



Université de Tunis El Manar  
Faculté des Sciences de Tunis  
Département de Chimie



# Mémoire de Projet de Fin d'Études

*Présenté pour l'obtention du*

**Diplôme d'Ingénieur en Chimie Analytique et Instrumentation**

*Réalisé par :*

***Ikram Saidani***

---

**Sujet : Optimisation de la méthode de détermination de la teneur en  
benzène dans l'essence par la technique infrarouge FTIR**

---

**Établissement d'accueil : La Société Tunisienne des Industries de Raffinage**

Soutenu le 04 Novembre 2020 devant le jury d'examen composé de :

<b>Mme Saoussen Wacharine</b>	: Maître assistante à la FST	Présidente
<b>Mme Fatma Guesmi</b>	: Maître de conférences à la FST	Examinatrice
<b>M. Hedi Mrabet</b>	: Professeur à la FST	Encadrant Universitaire
<b>M. Karim Tayahi</b>	: Ingénieur pétrolier à la STIR	Encadrant Industriel

Année universitaire 2019-2020



## Dédicaces

*Je dédie ce mémoire :*

*A mes très chers parents Mnawer et Mounira*

*Quoi que je fasse ou je dise aucune dédicace ne serait témoin de mon profond amour et mon immense gratitude. Je ne pourrais jamais oublier l'affection et l'amour dévoué par lesquels ils m'ont toujours entouré depuis mon enfance.*

*A mes chères sœurs Amal et Arige et mon cher frère Iheb*

*Ils m'ont toujours soutenu et encouragé. Puisse Dieu leur donner, santé, bonheur, courage et surtout réussite.*

*A mes amis Rania, Wafa, Amani, Zina, Mayssa et Montassar en témoignage de l'amitié sincère qui nous a liés et des bons moments passés ensemble.*

*A toute ma famille et tous mes amis pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.*

*Et à vous chers lecteurs*

*Merci à tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment ♥*

## Remerciements

*C'est avec un réel plaisir que je réserve ces quelques lignes en signe de gratitude à la réalisation et l'aboutissement de ce travail. Je tiens en premier lieu à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser ce rapport, et ceux qui m'ont apporté leur soutien tant moral, matériel, qu'intellectuel.*

*J'aimerais particulièrement, adresser mes plus sincères remerciements :*

- ❖ à mon encadrant universitaire, Monsieur **Hedi Mrabet** (Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis), pour son encadrement rigoureux, ses conseils précieux et surtout pour ses encouragements continuels qui m'ont permis d'avancer.*
- ❖ à mon encadrant industriel, Monsieur **Karim Tayahi** (Ingénieur pétrolier à la STIR), qui était toujours disponible, lorsque j'avais besoin d'aide pour clarifier ou structurer les idées et malgré ses nombreuses occupations n'a pas cessé de me donner les directives pour le bon déroulement de mon travail.*
- ❖ à tout le personnel de la STIR, de m'avoir bien accueilli durant ce stage, en particulier Monsieur **Adel Golsom** qui a été à mes côtés pour m'aider à surmonter les difficultés.*

*Enfin, je suis sensible à l'honneur que me fait Madame **Saoussen Wacharine** (Maître assistante), en acceptant de juger ce mémoire et présider le jury, je tiens aussi à remercier Madame **Fatma Guesmi** (Maître de conférences), pour avoir accepté d'examiner mon mémoire.*

# Table des matières

<b>Liste des Figures .....</b>	<b>i</b>
<b>Liste des Tableaux .....</b>	<b>ii</b>
<b>Liste des acronymes et des abréviations .....</b>	<b>iii</b>
<b>Présentation de l'établissement d'accueil .....</b>	<b>iv</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Étude bibliographique .....</b>	<b></b>
I. Introduction.....	3
II. Généralités sur le pétrole .....	3
II.1 Définition et origine .....	3
II.2 Formation.....	3
II.3 Composition et classification.....	5
II.4 Procédé du raffinage du pétrole .....	5
III. Généralités sur les essences.....	8
III.1 Définition et composition.....	8
III.2 Propriétés physiques de l'essence .....	9
III.3 Principales spécifications .....	10
III.3.1 Densité .....	10
III.3.2 La tension de vapeur.....	10
III.3.3 Distillation .....	10
III.3.4 Viscosité cinématique.....	10
III.3.5 Corrosion sur lame de cuivre .....	11
III.3.6 Apparence .....	11
III.3.7 Teneur en gomme.....	11
III.3.8 Teneur en oléfines par adsorption d'indicateur fluorescent .....	11
III.3.9 Teneur en soufre.....	12

III.3.10 Indice d'octane .....	12
III.4 Amélioration de la qualité de l'essence .....	13
IV. Généralités sur le benzène .....	13
IV.1 Définition .....	13
IV.2 Propriétés physico-chimiques du benzène .....	14
IV.3 Propriétés spectroscopiques du benzène .....	14
IV.4 Teneur en benzène dans l'essence .....	15
IV.4.1 Effet du benzène dans l'essence .....	15
IV.4.2 Techniques d'analyses du benzène .....	15
IV.5 Impact du benzène sur l'environnement et l'être humain .....	15
IV.5.1 Impacts sur la santé .....	15
IV.5.2 Impacts sur l'environnement .....	16
V. Généralités sur la spectroscopie infrarouge .....	16
V.1 Définition .....	16
V.2 Domaine spectral IR .....	16
V.3 Modes de vibration moléculaires .....	17
V.4 Analyse des spectres infrarouge .....	17
V.4.1 Analyse qualitative .....	17
V.4.2 Analyse quantitative .....	17
VI. Conclusion .....	17
<b>Chapitre II : Matériel et méthodologie d'analyse .....</b>	
I. Introduction .....	19
II. Méthode analytique .....	19
III. Matériel et réactifs utilisés .....	19
IV. Appareillage .....	20
IV.1 Principe de spectromètre FTIR .....	20

IV.2 Avantages .....	21
IV.2.1 Rapidité .....	21
IV.2.2 Sensibilité .....	21
IV.2.3 Simplicité mécanique .....	21
V. Mode opératoire .....	21
V.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	21
V.1.1 Définition .....	21
V.1.2 Mesures spectroscopiques .....	22
V.1.3 Traçage de la courbe d'étalonnage .....	22
V.1.4 Evaluation des performances de la courbe d'étalonnage .....	22
V.1.4.1 Définitions .....	22
V.1.4.1.a. Limite de détection LD .....	22
V.1.4.1.b. Limite de quantification LQ .....	22
V.1.4.2 Méthode de calcul .....	23
V.2 Préparation des échantillons .....	23
V.3 Acquisition des données et traitement des spectres .....	24
VI. Calcul de la teneur en benzène .....	24
VII. Méthode de contrôle statistique du spectromètre par carte de contrôle .....	24
VII.1 Définition .....	24
VII.2 Buts et bénéfices .....	25
VII.3 Présentation de la carte de contrôle .....	25
VIII. Validation analytique .....	25
VIII.1 Définition .....	25
VIII.2 Critères de validation .....	26
VIII.2.1 Linéarité .....	26
VIII.2.2 Spécificité .....	26
VIII.2.3 Fidélité .....	26

VIII.2.3.1 Définition .....	26
VIII.2.3.2 Répétabilité .....	27
VIII.2.3.3 Reproductibilité .....	28
VIII.2.4 Justesse .....	29
IX. Conclusion.....	30
<b>Chapitre III : Résultats et discussions .....</b>	
I. Introduction.....	32
II. Vérification de la pureté du cyclohexane .....	32
III. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	32
III.1 Préparation des solutions mères.....	32
III.2 Préparation d'une série de solutions d'étalonnage .....	33
III.3 Réalisation du background .....	33
III.4 Courbe d'étalonnage .....	33
III.5 Evaluation des performances de la courbe d'étalonnage .....	35
IV. Optimisation de la méthode d'analyse .....	36
V. Contrôle statistique.....	37
VI. Application sur l'essence .....	38
VI.1 Essence importée .....	38
VI.2 Essence produite par la STIR .....	39
VII. Vérification de la fidélité de la méthode.....	39
VII.1 Vérification de la répétabilité.....	39
VII.2 Vérification de la reproductibilité .....	40
VIII. Vérification de la justesse de la méthode.....	42
IX. Estimation de l'incertitude .....	42
IX.1 Définition .....	42
IX.2 Définition du mesurande et description de la méthode d'analyse .....	42
IX.3 Identification des sources d'incertitudes.....	43



IX.4 Quantification des composantes d'incertitudes .....	44
IX.4.1 Généralité .....	44
IX.4.2 Incertitude de la concentration du benzène B en g/100mL .....	45
IX.4.2.1 Préparation des solutions mères .....	45
IX.4.2.1.a. Incertitude-type composée de la pureté .....	45
IX.4.2.1.b. Incertitude-type composée de la masse du benzène .....	45
IX.4.2.2 Préparation des solutions étalons .....	45
IX.4.2.2.a. Incertitude-type composée du volume prélevé.....	45
IX.4.2.2.b. Incertitude-type composée du volume final .....	46
IX.4.2.3 Incertitudes-types composées des masses étalons .....	46
IX.4.2.3.a. Incertitude-type composée de l'étalon 0,02g/100mL.....	47
IX.4.2.3.b. Incertitude-type composée de l'étalon 0,04g/100mL.....	47
IX.4.2.4 Incertitude de la courbe d'étalonnage: Méthode des moindres carrés .....	47
IX.4.2.4.a. Principe .....	47
IX.4.2.4.b. Calcul de l'incertitude de la courbe d'étalonnage .....	48
IX.4.2.4.c. Incertitude de la mesure de l'absorbance de l'échantillon.....	49
IX.4.3 Incertitude du volume .....	50
IX.4.3.1 Incertitude-type composée du volume prélevé .....	50
IX.4.3.2 Incertitude-type composée du volume final .....	50
IX.4.4 Incertitude de la mesure de la densité du benzène .....	50
IX.4.5 Incertitude finale .....	51
X. Conclusion .....	51
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>52</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>53</b>
<b>Annexe : Etude de la performance de la courbe d'étalonnage .....</b>	<b>I</b>

## Liste des Figures

Figure I-1 : Schéma simplifié du raffinage du pétrole brut .....	8
Figure I-2 : Structure et représentation du benzène .....	14
Figure I-3 : Pictogrammes de risque du benzène sur l'environnement et l'être humain.	16
Figure I-4 : Situation de l'IR dans le spectre des radiations électromagnétiques .....	17
Figure II-1 : Principe de la spectroscopie infrarouge .....	21
Figure III-1 : Spectre d'analyse du cyclohexane .....	32
Figure III-2 : Evolution des spectres IR des solutions étalon du benzène.....	34
Figure III-3 : Courbe d'étalonnage du benzène .....	34
Figure III-4 : Spectre de la solution de référence d'essence IIS .....	36
Figure III-5 : Carte de contrôle de spectromètre FTIR.....	38
Figure III-6 : Spectre de l'essence importée.....	39
Figure III-7 : Spectre de l'essence produite par la STIR .....	39
Figure III-8 : Logigramme du processus de mesure du benzène dans les essences.....	43
Figure III-9 : Diagramme d'ISHIKAWA de la méthode de dosage du benzène par IR .	43
Figure III-10 : Diagramme 5M de la méthode de dosage du benzène par IR.....	44

### Annexe

Figure A- 1 : Courbe d'étalonnage 1 pour le calcul des LD et LQ .....	I
Figure A- 2 : Courbe d'étalonnage 2 pour le calcul des LD et LQ .....	I
Figure A- 3 : Courbe d'étalonnage 3 pour le calcul des LD et LQ .....	I
Figure A- 4 : Courbe d'étalonnage 4 pour le calcul des LD et LQ .....	II
Figure A- 5 : Courbe d'étalonnage 5 pour le calcul des LD et LQ .....	II
Figure A- 6 : Courbe d'étalonnage 6 pour le calcul des LD et LQ .....	II

## Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Composition chimique de l'essence .....	9
Tableau II-1 : Matériel utilisé .....	19
Tableau II-2 : Réactifs utilisés .....	20
Tableau II-3 : Facteurs de dilution pour la préparation des échantillons .....	24
Tableau II-4 : Répétabilité et reproductibilité .....	29
Tableau III-1 : Volumes prélevés pour la préparation des solutions .....	33
Tableau III-2 : Hauteur de pics en fonction des concentrations des étalons .....	34
Tableau III-3 : Etude de la performance de la courbe d'étalonnage .....	35
Tableau III-4 : Les résultats des essais des courbes d'étalonnage .....	35
Tableau III-5 : Optimisation de la méthode d'analyse .....	37
Tableau III-6 : Vérification du spectromètre IR en utilisant un MRC Essence IIS .....	38
Tableau III-7 : Application sur les essences importées .....	38
Tableau III-8 : Analyses effectuées pour vérifier la répétabilité .....	39
Tableau III-9 : Analyses effectuées pour vérifier la reproductibilité .....	41
Tableau III-10 : Analyses effectuées pour vérifier la justesse .....	42
Tableau III-11 : Résultats de la courbe d'étalonnage .....	48
Tableau III-12 : Détermination des coefficients par la méthode des moindres carrés ....	49
Tableau III-13 : Mesure de la densité du benzène .....	50

## **Liste des acronymes et des abréviations**

CG	: Chromatographie gazeuse
CVr	: Coefficient de variation de répétabilité
CVR	: Coefficient de variation de reproductibilité
EMT	: Erreur maximale tolérée
EN	: Ecart normalisé
ENI	: Ente nazionale idrocarburi
FIA	: Adsorption d'indicateur fluorescent
FOD	: Fioul domestique
FTIR	: Infra rouge à transformée de Fourier
GPL	: Gaz pétrolier liquéfié
HPLC	: Chromatographie liquide à haute performance
IC	: Intervalle de confiance
IIS	: Institute for Interlaboratory Studies
IR	: Infrarouge
ISO	: International Organization for Standardization
LD	: Limite de détection
LQ	: Limite de quantification
MRC	: Matériau de référence certifié
MS	: Spectrométrie de masse
NF-EN	: Norme française-Norme européenne
OPEP	: Organisation des pays exportateurs de pétrole
STEG	: Société Tunisienne de l'électricité et du gaz
STIR	: Société Tunisienne des Industries de Raffinage
UV	: Ultra-violet
WTI	: West Texas Intermediate

# Présentation de l'établissement d'accueil

## La société Tunisienne des Industries de Raffinage

La STIR (Société Tunisienne des Industries de Raffinage) a été créée en **1961** suite à une convention entre l'Etat Tunisien et le groupe Italien ENI. Son objet social est le raffinage du pétrole brut en vue de satisfaire les besoins du marché national en produits pétroliers. Elle est implantée sur une superficie totale de **180** ha, située à Zarzouna au sud de la ville de Bizerte à **62** km de Tunis.



## Les installations de fabrication

La raffinerie dispose les unités suivantes :

- ❖ Unité de distillation primaire avec stabilisation ;
- ❖ Unité de reforming catalytique pour l'élévation du nombre d'octanes des essences, pourvue d'unités d'hydrodésulfuration ;
- ❖ Unité de traitement chimique de GPL (Gaz du pétrole liquéfié) et d'essence légère ;
- ❖ Unité d'éthylation, mélange et coloration des essences finies ;
- ❖ Centrale thermoélectrique pour satisfaire les besoins énergétiques de la raffinerie.

## Le laboratoire de la STIR

Le laboratoire de la STIR est accrédité pour **27** méthodes d'analyses selon le référentiel ISO **17025** depuis **2008**. Il possède plusieurs rôles, en premier, il veille à la bonne marche des unités ainsi que la qualité des produits semi-finis, en second lieu, il assure les préparations les plus économiques des produits finis en respectant les spécifications demandées. Le laboratoire est en relation avec tous les services, il collabore essentiellement avec le service mouvements des produits, il veille à la réception des produits d'échanges et les produits d'importations avec le maximum d'attention.

### Produits de la STIR

- ❖ Le GPL qui est un combustible domestique ;
- ❖ L'essence légère (transformé en gaz de ville par la STEG) ;
- ❖ Les carburants : essence super, essence normale et essence sans plomb ;
- ❖ Pétrole lampant pour usage domestique ;
- ❖ Gasoil ;
- ❖ Fuel-oil (destiné aux transporteurs ; industriels...).

### Types d'analyses

- ❖ Essais des pétroles bruts, produits à distiller et condensats ;
- ❖ Essais des fuels lourds et fuel de soute ;
- ❖ Essais des naphtas ;
- ❖ Essais des gazoles et F.O.D ;
- ❖ Essais des essences et essais de GPL ;
- ❖ Essais des carburéacteurs [1].

# Introduction générale

Le pétrole est une matière première incontournable de nos jours. Il constitue l'un des piliers majeurs de notre économie. L'essence est parmi les produits pétroliers que son usage tend à augmenter progressivement.

Lors du procédé de raffinage du pétrole et de la production d'essence, se produit une formation du benzène suite à une étape importante appelée reformage catalytique. Vu ses effets toxiques, cancérigènes et polluants, la détermination de la teneur en benzène dans l'essence devient une tâche primordiale. Par ailleurs, dans de nombreux pays, une réglementation a été mise en place afin de limiter la concentration du benzène dans l'essence suivant des normes internationales.

Dans le but de déterminer la teneur en benzène dans l'essence, la méthode spectroscopique infrarouge est de rigueur. C'est une méthode rapide, fiable et l'une des techniques les plus utilisées dans le domaine d'analyse grâce à sa rapidité, polyvalence, fiabilité et puissance de la résolution.

La Société Tunisienne des Industries de Raffinages cherche à commercialiser une essence plus exigeante sur le plan technologique et répondant aux spécifications exigées par les normes. Comme la teneur en benzène est une spécification exigée pour les essences, le laboratoire de la STIR nous a confié ce projet qui est basé sur le dosage du benzène dans les essences par spectroscopie infrarouge.

Afin d'atteindre les objectifs visés, le présent manuscrit sera subdivisé en trois chapitres.

Le premier chapitre comporte une généralité sur le pétrole brut, une brève étude sur les essences, un aperçu sur le benzène et une généralité sur la méthode spectroscopique infrarouge. Les modes opératoires élaborés feront l'objet du second chapitre. Le dernier chapitre sera consacré aux résultats, et à la discussion des données relatives au calcul d'incertitude.

Enfin, une conclusion générale clôturera ce manuscrit.

---

# **Chapitre I : Étude bibliographique**

---



## **I. Introduction**

L'objectif de ce stage est l'optimisation de la méthode de détermination de la teneur en benzène dans l'essence par la technique infrarouge FTIR, ce chapitre présente un rappel bibliographique de quelques généralités nécessaires pour suivre le travail ci-après.

