

CHROM. 7547

## UTILISATION DE LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHES MINCES POUR L'ANALYSE DES ADDITIFS DANS LES HUILES NEUVES ET USAGÉES

### I. APPLICATION À L'ANALYSE DES DITHIOPHOSPHATES

A. LAMOTTE et J. AUVRAY

Laboratoire de Chimie Analytique, Université de Lyon I, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne (France)

(Reçu le 19 mars 1974)

#### SUMMARY

*Use of TLC for the analysis of additives in fresh and used oils. I. Application to the analysis of dithiophosphates*

Some adsorbent-solvent combinations are proposed for the chromatography of organophosphorus compounds in motor oils. Precise experimental conditions are specified which are necessary in order to obtain good results. It is possible to identify dithiophosphates in these oils and the degradation products, monothiophosphates and phosphates, in used oils. A semi-quantitative method is also described.

#### INTRODUCTION

Dans une récente publication<sup>1</sup>, nous avons mis au point un système solvant adsorbant valable pour la séparation des acides dithiophosphoriques ( $C_nH_{2n+1}O)_2P(S)SH$  ou de leurs sels de zinc pour  $n$  de 2 à 18. Nous avons alors montré qu'il existait une relation entre la migration des substances sur la couche et leur structure moléculaire.

Nous avons alors essayé d'utiliser ce système chromatographique pour analyser les sels d'acides dithiophosphoriques utilisés comme additifs d'extrême pression ou comme additifs anti-oxydants et anti-usure dans les huiles. La présence d'autres additifs (sulfonates, phénates, amines, organométalliques etc.) dans l'huile, ainsi que l'huile elle-même, se sont révélées gênantes et nous avons été contraints d'apporter un certain nombre de modifications aux conditions expérimentales. D'autre part, l'analyse des composés phosphorés et thiophosphorés obtenus dans les résidus de dégradation de ces huiles a nécessité la mise au point d'autres solvants. Nous montrons également que ces systèmes chromatographiques se prêtent très facilement aux analyses semi-quantitatives et quantitatives.

De tels essais ont déjà été tentés. En 1965, Geldern<sup>2</sup> propose une méthode basée sur la chromatographie des dithiophosphates de zinc après traitement par la

diéthylamine. Cette méthode testée au laboratoire uniquement à partir des données du *Chemical Abstracts*, ne nous a pas donné de bons résultats et il apparaîtrait une dégradation des produits sur les couches d'alumine: nous manquons également de toute donnée expérimentale. Il en est de même pour l'utilisation des solvants proposés par les japonais Murata et Okutsu<sup>3</sup> en 1968. Plus récemment Amos et Perry<sup>4</sup> ont donné les possibilités d'analyse d'additifs dans les huiles: les dithiophosphates sont séparés des autres additifs mais ne le sont pas entre eux.

#### LES SYSTÈMES CHROMATOGRAPHIQUES: SOLUTÉS, SOLVANTS, ADSORBANTS

Un grand nombre d'acides dithiophosphoriques et leurs sels, notamment ceux de zinc, ont été synthétisés au laboratoire comme substances de référence. Les acides du type  $(C_nH_{2n+1}O)_2P(S)SH$  ont été préparés, pour  $n$  de 2 à 18, par action du penta-sulfure de phosphore sur les alcools correspondants<sup>5</sup>. D'autres dithiophosphates ont également été préparés à partir des alcools isoamylique et isobutylique ainsi que du méthylisobutylcarbinol et du dodécylphénol. Les sels sont obtenus par neutralisation des acides dans un solvant adéquat<sup>5</sup>.

Les couples adsorbant-solvant mis au point pour l'analyse des acides dithiophosphoriques se sont révélés également valables pour certains sels de ces acides tels que les sels de zinc, nickel, bismuth, etc. Il est cependant nécessaire, pour analyser ces dithiophosphates dans les huiles, de pratiquer une élution préalable de l'huile sur la couche d'adsorbant avant le développement du chromatogramme.

