21	Carbamic acid, butylmethyl, phenylester
8	M	674	721	0.13	Allopharic acid, phenylester
9	R	663	703	0.09	Benzene, ethoxy-
10	R	663	676	0.09	Acetic acid, phenylester
11	M	652	739	0.06	Pyrimidine, 5-methyl-
12	M	650	697	0.05	Carbamic acid, methyl-, phenylester
13	R	647	661	0.05	3-Phenoxypropionic acid
14	M	646	727	0.04	Ethanthiol, 2-phenoxy-
15	M	643	691	0.04	cis-1,2-Dihydrocatechol
16	R	638	690	0.03	Benzene, (1,1-dimethylethoxy)-
17	M	636	681	0.03	3-Oxabicyclo[3.2.0]hept-6-ene-2,4-dione, 1-methyl-
18	R	636	649	0.03	Phenyl beta-chloropropionate
19	R	630	685	0.02	Benzene, butoxy-
20	M	627	635	0.02	Cyclobutane carbonitrile, 3-methyl-3-phenoxy-
21	R	626	672	0.02	Benzene, propoxy-
22	M	616	630	0.01	2-Oxabicyclo[3.2.0]hepta-3,6-diene
23	M	616	626	0.01	Benzene, (1-methylpropoxy)-
24	M	613	646	0.01	Acetic acid, bromo-, phenylester
25	M	612	621	0.01	Benzene, (2-butylthio)-

Illustration 5: Liste des molécules ayant un spectre similaire à celui étudié

b) Molécules identifiées

Les molécules que nous avons pu identifier dans COM2 sont rassemblées dans le tableau suivant :

Temps d'éjection (min)	Molécule identifiée	N° de CAS	Utilisation dans l'industrie
7,157	Benzaldéhyde (C15H13FO3) Dnp-L-sérine Thiourea (C23H24N2OS)	99387-67-4 1655-64-7	- Rôle de fixateur : THIOUREA est un fixateur photographique utilisé également dans la fabrication de résines. <a href="https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/thiourea#section=Top">https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/thiourea#section=Top</a>
8,773	Ethylbenzène (C8H10)	100-41-4	-Rôle de solvant dans: peintures, laques, teinture, vernis, produits de nettoyage automobile <a href="http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=3749">http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=3749</a>
13,642	Phénol	108-9-5-2	-Rôle d'additif <b>Utilisation :</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>● produits pharmaceutiques;</li> <li>● colorants;</li> <li>● résines synthétiques;</li> <li>● colles</li> </ul> -Désinfectant (toilettes, écuries, fosses septiques, sols, égouts) -Solvant d'extraction dans le raffinage du pétrole <a href="http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_34.htm">http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_34.htm</a>
15,187	Butyldiglicol	112-34-5	Rôle de solvant <b>Utilisation:</b> Solubilisation de systèmes de résines, solvant de dilution et de contrôle du taux d'évaporation <a href="http://www.usinenouvelle.com/expo/butyldiglycol-solvants-p244275.html">http://www.usinenouvelle.com/expo/butyldiglycol-solvants-p244275.html</a>
16,492	2-phénoxyéthanol	122-99-6	Rôle de solvant <b>Utilisation:</b> peintures, vernis, laques, encres d'imprimerie, colorants <a href="http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/2%20PHENOXYETHANOL/fr-fr/">http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/2%20PHENOXYETHANOL/fr-fr/</a>
19,186	2-propanol (appelé aussi isopropanol/acide isopropylique)	20324-33-8	L'alcool iso propylique pur (à plus de 99 %) est utilisé en imprimerie (procédé offset). Il permet de réduire la tension superficielle de la solution de mouillage, tout en augmentant sa viscosité. (source :

			<a href="http://www.sater.com.tn/index.php?option=com_content&amp;view=article&amp;id=70&amp;Itemid=122">http://www.sater.com.tn/index.php?option=com_content&amp;view=article&amp;id=70&amp;Itemid=122</a> )  complément d'info : <a href="http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/ICG/Dossiers/SDM/Chap-Is.html">http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/ICG/Dossiers/SDM/Chap-Is.html</a>
20,396	Phénoxydiglycol (appelé aussi 2-(2-Phenoxyethoxy)ethanol) )	104-68-7	Rôle d'additif alimentaire indirect Adhésif et composants de revêtement ( <a href="http://www.thegoodscentscompany.com/data/w1299291.html">http://www.thegoodscentscompany.com/data/w1299291.html</a> )

Nous remarquons que le butyldiglycol et le phénoxyéthanol, avec comme temps d'éjection respectifs 15,187 min et 16,492, sont bien présents dans le Paintex. Nous ne retrouvons cependant pas l'aminoéthanol, ce qui est assez surprenant puisqu'il s'agit quand même d'une des quatre molécules principales.

### c) Problèmes rencontrés

Pour obtenir des chromatogrammes exploitables, nous avons dû effectuer deux analyses. Lors du premier lancement, nous avons mis en position 1 notre échantillon COM2 et en position 2 un vial d'éthanol. Cependant, lorsque nous avons ouvert le fichier résultat, nous nous sommes rendues compte qu'il y avait énormément de silane dans notre échantillon. En d'autres mots, une majorité des pics correspondaient à des impuretés liées à la colonne. Après conseil de Céline, nous avons lancé la manipulation, expliquée ci-dessus, qui nous a permis d'avoir des données valables. Nous avons tout de même noté une certaine imprécision de cette méthode analytique. En effet, même si nous avons réussi à identifier des molécules qui trouvent une application dans le domaine de l'imprimerie, et donc un lien avec un nettoyant pour encre, nous ne pouvons pas affirmer à 100% que ces molécules sont présentes dans le Paintex 1967.