## **II. Généralités sur le pétrole**

### **II.1 Définition et origine**

Le pétrole brut est défini comme étant un mélange d'hydrocarbures, des composés qui renferment de carbone et d'hydrogène uniquement. C'est un liquide huileux minéral naturel brun plus au moins visqueux. C'est un mélange assez complexe et ne peut pas être exploité directement comme un carburant. En fait pour valoriser et commercialiser les produits dérivés du pétrole brut, le raffinage se révèle comme une étape nécessaire et primordiale. Il constitue la base principale de l'industrie chimique organique lourde. Il est ainsi exploité comme source d'énergie et source des matières premières organiques après raffinage [2].

Près de 42,1% de la production mondiale du pétrole est issu des pays membres de l'OPEP (Organisation des Pays Exportateurs de pétrole) :

- ❖ En Afrique : Algérie, Angola, Libye, Nigeria ;
- ❖ Au Moyen-Orient : Arabie Saoudite, Émirats arabes unis, Irak, Iran, Koweït, Qatar ;
- ❖ En Amérique : Équateur, Venezuela [3].

Hors OPEP, les principaux pays producteurs/exportateurs du pétrole sont la Russie, les États-Unis, la Chine, le Canada, le Mexique, le Brésil, la Norvège et le Kazakhstan [4].

### **II.2 Formation**

La formation du pétrole est le fruit de la transformation lente de matière organique, souvent végétale, qui se dépose sur le fond des océans, sous l'effet de la pression et de la température au cours des millions d'années en plusieurs étapes :

- ❖ L'accumulation de matière organique dans les sédiments :

La matière organique, est issue d'êtres vivants, non recyclée dans la biosphère se dépose dans ses bassins sédimentaires. Elle s'accumule par gravité et s'enfuit à l'intérieur de la matière minérale.

❖ La formation du kérogène :

Au début de la sédimentation jusqu'à une profondeur d'environ 1000 mètres sous le plancher océanique, la matière organique contenue dans les boues de sédimentation subit une transformation sous l'action de bactéries anaérobies (vivant en milieu privé d'oxygène). Elles en extraient l'oxygène et l'azote, aboutissant à la formation de kérogène. Il s'agit d'un composé solide disséminé sous la forme de filets au sein des sédiments, contenant surtout du carbone et de l'hydrogène.

❖ La maturation du kérogène en pétrole :

Par leurs propres masses et à la suite de leur couverture par de nouveaux dépôts, les couches sédimentaires s'enfoncent naturellement dans la croûte terrestre. Au cours de ce phénomène et au-delà de 1000 mètres de profondeur sous le plancher océanique, les résidus minéraux des boues de sédimentation se solidifient en une roche relativement imperméable. Cette formation piège le kérogène.

Le kérogène est soumis à des pressions et des températures géothermiques de plus en plus élevées, augmentant d'environ 3°C tous les 100 mètres. À une température supérieure à 60°C, ce qui correspond à un enfouissement d'environ 1500 à 2000 mètres, le kérogène subit un craquage thermique. Cette transformation chimique élimine l'azote et l'oxygène résiduels pour laisser de l'eau, du CO<sub>2</sub> et les hydrocarbures, molécules exclusivement composées de carbone et d'hydrogène. Le mélange d'hydrocarbures liquides est appelé pétrole brut.

Des hydrocarbures sous forme gazeuse sont également générés lors de la transformation du kérogène. La proportion de gaz au sein de la roche s'avère d'autant plus élevée que la durée et la température de transformation du kérogène sont importantes :

- Entre 60 et 120°C (entre 2000 à 3000 mètres de profondeur), le kérogène produit principalement du pétrole et une faible quantité de gaz ;
- A partir de 120°C (soit 3000 mètres), la production de pétrole à partir du kérogène devient insignifiante. Les hydrocarbures liquides présents dans la roche-mère sont à leur tour transformés en molécules de gaz sous l'effet de la température et de la pression ;
- Au-delà de 150°C (soit un enfouissement supérieur à 4000 mètres), il ne se forme plus que du gaz [5].

## II.3 Composition et classification

Les différents types du pétrole varient selon leur densité, leur fluidité, leur teneur en soufre et en différentes classes d'hydrocarbures. Il existe des centaines de pétroles bruts dans le monde qui dépendent de leur emplacement géologiques comme l'Arabian Light (brut de référence du Moyen-Orient), le Brent (brut de référence Européen) et le West Texas Intermediate (WTI, brut de référence Américain) [6].

En général, le brut peut contenir du gaz dissous, de l'eau salée, du soufre et des produits sulfurés (thiols). Il a une composition trop complexe pour être décrite en détails. Il faut distinguer simplement 3 catégories de bruts :

❖ Les bruts à prédominance paraffiniques (ou alcanes) :

Ce sont des hydrocarbures dont les atomes de carbone sont reliés entre eux par des liaisons simples qui forment une chaîne linéaire ou ramifié, mais ne formant pas de cycles. Ils ont pour formule  $C_nH_{2n+2}$ . Ces hydrocarbures linéaires sont les plus abondants, ces bruts sont les plus recherchés car ils donnent directement une grande proportion de produits légers comme l'essence et le gazole.

• Les bruts à prédominance naphténiques (ou cycloalcanes) :

Leurs atomes de carbone sont reliés par une liaison simple qui forme au moins un cycle. Sur celui-ci, une ou plusieurs chaînes linéaires ou ramifiées peuvent être greffées. Ils ont pour formule  $C_nH_{2n}$ .

• Les bruts à prédominance aromatiques :

Dans ce groupe d'hydrocarbures, les atomes de carbone sont reliés entre eux pour former au moins un cycle. Les liaisons simples et doubles y sont disposées de façon alternée où des chaînes linéaires ou ramifiées peuvent venir s'y greffer [6].

## II.4 Procédé du raffinage du pétrole

Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en différents produits finis. Le pétrole brut est traité pour obtenir le maximum de produits légers à forte valorisation. En effet, les produits légers (gaz propane, butane, naphtha, essences, kérosène et gazole) se vendent à prix élevé tandis que les fiouls et les résidus sont vendus à bas prix. Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir les produits finaux exploitables directement [7].

Dans la raffinerie, les pétroles bruts sont stockés et séparés selon leur teneur en soufre. Cette teneur en soufre détermine les procédés de raffinage à utiliser. Chaque unité de raffinage abrite un procédé industriel physico-chimique différent.

L'ensemble d'opérations dans une raffinerie :

- ❖ Dessalage
- ❖ Topping (distillation atmosphérique)
- ❖ Distillation sous vide
- ❖ Séparation des produits légers
- ❖ Désulfuration
- ❖ Fabrication de  $S_2$
- ❖ Reformage catalytique (fabrication des produits benzénique en  $H_2$ )
- ❖ Fractionnement des produits légers ( $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $iC_5$ , etc.).

Parmi ces opérations, on note trois grandes étapes :

- ❖ La distillation du pétrole brut en vue d'obtenir les produits intermédiaires :

La distillation du pétrole brut est réalisée en deux étapes complémentaires. Une première distillation, dite atmosphérique (réalisée à pression atmosphérique), permet de séparer les gaz, les essences et le naphta (coupes légères), le kérosène et le gazole (coupes moyennes) et les coupes lourdes. Les résidus issus de la distillation atmosphérique subissent une deuxième distillation, dite sous vide (colonne dépressurisée), afin de récupérer des produits moyens supplémentaires ayant une valeur commerciale [8].

- ❖ La transformation et l'amélioration de la qualité des coupes au sein des différentes unités de raffinage :

Afin de répondre notamment à la demande importante en produits légers sophistiqués (40% de la demande totale de produits raffinés), les coupes subissent un certain nombre de transformations et d'améliorations qui s'effectuent au sein de plusieurs unités de raffinage.

- Coupes lourdes (environ 40% du pétrole brut) :

Les résidus sous vide sont transformés par viscoréduction. Cette opération s'effectue en phase liquide entre 450 et 500°C sous une pression comprise entre 5 et 20 bars. Il s'agit d'un craquage thermique.

Les distillats sont transformés par craquage catalytique. Cette opération s'effectue à haute température (500°C), en présence d'un catalyseur (substance favorisant les réactions chimiques). Ce traitement permet d'obtenir des fiouls lourds.

- Coupes moyennes (environ 35% du pétrole brut) :

Le gazole léger, le gazole lourd mais aussi une partie des kérosènes sont améliorés par hydrodésulfuration. Cette opération est un traitement à l'hydrogène dont le but est de réduire la teneur en soufre de la coupe gazole.

La coupe de kérosène issue d'un brut contenant du soufre est améliorée par hydrotraitement. En présence de l'hydrogène contenu dans l'eau, de l'hydrogène sulfuré se forme et sépare ainsi le soufre de la coupe de kérosène. Il permet d'obtenir du kérosène adouci.

- Coupes légères (entre 20 et 25% du pétrole brut) :

Les essences lourdes sont améliorées par le procédé de craquage catalytique permettant d'obtenir des supercarburants pour automobile.

En vue d'obtenir ces mêmes supercarburants, les essences légères sont améliorées soit par isomérisation (c'est un procédé qui consiste à compenser une perte en indice d'octane due à la réduction légale de la teneur en plomb des essences), soit par alkylation (c'est un procédé inverse du craquage qui conduit à l'augmentation du nombre d'atomes de carbone d'un composé organique).

Le naphta est amélioré par hydrotraitement afin d'en extraire le soufre. Les gaz qu'il contient sont ensuite éliminés dans un « stabilisateur », puis séparés en deux fractions. Le naphta léger est stocké pour servir de mélange à la fabrication de carburants et le naphta lourd permet d'alimenter l'unité de reformage catalytique. La coupe de naphta hydro-traitée peut également être envoyée dans un vapocraqueur si elle est utilisée pour la pétrochimie.

Les gaz combustibles vont au four de la raffinerie [8].

- ❖ La fabrication des produits :

Obtenus à l'aide de doseurs équipés de contrôleurs automatiques, de nouveaux mélanges sont ensuite effectués dans le but d'obtenir des produits finis répondant aux normes environnementales. Pour faire face à cette série d'opérations, les raffineries doivent disposer d'importants volumes de stockage, d'installations de réception des produits bruts et d'expédition des produits finis [9].

La figure I-1 présente un schéma simplifié du raffinage du pétrole brut et montre l'obtention des produits finis à partir des ceux semi-finis.

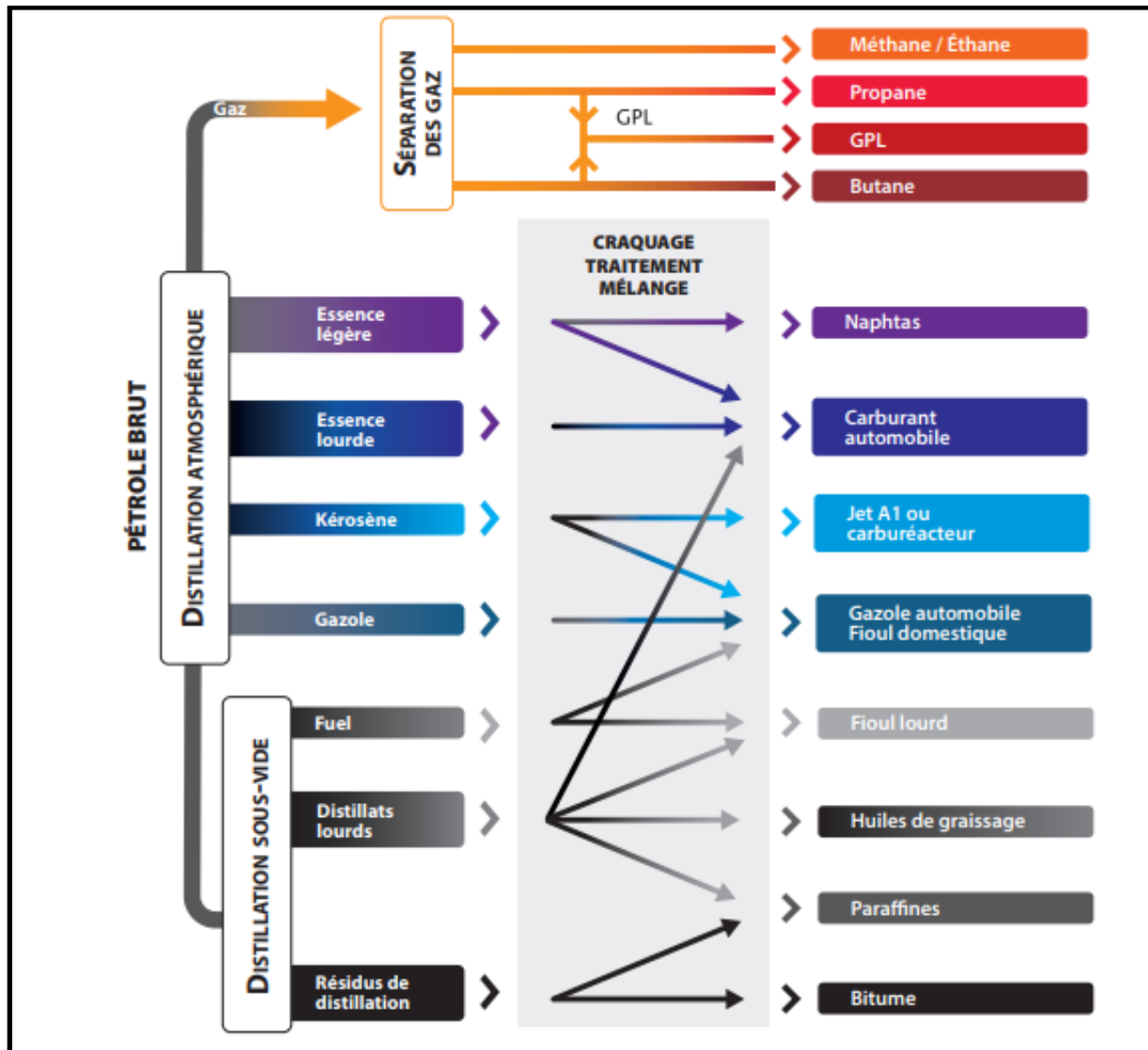


Figure I-1 : Schéma simplifié du raffinage du pétrole brut

### III. Généralités sur les essences

#### III.1 Définition et composition

L'essence est un liquide inflammable incolore ayant une odeur caractéristique comme elle peut être colorée en jaune, issu de la distillation du pétrole et utilisé comme carburant. Il existe 3 types d'essence :


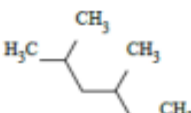
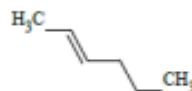
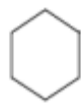
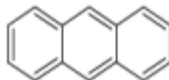
- Essence sans plomb (clair et limpide) ;
- Essence super (jaune pâle) ;
- Essence normale (rouge).

C'est un mélange très complexe d'hydrocarbures auxquels peuvent être ajoutés des additifs, qui apportent des propriétés particulières : éthers (amélioration de l'indice d'octane), détergents et surfactants (lutte contre les phénomènes d'encrassement du moteur), colorants etc., avant que celui-ci soit commercialisé, sa composition dépend de l'origine géographique du pétrole et les procédés de raffinages utilisés. On y trouve en moyenne :

- 20 à 30% d'alcane, hydrocarbures saturés ;
- 5% de cycloalcane, hydrocarbures saturés cycliques ;
- 30 à 45% d'alcène, hydrocarbures insaturés ;
- 30 à 45% d'hydrocarbures aromatiques [10].

Le tableau I-1 présente la composition chimique de l'essence.

**Tableau I-1 : Composition chimique de l'essence**

Familles	N paraffines	Iso-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques
Formules	$C_nH_{2n+2}$	$C_nH_{2n+2}$	$C_nH_{2n}$	$C_nH_{2n}$	$C_nH_{2n-8k}$
Exemples					
n : nombre d'atomes de carbones					
k : nombre d'insaturations					

### III.2 Propriétés physiques de l'essence

- ❖ La température de fusion :  $< -60^{\circ}\text{C}$  ;
- ❖ La température d'ébullition des constituants du mélange : 20 à  $200^{\circ}\text{C}$  ;
- ❖ La solubilité : 100 à  $250\text{mg.L}^{-1}$  dans l'eau ;
- ❖ La masse volumique : 680 à  $790\text{kg.m}^{-3}$  à  $15^{\circ}\text{C}$  ;
- ❖ Température d'auto- inflammation : environ  $250^{\circ}\text{C}$  ;
- ❖ Point d'éclair : température ambiante ;
- ❖ Limites d'explosivité dans l'air : l'essence peut s'enflammer dans l'air à des concentrations comprises entre 1,3 - 7,1 % V [10].

### **III.3 Principales spécifications**

#### **III.3.1 Densité**

C'est le rapport de la masse volumique d'un corps, sur la masse volumique d'un autre corps pris comme référence. La masse volumique varie en fonction de plusieurs facteurs comme la température et la teneur en aromatiques. En effet, quand la température augmente celle-ci diminue alors qu'elle croît pour une valeur élevée de la teneur en aromatiques. Les essences doivent respecter un certain intervalle de densité compris entre 0,720 et 0,780g.cm<sup>-3</sup> d'après la norme ISO 3675 [10].

#### **III.3.2 La tension de vapeur**

Elle est mesurée à 37,8°C, exprimée en bar (ou pascal), cette grandeur caractérise la capacité d'un carburant à s'évaporer. En effet, les carburants ayant une tension de vapeur élevée peuvent s'évaporer trop facilement dans les organes de distribution du carburant par temps chaud, entraînant une réduction de débit du carburant vers le moteur et éventuellement un calage par bouchon de vapeur. Inversement, les carburants ayant une faible tension de vapeur risquent de ne pas s'évaporer assez facilement par temps froid, et d'entraîner un démarrage difficile, un échauffement lent et des accélérations médiocres. La masse volumique et la tension de vapeur d'une essence sont inversement proportionnelles d'après la norme EN 13016-1 [11].

#### **III.3.3 Distillation**

La distillation est une opération unitaire de séparation d'un mélange liquide de deux constituants (au moins), la séparation est basée sur la différence de volatilité des constituants du mélange, la chaleur est utilisée comme agent générateur de la vapeur. C'est d'une analyse normalisée qui s'applique à tous les principaux produits pétroliers sauf les gaz de pétrole liquéfiés et les bitumes. La courbe de distillation d'une essence représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique en fonction de la température [12].

#### **III.3.4 Viscosité cinématique**

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement se produisant dans la masse d'une matière, pour un écoulement uniforme et sans turbulence. Elle est déterminée par la mesure du temps d'écoulement d'un volume de l'essence sous l'action de son propre poids à travers un viscosimètre à capillaire calibré en verre.



