



**INSTITUT MIXTE
DE RECHERCHES GEOTHERMIQUES**
Service "Chimie Appliquée à la Géothermie"

méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion en géothermie

travaux financés par :
CCE DG XII et l'IMRG
(contrat n° GE-0005-C)

projet "Exploitation basse enthalpie"
sous la direction de : **Ph. Bray**

**I. Ignatiadis
O. Police**

**septembre 1991
R 33 517**

RESUME

Dans ce rapport sont présentés les résultats d'une étude sur les méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion des puits géothermiques exploitant en basse enthalpie les fluides géothermaux du réservoir du Dogger du bassin parisien.

La mesure de la teneur en inhibiteurs organiques de corrosion dans les fluides géothermaux s'inscrit dans le cadre d'un objectif prioritaire de la recherche de l'IMRG, qui est la protection de la corrosion des puits géothermiques exploitant l'aquifère du Dogger du bassin parisien.

Les installations géothermiques de la région parisienne connaissent des problèmes de corrosion du fait de l'agressivité des fluides géothermaux particulièrement chargés en Cl^- , CO_2 et H_2S . La majorité des puits géothermiques sont actuellement traités par injection d'inhibiteur de corrosion au fond du puits de production. Ces produits sont des agents tensio-actifs cationiques de surface de type sels d'ammonium quaternaires. Ils ont une durée de rémanence de quelques heures et permettent de créer un film protecteur à l'interface entre parois des tubages et fluide. L'injection de ces produits pose cependant quelques problèmes technologiques. La mesure de la teneur en inhibiteur de corrosion dans les fluides géothermaux est nécessaire, car elle pourrait aider à optimiser ce mode de traitement, mais sa mise en oeuvre pose des problèmes analytiques.

En introduction de ce rapport sont présentés, tout d'abord, le contexte et un rappel bibliographique sur les inhibiteurs de corrosion. Ensuite, sont exposés les objectifs de cette étude et en particulier l'intérêt de la mesure de la teneur en ces produits dans les eaux géothermales en soulignant les difficultés analytiques à affronter pour y parvenir.

Dans le chapitre 2, sont décrites, expérimentées et comparées les différentes méthodes de dosage de ces composés : quatre méthodes colorimétriques, une méthode volumétrique et l'analyse par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC). Ces techniques de mesure de la

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

teneur en inhibiteurs (amines et ammoniums) sont testées, d'une part au laboratoire sur des solutions synthétiques d'eaux douces et salées et, d'autre part sur site sur des fluides géothermaux. L'évaluation et l'intercomparaison de ces méthodes a permis de choisir les méthodes les plus fiables et transposables aux mesures sur site dans une gamme de concentration de 0,1 à 100 mg/l d'inhibiteurs dans l'eau.

Dans le chapitre 3, sont présentées quelques applications pratiques réalisées en se servant des meilleures méthodes de dosage : une étude de la dégradation des inhibiteurs et une étude des variations de la teneur en inhibiteurs lors du cycle d'injection de deux sites (traitement au fond du puits et au niveau de la pompe d'exhaure). A partir de l'ensemble de ces expérimentations un protocole d'échantillonnage en vue de dosage de la concentration en inhibiteurs présents dans l'eau géothermale est proposé.

Enfin, en conclusion, sont rassemblés les points les plus intéressants de cette étude en mettant l'accent sur l'utilisation de cet appui analytique dans la poursuite des travaux futurs destinés à optimiser le traitement par inhibiteurs organiques de corrosion.

Cette étude s'est effectuée dans le cadre d'un programme de recherche de l'Institut Mixte de Recherches Géothermiques (IMRG). Les travaux ont été co-financés par la Commission des Communautés Européennes (Contrat CCE DG XII n° GE-0005-C).

MOTS-CLES

géothermie - fluide géothermal - réservoir - Dogger - chimie analytique inorganique et organique - traitement physico-chimique - corrosion - inhibiteur de corrosion - amines - ammoniums quaternaires - extraction liquide/liquide - colorimétrie - spectrophotométrie - HPLC -

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEES

A.F.M.E.	:	Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie
B.R.G.M.	:	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
C.A.G.	:	Chimie Appliquée à la Géothermie
C.F.G.	:	Compagnie Française pour la Géothermie
H.P.L.C.	:	High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie Liquide à Haute Performance)
I.M.R.G.	:	Institut Mixte de Recherches Géothermiques
S.E.P.P.I.C	:	Société d'Exploitation de Produits pour les Produits Chimiques
S.G.N.	:	Service Géologique National
T.T.F.P.	:	Tube de Traitement en Fond de Puits
U.V.	:	Rayonnements Ultra violets

TABLE DES MATIERES

Page

1 - INTRODUCTION.....	9
1.1 - PRESENTATION DU CONTEXTE.....	9
1.2 - LES INHIBITEURS DE CORROSION.....	11
1.2.1 - Inhibiteurs anioniques	11
1.2.2 - Inhibiteurs cationiques.....	12
1.2.2.1 - Nature des produits utilisés.....	12
1.2.2.2 - Mode d'action.....	13
1.2.2.3 - Propriétés.....	14
1.2.2.4 - Modes de traitement.....	15
1.3 - INTERET, DIFFICULTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	16
1.3.1 - Intérêt de mesurer la teneur en inhibiteurs de corrosion.....	16
1.3.2 - Difficultés rencontrées dans l'analyse des inhibiteurs de corrosion.....	17
1.3.3 - Objectifs de l'étude.....	18
2 - EVALUATION DES METHODES DE DOSAGE.....	19
2.1 - CHOIX D'UN INHIBITEUR ETALON POUR LES TESTS D'EVALUATION DE METHODES D'ANALYSE : LA SOLAMINE 129®.....	19
2.1.1 - Composition.....	20
2.1.2 - Propriétés.....	20
2.2 - METHODES COLORIMETRIQUES.....	21
2.2.1 - Matériel et réactifs.....	21
2.2.2 - Méthodes colorimétriques mises en oeuvre.....	22
2.2.2.1 - Méthode 1.....	23
2.2.2.2 - Méthode 2.....	31
2.2.2.3 - Méthode 3.....	38
2.2.2.4 - Méthode 4.....	44

2.3 - METHODE VOLUMETRIQUE.....	50
2.4 - METHODES CHROMATOGRAPHIQUES.....	55
2.4.1 - Matériel et réactifs.....	55
2.4.2 - Mise en oeuvre de la Chromatographie en phase liquide Haute Performance.....	55
2.4.2.1 - Référence bibliographique.....	55
2.4.2.2 - Détermination de la longueur d'onde de travail.....	56
2.4.2.3 - Conditions expérimentales.....	58
2.4.2.4 - Nouvelles conditions expérimentales.....	58
2.4.3 - Conclusion sur la méthode chromatographique.....	60
2.5 - INTERCOMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES DE DOSAGE TESTEES.....	63
 3 - APPLICATIONS DES METHODES D'ANALYSE A DES PROBLEMES CONCRETS.....	 67
3.1 - CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS CONTENANT DE LA SOLAMINE 129®.....	67
3.2 - DEGRADABILITE DE LA SOLAMINE 129®.....	68
3.3 - SUIVI DE LA CONCENTRATION EN SOLAMINE 129® DURANT UN CYCLE D'INJECTION.....	71
3.4 - PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS CONTENANT DE LA SOLAMINE 129®.....	72
 4 - CONCLUSION.....	 75
 5 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 77

1 - INTRODUCTION

1.1 - PRESENTATION DU CONTEXTE

Les doublets géothermiques réalisés dans le Dogger du Bassin Parisien depuis 1969 connaissent, pour certains, des difficultés d'exploitation.

En effet, les eaux de l'aquifère du Dogger, exploitées actuellement par plus d'une cinquantaine de doublets géothermiques dans la région parisienne, présentent une salinité élevée et contiennent des gaz dissous, parmi lesquels l'hydrogène sulfuré et le gaz carbonique. Ces eaux, dépourvues d'oxygène en fonctionnement normal, présentent à travers l'ensemble de leurs caractéristiques, un potentiel de corrosivité élevé. Le risque lié à cette corrosivité se manifeste par de nombreux incidents techniques:

- une durée de vie des puits géothermiques souvent inférieure à la moitié de son estimation,
- le percement des tubages en acier noir des forages avec contamination possible d'aquifères intermédiaires constituant, pour la plupart des réserves d'eau potable,
- la formation de dépôts susceptibles de colmater les puits de production et/ou de réinjection, ce qui entraîne des pertes de débit significatives.

Du point de vue historique, c'est cette troisième conséquence qui a été observée la première. Les difficultés d'exploitation sont apparues avec une baisse des caractéristiques hydrauliques, colmatage partiel des puits de production et/ou réinjection, encrassement des échangeurs thermiques.

Les ordres de grandeur de quelques caractéristiques du fluide géothermal issu du Dogger du bassin Parisien sont ici indiqués :

- Température entre 47 et 85°C, on perd environ 2°C entre le fond du puits et la surface
- pH entre 6,1 et 6,5
- Minéralisation entre 6 et 35 g/l dont une grande partie en Cl⁻

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

- Eh de l'ordre de -150 mV
- Concentration en sulfures dissous totaux entre 1 et 150 mg/l
- Concentration en sulfates entre 300 et 1200 mg/l.
- Absence d'oxygène

De nombreuses opérations de réhabilitation sur puits effectués durant l'été 1986 ont permis de corréliser les problèmes de l'exploitation à la présence de dépôts principalement constitués de **sulfures de fer**.

Ces dépôts de sulfures de fer se forment à partir des sulfures d'hydrogène présents dans les fluides et des produits issus de la corrosion des tubages en acier doux, le fer ferreux principalement.

Il a été remarqué que les zones de fortes concentrations en sulfures dissous correspondent à celles où le colmatage des puits est important.

Pour pallier à ces problèmes de corrosivité, deux niveaux de réflexions se sont développés :

- a) la prévention des risques de corrosion par l'utilisation de matériaux nouveaux (peinture anti-corrosion, aciers spéciaux...)
- b) la protection des ouvrages existants par traitements divers du fluide géothermal, dont l'emploi d'inhibiteurs de corrosion.

La majorité des puits géothermiques sont actuellement traités par injection d'inhibiteur de corrosion au fond du puits de production. Ces produits sont des agents tensio-actifs cationiques de surface de type sels d'ammonium quaternaires. Ils ont une durée de rémanance de quelques heures et permettent de créer un film protecteur à l'interface entre parois des tubages et fluide. L'injection de ces produits pose cependant quelques problèmes technologiques.

La mesure de la teneur en inhibiteur de corrosion dans les fluides est nécessaire, car elle pourrait aider à optimiser ce mode de traitement, mais sa mise en oeuvre pose des problèmes analytiques.

1.2 - LES INHIBITEURS DE CORROSION

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faible quantité dans le milieu agressif, limitent son agressivité sans le modifier.

Un certain nombre de propriétés sont indispensables à un inhibiteur de corrosion :

- Etre compatible avec le fluide à traiter (pH, présence d'H₂S et autres gaz dissous...)
- Etre suffisamment filmant
- Avoir un temps de rétention important pour assurer la protection le plus longtemps possible
- Etre compatible avec les différents matériaux
- Avoir un prix de revient compatible avec les coût d'exploitation (le coût annuel moyen en consommation d'inhibiteurs de corrosion d'un doublet géothermique est de l'ordre de 100 kF)

Etant donné la nature électrochimique du phénomène de corrosion, les inhibiteurs peuvent être de 2 types : anioniques (ou anodiques) ou cationiques (ou cathodiques). Les inhibiteurs minéraux sont anioniques, les inhibiteurs organiques sont des produits organiques cationiques ou moléculaires.

1.2.1 - INHIBITEURS ANIONIQUES

Ce sont généralement des anions minéraux. Citons par exemple les phosphates, les borates, les silicates.

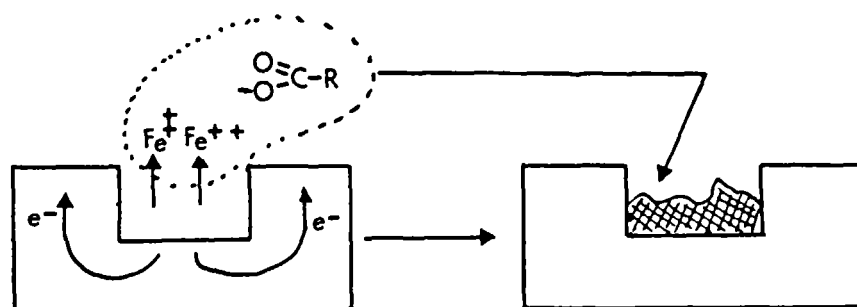
Ils réduisent ou annulent la surface métallique où a lieu la réaction d'oxydation (ou de corrosion) du métal :



Le filmage se réalise au niveau de l'anode, les produits réagissent essentiellement avec le fer émis à l'anode. Il va se former un dépôt, produit de la réaction Fe²⁺/inhibiteur, qui va colmater l'anode. La cathode reste sans protection. Il est impératif de recouvrir toute l'anode sinon, on aura simplement réduit la surface d'attaque sans diminuer l'intensité du courant de corrosion : le même nombre d'électrons circule mais par une surface réduite ; on assiste alors à une corrosion par piqûres extrêmement rapides.

Les inhibiteurs de corrosion minéraux n'étant pas l'objet du présent rapport, il n'y sera plus fait allusion par la suite.

La figure 1 donne le schéma du principe d'action des inhibiteurs anioniques et cationiques.



Inhibiteur anodique

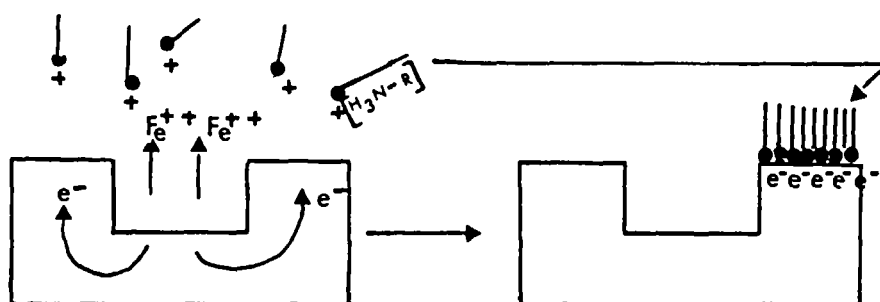


Figure 1 - Schéma du principe d'action des inhibiteurs
anioniques et cationiques (COUGET P., et al., 1981)

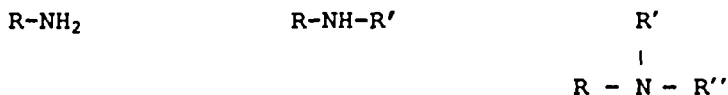
1.2.2 - INHIBITEURS CATIONIQUES

1.2.2.1 - NATURE DES PRODUITS UTILISES

Il s'agit de composés organiques, essentiellement de dérivés azotés : amines grasses, polyamines, ammoniums quaternaires... Bien que certains soient moléculaires et non ioniques, ils sont appelés inhibiteurs cationiques (voir le paragraphe "Mode d'action"). Ces agents de surfaces s'ionisent en solution aqueuse. Les inhibiteurs commerciaux sont composés en partie d'un mélange de plusieurs des composés suivants :

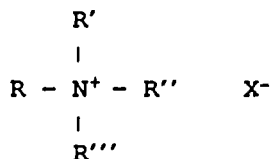
*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

- Amines primaires , secondaires et tertiaires :



où R, R' et R'' sont des radicaux alkyles

- Sels d'ammoniums quaternaires :



où R, R', R'' et R''' sont des radicaux alkyles éventuellement associés à des groupements benzyles et X⁻ est un anion de faible dimension : Cl⁻, Br⁻

- Un solvant généralement alcoolique

1.2.2.2 - MODE D'ACTION

Ces inhibiteurs de corrosion se déposent à la surface du métal sous la forme d'une couche monomoléculaire et empoisonnent le processus de corrosion. Ils s'adsorbent à la surface du métal (ou des produits de corrosion déposés sur le métal) soit directement, soit après réaction avec le milieu agressif.

Le mode d'action est double :

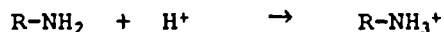
- Blocage chimique d'une au moins des réactions participant au processus de corrosion
- Isolation physique du métal

En absence d'inhibiteur, le métal se corrode en réduisant les ions H⁺ présents dans l'eau selon la réaction :



Il est recouvert d'ions HS⁻ chimiosorbés, qui confèrent à sa surface une charge négative. Leur présence accélère et accentue l'adsorption et la réduction des ions H⁺ donc la vitesse de corrosion.

L'inhibiteur cationique, qui est généralement un mélange de composés de structures complexes, peut être représenté très schématiquement par une amine primaire de formule R-NH₂, (R représente une chaîne carbonée suffisamment longue pour être hydrophobe). En présence d'une phase aqueuse, il s'ionise suivant l'équilibre :



La proportion d'amines ionisées est fonction de leur constante d'acidité et du pH de l'eau, mais elle est généralement importante. Une partie de l'inhibiteur introduit passe donc en solution dans la phase aqueuse sous forme cationique quel que soit son mode d'introduction.

Les ions $R-NH_3^+$ s'adsorbent à la surface du métal au même titre que les ions H^+ et leur adsorption est généralement renforcée par la présence d'ions HS^- chimiosorbés. Mais contrairement aux ions H^+ , les ions $R-NH_3^+$ ne réagissent pas, de sorte qu'ils bloquent les sites sur lesquels ils sont adsorbés. Une proportion considérable (plus de 99% dans certains cas) des sites réactionnels se trouvent ainsi bloquée.

Les chaînes hydrocarbonées du type R des molécules d'inhibiteurs confèrent une tendance hydrophobe à la surface du métal, ce qui contribue à l'isoler du milieu corrosif et renforce encore l'inhibition.

1.2.2.3 - PROPRIETES

Propriétés des ammoniums quaternaires utilisés dans la formulation :

- Ce sont des agents de surface importants. Les sels d'alkyldiméthyl benzyl ammonium en particulier ont une tension d'adhésion très élevée vis-à-vis d'un grand nombre de surfaces solides. Ils sont appelés savons inverses, les savons habituels (détergents, shampoings, lessives... étant généralement anionique).
- Ils abaissent la tension superficielle de leurs solutions aqueuses, leurs donnant des propriétés mouillantes, moussantes et détergentes.
- Du fait de leur structure chimique, ils réagissent avec certains anions lourds pour former des composés insolubles. C'est le cas avec les savons, les agents de surface anioniques, les colorants anioniques...
- Ils ont une action germicide importante, réduisant ainsi la corrosion d'origine bactérienne, notamment sur les bactéries liées au cycle du soufre. L'action des sels d'ammoniums quaternaires a par exemple été attribuée à un blocage des enzymes cellulaires du fait de leur grand pouvoir d'adsorption et de leur encombrement spatial.
- Ils sont solubles dans l'alcool et l'acétone.

Une étude sur les propriétés dispersantes de ces tensioactifs à l'égard des dépôts de corrosion est actuellement en cours à l'IMRG (IGNATIADIS I. et al., 1991).

1.2.2.4 - MODES DE TRAITEMENT

Les premières injections d'inhibiteurs de corrosion dans les doublets géothermiques s'effectuèrent dans les puits de production au niveau de la pompe d'exhaure. L'inconvénient de cette technique était de ne protéger que le puits de réinjection et la boucle géothermale de surface, le puits de production restant sans protection (rapport SPEG 1988).