## V- Détermination de la teneur en hydroxyde de potassium et 2-aminoéthanol par dosage pHmétrique et conductimétrique

### 1) Principe des dosages

Nous voulons analyser la teneur du produit commercial Paintex 1967 en hydroxyde de potassium et en 2-aminoéthanol.

Les deux molécules étudiées étant des bases, des dosages acido-basiques ont été effectués. 2 suivis de dosage ont été testés : pHmétrique et conductimétrique.

Le titrage pH-métrique est réalisable avec des acides et des bases au moyen d'un pH-mètre. Celui-ci mesure la variation du pH de la solution à doser au cours du titrage. Une courbe du pH en fonction du volume de solution titrante ajouté peut-être tracée par la suite pour déterminer le volume équivalent par la méthode des tangentes.

Lors d'un titrage conductimétrique, il s'agit de mesurer à l'aide d'un conductimètre la variation de la conductance de la solution à doser au cours du titrage. Une courbe de la conductance en fonction du volume de solution ajouté est ensuite tracée pour obtenir la valeur expérimentale du volume équivalent.

Une solution titrante d'acide chlorhydrique titrée à l'aide de pastilles de soude a été utilisée. Nous dosons par la suite l'hydroxyde de potassium et le 2-aminoéthanol présents dans la solution nettoyante par la solution titrante d'acide chlorhydrique. Chaque dosage a été répété deux fois.

### 2) Réalisation des dosages

Dans la burette, il y a de l'acide chlorhydrique (concentration  $0,1896 \text{ mol/L}$  )

Dans le bécher, il y a la solution de produit commercial à doser (concentration recherchée  $C_1$  , volume à déterminer  $V_1$ )

#### - Mesures et calculs

Calcul de la concentration de l'acide chlorhydrique :

$$V_{eq\text{HCl}} = 10,6 \text{ mL (burette graduée classe A : } 25 \text{ mL} \pm 0,05 \text{ mL )}$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{[\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}}}{V_{eq}} = \frac{0,4023 \times 5}{10,6} = 0,1896 \text{ mol/L}$$

#### - Graphiques

Un exemple de graphique pour chaque type de dosage est indiqué. Un tableau rassemblant les résultats est fourni ci-après.

$$m_{ech2} = 0,5022 \text{ g}$$

$$V_{eq1} = 9,02 \text{ mL}$$

$$V_{eq2} = 21,88 \text{ mL}$$

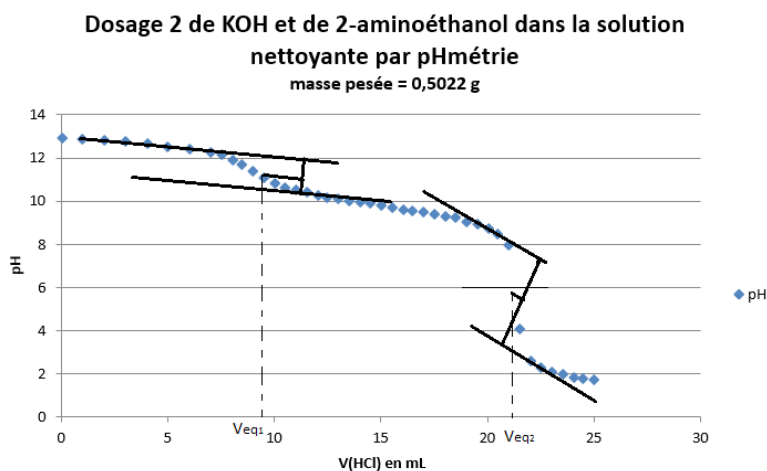


Illustration 6

Nous observons deux sauts. Le premier saut correspond au dosage de  $\text{OH}^-$  et le second au dosage du 2-aminoéthanol.

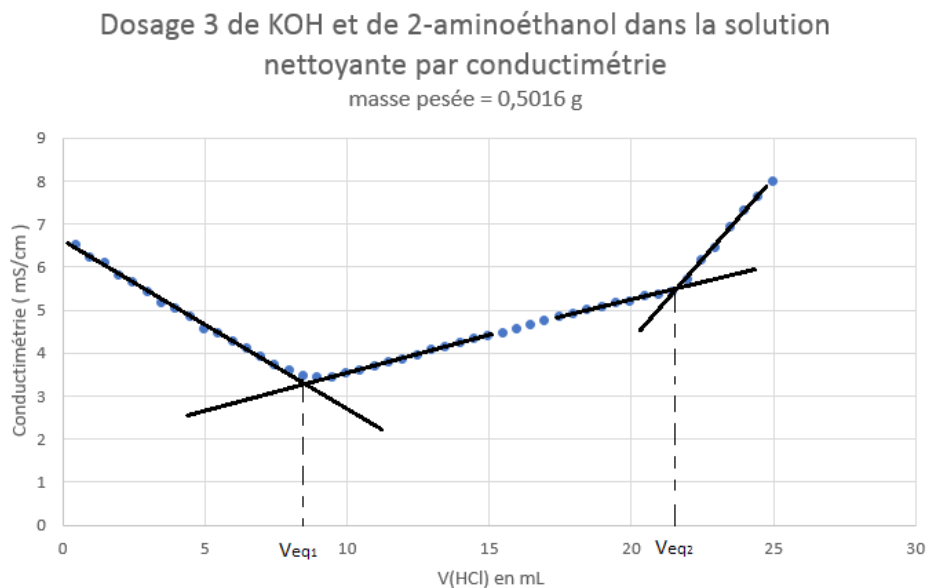


Illustration 7

Par la méthode des tangentes, nous trouvons:

$$V_{eq1} = 8,56 \text{ mL} \quad \text{et} \quad V_{eq2} = 21,64 \text{ mL}$$

Nous obtenons des résultats similaires avec le quatrième dosage. (voir tableau ci-dessous pour plus de détails).

