



HAL
open science

Détection de traces d'éléments lanthanides par fluorescence en temps résolu : application industrielle au marquage anti contrefaçon et à l'analyse chimique

Arthur Marais

► To cite this version:

Arthur Marais. Détection de traces d'éléments lanthanides par fluorescence en temps résolu : application industrielle au marquage anti contrefaçon et à l'analyse chimique. Chimie analytique. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1012 . tel-01812766

HAL Id: tel-01812766

<https://theses.hal.science/tel-01812766>

Submitted on 11 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N°206
Ecole Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement le 06/02/2017, par :
Arthur MARAIS

Détection de traces d'éléments lanthanides par fluorescence en temps résolu : application industrielle au marquage anti-contrefaçon et à l'analyse chimique

Devant le jury composé de :

MIOMANDRE, Fabien (Professeur des Universités, ENS Chachan) : Rapporteur
FROCHOT, Céline (Chargé de Recherche CNRS, Université de Lorraine) : Rapportrice

GHILLEBAERT, François (Responsable Industriel, Mexel Industries SAS) : Examineur
ANDRAUD, Chantal (Directrice de Recherche CNRS, ENS Lyon) : Examinatrice
GARCIA, Bruno (Ingénieur de Recherche, IFPEN) : Examineur

TILLEMENT, Olivier (Professeur des Universités, Université de Lyon) : Directeur de thèse
MARTINI, Mattéo (Maître de Conférences, Université de Lyon) : Co-directeur de thèse

CHARBONNIERE, Loic (Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg) : Invité

*“Lanthanons - these elements perplex us in our researches,
baffle us in our speculations, and haunt us in our very dreams.
They stretch like an unknown sea before us; mocking, mystifying
and murmuring strange revelations and possibilities.”*

Sir William Crookes prononça ces mots à l’attention de la Royal Society en Février 1887 alors que seulement trois des éléments Lanthanides étaient alors isolés.

INTRODUCTION

Généralités

La luminescence décrit la capacité de la matière à produire de la lumière en réponse à une stimulation^{1,2}. Cette stimulation correspond à un apport d'énergie sous diverses formes. Dans le cas particulier où l'excitation prend la forme d'un faisceau lumineux on parle plus spécifiquement de photoluminescence³.

Les applications de la photoluminescence sont variées. Dans le domaine de l'analyse chimique par exemple les analyses photoluminescentes permettent d'obtenir de l'information sur la nature, la quantité ou encore la forme des espèces photoluminescentes⁴. Il est même possible d'analyser par ce biais des molécules sans photoluminescence intrinsèque via l'utilisation de sondes luminescentes⁵.

Néanmoins dans le cas où la mesure est opérée dans un milieu complexe (salinité élevée, mélange multiphasique, présence de matières minérales en suspension, absorbance élevée, ...) il est probable que le signal de l'espèce luminescente d'intérêt soit difficile voire impossible à extraire. Le bruit de fond fourni par le milieu, fort et variable, couvrira la signature de l'espèce d'intérêt. Cela concerne notamment de nombreux effluents et de nombreuses matrices issus de l'industrie.

Afin de contourner cette difficulté il est possible d'avoir recours à la fluorescence en temps résolu⁶. Cette méthode spectrophotométrique avancée autorise la sélection des photons sur un critère temporel. En d'autres termes il devient possible grâce à cette technique de capter sélectivement les signaux des espèces présentant des durées de vie de luminescence élevées et cela même si ces espèces se trouvent dispersées à l'état de traces dans des milieux complexes⁷.

Le présent manuscrit se compose de quatre chapitres. :

- Le premier d'entre eux présente en détails le phénomène de luminescence ; de photoluminescence puis les analyses par fluorescence en temps résolu. Il s'attarde ensuite sur la compatibilité particulière existant entre les propriétés de luminescence des ions lanthanide et ce type d'analyse spectrophotométrique.
- Le second décrit en premier lieu la structure générale d'un spectrofluorimètre puis plus particulièrement celle d'un spectrofluorimètre en temps résolu. Par la suite une description plus spécifique des différents appareils de ce type utilisés durant cette thèse est proposée. Cela concerne notamment le prototype de détecteur innovant mis au point par l'équipe pour porter les méthodes mises au point durant cette thèse vers le milieu industriel.
- Le troisième se concentre sur la technologie des marqueurs luminescents résolus en temps à base de lanthanide et leur application dans le cadre de lutte anti-contrefaçon. La synthèse, l'incorporation dans le matériau à marquer et la détection après dispersion de tel objets seront entre autre abordé.
- Le quatrième et dernier chapitre se consacre à la description de la méthode de quantification des additifs chimiques sur plateforme pétrolière par fluorescence en temps résolu et à l'aide de sondes à base de lanthanide. Après avoir détaillé le principe et le protocole de la technique, les différentes classes de molécules dosables par la méthode seront présentées et les limites technologiques explorées.

Contexte

La fluorescence en temps résolu aura été au centre des réflexions et manipulations liées aux travaux de thèse présentés dans ce manuscrit. Cette méthode constitue l'un des domaines d'expertise de l'organisme d'accueil, l'Institut Lumière Matière (ILM, université Claude Bernard Lyon 1), qui depuis une dizaine d'année travaille en étroite collaboration avec diverses entreprises sur cette thématique. Le monde industriel se montre en effet désireux de répondre à des problématiques industrielles concrètes à l'aide de cet outil analytique innovant.



Figure 1 Logos de l'université et de l'équipe d'accueil

Avant mon arrivée dans l'institut, plusieurs projets de recherche d'envergure relatifs à l'application industrielle de la fluorescence en temps résolu ont mené à des dépôts de brevets prometteurs. Citons notamment celui concernant le marquage de perles de culture par des marqueurs luminescents (en collaboration avec l'entreprise MonacoGemLab) mais aussi celui traitant de la quantification des polymères anti-dépôts utilisés lors de l'extraction de pétrole et de gaz (en collaboration avec l'entreprise Total).



Figure 2 Logos des partenaires industriels du laboratoire antérieurs à mon arrivée

Mon travail de doctorat aura consisté à collaborer avec divers partenaires industriels sur la maturation des technologies de marquage et de quantification par fluorescence en temps résolu. Cela aura inclus de repousser les limites des méthodes dans le but de trouver de nouvelles applications mais aussi de simplifier les protocoles et d'obtenir une plus grande reproductibilité pour permettre un transfert de nos laboratoires vers l'industrie

En parallèle de ces travaux d'ordre physico-chimique j'ai eu la chance de participer à la mise au point d'un prototype de fluorimètre en temps résolu adapté au milieu industriel. Il est crucial de poursuivre le développement pour permettre un transfert technologique.

Dernièrement cette thèse aura aussi été l'occasion de découvrir l'entrepreneuriat à travers la création de la start-up Glincs. Fondée en février 2016 par les membres de l'équipe et nos partenaires, elle est chargée de porter sur le marché les technologies présentées dans ce manuscrit.



Figure 3 Logo de la start-up universitaire Glincs créée en lien avec les problématiques de thèse

CONTENU

Introduction	2
Liste des Figures	6
Liste des Tableaux	9
Liste des Equations	11
Chapitre 1 : Détection spectrofluorimétrique de traces d'éléments lanthanides	12
I.1) Fluorescence, phosphorescence et analyse en temps résolu	12
a) Niveaux énergétiques d'un système physico-chimique	12
b) Excitation et luminescence	17
c) Photoluminescence, fluorescence et phosphorescence	20
d) Cycle de fluorescence en temps résolu	25
I.2) Application à la détection de trace d'éléments lanthanides en milieu complexe	28
a) Les éléments lanthanides : définition, extraction, applications et interrogations	28
b) Luminescence des éléments lanthanides : théorie	32
c) Luminescence des éléments lanthanides : applications	35
d) Les complexes de lanthanides : effet chélate et effet d'antenne	40
Chapitre 2 : Spectrofluorimètre à temps résolu : d'un appareil de laboratoire à un détecteur industriel	45
II.1) Spectrofluorimètre en temps résolu : structure et contraintes	45
a) Structure générale d'un spectrofluorimètre: source, échantillon et détecteur	45
b) Spectrofluorimètre en temps résolu	48
II.2) Mise au point d'un détecteur mobile et résistant : le système Inibox™	50
a) Cahier des charges	50
b) Allure du prototype	51
Chapitre 3 : Marqueurs luminescents en temps résolu : application au marquage anti contrefaçon des essences	54
III.1) Etat de l'art : technologies de marquage anti contrefaçon	56
a) La technologie de marquage idéale	56
b) Comparatif des technologies de marquage existantes	57
III.2) Technologie de marquage luminescent en temps résolu	61
a) Structure des marqueurs	62
b) Formulation, incorporation et synthèse	65
c) Protocole de détection	67
III.3) Tests et limites de la technologie	69
a) Dispersion dans une cuve de grand volume	69
b) Effet de la température et compatibilité avec les marqueurs ADN	77
III.4) Preuves de concept de la technologie	79
a) Détection du taux de mélange de deux fluides marqués	79
b) Détection du taux de dilution d'un fluide marqué par un fluide non marqué	83
c) Détection de la composition d'un mélange triple avec deux produits marqués	85
III.5) Perspectives	93
a) Recherches et améliorations	93
b) Extension au marquage d'autres matériaux	93

Chapitre 4 Sondes luminescentes en temps résolu : application technologique à l'analyse chimique sur plateforme pétrolière	95
IV.1) Etat de l'art : méthodes de quantification d'additifs chimiques sur plateforme pétrolière	99
a) Extraction de pétrole et de gaz	99
b) Emploi d'additifs chimiques	101
c) Quantification des additifs chimiques	107
IV-2) Technologie de quantification des additifs chimiques par fluorescence en temps résolu	111
a) Présentation de la méthode	111
b) Protocole d'analyse dans les eaux reconstituées	114
c) Exemples	119
IV-3) Tests et limites de la méthode	123
a) Interférences	123
b) Basses et hautes concentrations	125
c) Quantification orthogonale	126
d) Double quantification en eaux de production	133
e) Conclusion et perspectives	137
Conclusion	139
Bibliographie	142

Liste des Figures

Figure 1 Logos de l'université et de l'équipe d'accueil	3
Figure 2 Logos des partenaires industriels du laboratoire antérieurs à mon arrivée.....	3
Figure 3 Logo de la start-up universitaire Glincs créée en lien avec les problématiques de thèse	3
Figure 4 Niveaux d'énergie accessibles à l'atome d'hydrogène.....	14
Figure 5 Diagramme de Perrin-Jablonsky	16
Figure 6 Différents modes d'excitation et devenir possible pour le système excité.....	18
Figure 7 Bâtons lumineux, luciole, diodes électroluminescentes et pixels d'un écran cathodique.	20
Figure 8 Réponse impulsionnelle d'un ion Tb^{3+} et Eu^{3+} en présence d'un additif pétrolier.....	23
Figure 9 Profils temporels d'excitation et d'émission dans les cas de fluorescence en temps continu et en temps résolu.....	25
Figure 10 Représentation schématique du cycle d'analyse par fluorescence en temps résolu.....	26
Figure 11 spectres d'émission normalisés à 545nm d'un effluent pétrolier contenant un complexe de terbium à longue durée de vie de luminescence. Analyse en temps continu versus Analyse en temps résolu.....	27
Figure 12 Tableau périodique des éléments et principales familles d'éléments.....	28
Figure 13 Demande en termes de terres rares par secteur en 2017 au niveau mondial	30
Figure 14 Niveaux d'énergie accessibles à divers ions lanthanides.	32
Figure 15 Voies de désexcitation radiatives des ions lanthanides.....	34
Figure 16 Image d'un écran d'ordinateur cathodique couleur	35
Figure 17 Image d'une télévision cathodique couleur	35
Figure 18 Image d'un écran plasma de la marque Samsung.....	36
Figure 19 Image d'une lampe à incandescence	36
Figure 20 Image d'une ampoule fluocompacte	36
Figure 21 Appareil médical d'analyse par scanographie.....	37
Figure 22 Appareil médical d'analyse par tomographie d'émission de positons	37
Figure 23 Laser pulsé Nd:YAG.	38
Figure 24 Géométrie classique des éléments de base d'un spectrofluorimètre	46
Figure 25 Paramètres fixes et mobiles lors de l'acquisition de spectres d'émission et d'excitation. ...	47
Figure 26 Représentation technique du cycle d'analyse par fluorescence en temps résolu.....	48
Figure 27 Photographie du système Cary-Eclipse™ et représentation schématique des différents composants	49
Figure 28 Rendu 3D photoréaliste du système Inibox™	51
Figure 29 Photographie du système Raspberry Pi®	52
Figure 30 Représentation du logiciel de contrôle IniboxControl™ et des dispositifs de contrôle.....	52
Figure 31 Affiches d'une campagne anti contrefaçon menée par le gouvernement français.....	55
Figure 32 Affiches d'une campagne anti contrefaçon menée par L'Unicef dénonçant le lien entre contrefaçon et la traite des enfants dans le monde	55
Figure 33 Allure d'une puce RFID.....	58
Figure 34 Diagramme de Segrè représentant les nucléides stables et radioactifs	58
Figure 35 Représentation globale des deux stratégies de marquage.....	68
Figure 36 Explication du code des échantillons	70
Figure 37 Répétabilité des mesures testée sur l'échantillon 1AH	71
Figure 38 Intensité lumineuse lue sur les spectres d'émission à 615nm.....	73

Figure 39 Intensités lumineuses moyennes sur deux mesures avant dilution pour la cuve 1.....	74
Figure 40 Intensités lumineuses moyennes sur deux mesures avant dilution pour la cuve 2.....	74
Figure 41 Evolution du signal moyen pour chaque position des deux différentes cuves en fonction des différentes dilutions	76
Figure 42 Courbes de calibration obtenues après stockage à différentes températures pendant 14 jours après marquage au ChelRed	78
Figure 43 Courbes de calibration obtenues après stockage à différentes températures pendant 14 jours après marquage au ChelGreen.....	78
Figure 44 Spectres d'émission des essences marquées pures et mélangées	80
Figure 45 Courbes de calibration pour l'estimation du taux de mélange de deux essences marquées.....	81
Figure 46 Courbe de calibration pour la détection du taux de dilution d'une essence marquée	84
Figure 47 Positions des dix mélanges triples préparés sur un digramme ternaire.....	87
Figure 48 Méthode de projection sur un diagramme ternaire pour remonter à la composition d'un mélange triple	87
Figure 49 Spectres d'émission obtenus par analyse des dix mélanges triples.....	88
Figure 50 Diagramme ternaire avec lignes de niveau pour l'intensité lumineuse à 615nm.....	89
Figure 51 Diagramme ternaire avec lignes de niveau pour l'intensité lumineuse à 545nm.....	89
Figure 52 Spectres d'émission obtenus par analyse des mélanges triples inconnus.....	90
Figure 54 Positionnement des mélanges triples inconnus entre les différentes lignes de niveau pour l'émission à 545nm.....	91
Figure 55 Positionnement des mélanges triples inconnus entre les différentes lignes de niveau pour l'émission à 615nm.....	91
Figure 56 Affectation des mélanges inconnus dans les zones de composition et estimation graphique de la composition	92
Figure 57 Exemples d'huiles pour moteur commerciales de différentes marques.	94
Figure 58 Exemples de sacs de ciment commerciaux de différentes marques.	94
Figure 59 Pétrole brut extrait d'un puit nigérian.	95
Figure 60 Evolution des cours de deux types de pétroles bruts (Brent et WTI) sur la période 2003-2016.....	95
Figure 61 Evolution de la production mondiale journalière de pétrole de différente sources et de gaz et projection pour l'avenir.....	97
Figure 62 Schéma de principe simplifié d'une plateforme pétrolière	100
Figure 63 Image de quartier d'habitation de la plateforme Ofon au Nigéria	101
Figure 64 Images de différents tuyaux industriels présentant des dépôts	102
Figure 65 Profil temporel de la concentration de l'additif en réponse à une injection concentrée... ..	106
Figure 66 Présentation de trois scénarios d'injection	108
Figure 67 Allure d'un système ICP-MS commercial de la marque ThermoFischer®.....	109
Figure 68 Structure chimique de la molécule Hyamine 1622	111
Figure 69 Allure des solutions révélatrices commerciales vendues par la société Glinco®	112
Figure 70 Modification de la sphère de solvatation de la sonde lanthanide après rencontre avec des quantités croissantes d'additif et allure de la réponse en termes d'intensité de fluorescence en temps résolu mesurée.....	113
Figure 71 Evolution de l'allure de la droite de calibration avec le temps de contact.....	117
Figure 72 Effet du temps de contact sur le signal de fluorescence en temps résolu d'échantillons contenant un inhibiteur de dépôt A à différentes concentration.....	117