La méthode consiste à mesurer le temps mis par un volume déterminé de liquide pour d'écouler, dans les conditions normalisées, par un capillaire calibré à température fixée.

La viscosité cinématique est calculée à partir du temps d'écoulement par la formule :

$$\text{Viscosité cinématique (en mm}^2/\text{s)} = C \times t$$

Avec :

C : constante du viscosimètre qui dépend de la taille du capillaire du viscosimètre utilisé ;

t : temps d'écoulement en secondes [12].

### **III.3.5 Corrosion sur lame de cuivre**

C'est une méthode permettant d'évaluer l'action corrosive sur le cuivre des essences.

La lame est du cuivre électrolytique, poli trempé et de pureté >99.9%. Le bain d'essai doit avoir une température de 50°C pendant 3 heures.

### **III.3.6 Apparence**

C'est un processus visuel. Le carburant doit être clair et exempt de brouillard. Ceci est une indication importante, en plus de la contamination par les sédiments, en particulier sur la teneur en eau possible d'un carburant [13].

### **III.3.7 Teneur en gomme**

Le résidu d'évaporation lavé (gomme) est une mesure de la possibilité de formation de résidus lors de la combustion du carburant. Il se forme par des composants ayant un très haut point d'ébullition (par exemple, des fractions d'huile motrice) ou par des polymères dérivés d'oléfines dissous dans l'essence.

Il a été prouvé qu'une teneur élevée en gomme peut provoquer des dépôts sur le système d'admission, ainsi que le bouchage des soupapes d'admission et on peut constater qu'une faible teneur supprime les difficultés se rapportant au système d'admission [13].

### **III.3.8 Teneur en oléfines par adsorption d'indicateur fluorescent**

L'analyseur FIA (adsorption d'indicateur fluorescent) mesure le volume total en % d'hydrocarbures saturés, d'oléfines non-aromatiques et d'aromatiques dans les produits pétroliers liquides. Une absorption par indicateur fluorescent sépare les hydrocarbures dans une colonne chargée de gel de silice. La lumière ultraviolette rendra les marqueurs fluorescents visibles dans chaque zone. La détermination quantitative permet de caractériser la qualité de fractions du pétrole comme composants du mélange pour les combustibles de

moteurs ou d'avions et comme alimentation des processus de reformage catalytique. Les applications typiques du FIA sont les mélanges d'hydrocarbures avec un point d'ébullition en-dessous de 315°C [13].

### **III.3.9 Teneur en soufre**

Le soufre est un composant naturel du pétrole brut. Il doit être éliminé durant le processus du raffinage afin que les essences répondent à la norme légale. Pendant le processus de combustion dans le moteur, il possède la propriété de se combiner à l'oxygène et ceci génère du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) qui est un gaz nocif et toxique. Sa teneur est déterminée par fluorescence ultra-violet (UV) par le processus suivant :

L'essence est injectée dans un détecteur de fluorescence UV, il entre dans un tube de combustion où le soufre est oxydé en (SO<sub>2</sub>) dans un milieu riche en oxygène. L'eau produite lors de la combustion est extraite et les gaz de combustion de l'essence sont exposés aux rayonnements ultra-violets (UV). Le SO<sub>2</sub> absorbe l'énergie dégagée par le rayonnement UV et passe à l'état excité et la fluorescence émise lors de son retour à l'état fondamental est détecté par un photomultiplicateur et le signal obtenu représente une mesure de la teneur en soufre présent dans l'essence, l'analyse est réalisée à l'aide de la norme ISO 4260 [14].

### **III.3.10 Indice d'octane**

L'indice d'octane est une mesure du pouvoir antidétonant de l'essence, c'est-à-dire sa capacité à résister à l'auto-inflammation, cette dernière pouvant diminuer les performances du moteur et même l'endommager. On dit qu'un carburant a un indice d'octane de 95 par exemple, lorsque celui-ci se comporte, au point de vue auto-allumage, comme un mélange de 95% d'octane qui favorise l'auto-inflammation (son indice est de 100 par définition) et de 5% d'heptane, qui au contraire retarde l'auto-inflammation (son indice est de 0 par définition), l'indice d'octane mesure donc la proportion d'octane par rapport à l'heptane. Plus ce taux est élevé et meilleure sera la résistance à l'auto-inflammation et repoussera l'apparition de phénomène de cliquetis (protection moteur).

Pour mesurer l'indice d'octane, on suit la norme ISO 5164. On se sert d'un moteur monocylindrique spécial. On mesure l'indice d'octane du produit à étudier et, par comparaison avec les valeurs obtenues dans la mesure des produits de référence, on connaît l'indice d'octane du produit [15].

### III.4 Amélioration de la qualité de l'essence

L'amélioration de la qualité de l'essence s'impose pour des raisons de pollution de l'air. Les moteurs à essence exigent aussi que le carburant ait un indice d'octane suffisant. Ceci mesure la tendance du carburant à s'enflammer prématurément lors de la compression : un carburant d'indice d'octane trop faible risque de s'enflammer avant le déclenchement de la bougie. On peut améliorer l'indice d'octane en augmentant la proportion d'aromatiques ou de paraffines ramifiées par l'ajout des additifs et grâce aux progrès du raffinage. On cite ci-après certaines opérations qui permettent d'améliorer la qualité de l'essence :

- ❖ Ajout des additifs : comme le plomb qui serve à augmenter l'indice d'octane mais à cause de son caractère toxique et très polluant, il est remplacé par d'autres additifs oxygénés moins toxiques que les organométalliques à base de plomb ;
- ❖ Reformage catalytique : favorise l'assemblage de certaines molécules et leur transformation pour augmenter la proportion des dérivés aromatiques ;
- ❖ Isomérisation : change la structure moléculaire pour transformer les hydrocarbures à chaînes droites en hydrocarbures ramifiés et en naphtènes ;
- ❖ Alkylation : permet d'ajouter des alcanes ramifiés sur des alcènes, eux-mêmes ramifiés, en présence de catalyseurs acides pour la production des essences à haut indice d'octane ;
- ❖ Hydrodésulfuration : Elle permet de réduire la quantité du soufre contenue dans les essences. Le produit est mis en contact avec de l'hydrogène, le soufre se combine avec l'hydrogène pour donner de l'hydrogène sulfuré.

## IV. Généralités sur le benzène

### IV.1 Définition

Le benzène est un composé organique de formule brute  $C_6H_6$ , également noté Ph-H. Il appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques, car le cycle formé par les six atomes de carbone est plan et comporte six électrons délocalisés. Il est produit par l'industrie pétrochimique essentiellement par reformage catalytique. Il a été utilisé depuis longtemps comme un additif antidétonant dans les essences [16].

La représentation du benzène et sa structure sont présentés dans la figure I-2.

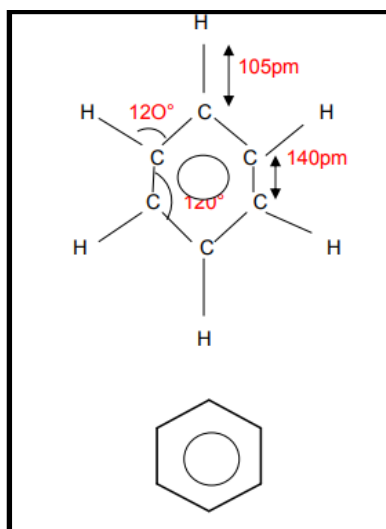


Figure I-2 : Structure et représentation du benzène

## IV.2 Propriétés physico-chimiques du benzène

Le benzène, à la température de 20°C et à la pression atmosphérique, est un liquide incolore avec une odeur assez forte de masse molaire égale à 78,11g.mol<sup>-1</sup>. Sa densité par rapport à l'eau est 0,9. Sa densité de vapeur par rapport à l'air est 2,7. Sa température de fusion est égale à 5,5°C, son point d'éclair est égale à -11°C, sa température d'ébullition est de 80,1°C et sa température d'auto-inflammation est de 538 à 580°C selon les sources.

Le benzène n'est pas miscible à l'eau. C'est un solvant de nombreux corps tant minéraux (l'iode, etc.) qu'organiques (les graisses, etc.). Il représente un produit toxique et cancérigène donc très dangereux, très inflammable, il est miscible à la plupart des solvants organiques [17].

Le benzène est stable à température ambiante et peut réagir vivement avec les oxydants puissants et les acides forts [18].

## IV.3 Propriétés spectroscopiques du benzène

En spectroscopie infrarouge, le benzène présente :

- ❖ Une bande d'absorption entre 3030 et 3100cm<sup>-1</sup> (vibrations d'élongation des liaisons C-H) ;
- ❖ Une bande fine au voisinage de 1480cm<sup>-1</sup> (vibrations d'élongation des liaisons C=C) ;
- ❖ Une bande fine au voisinage de 675cm<sup>-1</sup> (vibrations de déformation hors du plan des liaisons C-H) ;

- ❖ La position et l'amplitude de ces derniers pics donnent des informations sur les substitutions éventuelles d'atomes d'hydrogène.

## **IV.4 Teneur en benzène dans l'essence**

### **IV.4.1 Effet du benzène dans l'essence**

Le benzène est très important pour l'essence, il permet d'augmenter son indice d'octane et d'améliorer la performance de moteur mais il doit être minimisé en raison de sa haute toxicité et son caractère très polluant pour cela son usage est strictement réglementé [18].

### **IV.4.2 Techniques d'analyses du benzène**

Le règlement sur le benzène dans l'essence comporte plusieurs méthodes rapides et avancées permettant d'analyser la teneur en benzène et de contrôler la qualité de l'essence.

Ces méthodes comprennent :

- ❖ La chromatographie gazeuse (CG) ;
- ❖ La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) ;
- ❖ La spectrométrie de masse (MS) ;
- ❖ La spectroscopie infrarouge (IR) ;
- ❖ La spectrophotométrie ultraviolette (UV) [18].

## **IV.5 Impact du benzène sur l'environnement et l'être humain**

### **IV.5.1 Impacts sur la santé**

Comme pour la plupart des solvants organiques, le benzène peut provoquer des troubles de santé chez l'homme, il est toxique et cancérigène et ses effets varient selon le degré d'exposition. En grande concentration, le benzène agit sur le système nerveux central. Il cause notamment la somnolence, un état similaire à l'ébriété et des maux de tête. S'il est ingéré, il peut provoquer des troubles digestifs (douleurs abdominales, nausées, vomissements). Une exposition plus faible, mais prolongée, peut altérer la mémoire et certaines capacités psychiques. Il peut aussi irriter la peau ainsi que les muqueuses oculaires et respiratoires. En cas d'exposition chronique, le benzène peut entraîner des risques graves pour la santé, même à de faibles concentrations. En réduisant la quantité de globules rouges ou blancs ou de plaquettes, il peut provoquer l'anémie ou la leucémie [19].

#### IV.5.2 Impacts sur l'environnement

Le benzène peut causer la mort ou ralentir la croissance de la végétation. Plus particulièrement, il peut causer des dommages aux membranes des feuilles dans diverses cultures agricoles. Il est aussi très toxique pour toute forme de vie aquatique. On peut noter des effets accrus de deux à quatre jours après son contact avec la faune ou la végétation [19].

La figure I-3 montre les principaux pictogrammes de risque du benzène sur l'environnement et l'être humain.



**Figure I-3 : Pictogrammes de risque du benzène sur l'environnement et l'être humain**

### V. Généralités sur la spectroscopie infrarouge

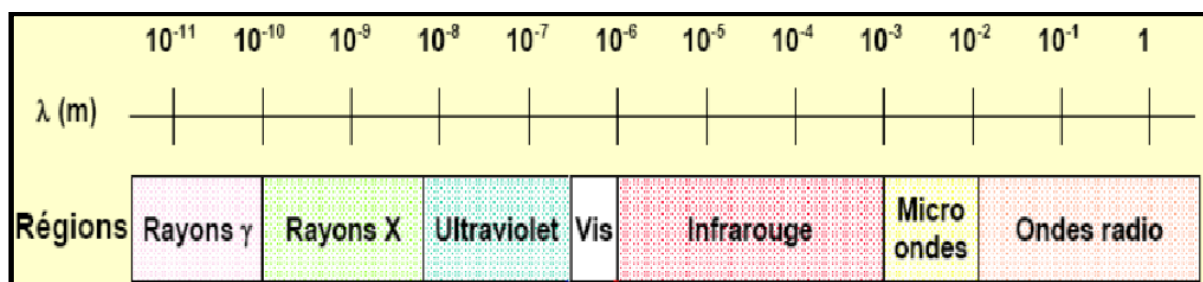
#### V.1 Définition

La spectroscopie infrarouge est un outil de base qui sert à analyser tous les matériaux. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'analyte. Elle permet à travers la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes.

Toutes les espèces moléculaires qui possèdent un moment dipolaire subissant une variation lors de l'absorption de l'énergie absorbent dans l'infrarouge. Chaque espèce moléculaire a un spectre d'absorption infrarouge [20].

#### V.2 Domaine spectral IR

Les radiations infrarouges se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes comme la figure I-5 le montre. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 à 1000 $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 régions, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 $\mu\text{m}$  soit 12500-4000 $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25 $\mu\text{m}$  soit 4000-400 $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000 $\mu\text{m}$  soit 400-10 $\text{cm}^{-1}$ ). Chacun de ces domaines correspond à une utilisation précise mais la région de l'infrarouge moyen est la plus utile d'un point de vue pratique [21].



**Figure I-4 : Situation de l'IR dans le spectre des radiations électromagnétiques**

### V.3 Modes de vibration moléculaires

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude des vibrations des liaisons moléculaires augmente, le retour à l'état normal libère de la chaleur. L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations :

- ❖ Vibration de valence ou d'élongation : est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique ;
- ❖ Vibration de déformation angulaire : est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante [22].

### V.4 Analyse des spectres infrarouge

#### V.4.1 Analyse qualitative

L'analyse qualitative par infrarouge consiste à donner des informations sur le composé à partir de son spectre. Elle se fait par la recherche des groupes fonctionnels d'un échantillon et l'identification de la molécule. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe la radiation, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents [23].

#### V.4.2 Analyse quantitative

L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique, on peut déterminer la concentration du groupe chimique, si on connaît l'épaisseur de la couche [23].

## VI. Conclusion

Ce chapitre a présenté les différents mots clés du sujet tels que l'essence, le benzène et l'infrarouge ce qui facilite la compréhension du travail.

---

# **Chapitre II : Matériel et méthodologie d'analyse**

---



## I. Introduction

Le dosage du benzène dans l'essence est déterminé par une méthode analytique qui se réfère à la norme Française homologuée NF EN 238, d'août 1996, qui prescrit des teneurs en benzène comprises entre 0,1 et 20% V.

Ce chapitre a pour objectif de nous initier aux réactifs et produits utilisés, à l'appareillage infrarouge, ainsi que les conditions opératoires des travaux effectués et les protocoles de préparation des solutions étalons et de traitement des échantillons.

## II. Méthode analytique

Après dilution de l'échantillon dans du cyclohexane, on enregistre un spectre infrarouge entre 730 et 630 $\text{cm}^{-1}$ . L'absorbance est mesurée à 673 $\text{cm}^{-1}$  et comparée à celle des solutions étalons de benzène. La teneur en benzène est exprimée ensuite en g/100mL. Elle est convertie en pourcentage en volume ou en pourcentage en masse.

## III. Matériel et réactifs utilisés

Dans cette manipulation, on va utiliser seulement des produits de qualité analytique. Les réactifs sont toxiques, des précautions particulières doivent être prises lorsqu'il s'agit de les manipuler, afin d'éviter l'inhalation de la vapeur. Si, par accident, le liquide éclabousse l'épiderme, il faut laver immédiatement la partie affectée à l'eau et au savon.

Le matériel utilisé est consigné dans le tableau II-1.

**Tableau II-1 : Matériel utilisé**

Matériel utilisé	Description
Cellule KBr	Cellule munie de fenêtre en KBr et d'épaisseur 0,5mm
Pipette à trait	De classe B
Fiole jaugée	De classe B
Seringue	En verre de capacité 1mL
Spectromètre FTIR	Un spectromètre à transformée de Fourier

Les différents réactifs utilisés sont présentés dans le tableau II-2.

**Tableau II-2 : Réactifs utilisés**

Réactifs utilisés	Description
Solution de Benzène	Liquide de pureté minimale 99,9% m
Solution étalonnée de benzène à 1g/100mL	Dans une fiole jaugée de 100mL, peser environ 1g de benzène à 0,1mg près. Compléter jusqu'au trait de jauge avec du cyclohexane et agiter
Solution étalonnée de benzène à 3g/100mL	Dans une fiole jaugée de 100mL, peser environ 3g de benzène à 0,1mg près. Compléter jusqu'au trait de jauge avec du cyclohexane et agiter
Cyclohexane	Ne présente aucune absorbance à environ $673\text{cm}^{-1}$

## IV. Appareillage

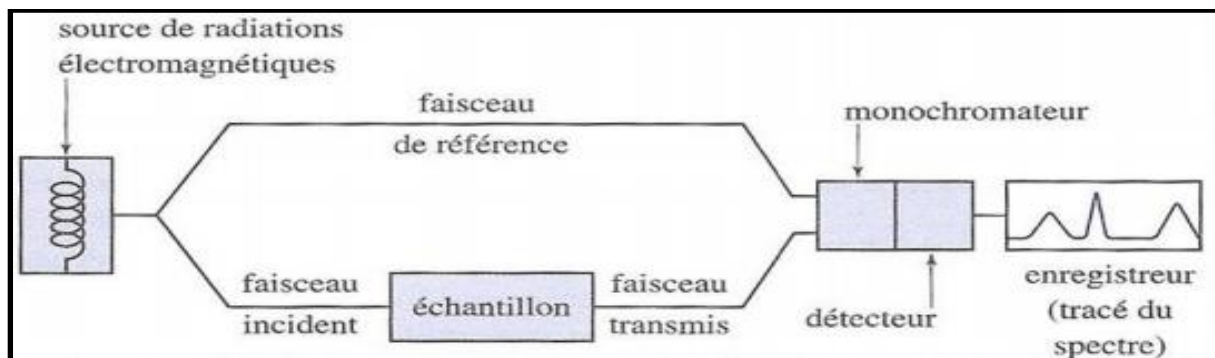
### IV.1 Principe de spectromètre FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basée sur les ondes infrarouges. La FTIR utilise le moyen infrarouge qui s'étend de  $4000$  à  $400\text{cm}^{-1}$  ( $2,5$  à  $25\mu\text{m}$ ). C'est dans ce domaine que la majorité des composés organiques produisent un spectre d'absorption unique.