#### - Exploitation

$$n_{\text{KOH}} = C_{\text{HCl}} \times V_{eq1 \text{ moyenne}}$$

$$m_{\text{KOH}} = C_{\text{HCl}} \times V_{eq} \times M_{\text{KOH}}$$

$$\text{teneur}_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{m_{\text{échantillon}}}$$

$$n_{2\text{-aminoéthanol}} = C_{\text{HCl}} \times (V_{eq2 \text{ moyenne}} - V_{eq1 \text{ moyenne}})$$

$$\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = C_{\text{HCl}} \times (V_{eq2 \text{ moyenne}} - V_{eq1 \text{ moyenne}}) \times \frac{M_{2\text{-aminoéthanol}}}{m_{\text{échantillon}}}$$

<b>Bilan</b> (numéro échantillon)	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
$m_{\text{pesée échantillon}} (g)$	0,5681	0,5022	0,5016	0,5019
Type de dosage	pHmétrie	pHmétrie	conductimétrie	conductimétrie
$V_{\text{eq1}} (mL)$	9,35	9,02	8,56	8,38
$V_{\text{eq2}} (mL)$	24,38	21,88	21,64	21,13
$V_{\text{eq1}} \text{ pour } 0,5 \text{ g} (mL)$	8,23	8,98	8,53	8,35
$V_{\text{eq2}} \text{ pour } 0,5 \text{ g} (mL)$	21,46	21,78	21,57	21,05

$$V_{\text{eq1 moyenne}} = \frac{V_{\text{eq1(ech1)}} + V_{\text{eq1(ech2)}} + V_{\text{eq1(ech3)}} + V_{\text{eq1(ech4)}}}{4}$$

$$V_{\text{eq1 moyenne}} = \frac{8,23 + 8,98 + 8,53 + 8,35}{4} = 8,52 \text{ mL}$$

$$V_{\text{eq2 moyenne}} = \frac{V_{\text{eq2(ech1)}} + V_{\text{eq2(ech2)}} + V_{\text{eq2(ech3)}} + V_{\text{eq2(ech4)}}}{4}$$

$$V_{\text{eq2 moyenne}} = \frac{21,46 + 21,78 + 21,57 + 21,05}{4} = 21,47 \text{ mL}$$

### 3) Calcul des différentes teneurs

Calcul de la teneur en KOH :

$$\text{teneur}_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{m_{\text{pesée échantillon}}} = \frac{M_{\text{KOH}} \times C_{\text{HCl}} \times V_{\text{eq1 moyenne}}}{m_{\text{échantillon}}}$$

$$\text{teneur}_{\text{KOH}} = \frac{56,1056 \times 0,1896 \times 8,52 \times 10^{-3}}{0,5} = 0,181 = 18,1 \%$$

Calcul de la teneur en 2-aminoéthanol :

$$n_{2\text{-aminoéthanol}} = C_{\text{HCl}} \times (V_{\text{eq2 moyenne}} - V_{\text{eq1 moyenne}}) = 0,1896 \times (21,47 - 8,52) = 2,46 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = C_{\text{HCl}} \times (V_{\text{eq2 moyenne}} - V_{\text{eq1 moyenne}}) \times \frac{M_{2\text{-aminoéthanol}}}{m_{\text{échantillon}}}$$

$$\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = 0,1896 \times (21,47 \times 10^{-3} - 8,52 \times 10^{-3}) \times \frac{61,0831}{0,5}$$

$$\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = 0,3 = 30 \%$$

### 4) Calcul des incertitudes

$$\frac{\Delta \text{teneur}_{\text{KOH}}}{\text{teneur}_{\text{KOH}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{\text{eq1 moyenne}}}{V_{\text{eq1 moyenne}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{pesée échantillon}}}{m_{\text{pesée échantillon}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl}}}\right)^2}$$



$$\frac{\Delta \text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}}}{\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(V_{eq2\text{moyenne}} - V_{eq1\text{moyenne}})}{V_{eq2\text{moyenne}} - V_{eq1\text{moyenne}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{pesée échantillon}}}{m_{\text{pesée échantillon}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{HCl}}{C_{HCl}}\right)^2}$$

Calcul d'incertitude de  $V_{eq1\text{moyenne}}$  :

Source	Incertitude
Burette	$\pm 0,03 \text{ mL}$
Lecture	$\pm 0,05 \text{ mL}$
Graphique	$\pm 0,13 \text{ mL}$

$$\Delta V_{eq1\text{moyenne}} = \sqrt{0,13^2 + 0,03^2 + 2 \times 0,05^2} = 0,1510 \text{ mL}$$