Figure 73 Méthode d'extrapolation graphique de la concentration d'un échantillon à partir de son intensité de fluorescence en temps résolu et de la courbe de calibration.....	119
Figure 74 Courbes de calibration obtenues pour l'inhibiteur de dépôts A	120
Figure 75 Courbe de calibration obtenue pour l'inhibiteur de corrosion B.....	121
Figure 76 Courbe de calibration obtenue pour le polymère visco-élastique C.....	122
Figure 77 Allure des spectres d'excitation obtenus suite à l'analyse d'un inhibiteur de dépôt en présence et en absence de pétrole brut dans la cuvette d'analyse. Conditions d'analyse non précisées.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 78 Allure des spectres d'excitation obtenus suite à l'analyse d'un inhibiteur de dépôt dispersé dans deux matrices de salinité différente.....	124
Figure 79 Courbes de calibration obtenues sur les deux gammes de concentration	126
Figure 80 Allure de diverses eaux de production reçues de nos partenaires.....	133
Figure 81 Allure des courbes de calibration obtenues suite à l'analyse des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans les premières conditions orthogonales	135
Figure 82 Allure des courbes de calibration obtenues suite à l'analyse des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans les secondes conditions orthogonales.....	136

Liste des Tableaux

Tableau 1 Informations relatives aux nombres quantiques principal, secondaire, magnétique et de spin.....	13
Tableau 2 Modes d'excitation et différents types de luminescences.....	19
Tableau 3 exemples de systèmes photoluminescents.....	22
Tableau 4 temps caractéristiques des différents phénomènes visibles sur le diagramme de Perrin-Jablonsky	23
Tableau 5 temps de vie de luminescence des divers composés organiques fluorescents	24
Tableau 6 Concentration massique des éléments lanthanides dans la croûte terrestre supérieure...	29
Tableau 7 Productions et réserves en tonnes d'oxyde de terres rares par pays.....	30
Tableau 8 Evolution du prix de différents lanthanides sur la période 2008-2013 et histogramme lié.	31
Tableau 9 Degré d'oxydation et configurations électroniques notables de certains lanthanides	31
Tableau 10 Possibilité de bivalence et quadrivalence pour les différents éléments de la série lanthanide.....	31
Tableau 11 Exemples de micro-états accessibles à la configuration [Xe]4f6	33
Tableau 12 Correspondance entre valeur de L et symbole du terme spectrométrique T	34
Tableau 13 Informations sur la luminescence de divers ions lanthanides.	35
Tableau 14 Différentes générations de phosphor avec dopage à l'Europium employés successivement pour la réalisation des pixels rouges des écrans cathodiques	35
Tableau 15 Principaux phosphors employés pour la production d'écran plasma.....	36
Tableau 16 Principaux phosphors employés pour la production de lampes fluorescentes à basse consommation.....	36
Tableau 17 Structures et propriétés des principaux phosphors scintillants à base de lanthanide employés dans la scanographie et la tomographie par émission de positons	37
Tableau 18 lanthanide, matrice et longueurs d'onde d'émission rencontré dans les différentes technologies lasers	38
Tableau 19 Constantes thermodynamiques de complexation pour différents ions et différents ligands.....	43
Tableau 20 Comparatif des caractéristiques des systèmes Cary-Eclipse™ et Inibox™	53
Tableau 21 Principales transitions observées pour les ions Tb ³⁺ et Eu ³⁺	63
Tableau 22 Récapitulatif des caractéristiques des marqueurs ChelRed et ChelGreen.....	64
Tableau 23 Récapitulatif des caractéristiques des marqueurs ClassRed et ClassGreen.....	65
Tableau 24 Paramètres de détection pour le test de dispersion des marqueurs dans une cuve de grand volume.....	70
Tableau 25 Intensité lumineuse lue sur les spectres d'émission à 615nm. Deux lectures pour chacun des échantillons sur deux colonnes et valeur moyenne sur une troisième.	72
Tableau 26 Paramètres de détection pour le test de l'influence de la température et de la présence de marqueurs ADN.....	77
Tableau 27 Paramètres de détection pour la preuve de concept du mélange de deux essences marquées.....	80
Tableau 28 Valeurs d'intensité lumineuse à 545nm et 617nm pour les essences marquées pures mélangées et valeur ratio.....	81
Tableau 29 Résultats des analyses des mélanges inconnus	82

Tableau 30 Paramètres de détection pour la preuve de concept de la dilution d'une essence marquée	83
Tableau 31 Valeurs d'intensité lumineuse à 612nm et 545nm	83
Tableau 32 Résultats des analyses d'échantillons inconnus.....	84
Tableau 33 Composition des mélanges triples	86
Tableau 34 Paramètres de détection pour la preuve de concept du mélange de deux essences marquées et d'une essence non marquée.....	85
Tableau 35 Intensités lumineuses lues sur les spectres d'émission à 545nm et 615nm pour les dix mélanges triples	88
Tableau 36 Intensités lumineuses lues sur les spectres d'émission à 545nm et 615nm pour les mélanges triples inconnus.....	90
Tableau 37 Estimation de la composition des mélanges triples inconnus et comparaison à la composition réelle.....	92
Tableau 38 Principales compagnies pétrolières classées par volume de production	96
Tableau 39 Principales compagnies pétrolières classées par chiffre d'affaire et classement tout secteur d'activités confondus des entreprises mondiales	96
Tableau 40 Principaux dépôts minéraux rencontrés lors de l'extraction de pétrole et de gaz et espèces dissoutes à l'origine du dépôt.....	102
Tableau 41 Principaux groupements trouvés sur les monomères des polymères anti-dépôts..	104
Tableau 42 Principales structures de base des inhibiteurs de corrosion employés dans l'industrie pétrolière.....	105
Tableau 43 Composition et nomenclature des solutions révélatrices standards.....	114
Tableau 44 Exemple de composition d'eaux reconstituées utilisées lors des expériences.....	115
Tableau 45 Conditions d'analyse et réponse des échantillons de calibration dans ces conditions pour l'inhibiteur de corrosion B.....	121
Tableau 46 Conditions d'analyse et réponse des échantillons de calibration dans ces conditions pour le polymère visco-élastique C.....	122
Tableau 47 intensité de fluorescence en temps résolu obtenue par analyse des différents échantillons sur les deux gammes de concentration	126
Tableau 48 Conditions d'analyse utilisées pour les deux gammes de concentration	125
Tableau 49 détails des premières conditions orthogonales d'analyse pour la double quantification des produits H et J dans l'eau de production	134
Tableau 50 Résultats bruts des analyses des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans les premières conditions orthogonales	134
Tableau 51 Détails des deuxièmes conditions orthogonales d'analyse pour la double quantification des produits H et J dans l'eau de production	135
Tableau 52 Résultats bruts des analyses des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans les deuxièmes conditions orthogonales	136
Tableau 53 Résultats des analyses d'échantillons mixtes.....	137

Liste des Equations

Équation 1 Equation de Schrödinger	13
Équation 2 Niveaux d'énergie d'un atome d'hydrogène	14
Équation 3 Relation entre la fréquence et l'énergie d'un photon	19
Équation 4 Définition de la transmittance	21
Équation 5 Définition de l'absorbance	21
Équation 6 Additivité de l'absorbance	21
Équation 7 Loi de Beer-Lambert	21
Équation 8 Définition du rendement de photoluminescence	21
Équation 9 Définition de la brillance	22
Équation 10 Modélisation des courbes de déclin	23
Équation 11 Calcul de nombres de micro-états	33
Équation 12 Réaction de complexation	42
Équation 13 Calcul de la constante de complexation	42
Équation 14 Equation de complexation mixte	42
Équation 15 Calcul de la constante de complexation mixte	42
Équation 16 Complexation par un ligand monodentate	43
Équation 17 Complexation par un ligand chélate	43
Équation 18 Processus de transfert radiatif	44
Équation 19 Processus de transfert non-radiatif	44
Équation 20 Exemple de désintégration radioactive bêta -	59
Équation 21 Exemple de désintégration radioactive bêta +	59
Équation 22 Exemple de désintégration radioactive alpha	59
Équation 23 Réaction de précipitation	102
Équation 24 Calcul de facteur de saturation	103
Équation 25 Relation générale entre intensité et concentration de l'additif	111
Équation 26 Relation entre intensité et concentration de l'additif dans la cas du premier ordre	118
Équation 27 Calcul de la concentration en additif dans la cas du premier ordre	118
Équation 28 Relation entre intensité et concentration de l'additif dans la cas du second ordre	118
Équation 29 Calcul de la concentration en additif dans la cas du second ordre	118
Équation 30 Relation entre intensité et concentration de l'additif en l'absence d'interférence	123
Équation 31 Relation entre intensité et concentration de l'additif en présence d'interférence	123

CHAPITRE 1 : DETECTION SPECTROFLUORIMETRIQUE DE TRACES D'ÉLÉMENTS LANTHANIDES

L'intérêt de ce chapitre introductif est de fournir au lecteur les armes et le recul nécessaire pour aborder la présentation des travaux de thèse des chapitres ultérieurs. Deux objectifs sont principalement poursuivis :

- i) Le premier objectif est d'expliquer à quoi correspond une analyse par fluorescence en temps résolu. Les tenants et les aboutissants de ce type d'analyse seront par ailleurs discutés. En parallèle, divers grandeurs scientifiques devront être introduites pour être reprises plus tard dans le manuscrit.

Pour démarrer, le diagramme des niveaux d'énergie d'un système quelconque, dit diagramme de Perrin-Jablonsky, sera établi. Le système le plus basique, soit l'atome d'hydrogène, sera tout d'abord décrit. Le modèle évoluera ensuite vers un système quelconque. Une fois muni de cet outil une discussion concernant les possibles transitions entre ces différents états sera menée. Les conditions dans lesquelles la matière peut absorber et émettre des photons seront particulièrement discutées. Les notions de luminescence et plus spécifiquement celle de photoluminescence, au cœur des problématiques de thèse, seront définies. Par la même occasion les outils scientifiques nécessaires pour décrire ces processus seront détaillés : absorbance, coefficient d'extinction molaire, rendement quantique de fluorescence, etc. La différence entre fluorescence et phosphorescence sera finalement expliquée et la notion de durée de vie de luminescence introduite. Tout sera alors en place pour passer à la description du cycle de fluorescence en temps résolu. Les différences et avantages par rapport aux analyses par fluorescence en temps continu seront donnés.

- ii) Le second objectif est de comprendre ce qu'est un lanthanide puis pourquoi ces éléments chimiques s'avèrent adaptés à une détection par fluorescence en temps résolu (tel que décrit précédemment). Afin d'inscrire les technologies industrielles mises au point durant cette thèse dans un contexte plus général, une large discussion sur l'emploi des lanthanides dans l'industrie est proposée. Une attention particulière sera portée aux applications dans le domaine de la luminescence. Le cas particulier des complexes de lanthanide sera largement étudié.

La première étape sera de définir les critères d'appartenance à la série lanthanide. La production et l'emploi industriel de ces éléments seront ensuite discutés. Après une discussion théorique sur les propriétés de luminescence des ions lanthanides, un intérêt particulier sera porté aux applications industrielles en lien avec la production et l'amplification de lumière. Cela nous amènera sur l'utilisation de complexes de lanthanide dans le domaine biologique en tant que sondes lumineuses. Une discussion spécifique sur les complexes de lanthanide suivra. L'effet chélate et l'effet d'antenne, indispensables pour les discussions des chapitres suivants, seront notamment présentés.

1.1) Fluorescence, phosphorescence et analyse en temps résolu

a) Niveaux énergétiques d'un système physico-chimique

États quantiques

Il est admis depuis l'émergence de la physique quantique que la matière ne peut accéder qu'à des états particuliers dits états quantiques. L'état d'un système donnée (qu'il s'agisse d'une particule, d'un atome, d'une molécule, d'un complexe, d'un polymère ou d'un cristal) est entièrement décrit

par une fonction mathématique Φ dite fonction d'onde. Cette fonction doit être solution de l'Équation 1 dite équation de Schrödinger⁸.

$$\text{Équation 1} \\ H(\Phi) = E \Phi$$

La fonction d'onde contient l'ensemble de l'information relative au système physico-chimique à décrire et H est un opérateur mathématique dit opérateur hamiltonien dans lequel sont représentées toutes les contraintes exercées sur le système. E est une grandeur scalaire et correspond une énergie. On parle plus précisément d'énergie propre du système.

Nombres quantiques

Selon la nature du système et les contraintes extérieures qui pèsent sur lui, la forme de cette fonction d'onde fait intervenir plusieurs nombres particuliers dits nombre quantiques⁹. Ces derniers ne peuvent prendre que des valeurs discrètes et des contraintes peuvent parfois les lier entre eux. Fixer la valeur de ces nombres quantiques revient à définir complètement la fonction d'onde et donc l'état du système. Ils renvoient plus précisément à l'état électronique, vibratoire, rotatoire du système ou encore à son état de spin. Ce dernier n'a pas d'interprétation simple en termes de mécanique classique mais joue un rôle important dans le comportement du système au niveau microscopique.

A chaque combinaison possible des nombres quantiques correspond un état quantique et à chacun de ces états quantiques est associée une valeur d'énergie. L'ensemble des énergies accessibles forment une distribution discrète de valeurs. Lorsque deux états quantiques partagent la même énergie propre ils sont dits dégénérés. L'état d'énergie la plus basse est dit état fondamental. Les états d'énergie supérieure sont dits états excités.

Atome d'hydrogène

La structure et la complexité des niveaux accessibles est variable d'un système à un autre. L'atome d'hydrogène dans le vide avec son unique proton, son unique électron et l'absence de contraintes extérieures est l'un des systèmes les plus simples à modéliser. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont dans ce cas les orbitales atomiques¹⁰. Une orbitale atomique est décrite par quatre nombres quantiques : le nombre quantique principal n , le nombre quantique secondaire l , le nombre quantique magnétique m_l et enfin le nombre quantique de spin s . Le Tableau 1 condense quelques informations relatives à ces nombres quantiques.

Tableau 1 Informations relatives aux nombres quantiques principal, secondaire, magnétique et de spin.
Source : réalisation personnelle.

nom	symbole	signification	valeurs accessibles
nombre quantique principal	n	couche électronique occupée	$1 \leq n$
nombre quantique secondaire	l	valeur du moment angulaire	$0 \leq l \leq n-1$
nombre quantique magnétique	m_l	valeur de la projection du moment angulaire	$-l \leq m_l \leq l$
nombre quantique de spin	s	valeur de la projection du moment angulaire de spin	$s = +/- 1/2$

La forme des orbitales atomiques est représentée en Annexe 1. Pour ce système simple on obtient que toutes les orbitales de même nombre quantique principal n sont dégénérées et l'énergie répond à l'Équation 2 :

$$E = - \frac{m_e e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} * \frac{1}{n^2}$$

Avec m_e la masse de l'électron soit $9,109.10^{-31}$ kg, e sa charge soit $-1,602.10^{-19}$ C, h la constante de Planck soit $6,626.10^{-34}$ Js et ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide soit $8,854.10^{-12}$ A²s⁴kg⁻¹m⁻³. La Figure 4 représente les différents niveaux d'énergie accessibles à l'atome d'hydrogène.