La FTIR envoie au même moment, deux ondes infrarouges monochromes. L'une traverse l'échantillon, tandis que l'autre ne traverse rien pour être utilisée comme référence (background). La FTIR envoie donc des ondes monochromatiques de  $4000$  à  $400\text{cm}^{-1}$  et la différence en transmission entre les deux ondes est comparée. Il existe différents modes de FTIR : en transmission, en réflexion ou en réflectance totale atténuée. La FTIR en transmission exige une préparation de l'échantillon dans un matériau transparent aux infrarouges: pastille de KBr, cellule de NaCl ou de  $\text{CIF}_2$ , tandis que les autres modes ne nécessitent aucune préparation, si ce n'est, dans certains cas, le prélèvement d'une partie de l'échantillon.

La transformée de Fourier, outil mathématique pour le traitement des fonctions, n'intervient que dans le traitement du spectre et non dans le principe de la spectrométrie infrarouge elle-même [24].

Le principe de la spectroscopie infrarouge est présenté dans la figure II-1.



**Figure II-1 : Principe de la spectroscopie infrarouge**

## **IV.2 Avantages**

### **IV.2.1 Rapidité**

Toutes les fréquences sont mesurées simultanément, la plupart des mesures par FTIR sont réalisés en quelques secondes au lieu de plusieurs minutes [25].

### **IV.2.2 Sensibilité**

Elle est considérablement améliorée avec FTIR pour de nombreuses raisons : les détecteurs utilisés sont beaucoup plus sensibles, le débit optique est beaucoup plus élevé qui se traduit par des niveaux de bruit beaucoup plus faibles, ainsi que les balayages rapides qui permettent l'addition simultanée de plusieurs balayages afin de réduire le bruit de mesure aléatoire à tout niveau souhaité [25].

### **IV.2.3 Simplicité mécanique**

Le miroir mobile dans l'interféromètre est la partie mobile seulement en continu dans l'instrument. Ainsi, il y'a très peu de possibilités de panne mécanique [25].

## **V. Mode opératoire**

### **V.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage**

#### **V.1.1 Définition**

L'étalonnage est une opération qui, dans des conditions spécifiées, établit en une première étape une relation entre les valeurs et les incertitudes de mesure associées qui sont fournies par des étalons et les indications correspondantes avec les incertitudes associées, puis utilise en une seconde étape cette information pour établir une relation permettant d'obtenir un résultat de mesure à partir d'une indication [26].

### V.1.2 Mesures spectroscopiques

- ❖ On introduit les solutions étalons dans des cuves d'échantillons propres et sèches et le cyclohexane dans la cuve de référence propre et sèche ;
- ❖ On remplit par la suite la cellule KBr avec les solutions d'étalonnage et on les introduit successivement dans le spectromètre infrarouge après avoir introduire celle de référence pour enregistrer le spectre par rapport au cyclohexane entre  $730$  et  $630\text{cm}^{-1}$  ;
- ❖ L'absorbance maximale du benzène est ensuite mesurée à environ  $673\text{cm}^{-1}$  en utilisant une méthode bien déterminée avec deux bases l'une est fixée à  $710\text{cm}^{-1}$  et l'autre ayant comme valeur  $640\text{cm}^{-1}$  et qui sera modifiée pour les teneurs en benzène inférieurs à  $1\text{g}/100\text{mL}$  pour obtenir la meilleure tangente comme ligne de base.

### V.1.3 Traçage de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est utilisée comme une courbe de référence pour déterminer la concentration d'une solution d'échantillon inconnu à partir d'une gamme d'étalons de concentrations connues.

On trace une courbe en portant en abscisse les concentrations en benzène des solutions d'étalonnage, en  $\text{g}/100\text{mL}$ , et en ordonnée les hauteurs de pic correspondantes compte tenu des corrections de ligne de base et on applique la méthode de régression linéaire. On répète l'étalonnage lorsque le coefficient de corrélation donné par l'analyse de la courbe par régression linéaire est inférieur à  $0,999$  et on la vérifie régulièrement.

On utilise la courbe d'étalonnage seulement si les mesures sont effectuées avec les mêmes cuves d'essai et de référence que celles utilisées pour les mesures sur les solutions d'étalonnage elles-mêmes.

### V.1.4 Evaluation des performances de la courbe d'étalonnage

#### V.1.4.1 Définitions

##### V.1.4.1.a. Limite de détection LD

C'est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être détectée mais non quantifiée avec un risque d'erreur connu. La limite de détection est donc la valeur au-delà de laquelle la grandeur mesurée est supérieure à l'incertitude qui lui est associée.

##### V.1.4.1.b. Limite de quantification LQ

C'est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée avec un risque d'erreur connu.

### V.1.4.2 Méthode de calcul

Le modèle est linéaire et la réponse prédite est la suivante :

$$y = b_0 + (b_1 * x)$$

Avec :

- ❖  $b_1$  est la pente ;
- ❖  $b_0$  l'ordonnée à l'origine.

On définit l'intervalle de confiance du blanc analytique  $b_0$  selon l'expression suivante :

$$IC(b_0) = [b_0 - t\left(v, 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) * S(b_0) ; b_0 + t\left(v, 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) * S(b_0)]$$

Avec :

- ❖  $S(b_0)$  est l'écart type du  $b_0$  et  $S(b_1)$  est l'écart type du  $b_1$  ;
- ❖  $t_{v, 1-(\alpha/2)}$  est la valeur de Student au degré de liberté  $v = n*p-2$ ,  $n$  est le nombre des étalons et  $p$  est le nombre de répétitions.

#### Règle de décision

- Si le zéro appartient à  $IC(b_0)$ , on peut déduire au risque  $\alpha$  considéré que la courbe d'étalonnage passe par zéro, ainsi les limites de détection et de quantification sont données par les relations suivantes :

$$LD = \frac{3 * S(b_0)}{b_1} ; LQ = \frac{10 * S(b_0)}{b_1}$$

- Sinon (0 n'appartient pas à  $IC(b_0)$ ) on a :

$$LD = \frac{b_0 + 3 * S(b_0)}{b_1} ; LQ = \frac{b_0 + 10 * S(b_0)}{b_1}$$

## V.2 Préparation des échantillons

On prépare les échantillons, selon les normes ISO 3170 ou ISO 3171 et selon les réglementations nationales pour l'échantillonnage de l'essence, par leur dilution dans le cyclohexane selon les règles présentées dans le tableau II-3 à une température de 20°C en évitant les pertes par évaporation dont la teneur en benzène se situe dans la plage de la courbe d'étalonnage.

**Tableau II-3 : Facteurs de dilution pour la préparation des échantillons**

<b>X : Teneur en benzène dans l'échantillon en % (V/V)</b>	<b>Facteur de dilution</b>
$X < 1$	1 : 25
$1 \leq X < 2$	1 : 50
$2 \leq X$	1 : 100

### V.3 Acquisition des données et traitement des spectres

L'acquisition, traitement et l'enregistrement des données, l'étalonnage et les spectres infrarouges de chaque échantillon et solution étalon sont effectués à l'aide d'un logiciel appelé Spectrum, alors que les tracés des courbes d'étalonnage sont réalisés par un deuxième logiciel appelé Spectrum Quant, pour le spectromètre Fourier (FTIR).

## VI. Calcul de la teneur en benzène

La détermination de la teneur en benzène  $B_v$  de la solution échantillon s'effectue en lisant sa concentration en g/100mL sur la courbe d'étalonnage et la convertir en %V par la relation suivante :

$$B_v = \frac{1000 * (B * F)}{\rho_B}$$

Avec :

- ❖ B est la concentration du benzène donnée par l'appareil en g/100mL ;
- ❖ F est le facteur de dilution ;
- ❖  $\rho_B$  est la masse volumique du benzène à 20°C ( $\rho_B = 878,6 \text{ kg.m}^{-3}$ ).

## VII. Méthode de contrôle statistique du spectromètre par carte de contrôle

### VII.1 Définition

Une carte de contrôle est un outil utilisé dans le domaine du contrôle qualité afin de maîtriser statistiquement les procédés de fabrication. Elle permet de déterminer le moment où apparaît une cause assignable entraînant une dérive du processus de fabrication. Ainsi, le processus sera arrêté au bon moment, c'est-à-dire avant qu'il ne produise des pièces non conformes [27].

## VII.2 Buts et bénéfices

Les principaux buts et bénéfices de la carte de contrôle sont les suivants :

- ❖ La carte de contrôle augmente la productivité et diminue les coûts : elle prévient la production de produit défectueux en aidant à garder le procédé sous contrôle statistique. La productivité augmente car la proportion de bon produit fabriqué augmente et les coûts diminuent car il y a moins de déchets.
- ❖ La carte de contrôle donne des indications sur les causes des problèmes : un opérateur ou ingénieur familier avec le procédé et la technique de carte de contrôle pourra, en général, diagnostiquer la cause d'un problème en examinant le profil des points sur la carte de contrôle.
- ❖ La carte de contrôle permet de mesurer l'aptitude du procédé : elle donne une estimation de la tendance centrale de la caractéristique étudiée, de sa variabilité et des limites dans lesquelles elle varie [27].

## VII.3 Présentation de la carte de contrôle

La carte de contrôle se présente toujours comme un graphique dont les points représentent le suivi dans le temps d'une caractéristique du processus et dont la valeur centrale est représentée par une ligne horizontale ainsi que la limite de contrôle inférieure, et la limite de contrôle supérieure. Ces deux valeurs sont les limites à l'intérieur desquelles le processus ou l'instrument utilisé est sous contrôle. Les valeurs de la caractéristique contrôlée doivent se trouver à l'intérieur de ces limites, sinon ces valeurs sont dites hors contrôle et doivent être examinées [27].

# VIII. Validation analytique

## VIII.1 Définition

C'est l'ensemble des opérations nécessaires pour prouver que le protocole est suffisamment exact et fiable pour avoir confiance dans les résultats fournis et ceci pour un usage déterminé. D'après l'ISO 9000, c'est la confirmation par des preuves tangibles (obtenus par observation, mesurage, essai, ou un autre moyen) que les exigences pour une utilisation spécifique ou une application prévue ont été satisfaites [28].

## VIII.2 Critères de validation

Pour valider une méthode d'analyse on doit vérifier sa spécificité et sa linéarité avant d'accéder à la fidélité et la justesse. Cette méthode d'analyse est spécifique et linéaire donc on va s'intéresser seulement au calcul de la fidélité et de la justesse.

### VIII.2.1 Linéarité

La linéarité d'une méthode d'analyse est sa capacité d'obtenir des résultats directement proportionnels à la concentration d'une substance à déterminer dans l'échantillon dans un domaine bien précis.

### VIII.2.2 Spécificité

Une méthode d'analyse est dite spécifique lorsqu'elle permet de mesurer l'analyte avec la garantie que le signal analytique ne provient que de l'analyte.

### VIII.2.3 Fidélité

#### VIII.2.3.1 Définition

Le terme fidélité, d'après la norme ISO 3534-1, désigne l'étroitesse de l'accord entre les mesures effectuées sur des prises multiples d'un échantillon homogène, elle exprime le degré de dispersion entre une série de mesure provenant de multiple prise d'essai d'un échantillon homogène dans des conditions prescrites. Elle s'exprime par la mesure de la répétabilité et la reproductibilité [28].

La variance de fidélité est donnée par la relation suivante :

$$S_{\text{fidélité}}^2 = S_r^2 + S_R^2$$

Avec :

- ❖  $S_r^2$  est la variance de répétabilité ;
- ❖  $S_R^2$  est la variance de reproductibilité.

On dit qu'une méthode est fidèle lorsque  $CVR < 3 CV_r$ .

Avec :

- ❖  $CV_r$  est le coefficient de variation de répétabilité ;
- ❖  $CVR$  est le coefficient de variation de reproductibilité.



### VIII.2.3.2 Répétabilité

C'est la mesure de la fidélité lorsqu'elle est réalisée par le même opérateur sur le même appareil avec une méthode d'essai unique et pendant un court intervalle de temps ne dépassant pas la journée.

On peut étudier la répétabilité par deux méthodes différentes :

#### La première méthode

Les formules utilisées sont :

- Nombre total des mesures

$$\sum_{i=1}^n x_i$$

Avec :

- ❖  $x_i$  est la grandeur cherchée à une répétition  $i$  ;
- ❖  $n$  est le nombre d'essais ou de répétition.
- Moyenne arithmétique

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

- Ecart type

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

- Variance de répétabilité

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Si l'écart type  $S_r$  est proportionnel à la moyenne arithmétique, leur rapport est constant et on peut exprimer la fidélité des mesures par un coefficient de variation de répétabilité CVr.

- Coefficient de variance de répétabilité

$$CVr = \frac{S_r}{\bar{x}} * 100$$

Pour qu'une série de mesure soit acceptée, il faut que le CVr < 5%.

La deuxième méthode

La différence entre deux résultats d'essais, obtenus par le même opérateur avec le même appareillage, dans des conditions opératoires identiques sur un même produit d'essai, en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, ne devrait pas, sur le long terme, dépasser les valeurs indiquées dans le tableau II-4 plus d'une fois sur vingt.

**VIII.2.3.3 Reproductibilité**

C'est la mesure de la fidélité lorsque n'importe quelle condition change (plusieurs appareils, différentes journées, plusieurs opérateurs).

On peut étudier la reproductibilité par deux méthodes différentes :

La première méthode

Les formules utilisées sont :

- Moyenne des moyennes ou moyenne générale

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n x_{ij}}{np}$$

Avec :

- ❖ n est le nombre d'essais réalisés dans les conditions de répétabilité ;
- ❖ p est le nombre d'essais réalisés dans les conditions de reproductibilité.
- Variance de reproductibilité

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{p - 1}$$

Si l'écart type  $S_R$  est proportionnel à la moyenne arithmétique générale, leur rapport est constant et on peut exprimer la fidélité des mesures par un coefficient de variation de répétabilité CVR.

- Coefficient de variance de reproductibilité

$$CVR = \frac{S_R}{\bar{\bar{x}}} * 100$$

Pour qu'une série de mesure soit acceptée, il faut que le  $CVR < 5\%$ .

La deuxième méthode

La différence entre deux résultats uniques et indépendants, obtenus par des opérateurs différents travaillant dans des laboratoires différents sur un même produit, en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, ne devrait pas, sur le long terme, dépasser les valeurs indiquées dans le tableau II-4 plus d'une fois sur vingt.

**Tableau II-4 : Répétabilité et reproductibilité**

Teneur en benzène en %V	Répétabilité, r en %V	Reproductibilité, R en %V
>1	0,1	0,3
≤ 1	0,03	0,17

**VIII.2.4 Justesse**

D'après la norme ISO 3534-1, c'est l'écart de l'accord entre la valeur moyenne  $\bar{x}$  obtenue à partir d'une large série de résultats d'essai et une valeur de référence certifiée  $x_{ref}$ , elle s'exprime par :

$$\text{Erreur relative} = \left| \frac{\bar{x} - x_{ref}}{\max(\bar{x}, x_{ref})} \right| * 100 ; \text{Justesse}(\%) = 100 - \text{Erreur relative}$$

Evaluation de la justesse avec un matériau de référence certifié

Un matériau de référence certifié est un matériau de référence accompagné d'un certificat délivré par un organisme reconnu indiquant les valeurs des propriétés et leurs incertitudes.

$$U_{MRC} = k \times u_{MRC}$$

Avec :

- ❖  $U_{MRC}$  est l'incertitude élargie du MRC ;
- ❖  $k$  est le facteur d'élargissement qui dépend du domaine de confiance ;
- ❖  $u_{(MRC)}$  est l'incertitude type composée du MRC.

L'utilisation d'un matériau de référence certifié est un moyen simple pour établir la justesse d'une méthode d'analyse interne. Les étapes d'évaluation :

- Répéter par un même opérateur la détermination de l'analyte sur 5 prises d'essai ;
- Comparer la moyenne des 5 déterminations à la caractéristique certifiée par l'analyte concerné ;
- Le test statistique consiste à calculer l'écart normalisé EN selon la formule :

$$EN = \frac{|\bar{x} - x_{MRC}|}{\sqrt{\left(\frac{S_r^2}{n} + u_{MRC}^2\right)}}$$

Avec :

- ❖  $\bar{x}$  la moyenne arithmétique,  $x_{(MRC)}$  la valeur de la caractéristique certifiée ;
- ❖  $u_{(MRC)}$  l'incertitude type composée du MRC ;
- ❖  $S_r$  l'écart type de répétabilité.

Règle de décision à un risque d'erreur égale à 5% (k=2)

- ❖ Si  $EN \leq 2$ , on peut dire que l'erreur de justesse est considérée comme non significative c'est dire la méthode est juste ;
- ❖ Si  $EN > 2$ , alors l'erreur de justesse est considérée comme significative.

## IX. Conclusion

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier FTIR va nous permettre de distinguer l'élément benzène existant dans les différents échantillons d'essence, la justesse et la fidélité sont les paramètres qui valident la méthode d'analyse.

---

# **Chapitre III : Résultats et discussions**

---

## I. Introduction

Après quatre mois de travail, on présente les résultats trouvés dans ce chapitre avec les conclusions nécessaires.

## II. Vérification de la pureté du cyclohexane

La vérification de la pureté du cyclohexane doit être éprouvée par l'absence de l'absorbance à environ  $673\text{cm}^{-1}$  qui indique l'absence de dérivé du benzène avant d'effectuer les analyses des solutions étalons.

S'il existe une bande d'absorbance, on dit que le cyclohexane est contaminé.

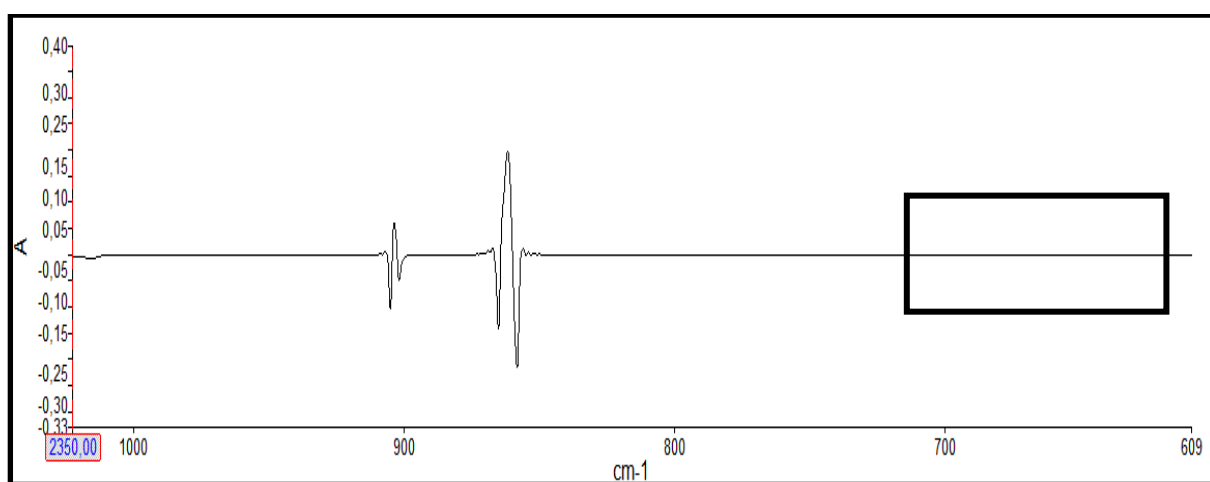


Figure III-1 : Spectre d'analyse du cyclohexane

La figure III-1 montre que la pureté du cyclohexane est confirmée par l'absence d'une bande d'absorbance à  $673\text{cm}^{-1}$ .