La tendance actuelle est l'injection d'inhibiteurs par un Tube de Traitement en Fond de Puits (TTFP). L'ensemble de l'installation est ainsi protégé.

Ces inhibiteurs de corrosion ont été initialement développés pour les besoins de l'exploitation du pétrole. Aussi retrouve-t-on ici des modes d'application usités dans l'industrie pétrolière :

Traitement en continu :

On injecte d'abord en prétraitement une grande quantité de produit pour réaliser un film initial. On entretient ensuite ce film par l'injection permanente d'une petite quantité d'inhibiteurs (quelques ppm à quelques dizaines de ppm)

Traitement en semi-continu :

Après la phase de prétraitement, cette fois, on alterne les phases d'injection (10 minutes à 10 ppm par exemple) et de non-injection (30 minutes), en profitant au maximum du temps de rémanance du produit. On limite ainsi la quantité d'inhibiteurs employée sans considérablement accroître la vitesse de corrosion par rapport au traitement en continu.

Traitement par bouchons :

Souvent la dose injectée pour lutter contre la corrosion électrochimique n'est pas suffisante pour tuer les bactéries présentes. Pour cette raison et aussi pour reconstituer le film de surface, on peut injecter périodiquement une grande quantité de produit (bouchon).

La tendance actuelle est le traitement en semi-continu par TTFP.

1.3 - INTERET, DIFFICULTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE

1.3.1 - INTERET DE MESURER LA TENEUR EN INHIBITEURS DE CORROSION

Actuellement la protection contre la corrosion des puits géothermiques de la région parisienne est essentiellement assurée par l'injection d'inhibiteurs organiques de corrosion au fond du puits de production à l'aide d'un tube descendu au fond du puits, le tube TTFP.

L'injection de ces produits pose cependant quelques problèmes technologiques. L'analyse quantitative des inhibiteurs de corrosion dans le fluide s'avère indispensable pour la poursuite d'un certain nombre de travaux :

- Réalisation de tests de performances d'inhibiteurs
- Etude des mécanismes d'action de différents inhibiteurs de corrosion suivant leur formulation.
- Etude du comportement des matériaux non métalliques utilisés en géothermie au contact des inhibiteurs
- Etude des phénomènes d'adsorption et de désorption de ces produits
- Détermination des seuils d'action bactéricide et bactériostatique des inhibiteurs
- Etude de l'action sur les surfaces non lisses (recouvertes de dépôt) des tubages des puits vis-à-vis de la poursuite de la corrosion
- Etude des effets produits à long terme par l'injection des inhibiteurs dans le réservoir calcaire au voisinage du puits d'injection (adsorption-désorption des agents de surfaces, évaluation de la quantité totale d'inhibiteur injecté, stabilité des inhibiteurs dans le temps et dans le réservoir etc..)
- Evaluation des risques de percement des tubages pouvant polluer les nappes d'eaux douce superficielles
- Etude de la dégradabilité chimique (UV, O₂), thermique et biologique (bactérienne) des inhibiteurs
- Mise au point de la méthodologie d'injection et de l'asservissement du débit d'injection des produits inhibiteurs. Pilotage de l'injection par l'électronique associée à une sonde de corrosion
- Proposition de nouvelles méthodes d'injection
- Détermination de la dose optimale d'inhibiteur à injecter pour obtenir une protection efficace des puits géothermiques au moindre coût (optimisation technico-économique).

1.3.2 - DIFFICULTES RENCONTREES DANS LE DOSAGE DES INHIBITEURS DE CORROSION

Le dosage quantitative des inhibiteurs de corrosion, en tête de puits de production, dans le fluide géothermal du Dogger rencontre un certain nombre de problèmes analytiques qui sont exposés ci-dessous:

- La méthode d'analyse recherchée doit nécessairement être simple, permettant une utilisation rapide sur site.
- La multiplicité des produits dosables composant l'inhibiteur : le produit que l'on cherche à doser est un mélange de composés chimiques divers (une formulation des produits).
- Pour des raisons de confidentialité, les compositions quantitative et qualitative exactes des inhibiteurs de corrosion dosés nous sont inconnues.
- Présence dans le fluide géothermal de composés chimiques pouvant interférer sur les méthodes d'analyse (chlorures, gaz dissous, carbonates de calcium ...)
- Les composés dosés sont présents à une faible teneur relative dans les échantillons (en général de 0 à 5 mg/l).
- Le caractère adsorbant des produits dosés nécessite la prise de précautions particulières.

1.3.3 - OBJECTIFS DE L'ETUDE

Cette étude a comme objectif la recherche d'une ou plusieurs méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion en géothermie. Ces méthodes devront être nécessairement :

- **simples** : permettant une utilisation facile sur site dans un camion laboratoire.
- **très précises et flexibles** : les composés dosés sont présents à une faible teneur relative dans les échantillons (en général de 0 à 10 mg/l (ppm)), mais peuvent parfois atteindre des concentrations de l'ordre de 100 mg/l.
- **sélectives** : sans interférence avec d'autres composés
- **reproductibles** : ne dépendant pas de la salinité ou de la composition de fluide en général. Les suivis périodiques futurs de la concentration en inhibiteurs reposeront sur l'exactitude des résultats et la fidélité de l'appareillage utilisé.
- **rapides** : la cadence de prélèvements pour certaines études peut être parfois de l'ordre de 1 à 30 min.

2 - EVALUATION DES METHODES DE DOSAGE

La littérature scientifique propose plusieurs méthodes de dosage d'amines et d'ammonium quaternaires et d'agents tensioactifs divers. Le milieu des fabricants de lessive en particulier ne manque pas de techniques pour les différents types d'agents surfactants qu'ils soient ioniques ou non. La plupart d'entre elles sont regroupées dans un ouvrage, relativement ancien: "The analysis of detergents and detergents products" de LONGMAN, G.F., (1975).

Il était primordial de choisir un inhibiteur étalon pour les tests d'évaluation de méthodes de dosage. Ce choix est explicité ci-dessous en § 2.1.

Dans un premier temps, nous avons sélectionné et testé un certain nombre de méthodes basées sur l'extraction liquide-liquide de ces composés à partir de leur matrice (fluide géothermal partiellement reconstitué ou fluide géothermal réel) et sur une mesure spectrophotométrique (colorimétrie).

Nous essayerons aussi deux méthodes volumétriques. Il s'agit de méthodes de dosage en retour en présence d'indicateurs colorés.

Par la suite, nous tenterons l'utilisation de la chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC).

2.1 - CHOIX D'UN INHIBITEUR ETALON POUR LES TESTS D'EVALUATION DE METHODES DE DOSAGE : LA SOLAMINE 129®

La Solamine 129® est un produit chimique industriel fabriqué et commercialisé par l'entreprise SEPPIC. Il s'agit de l'inhibiteur organique de corrosion le plus utilisé sur les doublets géothermiques du Dogger du Bassin Parisien. Toutes les méthodes de dosages envisagées dans la suite de ce rapport ont été testées sur ce produit.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

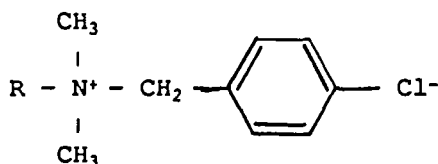
Pour des raisons de confidentialité, il est impossible d'exposer ici les compositions quantitative et qualitative exactes de la Solamine 129®. Il est cependant nécessaire de donner les renseignements suivants sur ce produit :

2.1.1 - COMPOSITION

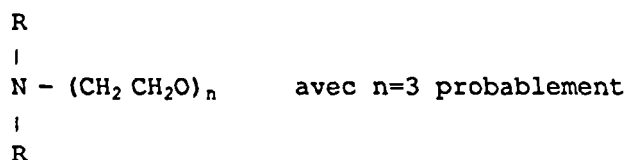
La Solamine 129® est un inhibiteur organique crée par la société SEPPIC. C'est, actuellement, l'inhibiteur organique le plus employé dans les installations géothermiques.

C'est une formulation de tensio-actifs cationiques et non ioniques, en milieu glycolique. Elle est composée notamment :

- d'une amine du type sel d'ammonium quaternaire (chlorure de benzalconium)



- d'une amine ethoxylée



où R et R' sont des radicaux alkyles

Le rôle de cette amine est de donner une solubilité dans l'eau, car elle est hydrophile.

Dans la Solamine 129® il y a environ 60% d'Amonyl Cl 1244 de SEPPIC, qui est un produit cationique tensio-actif du type chlorure de lauryl dimethylammonium, dont la propriété principale est qu'il est bactéricide.

2.1.2 - PROPRIETES

- . Aspect : liquide limpide de couleur ambrée
- . Densité à 20°C : 1,02
- . Viscosité à 20°C Brookfield : environ 130 cps (Ford Cup 4, NFT 30014)
- . pH en solution aqueuse à 10 % : 8
- . Point éclair : environ 100°C (212 F, NFT 60103)
- . Tenue au froid : liquide limpide et pompable jusqu'à -10°C.

2.2 - METHODES COLORIMETRIQUES

2.2.1 - MATERIEL ET REACTIFS

Nous comparerons l'ensemble des méthodes colorimétriques avec un souci d'égalité des moyens et matériels utilisés. Pour toutes, nous employons :

- Le même inhibiteur de corrosion organique cationique: La Solamine 129[®], et les mêmes solutions mère de Solamine 129[®] à 20,4 mg/l de Solamine 129[®].
- Les mêmes eaux de dilution de grande qualité.
- Les mêmes ampoules à décanter de 250 ml.
- Le même spectrophotomètre

La Solamine 129[®] a été choisie parce qu'actuellement c'est l'inhibiteur de corrosion le plus utilisé dans les opérations d'injection en fond de puits en géothermie du bassin Parisien.

Les solutions mères sont préparées en diluant 0,1 ml de Solamine 129[®] (densité 1,02) dans 5 l d'eau mQ, d'eau à 15 ou 30 g/l en chlorure de sodium (NaCl) ou d'eau du puits géothermique de Fresnes.

L'eau de dilution provient d'un circuit de purification d'eau de robinet comprenant un déminéraliseur SERAL Seradest type S 600 (eau à 0,1 μ S/cm), suivi d'un kit MILLIPORE mQ plus, donnant une eau d'une résistivité inférieure à 18,2 MW.cm.

Les ampoules à décanter sont de 250 ml à bouchon rodé (Megal 20/24 en verre borosilicaté (pyrex), bouchons en verre).

Le spectrophotomètre est un colorimètre de terrain (MERCK de type LMC1 system, monochromateur à réseau de 400 à 700 nm, équipé d'une cuve de 10 mm de chemin optique, à affichage digitale). Notre choix s'est porté sur ce matériel de performance relativement modeste car par la suite, c'est celui-ci qui risque d'être employé sur le terrain.

L'utilisation de matériel en plastique a été bannie. Etant donné la nature des composés dosés, tensio-actifs, avec un risque particulièrement important, d'adsorption sur les parois en verre, on a minimisé autant que possible le nombre de passages dans les récipients en verre.

Bien que cela soit recommandé par différents auteurs, aucun traitement de la surface interne des récepteurs en verre n'a été effectué. Ces traitements seraient nécessaires pour rendre négligeable l'adsorption des produits tensio-actifs à la surface du verre.

Un soin particulier est accordé au lavage de la verrerie : double lavage à l'acétone (acétone technique Prolabo Rectapur, réf.: 20 065.362), lavage à l'acide nitrique 10% et deux fois à l'eau distillée.

Pour chaque méthode, nous établissons les courbes d'étalonnage pour des concentrations en Solamine 129® de 1,02 ; 2,04 ; 5,1 ; 10,2 et 20,4 mg/l dans de l'eau mQ, à 0, 15 et 30 g/l en chlorure de sodium (NaCl). La teneur de 30 g/l en NaCl est à peu près la limite supérieure de concentration dans les eaux géothermales du Dogger du Bassin Parisien.

Dans toutes les méthodes pour la concentration 10,2 mg/l de Solamine 129® dans l'eau mQ, nous avons tenté d'évaluer le rendement de l'extraction : après soutirage de la totalité de la phase organique dont on mesure la densité optique au spectrophotomètre, nous avons remis avec la phase aqueuse la quantité de solvant organique indiquée dans la méthode. Nous avons donc opéré une seconde extraction (ou série d'extraction pour la méthode 3) et mesuré la densité optique rémanente. Les valeurs obtenues sont notées dans les remarques.

2.2.2 - METHODES COLORIMETRIQUES MISES EN OEUVRE

Les quatre méthodes qui suivent sont basées sur le même principe, l'extraction liquide-liquide de paires d'ions.

En présence d'un solvant de basse constante diélectrique, on peut avoir des équilibres tels que :



où I^+ et B^- sont liés par attraction électrostatique. On appelle paire d'ions (association d'ions) le composé I^+B^- dans lequel la liaison est purement ionique. Ces composés ont d'autant plus de chance de se former que la partie organique est plus importante dans le complexe $(I^+B^-)_{org}$. La liaison ionique est d'autant plus forte que la constante diélectrique du solvant est plus petite.

Si le réactif utilisé est un colorant, le composé formé est en général coloré et peut être dosé par spectrophotométrie (CHARLOT, G., 1983).

2.2.2.1 - METHODE 1

Il s'agit d'une méthode de dosage de traces d'amines connue sous la référence norme ASTM D 2327-68. Elle a déjà été employée à l'IMRG par M^{lle} Berthille Le Dinh Bao (LE DINH BAO, B., 1990), pour le dosage d'autres inhibiteurs de corrosion, Norust 486, Norust 720 et Bactiram de l'entreprise CECA, certains utilisés en géothermie en 1988.

Principe

Les amines en solution aqueuse passent sous la forme ammoniums par acidification (pH=3,75). Les ammoniums forment avec l'orangé de méthyl un complexe coloré en jaune, soluble dans le dichloro-1,2-éthane, dont le maximum d'absorption est à 430 nm.

Réactifs utilisés

- Acide acétique glacial Normapur 100% pour analyse (Prolabo réf.: 20 104.298, 1 l, CH_3COOH , 60,05 g/mol, $d=1,05$).
- Acétate de sodium trihydraté Rectapur (Prolabo réf.: 27 648.294, 1 kg, $\text{NaOOCCH}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$, 36,08 g/mol).
- Chlorure de potassium pour analyse (Merck réf.: 4936, 1 kg, 74,56 g/mol, KCl).
- Dichloro-1,2-éthane pour spectrophotométrie en U.V. (Prolabo réf.: 23 342.291, 1 l, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 98,97 g/mol, $d=1,15$).
- ou Dichloro-1,2-éthane très pur (Merck réf.: 955, 2,5 l, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, 98,97 g/mol, $d=1,25$).
- Alcool isopropylique pour analyse (Carlo Erba réf.: 415 154, 1 l, $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$, 60,97 g/mol, $d=0,785$).
- Solution aqueuse de orangé de méthyle à 0,04 % en poids (Prolabo réf.: 31 720.292, 1 l).

Préparation de solution

- Solution tampon à pH=3,75

Peser 125 g de KCl et 70 g de $\text{NaOOCCH}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$. Dans une fiole jaugée de 1000 ml, les dissoudre avec environ 500 ml d'eau mQ. Ajouter 300 ml d'acide acétique glacial et compléter à 1000 ml avec de l'eau mQ.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

Matériel général et spécifique pour la méthode 1

- Spectrophotomètre Merck spectroquant
- Cuve de 1 cm en quartz
- Ampoules à décanter de 250 ml en verre borosilicaté, bouchons en verre et socles
- Balance Santorius à 0.0001 g près
- Fiole jaugée de 1 l
- Pipettes de 20 et 50 ml
- Pipettes graduées de 5 et 10 ml

Mode opératoire

Dans une ampoule à décanter de 250 ml, introduire :

- 100 ml précisément de solution à doser
- 4 ml de solution tampon pH=3,75
- 2,5 ml de l'orangé de méthyle
- 20 ml précisément de dichloro-1,2-éthane

ensuite

- Agiter pendant 7 minutes modérément.
- Laisser décanter (environ 3 minutes).
- Soutirer un peu de phase organique (inférieure) dans une cuve en quartz 1 cm.
- Passer au spectrophotomètre à 430 nm, coefficient 100.
- Noter la densité optique après stabilisation (environ 3 minutes).

Etablissement des courbes d'étalonnage

Dans des ampoules à décanter de 250 ml dont on a relevé au préalable approximativement le niveau 100 ml, introduire :

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
solution-mère à 20,4 mg/l de Solamine 129® (ml)	0	5	10	25	50	100
eau mQ	- Complément à 100 ml					
tampon pH=3,75 (ml)	4	4	4	4	4	4
orangé de méthyle à 0,04 % (ml)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
dichloro-1,2-éthane (ml)	20	20	20	20	20	20
<ul style="list-style-type: none"> - Agiter 7 minutes - Laisser au repos 3 minutes - Prélever un peu de phase organique dans la cuve en quartz 1 cm - Lecture au spectro à 430 nm, calibre 100 						
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	1,02	2,04	5,10	10,2	20,4
Densité optique lue	0	154	308	768	1550	2250

On opère de la même façon pour la gamme étalon en eau salée en remplaçant:

- la solution mère par une solution mère à 20,4 mg/l de Solamine 129® et 15 g/l de NaCl
- l'eau mQ par une solution à 15 g/l de NaCl.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

On obtient:

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	65	180	345	785	1410

De même pour la gamme étalon en milieu à 30 g/l en NaCl.

On obtient:

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	90	185	360	760	1480

De même pour la gamme étalon en milieu eau géothermale de Fresnes.

On obtient:

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	-	154	305	696	-

La figure 2 présente les courbes d'étalonnage $DO = f(\text{concentration en Solamine 129®})$ obtenues dans l'eau mQ contenant 0, 15 et 30 g/l de NaCl et dans l'eau du puits géothermique de Fresnes.

