

DOSAGE DES HUILES LUBRIFIANTES MARQUÉES AU ^{14}C PAR COMPTEUR A SCINTILLATEUR LIQUIDE

Par

E. ZÖLD

Chaire de Chimie Industrielle de l'Université Polytechnique, Budapest

(Reçu le 9 juillet 1968)

I. Introduction

Les résultats que les méthodes radioactives ont permis de réaliser dans les recherches relatives aux pétroles bruts et à leurs produits sont généralement connus [1, 2]. Une partie des travaux consacrés à l'analyse des caractéristiques des huiles lubrifiantes, ces produits importants des pétroles bruts, utilise la technique des radiotraceurs pour étudier l'effet des additions susceptibles d'atténuer le frottement et l'usure, des détergents, des inhibiteurs d'oxydation et de corrosion, etc...

À la base des mesures relatées en diverses publications, on constate que, dans l'étude des lubrifiants, les isotopes radioactifs peuvent être utilisés avec profit pour compléter ou perfectionner certaines méthodes d'analyse, ou pour effectuer des recherches comparatives.

Bien que, du point de vue des techniques de traçage et de mesure, les recherches sur le dégraissage des surfaces métalliques relèvent d'un domaine étranger à l'industrie pétrolière, elles restent cependant étroitement liées à l'étude des huiles lubrifiantes. En galvanotechnique, il est bien connu en effet que pour obtenir un bon revêtement de protection sur les métaux, il faut avoir une surface convenablement dégraissée. L'étude de l'efficacité des différents détergents peut se faire aussi par l'utilisation des lubrifiants et de graisses marquées [3, 4, 5].

Dans les quelques domaines d'application ci-dessus mentionnés, il est souvent difficile de choisir une combinaison marquée adéquate qui satisfasse entièrement aux exigences posées à l'égard de l'analyse par traceurs, tout en favorisant la technique de mesure. En général, la mesure des sources bêta et gamma de rayons durs, utilisées comme traceurs, n'entraîne pas de difficultés. Cependant, la préparation et la mesure reproductible des nombreux échantillons d'huile marqués à l'aide de sources bêta de rayons mous, est une tâche dont la solution n'est pas toujours aisée. C'est pourquoi il m'a paru utile d'étudier les possibilités de mesure de différents échantillons d'huiles lubrifiantes marquées au ^{14}C par la méthode de scintillations.

II. Partie expérimentale

Le dosage des combinaisons marquées au ^{14}C peut s'effectuer suivant la consistance et la tension de vapeur des échantillons, à l'aide de compteurs de Geiger-Muller sans fenêtre ou à fenêtres minces, de chambres d'ionisation, de compteurs à remplissage gazeux ou de compteurs à scintillateur liquide.

Les compteurs de Geiger-Muller à fenêtres minces ne permettent la mesure qu'avec une efficacité de quelques pourcents. L'efficacité des compteurs sans fenêtre à flux continu fonctionnant dans le domaine proportionnel ou des GM peut atteindre 50%. Mais il est bien difficile de reproduire la composition et la pression du gaz, et de plus la préparation de l'échantillon nécessite un temps excessif. Les chambres d'ionisation et les compteurs à remplissage intérieur permettent de réaliser une mesure efficace, mais l'échantillon à examiner doit être transformé en oxyde carbonique ou en méthane. Cette opération prolonge sensiblement le temps de mesure par échantillon.

En cas de mesures faites par la méthode de scintillation, on dissout la substance à analyser dans la solution organique à scintillation, puis on procède au comptage. Les échantillons peuvent être préparés rapidement, étant donné le grand nombre des combinaisons marquées solubles dans la solution à scintillation, et la possibilité de réaliser dans la plupart des cas un mélange adéquat. Enfin le comptage peut être fait avec une bonne efficacité.

En comparaison des méthodes mentionnées, la technique de scintillation a donc surtout l'avantage de permettre la préparation rapide des échantillons pour les mesures en série [6].