## III. Etablissement de la courbe d'étalonnage

### III.1 Préparation des solutions mères

Pour préparer la solution étalonnée de benzène à  $1\text{g}/100\text{mL}$ , on prend une fiole jaugée de  $100\text{mL}$ , on pèse  $1\text{g}$  de benzène pur ensuite on complète jusqu'au trait de jauge avec le cyclohexane et on agite. De même pour la préparation de la solution étalonnée de benzène à  $3\text{g}/100\text{mL}$ , on pèse  $3\text{g}$  de benzène pur ensuite on complète jusqu'au trait de jauge avec le cyclohexane et on agite.

### III.2 Préparation d'une série de solutions d'étalonnage

D'après la norme Française NF EN 238, on doit préparer des solutions d'étalonnage ayant une concentration du benzène de 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,10, 0,12 et 0,15g/100mL de la manière suivante :

- ❖ A partir de la solution mère de concentration 1g/100mL, on introduit à l'aide d'une seringue ou d'une pipette, dans une série de fioles jaugées de 100mL les volumes 1, 2, 4 et 10mL.
- ❖ A partir de la solution mère de concentration 3g/100mL, on introduit à l'aide d'une seringue ou d'une pipette, dans une série de fioles jaugées de 100mL les volumes 2, 4 et 5mL.

Cela est présenté dans le tableau III-1.

**Tableau III-1 : Volumes prélevés pour la préparation des solutions**

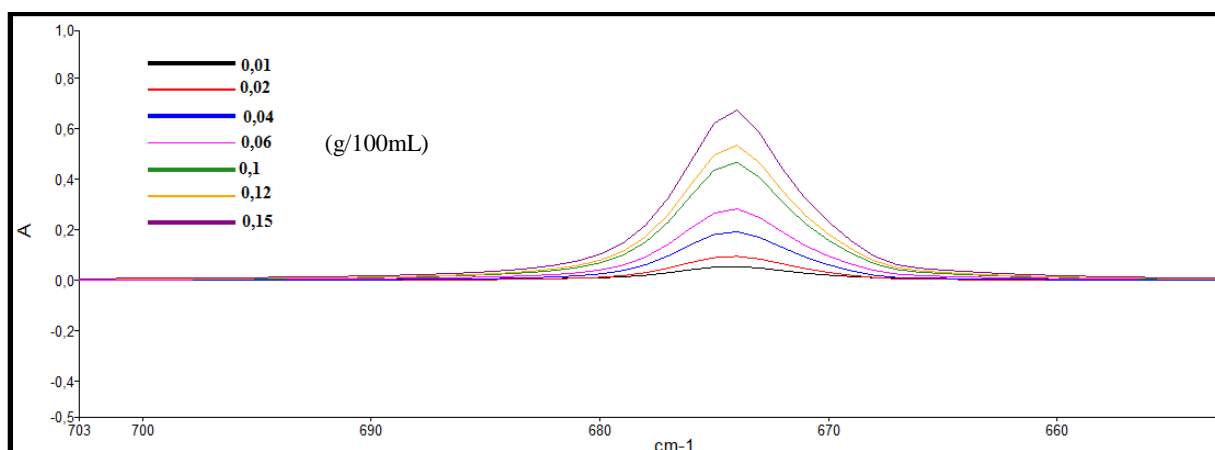
solution mère	concentration en g/100mL des solutions filles	volume par mL prélevé dans 100mL
<b>1g/100mL</b>	0,01	1
	0,02	2
	0,04	4
	0,1	10
<b>3g/100mL</b>	0,06	2
	0,12	4
	0,15	5

### III.3 Réalisation du background

Le spectromètre FTIR utilisé dans ce travail, permet la soustraction entre le spectre échantillon et le spectre du fond pour donner le spectre qui ne dépend que de l'échantillon. Le background correspond au passage du cyclohexane seul.

### III.4 Courbe d'étalonnage

Les spectres des solutions étalonnées illustrées dans la figure III-2, montrent que l'absorbance du chaque solution étalon augmente par l'augmentation de sa concentration en benzène, en suivant la Loi de Beer-Lambert  $A = \ell \varepsilon C$ .

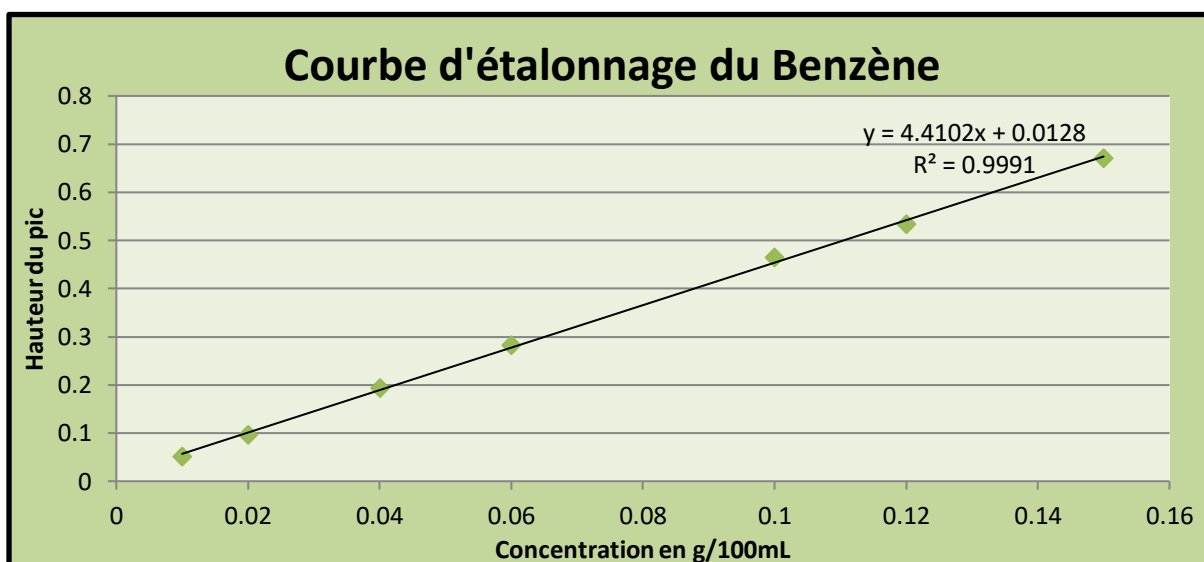


**Figure III-2 : Evolution des spectres IR des solutions étalon du benzène**

On donne dans le tableau III-2 les valeurs des hauteurs de pic en fonction des concentrations des étalons et la courbe d'étalonnage sera présentée dans la figure III-3.

**Tableau III-2 : Hauteur de pics en fonction des concentrations des étalons**

Concentration en g/100mL	0,01	0,02	0,04	0,06	0,1	0,12	0,15
Hauteur de pic	0,0516	0,0964	0,1943	0,2824	0,4652	0,5336	0,671



**Figure III-3 : Courbe d'étalonnage du benzène**

Le coefficient de corrélation de la droite de régression  $R^2 = 0,9991 > 0,999$ , donc cette condition est validée sinon on doit répéter la procédure de l'étalonnage.



### III.5 Evaluation des performances de la courbe d'étalonnage

On a répété l'étalonnage 6 fois, les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-3. On a tracé ensuite les courbes d'étalonnage, qu'on les trouve dans l'annexe, et leurs paramètres sont illustrés dans le tableau III-4.

**Tableau III-3 : Etude de la performance de la courbe d'étalonnage**

Cc g/100mL	H du pic	H du pic	H du pic	H du pic	H du pic	H du pic
<b>0,01</b>	0,0516	0,0542	0,0556	0,0507	0,0580	0,0525
<b>0,02</b>	0,0964	0,0953	0,0949	0,0958	0,0961	0,0950
<b>0,04</b>	0,1943	0,1935	0,1952	0,1948	0,1937	0,1923
<b>0,06</b>	0,2824	0,2830	0,2828	0,2839	0,2835	0,2842
<b>0,1</b>	0,4652	0,4659	0,4648	0,4666	0,4694	0,4661
<b>0,12</b>	0,5336	0,5401	0,5390	0,5378	0,5381	0,5385
<b>0,15</b>	0,671	0,679	0,680	0,674	0,676	0,678

**Tableau III-4 : Les résultats des essais des courbes d'étalonnage**

Ordonnée à l'origine		Pente	
<b>b<sub>01</sub></b>	0,0128	<b>b<sub>11</sub></b>	4,4102
<b>b<sub>02</sub></b>	0,0114	<b>b<sub>12</sub></b>	4,4623
<b>b<sub>03</sub></b>	0,0121	<b>b<sub>13</sub></b>	4,455
<b>b<sub>04</sub></b>	0,0118	<b>b<sub>14</sub></b>	4,4418
<b>b<sub>05</sub></b>	0,0141	<b>b<sub>15</sub></b>	4,4315
<b>b<sub>06</sub></b>	0,0108	<b>b<sub>16</sub></b>	4,4619
<b>Moyenne b<sub>0</sub></b>	0,0122	<b>Moyenne b<sub>1</sub></b>	4,4438
<b>Ecart type S (b<sub>0</sub>)</b>	0,0011	<b>Ecart type S (b<sub>1</sub>)</b>	0,0186

❖ L'intervalle de confiance du blanc analytique  $b_0$  est :

$$v = n * p - 2 = 7 * 6 - 2 = 40, \text{ à } 5\% \text{ de risque } 1 - \left(\frac{0,05}{2}\right) = 0,975$$

$$\text{D'après la table de Student : } t\left(v; 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) = t(40; 0,975) = 2,021$$

$$IC(b_0) = [b_0 - t\left(v; 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) * S(b_0) ; b_0 + t\left(v; 1 - \left(\frac{\alpha}{2}\right)\right) * S(b_0)]$$

$$IC(b_0) = [0,0100 ; 0,0144]$$

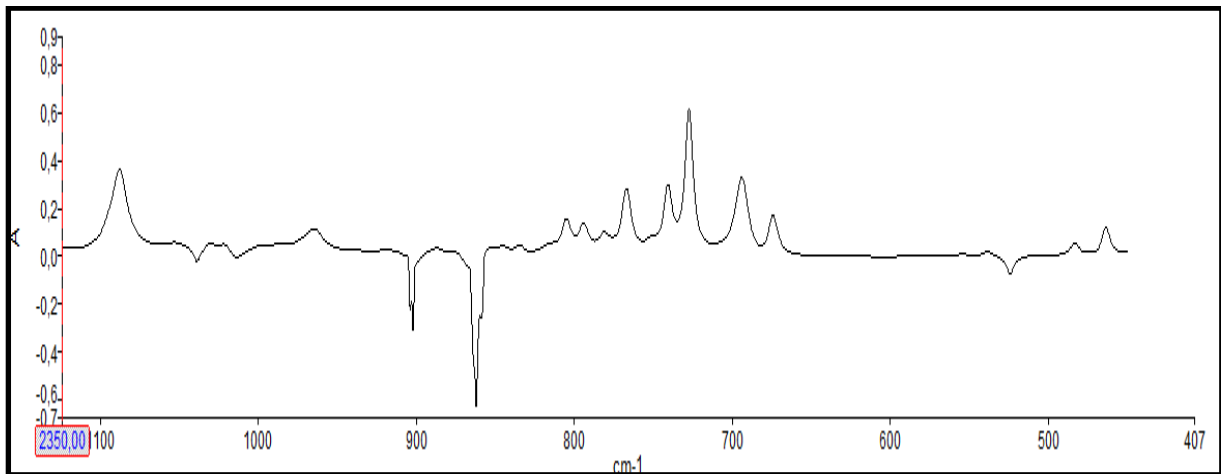
→ Le zéro n'appartient pas à IC ( $b_0$ ) donc on a :

$$LD = \frac{b_0 + 3 * S(b_0)}{b_1} = 0,0035 \text{ g/100mL}$$

$$LQ = \frac{b_0 + 10 * S(b_0)}{b_1} = 0,0052 \text{ g/100mL}$$

#### IV. Optimisation de la méthode d'analyse

L'optimisation de la position de la tangente, qui représente une ligne qui relie deux bases extrêmes la première est fixée à  $710\text{cm}^{-1}$  et la deuxième est à  $640\text{cm}^{-1}$ , à la bande d'absorption du benzène, environ  $673\text{cm}^{-1}$ , de la solution de référence d'essence IIS de teneur en benzène  $0,85 \pm 0,12\% \text{ V}$  est effectuée par la modification de la base 2, permettant l'obtention d'une concentration maximale proche à celle de référence.



**Figure III-4 : Spectre de la solution de référence d'essence IIS**

La teneur en benzène la plus élevée, égale à  $0,81\% \text{ V}$ , proche de celle de référence  $0,85\% \text{ V}$ , est obtenue à une valeur de base 2 égale à  $626\text{cm}^{-1}$  pour un coefficient de corrélation maximal  $0,999466$ .

Tableau III-5 : Optimisation de la méthode d'analyse

Base 1 (cm <sup>-1</sup> )	Base 2 (cm <sup>-1</sup> )	Teneur en benzène en %V	R <sup>2</sup>
710	620	0,80	0,999464
710	622	0,81	0,999464
710	624	0,81	0,999464
<b><u>710</u></b>	<b><u>626</u></b>	<b><u>0,81</u></b>	<b><u>0,999466</u></b>
710	628	0,80	0,999466
710	630	0,79	0,999464
710	632	0,79	0,999466
710	634	0,80	0,999464
710	636	0,79	0,999464
710	638	0,80	0,999462
710	640	0,77	0,999463
710	642	0,77	0,999465
710	644	0,78	0,999464
710	646	0,78	0,999465
710	648	0,78	0,999464
710	650	0,77	0,999463
710	652	0,78	0,999465
710	654	0,78	0,999465
710	656	0,78	0,999459
710	658	0,78	0,999456
710	660	0,78	0,999451

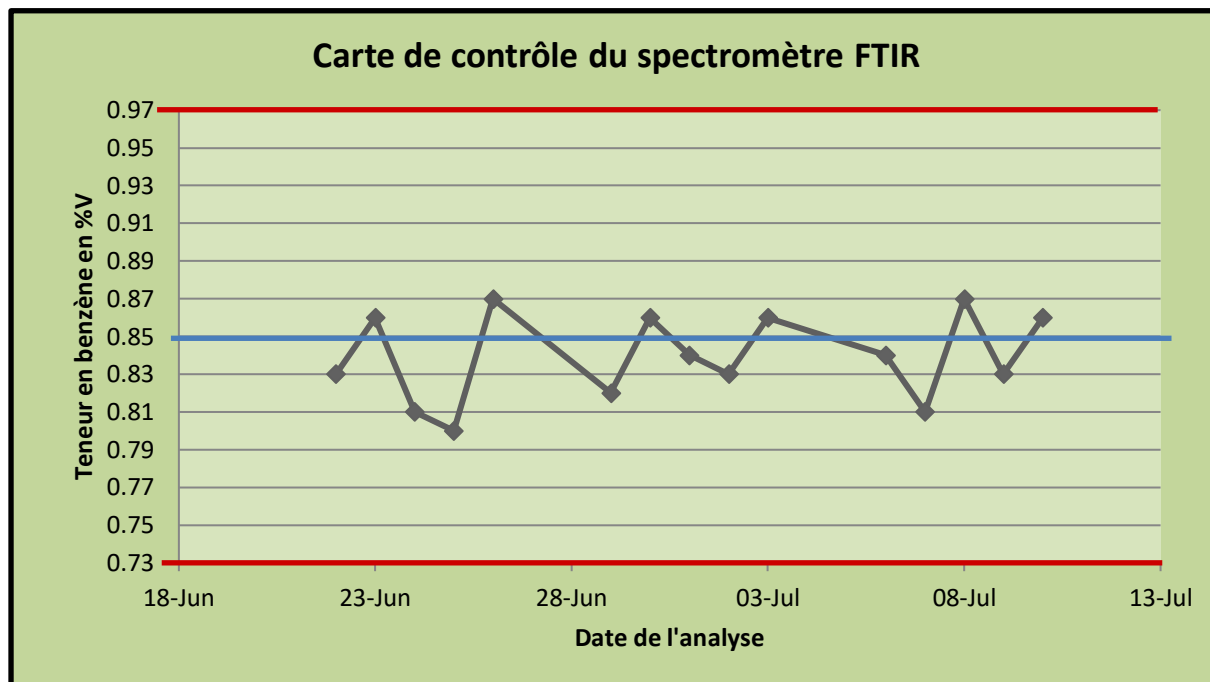
## V. Contrôle statistique

Pour la réalisation de la carte contrôle, qui a pour but de contrôler la stabilité de la méthode et de l'appareil utilisé, illustrée sur la figure III-5, on a analysé un échantillon de référence certifié Essence IIS, de teneur en benzène connue  $0,85 \pm 0,12\%V$ , une fois par jour pendant 15 jours, les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III-6.

La valeur  $0,12\%V$  représente l'erreur maximale tolérée (EMT).

**Tableau III-6 : Vérification du spectromètre IR en utilisant un MRC Essence IIS**

Date	22/06	23/06	24/06	25/06	26/06	29/06	30/06	01/07	02/07	03/07	06/07	07/07	08/07	09/07	10/07
Teneur en benzène en %V	0,83	0,86	0,81	0,80	0,87	0,82	0,86	0,84	0,83	0,86	0,84	0,81	0,87	0,83	0,86

**Figure III-5 : Carte de contrôle de spectromètre FTIR**

Les résultats obtenus sont conformes car les valeurs mesurées sont incluses dans l'intervalle  $0,85 \pm 0,12\%V$  c'est à dire  $[0,73-0,97\%V]$ .

## VI. Application sur l'essence

### VI.1 Essence importée

On a effectué deux mesures, l'une avec une dilution de 1 : 25 et l'autre avec une dilution de 1 : 50, les résultats sont donnés dans le tableau III-7.