Les adsorbants sont des couches de silice commerciales Merck pour les solvants I, II et III et des couches de cellulose commerciales Merck pour le solvant IV. Les couches préparées au laboratoire se sont révélées d'une résistance mécanique insuffisante pour supporter deux développements successifs et les résultats se sont montrés également moins valables<sup>1</sup>. D'autre part, la reproductibilité est nettement meilleure avec les couches commerciales. En raison de la quantité importante d'huile qu'il faut déposer du fait de leur faible pourcentage en additif phosphoré, les couches de silice de 0.5 mm seraient préférables à celles de 0.25 mm: or nous avons obtenu, sur ces couches de 0.25 mm, les résultats présentés ici et ils sont très corrects.

Les différents solvants utilisés sont les suivants:

Solvant I: benzène ou hexane. Ces solvants permettent l'élution de l'huile, de certains additifs non phosphorés et de composés totalement estérifiés  $XYZP(S)$  ( $X, Y, Z = RO$  ou  $RS$ , et  $R$  est aliphatique ou aromatique). Ces derniers composés se trouvent souvent à côté des dithiophosphates comme produits secondaires de leur synthèse. L'élution est plus rapide avec l'hexane mais plus complète avec le benzène.

Solvant II:  $n$ -pentane—acétone—méthanol—diéthylamine—ammoniaque concentrée (60:20:5:3:0.4). Ce solvant permet la séparation des dithiophosphates en fonction de la nature des radicaux fixés sur le groupement thiophosphoré ( $>P(S)S^-$ ). Avec ce solvant basique les acides et leurs sels sont ionisés et migrent sous forme anionique. Les composés  $(C_nH_{2n+1}O)_2P(S)S^-$  migrent d'autant plus que  $n$  est élevé. Les conditions expérimentales influent beaucoup sur les  $R_F$  à cause de nombreux composants très volatiles de ce solvant et on peut être conduit à modifier les pourcentages des composants en fonction du degré de saturation des cuves utilisées. Ce solvant doit être utilisé fraîchement préparé. Une étude complète des conditions d'utilisation de ce solvant a été faite dans une précédente publication<sup>1</sup>.

Solvant III: Acétone-alcool butylique tertiaire-ammoniaque concentrée-eau (50:40:10:10).

Solvant IV: *n*-Propanol-ammoniaque concentrée-eau (60:30:10).

Ces deux solvants permettent, dans la série des esters phosphoriques comme dans celle des dithiophosphoriques, la séparation des dérivés organiques: mono-, di- et triesters. Ils permettent également la séparation d'un ester phosphorique de ses homologues soufrés. Ces deux solvants sont très intéressants pour l'identification des produits de dégradation des dithiophosphates dans les résidus d'huiles usagées ou dans des huiles ayant subi des tests.

Le révélateur le plus intéressant est le réactif molybdique perchlorique (250 ml de molybdate d'ammonium à 4% dans l'eau, 80 ml de  $\text{HClO}_4$  à 70%, 20 ml de  $\text{HCl}$  concentré et 650 ml d'eau distillée). Ce réactif permet également la révélation des autres composés thiophosphorés et phosphorés qui, dans des conditions bien définies, peuvent ainsi être distingués les uns des autres sur le chromatogramme<sup>6</sup>. Cette possibilité est utilisée ici pour identifier les résidus de dégradation.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons éprouvé quelques difficultés pour passer de l'analyse des dithiophosphates comme substances de référence à leur analyse dans les huiles où des conditions expérimentales plus strictes sont nécessaires.

### *Disposition des couches*

Si aucune disposition particulière n'est nécessaire pour l'analyse des substances de référence, dans le cas de celle des huiles il faut partager la couche en plusieurs bandes (Fig. 1) et même dégarnir d'adsorbant les parties hachurées. Après de nombreux essais, c'est la disposition la plus adéquate que nous ayons trouvée pour obtenir une élution correcte de l'huile avant le développement.