Il arrive cependant que certains phénomènes comme la phosphorescence ou l'effet d'extinction, etc . . . , rendent difficiles la mise en pratique de cette méthode.

Le dissolvant utilisé dans la méthode de scintillation et les éléments de l'appareil de mesure une fois exposés à la lumière continuent à émettre de la lumière pendant un temps assez long (phosphorescence), et il en résulte une modification de l'efficacité en fonction du temps. Ce phénomène peut se présenter également par suite d'une réaction chimique [7, 8]. Quant à l'effet d'extinction, c'est un des plus grands problèmes que posent les mesures par la méthode de scintillation. Ce phénomène se traduit directement par la baisse du taux de comptage. En général, on distingue trois types d'extinction: la concentration ou l'auto-extinction, l'extinction chimique et l'extinction chromatique. C'est surtout l'effet de cette dernière qui peut limiter les possibilités de mesure.

La littérature spéciale traite de plusieurs méthodes tenant compte de l'effet d'extinction: méthodes standards intérieure et extérieure, méthode de la proportion des canaux, etc . . . Les évaluations comparatives ont confirmé qu'il n'y a pas de méthode de correction pleinement applicable à tous les

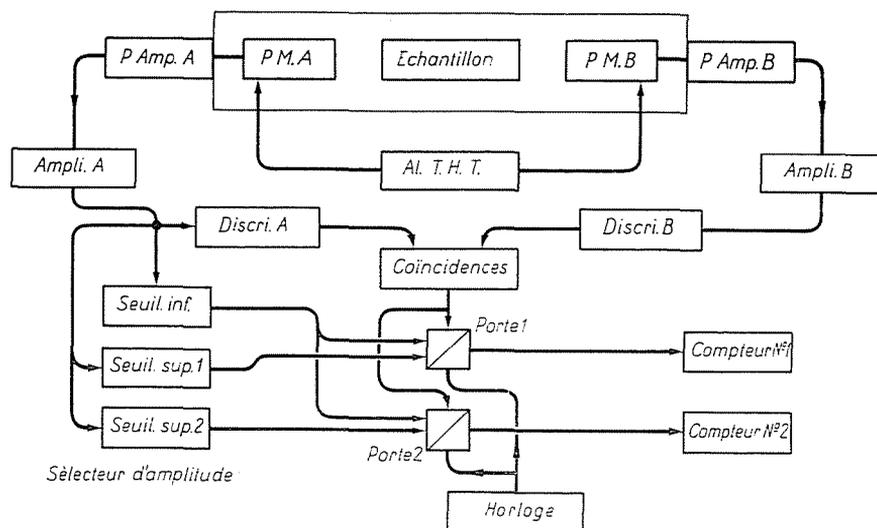


Fig. 1. Schéma de montage du dispositif «Carbotrimètre»

cas. Ayant utilisé pour nos mesures un dispositif à deux canaux, nous avons eu recours à la méthode de la proportion des canaux pour tenir compte de l'extinction [9]. La méthode est basée sur le fait que la présence de substances extinctives dans le domaine de faible énergie du spectre bêta produit une certaine décroissance d'impulsions. À l'aide d'un discriminateur, le spectre peut être divisé en deux parties arbitraires et l'on constate une corrélation quantitative entre les taux de comptage obtenus dans les deux canaux et l'efficacité de la mesure. Nous avons mesuré les échantillons avec un compteur type «Carbotrimètre» à deux photo-multiplicateurs, fonctionnant en système coïncidence (figure 1).

Le réglage du discriminateur du canal dit de «comptage» (II) a permis la mesure des coups entre 40 et 70 V et le canal moniteur (I) celle des coups entre 4 et 15 V. Pour un échantillon donné et pour la solution de base, nous avons calculé l'efficacité en raison du quotient de la teneur des canaux de comptage. La proportion des canaux était déduite à l'aide du quotient des taux de comptage obtenus respectivement dans le canal de comptage et le canal moniteur.