**Tableau III-7 : Application sur les essences importées**

Facteur de dilution	Teneur en benzène en %V
1 : 25	0,87
1 : 50	0,40

La teneur en benzène de l'essence d'importation est inférieure à 1, donc la teneur en benzène correcte correspond à celle de la dilution de 1 : 25.

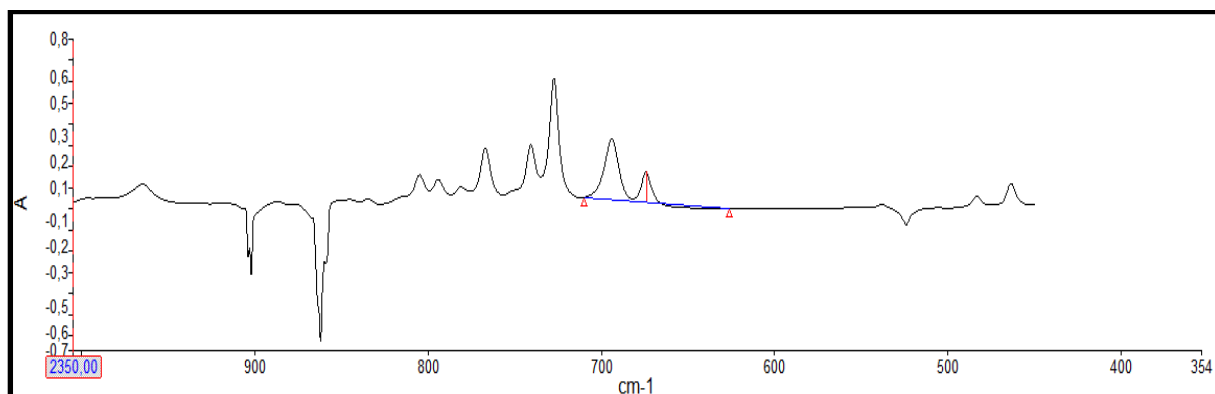


Figure III-6 : Spectre de l'essence importée

## VI.2 Essence produite par la STIR

L'essence produite par la STIR a une teneur en benzène supérieure à 1, donc on doit appliquer une dilution de 1 : 50. On a trouvé une teneur en benzène égale à 1,31% V.

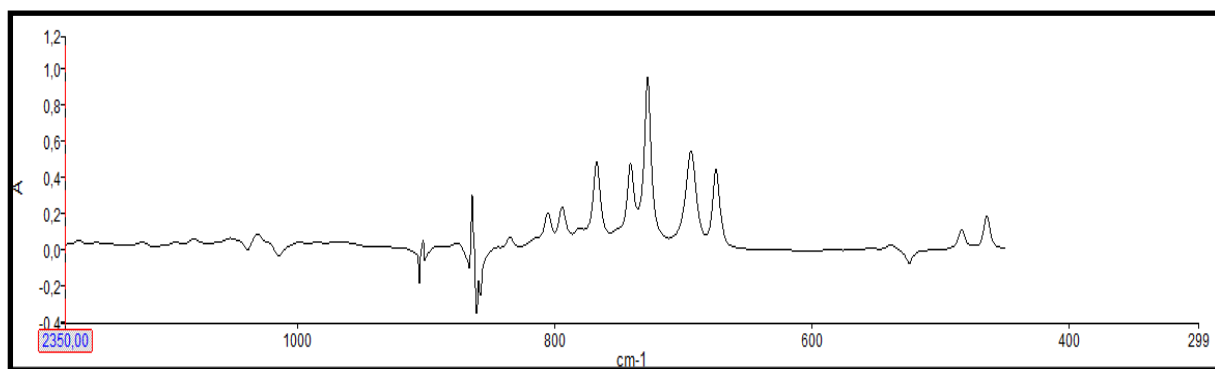


Figure III-7 : Spectre de l'essence produite par la STIR

## VII. Vérification de la fidélité de la méthode

### VII.1 Vérification de la répétabilité

L'analyse du même échantillon Essence IIS, de teneur en benzène de  $0,85 \pm 0,12\% V$ , est effectuée 5 fois par le même opérateur, sur un même instrument, avec une méthode unique et pendant un court intervalle de temps. Les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : Analyses effectuées pour vérifier la répétabilité

Numéro d'analyse	1	2	3	4	5
Teneur en benzène en %V	0,83	0,84	0,83	0,86	0,84

Calcul de la répétabilitéLa première méthode

- Nombre total des mesures

$$\sum_{i=1}^n x_i = 4,2\%V$$

- Moyenne arithmétique

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = 0,84\%V$$

- Ecart type

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = 0,0109$$

- Variance de répétabilité

$$S_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} = 0,00012$$

- Coefficient de variance de répétabilité

$$CVr = \frac{S_r}{\bar{x}} * 100 = 1,30\%$$

$$CVr < 5\%$$

La deuxième méthode

- La valeur maximale = 0,86% V ;
- La valeur minimale = 0,83% V ;

$$r = 0,86 - 0,83 = 0,03\%V \leq 0,03\%V \text{ (pour les teneurs en benzène } \leq 1)$$

**VII.2 Vérification de la reproductibilité**

L'analyse du même échantillon Essence IIS, de teneur en benzène de  $0,85 \pm 0,12\%V$ , est effectuée par le même opérateur, en appliquant correctement et normalement la méthode d'essai, au cours de 10 jours en effectuant 5 répétitions par jour.

Les résultats d'analyse sont présentés dans le tableau III-9.

**Tableau III-9 : Analyses effectuées pour vérifier la reproductibilité**

Les jours d'essais	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>5 répétitions d'essai en %V</b>	0,83	0,83	0,82	0,83	0,81	0,82	0,80	0,82	0,81	0,81
	0,84	0,86	0,84	0,82	0,83	0,84	0,83	0,83	0,84	0,83
	0,83	0,80	0,83	0,83	0,80	0,82	0,81	0,86	0,86	0,82
	0,86	0,84	0,81	0,80	0,87	0,83	0,82	0,81	0,83	0,86
	0,84	0,87	0,80	0,83	0,84	0,83	0,82	0,82	0,86	0,82

La première méthode

- Moyenne générale

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^n x_{ij}}{np} = 0,8292\%V$$

- Variance de reproductibilité

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}{p - 1} = 2,34 \cdot 10^{-5}$$

- Ecart type de reproductibilité :  $S_R = 0,0048$
- Coefficient de variance de reproductibilité

$$CVR = \frac{S_R}{\bar{\bar{x}}} * 100 = 0,58\%$$

$$CVR < 5\%$$

- $CVR = 0,58\% < 3 CVr = 3,90\%$  alors la méthode est fidèle.

La deuxième méthode

- La valeur maximale = 0,87% V ;
- La valeur minimale = 0,80% V ;

$$R = 0,87 - 0,80 = 0,07\%V < 0,17\%V \text{ (pour les teneurs en benzène } \leq 1)$$

## VIII. Vérification de la justesse de la méthode

L'analyse du même échantillon Essence IIS de teneur en benzène égale à  $0,85 \pm 0,12\% V$  est effectuée 5 fois comme le tableau III-10 le montre.

**Tableau III-10 : Analyses effectuées pour vérifier la justesse**

Numéro d'analyse	1	2	3	4	5
Teneur en benzène en % V	0,83	0,84	0,83	0,86	0,84

- $\bar{x} = 0,84\% V$ ,  $x_{\text{ref}} = 0,85\% V$  ;

$$\text{Erreur relative} = \left| \frac{\bar{x} - x_{\text{ref}}}{\max(\bar{x}, x_{\text{ref}})} \right| * 100 = \left| \frac{0,84 - 0,85}{0,85} \right| * 100 = 1,18\%$$

$$\text{Justesse}(\%) = 100 - \text{Erreur relative} = 100 - 1,18 = 98,82\%$$

- $u_{\text{MRC}} = 0,12\% V$ ,  $S_r^2 = 0,00012$  ;

$$EN = \frac{|\bar{x} - x_{\text{MRC}}|}{\sqrt{\left( \frac{S_r^2}{n} + u_{\text{MRC}}^2 \right)}} = 0,0833 \text{ pour un risque d'erreur égal à } 5\% (k = 2), EN < 2.$$

On peut déduire que l'erreur de justesse est considérée comme non significative c'est à dire la méthode est juste.

## IX. Estimation de l'incertitude

### IX.1 Définition

L'incertitude est un paramètre associé au résultat d'une mesure qui caractérise la dispersion des valeurs et pouvait être raisonnablement attribué au mesurande (la grandeur à mesurer). La connaissance de l'incertitude implique une confiance accrue dans la validité des résultats de la mesure.

### IX.2 Définition du mesurande et description de la méthode d'analyse

Le mesurande est la teneur en benzène dans les essences. Il est exprimé en % V :

$$B_v = \frac{1000 * (B * F)}{\rho_B} ; \text{ avec } F = \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{prélevé}}}$$

Le processus d'analyse est illustré sur la figure III-8.



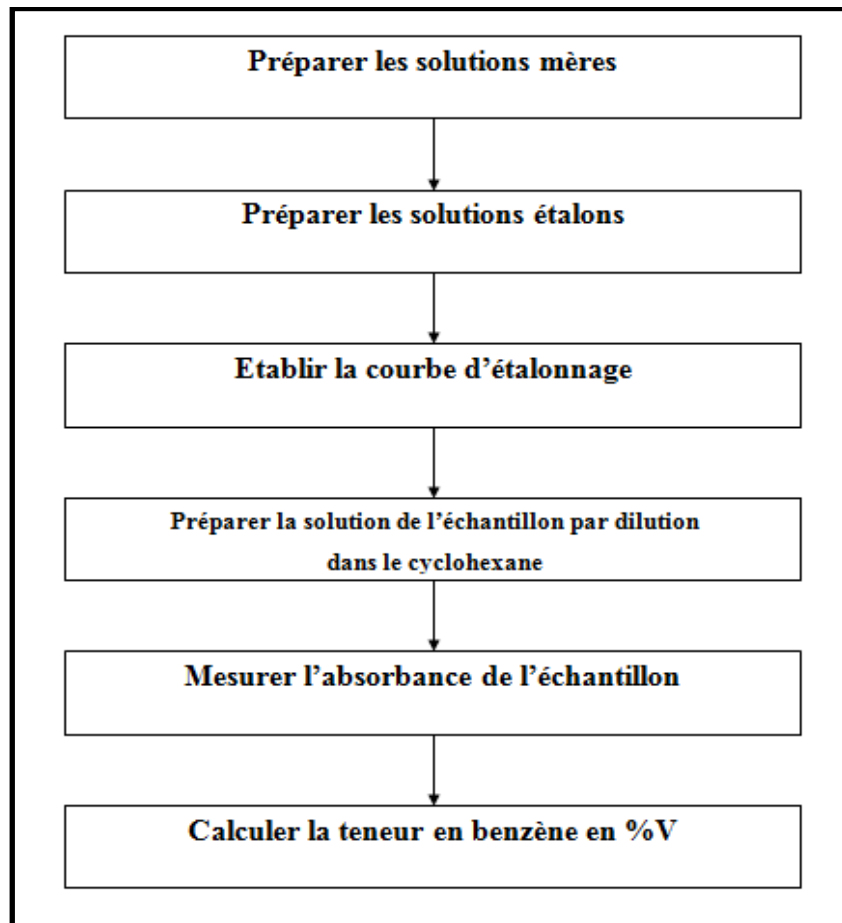


Figure III-8 : Logigramme du processus de mesure du benzène dans les essences

### IX.3 Identification des sources d'incertitudes

La figure III-9 va montrer les sources d'incertitudes liées à chaque élément de l'équation du mesurande.

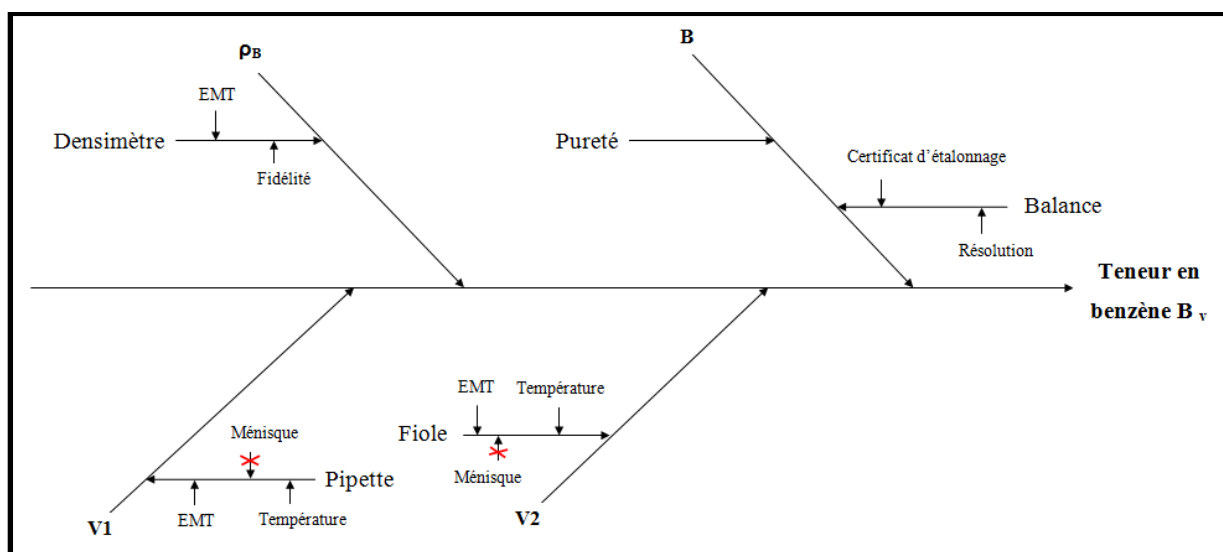


Figure III-9 : Diagramme d'ISHIKAWA de la méthode de dosage du benzène par IR

Le diagramme 5M qui est présenté dans la figure III-10, montre tous les sources d'incertitudes qu'on peut avoir. Les 5M sont milieu, main d'œuvre, matière, méthode et matériel.

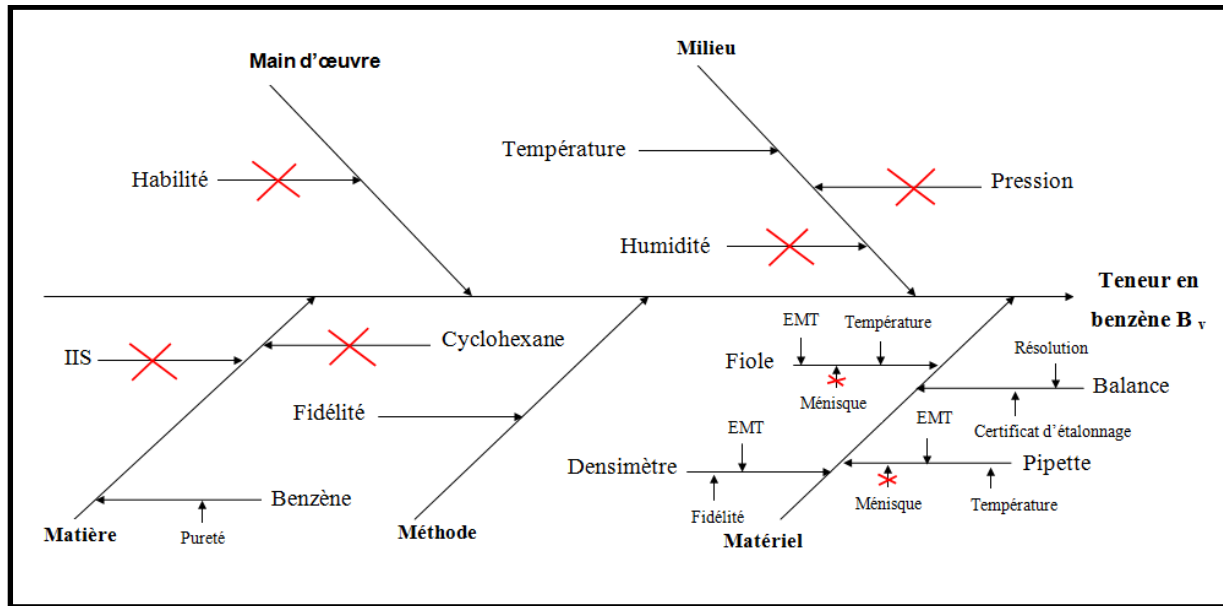


Figure III-10 : Diagramme 5M de la méthode de dosage du benzène par IR

## IX.4 Quantification des composantes d'incertitudes

### IX.4.1 Généralité

Cette étape consiste à quantifier l'incertitude générée par les sources d'incertitudes identifiées et retenues lors de l'étape précédente.

La loi de propagation des incertitudes pour des grandeurs d'entrée non corrélées s'écrit:

$$uc^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial X_i} \right)^2 * uc^2(X_i)$$

Cette équation peut être simplifiée si la fonction  $f$  ne fait intervenir que des produits.