### *Dépôt des substances à analyser*

Les substances de références sont mises en solution à 5% dans l'hexane et ensuite déposées, avec un capillaire, sur la chromatogramme, sous forme de taches ou de bandes très fines. Une microsiringue de 10  $\mu\text{l}$  est utilisée pour les analyses quantitatives et semi-quantitatives. Pour les huiles, le dépôt est plus délicat car les dithiophosphates sont à de très faibles concentrations (de l'ordre de 0.5 à 1% en poids dans une grand nombre de cas): celles-ci sont également variables suivant les huiles et leur connaissance approximative est souhaitable sans quoi il faut effectuer des dépôts de différentes quantités sur la même couche. Pour rendre l'huile moins visqueuse il est nécessaire de la diluer d'abord de moitié dans l'hexane. Cette solution est ensuite déposée sous forme d'une bande étroite. Ce dépôt est alors élué sur 2 à 3 cm par de l'hexane ou du benzène et cette courte élution permet d'enlever l'huile de la tache de départ et d'y laisser les dithiophosphates: l'éluant est ensuite évaporé sous un courant d'air froid, un chauffage pouvant dégrader les dithiophosphates. Cette opération: dépôt, élution et évaporation est répétée plusieurs fois de façon à avoir une quantité de dithiophosphate suffisante pour être chromatographiée: en général deux, trois ou quatre fois suffisent.

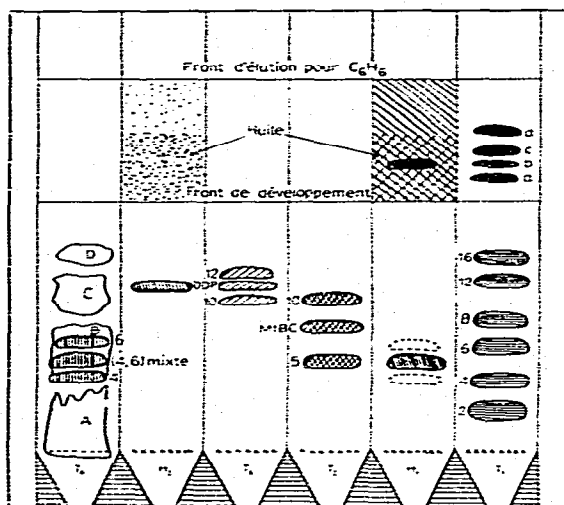


Fig. 1. Analyse de dithiophosphates, dans des huiles neuves avec le solvant II.  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ : mélanges de référence ( $C_nH_{2n-1}(O)_2P(S)SH$  (le numéro correspond à la valeur de  $n$ );  $T_4$ : mélange de référence contenant des additifs non phosphorés (A, B, C, D).  $H_1$  et  $H_2$ : huiles testées (les additifs ne sont pas reproduits). A, B, C, D: additifs (succinimide, phénates de calcium, sulfonates de calcium, polyméthacrylate). a, b, c, d: triesters thiophosphoriques.

### Élution et développement du chromatogramme

L'élution préalable de l'huile est nécessaire car celle-ci est chromatographiable avec les solvants II et III et générerait alors la migration et surtout la révélation des dithiophosphates. L'élution par l'hexane et le benzène donne pour l'huile, ramassée sous forme d'une bande, un  $R_F$  de 0.7 à 0.9. Afin que l'huile migre le plus haut possible, c'est à dire avec les  $R_F$  donnés précédemment, cette élution est effectuée dans une cuve ordinaire non tapissée de papier filtre et sans présaturation préalable par les vapeurs de solvant: le développement doit être au minimum de 15 cm. Dans ces conditions, l'élution dure environ 90 min avec l'hexane et 3 h avec le benzène. Avec l'hexane il reste un certain nombre de composés non élués qui migreront ensuite avec le front des solvants II ou III (Fig. 2), mais ne généreront cependant pas l'identification des dithiophosphates. Les triesters thiophosphorés migrent à la même hauteur que les huiles (Fig. 1). Le solvant est ensuite évaporé sous en courant d'air froid. Le développement du chromatogramme est alors effectué avec le solvant I dans les conditions les plus adéquates choisies en fonction de la nature des dithiophosphates<sup>1</sup>. Les meilleures conditions semblent cependant correspondre au développement dans une cuve tapissée de papier filtre mais sans saturation préalable de la cuve par les vapeurs de solvant: dans ce cas le développement sur 10 cm dure environ 90 min.

Le solvant est ensuite évaporé en passant la couche 10 min à l'étuve à 120 .