Nous avons marqué les huiles lubrifiantes avec de l'acide myristique contenant du ^{14}C d'une activité spécifique de 1 mCi/lm mole. Au cours de la préparation de l'huile radioactive, nous avons tenu à ce que le plus petit nombre de coups des échantillons à observer dépasse d'un ordre de grandeur le bruit de fond. Comme scintillateur primaire, nous avons utilisé 5 g/l d'une solution toluénée de 2,5 diphényloxazol (PPO) avec addition de 0,3 g de 1,4-bis-2-(5-phényloxazolyle)-benzol (POPOP) employée comme déviateur de

longueur d'onde. Pour chacun des échantillons, nous avons dosé 10 ml de la solution mentionnée. Nous avons complété à 16 ml le volume de la solution, en y ajoutant du toluène. Pour en éliminer l'oxygène dissous, nous avons fait barboter de l'argon pur à travers les échantillons durant une minute avant la mesure, puis après une minute de repos de la substance en ambiance obscure, nous avons procédé au comptage.

Nous avons examiné les sept types d'huiles lubrifiantes de commerce ci-dessous énumérés: huile de choix pour moteurs Diesel MDX-40; huiles surfines SAE-20 et SAE-30 utilisées pour les moteurs à compression de grande vitesse, qui contenaient également des détergents; huile de choix pour les moteurs à compression de grande vitesse MM-60; huile lubrifiante à viscosité faible OP-30; huile pour moteurs Diesel MDX-60 et lubrifiant courant G-30 utilisé pour le graissage des coussinets.

Pour l'analyse des différentes substances, nous avons préparé des échantillons contenant $60,0 \pm 1,5$ mg d'huile et des solutions témoins marquées. Le Tableau 1 montre les moyennes de 5 observations parallèles. Les dispersions restaient inférieures à $\pm 3,2\%$.

Tableau I
Effet d'extinction d'huiles de qualités différentes
($60,0 \pm 1,5$ mg d'huile)

Échantillon	Taux de comptage, cpm		Efficacité, %	Rapport de canaux
	canal I	canal II		
Bruit de fond (solution à scintillation)	15	21	—	—
Solution témoin	4673	15 794	100,00	3,38
Huile MDX-40	5311	14 660	92,81	2,76
Huile SAE-20	5371	15 038	95,21	2,80
Huile SAE-30	5330	14 657	92,80	2,75
Huile MM-60	5331	15 033	95,17	2,82
Huile OP-30	5360	14 681	92,95	2,74
MDX-60	5649	14 740	93,32	2,61
Huile G-30	5808	14 579	92,30	2,51

Parmi les échantillons examinés, l'huile SAE-20 a pu être mesurée avec le plus d'efficacité.

Pour établir la valeur du bruit de fond, nous avons dissous différentes quantités d'huiles inactives dans la solution à scintillation, puis effectué des comptages pendant 60, resp. 180 secondes. Les moyennes de 4 essais parallèles sont représentées au Tableau 2.

Tableau 2

Valeurs du bruit de fond d'échantillons d'huile de quantités différentes (huile SAE-20)

Quantité d'huile, mg	Coups/60 s		Coups/180 s	
	canal I	canal II	canal I	canal II
—	14	18	38	46
20,1	53	75	117	180
46,6	80	104	153	229
61,4	86	113	170	250
83,0	102	127	179	256
106,4	132	157	205	290
150,2	161	190	229	317
198,0	183	214	328	413

Le nombre des coups va d'abord diminuant à cause de la phosphorescence. Les comptages étaient reproductibles avec une erreur relative de $\pm 6,5\%$.

Les résultats des essais représentés au Tableau 2 ont confirmé que l'instabilité du bruit de fond due à la phosphorescence de l'huile inactive n'entraîne pas d'erreurs sensibles si la quantité de la substance active est bien choisie. Ce fait est vérifié également par les essais accomplis avec des échantillons radioactifs conservés en ambiance obscure pendant des durées différentes (Tableau 3). Les comptages étaient reproductibles avec une erreur relative de $\pm 2,5\%$.