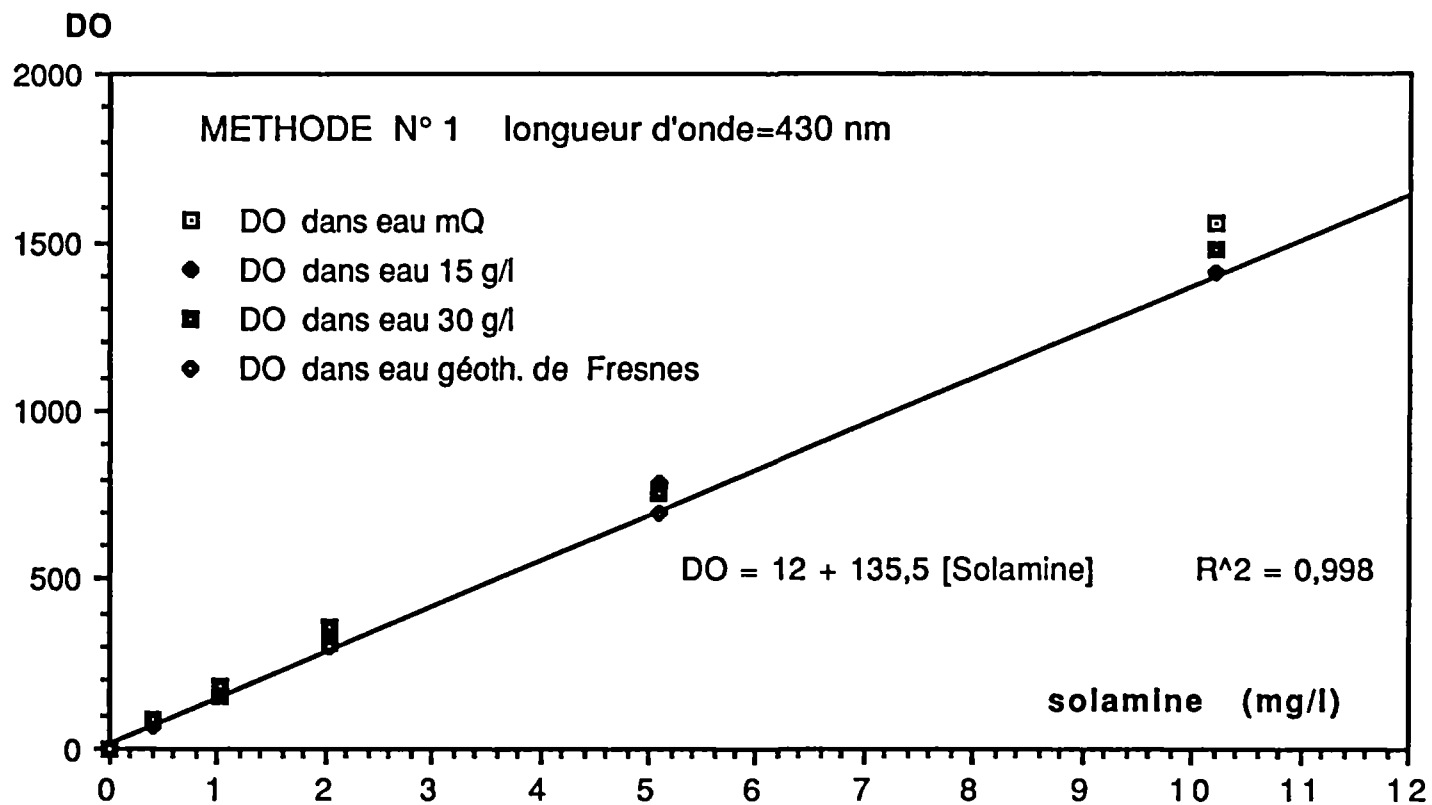


Figure 2 - Courbes d'étalonnage DO=f(concentration en Solamine 129®) obtenues dans l'eau mQ contenant 0, 15 et 30 g/l de NaCl et dans l'eau géothermale de Fresnes.

Remarques sur la méthode 1

Le blanc

A 430 nm, le blanc (phase organique de l'ampoule n°0) présente la même absorption que l'eau mQ: le 1'orangé de méthyle seul n'est pas soluble dans le solvant organique.

Couleurs

La phase aqueuse supérieure est de couleur orange.
La phase organique est d'autant plus jaune qu'il y a de Solamine 129® dans l'échantillon. C'est elle qui passe au spectrophotomètre.

Stabilité du complexe

Le complexe coloré formé n'est pas stable. La lecture de densité optique doit être assez rapide, dans les 10 minutes après l'extraction.

Emulsion

La phase organique qui passe au spectro est trouble : il s'agit de microgouttes de phase aqueuse qui se retrouvent en suspension dans la phase organique malgré le temps de repos de 3 minutes après l'agitation. Il est nécessaire d'agiter modérément. L'émulsion se dissipe alors dans la cuve en 3 minutes. L'ajout, préconisé dans la méthode, de 0,5 ml d'acide isopropylique aux 20 ml de phase organique récupéré après extraction en cas de trouble de celle-ci s'avère insuffisant pour la dissolution du trouble.

Utilisation de sulfate de magnesium

D'où l'idée "d'assécher" la phase organique par ajout de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo réf.: 25 165.292, Normapur, 1 kg) dans celle-ci. On parvient effectivement à éliminer l'émulsion. MgSO_4 forme un précipité qui cristallise immédiatement au fond. Malheureusement, il ne se contente pas d'absorber l'eau : il absorbe aussi le complexe coloré. La figure 3 montre que l'utilisation de MgSO_4 se révèle impossible. En effet, la densité optique décroît lorsque l'on ajoute une quantité croissante de MgSO_4 au 20 ml de phase organique de l'ampoule n°4 et n'admet pas de pallier.

Limite supérieure de dosabilité

Pour les 4 premiers points, la courbe est presque parfaitement linéaire. Pour les fortes concentrations (20 mg/l), la courbe s'infléchit, traduisant une limite du spectrophotomètre utilisé. Pour des concentrations supérieures à 12 mg/l, l'opacité de la phase organique est telle que la courbe $\text{DO} = f(\text{concentration})$ n'est plus linéaire: la loi de Beer n'est plus respectée.

Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme inhibiteurs de corrosion en géothermie

Pour remédier à cet inconvénient, on dilue 10 ml de phase organique dans x ml de dichloro-1,2-éthane de manière à ramener la DO dans la zone est linéaire (ici, pour l'ampoule n°5, on a dilué 10 ml de phase organique à 10 ml de dichloro-1,2-éthane et on a multiplié la DO par 2. Cette méthode permet donc de doser des solutions de 0 à 10 mg/l de Solamine 129®. Au delà, il faut procéder à une dilution.

Efficacité de l'extraction

La seconde extraction avec 20 ml de dichloroéthane de la phase organique initialement à 10,2 mg/l donne DO=91 pour 1550 à la première. Rendement d'extraction de l'ordre de 95 %.

Qualité du solvant utilisé

Nous avons essayé de remplacer le dichloro-1,2-éthane pour spectrophotométrie en U.V. par un dichloro-1,2-éthane classique pour analyse. Les différences obtenues n'étaient pas significatives. Pour cette méthode de dosage, on peut utiliser indifféremment ces deux produits.

Nécessité de la solution tampon

L'absence de solution tampon modifie la DO (diminution de l'ordre de 30% sur 5 échantillons d'eau géothermale à concentration connue en Solamine 129®). L'acidification de la solution aqueuse avant extraction, par 2 ml d'HCl 2N, abaisse considérablement (de plus de 90%) l'efficacité de l'extraction. Si des dosages de Solamine 129® devaient être réalisés sur des échantillons acidifiés, il serait nécessaire préalablement de les ramener à un pH entre 4 et 7 par ajout de NaOH par exemple.

Effet de la présence de NaCl

Cet effet est relativement limité. Les différences ne sont pas significatives entre les Etablissement des courbes d'étalonnage à 0, 15 ou 30 g/l en NaCl.

Domaine d'application

Cette méthode est utilisable directement pour doser des teneurs en Solamine 129® comprises entre 0 et 15 mg/l, en eau douce, salée ou géothermale. L'erreur relative est au mieux égale à 5 %.

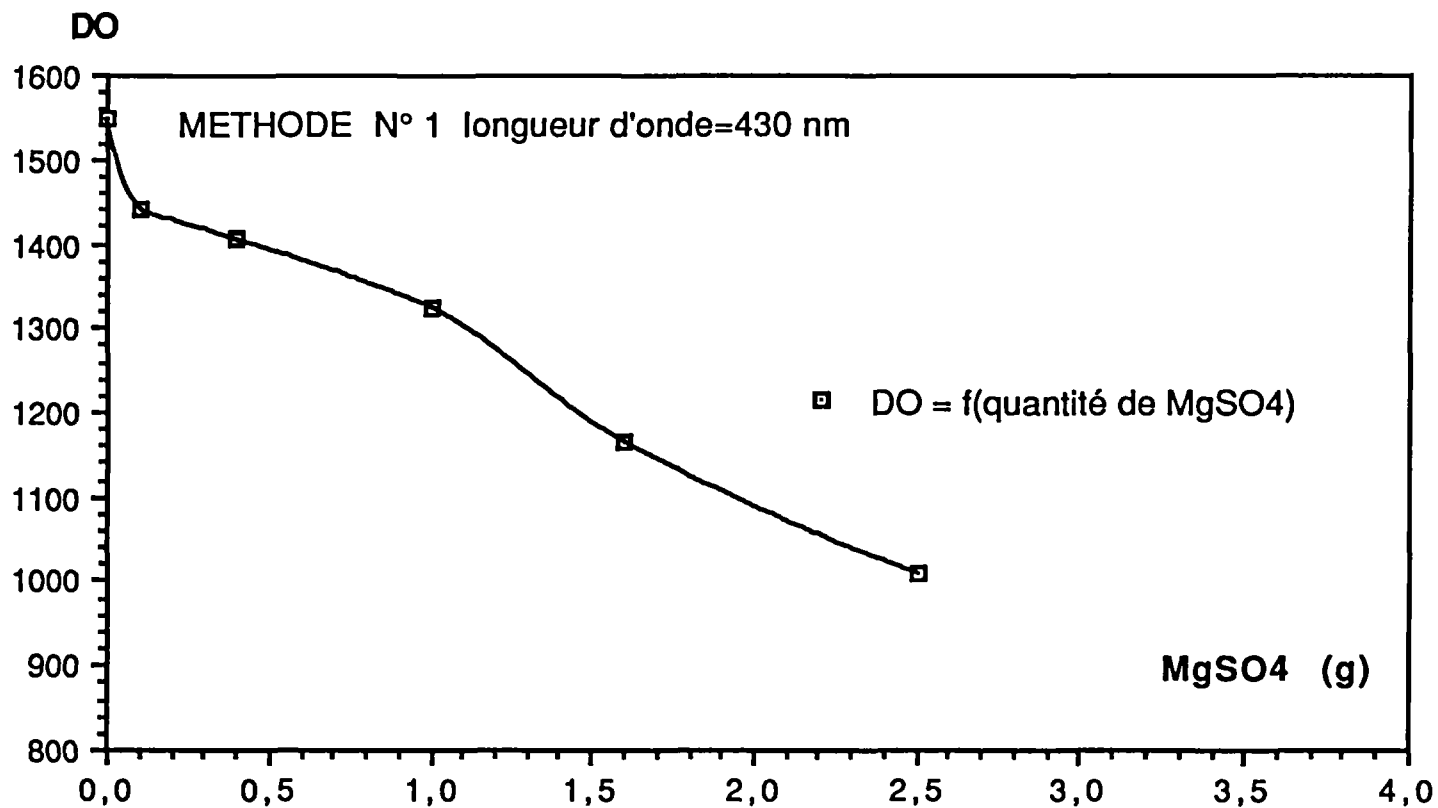


Figure 3 - DO obtenue pour l'ampoule n° 4 (10,2 mg/l de Solamine 129®) en fonction de la quantité de MgSO4 ajouté pour enlever l'émulsion.

2.2.2.2 - METHODE 2

La conception et l'utilisation de cette méthode est relatée dans plusieurs publications (AUERBACH, 1944 ; CHARONNAT et al., 1957 ; GIRAUD, 1960).

Il s'agit d'une méthode de dosage de surfactifs cationiques du type ammoniums quaternaires.

Principe

Les ammoniums quaternaires donnent, en milieu alcalin, avec certains composés anioniques (orangé de méthyl), des complexes extractibles par le chloroforme. En milieu acide, le complexe repasse dans la phase aqueuse où il prend une coloration rouge susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs utilisés

- Chloroforme pour spectrophotométrie (stabilisé avec 0,6% d'éthanol en poids), (Prolabo réf.: 22 715.293 , 1 l , CHCl_3 , 119,38 g/mol , $d=1,48$).
- ou Chloroforme pour analyse (stabilisé avec 1% d'éthanol), (Riedel-de-Haen réf.: 32 211, 1 l, CHCl_3 , 119,38 g/mol , $d=1,47$).
- Acide chlorhydrique fumant pour analyse 37% (Merck réf.: 317, 2,5 l, 36,46 g/mol, $d=1,19$).
- Hydroxyde de sodium en pastille pour analyse (Merck réf.: 6404 , 1kg NaOH).
- Solution aqueuse d'orangé de méthyle à 0,04 % en poids (Prolabo réf.: 31 720.292, 1 l).

Préparation de solutions

- Acide chlorhydrique 2N :

Diluer 82,8 ml avec 200 ml d'eau dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter à 500 ml avec de l'eau mQ.

- Solution aqueuse de soude à 150 g/l de NaOH :

Peser 15,00g de pastilles de soude. Diluer dans l'eau mQ dans une fiole jaugée de 100 ml

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

Matériel général et spécifique pour la méthode 2

- Spectrophotomètre Merck spectroquant
- Cuve de 1 cm en quartz
- 2 Ampoules à décanter de 250 ml Megal 20/24 en verre borosilicaté, bouchons en verre et socles
- Balance Santorius à 0.0001 g près
- Pipettes de 2, 10, 20 et 50 ml
- Pipettes graduées de 5 ml
- Fioles jaugées de 100 et 500 ml

Mode opératoire

Dans une première ampoule à décanter de 250 ml, introduire :

- 100 ml précisément de solution à doser
- 2 ml de solution de soude à 150 g/l
- 4 ml de solution aqueuse de l'orangé de méthyle à 0.04%
- 40 ml précisément de chloroforme

Ensuite

- Agiter énergiquement 3 minutes.
- Laisser décanter environ 3 minutes.

Dans une seconde ampoule à décanter de 250 ml, introduire :

- le maximum de la phase organique (inférieure) de la première ampoule sans introduire la moindre goutte de phase aqueuse.
- 10 ml précisément d'HCl 2N
- Agiter vigoureusement 1 minute.
- Extraire la phase organique (inférieure) et la placer dans un récipient-poubelle prévu à cet effet.
- Introduire dans la cuve en quartz un peu de phase aqueuse.
- Mesurer la densité optique au spectromètre à 508 nm (coefficient 100).

Etablissement des courbes d'étalonnage

Dans des ampoules à décanter de 250 ml dont on a préalablement relevé le niveau 100 ml, introduire :

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
solution-mère à 20,4 mg/l de Solamine 129® (ml)	0	5	10	25	50	100
eau mQ	- Complément à 100 ml					
orangé de méthyle à 0,04 % (ml)	4	4	4	4	4	4
NaOH à 150 g/l (ml)	2	2	2	2	2	2
chloroforme spectro (ml)	20	20	20	20	20	20
	- Agiter vigoureusement 3 minutes - Laisser au repos - Introduire la phase organique (inférieure) dans une seconde ampoule à décanter et y ajouter :					
HCl 2N (ml)	10	10	10	10	10	10
	- Agiter 1 minute - Laisser décanter - Evacuer la phase organique (inférieure) - Introduire un peu de phase aqueuse (colorée en rouge) dans une cuve de 1 cm - Lecture au spectro à 508 nm, calibre 100					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	1,02	2,04	5,10	10,2	20,4
Densité optique lue	0	313	696	1650	1900	2000
Densité optique calculée après dilution des fortes concentrations dans HCl 2N	-	-	-	-	3712	7460

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

On opère de la même façon pour la gamme étalon en eau salée en remplaçant :

- la solution mère par une solution mère à 20,4 mg/l de Solamine 129® et 15 g/l de NaCl
- l'eau mQ par une solution à 15 g/l de NaCl.

On obtient :

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	155	351	717	1660	-

De même pour la gamme étalon en milieu à 30 g/l en NaCl.

On obtient :

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	127	342	650	1549	-

La figure 4 présente les courbes d'étalonnage $DO = f(\text{concentrations en solamine 129®})$ obtenues dans l'eau mQ contenant 0, 15 et 30 g/l de NaCl.

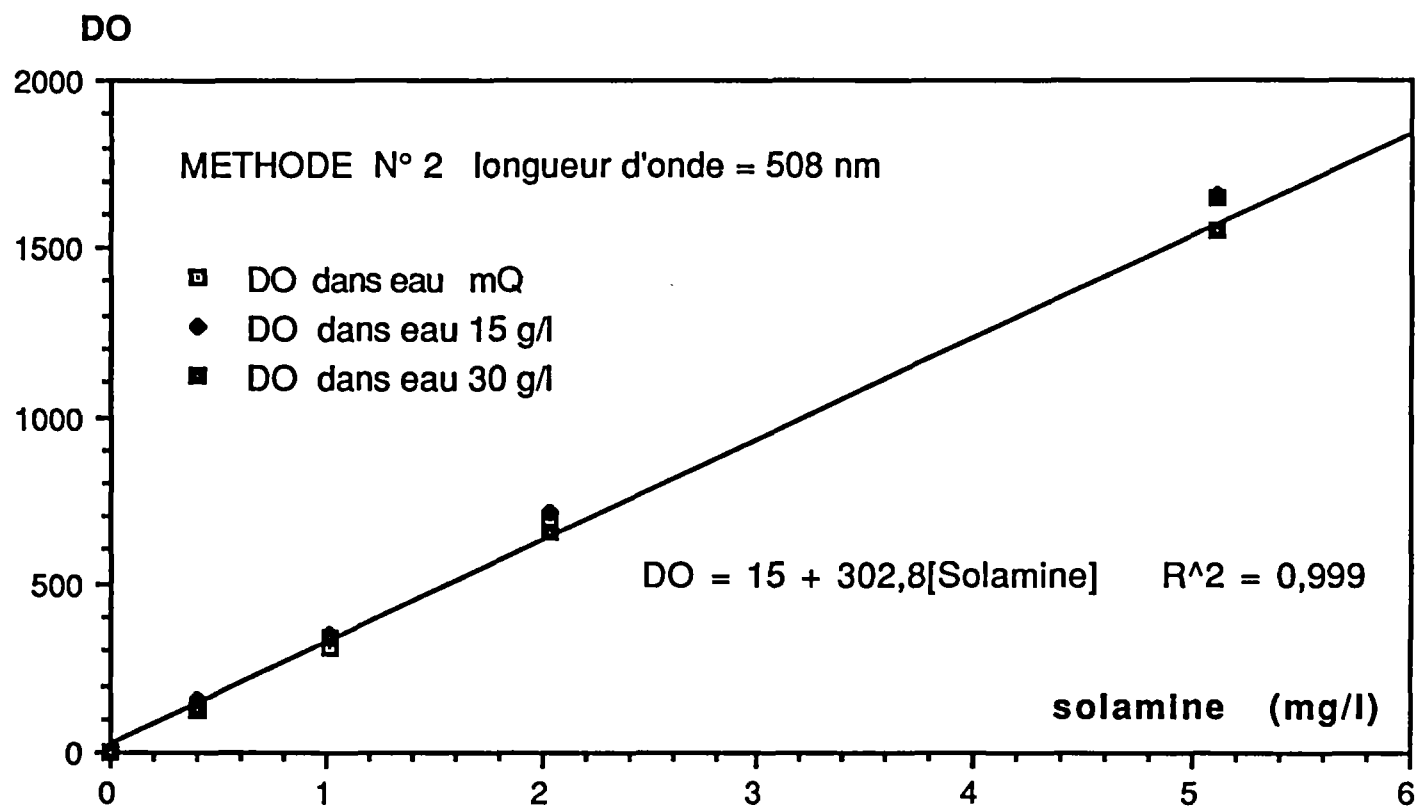


Figure 4 - Courbes d'étalonnage DO=f(concentration en Solamine 129®)
obtenues dans l'eau mQ contenant 0, 15 et 30 g/l de NaCl.

Remarques sur la méthode 2

Le blanc

Le blanc est très légèrement plus absorbant que de l'eau mQ : le zéro du spectro étant réalisé avec le blanc, une cuve d'eau mQ donne une densité optique de -4, ce qui n'est pas significativement différent de 0.

A 15 g/l en NaCl, le zéro du spectro étant réalisé avec le blanc, une cuve d'eau mQ donne une densité optique de -10.

A 30 g/l en NaCl, -20. La présence de NaCl permet certainement d'accroître très légèrement la solubilité de l'orangé de méthyl seul dans la phase organique en milieu alcalin qui n'est pas parfaitement nulle.

Chacune de ces mesures a été réalisée deux fois pour vérifier qu'il ne s'agissait pas d'erreur de manipulation ou de défaut de lavage suffisant.