### Révélation des dithiophosphates

La chromatographie sous forme anionique des dithiophosphates explique le fait qu'acides et sels correspondants migrent de manière identique sur la couche et également l'inutilité des réactifs spécifiques des cations (dithizone pour le zinc par

exemple) pour révéler les sels. Les dithiophosphates se révèlent en rose ou rouge sur fond blanc, lors de la vaporisation du révélateur; mais, avec le temps par chauffage, la coloration vire au bleu. Avec certains dithiophosphates, tel celui dérivé du dodécylphénol, l'apparition de la couleur rose est plus lente.

#### *Application à l'analyse des résidus*

Comme précédemment, il est nécessaire d'éluer l'huile par le benzène ou l'hexane avant de développer les chromatogrammes avec le solvant III sur silice ou le solvant IV sur cellulose. Les conditions d'élution de l'huile et de développement sont les mêmes que celles décrites ci-dessus. Avec le solvant III nous avons pu mettre en évidence dans les résidus, suivant les huiles et leur état, des mono-, di- et triesters mono-thiophosphoriques et dithiophosphoriques ainsi que des mono-, di- et triesters phosphoriques. Avec le solvant IV nous avons mis en évidence la présence de dérivés phosphorés et soufrés inorganiques. Tous ces produits sont en nombre et concentration variables et il est souvent nécessaire de déposer d'importantes quantités d'huile pour en identifier certains (Fig. 2). Il est souvent nécessaire également de les diluer plus fortement dans l'hexane que les huiles neuves car elles sont encore plus visqueuses que ces dernières. Les dithiophosphates se révèlent en rose et les monothiophosphates [ $-P(S)$ ] en bleu, lors de la vaporisation du molybdate. En chauffant la couche à 120° pendant 5 à 10 min on fait apparaître en bleu les autres monothiophosphates du type [ $(O)P-S-$ ] puis après refroidissement et passage sous un courant d'hydrogène sulfuré, les organophosphorés non soufrés se révèlent également en bleu. Les révélations des organophosphorés sont plus difficiles sur cellulose car la couche ne supporte pas une température de 120° et à 80° on ne révèle pas les triesters (Tableau II).

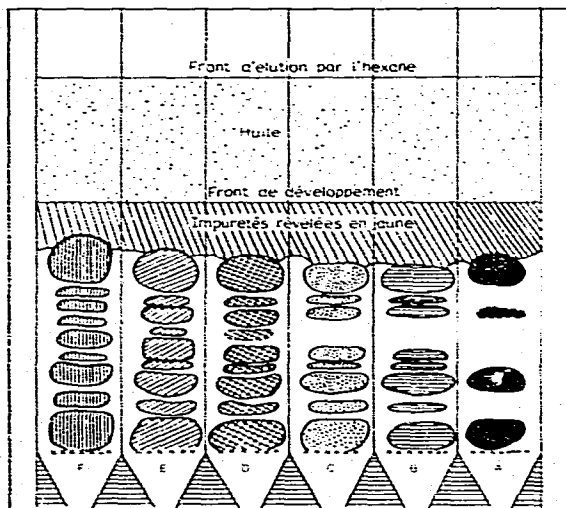


Fig. 2. Analyse des résidus phosphorés, dans une huile dégradée, avec le solvant III. Les dépôts sont faits à différentes concentrations, (A) 10  $\mu$ l, (B) 20  $\mu$ l, (C) 30  $\mu$ l, (D) 40  $\mu$ l, (E) 50  $\mu$ l et (F) 60  $\mu$ l d'un résidu dilué à 15%, en poids dans l'hexane. (Nous n'avons pas cherché à analyser tous ces dérivés phosphorés et thiophosphorés.) Les impuretés proviennent de l'élution incomplète de l'huile par l'hexane.

## RÉSULTATS

Nous avons décrit le processus expérimental nous ayant donné les meilleures conditions de travail. Nous ne discuterons pas ici l'influence sur les  $R_F$  des différents paramètres chromatographiques liés au solvant ou à l'adsorbant (qualité des couches, conditions de développement etc.): cette étude a été effectuée dans des publications antérieures<sup>1,6</sup>. D'autre part, dans la majorité des cas, les utilisateurs ne peuvent pas reproduire exactement les mêmes conditions et nous ne donnerons donc que quelques tableaux de  $R_F$  pour situer approximativement les possibilités de séparation.