Si les  $X_i$  ne sont pas corrélés alors on obtient :

$$y = \frac{X_1 * X_2}{X_3 * X_4}$$

L'équation d'incertitude sera écrite de la façon suivante :

$$\frac{uc^2(y)}{y^2} = \frac{uc^2(X_1)}{X_1^2} + \frac{uc^2(X_2)}{X_2^2} + \frac{uc^2(X_3)}{X_3^2} + \frac{uc^2(X_4)}{X_4^2}$$

**IX.4.2 Incertitude de la concentration du benzène B en g/100mL****IX.4.2.1 Préparation des solutions mères****IX.4.2.1.a. Incertitude-type composée de la pureté**

Le benzène qu'on va peser est de pureté 99,5%.

$$uc(\text{pureté}) = \frac{1 - \text{pureté}}{\sqrt{3}} = \frac{1 - 0,995}{\sqrt{3}} = \frac{0,005}{\sqrt{3}} = 0,002886751$$

**IX.4.2.1.b. Incertitude-type composée de la masse du benzène**

On a pesé une première masse de 1g et une deuxième de 3g, la balance est de 0,1mg près et son fabricant attribue une incertitude élargie liée à la masse à un risque d'erreur égale à 5% tel que :

$$U = \pm 0,00015 + 0,0000088 \times m$$

Pour  $m=1\text{g}$  on a  $U=\pm 0,0001588\text{g}$  et pour  $m=3\text{g}$  on a  $U=\pm 0,0001764\text{g}$ .

$$uc(\text{masse}) = \sqrt{uc^2(\text{Résolution}) + uc^2(\text{certificat d'étalonnage})}$$

$$uc(\text{masse}) = \sqrt{\left(\frac{\text{Résolution}}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{U}{2}\right)^2}$$

Pour les étalons 2 et 3 on a besoin de calculer l'incertitude de la masse  $m=1\text{g}$  on a :

$$\begin{aligned} uc(\text{masse}) &= \sqrt{\left(\frac{0,0001}{2\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,0001588}{2}\right)^2} = \sqrt{8,3333 \cdot 10^{-10} + 6,30436 \cdot 10^{-9}} \\ &= 8,44849 \cdot 10^{-5}\text{g} \end{aligned}$$

**IX.4.2.2 Préparation des solutions étalons****IX.4.2.2.a. Incertitude-type composée du volume prélevé**

Le prélèvement des volumes des étalons 2 et 3 se fait à l'aide d'une pipette de classe A et de capacité  $2 \pm 0,012\text{mL}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

- ❖ On travaille dans l'intervalle de température  $[20-25^\circ\text{C}]$  ;
- ❖ On néglige la dilatation du verre dans l'intervalle  $[20-25^\circ\text{C}]$  ;
- ❖ On néglige l'incertitude liée au ménisque pour la lecture des volumes ;
- ❖ Le coefficient de dilatation cubique des essences  $\alpha$  est de 0,5% pour une variation de température de  $5^\circ\text{C}$ .

$$uc(V_{\text{prélevé}}) = \sqrt{uc^2(EMT) + uc^2(Tliq)}$$

$$uc(V_{\text{prélevé}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\alpha * \Delta T * \text{capacité}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

Pour l'étalon 2 de concentration du benzène 0,02g/100mL le volume prélevé est 2mL :

$$uc(V_{\text{prélevé}}) = \sqrt{\left(\frac{0,012}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \cdot 10^{-2} * 5 * 2}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{0,000024 + 0,00083} = 0,0293\text{mL}$$

Pour l'étalon 3 de concentration du benzène 0,04g/100mL le volume prélevé est 4mL :

$$uc(V_{\text{prélevé}}) = \sqrt{\left(\frac{0,012}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \cdot 10^{-2} * 5 * 4}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{0,000024 + 0,03333} = 0,0579\text{mL}$$

#### IX.4.2.2.b. Incertitude-type composée du volume final

La dilution se fait dans une fiole jaugée de capacité 100±0,10mL à 20°C, de classe A.

$$uc(V_{\text{final}}) = \sqrt{uc^2(EMT) + uc^2(Tliq)}$$

$$uc(V_{\text{final}}) = \sqrt{\left(\frac{EMT}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\alpha * \Delta T * \text{capacité}}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,10}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{0,5 \cdot 10^{-2} * 5 * 100}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0,0016667 + 2,083334} = 1,44395\text{mL}$$

#### IX.4.2.3 Incertitudes-types composées des masses étalons

On a :

$$m_{\text{ETi}} = \frac{\text{Pureté} * m * V_{\text{prélevé}}}{V_{\text{final}}}$$

Les deux étalons sont préparés à partir de la masse 1 g du benzène.

$$\frac{uc^2(m_{\text{ETi}})}{m_{\text{ETi}}^2} = \frac{uc^2(\text{Pureté})}{\text{Pureté}^2} + \frac{uc^2(\text{masse})}{m^2} + \frac{uc^2(V_{\text{prélevé}})}{V_{\text{prélevé}}^2} + \frac{uc^2(V_{\text{final}})}{V_{\text{final}}^2}$$

$$uc(m_{\text{ETi}}) = m_{\text{ETi}} * \sqrt{\frac{uc^2(\text{Pureté})}{\text{Pureté}^2} + \frac{uc^2(\text{masse})}{m^2} + \frac{uc^2(V_{\text{prélevé}})}{V_{\text{prélevé}}^2} + \frac{uc^2(V_{\text{final}})}{V_{\text{final}}^2}}$$

**IX.4.2.3.a. Incertitude-type composée de l'étalon 0,02g/100mL**

On a  $m = 1\text{g}$ , pureté = 0,995,  $V_{\text{prélevé}} = 2\text{mL}$  et  $V_{\text{final}} = 100\text{mL}$ .

$$m_{\text{ET2}} = \frac{0,995 * 1 * 2}{100} = 0,0199\text{g/100mL}$$

$$uc(m_{\text{ET2}}) = m_{\text{ET2}} * \sqrt{\frac{uc^2(\text{Pureté})}{\text{Pureté}^2} + \frac{uc^2(\text{masse})}{m^2} + \frac{uc^2(V_{\text{prélevé}})}{V_{\text{prélevé}}^2} + \frac{uc^2(V_{\text{final}})}{V_{\text{final}}^2}}$$

$$uc(m_{\text{ET2}}) = 0,0199 * \sqrt{\frac{(0,002886751)^2}{0,995^2} + \frac{(8,44849.10^{-5})^2}{1^2} + \frac{0,0293^2}{2^2} + \frac{(1,44395)^2}{100^2}}$$

$$= 0,000413258\text{g/100mL}$$

**IX.4.2.3.b. Incertitude-type composée de l'étalon 0,04g/100mL**

On a  $m = 1\text{g}$ , pureté = 0,995,  $V_{\text{prélevé}} = 4\text{mL}$  et  $V_{\text{final}} = 100\text{mL}$ .

$$m_{\text{ET3}} = \frac{0,995 * 1 * 4}{100} = 0,0398\text{g/100mL}$$

$$uc(m_{\text{ET3}}) = m_{\text{ET3}} * \sqrt{\frac{uc^2(\text{Pureté})}{\text{Pureté}^2} + \frac{uc^2(\text{masse})}{m^2} + \frac{uc^2(V_{\text{prélevé}})}{V_{\text{prélevé}}^2} + \frac{uc^2(V_{\text{final}})}{V_{\text{final}}^2}}$$

$$uc(m_{\text{ET3}}) = 0,0398 * \sqrt{\frac{(0,002886751)^2}{0,995^2} + \frac{(8,44849.10^{-5})^2}{1^2} + \frac{0,0579^2}{4^2} + \frac{(1,44395)^2}{100^2}}$$

$$= 0,000822193\text{g/100mL}$$

**IX.4.2.4 Incertitude de la courbe d'étalonnage: Méthode des moindres carrés****IX.4.2.4.a. Principe**

La technique des moindres carrés est basée sur le théorème de Gauss. Dans notre cas, nous avons la relation suivante :  $y = b + a x$  ; avec  $b$  et  $a$  sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite. Les expressions de  $b$  et  $a$  sont :

$$b = \frac{(\sum_{i=1}^n x_i^2) * (\sum_{i=1}^n y_i) - (\sum_{i=1}^n x_i) * (\sum_{i=1}^n x_i y_i)}{(n * \sum_{i=1}^n x_i^2) - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}; a = \frac{n * \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i}{n * \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

$$uc^2(b) = \frac{\sigma^2}{D} * \sum_{i=1}^n x_i^2; uc^2(a) = n * \frac{\sigma^2}{D}; cov(b, a) = -\frac{\sigma^2}{D} * \sum_{i=1}^n x_i$$

$$D = n * \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-2} * \sum_{i=1}^n (y_i - b - a - x_i)^2$$

$$uc^2(\bar{y}) = uc^2(b) + x^2 uc^2(a) + 2xcov(b, a)$$

Avec :

- ❖ y : Hauteur du pic ;
- ❖ x : concentration de l'étalon pour l'étalonnage en g/100mL ;
- ❖ b : l'ordonnée à l'origine ;
- ❖ a : La pente ;
- ❖ D : coefficient de détermination.

#### IX.4.2.4.b. Calcul de l'incertitude de la courbe d'étalonnage

En pratique, on ramène une solution inconnue. On la place sous la machine on lit l'hauteur de pic n fois. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-11.

$$\bar{y} = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n y_i$$

**Tableau III-11 : Résultats de la courbe d'étalonnage**

Concentration = x	$\bar{y}$ : Hauteur de pic
0,01	0,0516
0,02	0,0964
0,04	0,1943
0,06	0,2824
0,1	0,4652
0,12	0,5336
0,15	0,671

La pente et l'ordonnée à l'origine déterminées par la courbe d'étalonnage sont les suivantes :

$$a = 4,410186125 ; b = 0,01277242$$

Comme on a vu dans la partie principe, le tableau III-12 présente la première étape pour la détermination des coefficients par la méthode des moindres carrés.

**Tableau III-12 : Détermination des coefficients par la méthode des moindres carrés**

$x^2$	$y-(a*x+b)$	$(y-(a*x+b))^2$
0,0001	-0,005274281	$2,7818.10^{-5}$
0,0004	-0,004576142	$2,09411.10^{-5}$
0,0016	0,005120135	$2,62158.10^{-5}$
0,0036	0,005016413	$2,51644.10^{-5}$
0,01	0,011408968	0,000130165
0,0144	-0,008394755	$7,04719.10^{-5}$
0,0225	-0,003300338	$1,08922.10^{-5}$

$$\sum x = 0,5 ; \sum x^2 = 0,0526 ; \sum (y - (a * x + b))^2 = 0,000311668$$

$$\sigma^2 = 6,23336.10^{-5} ; D = 0,1182$$

$$uc^2(a) = 0,003691499 ; uc^2(b) = 2,7739.10^{-5}$$

$$cov(b, a) = -0,000263678$$

$$uc^2(\bar{y}) = uc^2(b) + x^2 uc^2(a) + 2xcov(b, a)$$

Avec x est la concentration de benzène dans l'échantillon en g/100mL.

#### IX.4.2.4.c. Incertitude de la mesure de l'absorbance de l'échantillon

$$x = \frac{\bar{y} - b}{a} = f(\bar{y}, a, b)$$

$$uc^2(x) = \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{y}}\right)^2 uc^2(\bar{y}) + \left(\frac{\partial x}{\partial b}\right)^2 uc^2(b) + \left(\frac{\partial x}{\partial a}\right)^2 uc^2(a) + 2\left(\frac{\partial x}{\partial b}\right)\left(\frac{\partial x}{\partial a}\right) cov(a, b)$$

Avec :

$$\frac{\partial x}{\partial \bar{y}} = \frac{1}{a} ; \frac{\partial x}{\partial b} = -\frac{1}{a} ; \frac{\partial x}{\partial a} = -\frac{\bar{y} - b}{a^2}$$

$$uc^2(B_{\text{corrigée}}) = uc^2(x) + \max(uc^2(m_{\text{ETi}}) ; uc^2(m_{\text{ETi}+1}))$$

Il faut connaître l'intervalle de la concentration pour déduire l'incertitude de  $B_{\text{corrigée}}$  :

La solution inconnue moyenne prend la valeur de pic  $y = 0,15083$  donc on travaille dans l'intervalle  $[0,02-0,04]$  ;

$$B_{\text{corrigée}} = x = \frac{y - b}{a} = \frac{(0,15083 - 0,01277)}{4,41018} = 0,031305 \text{g/100mL}$$

$$\frac{\partial x}{\partial \bar{y}} = 0,2267478 ; \frac{\partial x}{\partial b} = -0,226748 ; \frac{\partial x}{\partial a} = -0,007098$$

$$uc^2(\bar{y}) = uc^2(b) + x^2 uc^2(a) + 2xcov(b, a) = 1,48477.10^{-5}$$

$$uc^2(x) = 1,52678.10^{-6} \text{g/100mL}$$

$$uc^2(B_{\text{corrigée}}) = uc^2(x) + \max(uc^2(m_{\text{ET2}}) ; uc^2(m_{\text{ET3}}))$$

$$uc^2(B_{\text{corrigée}}) = 2,20278.10^{-6} \text{g/100mL}$$

### IX.4.3 Incertitude du volume

#### IX.4.3.1 Incertitude-type composée du volume prélevé

Le prélèvement du volume se fait à l'aide d'une pipette de classe A et de capacité  $1 \pm 0,01 \text{mL}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

$$uc(V_{\text{prélevé}}) = \sqrt{uc^2(\text{EMT}) + uc^2(\text{Tliq})}$$

$$uc(V_{\text{prélevé}}) = \sqrt{\left(\frac{\text{EMT}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\alpha * \Delta T * \text{capacité}}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,01}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{0,5.10^{-2} * 5 * 1}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$= \sqrt{1,6667.10^{-5} + 0,00021} = 0,015 \text{mL}$$

#### IX.4.3.2 Incertitude-type composée du volume final

La dilution se fait dans une fiole de classe A et de capacité  $25 \pm 0,04 \text{mL}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

$$uc(V_{\text{final}}) = \sqrt{uc^2(\text{EMT}) + uc^2(\text{Tliq})}$$

$$uc(V_{\text{final}}) = \sqrt{\left(\frac{\text{EMT}}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{\alpha * \Delta T * \text{capacité}}{\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{0,04}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{0,5.10^{-2} * 5 * 25}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0,0002667 + 0,13021} = 0,3612 \text{mL}$$

### IX.4.4 Incertitude de la mesure de la densité du benzène

On a effectué 3 essais de mesure, par un densimètre de 0,1 près, présenté dans le tableau III-13 :

**Tableau III-13 : Mesure de la densité du benzène**

Nombre d'essai	1	2	3	Moyenne	S <sub>r</sub>
$\rho$ mesurée (kg/m <sup>3</sup> )	878,6	878,5	878,7	878,6	0,08165



$$\begin{aligned}
 uc(\rho_B) &= \sqrt{uc^2(\text{fidélité}) + uc^2(\text{résolution})} = \sqrt{\left(\frac{S_r}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{\text{résolution}}{2\sqrt{3}}\right)^2} \\
 &= \sqrt{\left(\frac{0,08165}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{2\sqrt{3}}\right)^2} = \sqrt{0,0022 + 0,000833} = 0,0552771 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}
 \end{aligned}$$

#### IX.4.5 Incertitude finale

Dans la pratique, on a mesuré la concentration d'un échantillon d'essence de teneur en benzène égale à 0,85%V, on a trouvé une concentration  $B_{\text{corrigée}} = 0,0313 \text{ g}/100 \text{ mL}$ .

$$B_v = \frac{1000 * (B_{\text{corrigée}} * V_{\text{final}})}{V_{\text{prélevé}} * \rho_B}$$

$$B_v = \frac{0,0313 * 25}{1 * 878,6} \times 1000 = 0,890763954\%V$$

$$\frac{u^2(B_v)}{(B_v)^2} = \frac{u^2(B_{\text{corrigée}})}{(B_{\text{corrigée}})^2} + \frac{u^2(V_{\text{final}})}{(V_{\text{final}})^2} + \frac{u^2(V_{\text{prélevé}})}{(V_{\text{prélevé}})^2} + \frac{u^2(\rho_B)}{\rho_B^2}$$

$$u(B_v) = B_v * \sqrt{\frac{u^2(B_{\text{corrigée}})}{(B_{\text{corrigée}})^2} + \frac{u^2(V_{\text{final}})}{(V_{\text{final}})^2} + \frac{u^2(V_{\text{prélevé}})}{(V_{\text{prélevé}})^2} + \frac{u^2(\rho_B)}{\rho_B^2}} = 0,046126\%V$$

$$u_{\text{finale}} = u(B_v) = 0,04612\%V$$

L'incertitude élargie est obtenue en multipliant l'incertitude-type par le facteur d'élargissement k, avec k=2 pour un niveau de confiance de 95%, c'est-à-dire un risque d'erreur de 5%.

$$U = 2 \times u_{\text{finale}} = 0,09225\%V$$

$$\text{Résultat final } B_v = (0,89 \pm 0,09)\%V$$

## X. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la méthode utilisée dans cette analyse est juste et fidèle, ainsi que la valeur de l'incertitude répond aux besoins du client qui a fixé la marge maximale de la quantité du benzène dans les essences sur 1%.

# Conclusion générale et perspectives

Le travail qu'on a réalisé au niveau de la raffinerie STIR s'inscrit dans une perspective de contribution à l'amélioration de la qualité des essences.

La Tunisie se trouve actuellement confrontée aux mêmes types de problèmes de pollution que les pays industrialisés, ce qui a stimulé les collectivités locales à mettre sur pied des programmes afin de réduire la pollution atmosphérique par le benzène, vu ses effets nuisibles sur la vie humaine et animale.

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'étude qu'on vient de réaliser au sein du laboratoire sur l'identification, le contrôle et l'analyse des produits pétroliers tels que les essences selon les spécifications (ASTM) et les normes Tunisiennes.

Tout d'abord, elle nous a permis de nous initier à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier tant du côté théorique qu'expérimental.

De plus, on a pu confirmer par cette étude, lors du contrôle et de l'identification de quelques produits pétroliers que la spectroscopie FTIR est une technique d'analyse puissante et rapide. Cette méthode est appliquée pour l'analyse quantitative et qualitative du benzène dans les essences. Les résultats de ce dosage ont montré la puissance de la technique FTIR dans ce domaine.

Il est nécessaire donc de valider la méthode de dosage du benzène dans les essences par spectroscopie infrarouge, et d'estimer l'incertitude associée à cette méthode. Pour ce dosage, un dossier de validation a été constitué. Ce dossier repose sur une étude statistique des divers critères à vérifier, à savoir la fidélité prononcée par l'évaluation de la reproductibilité interne, la justesse qui a été évaluée moyennant un matériau de référence certifié, ce qui donne un avis favorable sur sa validité. Les différentes composantes contribuant à l'incertitude associée au résultat de mesure issu de l'usage de cette méthode de détermination ont été répertoriées et calculées afin d'estimer l'incertitude élargie du mesurande qui nous donne une confiance accrue sur sa fiabilité et son exactitude de résultat de mesure. Cette validation et cette estimation d'incertitude a permis de confirmer que la méthode candidate est apte à l'usage prévu.

## Références bibliographiques

- [1] Société Tunisienne des industries de raffinage, «STIR», [En ligne].  
Disponible sur : <http://www.stir.com.tn/fr/>  
[Accès le 15 02 2020].
  
- [2] «Généralités sur le pétrole», [En ligne].  
Disponible sur : <http://samuel.benoit.online.fr>  
[Accès le 03 07 2020].
  
- [3] Sciences pétrole, « Définitions, chimie, pétrole », [En ligne].  
Disponible sur : <https://www.futura-sciences.com>  
[Accès le 03 07 2020].
  
- [4] Connaissance des énergies, « Energies fossiles, fiches pédagogiques, pétrole », [En ligne].  
Disponible sur : <https://www.connaissancedesenergies.org>  
[Accès le 03 07 2020].
  
- [5] Connaissance des énergies, « Energies fossiles, fiches pédagogiques, formation du pétrole », [En ligne].  
Disponible sur : <https://www.connaissancedesenergies.org>  
[Accès le 03 07 2020].
  
- [6] Le pétrole, « Sa composition », [En ligne].  
Disponible sur : <http://lepetrolentpe.e-monsite.com>  
[Accès le 03 07 2020].
  
- [7] Connaissance des énergies, « Energies fossiles, fiches pédagogiques, Industrie du pétrole », [En ligne].  
Disponible sur : <https://www.connaissancedesenergies.org>  
[Accès le 03 07 2020].
  