Précaution

Lors du passage de la phase organique de la première ampoule dans la seconde, on doit prendre grand soin de ne pas introduire la moindre goutte de phase aqueuse auquel cas nous surévaluerions rapidement la concentration de produit dosé. Il est nécessaire de jeter la première goutte de phase organique et de sécher l'extrémité de soutirage de la première ampoule avant passage à la seconde (un coton-tige s'avère très efficace à cet égard).

Colorations

La phase aqueuse de la première ampoule à décanter se colore en orange par la présence d'héliantine en milieu basique. La phase organique passe de l'incolore au jaune.

Dans la seconde ampoule, la phase organique repasse rapidement du jaune à l'incolore par migration du complexe ammonium quaternaire-indicateur coloré vers la phase aqueuse. Cette dernière se colore très fortement, même pour de très faibles teneurs en Solamine 129®, en rose fuschia-rouge: cette méthode est extrêmement visuelle.

Limite supérieure de dosabilité

Nous assistons au même phénomène que dans la méthode 1 mais pour des concentrations en Solamine 129® encore plus petites. Dès 10,2 mg/l, la loi de Beer n'est plus respectée.

Rendement des extractions

Rendement de l'extraction dans la première ampoule : environ 96 % :

En milieu basique, le complexe indicateur-ammonium quaternaire présente plus d'affinité pour la phase organique.

Rendement de l'extraction dans la seconde ampoule : supérieur à 99 % :

En milieu acide, le complexe indicateur-ammonium quaternaire présente plus d'affinité pour la phase aqueuse.

Stabilité du complexe coloré

Le complexe coloré en rouge n'évolue pas de façon sensible au spectrophotomètre en une heure.

Qualité du chloroforme utilisé

Des essais ont révélé que l'emploi d'un simple chloroforme pour analyse au lieu du chloroforme pour spectrophotométrie ne modifiait pas les résultats des analyses. De toute façon, dans cette méthode, on mesure l'absorption de la phase aqueuse et non organique. On peut donc utiliser un chloroforme classique pour analyse moins coûteux.

Domaine d'application

Cette méthode est utilisable directement pour doser des teneurs en Solamine 129® comprises entre 0 et 7 mg/l , en eau douce ou salée. L'erreur relative peut alors être inférieure à 5 %.

Elle est malheureusement inutilisable lorsque la matrice est l'eau géothermale du Dogger. En effet, l'ajout de soude dans la première ampoule à décanter entraîne une précipitation du carbonate de calcium de cette matrice, empêchant la séparation naturelle des 2 phases.

2.2.2.3 - METHODE 3

Il s'agit d'une méthode de dosage d'agents tensio-actifs cationiques et d'amines tertiaires utilisée dans l'industrie de la lessive, mise au point par G.F. Longman (The analysis of detergents and detergent products, 1975). Cette méthode était jusqu'à aujourd'hui celle utilisée par SEPPIC pour doser la Solamine 129®.

Principe

Les agents tensioactifs dosés donnent dans certaines conditions un complexe coloré avec le bleu disulfine VN 150. Ce complexe est soluble dans le chloroforme. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de tensioactifs. La lecture se fait au spectrophotomètre à 625 nm.

Réactifs utilisés

- Chloroforme pour spectrophotométrie (stabilisé avec 0,6% d'éthanol en poids) (Prolabo réf.: 22 715.293, 1 l, CHCl_3 , 119.38 g/mol, $d=1.48$).
- ou Chloroforme pour analyse (stabilisé avec 1% d'éthanol) (Riedel-de-Haen, réf.: 32211, $d=1.47$).
- Acide chlorhydrique fumant pour analyse 37% (Merck réf.: 317, 2,5 l, 36,46 g/mol, $d=1.19$).
- Bleu disulfine VN 150 pour l'analyse des tensio-actifs, (Merck réf.: 12 144, 25 g)
- Ethanol à 95%, (Codex réf.: 308 641, 2,5 l, $d=0.812$).

Préparation de solutions

- Solution de bleu disulfine VN 150 :

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,25 g de bleu disulfine dans 20 ml d'un mélange à 10% d'éthanol dans l'eau. Compléter à 250 ml avec la solution eau-éthanol à 10%

- Acide chlorhydrique 1N :

Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire environ 100 ml d'eau mQ et 20,7 ml d'HCl fumant. Compléter à 250 ml avec de l'eau mQ.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

Matériel général et spécifique pour la méthode 3

- Spectrophotomètre Merck spectroquant
- Cuve de 1 cm en quartz
- Ampoule à décanter de 250 ml Megal 20/24 en borosilicate, bouchons en verre et socles
- Balance Santorius à 0,0001 g près
- Pipettes de 1 et 50 ml
- Pipettes graduées de 5 et 10 ml
- Fioles jaugées de 50 et 2 de 250 ml

Mode opératoire

Dans une ampoule à décanter de 250 ml, introduire :

- 100 ml précisément de solution à doser
- 1,25 ml de solution de bleu disulfine
- 1 ml d'HCl 1N
- 15 ml environ de chloroforme

Ensuite

- Agiter régulièrement 1 minute, laisser décanter.
- Récupérer la phase organique inférieure dans une fiole jaugée de 50 ml.
- Introduire de nouveau 15 ml de chloroforme dans l'ampoule.
- Agiter régulièrement 1 minute, laisser décanter.
- Récupérer la phase organique inférieure dans la fiole jaugée de 50 ml.

Réitérer l'extraction une dernière fois avec 15 nouveaux ml de chloroforme. Les récupérer dans la fiole de 50 ml.

- Compléter la fiole à 50 ml avec du chloroforme.
- Homogénéiser.
- Remplir une cuve de 1 cm de chloroforme et passer au spectromètre à 625 nm (coefficient 100).

Etablissement des courbes d'étalonnage

Dans des ampoules à décanter de 250 ml dont on a préalablement relevé le niveau 100 ml, introduire :

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
Solution-mère à 20,4 mg/l de Solamine 129® (ml)	0	5	10	25	50	100
Eau mQ	- Complément à 100 ml					
Solution bleu disulfine (ml)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
HCl 1N (ml)	1	1	1	1	1	1
Chloroforme spectro (ml)	15	15	15	15	15	15
	<ul style="list-style-type: none"> - Agiter régulièrement 1 minute - Laisser reposer - Soutirer la phase organique (inférieure) dans une fiole jaugée de 50 ml - Introduire 15 nouveaux ml de chloroforme spectro dans l'ampoule à décanter : 					
Chloroforme spectro (ml)	15	15	15	15	15	15
	<ul style="list-style-type: none"> - Agiter régulièrement 1 minute - Laisser reposer - Soutirer la phase organique (inférieure) dans une fiole jaugée de 50 ml - Introduire 15 nouveaux ml de chloroforme spectro dans l'ampoule à décanter : 					
Chloroforme spectro (ml)	15	15	15	15	15	15
	<ul style="list-style-type: none"> - Compléter la fiole à 50 ml avec du chloroforme pour spectro. - Homogénéiser - Lecture au spectrophotomètre à 625 nm dans une cuve en quartz de 1 cm 					
Concentration en Solamine 129® correspondant à 100 ml de solution aqueuse (mg/l)	0	1,02	2,04	5,10	10,2	20,4
Densité optique lue	0	103	158	441	792	987

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

On opère de la même façon pour la gamme étalon en eau salée en remplaçant:

- la solution mère par une solution mère à 20,4 mg/l de Solamine 129® et 15 g/l de NaCl
- l'eau mQ par une solution à 15 g/l de NaCl.

On obtient:

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	10	19	49	99	192

De même pour la gamme étalon en milieu à 30 g/l en NaCl.

On obtient:

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
Concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	20	20	50	88	-

La figure 5 présente les courbes d'étalonnage $DO = f(\text{concentrations en solamine 129®})$ obtenues dans l'eau mQ contenant 0, 15 et 30 g/l de NaCl.

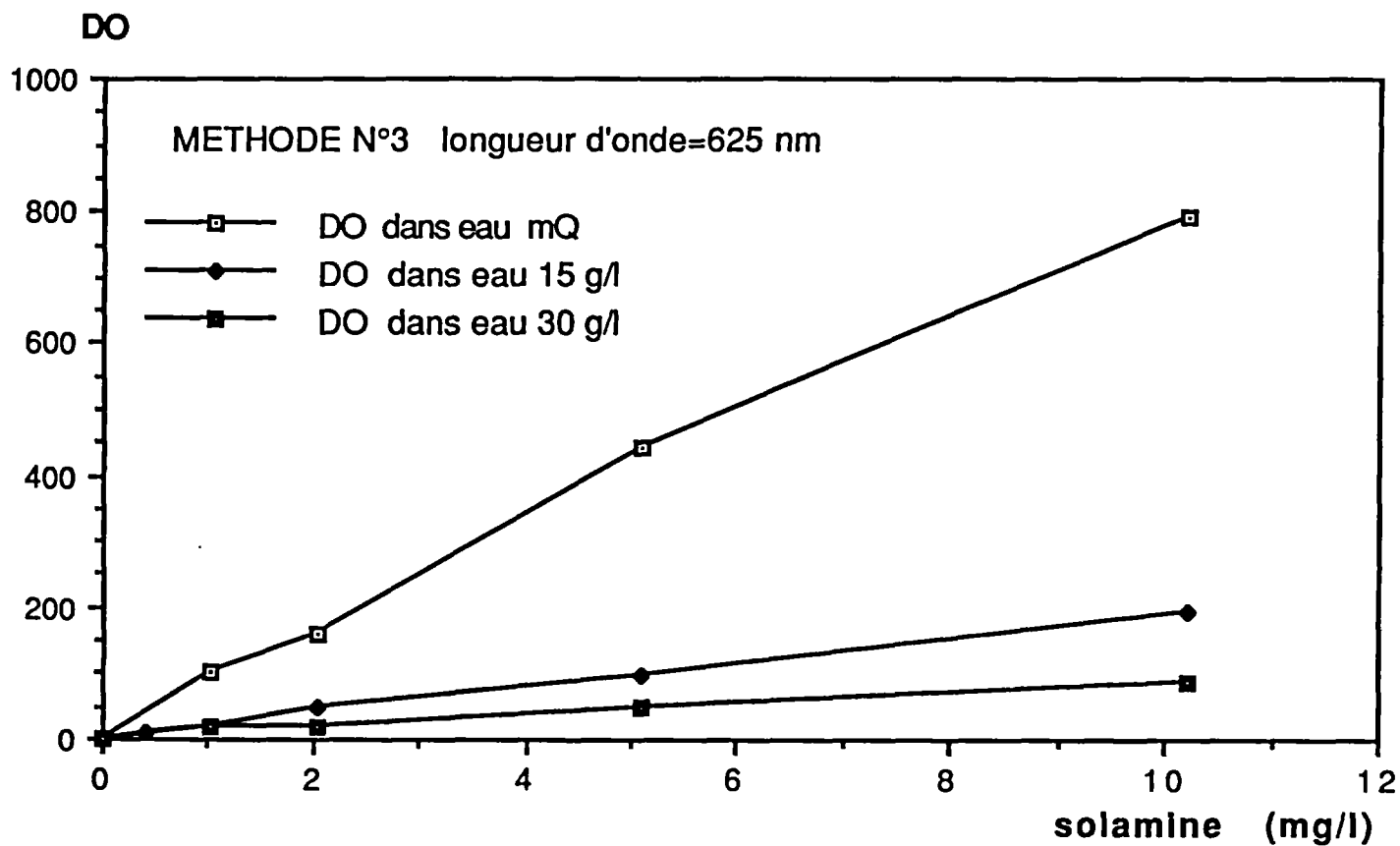


Figure 5 - Courbes d'étalonnage $DO=f(\text{concentration en Solamine 129®})$
obtenues dans l'eau contenant 0, 15 et 30 g/l de NaCl.

Remarques sur la méthode 3

Le blanc

Pour les gammes étalon à l'eau mQ et à 15 g/l en NaCl, zéro du spectrophotomètre étant fait avec le blanc, une cuve d'eau mQ donne une DO de 14. Le blanc est donc légèrement moins absorbant que l'eau mQ.

Coloration

La phase organique est bleue, la phase aqueuse verte.

Efficacité de la série d'extraction

La deuxième série d'extraction dans l'ampoule n°4 a donné DO=73 (pour 792 après la première série) soit plus de 90% d'efficacité.

Insuffisance de la quantité d'indicateur coloré

Dans la gamme étalon en eau mQ, dans l'ampoules 5 (à 20,4 mg de Solamine 129® par litre), après la série de 3 extractions, la phase aqueuse est d'un vert beaucoup plus pâle que dans les autres ampoules. On y ajoute 2 ml de solution de bleu disulfine et on opère une nouvelle série de 3 extractions avec 15 ml de chloroforme complétées à 50 ml : la DO est de 206 (Rappel:987 après la première série soit environ 18% restants) : l'indicateur coloré a certainement agit ici comme facteur limitant. Pour des concentrations supérieures à 10 mg/l de Solamine 129®, il faut mettre une plus grande quantité de bleu disulfine.

Nous mettrons désormais 2 ml de solution de bleu disulfine au lieu 1,25.

Stabilité du complexe

Il n'y a pas d'évolution notable de la DO en 1 heure.

Influence de la salinité

Pour une même teneur en Solamine 129®, les densités optiques varient énormément avec la salinité de l'échantillon mesuré. Ceci compromet fortement l'utilisation de cette méthode pour le fluide du Dogger considérablement salé, les teneurs en sels variant selon les puits.

Domaine d'application

Cette méthode est utilisable directement des teneurs en Solamine 129® comprises entre 0 et 10 mg/l en eau douce, avec une précision relative supérieure à 10%. Elle présente de plus, l'inconvénient majeur de dépendre de la salinité.

2.2.2.4 - METHODE 4

Il s'agit d'une méthode de détermination quantitative des agents de surface cationiques de type ammonium quaternaires. Elle a fait l'objet d'une publication par le laboratoire d'Hydrobiologie Marine de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc (Montpellier) par l'équipe B. Balleux, P. Caumette, J.F. Coste et J.C. Lebecq en 1974 dans le Journal Français d'Hydrologie (BALEUX, B., et al., 1974). Dans cette publication, après essais de différentes méthodes existantes, l'équipe décrit une nouvelle technique. La méthode décrite ici s'en inspire fortement.

Principe

Les réactifs cationiques de type ammonium quaternaires donnent en milieu acide un complexe coloré en jaune avec l'alizarine sulfonate de sodium, extractible par le chloroforme et susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs utilisés

- Chloroforme pour spectrophotométrie (stabilisé avec 0.6% d'éthanol en poids), (Prolabo réf.: 22 715.293, 1 l, CHCl_3 , 119,38 g/mol, $d=1,48$).
- ou Chloroforme pour analyse (stabilisé avec 1% d'éthanol) (Riedel-de-Haen, réf.:32 211, 1 l, $d=1,47$)
- Acide chlorhydrique fumant pour analyse 37% (Merck réf.: 317, 2,5 l, 36,46 g/mol, $d=1,19$)
- Alizarine rouge et indicateur (Merck réf.: 6279, 25 g, 364,24 g/mol, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}$)

Préparation de solutions

- Solution d'alizarine sulfonate de sodium à 2 g/l :

Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire 0,5 g d'alizarine. Les dissoudre dans 100 ml d'eau. Compléter à 250 ml avec de l'eau mQ.

- Acide chlorhydrique 1N :

Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire environ 100 ml d'eau mQ et 20,7 ml d'HCl fumant. Compléter à 250 ml avec de l'eau mQ.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

Matériel général et spécifique pour la méthode 4

- Spectrophotomètre Merck spectroquant
- Cuve de 1 cm en quartz
- Ampoule à décanter de 250 ml Megal 20/24 en borosilicate, bouchons en verre et socles
- Balance Santorius à 0,0001 g près
- Pipettes de 1, 2, 20 et 50 ml
- Pipettes graduées de 10 ml
- 2 fioles jaugées de 250 ml

Mode opératoire

Dans une ampoule à décanter de 250 ml, introduire :

- 100 ml de solution à doser
- 2 ml d'HCl 1N
- 1 ml de solution d'alizarine
- 20 ml de chloroforme

Ensuite

- Agiter énergiquement 2 minutes.
- Laisser décanter.
- Récupérer un peu de phase organique (inférieure) dans une cuve en quartz de 1 cm.
- Passer cette cuve au spectromètre à 400 nm (coefficient 100).

Etablissement des courbes d'étalonnage

Dans des ampoules à décanter de 250 ml dont on a relevé au préalable approximativement le niveau 100 ml, introduire :

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
Solution-mère à 20,4 mg/l de Solamine 129® (ml)	0	5	10	25	50	100
Eau mQ	- Complément à 100 ml					
HCl 1 N (ml)	2	2	2	2	2	2
Solution d'alizarine sulfonate de sodium (ml)	1	1	1	1	1	1
chloroforme spectro (ml)	20	20	20	20	20	20
	- Agiter 3 fois 30 secondes - Laisser les phases se séparer - Prélever un peu de phase organique dans la cuve en quartz 1 cm - Lecture au spectro à 400 nm, calibre 100					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	1,02	2,04	5,10	10,2	20,4
Densité optique lue	0	28	41	104	213	387

On opère de la même façon pour la gamme étalon en eau salée en remplaçant :

- la solution mère par une solution mère à 20,4 mg/l de Solamine 129® et 15 g/l de NaCl
- l'eau mQ par une solution à 15 g/l de NaCl.

On obtient :

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	9	23	45	108	214

De même pour la gamme étalon en milieu à 30 g/l en NaCl.

On obtient:

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,41	1,02	2,04	5,10	10,2
Densité optique lue	0	9	24	44	104	203

De même pour la gamme étalon en milieu eau géothermale de Fresnes. On obtient:

N° ampoule	0	1	2	3	4	5
	Blanc					
concentration correspondante en Solamine 129® (mg/l)	0	0,4	1,0	2,04	5,1	10,2
Densité optique lue	0	-	35	55	109	-

La figure 6 présente les courbes d'étalonnage $DO = f(\text{concentrations en solamine 129®})$ obtenues dans l'eau mQ contenant 0, 15 et 30 g/l de NaCl et dans l'eau du puits géothermique de Fresnes.