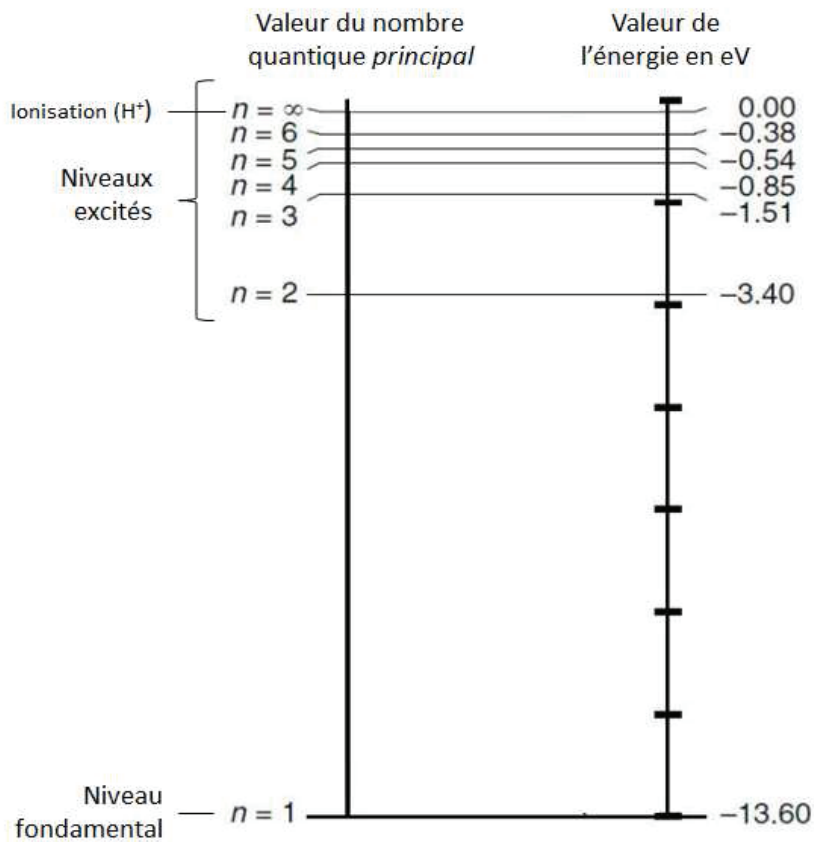


Figure 4 Niveaux d'énergie accessibles à l'atome d'hydrogène.
Source : Réalisation personnelle.

Edifices polyatomiques : diagramme de Perrin-Jablonsky

Dans les cas d'atomes polyélectroniques les répulsions entre les différents électrons du système rendent impossible la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. Dans le cas d'édifices polyatomiques les choses se compliquent encore avec l'influence de la position des noyaux et la possibilité de vibration et de rotation de la structure. On notera que la vibration et la rotation sont des composantes centrales de l'état et de l'énergie d'un système¹¹.

L'ensemble des énergies accessibles forment finalement une distribution discrète de valeurs. La Figure 5 représente un diagramme dit de Perrin-Jablonsky⁶. On y trouve classé par ordre d'énergie l'ensemble des états accessibles à un système. La structure et la complexité d'un tel diagramme sont variables d'un système à un autre et même en fonction de son environnement (état physique, nature du solvant...)

Il est néanmoins possible de noter que les plus grands écarts correspondent en général à des transitions entre deux états électroniques (traits noirs épais sur la figure). Il est possible de procéder simultanément ou indépendamment à des transitions fines entre états vibrationnels (Les traits fins correspondent à autant d'états vibratoires différents pour un état électronique donné) ou ultrafines entre états rotatoires (non représenté ici). Des règles spécifiques découlant de la théorie quantique autorisent ou interdisent toutefois les différentes transitions.

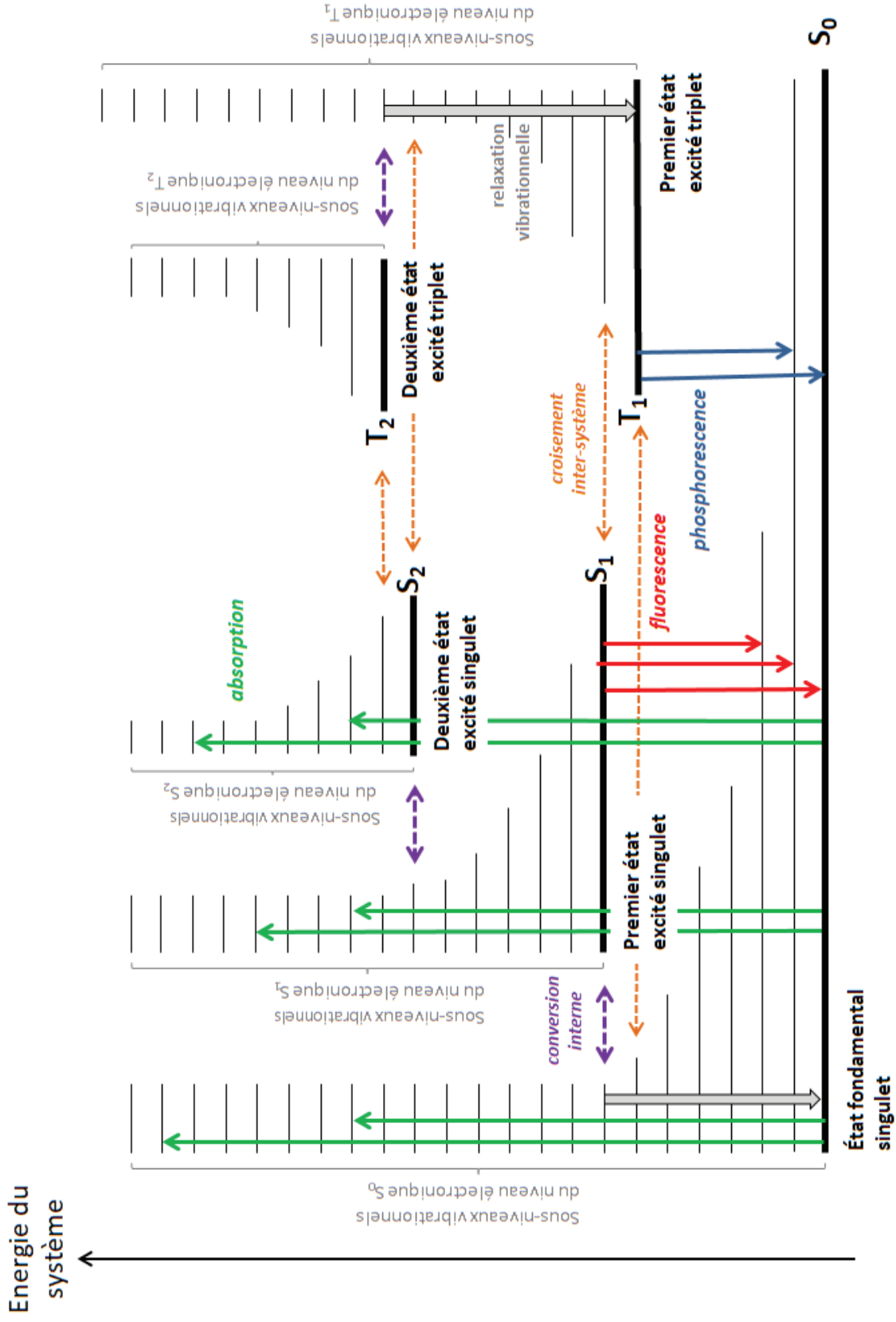


Figure 5 Diagramme de Perrin-Jablonsky représentant en noir les différents niveaux d'énergie accessibles à un système. Source : réalisation personnelle.

Règles de sélection

La première règle de sélection concerne la valeur du nombre quantique de spin S : Il n'est pas possible de réaliser des transitions entre deux états de nombres quantiques de spin différents¹¹. On appelle multiplicité de spin la grandeur $(2S+1)$. Pour $S=0$ la multiplicité de spin vaut 1 et on parle d'état singulet. On note S_0 l'état singulet de plus basse énergie et S_n avec n croissant les états singulet de plus hautes énergies. Pour $S=1$ la multiplicité de spin vaut 3 et on parle d'état triplet. On note T_1 l'état triplet de plus basse énergie et T_n avec n croissant les états triplet de plus hautes énergies. La règle de sélection précédente peut donc être reformulée sous cette forme: les transitions singulet vers singulet et triplet vers triplet sont autorisées tandis que les transitions singulet vers triplet ou triplet vers singulet sont interdites. Il est possible de contrevenir à cette règle grâce au phénomène de couplage spin orbite. Il s'agit d'une interaction entre le spin d'une particule et son propre mouvement. Son efficacité est affectée positivement par la présence d'atomes lourds. Cette interaction particulière rend possible l'interaction et en conséquence le mélange des fonctions d'onde des états triplet et singulet. Les états triplet gagnent ainsi une composante mineure d'état singulet et inversement. Dès lors les transitions entre états de multiplicité différents deviennent possibles, quoique peu probables.

La seconde règle de transition impose que les fonctions d'onde de départ et d'arrivée ne partagent aucune symétrie¹¹. La théorie des groupes, qui dépasse le cadre de ce manuscrit, est très utile pour classer les orbitales par groupes de symétrie et prédire la possibilité d'interaction entre elles. Il est important de noter que tout comme précédemment, il est possible de contrevenir à cette règle. Les vibrations moléculaires provoquent en effet des écarts à la symétrie parfaite et rendent possibles les transitions entre états partageant des symétries.

Etat fondamental et états excités

En l'absence de stimulation tout système s'installe dans son état de plus basse énergie dit état fondamental¹⁰. Les états d'énergie supérieure sont par opposition appelés états excités.

La partie suivante va détailler comment il est possible d'amener un système dans des états excités puis comment le retour au fondamental peut s'accompagner dans certains cas de l'émission d'un photon.

b) Excitation et luminescence

Excitation

Grâce à un apport d'énergie il est possible de faire atteindre aux systèmes des états excités. L'excitation peut prendre entre autres la forme d'un champ électrique, d'une contrainte mécanique, d'une réaction chimique ou d'une flamme. Il peut également s'agir, comme cela sera détaillé par la suite, d'un faisceau lumineux.

Dès lors qu'il atteint un état excité, tout système tend à redescendre en énergie. Suite à l'excitation se produit donc une cascade de désexcitation où le système gagne des états d'énergies de plus en plus faibles jusqu'à atteindre de nouveau son état fondamental.

Les relaxations vibrationnelles (RV), représentées par des flèches pleines grises sur la Figure 5, autorisent un système à gagner des états vibrationnels de plus en plus faibles sans changer

néanmoins d'état électronique. L'excédent d'énergie est communiqué à une molécule tierce, par exemple une molécule de solvant, lors d'un choc.

Le transfert entre deux états électroniques est toutefois possible. Il se produit à énergie constante. Lorsque les deux états électroniques partagent la même multiplicité de spin on parle de conversion interne (CI). Lorsque les deux états électroniques ont des multiplicités différentes on parle de croisement intersystème (CIS). Le croisement intersystème contrevient a priori à la règle de sélection sur le spin. Néanmoins, comme précisé précédemment, la présence d'atome lourds et le fort couplage spin-orbite associé peut rendre probable de telles transitions horizontales. Les deux phénomènes sont représentés respectivement sur la Figure 5 par des flèches horizontales respectivement violettes et oranges.

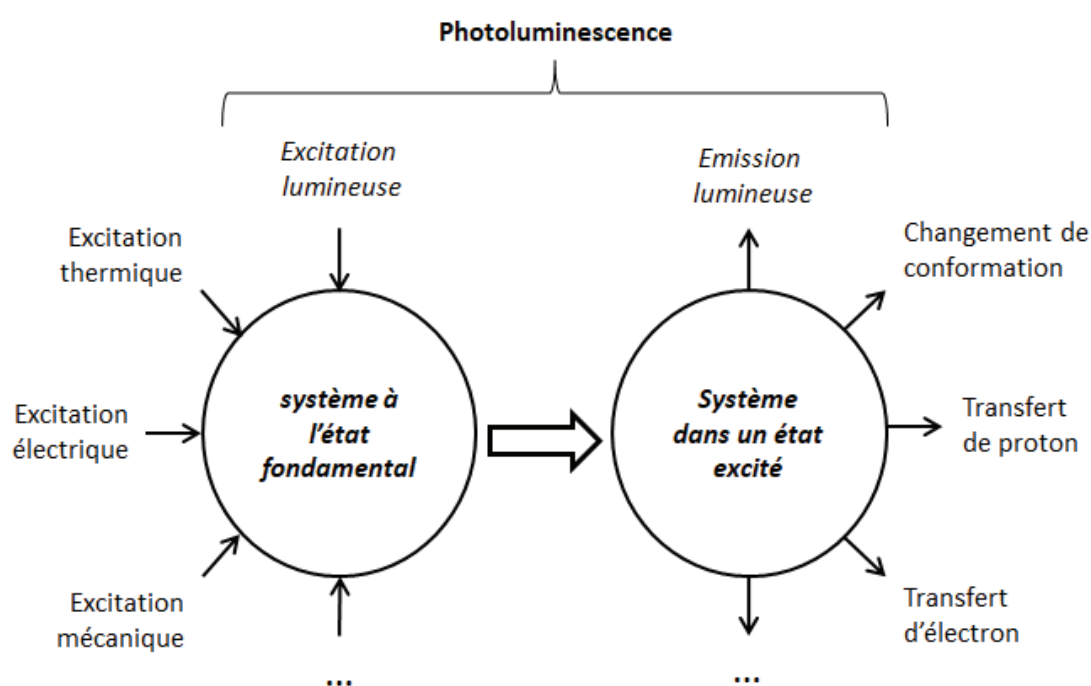


Figure 6 Différents modes d'excitation et devenirs possibles pour le système excité.
Source : réalisation personnelle.

Notons que suite à l'excitation il est envisageable que le système rejoigne non pas son état fondamental initial mais l'état fondamental d'une nouvelle espèce chimique¹². En effet, l'apport d'énergie peut être suffisant pour passer la barrière énergétique de diverses transformations : un changement de conformation, un gain ou une perte de proton ou d'électron, la création et/ou la rupture de liaisons chimiques. La Figure 6 représente diverses voies possibles d'excitation d'un système ainsi que différents scénarios d'évolution suite à l'excitation.

Au vue du grand nombre d'états accessibles il existe une multitude de voies possibles pour rejoindre l'état fondamental. L'ensemble de ces voies sont en compétition les unes avec les autres. La discussion sur l'importance relative des différentes voies fait appel à des notions de cinétique : les voies les plus rapides sont majoritaires tandis que les voies de cinétiques plus faibles sont empruntées de manière minoritaire.

Luminescence

Une distinction importante concerne l'existence de voies de désexcitation radiatives et de voies de désexcitation non-radiatives. Les premières entraînent dans l'une au moins des étapes à l'émission d'un photon, les secondes non.