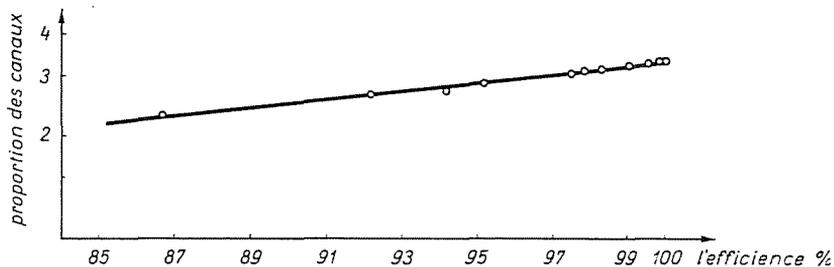


Fig. 2. Corrélation entre le rapport des canaux et l'efficacité

Les essais faits avec des échantillons d'huiles possédant une activité spécifique analogue ont démontré que, dans les domaines de faible concentration, le nombre des coups varie quasi linéairement avec la quantité d'huile (Tableau 4).

La corrélation de caractère exponentiel qui existe entre la proportion des canaux et l'efficacité est représentée à l'échelle semi-logarithmique sur la figure 2.

Au cours des essais par traceur, certaines combinaisons sont introduites avec l'huile dans la solution à scintillation et peuvent troubler le comptage, fait confirmé par nos essais concernant l'efficacité de la décontamination des surfaces huileuses.

Tableau 3

L'effet de la reposition en ambiance obscure (Huile SAE-20)

Quantité d'huile, mg	Durée de la reposition en ambiance obscure (min.)					
	1		15		30	
	canal II, cpm	rapport des canaux	canal II, cpm	rapport des canaux	canal II, cpm	rapport des canaux
—	26 241	3,38	26 201	3,36	26 187	3,35
10,0	25 936	3,32	25 865	3,29	25 813	3,24
20,2	25 044	3,25	24 951	3,21	24 917	3,16
30,1	24 440	3,17	24 358	3,14	24 323	3,09
40,1	23 609	3,12	23 547	3,10	23 512	3,06
49,8	23 017	3,01	22 969	2,96	22 941	2,93
60,1	22 729	2,87	22 643	2,84	22 622	2,81
100,2	21 535	2,69	21 462	2,63	21 427	2,51

L'efficacité d'une méthode de décontamination donnée est évaluable à la base d'essais comparatifs de laboratoire. Une possibilité de simulation en laboratoire des surfaces huileuses contaminées par des substances radioactives consiste à utiliser la suspension huileuse d'oxydes, de sels, etc . . . radioactifs [5]. Une autre méthode de simulation utilise dans ce but une combinaison contenant du ^{14}C soluble dans l'huile. Les combinaisons marquées étaient portées dans les deux cas à la surface des lamelles en fer ou en aluminium. Les lamelles étaient placées dans un récipient à mélangeur contenant une solution détergente, puis après des manipulations de durées diverses, on a déterminé l'activité résiduelle des surfaces. L'huile contenant du carbone radioactif était enlevée au toluène. A cette occasion, la pénétration de traces d'eau et de détergent dans la solution à scintillation était inévitable. La quantité d'eau ne dépassait pas 0,5 ml. Nous avons contrôlé l'effet de la solution aqueuse du détergent par des essais appropriés. Nous avons dilué en 1000 ml d'eau distillée 5 g de chaque détergent utilisé, en ajoutant 0,5 ml aux échantillons huileux, resp. aux témoins. Les essais accomplis avec le détergent de marque TIP-67 sont représentés au Tableau 5.

La composition du détergent était la suivante: alkyle-phénol-polyglycol-éther, allyle-aryle-sulfonate, triéthanol-amine et sel d'ammonium.