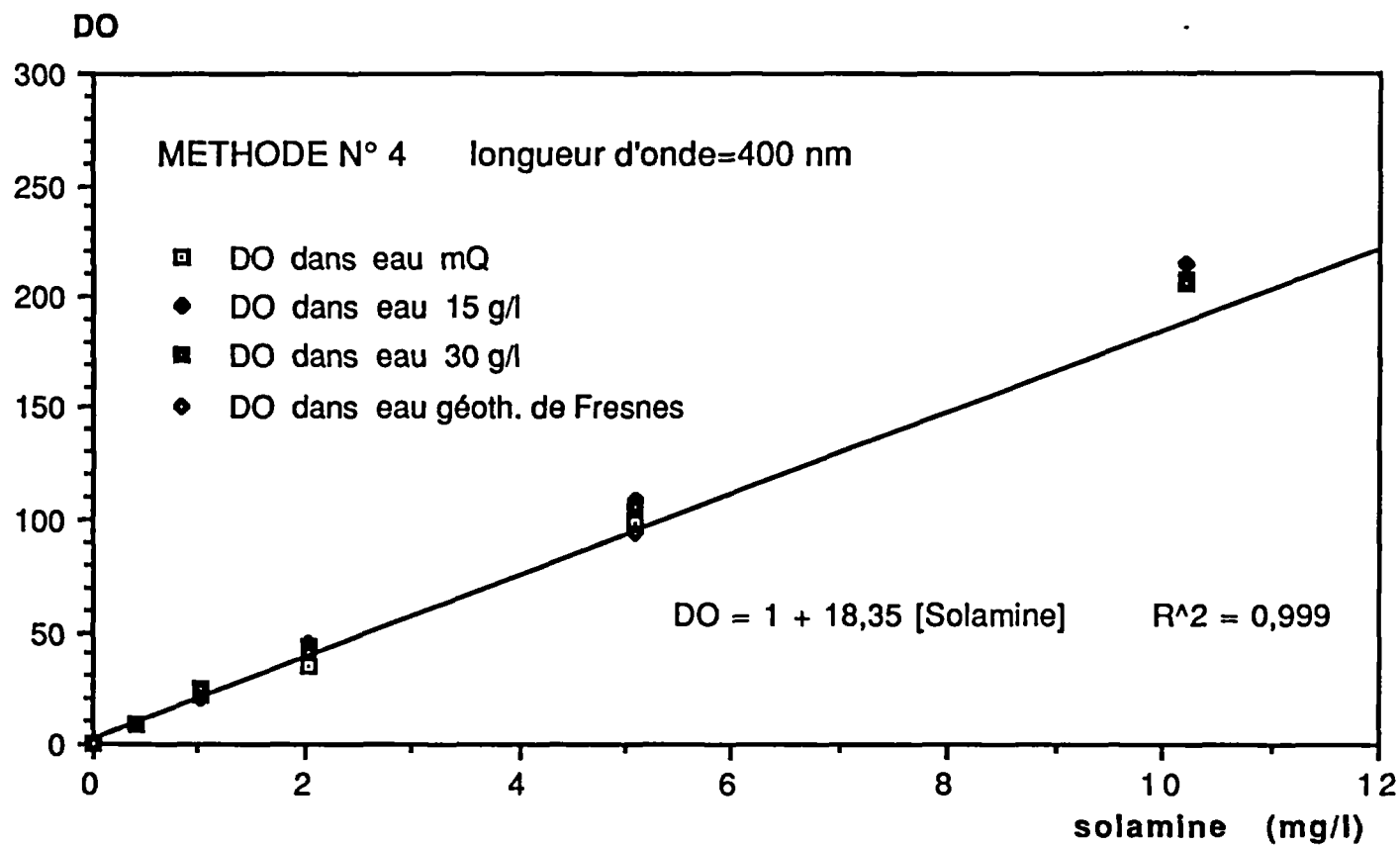


Figure 6 - Courbes d'étalonnage $DO=f(\text{concentration en Solamine 129®})$ obtenues dans l'eau mQ contenant 0, 15 et 30 g/l de NaCl et dans l'eau géothermale de Fresnes.

Remarques sur la méthode 4

Le blanc

Le blanc n'est pas parfaitement transparent : l'alizarine sulfonate de sodium, de couleur lit de vin en solution aqueuse, est légèrement soluble dans la phase organique, donnant une petite teinte rosée. Le zéro du spectrophotomètre étant réalisés avec les blancs obtenues à 0, 15 et 30 g/l en NaCl, une cuve d'eau mQ donne respectivement -6, -5 et -15, valeur pas vraiment négligeable

Coloration

La phase organique est colorée en rosé léger par l'alizarine sulfonate de sodium de sodium libre. La teinte jaune de la phase organique due à la présence du complexe indicateur coloré-ammonium quaternaire n'est dominante à l'oeil qu'à partir de 5 mg/l de Solamine 129®. Cette méthode n'est pas très visuelle.

La phase aqueuse est jaune, couleur de l'alizarine sulfonate de sodium en milieu acide.

Efficacité de l'extraction

L'efficacité de l'extraction est pratiquement totale: la DO obtenue dans l'ampoule correspondant à 10,2 mg/l de Solamine 129® après ajout d'une nouvelle quantité de chloroforme est nulle.

Stabilité du complexe

Il n'y a pas d'évolution notable de la DO en 1 heure pour la gamme en eau mQ. Avec des solutions salées, les mesures de densité optiques semblent un peu moins stables dans le temps.

Influence de la salinité

Les mesures montrent une quasi-indifférence à la teneur en NaCl.

Domaine d'application

Cette méthode est utilisable directement des teneurs en Solamine 129® comprises entre 0 et 20 mg/l en eau douce, salée et géothermale avec une précision relative supérieure à 10%.

2.3 - METHODE VOLUMETRIQUE

Deux méthodes de dosage de traces de tensio-actifs cationiques ont été évaluées.

La première est une méthode volumétrique utilisant comme indicateur coloré le bleu de méthylène. Elle a été rapidement abandonnée après quelques essais en raison de l'interférence des ions chlorures. Nous n'en parlerons donc pas ici.

La seconde, dont le mode opératoire nous a été gracieusement fournie par Monsieur J. Wojewoda de l'entreprise CECA, où elle porte le nom An 79-088, est une méthode qui a été mise au point à partir de deux méthodes ISO 2871 et NF T 73-320. Elle est aussi décrite dans l'ouvrage de G.F. LONGMAN "The analysis of detergents and detergents products, 1975). Seule cette dernière méthode est décrite ci-dessous.

Principe

Le principe de cette méthode est relativement complexe. Il s'agit d'un "dosage en retour" en présence d'une solution mixte d'indicateurs colorés.

Soit:

- I^+ : l'inhibiteur à doser dans la solution de l'échantillon
- X^- : un réactif anionique (Laurylsulfate de sodium) ajouté en excès
- I_1^+ et I_2^- : un indicateur mixte constitué de colorants cationique (Bromure de dimidium) et anionique (Bleu disulfine) dans la phase organique.
- Z^+ : une solution étalon de réactif cationique (Hyamine 1622)

On dose la matière cationique par la méthode de titration en retour en deux phases :

Première phase

Un complexe cationique-anionique est formé par addition d'un excès connu de réactif anionique, X^- , à un volume connu d'échantillon à doser.

Seconde phase

L'excès d'anionique dans un milieu diphasique eau/chloroforme est dosé à l'aide d'une solution étalon de réactif cationique, Z^+ . La fin de la titration est détectée par le virage d'un indicateur mixte (I_1^+ et I_2^-) constitué de colorants cationique (Bromure de dimidium) et anionique (Bleu disulfine) dans la phase organique.

Matériel

- Balance Santorius à 0,0001 g près
- Fioles jaugées de 200, 250, 500, 1000 et 2000 ml
- 2 bechers de 50 ml
- Pipettes de 10, 20 et 50 ml
- Pipettes graduées de 5 et 10 ml
- Burette de 25 ml
- Agitateur (au moins 500 tr/min) et barreau magnétique

Réactifs utilisés

- Hyamine 1622 à 0,004 mol/l, (Merck réf.: 15 480, 1 l, $C_{27}H_{42}ClNO_2$, 448,09 g/mol, $d=1,00$)
- Laurylsulfate de sodium : acide dodecanesulfonique-1 sel de sodium pour l'analyse de tensioactifs, (Merck réf.: 12 146, 5 g, $C_{12}H_{25}NaO_3S$, 272,38 g/mol)
- Bleu disulfine VN 150 pour analyse de tensioactifs, (Merck réf.: 12 144, 25 g)
- Bromure de dimidium : 3,8-diamino-5 méthyl-6 phényl phénanthridimidium bromure, (Merck réf.: 12 130, 1g, $C_{20}H_{18}BrN_3$, 380,30 g/mol)
- Ethanol à 95% , (Codex réf.: 308 641, 2,5 l, $d=0,812$, CH_3CH_2OH)
- Acide sulfurique 95-97 % pour analyse, (Merck, 1 l, 98,08 g/mol, $d=1,84$, H_2SO_4)
- Chloroforme pour analyse (stabilisé avec 1% d'éthanol) (Riedel-de-Haen réf.: 32 211, 1 l, $CHCl_3$, 119,38g/mol, $d=1,47$)

Préparation de solutions

Solution A

Peser avec précision 0,2300 g de laurylsulfate de sodium. Dans une fiole jaugée de 2 l, les dissoudre avec environ 200 ml d'eau mQ. Compléter à 2 l avec de l'eau mQ. Cette solution est à $4,22 \cdot 10^{-4}$ mol/l en anioniques.

Solution B

Dans une fiole jaugée de 1 l, placer 100 ml d'Hyamine 1622. Compléter à 1 l avec de l'eau mQ. Cette solution est à $4,0 \cdot 10^{-4}$ mol/l en cationiques.

Solution C

Peser 0,05 g de bromure de dimidium dans un becher de 50 ml et 0,025g de bleu disulfine dans un second becher de 50 ml. Dans chaque becher, ajouter 20 ml d'une solution chaude eau-éthanol 90:10, v/v.

Faire dissoudre et transvaser dans une fiole jaugée de 250 ml, rincer les bechers avec la solution d'éthanol à 10% et ajuster à 250 ml avec cette même solution.

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire:

- 200 ml de la solution mixte d'indicateurs
- 2,8 ml d'acide sulfurique à 96%

Ajuster à 500 ml avec de l'eau mQ : la solution C est prête

Mode opératoire

Dans une éprouvette graduée de 100 ml, introduire :

- 10 ml avec précision de solution à doser
- 10 ml d'eau mQ
- 20 ml avec précision de solution A
- 10 ml de solution C
- 15 ml de chloroforme

Remplir une burette de 25 ml de solution B et l'ajouter par petites fractions en agitant après chaque addition (agitateur magnétique à 600 tr/min, 30 secondes). Lorsqu'on approche du virage, les émulsions formées pendant l'agitation tendent à se briser facilement.

Continuer le titrage goutte à goutte, en agitant après chaque addition, jusqu'au point final. Celui-ci est atteint lorsque la couleur rose initiale a complètement disparu du chloroforme. Si on ajoute encore de la solution B après le point final, le chloroforme se colore en bleu.

Noter le volume V_1 de solution titrante B. Le volume théorique V_0 pour le blanc (20 ml d'eau) est de 21,1 ml de solution B. Nous avons obtenu en pratique $V_0=20,4$ ml. La concentration de la solution en agents cationiques est de : $(V_0 - V_1) \times 4,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l avec V_0 et V_1 en ml.

Etablissement de la courbe d'étalonnage

La procédure analytique décrite ci-dessus a été appliquée à quatre échantillons d'eau contenant respectivement 0, 41, 205 et 510 mg/l de solamine 129®, mais ne contenant pas de chlorure de sodium.

Les résultats sont présentés ci-dessous:

	V ₀ (ml)	V ₁ (ml)	V ₀ - V ₁ (ml)
Blanc (20 ml d'eau)	20,4	20,4	0,0
Solamine 129® à 41 mg/l		19,5	0,9
Solamine 129® à 205 mg/l		15,2	5,2
Solamine 129® à 510mg/l		7,6	12,8

La figure 7 présente les courbes d'étalonnage $V_0 - V_1 = f(\text{concentration en solamine 129®})$ et $V_1 = f(\text{concentration en solamine 129®})$, obtenues dans l'eau mQ contenant 0 g/l de NaCl.

Remarques sur la méthode volumétrique

Colorations

Au pH auquel nous nous situons lors de ces analyses, la phase aqueuse acide avec du bromure de dimidium et du bleu disulfine se colore en vert-jaune.

Lorsqu'il y a des tensioactifs anioniques en excès, le complexe bromure de dimidium-anionique colore le chloroforme en rose.

Lorsqu'il y a des tensioactifs cationiques en excès, le complexe bleu disulfine-cationique colore le chloroforme en rose.

Domaine d'application

La méthode telle qu'elle est proposée ici permet difficilement de doser des solutions en dessous de 50 mg/l de Solamine 129® avec une précision acceptable. Il faudrait pouvoir descendre 100 fois plus bas. Des essais ont été réalisés avec des concentrations des solutions A et B 100 fois moindres. Les colorations sont alors trop peu importantes pour apprécier correctement la zone de virage. Cette méthode n'est donc pas directement applicable à la recherche des inhibiteurs de corrosion dans les eaux géothermales. Cependant, elle nous permet de déterminer la concentration en tensio-actifs cationiques dans la Solamine 129® : environ 1 mol/l.

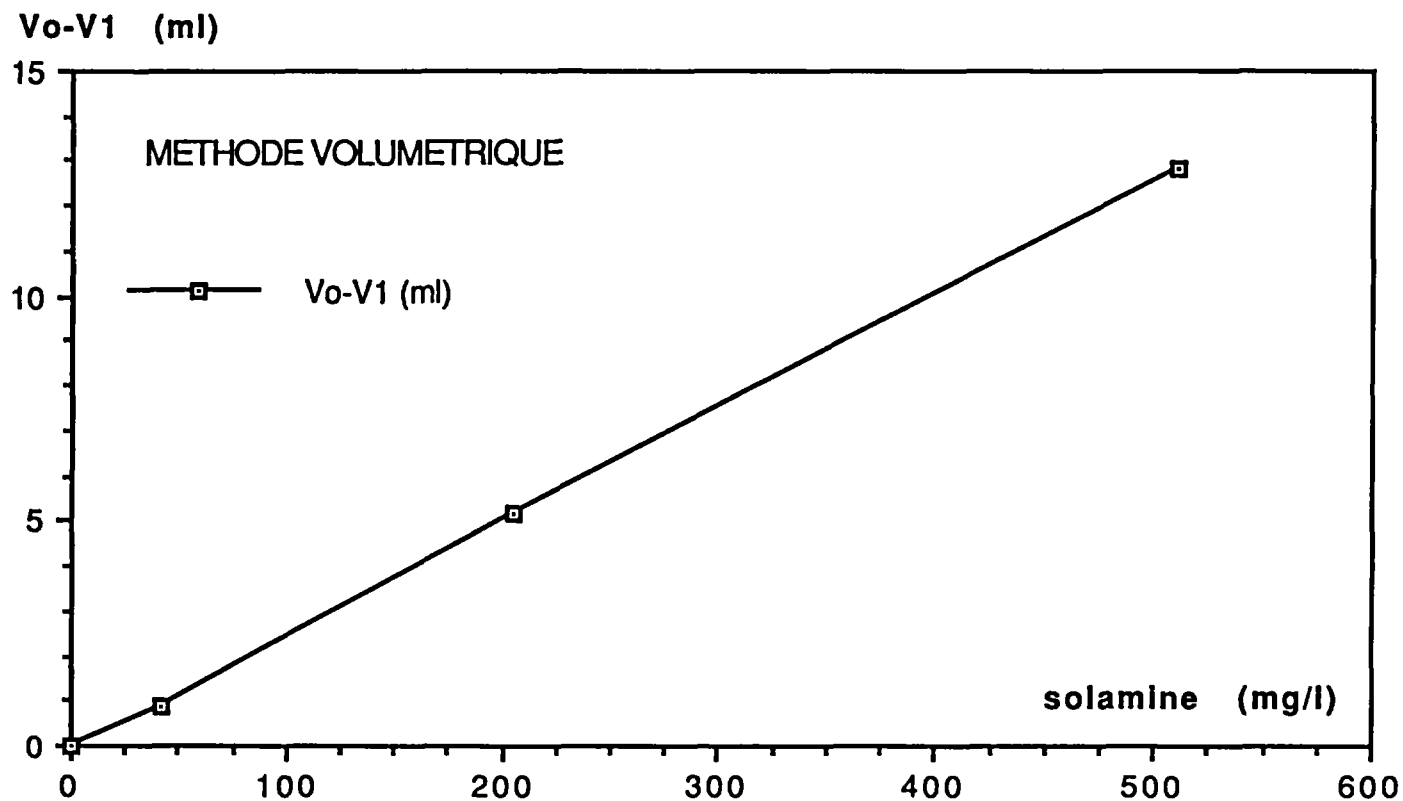


Figure 7 - Courbe d'étalonnage $Vo-V1=f(\text{concentration en Solamine 129®})$
obtenue dans l'eau mQ contenant 0 g/l de NaCl.

2.4 - METHODES CHROMATOGRAPHIQUES

2.4.1 - MATERIEL ET REACTIFS

Matériel

- Pompe Shimadzu LC-6A
- Intégrateur Shimadzu C-R3A
- Détecteur UV SPD-6A
- Colonne Hamilton PRP-1 (Poly-styrène-divinylbenzène),
longueur = 25 cm, diamètre = 4,6 mm, diamètre de particules = 5 μ m ,
- Colonne Hypersyl ODS (OctaDecylSilica), longueur = 15 cm,
diamètre = 4,6 mm, diamètre de particules = 5 μ m ,
- Boucle d'injection de 50 μ l

Réactifs

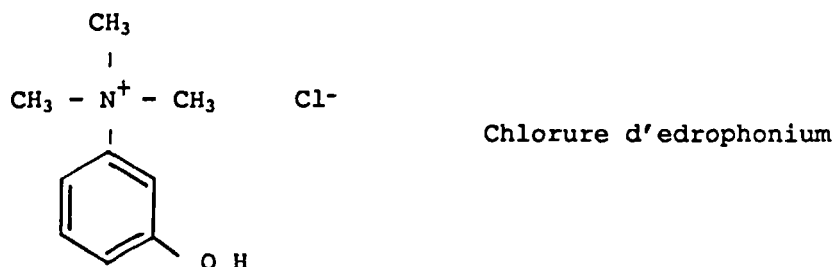
- Acétonitrile pour HPLC (Prolabo réf.: 20 060.321, 2,5 l, CH_3CN , 41,05 g/mol, $d=0,78$)
- TétraméthylAmmonium Hydroxyde (TMAH) à 25 % dans le méthanol
($\approx 2,2$ M), (Fluka réf.: 87732, 500 ml, $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$, 91,16 g/mol)
- Acide orthophosphorique Rectapur 85 % minimum,
(Prolabo réf.: 20 621.295 , 1 l, H_3PO_4 , $d=1,70$)
- Acide pentasulfonique pour chromatographie de paires d'ions,
emballage combiné avec solution tampon pH=3,5 pour 6x1 litre d'éluant
prêt à l'emploi, (Merck réf.: 19 763)

2.4.2 - MISE EN OEUVRE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE

2.4.2.1 - REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

Parmi les différents composants des inhibiteurs organiques de corrosion et plus particulièrement parmi ceux de la Solamine 129®, nous nous sommes particulièrement attachés ici à l'analyse des ammoniums quaternaires par HPLC.

De nombreuses publications scientifiques exposent l'analyse d'ammoniums quaternaires par HPLC. L'une d'elles a particulièrement retenu notre attention : B.M. VAN LIEDEKERKE, H.J. NELIS, W.E. LAMBERT, et A.P. DE LEENHEER, High-Performance Liquid Chromatography of Quaternary Ammonium Compounds on a Polystyrene-Divinylbenzene Column, Anal.Chem. 1989, n° 61, pp 728-732. Les conditions d'analyses d'ammoniums quaternaires utilisés dans les relaxants musculaires ou comme teintures y sont exposées. Certains de ces ammoniums, tel le chlorure d'edrophonium, ont une formulation chimique assez voisine de ceux que l'on pense pouvoir trouver dans la Solamine 129®:



Dans cet article, les performances de colonnes classiques pour ce genre de problème (à garnissage en C₁₈) et de colonnes à garnissage de Poly(styrene-Divinylbenzene), sont comparées.

Cet article a donc fortement inspiré notre démarche.