Il est en effet possible de transférer l'excédent d'énergie libérée lors d'une transition entre deux états quantiques sous la forme d'un photon. Le principe de conservation de l'énergie impose que l'Équation 3 soit respectée :

$$\Delta E_{\text{système}} = E_{\text{photon}} = h\nu = hc/\lambda$$

Avec $\Delta E_{\text{système}}$ la différence d'énergie entre les deux états de la transition, E_{photon} l'énergie du photon émis, h la constante de Planck soit $6.63 \cdot 10^{-34}$ J.s, c la vitesse de la lumière dans le vide soit $299\,192\,458$ m.s⁻¹, ν la fréquence de vibration associée au photon émis et λ sa longueur d'onde dans le vide.

Le phénomène d'émission de photons par la matière suite à une excitation est nommé incandescence lorsque l'énergie est apportée par voie thermique uniquement et luminescence dans les autres cas. Il est possible de préciser le terme de luminescence en fonction du type d'excitation. Le Tableau 2 résume les différentes possibilités

Tableau 2 Modes d'excitation et différents types de luminescences.
Source : réalisation personnelle

	mode d'excitation	type de luminescence
faisceau de photons	infra-rouge	photoluminescence
	visible	
	ultraviolet	
faisceau de particules	rayons X	radioluminescence
	rayonnements γ	
	particules α	
réaction chimique	particules β	cathodoluminescence
	électrons accélérés	
réaction chimique	non catalysée par une enzyme	chimioluminescence
	catalysée par une enzyme	bioluminescence
	courant électrique	electroluminescence
	frottement ou déformation	triboluminescence
	élévation de température	thermoluminescence

Dans le cas où il s'agit d'une réaction chimique on parle par exemple de chimioluminescence. Les bâtons lumineux distribués durant certains événements festifs en sont un exemple concret. Si la réaction chimique en question est catalysée par une enzyme on parle plus précisément de bioluminescence. De nombreuses espèces vivantes comme les lucioles ou encore certains poissons des abysses emploient astucieusement ce phénomène pour produire de la lumière à des fins diverses. Lorsque l'excitation prend la forme d'un courant électrique on parle d'électroluminescence. Les diodes électroluminescentes, très courantes dans notre quotidien, mettent à profit ce phénomène. Dernièrement si l'excitation prend la forme d'un flux d'électron on parle de cathodoluminescence. Les écrans cathodiques en sont un parfait exemple. La Figure 7 image ces quelques exemples.

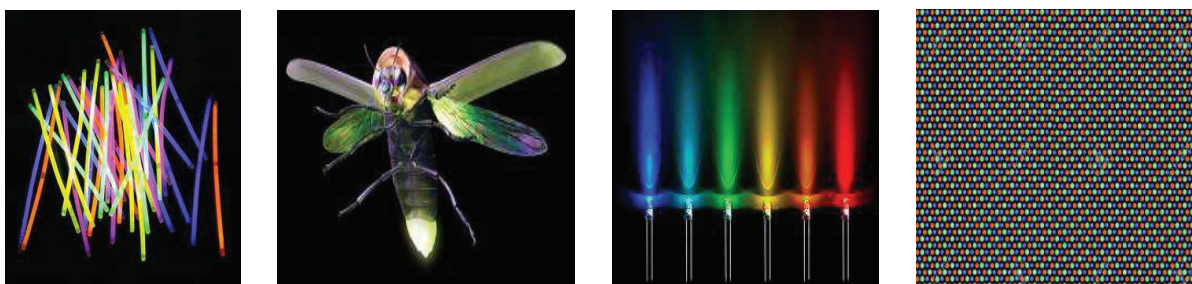


Figure 7 Images : de gauche à droite bâtons lumineux, luciole, diodes électroluminescentes et pixels d'un écran cathodique.
Sources : www.cdiscout.com, www.artbite.fr, www.ledsgo.fr, www.123rf.fr

Lorsque l'énergie est apportée par un faisceau de photons on parle de photoluminescence. Ce phénomène fût observé bien avant d'être conceptualisé si bien qu'Edmond Becquerel a pu écrire dès 1859 :

« Lorsque la lumière vient frapper un corps, celui-ci, en vertu d'une action qui lui est communiqué, peut agir comme source lumineuse en émettant des rayons de diverses réfrangibilité, dont la durée est très variable (elle peut être inférieure au millième de seconde ou dépasser plusieurs heures) »

La partie suivante va détailler le mécanisme d'absorption de photon puis discutera la différence entre les termes de fluorescence et de phosphorescence.

c) Photoluminescence, fluorescence et phosphorescence

Absorption

La première étape du phénomène de photoluminescence est l'excitation du système photoluminescent par un faisceau lumineux incident. L'absorption d'un des photons incidents et de son énergie va faire quitter au système son état fondamental. La flèche verticale ascendante verte sur la Figure 5 représente l'évolution subie par le système dans cette première étape.

On note que lors de ce processus d'absorption l'énergie globale du système physico-chimique augmente. Là encore le respect du principe de conservation de l'énergie impose que l'Équation 3 rencontrée précédemment soit respectée.

Il est important de noter que tous les systèmes ne sont pas capables d'absorber tous les photons avec la même efficacité. Conformément à l'Équation 4, on nomme transmittance et on note $T(\lambda)$ la proportion de photons de longueur d'onde λ n'étant pas absorbés par un échantillon.

Équation 4

$$T(\lambda) = \frac{N_{\text{photons traversant}}(\lambda)}{N_{\text{photons incidents}}(\lambda)}$$

Conformément à l'Équation 5 on note $A(\lambda)$ et on appelle absorbance le logarithme décimal de l'inverse de la transmittance à la longueur d'onde λ . Plus un échantillon présente une forte tendance à l'absorption plus la transmittance sera faible et inversement plus l'absorbance sera haute.

Équation 5

$$A(\lambda) = -\log(T(\lambda))$$

L'absorbance est une grandeur additive. Ainsi si l'on note i l'ensemble des constituants de l'échantillon il est possible de décomposer l'absorbance totale selon l'Équation 6 :

Équation 6

$$A(\lambda) = \sum_i A_i(\lambda)$$

Avec $A_i(\lambda)$ la composante individuelle de l'espèce i . Dans des conditions de dilution suffisantes il est par ailleurs possible d'utiliser la loi dite de Beer-Lambert. Celle-ci stipule que la composante individuelle $A_i(\lambda)$ peut se décomposer comme le produit détaillé dans l'Équation 7 :

Équation 7

$$A_i(\lambda) = \varepsilon_i(\lambda) * l * c_i$$

Avec l le chemin optique parcouru par le faisceau incident, c_i la concentration du composé i et $\varepsilon_i(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire du composé i .

La valeur du coefficient d'extinction molaire est fortement liée à la structure du système considéré mais aussi à divers paramètres relatifs à son environnement tel que la nature du solvant, l'acidité, la température ou la pression. Elle est aussi largement dépendante de la longueur d'onde du photon considéré puisque pour qu'un photon d'énergie donnée puisse être absorbé il convient en effet qu'il existe un état excité dont l'énergie permette de se conformer à l'équation 1.

Photoluminescence

Une fois le système excité par l'absorption du photon incident la compétition entre les voies de désexcitation radiatives et non-radiatives décrites précédemment apparaît. Le rendement de photoluminescence Φ se définit comme le rapport entre le nombre de photons émis $N_{\text{émis}}$ sur la proportion de photons absorbés par le système $N_{\text{absorbé}}$ comme noté dans l'Équation 8 :

Équation 8

$$\Phi = \frac{N_{\text{émis}}}{N_{\text{absorbé}}}$$

Néanmoins cette grandeur ne suffit pas pour prédire la quantité de photons émis par un système donné sous une illumination incidente donnée. Il faut pour cela faire intervenir la probabilité d'absorption des photons incidents représenté par le coefficient d'extinction molaire ε . On construit alors, comme noté en Equation 9, la brillance β comme le produit du rendement de photoluminescence Φ et du coefficient d'extinction molaire ε .

Équation 9

$$\beta = \Phi * \varepsilon$$

Les applications de la photoluminescence sont multiples : dosage (quantification directe d'espèces luminescentes ou indirecte par l'emploi d'une sonde), cytofluométrie (tri de cellule vivante), lasers et lampes (et globalement un grand nombre de technologies de production de lumière), criminologie (détection de traces de tissus organiques ou d'empreintes) et autres. Le Tableau 3 regroupe quelques exemples de systèmes photoluminescents :

Tableau 3 Exemples de systèmes photoluminescents. Source : réalisation personnelle.

espèces organiques	hydrocarbures aromatiques certains acides alinés fluorescéine rhodamines polyènes ...
espèces inorganiques	ions lanthanides quantum dots verres dopés ion uranyle ...
espèces organométalliques	complexes de métaux de transition complexes de lanthanides ...

Fluorescence et phosphorescence

Il convient désormais de faire la lumière sur la distinction existante entre les termes de fluorescence et de phosphorescence. Tous deux décrivent des mécanismes particuliers de photoluminescence. Dans le cas de la fluorescence l'émission du photon luminescent se produit suite à la transition entre deux états de même multiplicité de spin. Dans le cas de la phosphorescence l'émission du photon est liée à la transition entre deux états de multiplicités de spin différentes.

La règle de Kasha indique par ailleurs que l'émission de fluorescence tend à se produire de manière majoritaire depuis le niveau vibrationnel le plus bas de l'état S_1 et la phosphorescence depuis le niveau vibrationnel le plus bas de l'état T_1 . Les cinétiques des phénomènes de croisement interne et de croisement intersystème sont en effet plus rapides dans les états électroniques excités de haute énergie et dominant alors les phénomènes radiatifs depuis ces niveaux.

Cette distinction théorique s'accompagne d'une différence pratique sur les durées de vie de luminescence. Les règles de sélection qui gouvernent la possibilité ou non d'une transition interdisent en effet les transitions entre deux états de multiplicité de spin différentes. Pour cette raison le phénomène de phosphorescence tend à mener à l'émission de photons sur des temps caractéristiques plus longs comme visible dans le Tableau 4 :

Tableau 4 temps caractéristiques des différents phénomènes visibles sur le diagramme de Perrin-Jablonsky. Adapté de : Initiation à la fluorescence moléculaire, Bernard Valeur.

temps caractéristiques	
absorption	10^{-15} s
relaxation vibrationnelle	10^{-12} - 10^{-10} s
conversion interne	10^{-11} - 10^{-9} s
relaxation radiative S_1 vers S_0 (fluorescence)	10^{-10} - 10^{-7} s
croisement intersystème	10^{-10} - 10^{-8} s
relaxation radiative T_1 vers S_0 (phosphorescence)	10^{-6} - 10^0 s

Durée de vie de luminescence

On appelle "réponse impulsionnelle" (ou encore courbe de déclin) d'un système la mesure de l'intensité de fluorescence émise en réponse à un flash d'excitation court et intense. L'allure d'une telle courbe est en général modélisable par une courbe de décroissance exponentielle telle que donnée par l'Équation 10¹³. La grandeur τ est appelée "temps caractéristique de luminescence" ou "durée de vie de luminescence". Elle représente la durée caractéristique d'émissivité du système. Ainsi, après qu'une durée d'environ 3τ se soit écoulée après le flash l'intensité lumineuse résiduelle émise par le système aura atteint moins de 5% de la valeur initiale

Équation 10

$$I(t) = I_0 * e^{-t/\tau}$$

La Figure 8 représente la courbe de déclin mesurée pour deux systèmes différents. Dans chacun des cas il s'agira d'un ion lanthanide complexé, plus précisément d'une sonde luminescente à base d'ion lanthanide, en présence d'un additif pétrolier. Il s'agit d'une situation tirée de l'application de la méthode dosage des additifs décrite dans le chapitre 4 du présent manuscrit. Dans un cas la sonde est construite autour d'un ion Tb^{3+} dans le second autour d'un ion Eu^{3+} .

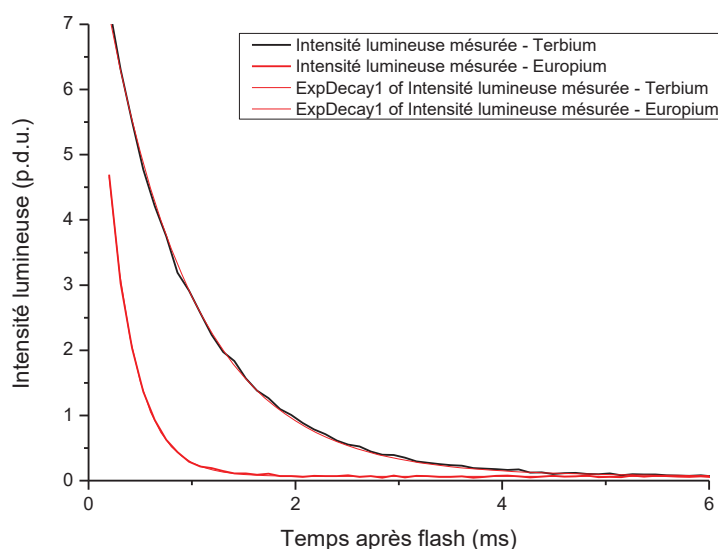
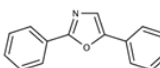

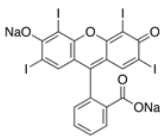
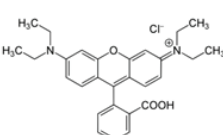


Figure 8 Réponse impulsionnelle d'un ion Tb^{3+} et Eu^{3+} en présence d'un additif pétrolier

Certains systèmes phosphorescents sont émissifs plusieurs millisecondes après l'arrêt du faisceau d'excitation alors que dans la plupart des cas les systèmes fluorescents tendent à se désexciter sur une échelle de temps caractéristique de l'ordre de la nanoseconde¹².

Les ions Eu^{3+} et Tb^{3+} sont par exemple tout deux des systèmes phosphorescents. La modélisation des courbes de déclin de la Figure 8 permet d'estimer que, dans la situation donnée, le temps de vie de luminescence de l'ion Eu^{3+} est de l'ordre de 0.26ms et de l'ordre de 0.87ms pour l'ion Tb^{3+} . Ces valeurs peuvent être comparées aux temps de vie de luminescence de l'ordre de la nanoseconde des systèmes fluorescents organiques décrits dans le Tableau 5.

Tableau 5 Temps de vie de luminescence des divers composés organiques fluorescents.
Adapté de : Invitation à la fluorescence moléculaire, Bernard Valeur

composé photoluminescent	structure chimique	solvant	temps de vie de luminescence
PPO		méthanol	1.6 ns
		cyclohexane	1.3 ns
anthracène		méthanol	5.1 ns
		cyclohexane	5.3 ns
erythrosine B		eau	0.089 ns
		méthanol	0.48 ns
rhodamine B		eau	1.7 ns
		méthanol	2.5 ns

Il existe néanmoins des contre-exemples où la tendance annoncée sur les temps caractéristiques de luminescence des systèmes fluorescents et phosphorescents se renverse. Ainsi l'uranyle (UO_2^{2+} , fluorescent) présente une durée de vie de luminescence plus importante que le sulfure de zinc (ZnS , phosphorescent)¹⁴.

Cette différence dans les temps caractéristiques d'émission après excitation existant entre les différents systèmes peut être astucieusement mise à profit dans une méthode d'analyse spectrophotométrique avancée : la fluorescence en temps résolu.

d) Cycle de fluorescence en temps résolu

Principe

L'idée centrale d'une analyse par fluorescence en temps résolu (ou TRF pour time-resolved fluorescence en anglais) est la sélection des photons émis par l'échantillon selon le critère de la durée de vie de l'espèce émettrice.