Calcul d'incertitude de  $V_{eq2\text{moyenne}} - V_{eq1\text{moyenne}}$  :

$$\Delta V_{eq2\text{moyenne}} = \Delta V_{eq1\text{moyenne}}$$

$$\Delta(V_{eq2\text{moyenne}} - V_{eq1\text{moyenne}}) = \sqrt{\Delta V_{eq1\text{moyenne}}^2 + \Delta V_{eq2\text{moyenne}}^2} = \sqrt{2 \times 0,1510^2}$$

$$\Delta(V_{eq2\text{moyenne}} - V_{eq1\text{moyenne}}) = 0,2135 \text{ mL}$$

Calcul d'incertitude de  $m_{\text{pesée échantillon}}$  :

$$\Delta m_{\text{pesée échantillon}} = p \times \sqrt{\frac{2}{3}} = 0,1 \times 10^{-3} \times \sqrt{\frac{2}{3}} = 8,1650 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Calcul d'incertitude de  $C_{HCl}$  :

$$\text{On prend : } \frac{\Delta C_{HCl}}{C_{HCl}} = 0,03 \text{ (laboratoire)}$$

Calcul d'incertitude de la teneur massique en potasse :

$$\frac{\Delta \text{teneur}_{KOH}}{\text{teneur}_{KOH}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V_{eq1\text{moyenne}}}{V_{eq1\text{moyenne}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{pesée échantillon}}}{m_{\text{pesée échantillon}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{HCl}}{C_{HCl}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,1510}{8,52}\right)^2 + \left(\frac{8,1650 \times 10^{-5}}{0,51845}\right)^2 + 0,03^2}$$

$$\frac{\Delta \text{teneur}_{KOH}}{\text{teneur}_{KOH}} = 0,0348$$

$$\text{Donc } \Delta \text{teneur}_{KOH} = \frac{\Delta \text{teneur}_{KOH}}{\text{teneur}_{KOH}} \times \text{teneur}_{KOH} = 0,0348 \times 0,188 = 0,0065$$

$$\text{En arrondissant : } \Delta \text{teneur}_{KOH} = 0,007 = 0,7 \%$$

Calcul d'incertitude de la teneur massique en 2-aminoéthanol :

$$\frac{\Delta \text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}}}{\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta(V_{eq2\text{moyenne}} - V_{eq1\text{moyenne}})}{V_{eq2\text{moyenne}} - V_{eq1\text{moyenne}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{pesée échantillon}}}{m_{\text{pesée échantillon}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_{HCl}}{C_{HCl}}\right)^2}$$

$$\frac{\Delta \text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}}}{\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}}} = \sqrt{\left(\frac{0,2135}{21,47 - 8,52}\right)^2 + \left(\frac{8,1650 \times 10^{-5}}{0,51845}\right)^2 + 0,03^2} = 0,0342$$

$$\text{Donc } \Delta \text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = \frac{\Delta \text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}}}{\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}}} \times \text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = 0,0342 \times 0,3 = 0,0103$$

$$\text{En arrondissant : } \Delta \text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = 0,02 = 2 \quad \%$$

Calcul incertitude sur la concentration massique  $C_{KOH}$  :

$$\Delta C_{KOH} = \rho \times \Delta \text{teneur}_{KOH} = 1160 \times 0,0065 = 7,54 \frac{g}{L}$$

$$\text{En arrondissant : } \Delta c_{KOH} = 8 \text{ g/L}$$

Calcul incertitude de :  $c_{2\text{-aminoéthanol}}$

$$\Delta c_{2\text{-aminoéthanol}} = \rho \times \Delta \text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = 1160 \times 0,0103 = 11,95 \text{ g/L}$$

$$\text{En arrondissant : } \Delta c_{2\text{-aminoéthanol}} = 12 \text{ g/L}$$

## 5) Synthèse

Teneurs massiques :

$$\text{teneur}_{KOH} = 0,181 \pm 0,007 \text{ soit } 18,1 \pm 0,7 \quad \%$$

$$\text{teneur}_{2\text{-aminoéthanol}} = 30 \pm 2 \quad \%$$

Concentrations massiques :

$$c_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{V_{KOH}} = \rho \times \frac{18,1}{100} = 1160 \times \frac{18,1}{100} = 210 \pm 8 \text{ g/L}$$

$$c_{2\text{-aminoéthanol}} = \rho \times \frac{30}{100} = 1160 \times \frac{30}{100} = 348 \pm 12 \text{ g/L}$$

## 6) Conclusion et analyse des résultats

Le produit contient donc  $18,1 \pm 0,7 \quad \%$  d'hydroxyde de potassium soit  $210 \pm 8 \text{ g/L}$  soit un intervalle de  $[202; 218] \text{ g/L}$ . La FDS de la solution nettoyante indiquait une concentration de 150 à 200 g/L, nous sommes donc un peu au-dessus de l'intervalle prévu.

Le produit contient également  $30 \pm 2 \quad \%$  de 2-aminoéthanol soit  $348 \pm 12 \text{ g/L}$  soit un intervalle  $[336; 360] \text{ g/L}$ . La FDS de la solution nettoyante indiquait une concentration de 250 g/L, nous sommes donc un peu au-dessus.