## 1. Analyse des dithiophosphates

L'utilisation du solvant II, tel qu'il est donné ici ainsi qu'avec d'autres rapports des composants, sur différents types de silice et dans différentes conditions expérimentales, a été étudiée dans une précédente publication<sup>1</sup>. Nous ne donnerons ici que les résultats obtenus dans les meilleures conditions et la reproductibilité qu'il est permis d'en attendre.

*1.1. La reproductibilité des résultats.* Dans le Tableau I nous donnons les résultats d'analyses d'un certain nombre de dithiophosphates: nous n'avons pas

TABLEAU I

CHROMATOGRAPHIE DE DITHIOPHOSPHATES AVEC LE SOLVANT II (PRODUITS MERCK POUR ANALYSES) DANS DES CUVES ORDINAIRES TAPISSÉES DE PAPIER FILTRE MAIS SANS PRÉSATURATION PAR LES VAPEURS DE SOLVANT

Conditions: (1) Dans la cuve à rainures No. 1 avec les faces avant et arrière et le fond tapissés de papier filtre. 1a et 1'a: deux essais effectués le même jour dans les mêmes conditions ( $t^{\circ}$  extérieure 25°); 1b: essai effectué un autre jour ( $t^{\circ}$  extérieure = 21°) dans les conditions précédentes; 1c et 1d: dans la cuve No. 1 avec les côtés et la face arrière tapissés de papier filtre (1c, 25°; 1d, 21°).

(2) Dans la cuve à rainures No. 2 dans les conditions 1a et 1'a.

(3) Dans une cuve de volume moitié des précédentes dans les conditions 1a et 1'a.

Dithiophosphates analysés	$R_F$ obtenus dans différentes conditions						
	1a	1'a	1b	1c	1d	2	3
$(C_nH_{2n-1}O)_2P(S)S^-$							
$n = 2$	0.16	0.16	0.18	0.22	0.25	0.15	0.14
$n = 3$		0.23	0.26	0.31	0.34	0.24	0.20
$n = 4$	0.28	0.28	0.30	0.35	0.37	0.28	0.25
$n = 4$ (iso)	0.30	0.30	0.33	0.36	0.40	0.31	0.26
$n = 5$	0.35	0.33	0.39	0.44	0.46	0.35	0.30
$n = 5$ (iso)	0.36	0.35	0.40	0.47	0.50	0.36	0.33
$n = 6$	0.42	0.40	0.46	0.52	0.56	0.42	0.38
$n = 8$	0.52	0.48	0.54	0.58	0.61	0.52	0.47
$n = 10$		0.54	0.56	0.66	0.70	0.57	0.52
$n = 12$	0.66	0.62	0.63	0.70	0.74	0.65	0.62
$n = 16$	0.71	0.68	0.71	0.77	0.79	0.73	0.67
$n = 18$		0.72	0.73	0.84	0.84	0.75	0.69
Dérivés du méthylisobutyl- carbinol	0.48	0.45	0.46	0.51	0.51	0.46	0.43
Dodécylphénol	0.64	0.63	0.66	0.72	0.73	0.67	0.63

mentionné les résultats obtenus avec les dithiophosphates mixtes  $[(RO)(R'O)P(S)S^-]$  car il y a un grand nombre de combinaisons possibles. Les résultats présentés ici complètent ceux de la publication précédente<sup>1</sup> et mettent en évidence l'influence des conditions de développement, surtout lorsque des solvants très volatiles, comme le pentane, l'acétone et le méthanol, sont utilisés.

Des écarts encore plus importants ont parfois été observés entre des essais effectués dans les mêmes conditions mais à des époques différentes. Dans la majorité des cas nous avons pu en trouver la raison: (1) la qualité de la diéthylamine est à surveiller car elle se dégrade aisément; (2) la qualité du pentane intervient non sur la résolution mais sur les  $R_F$ . Les résultats sont très différents avec le pentane pour analyses de Merck, Carlo Erba ou Prolabo; (3) le solvant doit être fraîchement préparé et il ne peut être utilisé que deux ou trois fois consécutivement.