Dans le cas de la fluorescence en temps continu (steady-state fluorescence en anglais) l'excitation lumineuse est permanente et les systèmes luminescents atteignent un état stationnaire. En d'autres termes pour une durée donnée le nombre de molécules atteignant un état excité suite à l'absorption d'un photon et le nombre de molécules retournant à l'état fondamental (par des voies radiatives ou non-radiatives) sont égaux. Ainsi après un temps d'induction chaque espèce photoluminescente fournit un signal stable dans le temps.

Dans le cas d'une analyse par fluorescence en temps résolu l'excitation est brève (relativement à la fréquence de désexcitation des systèmes luminescents à analyser) et amène de manière quasiment une fraction des systèmes luminescents dans un état excité. Le comportement ultérieur de cette fraction de molécules excitées est analogue à celui d'une fraction d'atomes radioactifs. Dans un intervalle de temps donné il existe une certaine probabilité pour chacun des systèmes excités d'émettre un photon ou de retourner à l'état fondamental par une voie de désexcitation non radiative (ou de se désintégrer dans le cas d'un atome radioactifs). Une émission est donc constatée pour l'échantillon dans son ensemble. Durant l'intervalle suivant le raisonnement est le même mais l'émission globale constatée pour l'échantillon sera moindre car une partie des molécules excitées se seront désexcitées. On retrouve finalement une émission respectant le profil de décroissance exponentielle de l'Équation 10. La Figure 9 représente graphiquement ces discussions.

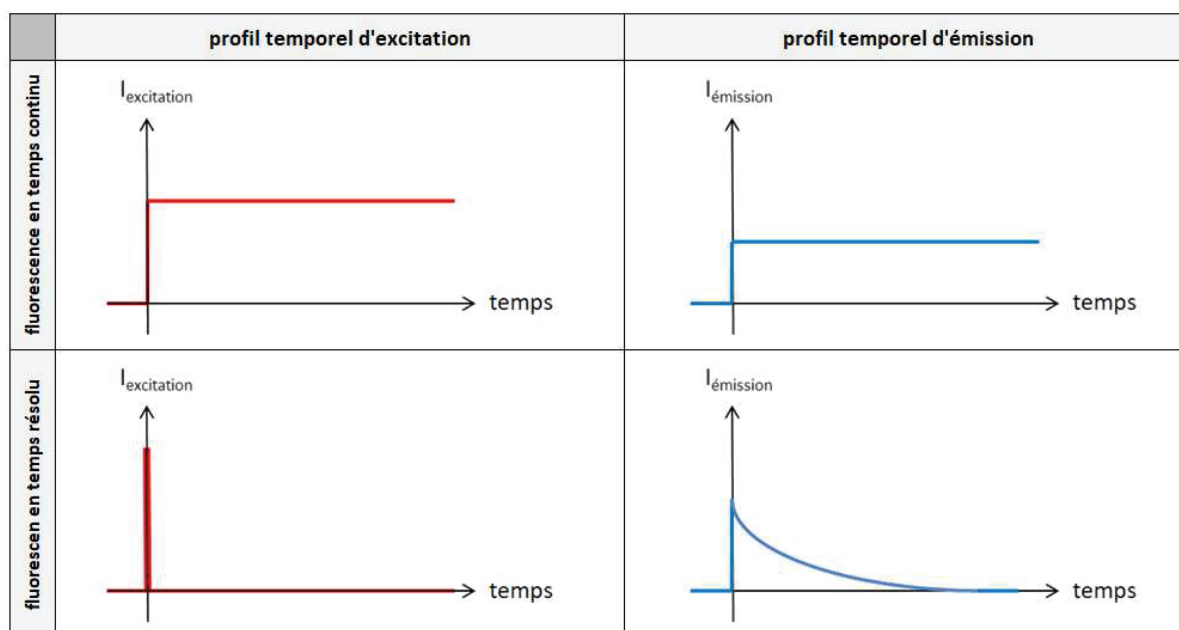


Figure 9 Profils temporels d'excitation et d'émission dans les cas de fluorescence en temps continu et en temps résolu.
Source : Réalisation personnelle.

Finalement cette méthode peut être employée pour capter sélectivement les photons des espèces présentant des durées de vie de luminescence importantes. Il convient pour cela de mettre en place le cycle analytique représenté en Figure 10. Ce dernier démarre par un flash lumineux court et puissant. Suite à cette excitation un délai est maintenu avant la collecte des photons émis. Durant cette phase de délai une partie des molécules luminescentes de l'échantillon vont retourner à l'état fondamental. Le signal d'intérêt est ensuite détecté durant la phase de collecte. Pour boucler le cycle un temps d'attente est maintenu avant de reprendre le cycle suivant par un nouveau flash d'excitation. Cette ultime phase permet de garantir que l'ensemble des molécules luminescentes soit à nouveau dans leur état fondamental avant la reprise du cycle suivant. Plusieurs milliers de cycles peuvent être répétés pour une seule analyse.

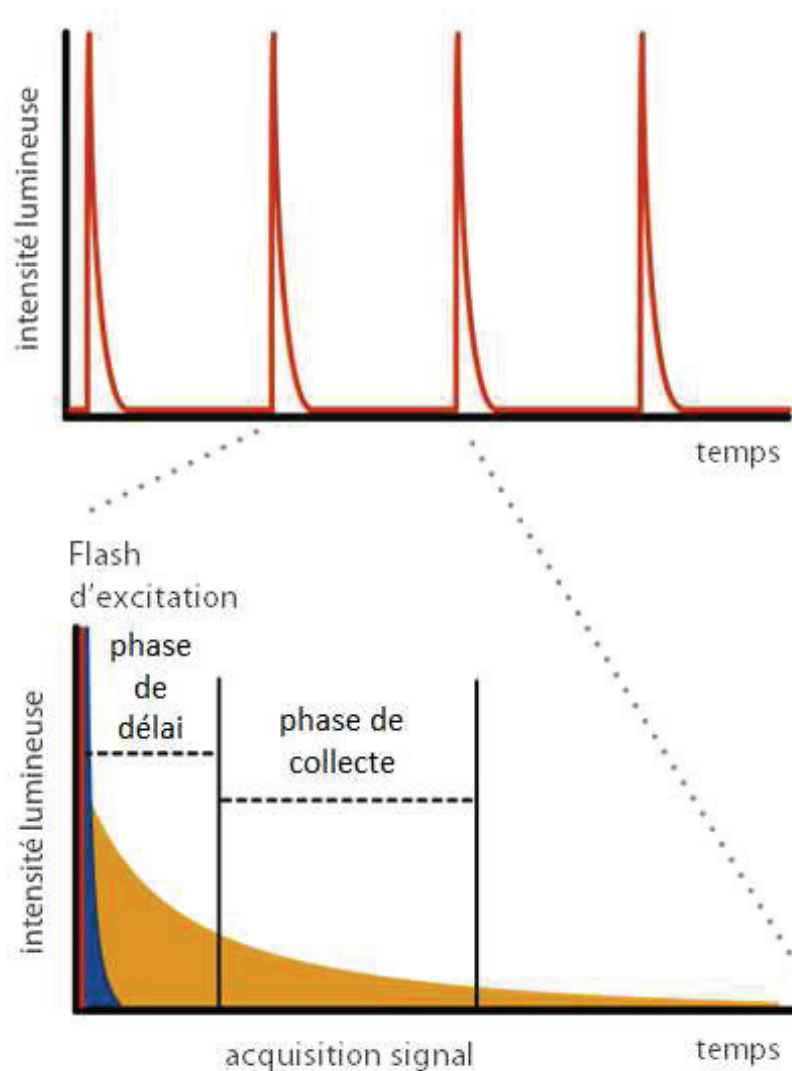


Figure 10 Représentation schématique du cycle d'analyse par fluorescence en temps résolu. Plusieurs cycles bout à bout en haut et zoom sur un cycle individuel avec détail en bas. Adapté de : Invitation à la fluorescence moléculaire, Bernard Valeur

Intérêt

L'application de ce type de mesure permet finalement de collecter sélectivement le signal des espèces présentant des durées de vie de luminescence importantes. Ces composés peuvent alors être détectés même à l'état de traces et même dans des milieux complexes (haute salinité, turbidité, dispersion de matières solides, systèmes multiphasiques, présence de contaminants, ...).

Ainsi sur la Figure 11 il est en effet possible de voir sur le spectre d'émission (dont la définition sera donnée dans le chapitre suivant) la différence de résolution des bandes caractéristiques d'émission de l'élément Terbium lors du passage d'une analyse à temps continu vers une analyse à temps résolu. Elles sont bien moins perceptibles dans le premier cas que dans le second où la signature de l'élément Terbium est sensiblement isolée.

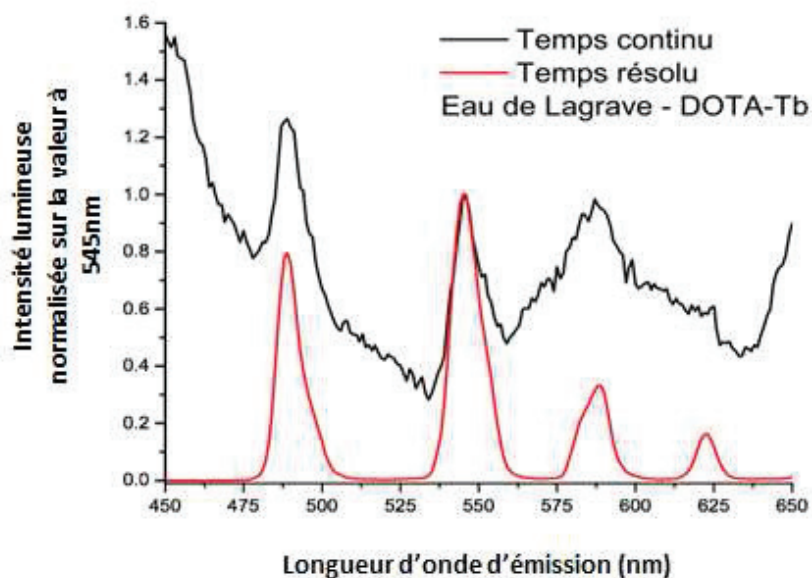


Figure 11 Spectres d'émission normalisés à 545nm d'un effluent pétrolier contenant un complexe de terbium à longue durée de vie de luminescence. Analyse en temps continu en noir. Analyse en temps résolu en rouge. Source : Données expérience personnelle.

Le réglage de la longueur d'onde d'émission et d'excitation à des valeurs spécifiques du système luminescent apporte un premier niveau de spécificité dans la collecte des photons. La collecte des photons émis avec un délai adapté à la durée de vie de luminescence du système en apporte un second.

Cette méthode s'avère particulièrement adaptée à la détection de traces d'éléments lanthanide. Comme cela sera décrit dans la prochaine partie cette série d'élément possèdent des propriétés de photoluminescence particulières.

Les chapitres 3 et 4, plus loin dans ce manuscrit, décriront deux applications industrielles de la détection de traces de lanthanide par des analyses par fluorescence en temps résolu développées pendant la thèse.

1.2) Application à la détection de trace d'éléments lanthanides en milieu complexe

a) Les éléments lanthanides : définition, extraction, applications et interrogations

Définition

On appelle série lanthanide le groupe d'éléments chimiques dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71¹⁵. La liste exhaustive de ces éléments et de leur symboles donne par ordre de numéro atomique croissant : Lanthane (La), Cérium (Ce), Praséodyme (Pr), Néodyme (Nd), Prométhium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), Lutécium (Lu).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	H																	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	* Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

* La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
* Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Li	Métaux alcalins
Be	Métaux alcalino-terreux
La	Lanthanides
Ac	Actinides
Sc	Métaux de transition
Al	Métaux pauvres
B	Métalloïdes
H	Non-métaux
F	Halogènes
He	Gaz nobles
Mt	Nature chimique inconnue

Figure 12 Tableau périodique des éléments et principales familles d'éléments.

Source : www.wikipédia.fr.

Cette série d'éléments, tout comme celle des actinides, est couramment rejetée en bas du tableau périodique des éléments comme visible en Figure 12. Néanmoins ces deux séries (à l'exception des éléments Lutécium et Lawrencium qui font l'un comme l'autre partie intégrante du bloc d) constituent un bloc à part entière de la classification de Mendeleïev : le bloc f (celui-ci pourrait être intégrés entre les blocs s et d mais rendrait alors le format du tableau très long). En effet les éléments de ces deux séries partagent un remplissage partiel des orbitales 4f (série Lanthanide) ou 5f (série Actinide).

Il est courant d'adjoindre aux lanthanides désignés précédemment les éléments Scandium (Sc) et Yttrium (Y) pour former le groupe plus élargi des terres rares. Ces métaux ne sont néanmoins pas aussi rares que leur appellation pourrait le laisser croire. Certains des éléments de la série des

lanthanides sont plus abondants que le platine, l'or, le plomb ou même le cuivre¹⁶. Leurs concentrations massiques dans la croûte terrestre supérieure (soit la partie exploitable par l'industrie minière actuelle) sont données dans le Tableau 6. Le problème est plutôt la faible occurrence de filons concentrés qui tend à rendre les rendements d'exploitation faibles. De plus la séparation des lanthanides est difficile du fait d'une certaine homogénéité dans les propriétés physicochimiques sur toute la série or les lanthanides ont tendance à se trouver les uns mélangés aux autres. Pour cette même raison les différents lanthanides ont mis un certain temps avant d'être tous identifiés de manière individuelle¹⁶.

Tableau 6 Concentration massique des éléments lanthanides dans la croûte terrestre supérieure. Adapté de : Chemistry of the elements, Greengood N., Earnshaw A., second edition

Élément	Symbole chimique	Numéro atomique	Concentration massique dans la croûte terrestre supérieure (ppm)
Lanthane	La	57	30
Cerium	Ce	58	64
Praséodyme	Pr	59	7.1
Néodyme	Nd	60	26
Prométhium	Pm	61	-
Samarium	Sm	62	4.5
Europium	Eu	63	0.88
Gadolinium	Gd	64	3.8
Terbium	Tb	65	0.64
Dysprosium	Dy	66	3.5
Holmium	Ho	67	0.8
Erbium	Er	68	2.3
Thulium	Tm	69	0.33
Ytterbium	Yb	70	2.2
Lutécium	Lu	71	0.32

Extraction

La production mondiale pour chacun des différents éléments représente malgré cela un tonnage conséquent. Le producteur principal toutes terres rares confondues est de loin la Chine¹⁷. Elle dispose aussi des réserves les plus fournies pour la production future. Le Tableau 7 résume la production et les réserves des principaux pays producteurs. Les deux principaux minéraux contenant des éléments lanthanides sont la monazite et la bastnaésite (de formules générales respectives LnPO_3 LnCO_3F avec Ln la représentation générique d'un élément lanthanide)¹⁶.

Suite à l'extraction, différentes étapes de traitement du minerai sont à appliquer avant d'aboutir à un produit commercial : séparation (isolation des terres rares), raffinage (séparation des différentes terres rares) et enfin l'usinage (préparation de produits commerciaux)¹⁸.