## VI- Détermination de la teneur en eau par la méthode Karl Fischer

Nous avons voulu déterminer la quantité d'eau contenue dans le produit, car il est utilisé généralement en tant que solvant. Pour cette quantification, la méthode de Karl Fischer a été utilisée. (annexe n°4)

### 1) Mesures et calculs

Valeurs indiquées à l'écran de l'appareil après dosage :

Essai	Teneur en eau (%)
1	29,67
2	29,99
3	30,09

### 2) Teneur

$$teneur\ en\ eau_{moyenne} = \frac{teneur\ eau_1 + teneur\ eau_2 + teneur\ eau_3}{3} = \frac{29,67 + 29,99 + 30,09}{3}$$

$$teneur\ en\ eau_{moyenne} = 29,92 \quad \%$$

### 3) Etude statistique

$$\Delta_{teneur\ en\ eau} = t \times (0,975; n-1) \times \frac{s}{\sqrt{n}} = t \times (0,975; 2) \times \frac{s}{\sqrt{n}}$$

estimation d'écart type :  $s = 0,2194$

$$\Delta_{teneur\ en\ eau} = 4,303 \times \frac{0,2194}{\sqrt{3}} = 0,6$$

Ainsi  $teneur\ en\ eau_{moyenne} = 29,9 \pm 0,6 \quad \%$

### 4) Conclusion

Le produit a une teneur en eau de  $29,9 \pm 0,6 \quad \%$ .

## Récapitulatif des résultats

Nous obtenons donc les concentrations et proportions suivantes des produits présents dans le Paintex 1967 :

<b>Produit</b>	<b>Concentration/Proportion</b>
Hydroxyde de potassium	(210± 8) g/L
2-aminoéthanol	(348± 12) g/L
Butyldiglycol	(83 ± 4) g/L
Phénoxyéthanol	(82 ± 5) g/L
Eau	(29,9± 0,6)%

## Conclusion et perspectives

Nous avons pu tirer plusieurs conclusions de ce projet. Tout d'abord, il nous a permis d'être confronté une nouvelle fois au travail de groupe. Nous avons été amenées à nous organiser et à se répartir les tâches (chef d'équipe, responsable qualité). Ce travail d'équipe, en relation avec un professeur mais aussi avec une entreprise, nous a permis d'apprendre à s'adapter à des conditions différentes par rapport à celles auxquelles nous sommes habituées. Du point de vue de notre formation ingénieure, ce projet est important dans le sens où il nous donne l'occasion de développer notre autonomie, notre organisation et surtout nos compétences en communication.

Du point de vue connaissance, ce travail nous a fait découvrir la partie analytique de la chimie. Nous avons pu nous rendre compte que ce n'est pas forcément facile ni même immédiat de déformuler un produit. En effet, beaucoup de paramètres sont à prendre en compte avant de se lancer dans une manipulation. Chaque binôme a pu suivre l'évolution de la déformulation, de l'écriture des protocoles, aux résultats finaux, en passant par la mise en œuvre expérimentale et la découverte du matériel d'analyse. Nous avons aussi été confronté à plusieurs "échecs", pour la CPG nous avons dû par exemple faire plusieurs essais avec des réglages différents avant d'aboutir à des chromatographes exploitables. Nous pouvons conclure en disant que ce projet a su lier le côté amusant avec le côté intéressant.

Nous pouvons tout de même noter certaines perspectives. En effet, maintenant que nous avons pu identifier plus ou moins les molécules jusque là inconnues présentes dans le nettoyant pour encre, nous pouvons nous pencher sur le côté plus quantitatif. Nous pourrions aussi relancer une CPG pour vérifier la teneur en phénoxyéthanol puisque par manque de temps nous avons dû conserver notre valeur non conforme aux indications du fournisseur.

Enfin en ayant les concentrations précises de l'ensemble des molécules il pourrait être intéressant de reformuler notre produit de départ.

## Bibliographie

Sites valides à la date du 15/02/2017 :

[http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_35&section=bibliographieAuteurs](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_35&section=bibliographieAuteurs)

[http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX\\_146](http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_146)

[http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=136838](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=136838)

Sites valides à la date du 30/05/2017 :

[http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no\\_produit=3749](http://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=3749)

[http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104\\_34.htm](http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_34.htm)

<http://www.usinenouvelle.com/expo/butylidiglycol-solvants-p244275.html>

<http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr/2%20PHENOXYETHANOL/fr-fr/>

[http://www.sater.com.tn/index.php?option=com\\_content&view=article&id=70&Itemid=122](http://www.sater.com.tn/index.php?option=com_content&view=article&id=70&Itemid=122)

<http://www.thegoodscentcompany.com/data/rw1299291.html>

Sites valides à la date du 30/05/2017 :

<http://www.pharmaetudes.com/ressources/cours%20internat/section1/5-chromatographie-en-phase-gazeuse.pdf>

<http://www.sciences-en->

[ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi\\_exp/chromatographie/cpg.htm](http://www.sciences-en-ligne.com/DIST/Data/Ressources/lic2/chimie/chi_exp/chromatographie/cpg.htm)

<http://cfi.insa->

[rouen.fr/enseignements/laboenseignements/chimieanalytique/CPG1/preview\\_popup](http://cfi.insa-rouen.fr/enseignements/laboenseignements/chimieanalytique/CPG1/preview_popup)

<http://www.masterchimie1.u-psud.fr/Chromatoweb/CPG.html>

Sites valides à la date du 08/06/2017 :

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1773035X11712114>

[http://www.cima.ualg.pt/piloto/UVED\\_Geochimie/UVED/site/html/1/1-3/1-3-2/1-3-2-8.html](http://www.cima.ualg.pt/piloto/UVED_Geochimie/UVED/site/html/1/1-3/1-3-2/1-3-2-8.html)

<http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C4.html>

Site valide à la date du 10/06/2017

<http://www.directindustry.com/prod/metrohm/product-15372-724241.html>

## Index des illustrations

Illustration 1: Courbes d'étalonnage.....	14
Illustration 2: Exemple d'un chromatogramme obtenu. Celui-ci correspond à celui de la solution commerciale n°1.....	15
Illustration 3: Chromatogramme des 2 vials de méthanol et de COM 2.....	19
Illustration 4: Spectre d'un pic à 13,642 min comparé à celui du phénol.....	19
Illustration 5: Liste des molécules ayant un spectre similaire à celui étudié.....	19
Illustration 6.....	22
Illustration 7.....	23