- [8] Connaissance des énergies, « Energies fossiles, fiches pédagogiques, Raffinage pétrolier », [En ligne].  
Disponible sur : <https://www.connaissancedesenergies.org>  
[Accès le 03 07 2020].

- [9] L'institut national de recherche et de sécurité (INRS), «combustibles et carburants pétroliers», ed989 [En ligne].  
Disponible sur : <http://www.inrs.fr/media.html>  
[Accès le 04 07 2020].
- [10] Mémoire de mastère professionnel en chimie, spécialité : industrie du pétrole et gaz naturel,  
titre : «Détermination de la teneur en benzène dans l'essence par la spectroscopie infrarouge TRABELSI NADA 2019», à la faculté des sciences de Bizerte FSB.
- [11] UVED, « Identification des dangers, fonctionnement et dysfonctionnement des écosystèmes », [En ligne].  
Disponible sur : <http://uved.univ-nantes.fr>  
[Accès le 11 07 2020].
- [12] Delta Labo, analyses pétrochimiques, normes ASTM, [En ligne].  
Disponible sur : <http://www.deltalabo.fr>  
[Accès le 08 07 2020].
- [13] Nonachem, «De l'essence», [En ligne].  
Disponible sur : <http://www.nonachem.com>  
[Accès le 12 07 2020].
- [14] FEBIAC : fédération belge de l'automobile et du cycle, « les carburants à faible teneur en soufre méritent des incitants fiscaux», [En ligne].  
Disponible sur : <http://extranet.febiac.be>  
[Accès le 08 07 2020].
- [15] Total, « Quel indice d'octane dans les carburants ? », [En ligne].  
Disponible sur : <https://www.total.fr>  
[Accès le 03 07 2020].
- [16] Chemistry, «Benzene Structure and the Aromatic Ring», [En ligne].  
Disponible sur : <http://chemistry2.csudh.edu>  
[Accès le 03 07 2020].

- [17] L'institut national de recherche et de sécurité (INRS), Fiche toxicologique FT49, « benzène », [En ligne].  
Disponible sur : <https://www.cancer-environnement.fr>  
[Accès le 08 07 2020].
- [18] Fiche pédagogique, « le benzène et les composés aromatiques » [En ligne].  
Disponible sur : <http://fastef.ucad.sn>  
[Accès le 03 07 2020].
- [19] L'institut national de recherche et de sécurité (INRS), Fiche toxicologique n° 49, « benzène », [En ligne].  
Disponible sur : <http://www.inrs.fr>  
[Accès le 08 07 2020].
- [20] Présentation, « techniques spectrométriques, spectrométrie d'absorption infrarouge », [En ligne].  
Disponible sur : <http://ww2.cnam.fr>  
[Accès le 03 07 2020].
- [21] DOC sciences, lumière, « le spectre des ondes électromagnétiques », [En ligne].  
Disponible sur : <https://www.reseau-canope.fr>  
[Accès le 11 07 2020].
- [22] Chimie, « Spectroscopie infrarouge, modes de vibration », [En ligne].  
Disponible sur : <http://www.sciences-en-ligne.com>  
[Accès le 08 07 2020].
- [23] Mémoire de mastère en électronique, spécialité : Matériaux pour l'électronique, titre : « Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression, 2008 », à la faculté des sciences de l'ingénieur département d'électronique à l'Algérie, [PDF].  
Disponible sur : <https://bu.umc.edu.dz/theses/electronique/BOU5066.pdf>  
[Accès le 11 07 2020].
- [24] Association des Archéologues du Québec, « Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) », [En ligne].  
Disponible sur : <http://www.archeologie.qc.ca>  
[Accès le 15 07 2020].

- [25] Thermo SCIENTIFIC, « application FTIR », [en ligne].  
Disponible sur : <http://www.avantec.fr>  
[Accès le 15 07 2020].
- [26] Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés VIM 3<sup>ième</sup> édition, Version 2008 avec corrections mineures, [PDF].  
Disponible sur :  
[https://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM\\_200\\_2012.pdf](https://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf)  
[Accès le 15 07 2020].
- [27] Le Parisien, « carte de contrôle », [en ligne].  
Disponible sur : <http://dictionnaire.sensagent.leparisien.fr>  
[Accès le 15 07 2020].
- [28] Université Montpellier 1, Institut des Biomolécules Max Mousseron IBMM,  
« validation des méthodes d'analyse », [PDF].  
Disponible sur : [http://applis.cermav.cnrs.fr/ANGD\\_qualite\\_en\\_chimie/Blanchin2.pdf](http://applis.cermav.cnrs.fr/ANGD_qualite_en_chimie/Blanchin2.pdf)  
[Accès 15 07 2020].

## Annexe : Etude de la performance de la courbe d'étalonnage

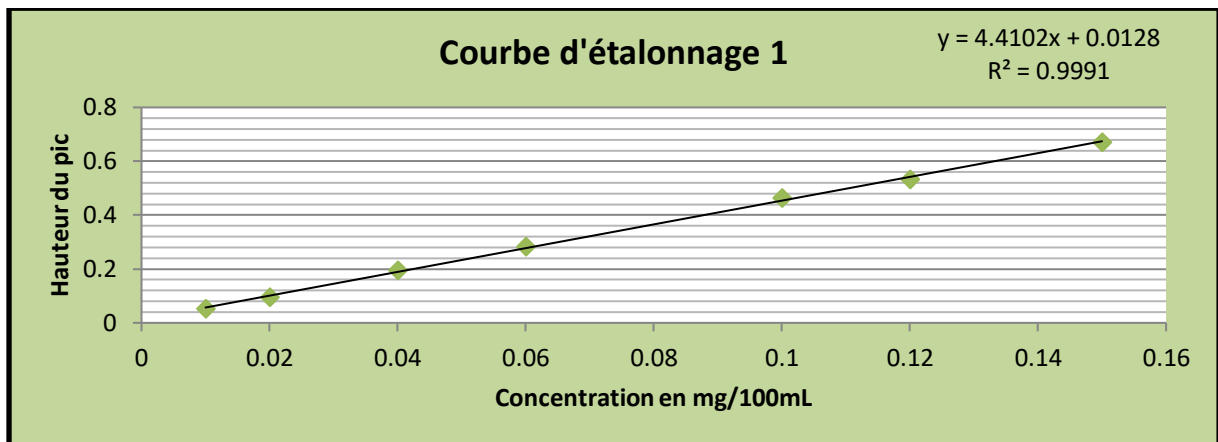


Figure A- 1 : Courbe d'étalonnage 1 pour le calcul des LD et LQ

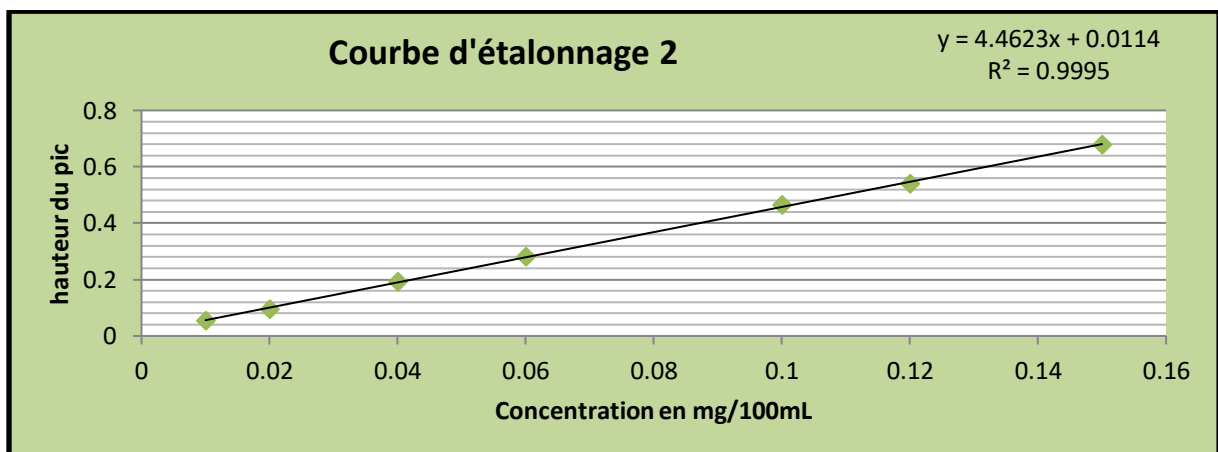


Figure A- 2 : Courbe d'étalonnage 2 pour le calcul des LD et LQ

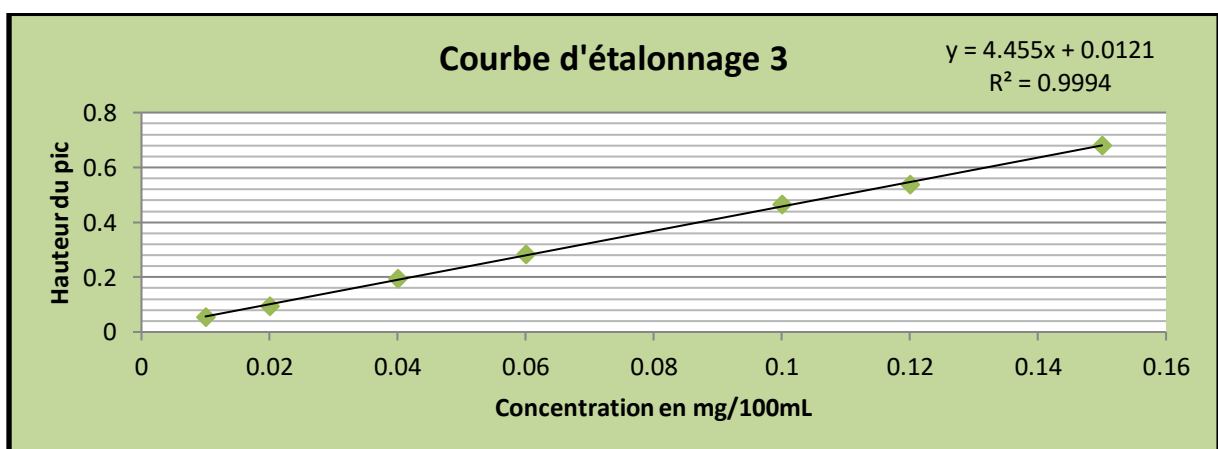


Figure A- 3 : Courbe d'étalonnage 3 pour le calcul des LD et LQ

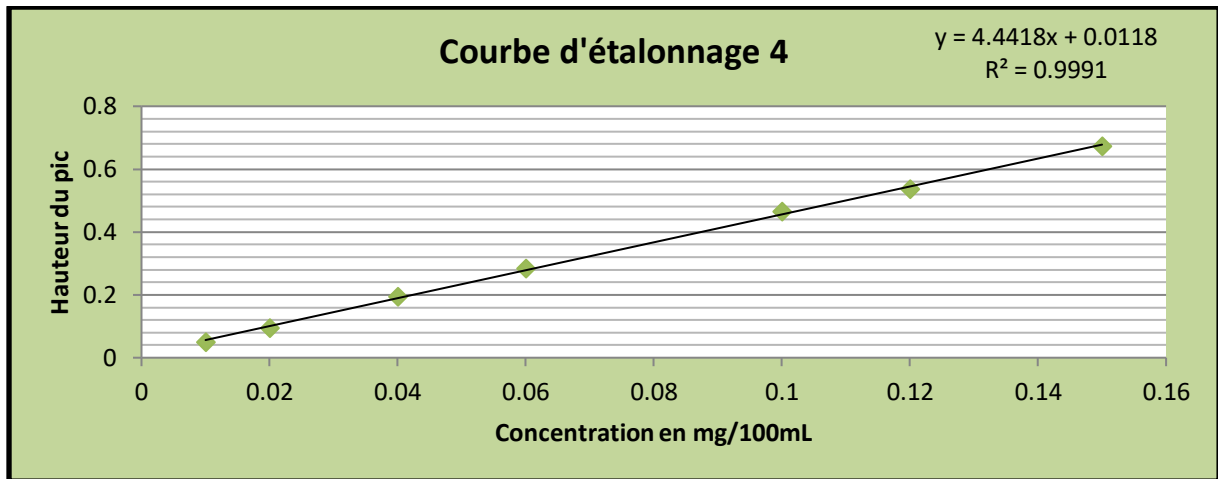


Figure A- 4 : Courbe d'étalonnage 4 pour le calcul des LD et LQ

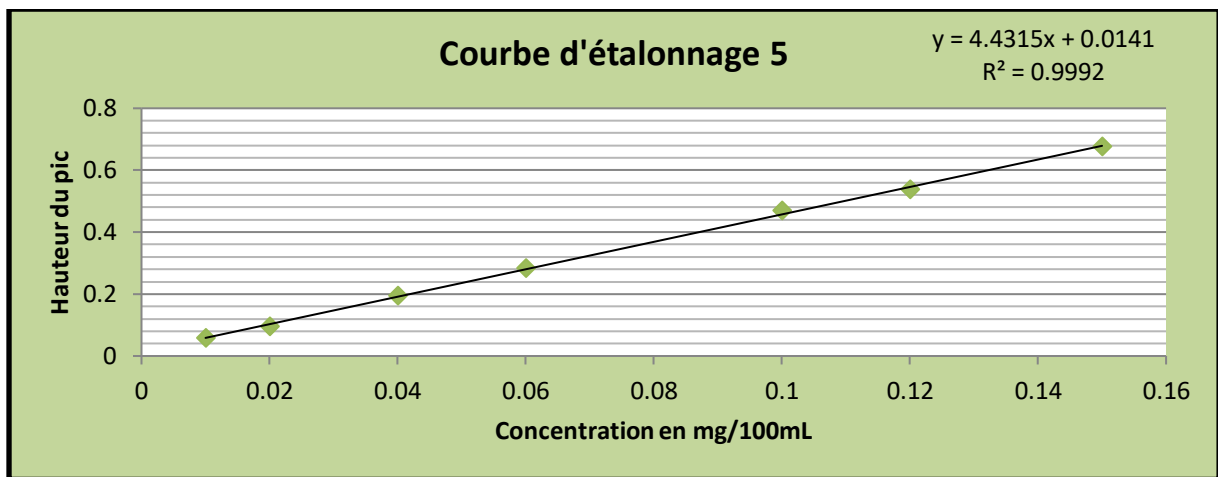


Figure A- 5 : Courbe d'étalonnage 5 pour le calcul des LD et LQ

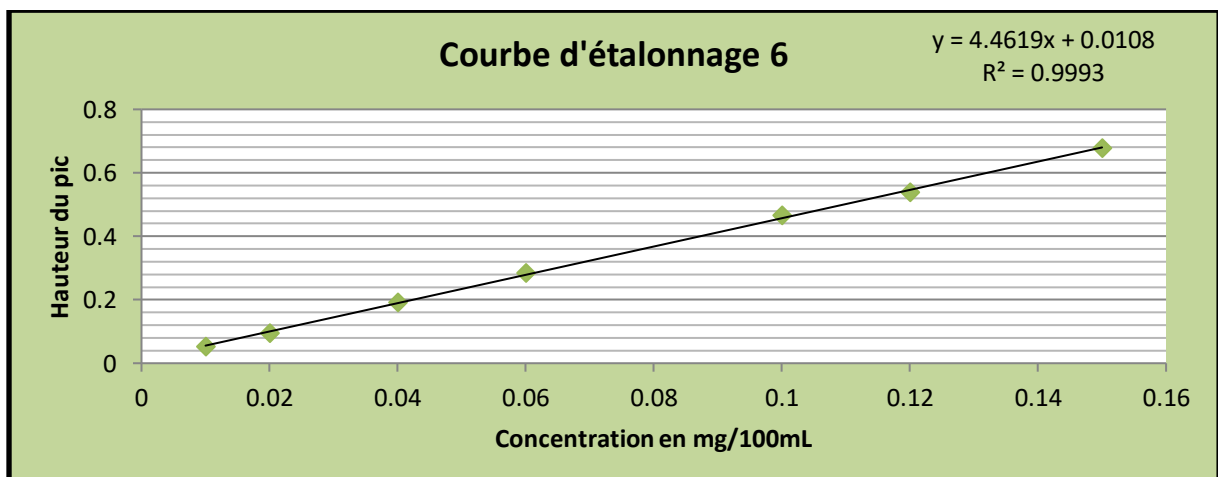


Figure A- 6 : Courbe d'étalonnage 6 pour le calcul des LD et LQ



**Titre : « Détermination de la teneur en benzène dans l'essence par la spectroscopie infrarouge : étalonnage et calcul d'incertitude »**

---

**Résumé :** Cette étude a pour objectif de déterminer la teneur du benzène dans l'essence par la méthode spectroscopique infrarouge FTIR, de valider cette méthode et d'estimer son incertitude. La détermination de la teneur du benzène se débute par un étalonnage de l'appareil à l'aide de sept étalons. Pour suivre la performance de l'appareil pendant deux semaines, on trace la carte de contrôle. Pour ce dosage, un dossier de validation a été constitué. Ce dossier repose sur une étude statistique des divers critères à vérifier, à savoir la fidélité prononcée par l'évaluation de la reproductibilité interne, la justesse qui a été évaluée moyennant un matériau de référence certifié, ce qui donne un avis favorable sur sa validité. Cette validation et cette estimation d'incertitude a permis de confirmer que la méthode candidate est apte à l'usage prévu.

Mots-clés : essence, benzène, infrarouge, FTIR, étalonnage, fidélité, justesse, incertitude.

**Title: "Determination of Benzene in Gasoline by Infrared Spectroscopy: Calibration and Uncertainty Calculation"**

---

**Abstract:** The objective of this study is to determine the benzene content of gasoline using the FTIR infrared spectroscopic method, to validate this method and to estimate its uncertainty. The determination of benzene content begins with calibration of the apparatus using seven standards. To monitor the performance of the apparatus for two weeks, a control chart is drawn up. A validation file has been drawn up for this assay. This file is based on a statistical study of the various criteria to be checked, i.e. the fidelity pronounced by the evaluation of the internal reproducibility, the accuracy which has been assessed by means of a certified reference material, which gives a favorable opinion on its validity. This validation and uncertainty estimation confirmed that the candidate method is fit for its intended use.

Keywords: gasoline, benzene, infrared, FTIR, calibration, fidelity, accuracy, uncertainty.

**Intitulé et adresse complète de l'établissement d'accueil :**

**Entreprise :** Société Tunisienne des Industries de Raffinage, STIR

**Adresse :** BP 45/46, Zarzouna, Bizerte, Tunis

**Tél :** (+216) 72 592 744

**Fax :** (+216) 72 590 457

**Email :** [stir@stir.com.tn](mailto:stir@stir.com.tn)