Tableau 4

Corrélation entre l'efficacité et la concentration
(Huile SAE-20)

Quantité d'huile, mg	Canal II, cpm	Efficacité, %	Rapport des canaux
—	4 508	100	3,40
5,1	4 505	99,90	3,38
9,9	8 703	99,60	3,36
20,3	17 721	99,10	3,27
30,0	26 009	98,33	3,18
40,4	34 861	97,81	3,14
50,1	43 162	97,58	3,08
60,0	50 352	95,09	2,90
70,1	58 257	94,15	2,79
103,4	83 865	92,18	2,71
150,0	114 941	86,73	2,35

Tableau 5

Échantillons contenant l'huile SAE-20 en présence de traces d'eau
et de détergent (TIP-67)

Quantité d'huile, mg	Canal II, cpm	Efficacité, %	Rapport des canaux
—	4 584	100	3,58
5,1	4 517	99,85	3,47
9,9	8 641	99,75	3,40
20,3	17 617	99,51	3,36
30,0	25 918	98,82	3,30
40,4	34 979	97,70	3,22
50,1	43 031	96,35	3,15
60,0	30 129	95,50	2,98
70,1	58 583	94,80	2,88
103,4	83 996	92,22	2,63
150,0	114 785	85,36	2,26

Les résultats d'essais démontrent que les traces de détergents, tout en modifiant le rapport des canaux, n'ont pas provoqué de changements sensibles en ce qui concerne l'efficacité. Cependant, la reproduction des essais n'était possible qu'avec une relative de $\pm 6,4\%$.

Pour conclure, il paraît établi que la radioactivité des échantillons d'huiles lubrifiantes de commerce peut être déterminée rapidement par la méthode de scintillations, qui donne des résultats reproductibles et d'une exactitude suffisante. Les erreurs dues à l'extinction chromatique ne dépassaient pas quelques pourcents dans le domaine de faible concentration (jusqu'à 50 mg). Les traces d'eau et de détergents ne gênaient pas les comptages.

Résumé

L'auteur analyse sept types d'huiles lubrifiantes de commerce, à l'aide d'un compteur à scintillateur liquide, les huiles étant marquées avec de l'acide myristique d'une activité spécifique de 1 mCi/l mole. Comme scintillateur primaire, il utilise une solution toluénée de PPO d'une concentration de 5 g/l, à laquelle il a ajouté 0,3 g/l de POPOP comme déviateur de longueur d'onde. Les échantillons sont mesurés avec un compteur photomultiplicateur fonctionnant par système coïncidence, du type «Carbotrimètre». L'auteur tient compte de l'effet d'extinction par la méthode des rapports de canaux.

Le comptage des échantillons d'essais est rapide et reproductible. Dans le domaine de faible concentration (jusqu'à 50 ml) l'extinction chromatique ne diminue l'efficacité que de quelques pourcents. La présence de 0,5 ml d'eau et de traces de détergents ne dérangent pas les comptages.

Bibliographie

1. ZASLAVSKI, I. S.—SOR, G. I.: Радионуклиды в исследовании свойств смазочных материалов. Atomizdat — Moscou 1967
2. GOLDWELL, R. L.: Nucleonics **19**, 2, 58 (1961)
3. NAGY, L. G.—FARKAS, J.—ZÖLD, E.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. **10**, 249 (1966)
4. NAGY, L. G.—FARKAS, J.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. **10**, 249 (1966)
5. ZÖLD, E.—NAGY, I.: Periodica Polytechnica Chem. Eng. **12**, 59 (1968)
6. CARLAS, G.—BELL, I.—NEWTON HAYES, F.: Liquid scintillation counting. Pergamon Press. London
7. ORMOS, G.—FODOR-CsÁNYI, P.: Magyar Kémiai Folyóirat **69**, 1968 (1963)
8. FODOR-CsÁNYI, P.—LÉVAY, B.—SALAMON, A.: Magyar Kémiai Folyóirat **70**, 184 (1964)
9. BUSH, E. T.: Analytical Chemistry **35**, 8, 1025 (1963)

Dr. Ernő ZÖLD, Budapest XI., Budafoki út 8, Hongrie