Les solvants doivent être de bonne qualité, au minimum "pour analyses", et il faut se méfier du changement de provenance de l'un des constituants.

*1.2. Influence d'un certain nombre d'autres additifs sur l'analyse des dithiophosphates.* Les additifs suivants ont été testés: 4,4'-méthylène, 2,6-ditertiobutylphénol, phénates de calcium, succinimide, paraffine sulfurisée, acide dodécylsuccinique, polyméthacrylate, sulfonates de calcium et benzothiazol. Ces additifs, aux concentrations de 0.5 à 5% en poids dans les huiles, sont plus ou moins solubles dans les hydrocarbures et, à l'exception du dernier, sont plus ou moins élués avec l'huile avant le développement. La présence de ces additifs, même aux concentrations relativement élevées de 5%, ne modifie pratiquement pas, si ce n'est dans les limites de la reproductibilité, les  $R_F$  des dithiophosphates (Fig. 1).

Lors de la vaporisation du révélateur, ils ne donnent pas de coloration mais apparaissent par transparence à travers la couche et il est ainsi possible de les localiser sans gêner la révélation des dithiophosphates.

*1.3. L'utilisation de dithiophosphates de référence.* Compte tenu de l'importance des conditions expérimentales, elle apparaît comme nécessaire pour identifier correctement les dithiophosphates présents dans les huiles. Il faut fréquemment renouveler ces composés qui sont sensibles à l'humidité ambiante et à la chaleur et qui se dégradent: les sels sont cependant beaucoup plus stables que les acides. Il est également possible d'utiliser les relations entre le comportement chromatographique des solutés et leur structure moléculaire<sup>1</sup> après avoir établi ces relations avec un minimum de deux solutés et dans les conditions expérimentales utilisées pour l'analyse de l'huile.

*1.4. La présence d'autres dérivés phosphorés à côté des dithiophosphates.* Elle est fréquente car les dithiophosphates s'obtiennent très difficilement à l'état pur et ne sont pas très stables. Ils sont souvent accompagnés d'esters neutres  $(RO)_3PS$  et parfois de monoesters. Ceux-ci se distinguent facilement par leur révélation en bleu alors que les dithiophosphates se révèlent en rose ou rouge.

*1.5. Identification des dithiophosphates mixtes.* Elle est très difficile car ils migrent à la même hauteur que les autres dithiophosphates possédant le même nombre d'atomes de carbone. Ainsi sur la Fig. 1 le dithiophosphate  $[(C_4H_9O)(C_6H_{13}O)P(S)S^-]$  migre à la même hauteur que  $[(C_5H_{11}O)_2P(S)S^-]$ . En général, comme c'est le cas

dans l'huile  $H_1$  testée, le composé mixte contient un peu des deux autres composés  $[(C_5H_9O)_2P(S)S^-]$  et  $[(C_6H_{13}O)_2P(S)S^-]$ . L'identification peut être confirmée par d'autres techniques telle que le spectrophotométrie dans l'infra-rouge (chapitre III.2).

## II. Analyse des résidus phosphorés de la dégradation d'huiles

Nous avons essayé de mettre en évidence les produits phosphorés obtenus après chauffage ou oxydation d'huiles ou dans des huiles usagées. Dans les huiles peu traitées ou peu usées il apparaît principalement des monoesters phosphorés et thiophosphorés et dans les huiles plus usées il apparaît des produits phosphorés et thiophosphorés inorganiques. Nous donnons dans le Tableau II les possibilités d'identification des produits organiques qui peuvent être alors obtenus. Il n'a pas été possible

TABLEAU II

ANALYSES SUR COUCHES MINCES DES ESTERS PHOSPHORIQUES ET THIOPHOSPHORIQUES DANS UNE CUVE TAPISSÉE DE PAPIER FILTRE (SANS PRÉSATURATION DE LA CUVE PAR LES VAPEURS DE SOLVANT)

Pour les composés dont  $n = 10$  on obtient les mêmes  $R_f$  que pour ceux dont  $n = 8$  ou 10.