## Annexe 1- Tableau résumé des recherches sur les données physico-chimiques

Molécule	CAS	Formule	Etiquettes de sécurité
Hydroxyde de potassium	1310-58-3	KOH	Corrosif / Irritant
2-aminoéthanol	141-43-5	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> ON	Corrosif / Irritant
Phénoxyéthanol	122-99-6	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	Inflammable / Modérément irritant
Butyldiglycol	112-34-5	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	
<b>Solubilité</b>		<b>Température de fusion</b>	
Eau / Glycérol / Alcool		360 °C (anhydre)	380 à 406 °C
Eau (26,7 g/L à 20 °C)		10 à 10,5 °C	
Eau (2.7 g/100mL à 20°C) / Alcool, / Ether / Acétone / Glycérol / Propylène glycol / Solutions de soude		14 °C	
Eau / Alcool / Ethers / Acétone		-68°C	
<b>Température d'ébullition</b>		<b>Masse molaire</b>	<b>pKa</b>
1320 à 1327 °C		56,11 g/mol	13,5
167 à 172 °C		61,08 g/mol	
245.2 °C		138,17g/mol	
228 à 234°C		162.23g/mol	

### ANALYSE TOXICOLOGIQUE POUR LES DOSAGES CONDUCTIMETRIQUE ET POTENTIOMETRIQUE

PRODUIT	RISQUES	PRECAUTIONS
HCl	corrosif pour métaux, brûlures peau, lésion oculaire, irritation voix respiratoire	éviter contact avec les yeux et la peau ne pas inhaler
Soude	irritant, corrosif pour peau, yeux, voies respiratoires et digestives	ne pas inhaler, éviter le contact



## Annexe 2 – Méthode de la chromatographie en phase gazeuse

### Chromatographe BRUKER Scion 436

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse physico-chimique. A l'aide de solution étalons et de solutions pures, cette méthode nous permet, après séparation, d'identifier les molécules présentes dans un mélange. Elle permet aussi de quantifier ces molécules, c'est-à-dire de déterminer leur concentration, au moyen de courbes d'étalonnage.

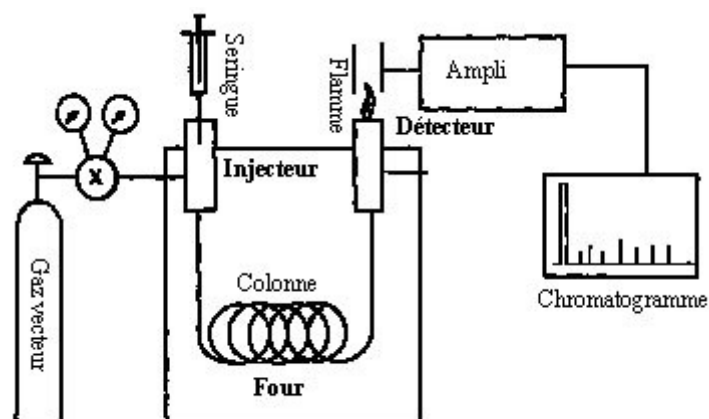
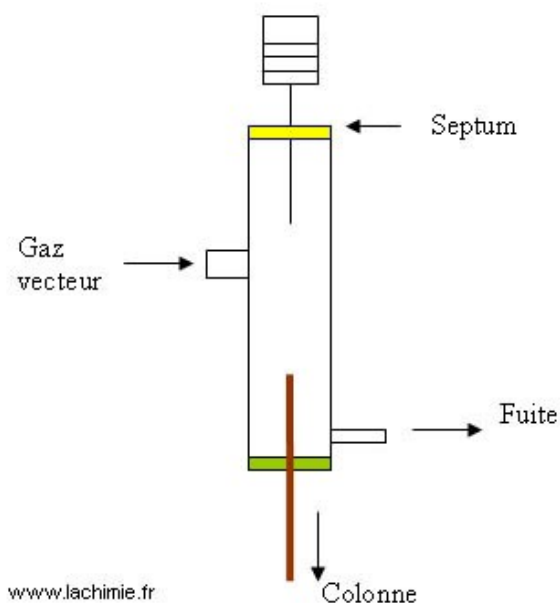


Schéma simplifié d'une chromatographie en phase gazeuse

Source : <http://www.masterchimie1.u-psud.fr/Chromatoweb/CPG.html>

La CPG est constitué de trois grandes parties : un injecteur, une colonne et un détecteur.

#### a) L'injecteur



www.lachimie.fr

Source : [www.lachimie.fr](http://www.lachimie.fr)

Les produits sont injectés grâce à des micros seringues (volume de 0,5µL à 10 µL). Il existe deux types d'injecteurs : avec diviseur (split) ou sans diviseur de flux (splitless). Dans notre cas il s'agit d'un injecteur avec diviseur ce qui nous permet d'injecter de très faible quantité dans la colonne et ainsi de ne pas l'abîmer. Le split correspond au ratio entre la partie réellement injectée dans la colonne et celle dirigée vers l'extérieur de l'appareil. Pour nos manipulations nous avons entré un taux de 30 :1. La chambre d'injection se trouve à une température supérieure (ici 250°) à celle des températures d'ébullition des différentes molécules ce qui entraîne une volatilisation de l'échantillon.