2.4.2.2 - DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE DE TRAVAIL

D'une part, les spectres d'absorption de différents produits intervenant dans l'analyse ont été réalisés en prenant comme référence soit l'eau, soit l'air. Sur la figure 8 sont présentés les spectres d'absorption de :

- le chlorure de sodium en solution aqueuse à 15 g/l
- la Solamine 129® en solution aqueuse à 102 mg/l
- l'acétonitrile

D'autre part, nous avons réalisé des injections de Solamine 129® en solution aqueuse dans le circuit chromatographique privé de colonne et observé les pics obtenus, dans une gamme de longueurs d'onde compris entre 200 et 300 nm. Il ressort que :

- la Solamine 129® absorbe très peu les radiations de longueur d'onde supérieure à 210 nm. Le détecteur UV utilisé ne pouvant fonctionner au-dessous de 195 nm, nous choisissons de nous placer à $\lambda = 200$ nm.
- l'acétonitrile absorbe une grande partie des radiations de longueur d'onde inférieure à 210 nm. On devra donc limiter son emploi dans l'éluant à de faibles concentrations.

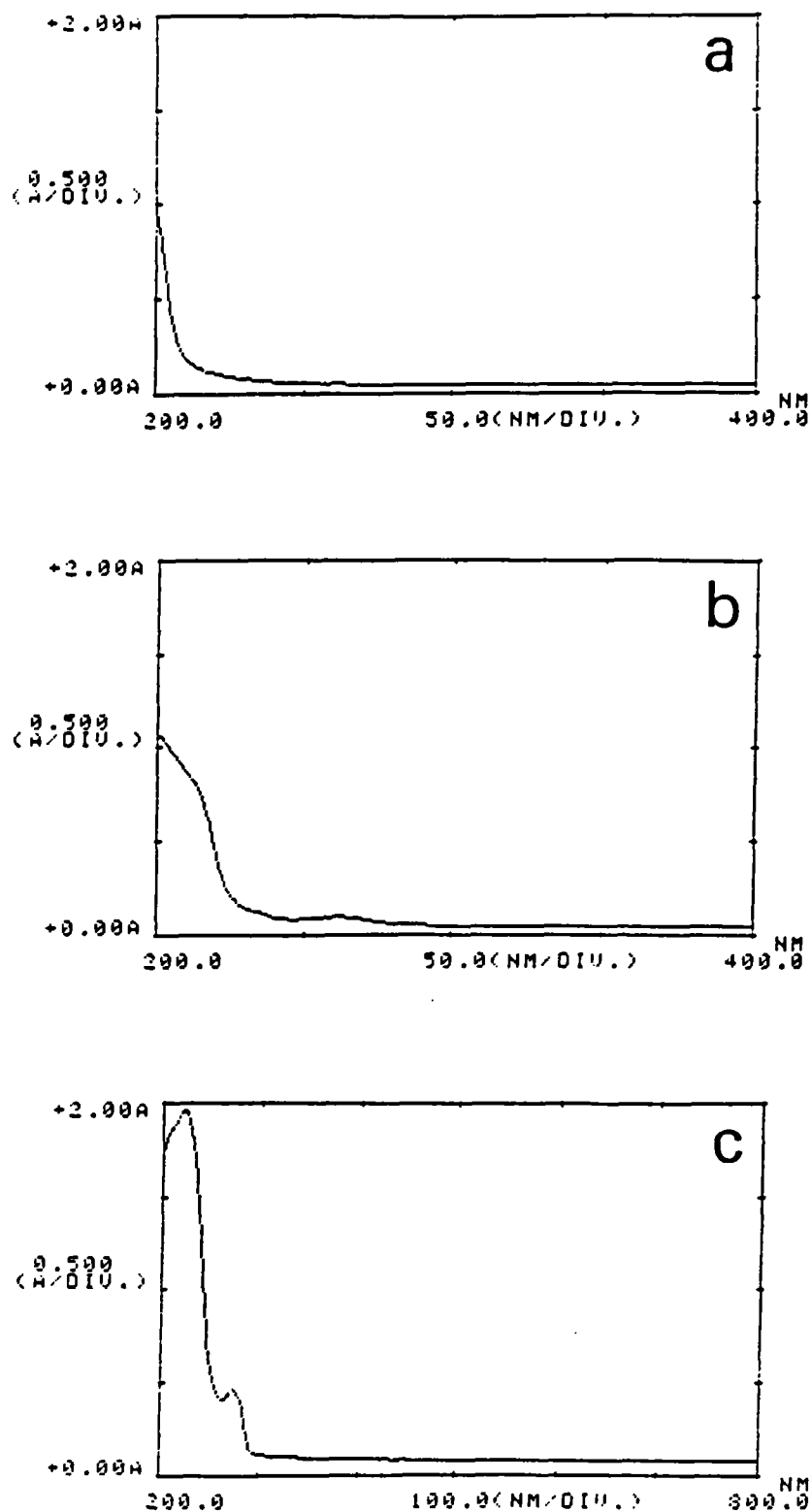


Figure 8 - Spectres d'absorption de :
a) solution aqueuse de NaCl à 15 g/l
b) solution aqueuse de Solamine 1290 à 102 mg/l
c) acétonitrile

2.4.2.3 - CONDITIONS EXPERIMENTALES

- Colonne : Hypersyl ODS
- Eluant : eau mQ dont le pH a été ajusté à 2,5 par ajout d'acide phosphorique

$$\lambda = 200 \text{ nm} \quad ; \quad Q = 2,0 \text{ ml/min}$$

Avec ces conditions expérimentales, nous avons effectué plusieurs injections de 50 µl de Solamine 129® en solution aqueuse à des teneurs de 102 et 1020 mg/l. Devant l'absence de pics au bout d'une vingtaine de minutes, nous effectuons de nouvelles injections. Les premiers chromatogrammes étaient désespérément plats.

Puis des "pics balladeurs" apparurent ça et là : nous n'attendions pas suffisamment longtemps entre 2 injections. Les temps d'analyse ont donc été portés à plusieurs heures. L'injection de Solamine 129® à 1020 mg/l a donné des pics significatifs reproductibles à t=33, t=116 et t=137 minutes (figure 9). Ces pics avec des temps de rétention aussi important expliquent une grande partie des pics balladeurs précédents.

Ces premiers résultats étaient certes encourageants. La séparation d'au moins 3 composants de la Solamine 129® a été assurée. Mais, de si grandes valeurs de temps de rétention (plus de 2 heures) nous ont conduit à modifier la composition de la phase mobile.

2.4.2.4 - NOUVELLES CONDITIONS EXPERIMENTALES

- Colonne : ODS Hypersyl
- Eluant : 3 litres d'eau mQ + 160 ml d'acétonitrile + 200 ml de TMAH à 25 % dans du méthanol. Ce mélange est ajusté à pH=2,5 par ajout d'acide phosphorique.

$$\lambda = 200 \text{ nm} \quad ; \quad Q = 2,0 \text{ ml/min}$$

Avec ces conditions expérimentales un pic dont le temps de rétention varie entre 8,59 et 8,75 minutes a été détecté lorsque l'injection contient de la Solamine 129® (figure 10).

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

Concentration en Solamine 129® (mg/l)	Diluant	Temps de rétention (min)	Surface du pic
0	Eau pH=2,5 (*)	-	-
0	Eau pH=2,5 (*)	-	-
102	Eau mQ	8,75	17 517
102	Eau pH=2,5 (*)	8,64	9 793
102	Eau mQ	8,64	14 592
1020	Eau pH=2,5 (*)	8,73	127 379
1020	Eau pH=2,5 (*)	8,59	131 516
1020	Eau pH=2,5 (*)	8,68	128 696

(*) Le pH a été amené à 2,5 par ajout d'acide orthophosphorique

Un autre pic avec un temps de rétention compris entre 17,2 et 17,5 minutes est détecté pour les injections à 1020 mg/l (figure 10 c). Mais il n'est pas assez important pour être détecté lors des injections à 102 mg/l (figure 10 b).

Concentration en Solamine 129® (mg/l)	Diluant	Temps de rétention (min)	Surface du pic
0	Eau pH=2,5 (*)	-	-
0	Eau pH=2,5 (*)	-	-
102	Eau mQ	-	-
102	Eau pH=2,5 (*)	-	-
102	Eau mQ	-	-
1020	Eau pH=2,5 (*)	17,405	32 221
1020	Eau pH=2,5 (*)	17,203	31 868
1020	Eau pH=2,5 (*)	17,332	43 435

(*) Le pH a été amené à 2,5 par ajout d'acide orthophosphorique

La figure 10 a, b, c présente les chromatogrammes obtenus dans ces conditions.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

Nous avons ensuite essayé la colonne Hamilton PRP-1 en gardant les mêmes autres conditions qu'auparavant :

- Colonne : PRP-1 Hamilton
- Eluant : 3 litres d'eau mQ + 160 ml d'acétonitrile + 200 ml de TMAH à 25 % dans du méthanol. Ce mélange est ajusté à pH=2,5 par ajout d'acide phosphorique
 $\lambda = 200 \text{ nm}$; $Q = 2,0 \text{ ml/min}$

La ligne de base est beaucoup moins stable qu'avec la colonne ODS. Les éventuels pics dûs à la Solamine 129® se noient dans les fluctuations de la ligne de base.

2.4.3 - CONCLUSION SUR LA METHODE CHROMATOGRAPHIQUE

Nous ne sommes pas parvenu à définir des conditions expérimentales pour doser directement de la Solamine 129® en solution aqueuse en deçà de 100 mg/l.

Vraisemblablement, l'analyse quantitative des inhibiteurs organiques de corrosion dans le fluide géothermal par HPLC passera préalablement par des phases de concentration.

Cependant, la séparation qualitative par HPLC de composants de la Solamine 129® a été réalisée. Notre méconnaissance de la composition exacte de ce produit industriel ne nous permet pas de dire quels composants sont ainsi isolés. Malgré cela, la séparation des composants par HPLC ouvre de nouveaux horizons sur l'étude des inhibiteurs organiques de corrosion :

- a) étude de l'évolution de la composition de l'inhibiteur dans le fluide géothermal,
- b) étude de la dégradation différentielle des différents composants,
- c) détermination des composants réellement actifs contre la corrosion dans la formulation actuelle...

Figure 9 (anciennement 11)

LIST WIDTH(0)
ANALYSIS PARAMETER FILE 0

WIDTH	10	SLOPE	1531.2
DRIFT	0	MIN.AREA	5000
T.DBL	1000	STOP.TH	100
ATTEN	2	SPEED	2
METHOD	2424	FORMAT	0
SPL.WT	100	IS.WT	1

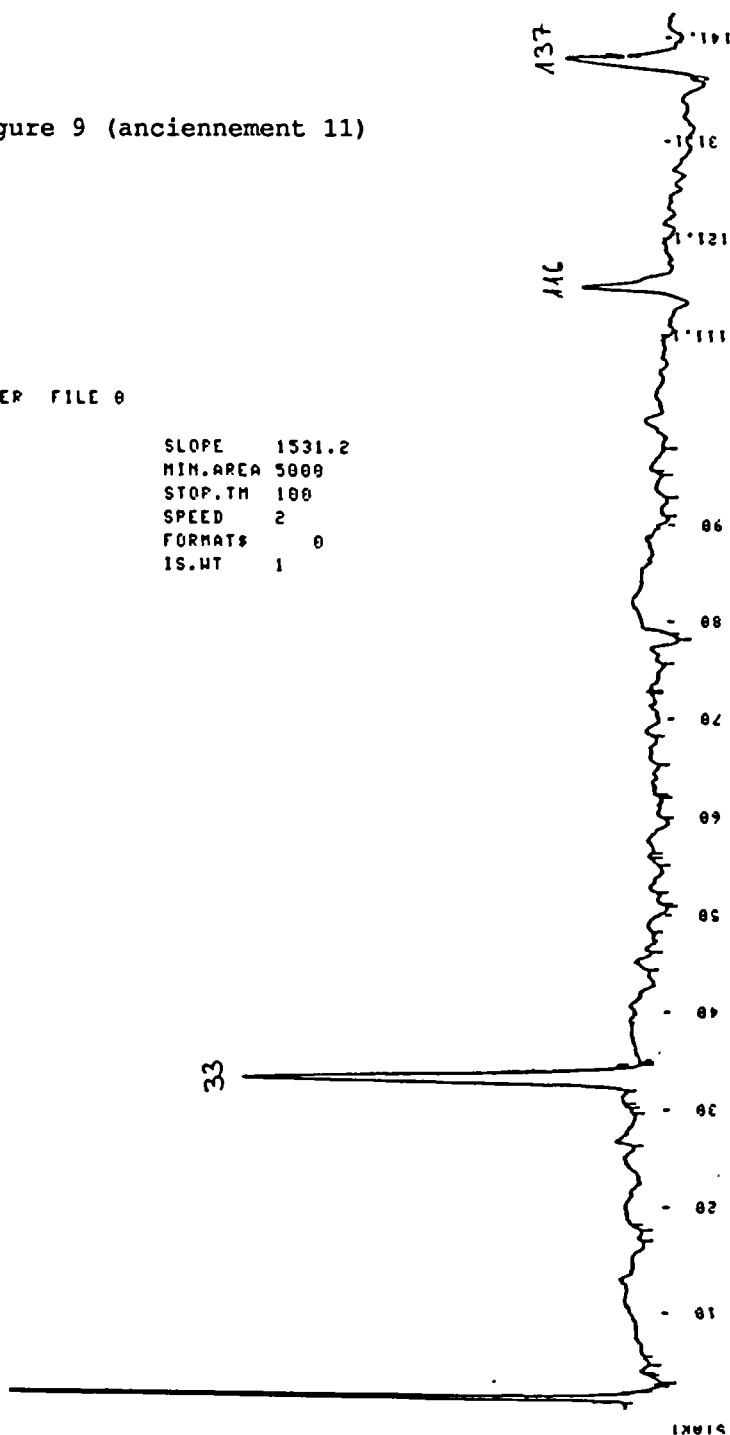


Figure 9 - Chromatogramme HPLC d'une solution aqueuse de
Solamine 129® à 1,02 g/l.
Conditions HPLC: Colonne Hypersil ODS; l=15 cm; d=4,6 mm;
dp=5µm; débit=2 ml/mn; boucle d'injection 50µl ;
éluant: eau à pH=2,5 (acide Phosphorique)

Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie

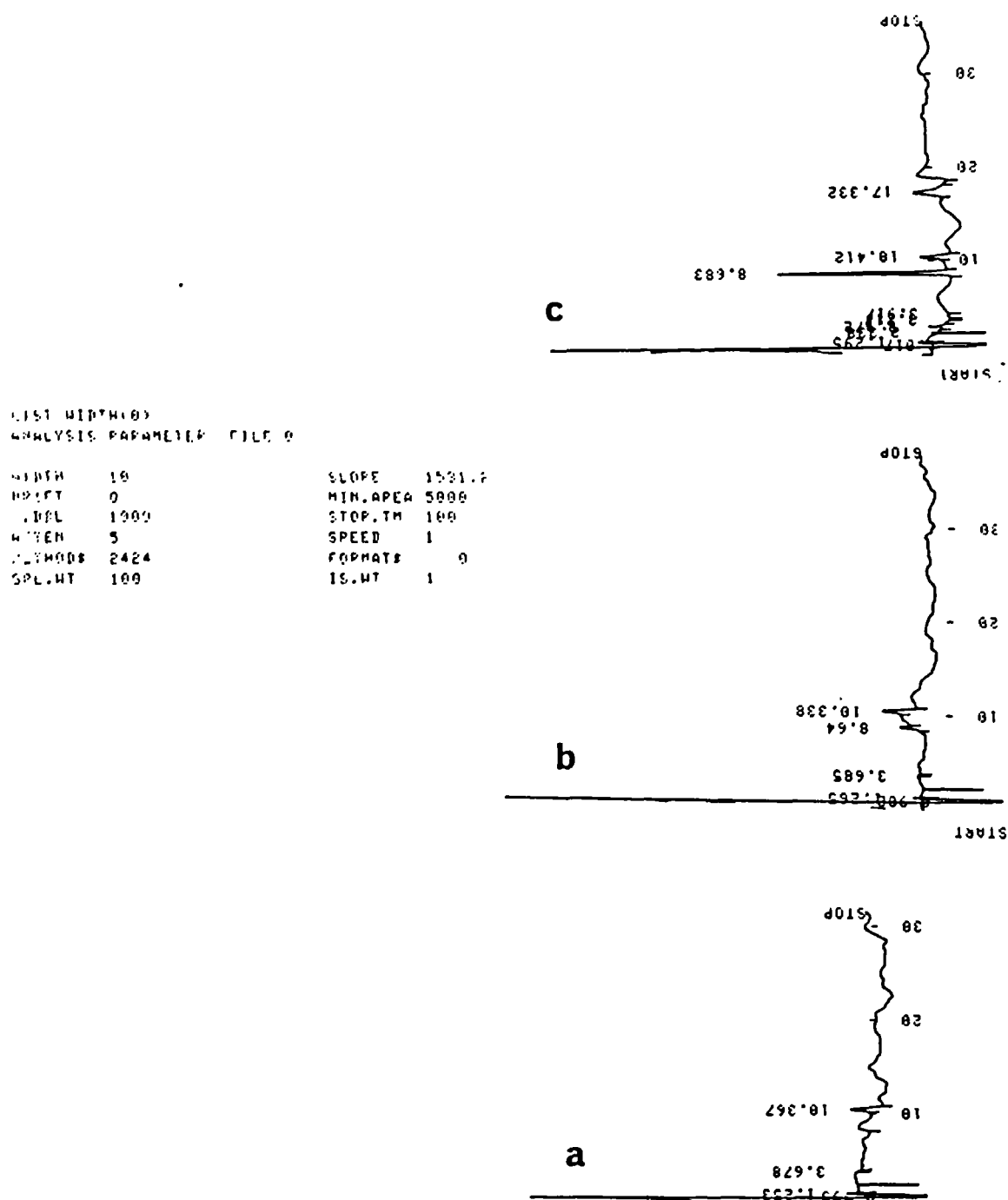


Figure 10 - Chromatogrammes HPLC de:

- a) solution aqueuse à pH 2,5
- b) solution aqueuse de Solamine 129® à 102 mg/l (pH=2,5)
- c) solution aqueuse de Solamine 129® à 1,02 g/l (pH=2,5)

Conditions HPLC: Colonne Hypesil ODS; l=15 cm; d=4,6 mm;
dp=5 µm; débit= 2 ml/min; boucle d'injection de 50 µl;
éluant: eau 90%; acétonitrile 5%; TMAH à 25% dans le
méthanol :5%; pH=2,5 (acide phosphorique)

2.5 - INTERCOMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES DE DOSAGE TESTEES.

Toutes les méthodes ont été comparé :

- en utilisant le même étalon et les mêmes solutions mères de Solamine 129®
- dans le domaine de concentration allant de 0 à 100 mg/l de Solamine 129®
- sur les mêmes compositions de fluides synthétiques (0, 15 ou 30 g/l de NaCl ou réel (eau géothermale de Fresnes)
- sur la base dutemps d'analyse, du nombre des étapes et de la facilité de mise en oeuvre sur site ou au laboratoire.

HPLC

Nous recherchions une méthode de dosage de la Solamine 129® à des teneurs variant entre 0 et 5 mg/l dans le fluide géothermal du Dogger.

Avec les conditions opératoires décrites précédemment, l'analyse quantitative de cet inhibiteur organique de corrosion ne peut être envisagée à des concentrations inférieures à 100 mg/l en solution aqueuse par HPLC.

En outre, la chromatographie est une méthode plus coûteuse en matériel, produits et temps passé pour optimiser les conditions du dosage.

Méthode volumétrique

La méthode volumétrique ne permet pas non plus de mesures de concentration aussi faibles. Sa limite est de l'ordre de 20 mg/l en inhibiteurs dans l'eau.