Phosphates et thiophosphates ( $n$ de 1 à 10)	Solvant II (sur silice)	Solvant III (sur cellulose)
Trialkoylphosphates	0.80 à 1.00	impossible à révéler
Triéthylphosphate	0.83	sur cellulose
Dialkoylphosphates	0.36 à 0.58	0.65 à 0.80
Diéthylphosphate	0.38	0.68
Monoalkoylphosphates	0.00 à 0.10	0.26 à 0.40
Monoéthylphosphate	0.02	0.29
Trialkoylmonothiophosphates	0.90 à 1.00	impossible à révéler
Triéthylmonothiophosphate	0.92	sur cellulose
Trialkoyldithiophosphates	1.00	1.00
Dialkoylmonothiophosphates	0.58 à 0.70	0.74 à 0.89
Diéthylmonothiophosphate	0.59	0.77
Dialkoyldithiophosphates	0.59 à 0.78	0.77 à 0.95
Diéthylldithiophosphate	0.64	0.80
Monoalkoylmonothiophosphate	0.05 à 0.16	0.30 à 0.48
Monoéthylmonothiophosphate	0.07	0.35
Acides phosphoriques	0.00	0.00 (les plus condensés) à 0.15 ( $H_3PO_2$ )
Acides thiophosphoriques	0.00 à 0.10 (trainées)	0.00 à 0.10 (trainées)

d'identifier la nature des composés minéraux qui sont certainement des acides polycondensés car ils sont fortement retenus sur les couches ( $R_f = 0.00$ ). La présence de ces espèces inorganiques résultant d'une désestérification est confirmée par la localisation sur la couche des alcools correspondants dont les plus lourds sont visibles par transparence lors de la vaporisation du révélateur. La présence et l'identification de ces alcools sont confirmées par chromatographie d'alcools témoins.

## III. Application à l'étude des dégradations d'huiles

Avant d'être commercialisées, les huiles subissent un certain nombre de tests dont ceux destinés à montrer leur résistance à l'oxydation, aux traitements thermiques et à l'usure. La cinétique de dégradation est également intéressante à connaître. La chromatographie sur couches minces permet une analyse qualitative très aisée mais elle est souvent insuffisante. D'autre part, bien que les méthodes densitométriques

soient aisément utilisables ici, l'achat d'un densitomètre pour des analyses quantitatives n'est pas toujours rentable dans tous les laboratoires. Nous proposons une méthode semi-quantitative qui s'est révélée suffisante pour les analyses qui nous ont été demandées.

*III.1. Analyse chromatographique semi-quantitative.* En général, les principaux buts recherchés sont de connaître le pourcentage de dithiophosphate dans une huile neuve, de suivre l'évolution de ce pourcentage au cours des divers tests subits par l'huile ou des diverses utilisations de l'huile et de mettre en évidence le moment où il n'y a plus de dithiophosphate (Fig. 3). Pour effectuer de telles analyses il y a deux possibilités.

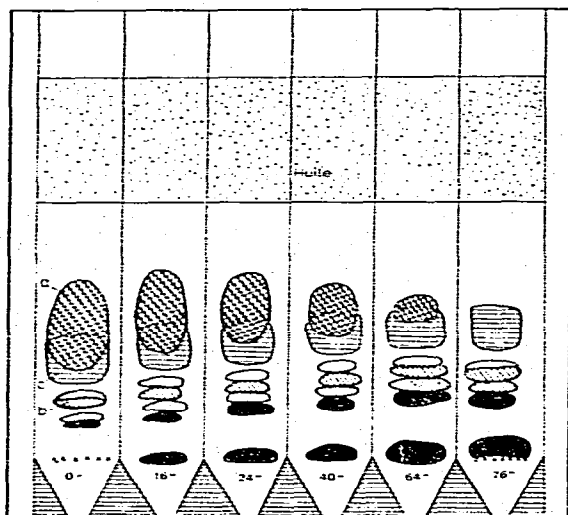


Fig. 3. Analyse avec le solvant H, d'une huile soumise au test "Mobil" pendant des temps variant de 0 à 76 h. Disparition du dithiophosphate (a), apparition d'autres thiophosphates et phosphates (b). Présence d'autres additifs non phosphorés (c).