Après cette volatilisation rapide, les produits sont poussé par un gaz vecteur (dans notre cas il s'agit de l'hélium avec un flux d'1 mL/min) vers la colonne analytique.

#### b) La colonne

La colonne analytique est capillaire et apolaire. Le modèle de colonne que nous avons utilisé est le ZB5, de diamètre 0,32 mm et de longueur 30m. Le caractère apolaire est lié à la phase stationnaire. En effet, cette phase retient les molécules les plus apolaire, c'est-à-dire celles avec lesquelles elle a le plus d'affinité. Concernant son caractère capillaire, il est directement lié au film (de 0,25 microm) déposé sur les parois de la colonne. Le gaz, qui correspond à la phase mobile, parcourt l'ensemble de la colonne avant d'atteindre le détecteur FID.

#### c) Le détecteur

Le détecteur à ionisation de flamme (FID) est le détecteur le plus courant en CPG, d'une part grâce à sa haute sensibilité et d'autre part par son universalité. Le seul inconvénient est qu'il ne convient pas aux composés inorganiques. Les produits sont brûlés dans une flamme air-hydrogène. Lorsque les molécules traversent la flamme, elles sont ionisées ce qui engendre un courant électrique entre les électrodes. Après amplification, on obtient un signal proportionnel au débit masse-soluté. Le signal est ensuite traité par un intégrateur qui trace l'évolution de ce signal en fonction du temps. C'est ce que l'on appelle chromatogramme.

Pour résumé, au cours d'une CPG, chaque soluté est soumis à une force de rétention (exercée par la phase stationnaire) et une force de mobilité (en lien avec la phase mobile).

#### Remarque :

Le chromatographe BRUKER Scion 436 est relié à un ordinateur ce qui nous permet d'automatiser les injections et ainsi avoir une meilleure reproductibilité. Pour pouvoir lancer une chromatographie il nous suffit de créer une séquence suivie d'une méthode.

## Annexe 3 – Méthode de la chromatographie en phase gazeuse – spectroscopie de masse

Cette méthode d'analyse couple la technologie de la chromatographie en phase gazeuse, qui sépare les composés de l'échantillon, avec celle de la spectrométrie de masse, qui permet la détection et l'identification des composés.

### Chromatographie en phase gazeuse

Explication de la méthode dans l'annexe n°2

### Spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse est composé de quatre grandes parties:

- un injecteur,
- une source d'ionisation,
- un analyseur,
- et un détecteur.

Le spectre est ensuite généré grâce à aux données obtenues et enregistrées.

#### a) L'injecteur

L'échantillon à analyser est prélevé puis introduit dans la source. Il peut se trouver sous différentes formes (solide, liquide ou gazeuse).

#### b) La source d'ionisation

Elle consiste à mettre l'échantillon sous forme de faisceau ionique. Des ions positifs sont ainsi créés. La méthode utilisée pour ioniser l'échantillon est l'impact électronique.

Il se réalise dans une chambre d'ionisation dans le vide. La source est composée d'un filament chauffé qui émet des électrons qui sont accélérés, vers une anode, nommée trappe. Le faisceau d'électron rentre alors en collision avec les molécules en phase gazeuse. Il se peut que soit un électron de la molécule est éjecté, qui donnera une espèce  $M^+$ , soit la molécule se casse en plusieurs fragments, plus ou moins gros en fonction de l'énergie utilisée dans l'accélération des électrons.  $M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$