Pays	Estimation de production en 2015 (tonnes d'oxyde de terre rares)	Estimation de production en 2016 (tonnes d'oxyde de terres rares)	Estimation reserves (tonnes d'oxyde de terres rares)
<i>Etats-unis</i>	5 900	-	1 400 000
<i>Australie</i>	12 000	14 000	3 400 000
<i>Brésil</i>	880	1 100	22 000 000
<i>Canada</i>	-	-	830 000
<i>Chine</i>	105 000	105 000	44 000 000
<i>Groenland</i>	-	-	1 500 000
<i>Inde</i>	1 700	1 700	6 900 000
<i>Malaisie</i>	500	300	30 000
<i>Malawi</i>	-	-	136 000
<i>Russie</i>	2 800	3 000	18 000 000
<i>Afrique du Sud</i>	-	-	860 000
<i>Thaïlande</i>	760	800	?
<i>Vietnam</i>	250	300	22 000 000
Total	130 000	126 000	120 000 000

Tableau 7 Productions et réserves en tonnes d'oxyde de terres rares par pays. Adapté de : Mineral commodity summaries 2017, U.S. Geological Survey

Applications

Le champ d'application de ces éléments est vaste et parfois stratégique : production de pots catalytiques pour l'industrie automobile, synthèse de catalyseurs pour le craquage industriel du pétrole, utilisation pour la création d'aimants permanents mais aussi dans de nombreuses applications biomédicales¹⁸. Dans le secteur de la défense les lanthanides jouent aussi un rôle sensible dans le système de guidage de missile, les systèmes de télécommunications ou encore dans les moteurs d'avion de chasse. La Figure 13 résume la demande en terres rares par secteur d'activités. L'utilisation dans la composition de matériaux luminescents sera étudiée en détails par la suite.

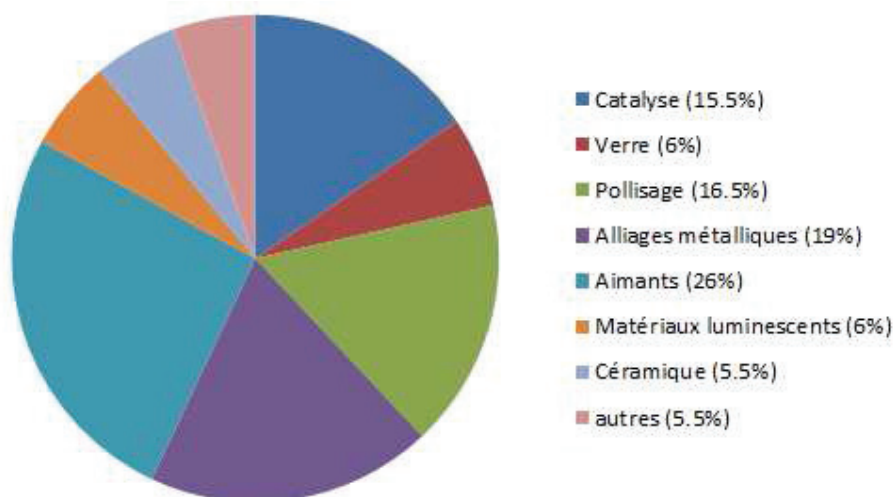
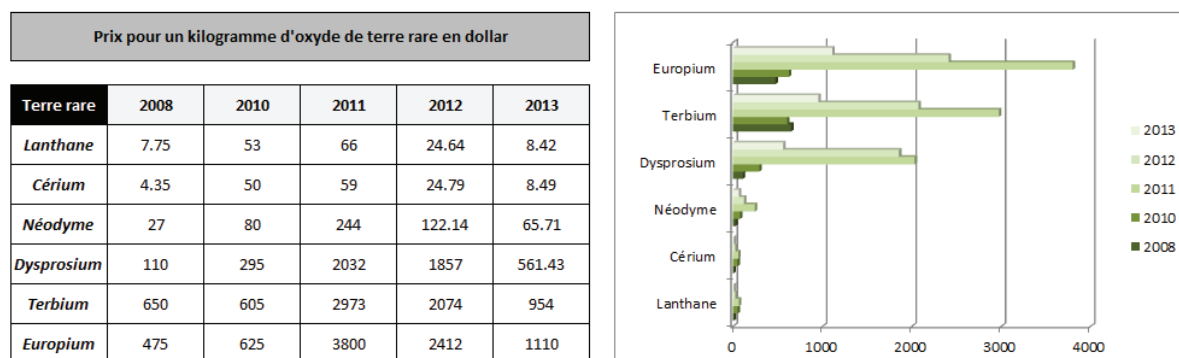


Figure 13 Demande en termes de terres rares par secteur en 2017 au niveau mondial. Adapté de: Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, Marc Humphries, Congressional Research Service.

Demande, prix et interrogations

La demande est forte et croissante. Il est estimée qu'une augmentation de 10 à 20% par an des besoins soit maintenue dans les années à venir¹⁹. Les prix de ces éléments restent très variables d'une espèce à l'autre mais aussi dans le temps. Le Tableau 8 résume ces évolutions.

Tableau 8 Evolution du prix de différents lanthanides sur la période 2008-2013 et histogramme lié. Source: Rare Earth Elements: The Global Supply Chain, Marc Humphries, Congressional Research Service.



La montée des prix, de la demande, le caractère stratégique de certaines applications, la difficulté de recyclage, l'absence d'alternatives dans la plupart des cas et le quasi-monopole chinois en terme de production inquiètent beaucoup de gouvernements et d'organisations internationales^{18,20}.

Bien qu'il existe des exceptions, les lanthanides ont en général une stabilité particulière au degré d'oxydation +3²¹. Cette constatation s'explique en considérant que les configurations électroniques ont une stabilité particulière lorsque des couches électroniques sont soit remplies soit à moitié remplies ou vides. Le lanthane au degré d'oxydation +3 présente ainsi la configuration électronique du gaz rare Xénon. Les éléments suivants de la série au degré d'oxydation +3 vont ensuite successivement ajouter 14 électrons à la souche couche électronique 4f. Ce degré d'oxydation +3 représente finalement un équilibre en l'énergie d'ionisation à dépenser pour charger le système et la stabilisation qu'il est possible d'atteindre après réorganisation des électrons dans les différentes sous-couches électroniques. Le Tableau 9 représente la structure électronique de différents éléments lanthanides au degré d'oxydation +3.

Tableau 9 Degré d'oxydation et configurations électroniques notables de certains lanthanides. Source : Réalisation personnelle.

élément	degré d'oxydation	configuration électronique	caractère remarquable
Lanthane	La ³⁺ (+3)	4f ⁰ 5s ² 5p ⁶	sous couche 4f vide
Gadolinium	Gd ³⁺ (+3)	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶	sous couche 4f à demi remplie
Lutécium	Lu ³⁺ (+3)	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶	sous couche 4f à remplie

Néanmoins il est possible pour certains éléments d'atteindre les degrés d'oxydation +2 et +4 comme représenté dans le Tableau 10.

Tableau 10 Possibilité de bivalence et quadrivalence pour les différents éléments de la série lanthanide. Source : Réalisation personnelle.

Quadrivalence		√	√						√	√					
Trivalence	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Bivalence						√	√				√		√	√	

b) Luminescence des éléments lanthanides : théorie

La luminescence des ions lanthanides au degré d'oxydation (+3) est remarquable par plusieurs aspects¹.

- i) Les largeurs spectrales des bandes d'excitation et d'émission sont fines. L'énergie du photon pouvant être absorbés ou émis ne peut pas varier sur une large gamme d'énergie.
- ii) Ces bandes forment une signature propre à chaque élément de la série relativement invariante avec l'environnement de l'ion. Le ratio entre la hauteur des bandes peut toutefois varier avec la situation.
- iii) La différence entre le maximum des bandes d'excitation et d'émission, encore appelés déplacement de Stokes, est important. Cela permet de ne pas perturber la collecte des photons émis par les photons du faisceau incident lors des analyses par photoluminescence.
- iv) Les durées de vie, bien que largement variables en fonction de l'ion et de son environnement, sont relativement hautes (de l'ordre de la milliseconde). Il est possible d'isoler le signal de ces ions par des analyses en temps résolu

Bandes d'absorption et d'émission

Ces bandes d'absorption et d'émission correspondent en fait à des transitions dite f-f. Autrement dit, lors de l'absorption ou de l'émission d'un photon, un électron opère une transition d'une orbitale 4f vers une autre. Or les orbitales 4f sont relativement contractées spatialement par rapport aux orbitales 5p et 6s occupées. De ce fait la valeur de leurs énergies est peu sensible aux paramètres environnementaux. La différence d'énergie entre deux orbitales ne l'est donc pas non plus et finalement l'énergie du photon nécessaire pour opérer la transition profite de la même indépendance aux paramètres environnementaux.

Niveaux énergétiques

Il est possible d'expliquer la position des différentes bandes à l'aide de la représentation des différents niveaux énergétiques accessibles aux ions lanthanides représentés en Figure 14. Mais d'abord cherchons à comprendre ce que représente chacun de ces états.

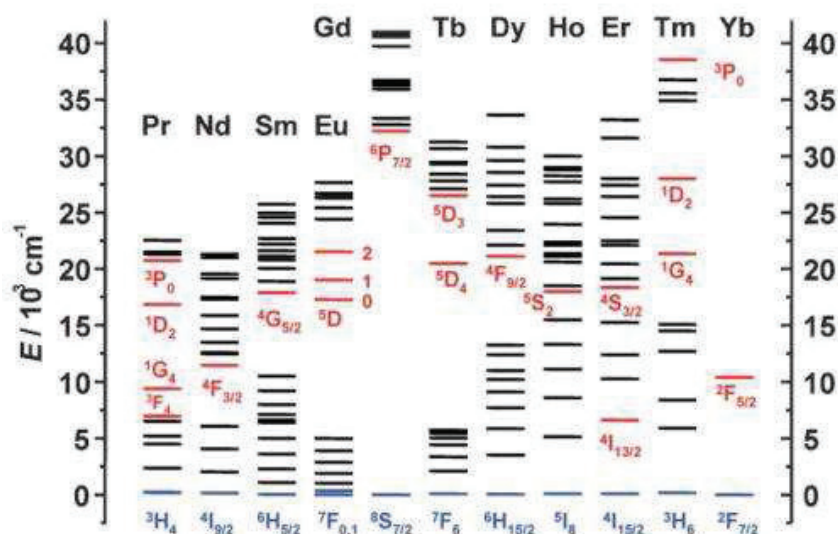


Figure 14 Niveaux d'énergie accessibles à divers ions lanthanides.
Source : Chemistry of the elements, Greengood N., Earnshaw A., second edition

Micro-états

Les différents niveaux correspondent à différents remplissages électroniques parmi les orbitales 4f. Conformément au principe de Pauli les électrons ne peuvent pas partager le même état quantique. Ils doivent donc différer par au moins l'un des nombres quantiques parmi : n nombre quantique primaire, l nombre quantique secondaire, m_l nombre quantique magnétique et s nombre quantique de spin.

Pour un électron le nombre de quantique de spin a deux valeurs accessibles $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$. S'agissant d'électrons occupant des orbitales 4f nous savons de plus que les nombres quantiques n et l ont respectivement pour valeur 4 et 3. Finalement la seule liberté concerne la valeur de m_l et de s.

Il est commode de représenter le remplissage électronique dans les différentes orbitales 4f sous la forme conventionnelle de case et de flèches. Chaque case est liée à une valeur du nombre quantique m_l différente et la présence d'un électron dans l'orbitale est représentée sous la forme d'une flèche. Si la flèche pointe vers le haut le spin de l'électron vaut $+1/2$ et si elle pointe vers le bas $-1/2$.

Ainsi pour l'ion Eu^{3+} il est possible de proposer un grand nombre de répartitions, encore appelées micro-état correspondant à la configuration $[\text{Xe}]4f^6$. Le Tableau 11 présente plusieurs possibilités.

Tableau 11 Exemples de micro-états accessibles à la configuration $[\text{Xe}]4f^6$. Source : réalisation personnelle

valeur m_l	$m_l = -3$	$m_l = -2$	$m_l = -1$	$m_l = 0$	$m_l = +1$	$m_l = +2$	$m_l = +3$
<i>exemple 1</i>	↑	↑	↑	↑	↑		
<i>exemple 2</i>	↑↓	↑↓	↑↓				
<i>exemple 3</i>			↑	↑	↑	↑	↑↓
<i>exemple 4</i>		↓	↓	↓	↓	↓	↓

L'Équation 11 donne de manière générale le nombre de micro-états accessible N en fonction du nombre quantique principale des orbitales atomiques en compétition n et du nombre d'électrons à placer.

Équation 11

$$N = \binom{\text{nombre total d'états électroniques accessibles}}{\text{nombre d'électrons dont l'état est à définir}} = \binom{2 * (2n - 1)}{e}$$

Termes spectroscopiques

Les différents micro-états présentent des énergies qui peuvent être différentes. Il est néanmoins possible de les regrouper par groupes d'énergies équivalentes sous un même terme spectroscopique. A chaque terme spectroscopique sera associée une valeur pour les trois nombres quantiques

suivants : moment quantique orbital L, moment quantique de spin S et un moment cinétique global J. Toutes les informations relatives à un terme spectroscopique sont condensées dans le symbole suivant $^{2S+1}K_J$. T est lié à la valeur de L avec la correspondance détaillée dans le Tableau 12.

Tableau 12 Correspondance entre valeur de L et symbole du terme spectrométrique T. Source : Réalisation personnelle.

Valeur de L	0	1	2	3	4	5	...
Symbole K	S	P	D	F	G	H	...

Il est ensuite possible de chercher à classer les termes spectroscopiques par ordre d'énergie à l'aide des règles de Hund. La première de ces règles stipule que le premier critère pour la discussion énergétique est la multiplicité de spin. Les termes de multiplicité de spin les plus basses sont les plus bas en énergie. La deuxième règle permet de faire un tri plus fin et énonce qu'à multiplicité de spin égale, les termes les plus bas en énergie sont ceux possédant les valeurs de L les plus hautes. Enfin il est possible de réaliser une ultime distinction selon la valeur de J. Il convient pour cela d'appliquer les règles suivantes : si la couche électronique externe est à moitié pleine ou moins alors minimiser J minimise l'énergie, si la couche externe est à plus qu'à demi remplie alors il convient de maximiser J pour minimiser l'énergie. Cette règle permet d'identifier correctement le terme fondamental (soit le terme de plus basse énergie) mais pose parfois défaut pour le classement des états excités.

Considérons que l'on classe les termes spectroscopiques par ordre d'énergie avec $^{2S_1+1}K_1$ le terme fondamental (sans discuter les différences d'énergie liées à la valeur de J_1) et $^{2S_2+1}K_2$ le premier terme excité (encore une fois sans discuter les différences d'énergie liées à la valeur de J_1). Alors on constate, comme représenté sur la Figure 15, que les désexcitations radiatives s'opèrent depuis le terme $^{2S_2+1}K_2$ dont J_2 minimise l'énergie pour atteindre les différentes valeurs de J_1 du terme $^{2S_1+1}K_1$. Chacune des transitions vers une valeur de J_1 différente correspond à une bande différente dans le spectre d'émission de l'ion lanthanide.

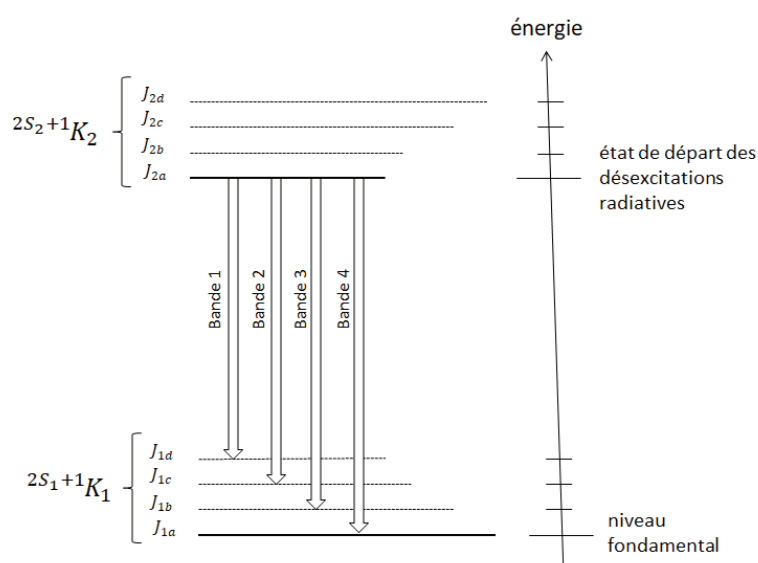


Figure 15 Voies de désexcitation radiatives des ions lanthanides. Source : réalisation personnelle.