(1) Si l'utilisateur dispose de la substance de référence correspondant au dithiophosphate identifié dans l'huile: une gamme importante de cette solution à des concentrations variées est préparée dans l'hexane ou le benzène. Cette gamme doit couvrir toutes les teneurs en dithiophosphate pouvant se présenter dans les divers échantillons à analyser. La comparaison de la couleur et de la surface des taches, des échantillons et des témoins chromatographiés sur la même couche et dans les mêmes conditions permet de situer à  $\pm 10\%$  près la concentration en dithiophosphate dans l'échantillon.

(2) Si l'utilisateur ne possède pas de substance témoin: une technique basée sur la limite de détection peut être utilisée. Des tests sont nécessaires en fonction du dithiophosphate, du révélateur et des conditions expérimentales pour fixer la limite de détection. Dans les conditions expérimentales données dans cette publication, nous l'avons située entre 20 et 50  $\mu\text{g}$ . Il faut donc effectuer des dilutions de plus en plus importantes de l'échantillon pour arriver à la solution correspondant à la limite de détection. Cette méthode est moins bonne que la précédente mais permet cependant, après s'être familiarisé avec la technique, de situer à  $\pm 15\%$  près la concentration en dithiophosphate.

Dans nos conditions de révélation on peut révéler aisément jusqu'à 0.03 g de dithiophosphate dans 100 g d'huile.

*III.2. Comparaison avec une méthode semi-quantitative par spectrophotométrie dans l'infra-rouge.* Nous avons utilisé un spectrophotomètre Perkin-Elmer No. 457. La plupart des spectres ont été réalisés avec en référence une cuve remplie d'huile sans additif. Nous avons cherché les concentrations limites en dithiophosphates à partir desquelles apparaissent les bandes caractéristiques de ces composés entre 500 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette limite est voisine de 0.08 g de dithiophosphate pour 100 g d'huile, donc plus du double de celle observée en chromatographie. La spectrophotométrie, bien qu'étant une méthode possible, ne nous est pas apparue, au cours des quelques essais effectués plus précise que la chromatographie.

## CONCLUSIONS

Avec la chromatographie sur couches minces on dispose d'une technique simple et peu coûteuse pour analyser les additifs phosphorés dans les huiles neuves ou usées. Pour être utilisable et efficace la méthode que nous proposons doit être appliquée strictement et en tenant compte des diverses observations faites dans cette publication. Cette technique présente cependant un inconvénient dans le fait qu'elle ne peut être automatisée et qu'une analyse, même qualitative, est assez longue (de quatre à sept heures). L'utilisation d'un densitomètre est très possible pour des analyses quantitatives mais des analyses semiquantitatives sont souvent suffisantes: en travaillant dans les conditions décrites ici, les analyses donnent des résultats corrects avec une précision de  $\pm 10$  à  $\pm 15\%$ .

## RÉSUMÉ

Différents couples adsorbant-solvant sont proposés pour la chromatographie des organophosphorés dans les huiles moteurs. Une technique expérimentale très stricte est décrite pour obtenir des résultats corrects. Dans ces conditions, il est possible d'identifier les dithiophosphates utilisés comme additifs dans ces huiles ainsi que les produits de dégradation, monothiophosphates et phosphates, dans les huiles usées. Une méthode d'analyse semi-quantitative est également décrite.

## REMERCIEMENT

Ce travail a pu être réalisé grâce à l'appui de la Société Rhône-Progil (Centre de Recherches de Décines, France).

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Auvray et A. Lamotte, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1974) 407.
- 2 L. Geldern, *Erdoel Kohle*, 18 (1965) 545; *C.A.*, 63 (1965) 9713.
- 3 N. Murata et M. Okutsu, *Junkatsu*, 12 (1967) 286; *C.A.*, 69 (1968) 113150.
- 4 R. Amos et S. G. Perry, *J. Chromatogr.*, 83 (1973) 245.
- 5 E. Muller, *Organische Phosphorverbindungen, Methoden der Organischen Chemie*, Tomes I et II, Thieme, Stuttgart, 1964.
- 6 A. Lamotte et J. C. Merlin, *J. Chromatogr.*, 38 (1968) 296.