Méthodes colorimétriques

La figure 11 présente les courbes d'étalonnage obtenues avec les quatre méthodes colorimétriques. Elles sont comparées sur une même échelle en concentration en Solamine 129® et sur une même échelle de Densité Optique.

Méthode colorimétrique N°2

La méthode spectrométrique n°2 (orangé de méthyle, chloroforme, milieu basique puis acide) permet de doser sélectivement les ammoniums quaternaires sans interférence par les amines. C'est la plus sensible pour le dosage de la Solamine 129® en eau douce et salée. Malheureusement, elle nécessite une alcalinisation de la solution à doser. Or, on ne peut ajouter une base au fluide du Dogger sans précipiter du carbonate de calcium (Calcite, CaCO_3). Ce carbonate empêche la séparation des phases organique et aqueuse. Cette méthode, par ailleurs extrêmement fine, est donc inadaptée pour l'eau du Dogger.

Méthode colorimétrique N°3

La méthode spectrométrique n°3 (bleu disulfine, chloroforme) permet de doser les tensioactifs cationiques. Mais d'une part, elle est peu sensible. D'autre part, elle n'admet pas des concentrations en NaCl telles que celles rencontrées dans l'aquifère du Dogger.

Méthode colorimétrique N°4

La méthode spectrométrique n°4 (alizarine sulfonate de sodium, chloroforme) permet de doser les tensioactifs cationiques. Elle est indépendante de la teneur en NaCl. Mais, elle n'est pas très sensible. Par exemple, l'erreur commise en faisant le zéro du spectromètre avec une cuve d'eau au lieu d'un blanc correspond à une concentration en Solamine 129® de l'ordre de 0,5 mg/l. On peut l'utiliser à la rigueur dans notre problème, mais elle ne semble pas être la mieux adaptée.

Méthode colorimétrique N°1

La méthode spectrométrique n°1 (orangé de méthyle, dichloroéthane) permet de doser les amines. Elle est bien adaptée à notre problème : elle permet des dosages de Solamine 129® à 0,1 mg/l près. L'agitation manuelle de l'ampoule à décanter constitue le point faible de la méthode. D'une part, secouer une ampoule à décanter pendant 7 minutes est fastidieux. D'autre part on peut difficilement assurer que l'agitation modérée préconisée représente la même chose pour chaque opérateur.

On ne peut cependant pas envisager l'emploi d'un agitateur mécanique d'ampoule à décanter pour les analyses sur site. Par conséquent, nous avons essayé de remplacer l'ampoule à décanter et l'agitation manuelle par une éprouvette graduée de 100 ml et un agitateur magnétique. Tous les volumes ont été divisés par 2.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

**Le nouveau mode opératoire utilisant la méthode colorimétrique
N°1 devient donc :**

Dans une éprouvette graduée de 100 ml, introduire :

- 50 ml précisément de solution à doser
- 2 ml de solution tampon pH=3,75
- 1,25 ml de l'orangé de méthyle
- 10 ml précisément de dichloro-1,2-éthane
- un barreau magnétique de taille adéquate
- Placer l'éprouvette sur un agitateur magnétique.
- Agiter à 600 tours/minute pendant 6 minutes. Laisser décanter (environ 2 minutes).
- A l'aide d'une pipette, introduire un peu de phase organique (inférieure) dans une cuve en quartz 1 cm.
- Passer au spectrophotomètre à 430 nm (coefficient 100). Noter la densité optique.

Les courbes d'étalonnage obtenues avec ce mode opératoire sont presque parfaitement identiques à celles obtenues avec l'ampoule à décanter. Les mesures sont beaucoup moins pénibles pour le technicien. Le problème d'émulsion est éliminé.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

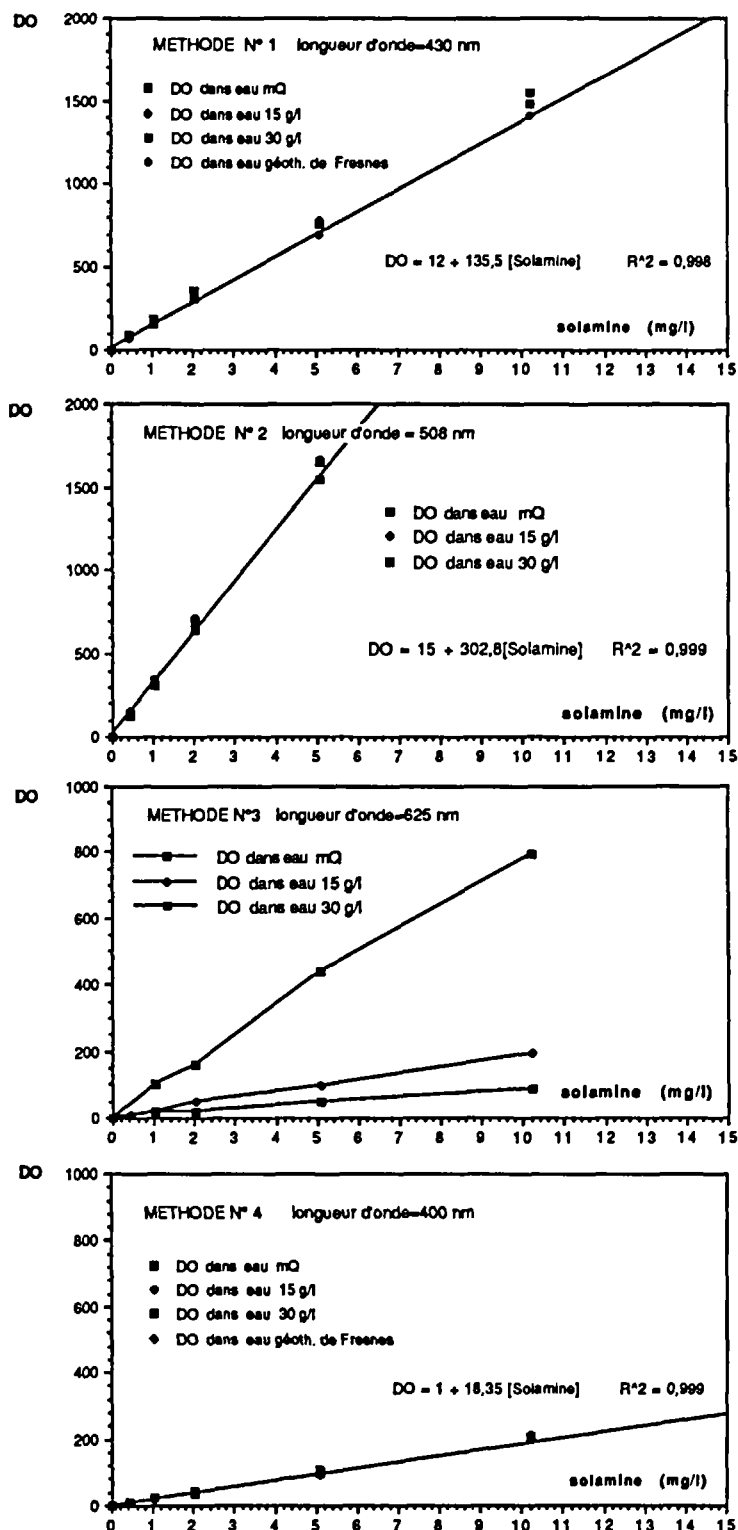


Figure 11 - Intercomparaison des quatre méthodes colorimétriques sur la base de leurs courbes d'étalonnage. Elles sont comparées sur une même échelle en concentration en Solamine 129® et sur une même échelle de Densité Optique.

3 - APPLICATIONS DES METHODES DE DOSAGE A DES PROBLEMES CONCRETS

3.1 - CONDITIONNEMENT DES ECHANTILLONS CONTENANT DE LA SOLAMINE 129®

Des solutions mères de Solamine 129® en eau mQ à 0, 15 et 30 g/l en chlorure de sodium ont été fabriquées en Mars 1991 pour établir les gammes étalons des différentes méthodes proposées dans ce rapport.

Les échantillons contenant de la solamine 129® "moussent" lorsqu'ils sont secoués fortement.

L'expérience suivante a montré que cette mousse est due à la Solamine 129® et qu'il faut prendre certaines précautions lorsque l'on prélève des échantillons contenant de la Solamine 129® en vue d'analyse de cette dernière.

Expérience de la mousse

Dans une fiole jaugée de 250 ml, on introduit 100 ml de solution aqueuse de Solamine 129® à 20,4 mg/l. On agite violemment et longtemps afin de créer le plus de mousse possible à la surface. On prélève rapidement (avant que la mousse ne disparaisse) 50 ml de la solution aqueuse. On mesure la concentration en Solamine 129® dans cet échantillon (méthode colorimétrique n°1 et par dilution). On trouve une concentration de 17,8 mg/l. Dans la fiole de 250 ml, après que la mousse soit retombée, on dose la teneur en Solamine 129® des 50 ml restants par la même méthode. On trouve 22,5 mg/l. L'expérience a été recommencée à trois reprises. Chaque fois, la concentration dans les 50 derniers ml est de 25 à 30 % supérieure à celle des 50 premiers.

Cette expérience montre que lorsque la solution contenant des tensioactifs est agitée violemment, une concentration des agents tensioactifs s'opère aux interfaces air-air, dans la mousse. Ceci requiert nécessairement un abaissement de la teneur en tensio-actifs dans la phase liquide.

Influence de la nature du flaconnage sur la conservation des échantillons

Nous avons été amenés à la fin du mois de Mars 1991 à prélever et stocker des échantillons de fluide géothermal traité à la Solamine 129® : échantillons prélevés au puits géothermal de Blanc-Mesnil le 27 Mars 1991 à

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

10H46 et au puits géothermal de Clichy-sous-Bois le 28 Mars 1991 à 9H05. Pour ce, nous avons utilisé des flacons en verre et en plastique.

Etant donné la nature tensioactive des composés dosés, on pouvait craindre que les récipients en plastique habituellement employés pour les prélèvements ne soient pas adaptés. Sur ces deux sites (Le Blanc-Mesnil et Clichy-sous-Bois), nous avons utilisé des flacons en verre et en plastique. Nous ne sommes pas parvenu à mettre en évidence une meilleure conservation des échantillons de Solamine 129® dans l'un ou l'autre de ces flaconnages. L'évolution temporelle de l'inhibiteur ne dépend pas significativement du flacon dans lequel il est conservé. La proportion d'inhibiteur adsorbé par les parois du récipient est sans doute minime.

3.2 - DEGRADABILITÉ DE LA SOLAMINE 129®

Tous les échantillons et solutions mères de Solamine 129® utilisés durant ce stage ont été conservés au laboratoire de l'IMRG à une température variant entre 18 et 22 °C.

Les solutions mères de Solamine 129® en eau mQ à 0, 15 et 30 g/l en chlorure de sodium fabriquées en mars 1991. En juin 1991 aucune évolution en concentration de Solamine 129® de ces solutions mères n'a été détectée, quelque soit la méthode de mesure.

La conservation de la Solamine 129® dans les échantillons d'eau géothermale prélevés a été étudiée. Pour ce faire, la concentration en Solamine 129® des échantillons prélevés au Blanc-Mesnil le 27 Mars 1991 à 10H46 et à Clichy-sous-Bois le 28 Mars 1991 à 9H05 a été suivie pendant 60 jours par les méthodes colorimétriques n°1 et n°4.

Les résultats de ces mesures sont exposés ci-après :

Le Blanc Mesnil

Temps (jours)	Solamine 129® (mg/l) Méthode N° 1	Solamine 129® (mg/l) Méthode 4
0	3,7	3,8
2	3,5	4,4
6	3,4	4,4
7	3,2	4,2
27	3,3	3,5
60	2,0	-

Clichy sous Bois

Selon l'exploitant de ce puits, la concentration en Solamine 129® le jour du prélèvement était de 3,6 mg/l. Il est bien évident que son seul moyen pour connaître le dosage approximatif est la relève périodique du niveau de la cuve de stockage de Solamine 129® et du débit de production de son puits (diviser la quantité injectée par le volume d'eau géothermale produite durant un intervalle de temps).

Temps (jours)	Solamine 129® (mg/l) Méthode N° 1	Solamine 129® (mg/l) Méthode 4
0	3,6	3,8
5	3,4	2,4
26	1,9	1,7
60	1,5	1,7

Ces résultats indiquent que les dosages sur terrain (à t=0 jour) immédiatement après prélèvement ne mettent pas en évidence de différence entre les méthodes 1 et 4 : l'inhibiteur de corrosion n'a pas eu le temps de se dégrader et n'a pas changé chimiquement.

Cependant, selon que l'on choisit la méthode 1 ou 4, pour t>0 jour, on ne trouve pas les mêmes concentrations en inhibiteur. Ces résultats, présentés sur les figures 12 et 13 laissent supposer que les méthodes 1 et 4 ne dosent pas exactement les mêmes composants de la Solamine 129® et que les différents composants ne se dégradent pas de la même façon.

A long terme, tous les composants de la Solamine 129® présents dans l'eau géothermale semblent se dégrader. En effet, des mesures sur des échantillons acidifiés provenant du puits de Cachan, prélevés depuis plus de 7 mois, confirment cette observation : il était impossible d'y mettre en évidence la moindre trace d'inhibiteur alors qu'ils en contenaient plusieurs mg/l lors du prélèvement.

L'origine bactérienne de cette dégradation est fortement soupçonnée. Des expériences complémentaires devraient être envisagées pour mettre en évidence cette hypothèse. A partir d'un échantillon de même origine effectuer des analyses bactériologiques et suivre l'évolution des teneurs en Solamine 129® dans les cas suivants:

- a) solution conservée à 20°C,
- b) solution conservée au froid,
- c) solution stérilisée par un agent bactéricide (autre que la Solamine 129®)

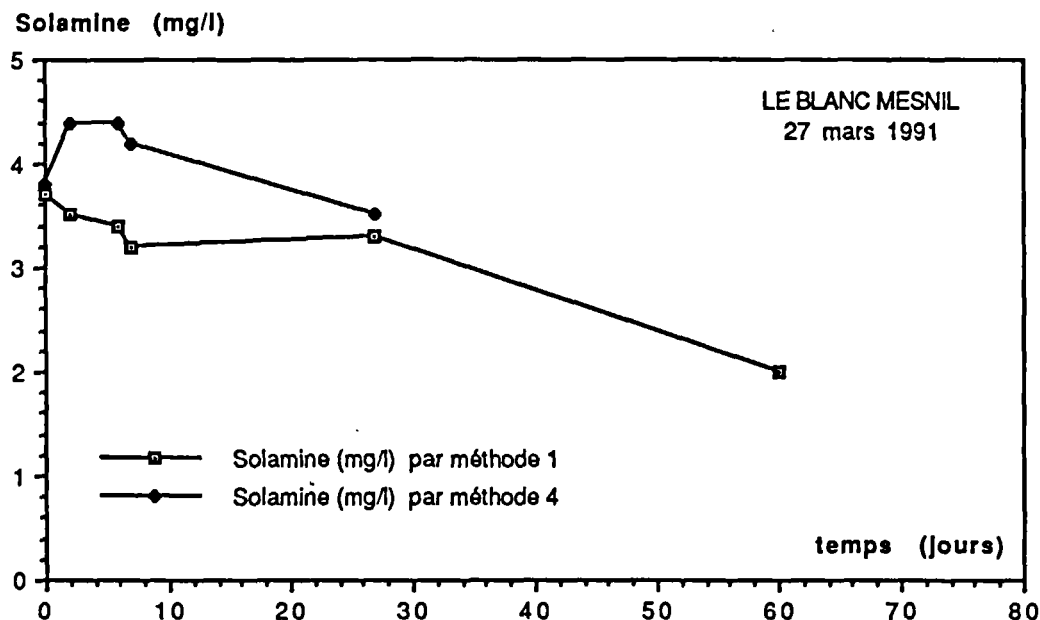


Figure 12 - Suivi, par les méthodes colorimétriques N° 1 et N° 4, de la concentration en Solamine 129® en fonction du temps. Echantillon prélevé au puits de production du Blanc Mesnil le 27/03/91 à 10h45.

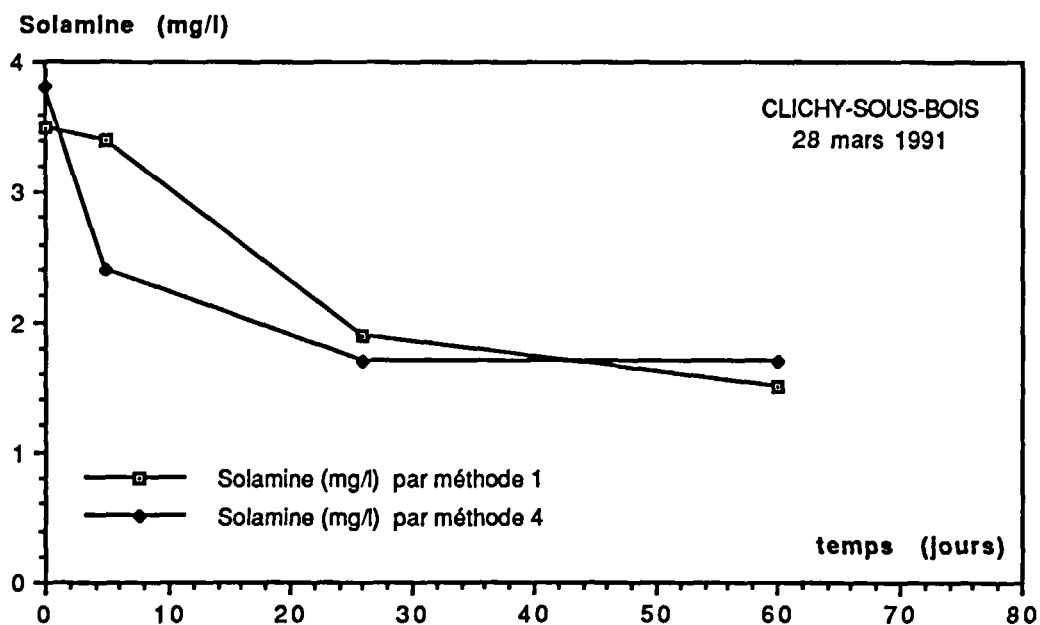


Figure 13 - Suivi, par les méthodes colorimétriques N° 1 et N° 4, de la concentration en Solamine 129® en fonction du temps. Echantillon prélevé au puits de production de Clichy s/s Bois le 28/03/91 à 9H05

3.3 - SUIVI DE LA CONCENTRATION EN SOLAMINE 129® DURANT UN CYCLE D'INJECTION.

Les premières injections d'inhibiteurs de corrosion dans les doublets géothermiques s'effectuèrent dans les puits de production au niveau de la pompe d'exhaure. L'inconvénient de cette technique était de ne protéger que la boucle géothermale de surface et le puits de réinjection, le puits de production restant sans protection. La tendance actuelle est l'injection d'inhibiteurs par un Tube de Traitement en Fond de Puits (TTFP). L'ensemble de l'installation est ainsi protégé. Le plus souvent, que le traitement se fasse au fond du puits ou au niveau de la pompe d'exhaure, l'injection s'effectue en semi-continu: des phases d'injection et de non injection d'inhibiteur se succèdent par cycles.

La concentration en Solamine 129® de l'eau produite par deux puits géothermiques a été suivie durant un cycle d'injection. Le doublet géothermique du Blanc-Mesnil est traité par TTFP, alors que celui de Tremblay-en-France est traité à partir du niveau de la pompe d'exhaure. Pour ces deux installations, l'injection de Solamine 129® s'effectue en semi-continu.