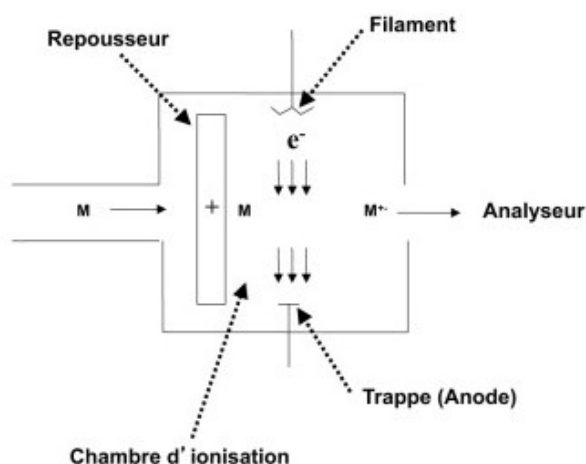


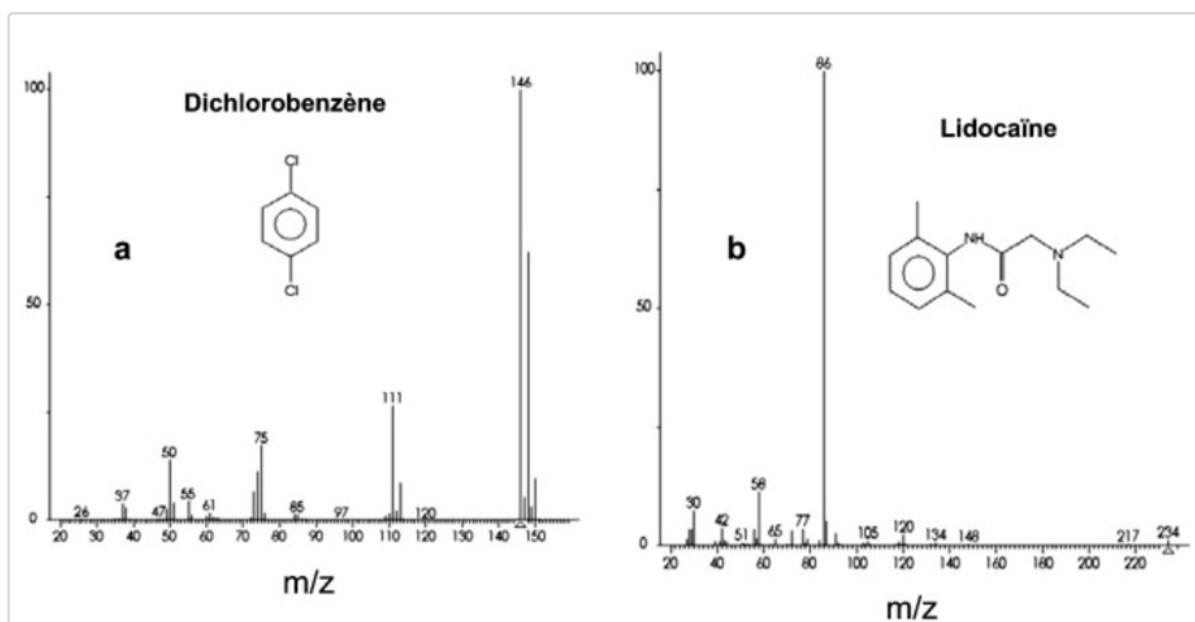
Schéma représentant le principe de l'ionisation ou fragmentation par impact électronique

### c) L'analyseur

Il correspond à la partie du spectromètre de masse qui va séparer les ions formés en fonction de leur rapport  $m/z$ . Il existe différents types d'analyseurs qui sont basés sur l'utilisation de champs magnétiques ou électriques.

### d) Le détecteur

Il enregistre le signal produit par les ions. Il est ensuite retransmis via l'ordinateur sous forme d'un graphique représentant l'intensité de chaque ion en fonction de leur rapport  $m/z$ . Il s'agit alors d'un spectre de masse.



Exemple de deux spectres de masse

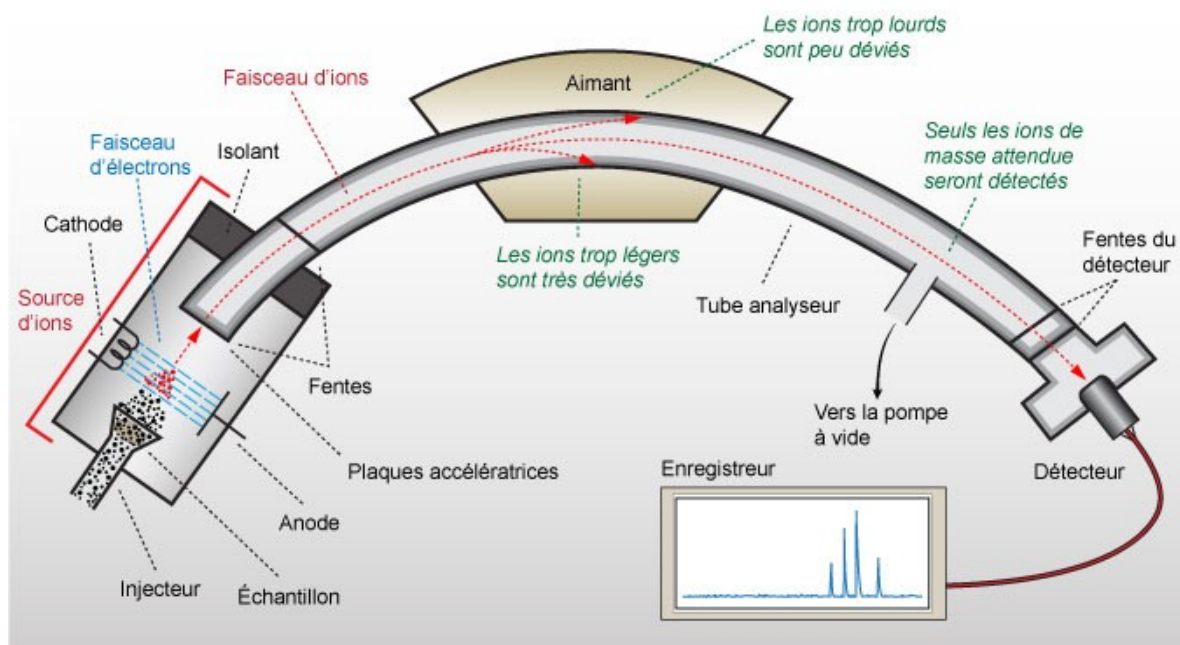


Schéma reprenant le principe de la spectrométrie de masse

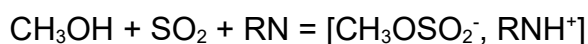
## Annexe 4 – Méthode de Karl Fischer

La méthode de Karl Fischer fut inventée en 1935 par le chimiste allemand Karl Fischer. C'est une méthode chimique, qui est largement utilisé pour la détermination de l'eau. La réaction de titrage est la suivante:



Cette réaction redox nécessite absolument de l'eau. Ainsi, l'eau est déterminée avec cette méthode.

(La réaction est effectuée dans le méthanol (non aqueux) en présence d'une base (l'imidazole, noté RN) et le dioxyde de soufre. La réaction suivante se produit:



L'échantillon est ajouté et il est titré par iode ( + ), la réaction de titrage suivante se produit:



La détermination peut être répétée dans le même solvant jusqu'à 3 fois.



Source:

<http://www.directindustry.com/product/metrohm/product-15372-724241.html>