Dans le cas où S1 et S2 sont égaux il s'agit de fluorescence. Dans le cas où ils s'avèrent différents il s'agit alors de phosphorescence. Les deux types de luminescence sont rencontrés au sein de la série des ions lanthanide. Le Tableau 13 regroupe des informations de luminescence au sujet de divers ions lanthanides.

Tableau 13 Informations sur la luminescence de divers ions lanthanides.
Source : Chemistry of the elements, Greengood N., Earnshaw A., second edition

Ion lanthanide Ln ³⁺	Etats excités les plus émissifs	Etat final	valeurs de J accessibles	type de photoluminescence	longueurs d'onde d'émission principales (nm)	zone du spectre électromagnétique
Pr	¹ G ₄	³ H ₁	4-5-6	Phosphorescence	1300	proche infra-rouge
	¹ D ₂	³ F ₁	2-3-4	Phosphorescence	890-1060	proche infra-rouge
	³ P ₀	³ H ₁	4-5-6	Fluorescence	525-680	orange
Nd	⁴ F _{3/2}	⁴ I ₁	9/2-11/2-13/2-15/2	Fluorescence	1060	proche infra-rouge
Sm	⁴ G _{5/2}	⁶ H ₁	5/2-7/2-9/2-11/2-13/2-15/3	Phosphorescence	590	orange
Eu	⁵ D ₀	⁷ F ₁	0-1-2-3-4-5-6	Phosphorescence	620	rouge
Gd	⁶ P _{7/2}	⁸ S ₁	7/2	Phosphorescence	312	ultraviolet
Tb	⁵ D ₄	⁷ F ₁	6-5-4-3-2-1-0	Phosphorescence	550	vert
Dy	⁴ F _{9/2}	⁶ H ₁	15/2-13/2-11/2-9/3	Phosphorescence	570	jaune
Ho	⁵ F ₅	⁵ I ₁	8-7-6-5-4	Fluorescence	970-1450	proche infra-rouge
	⁵ S ₂	⁵ I ₁	8-7-6-5-4	Fluorescence	540	vert
Er	⁴ S _{3/2}	⁴ I ₁	15/2-13/2-11/2-9/2	Fluorescence		
	⁴ I _{13/2}	⁴ I ₁	15/2	Fluorescence	1530	proche infra-rouge
Tm	¹ G ₄	³ H ₁	6-5-4	Phosphorescence		
Yb	² F _{5/2}	² F ₁	7/2	Fluorescence	980	proche infra-rouge

c) Luminescence des éléments lanthanides : applications

Les éléments lanthanides dans leur ensemble possèdent des propriétés de luminescence remarquables. Pour cette raison ces éléments s'installent de plus en plus durablement dans les technologies de production et d'amplification de la lumière. Trois grandes classes de matériaux luminescents à base de lanthanides se dégagent avec des secteurs d'application différents. I

Phosphors – production de lumière

Sans qu'il soit possible d'en donner une définition exacte, les phosphors désignent une large gamme de matériaux inorganiques (parfois hybrides ou organiques) luminescents^{22,23}. Un certain nombre de ces matériaux contiennent un faible taux d'éléments lanthanides procurant au matériau des propriétés luminescentes.

Des composés à base d'Yttrium et dopés à l'Europium furent par exemple employés dès l'arrivée des premières télévisions couleur. Plus précisément ils entrent dans la composition des pixels rouges des écrans cathodiques²⁴, aujourd'hui obsolètes. Bombardés par les électrons produits par le tube cathodique ces matériaux sont capables par cathodoluminescence de produire des photons dans la région rouge du spectre visible. Le Tableau 14 donne la structure des différents phosphors employés.

Figure 17 Image d'une télévision cathodique couleur



1 ^{ère} génération	2 ^{ème} génération	3 ^{ème} génération
YVO ₄ :Eu	Y ₂ O ₃ :Eu	Y ₂ O ₂ S:Eu
vanadate d'yttrium	Oxyde d'yttrium	oxysulfide d'yttrium
Eu ³⁺	Eu ³⁺	Eu ³⁺

Tableau 14 Différentes générations de phosphor avec dopage à l'Europium employés successivement pour la réalisation des pixels rouges des écrans cathodiques. Adapté de : Rare Earth : science, technology, production and use, Jacques Lucas.

Figure 16 Image d'un écran d'ordinateur cathodique couleur



Dans les écrans plasma de dernière génération les lanthanides sont toujours présents sous la forme de phosphors dans chacun des pixels du système trichromatique. L'excitation prend la forme de rayonnements UV produit par un plasma Xénon-Argon et les matériaux répondent par l'émission de photons visibles par photoluminescence. Le Tableau 15 indique la structure des différents phosphors employés :

Tableau 15 Principaux phosphors employés pour la production d'écran plasma. Adapté de : Rare Earth :science, technology, production and use, Jacques Lucas.

couleur produite	rouge	vert	bleu
structure des principaux phosphors employés	$(Y/Gd)_2O_3:Eu$	$(Y/Gd)BO_3:Tb$	$Ca_1MgSi_2O_6:Eu$
	$(Y/Gd)BO_3:Eu$	-	$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu$
ion lanthanide	Eu^{3+}	Tb^{3+}	Eu^{2+}



Figure 18 Image d'un écran plasma de la marque Samsung. Source : Samsung.com

Les phosphors à base de lanthanides sont aussi à la base de l'émergence d'une nouvelle génération d'ampoules : les ampoules fluocompactes. Ces dernières ont déjà remplacées dans de nombreux pays les lampes à incandescence de rendement et de durabilité moindre. La Figure 19 et la Figure 20 représentent respectivement une ampoule de chaque type. D'un point de vue technique des rayonnements UV sont produits suite à l'excitation de l'élément mercure par des électrons émis par une cathode lorsque l'ampoule fluocompacte est mise sous tension. Ces rayonnements sont ensuite absorbés par la matrice de phosphors recouvrant la surface interne de l'ampoule. Ceux-ci vont finalement émettre de la lumière visible par photoluminescence. Les ions lanthanides choisis sont Eu^{3+} , Tb^{3+} et Eu^{2+} . Ils émettent respectivement dans les régions rouge, verte et bleue du spectre visible. La combinaison des trois éléments dans des proportions variables permet de contrôler le spectre de la lumière produite selon le principe de la synthèse additive des couleurs. Le Tableau 16 regroupe les principaux phosphors employés pour la production de telles lampes.



Figure 19 Image d'une lampe à incandescence

Tableau 16 Principaux phosphors employés pour la production de lampes fluorescentes à basse consommation. Adapté de : Rare Earth :science, technology, production and use, Jacques Lucas.

couleur produite	rouge	vert	bleu
nom du phosphor	YOX	CAT	BAM
λ_{em}	611 (Eu^{3+})	543 (Tb^{3+})	450nm (Eu^{2+})
structure chimique	$Y_{1-x}Eu_xMgAl_{11}O_{19}$	$Ce_{1-x}Tb_xMgAl_{11}O_{19}$	$Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$
x	0.05	0.33	0.1



Figure 20 Image d'une ampoule fluocompacte

Les phosphores interviennent par ailleurs dans la construction des diodes électroluminescentes où ils apportent la possibilité de produire des lumières de couleurs variées. Le phosphore est déposé dans la structure de la diode. La mise sous tension du dipôle conduit à la production de photons ultraviolets ou dans la région bleue du spectre visible par électroluminescence. Le phosphore absorbe une partie de ces rayonnements et produit par photoluminescence des photons. La longueur d'onde de cette seconde émission qui se superpose à la première est contrôlable par le choix de la nature du phosphore. Le mélange de ces deux émissions donne naissance à une nouvelle couleur encore une fois selon le principe de la synthèse additive des couleurs.

Les complexes de Gadolinium sont largement employés comme agent de contraste dans les analyses par imagerie de résonance magnétique nucléaire^{25,26}. Les autres éléments de la série lanthanide ne sont pour autant pas en reste car les phosphores à base de lanthanides sont aussi un outil précieux pour le domaine de l'imagerie médicale. Ce secteur a en effet grand besoin de matériaux fonctionnant comme scintillateurs²⁷. La scintillation décrit le phénomène d'émission de photons suite à l'exposition à des photons de hautes énergies tel que des rayonnements γ ou des rayons X. La scanographie²⁸ par exemple repose sur la mesure de la quantité résiduelle de rayons X après traversée des différents tissus du corps humain. La tomographie par émission de positons²⁸ requiert la détection de rayonnements gammas émis suite à la désintégration d'un noyau radioactif injecté au patient. Les appareils médicaux liés à l'une et l'autre des méthodes d'imagerie sont représentés en Figure 21 et Figure 22. Le Tableau 17 résume les principaux phosphores à base de lanthanides utilisés en tant que scintillateurs dans le domaine de l'imagerie médicale.



Figure 21 Appareil médical d'analyse par scanographie

Tableau 17 Structures et propriétés des principaux phosphores scintillants à base de lanthanide employés dans la scanographie et la tomographie par émission de positons. Adapté de : Rare Earth :science, technology, production and use, Jacques Lucas.

structure du phosphore	Energie du photon incident (MeV)	Longueur d'onde du photon luminescent émis (nm)
YAlO ₃ :Ce	17000	350
LaCl ₃ :Ce	49000	330
LaBr ₃ :Ce	61000	358
(Y/Gd) ₂ O ₃ :Eu	40000	610
Lu ₂ Si ₂ O ₇ :Ce	30000	380



Figure 22 Appareil médical d'analyse par tomographie d'émission de positons

Cristaux et verres dopés aux lanthanides – amplification de lumière

Les dispositifs lasers (de l'anglais : Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) sont des dispositifs optiques capables de produire des rayonnements puissants, cohérents spatialement et temporellement et présentant des pics d'émissions très fins voire une émission monochromatique²⁹.

Les applications sont larges. Dans le domaine industriel les lasers sont employés pour graver, nettoyer les surfaces, découper ou encore souder. Le domaine médical utilise aussi de plus en plus les lasers³⁰ comme des scalpels de haute précision³⁰.

En simplifiant grandement on peut écrire que le fonctionnement des appareillages lasers repose sur un système luminescent judicieusement choisi et sur deux concepts de base : l'inversion de population et l'émission stimulée³¹. L'inversion de population désigne l'excitation du système

luminescent précédent jusqu'à obtention d'une majorité de la population dans un état excité. L'excitation peut être lumineuse, électrique ou autre. L'appareil provoque en parallèle la désexcitation radiative du système luminescent par la production de photon de même énergie. Le passage d'un tel photon augmente la probabilité de désexcitation. On parle de d'émission stimulée.

Le premier laser jamais mis au point reposait sur l'emploi d'un rubis soit en d'autres termes $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$. Dans un tel cas les traces de l'élément chrome dispersés dans la matrice d'alumine joue le rôle de système luminescent. La technologie laser a depuis gagné en maturité et la gamme s'est largement élargie. Les lanthanides gardent néanmoins une place centrale. Divers éléments de la série peuvent être dispersés dans diverses matrices. Il peut s'agir de céramiques, de cristaux ou bien de verres. Selon la matrice les longueurs d'ondes d'émission peuvent varier légèrement pour un lanthanide donné. Le Tableau 18 donne les différentes combinaisons d'ion lanthanide et de matrice ainsi que les principales longueurs d'onde d'émission obtenues.

Tableau 18 lanthanide, matrice et longueurs d'onde d'émission rencontré dans les différentes technologies lasers. Adapté de : Rare Earth :science, technology, production and use, Jacques Lucas.

ion lanthanide	matrice	principales longueurs d'onde d'émission (μm)
Nd^{3+}	$\text{LiYF}_4 / \text{SiO}_4 / \text{P}_2\text{O}_5 / \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1.03-1.1, 0.9-0.95, 1.32-1.35
Yb^{3+}	$\text{SiO}_2 / \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1.0-1.1
Er^{3+}	$\text{SiO}_2 / \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	1.5-1.6, 2.7

LiYF_4 : YLF

$\text{YAl}_5\text{O}_{12}$: YAG

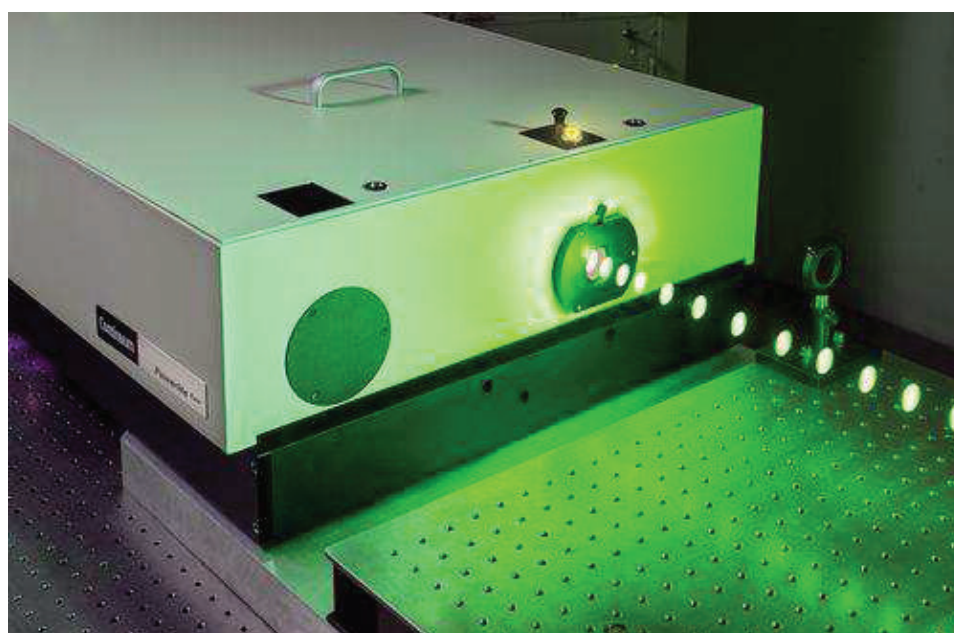


Figure 23 : Laser pulsé Nd:YAG. Source : www.directindustry.fr

Complexes de lanthanides – diagnostic et recherche médicale

La médecine moléculaire cherche à comprendre et à agir sur le corps à l'échelle de la molécule³². La chimie, la physique, la biologie et l'informatique se rencontrent pour créer des outils innovants capables de fournir de l'information sur les systèmes biologiques à de si faibles échelles.