Conditions des cycles

Le Blanc Mesnil le 27/03/91	Tremblay-en-France le 24/05/91
Débit d'exploitation : 198 m ³ /h	Débit d'exploitation : 175 m ³ /h
Injection de solamine pendant 5 min	Injection de solamine pendant 4 min à 2 l/h
Non-injection pendant 15 min	Non-injection pendant 16 minutes
	Injection moyenne : 1,1 mg/l

Les résultats de ces suivis sont donnés ci-dessus:

Temps (min)	Le Blanc Mesnil Solamine 129® (mg/l) Méthode 1	Tremblay-en France Solamine 129® (mg/l) Méthode 1
0	3,4	1,4
4	3,2	1,4
8	3,5	1,0
12	3,5	1,3
16	4,0	0,9
20	3,5	0,7

Les figures 14 et 15 présentent les évolutions de la concentration en Solamine 129® en fonction du temps durant les cycles respectifs du puits de Blanc-Mesnil et du puits de Tremblay-en-France. Il est à remarquer que les intervalles de temps d'injection et de non-injection qui sont indiqués sur ces figures sont ceux de la surface et en rapport direct avec le moment du prélèvement. Il est aisé de remarquer sur ces figures que les fluctuations sont beaucoup plus lissées au Blanc-Mesnil: les éventuels cycles d'arrivée d'inhibiteur au fond du puits sont effacés entre le fond et la tête de puits de production. A Tremblay-en-France les fluctuations sont plus marquées: la concentration de la Solamine 129® arrivant en surface varie entre 0,7 et 1,5 mg/l. Par conséquent, la mesure ponctuelle de la concentration en Solamine 129® sur un puits traité à partir de la pompe d'exhaure n'est pas forcément significative de l'injection moyenne.

3.4 - PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS CONTENANT DE LA SOLAMINE 129®

L'expérimentation des méthodes nous a amené à prélever et stocker des échantillons de fluide géothermal.

Un certain nombre de précautions particulières sont apparues nécessaires lors du prélèvement en vue du dosage de l'inhibiteur de corrosion. L'eau géothermale est prélevée à l'aide d'un piquage généralement sur le puits de production. En dehors des recommandations habituelles de prélèvement (flaconnage propre etc...) il est indispensable avant de prélever laisser couler le fluide un certain temps et de rincer le récipient d'échantillonnage avec le fluide à prélever. A sa sortie du puits, l'eau géothermale mousse du fait de la présence des tensio-actifs de la Solamine 129®. Il faut éviter de faire mousser et surtout de faire sortir la mousse du flacon d'échantillonnage. En effet, les amines et ammoniums dosés se trouvent préférentiellement dans cette mousse. Les mesures d'inhibiteurs doivent s'effectuer dans un bref délai après l'échantillonnage (trois jours maximum). En effet, on note une évolution en fonction du temps et une dégradation non négligeable des composés dosés.

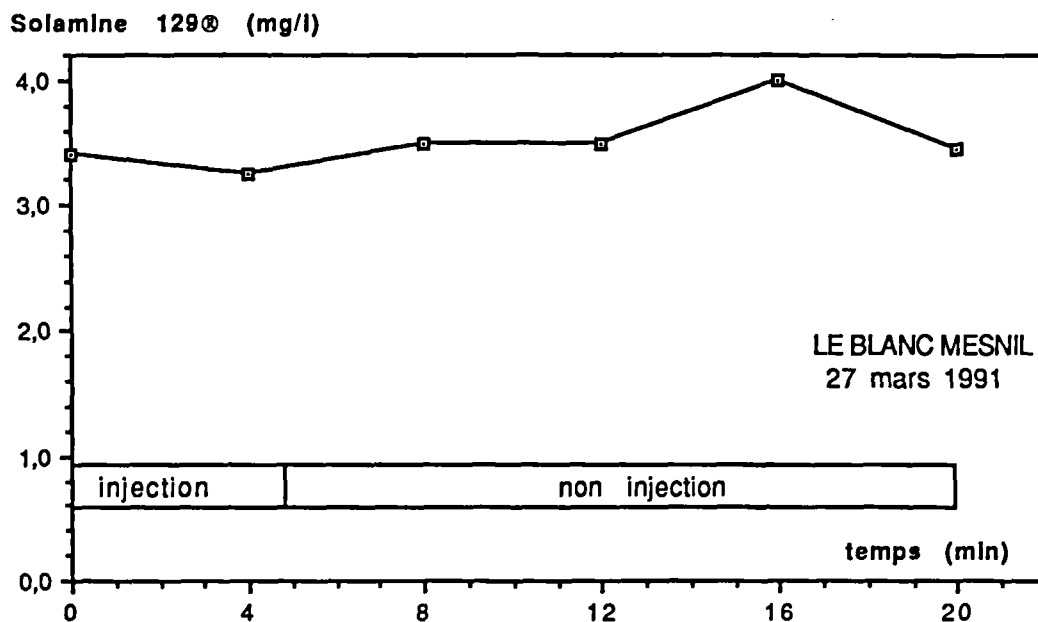


Figure 14 - Evolution de la concentration en Solamine 129® en fonction du temps durant le cycle d'injection de Blanc-Mesnil le 27 Mars 1991

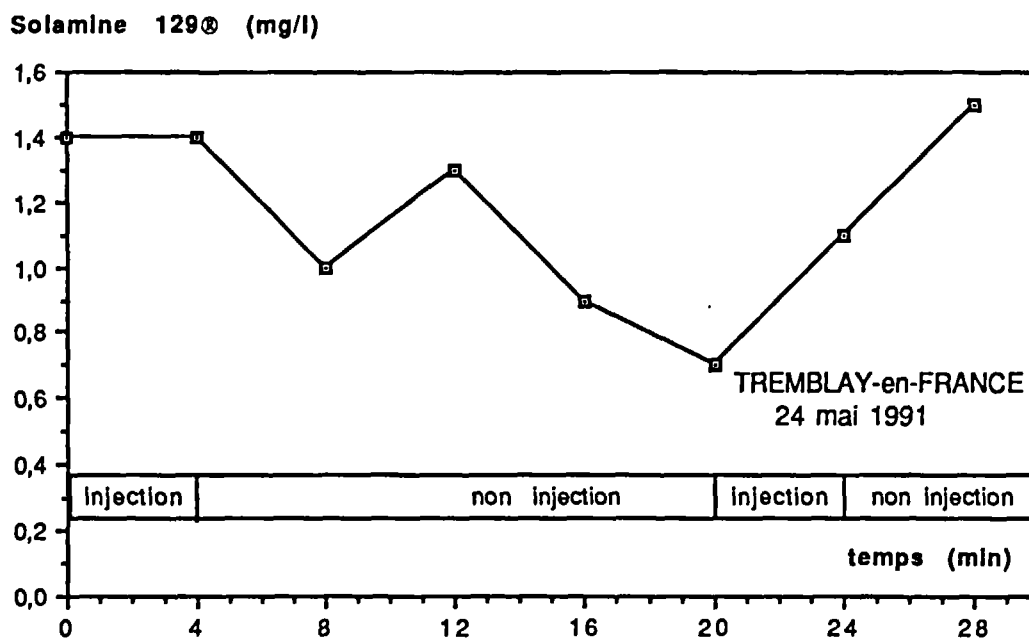


Figure 15 - Evolution de la concentration en Solamine 129® en fonction du temps durant le cycle d'injection de Tremblay-en-France (le 24 Mai 1991).

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

4 - CONCLUSION

Nous souhaitons doser les inhibiteurs organiques de corrosion utilisés actuellement en géothermie. Nous avons été amené à choisir un inhibiteur comme étalon : la Solamine 129® de SEPPIC. La méthode analytique à définir devait être applicable sur site et fiable pour des concentrations variant de 0,1 à 100 mg/l de Solamine 129®.

Nous avons testé, utilisé et comparé plusieurs méthodes de dosage d'amines et d'agents tensioactifs cationiques et non ioniques sur des solutions d'eaux douces, salées et géothermales.

Nous avons vu que certaines de ces méthodes ont un seuil limite de détection supérieur aux concentrations rencontrées en géothermie (méthode volumétrique, HPLC). Elles ne sont pas applicables sans concentration préalable des composés à doser, technique trop lourde pour des manipulations de terrain. D'autre part, l'analyse par HPLC demanderait des temps d'analyse déraisonnables.

D'autres méthodes ne sont pas applicables lorsque la matrice du produit à doser est l'eau du Dogger du Bassin Parisien, soit à cause de la présence du chlorure de sodium qui interfère (méthode colorimétrique n°3), soit à cause de la présence du carbonate de calcium (méthode colorimétrique n°2).

Deux des méthodes testées correspondent à nos désirs initiaux (les méthodes colorimétriques n°1 et 4). La première est plus sensible et rencontre notre préférence. Son inconvénient majeur était de nécessiter 6 minutes d'agitation manuelle d'ampoule à décanter, travail fastidieux et harrassant, surtout si on a un grand nombre d'échantillons à analyser. Cette phase de l'analyse a été remplacée par une agitation magnétique sans modification de la qualité du dosage.

L'utilisation de ces méthodes sur des sites traités nous a permis d'acquérir d'ores et déjà quelques données fort intéressantes sur la dégradation des inhibiteurs organiques de corrosion et sur les variations de concentration de ce produit en tête de puits sur des installations traitées en semi-continu.

D'autres applications de ces méthodes d'analyse peuvent être envisagées dans l'avenir. L'appui analytique permettra la poursuite de nouveaux travaux destinés à optimiser le traitement par inhibiteurs organiques de corrosion.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

5 - REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AL HATIM A.A.; IBRAHEEM B.B., (1989) - Spectrophotometric determination of 1-naphthylamine in aqueous solution by coupling with diazotized 4-aminobenzophenone. *Analytical Letters*; ISSN 0003-2719; Coden ANALBP; USA; DA. 1989; Vol. 22; n°. 9; pp. 2091-2103

ARAKELOVA O.K. KARAPETOV K.A., MAMEDOV I.A., MANAKHOVA T.K., OL'SHVANG D.E., (1974) - Inhibitors of the hydrogen sulfide corrosion of underground equipment of wells on the petroleum fields of the city of Baku, *Korroz. Zashch. Neftegazov. Prom. (KZNPAN)*; 72; (3); pp.10-13

AUERBACH M.E., (1944) - *Ind. Eng. Chem. Anal.Ed.*, n°16, p 739

BALLEUX B., CAUMETTE P., COSTE J.F. et LEBECQ J.C., (1974) - *Journal Français d'Hydrologie*, n°13, Avril 1974.

CHARLOT G., (1983) - *Chimie analytique quantitative, Méthodes chimiques et physicochimiques*, éditions Masson & Cie, p 83

CHARONNAT et al., (1957) -, Détection dans les laits d'ammoniums quaternaires, *Ann. Pharm. Fr.*, n° 15, pp 673-676

COUGET, P., et al., (1981) - *Corrosion et inhibition des puits et collectes*, éditions Technip, pp 82.

DAUMAS S., GOYENECHÉ O. et BIANCHI A., (1985) - Activités métaboliques des bactéries des eaux géothermales du Dogger et du Trias du Bassin Parisien. *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 301, Série III, N°6, pp. 295-297.

DENISOV A.N., BABADZHANOVA N.Y., (1982) - Effect of quaternary salts of some amines on the hydrogen sulfide corrosion of carbon steel, *Izv. Akad. Nauk UzSSR, Ser. Tekh. Nauk (IUZTA4,05162629)*; 87 (4).

FOUILLAC C., (1987) - Les traitements par additifs chimiques des phénomènes de corrosion et de dépôt. Expérience de l'exploitation du Dogger du Bassin Parisien. *Géothermie Actualités*, Vol.4, N°3, pp. 35-38.

FOUILLAC C., FOUILLAC A.M., CRIAUD A., (1990) - Sulphur and oxygen isotopes of dissolved sulphur species in formation waters from the Dogger geothermal aquifer, Paris Basin, France. *Applied Geochemistry* Vol. 5, n° 4 p. 415-427.

**Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie**

GILL T.A., THOMPSON J.W., (1984) - (Analyse rapide et automatisée , par HPLC de partage à sélectivité ionique, des amines dans les produits de la mer), Journal of food science; ISSN 0022-1147; USA; DA. 1984; Vol. 49;n° 2; pp. 603-606

GERARG, A. et VARET, J., (1984) - La géothermie en France - Situation actuelle et perspectives d'avenir, T.S.M., oct. 1984, pp. 477-491.

GIRAUD B., (1960) - Etude des propriétés inhibitrices des détergents anioniques synthétiques, Thèse de Doc. Pharmacie, Lyon.

HAAS R., SCHREIBER I., LOSEKAM M., KOSS G., (1989) - Separation, detection et dosage de benzidine, alpha - et beta-naphtylamine, Fresenius Zeitschrift fuer analytische Chemie; ISSN 0016-1152; Coden ZACFAU; DEU; DA. 1989; Vol. 335; n°. 8; pp. 980-981

IGNATIADIS I., LAFFORGUE M., TETON S., (1991) - Evaluation de l'action de différents produits sur les dépôts de corrosion des aciers doux en milieu géothermal reconstitué et réel. Rapport BRGM - IRG SGN 91, à paraître.

JEGOROV A., TRISKA J., BENDOVA V., SAFAR M., (1989) - Determination de la teneur en amine primaire du gaz naturel provenant de gisement et de stockage souterrain. Stanoveni obsahu primarnich aminu pri tezbe zemniho plynu zloziska a podzemniho zasobniku plynu , Plyn; ISSN 0032-1761; Coden PVZTAK; CSK; DA. 1989; Vol. 69; n°. 4

LE DINH BAO B., (1990) - Etude du comportement des inhibiteurs de corrosion en statique et en dynamique. Roche - réservoir du Dogger à Cachan (Val de Marne). Rapport BRGM n° R 30683 IRG/SGN 90, 74 p.

LEMALE J., (1989) - Bilans de la filière géothermique en France, Réseaux et chaleur, 3, juillet-août-sept. 1989, 65-76 AFME, La filière géothermique 1er bilan, 2è édition, 728, juin 1987, 80 p.

LEPAGE J.N, ROCHA E.M., (1983) - Liquid chromatography with postcolumn reaction for detection of amines and amino acids, Analytical chemistry (Washington); ISSN 0003-2700; USA; DA. 1983; Vol. 55; n°. 8; pp. 1360-1364

MALAIYANDI M; THOMAS GH; MEEK ME, (1979) - Sampling and analysis of some corrosion inhibiting amines in steam condensates, J. Environment. Sci. Health, A; USA; DA. 1979; Vol. 14; n° 7; pp. 609-627

MAMEDOV I.A., AGAEV N.M., MAMEDOVA I.F., ALEKPEROVA Y.A., SHARIFOV F.R., RZAEV M.S., (1967) - Inhibitors of hydrogen sulfide corrosion of oil and gas wells, Azerb. Khim. Zh. (AZKZAU); 69; (1); pp. 96-100

MATSUSHITA H; SHIOZAKI T., HANDA T., TANABE K., (1987) - (Separation et détermination d'amines aromatiques par chromatographie inverse en phase liquide a haute performance), Bunseki Kagaku; ISSN 0525-1931; Coden BNSKAK; JPN; DA. 1987; Vol. 36; n°. 4; pp. 244-249

MULLER G., MEISCH HU., (1989) - Separation of inorganic anions by ion chromatography on dye-coated silica gel RP-18, Journal of Chromatography; ISSN 0021-9673; NLD; DA. 1989; Vol.483; pp. 145-151

RUSS KIRSCHENBAUM R., KOZIOL T., WOOLF E., (1989) - Solid phase extraction of quaternary ammonium compounds on diol columns: application to the HPLC determination of CK-1649 in plasma, Journal of liquid chromatography; ISSN 0148-3919; Coden JLCHD8;USA; DA. 1989; Vol. 12; n°. 15; pp. 3051-3059

SAKAI T., OHNO N., (1986) - Simultaneous two- and three-component determinations in multicomponent mixtures by extraction-spectrophotometry and thermochromism of ion-association complexes, Talanta (Oxford); ISSN 0039-9140; GBR; DA. 1986; Vol. 33; n°. 5;pp. 415-419

SAKAI T., OHSUGI Y., KAMOTO T., OHNO N., SASAKI H., (1988) - (Dosage spectrophotométrique du cetylpyridinium chlorure par extraction paire ion en présence de quinidine et de vert de bromocresol), Bunseki Kagaku; ISSN 0525-1931; Coden BNSKAK; JPN; DA. 1988; Vol. 37; n°. 4; pp. 174-179

SIEGLER R., STERNSON LA., STOBAUGH JF., (1989) - Suitability of DTAF as a fluorescent labelling reagent for direct analysis of primary and secondary amines-spectral and chemical reactivity considerations, Journal of pharmaceutical and biomedical analysis., ISSN 0731-7085;Codon JPBADA; GBR; DA. 1989; Vol. 7; n°. 1; pp. 45-55

SIMON P., LEMACON C., (1987) - Determination of aliphatic primary and secondary amines and polyamines in air by high-performance liquid chromatography, Analytical Chemistry (Washington); ISSN 0003-2700; USA; DA. 1987;Vol. 59; n°. 3; pp. 480-484

SMITH JRL., SMART AU., HANCOCK FE., TWIGG MV., (1989) - High-performance liquid chromatographic determination of low levels of primary and secondary amines in aqueous media via derivatisation with 1,2-naphthoquinone-4-sulphonate, Journal of Chromatography; ISSN 0021-9673; NLD; DA. 1989; Vol.483; pp.341-348

SOLON BARREIRA ES., PAZ PARENTE J., DE ALENCAR JW., (1987) - Separation and determination of aliphatic amines by high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection, Journal of Chromatography; ISSN 0021-9673; NLD; DA. 1987; Vol.398; pp. 381-386

SPAGNOLO F., HATCHER MT., FAULSEIT BK., (1987) - HPLC analysis of commercial alkyl and aryl quaternary ammonium compounds used in organoclay type rheological additives, Journal of chromatographic Science; ISSN 0021-9665; Codon JCHSBZ;USA; DA. 1987; Vol. 25; n°. 9; pp. 399-401

UNGEMACH P. et TURON R., (1988) - Injection en fond de puits d'agents inhibiteurs de corrosion/incrustation. Premiers enseignements des essais réalisés dans le Dogger du Bassin Parisien. Géothermie Actualités, Vol.5, N°2, pp. 31-40.

*Méthodes de dosage d'agents tensio-actifs organiques utilisés comme
inhibiteurs de corrosion en géothermie*

VAN LIEDEKERKE B.M., NELIS H.J., LAMBERT W.E. et DE LEENHEER A.P., (1989) - High-Performance Liquid Chromatography of Quaternary Ammonium Compounds on a Polystyrene-Divinylbenzene Column, Anal.Chem. 1989, n° 61, pp 728-732.

WHITESIDE IRC., WORSFOLD P.J., MCKERRELL E.H., (1988) - Determination of alkylamines by high-performance liquid chromatography with post-column fluorescence derivatization, Analytica chimica Acta; ISSN 0003-2670; Coden ACACAM; NLD; DA.1988; Vol. 212; n°. 1-2; PP. 155-163

YAMASHINA T., HIGUCHI K., HIRATA H., (1988) - (Chimie des succinimidoesters. X: Analyses par chromatographie HPLC en phase inverse d'amines primaires aliphatiques avec des benzoates de succinimidyl-1), Yukagaku; ISSN 0513-398X; Coden YKGKAM; JPN; DA. 1988; Vol.37; n°.5; pp 349-355