La conception de sondes moléculaires est d'une grande aide. De tels systèmes peuvent être injectés dans un être vivant (injection intraveineuse, inhalation, ingestion, ...), un tissu biologique (peau, cheveux, tissus cancéreux, ...) ou simplement mélangés à un prélèvement (sang, plasma, urine, ...). La lecture du signal de la sonde permet alors la prise d'information. Selon le type de signal offert on distingue plusieurs classes de sondes (radioactives, magnétiques, luminescentes ...). Elles doivent être solubles en phase aqueuse, stables en milieu biologique et présenter une cytotoxicité négligeable aux concentrations d'utilisation tout en restant détectables dans les conditions d'expérimentation. Les applications classiques comprennent une variété de protocoles aux contraintes différentes. En voici quelques exemples :

- Les immuno-essais^{7,33} consistent à détecter la présence d'un substrat via la reconnaissance de celui-ci par un anticorps spécifique. Il s'agit souvent d'une protéine mais il peut tout à fait s'agir d'un autre type de cible. Un émetteur est lié à l'anticorps pour former finalement une sonde biologique capable de se lier spécifiquement au substrat d'intérêt et détectable. Différents protocoles permettent au final que la quantité de signal reflète la quantité de substrat. Les tests de grossesses commerciaux ou encore le test diagnostic ELISA relatif au virus d'immunodéficience humaine acquise en sont des exemples concrets
- Les analyses ADN ont quant à elles pour objectif de reconnaître et d'identifier des séquences spécifiques d'ADN. La structure de base de la sonde est une séquence de nucléotides complémentaire de la séquence à détecter. Comme l'anticorps précédent, cette structure possède une forte affinité avec le substrat étudié. Les puces à ADN³⁴ en sont un exemple d'application.
- La microscopie cellulaire³⁵ vise à imager le comportement individuel d'une cellule. La pénétration de tels ou tels substrats dans la cellule, sa localisation ou sa migration au sein des différents organites, l'interaction entre deux substrats sont autant de problématiques abordées. Les résolutions temporelle et spatiale requises sont importantes.
- Le marquage analytique^{36,37} (staining en anglais) correspond à la volonté d'ajouter à une cible biologique un marqueur permettant sa détection future par l'application d'une technique analytique. La séparation par chromatographie liquide est par exemple souvent employée sur des substrats biologiques mais la difficulté reste la détection des différentes espèces après séparation. La conclusion est identique pour la séparation par migration sur gel de polyacrylamide largement employée en biologie.

Les sondes radioactives ont été largement employées. Elles reposent sur la présence d'un nucléide métastable. La désintégration de ce dernier peut être détectée via l'émission de particules ou de rayonnements de haute énergie. Bien que les doses employées pour un examen soit faibles, le choix de sondes radioactives impose la manipulation de sources concentrées et dangereuses dans la chaîne de production. Les matériaux radioactifs ont une durée de vie après production limitée par la demi-vie de l'élément radioactif utilisé. Dernièrement la désintégration radioactive s'avère insensible à l'environnement et les sondes radioactives ne peuvent pas être activées ou inhibées par des paramètres environnementaux. Cela interdit de collecter de l'information par ce biais.

Les sondes luminescentes et plus spécifiquement les sondes luminescentes à temps résolu ont progressivement pris une place centrale dans le secteur des bio-sondes. Elles reposent sur la capacité d'émission de lumière suite à un stimulus. Celui-ci peut prendre la forme d'un faisceau lumineux incident, d'un champ électrique ou encore d'une réaction chimique. La détection est sensible et abordable puisqu'il existe des appareils bon marché capables de détecter des signaux lumineux même faibles avec une résolution spatiale élevée.

Un certain nombre de problèmes méritent toutefois d'être listés. Les tissus organiques ont par exemple une forte tendance à l'absorption. Celle-ci se trouve toutefois limitée sur une plage de longueur d'onde dite fenêtre biologique³⁵. Celle-ci s'étend du proche infrarouge jusqu'à la zone rouge du spectre visible. L'excitation le cas échéant et l'émission lumineuse doivent être privilégiées dans cette zone pour éviter une trop forte atténuation. Dans le cas d'une sonde photoluminescente la fluorescence des tissus biologiques (dit auto-fluorescence) pose un problème puisqu'il tend à couvrir le signal de la sonde³⁸.

Ces problèmes peuvent être résolus par l'emploi de complexes de lanthanides en tant que sonde luminescente à temps résolu. Ces dernières peuvent en effet être optimisées (choix de l'ion lanthanide et choix des ligands) pour respecter les contraintes de la fenêtre biologique sur les valeurs des longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Entre autres, certaines sondes optimisées sont capables de recevoir une excitation dite multi-photonique³⁹. Durant un tel processus plusieurs photons sont absorbés coup sur coup pour amener le système dans un état excité. L'excitation quitte alors le domaine UV pour rejoindre le visible et l'absorption s'en trouve grandement limitée. Aussi et surtout le passage à des analyses par fluorescence en temps résolu permet de réduire le signal de fond du milieu biologique et augmente nettement la sensibilité de détection. Comparativement à leur concurrents organiques les sonde luminescentes à base de lanthanide sont par ailleurs peu sensibles au phénomène de photo-blanchiment⁴⁰ qui correspond à une perte de signal à mesure que la sonde est illuminée. La structure des complexes de lanthanide peut être rendus sensibles à différents facteurs tel que : la présence d'un substrat cible, la présence de cations ou d'anions, le pH. Dans de nombreux cas la transformation d'un des ligands transforme l'environnement de l'ion lanthanide et son émission.

La nature des ligands a en effet une forte influence sur les propriétés de luminescence du complexe de lanthanides. La partie suivante va chercher à détailler cela en s'attardant, entre autres, sur les concepts d'effet chélate et d'effet d'antenne, deux effets centraux pour les applications développées lors de cette thèse.

d) Les complexes de lanthanides : effet chélate et effet d'antenne

Définition

Le livre d'or de l'IUPAC⁴¹ (International Union of Pure and Applied Chemistry) définit un complexe comme un édifice chimique construit par l'association de deux composants ou plus liés par des interactions faibles non-covalentes.

Cette définition très large peut être précisée dans le cas des complexes métalliques et plus particulièrement des complexes de lanthanides. Dans de telles situations un cation métallique occupe une position centrale et particulière tandis que se positionne autour de lui et à proximité immédiate un nombre variable d'entités dites ligands. Les ligands sont en général chargés

négativement ou portent un doublet d'électrons non-liant leur permettant d'établir une interaction avec le centre métallique. Selon les cas ces interactions peuvent être de nature majoritairement électrostatique ou orbitale.

Les lanthanides peuvent être décrits comme des acides durs dans le cadre de la théorie de Pearson. Autrement dits ils portent des charges positives élevées et concentrées spatialement. Ils ont donc une affinité particulière pour les ligands présentant charges négative de même type avec qui ils peuvent établir des interactions électrostatiques fortes. Les orbitales 4f étant relativement contractées par rapport aux orbitales 5d et 6s. Elles ne sont pas capables d'engendrer des recouvrements importants avec les orbitales des ligands⁴². La fraction orbitale de la liaison métal ligand est pour cette raison faible dans le cas des complexes de lanthanides et la liaison est majoritairement de nature ionique.

Cela explique aussi que, contrairement aux métaux de transition, la position des bandes d'excitation et d'émission soit relativement invariable en fonction de la nature des ligands et de l'environnement en général. Les décalages observables dans le cas des complexes de lanthanides sont de l'ordre de la dizaine de cm^{-1} . Dans le cas des métaux de transition les variations peuvent atteindre le millier de cm^{-1} .

Sphère de solvatation

L'ensemble des ligands à proximité immédiate du centre métallique forme la première sphère de coordination. Une deuxième sphère de coordination composée d'espèces plus faiblement liées au centre métallique existe par ailleurs mais revêt moins d'importance dans le comportement du ligand.

La géométrie adoptée par les ligands autour du centre métallique est variable en fonction du nombre et de la nature des ligands. Les complexes de lanthanides possèdent en général entre 8 et 9 places dans la première sphère de solvatation.

La taille des éléments de la série lanthanide diminue quand le numéro atomique augmente. Ce phénomène appelé contraction des lanthanides s'explique par la faible capacité d'écrantage offerte par les électrons occupant des orbitales f. Il explique que pour les éléments les plus légers de la série le nombre de ligand soit plus proche de 9 et tendent vers 8 pour les éléments les plus lourds et donc les plus petits. De la même façon les métaux de transition du bloc d acceptent en général un nombre plus réduit de ligands du fait de leur taille plus faible et de la plus grande répulsion stérique existant entre les ligands à mesure qu'ils se rapprochent les uns des autres.

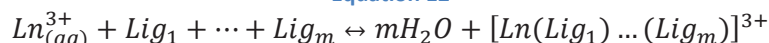
On opère souvent à un classement des ligands en fonction de leur denticité. Cette caractéristique se rapporte au nombre de groupements d'un ligand capables d'établir simultanément une liaison avec le centre métallique. Ainsi un ligand dit monodentate n'occupe qu'une unique place dans la première sphère de solvatation tandis qu'un ligand polydentate en occupe plusieurs.

Constante de complexation

La réaction de formation du complexe de lanthanide à partir des ligands et de l'ion métallique en solution est appelée complexation. La constante thermodynamique de réaction associée est appelée constante de complexation. Elle permet d'estimer la stabilité thermodynamique de l'édifice. Plus sa valeur est grande plus l'équilibre de l'équation de complexation sera favorisée dans le sens direct.

Sans préjuger de la charge des ligands (prise neutre) et sans préjuger de la denticité des ligands (pris monodentate) la complexation de l'ion en milieu aqueux correspond à l'Équation 12 :

Équation 12



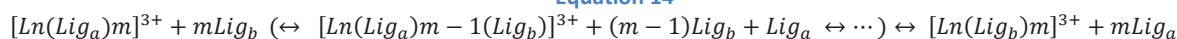
Et la constante de complexation dans ce cas est donnée par l'Équation 13 :

Équation 13

$$K_c = \frac{[Ln(Lig_1) \dots (Lig_m)]^{3+}}{[Ln_{(aq)}^{3+}][Lig_1] \dots [Lig_m]}$$

La valeur de cette dernière permet d'estimer la stabilité thermodynamique de l'édifice. Plus celle-ci est importante et plus l'équilibre de l'équation de complexation sera favorisée dans le sens direct. Par extension la comparaison entre les valeurs des constantes de complexation associées à deux ligands différents permet de déterminer lequel aura l'avantage lors d'une compétition pour la proximité du centre métallique. Considérons en effet la réaction représentée par l'Équation 14 où les ligands a et b sont considérés comme neutres et monodentates:

Équation 14



Alors la constante de réaction associée à l'équilibre entre les deux extrémités de l'équation est donnée par l'Équation 15:

Équation 15

$$K_c = \frac{[Ln(Lig_b)_m]^{3+}[Lig_a]^m}{[Ln(Lig_a)_m]^{3+}[Lig_b]^m} = \frac{[Ln(Lig_b)_m]^{3+}[Lig_a]^m}{[Ln_{(aq)}^{3+}]} \times \frac{[Ln_{(aq)}^{3+}]}{[Ln(Lig_a)_m]^{3+}[Lig_b]^m} = \frac{K_{ca}}{K_{cb}}$$

Avec K_{ca} et K_{cb} les constantes de complexation de l'ion par les ligands Lig_a et Lig_b respectivement. Il est néanmoins probable, dans le cas où l'une des deux constantes de complexation ne domine pas l'autre de plusieurs ordres de grandeur, de voir exister des espèces intermédiaires de type $[Ln(Lig_a)_m - w(Lig_b)_w]^{3+}$ dans des proportions non négligeables voire majoritaires.

Dans le cas des complexes de lanthanide il est ainsi possible de procéder avec justesse à un classement de l'affinité des ligands avec le centre métallique en fonction du critère simple de l'électronégativité de l'atome se liant au métal⁴³. L'ordre suivant pour les ligands est ainsi constaté du plus fortement lié au plus faiblement lié aux ions lanthanides: $F^- > OH^- > H_2O > Cl^-$.

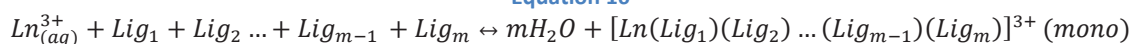
Effet chélate

Un autre critère de poids pour discuter de l'affinité entre un ligand et un centre métallique en général est le denticité du ligand. On constate en effet une stabilité particulière des complexes contenant un ligand polydentate relativement aux complexes contenant un nombre équivalent de ligands monodentates analogues. Cette augmentation de l'affinité des ligands avec la denticité, toute choses égales par ailleurs, est appelé effet chélate⁴⁴.

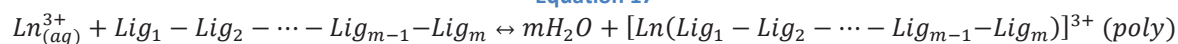
Ce phénomène s'explique en invoquant le concept thermodynamique d'entropie. Les lois de la thermodynamique indiquent en résumé que tout système physicochimique tend à la fois à atteindre un état le plus bas possible en énergie tout en maximisant le niveau de désordre (ou de manière

équivalente le nombre de degrés de liberté de mouvement disponibles). Muni de la constatation précédente comparons les deux situations de complexation données par l'Équation 16 et l'Équation 17:

Équation 16



Équation 17



En terme énergétique les liaisons brisées et formées lorsque la réaction à lieu sont identiques. Le gain ou la perte énergétique lors de la transformation dans le sens direct est donc elle aussi identique.

Pour le cas des ligands monodentates on a à gauche comme à droite de l'équation $m+1$ molécules libres de se mouvoir dans toutes les directions. Dans le cas du ligand polydentate on passe de 2 molécules libres de se mouvoir dans toutes les directions à $m+1$.

Finalement le critère de stabilisation énergétique est comparable pour les deux cas de complexation mais il apparait que la réaction de complexation par un ligand polydentate offre après complexation des degrés de liberté supplémentaires. La complexation par une espèce polydentate est donc thermodynamiquement favorisée par rapport à la complexation par des ligands monodentates.

Le Tableau 19 présente les valeurs des constantes de complexation à température ambiante pour différents métaux lanthanides et différents ligands classiques.

Tableau 19 Constantes thermodynamiques de complexation pour différents ions et différents ligands. Source : MiniSCDatabases, Projet IUPAC

valeur de $pK_c = \log_{10}(K_c)$		nature de l'ion lanthanide		
		Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺
nature du ligand	 DOTA (x1)	28.2	24	28.6
	 DTPA (x1)	22.4	22.4	22.7
	 EDTA (x1)	17.3	17.3	17.8
	 Acetylacetonate (x3)	3.2	3.4	3.4

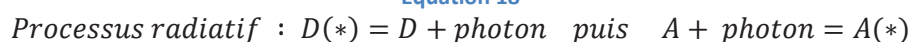
Effet d'antenne

Dans de très nombreuses applications des complexes de lanthanides il est nécessaire de travailler avec un objet stable cinétiquement et thermodynamiquement mais aussi d'avoir un édifice fortement émissif. Pour cela, il est commode voire indispensable d'avoir recours à l'emploi de ligands particuliers dits ligands antennes⁴⁵⁻⁴⁷.

Ces derniers sont en effet capables d'augmenter drastiquement la brillance des complexes dont ils entrent dans la composition. La première étape du mécanisme est l'absorption d'un photon par le ligand en question appelé dans ce cas donneur. La longueur d'onde d'absorption est donc liée à la structure et aux niveaux d'énergie intrinsèques du donneur. L'excédent d'énergie est ensuite transféré à l'ion central appelé dans ce cas accepteur. Une fois dans son état excité l'accepteur peut retourner à son état fondamental par l'émission d'un photon luminescent. Tous les ligands ne sont pas capables de transférer l'excédent d'énergie vers l'ion lanthanide avec la même efficacité.

Pour aboutir au transfert il est nécessaire qu'il existe un recouvrement entre le spectre d'émission du donneur et le spectre d'excitation de l'accepteur. Ce transfert n'est pour autant pas radiatif : il s'agit d'un transfert d'énergie entre molécules fluorescentes^{48,49} (FRET pour Fluorescence Resonance Energy Transfer en anglais). Autrement dit, l'échange d'énergie ne passe pas par l'émission d'un photon par le ligand ni son absorption par le métal. Il résulte d'une interaction entre donneur et accepteur. Cette interaction peut être de nature orbitale ou coulombienne. L'Équation 18 et l'Équation 19 représente respectivement les processus radiatif et non-radiatif.

Équation 18



Équation 19



Les éléments lanthanides présentent des faibles coefficients d'absorption molaire du fait du caractère interdit des transitions. L'emploi de molécules antennes produit une réelle différence sur la brillance finale observée pour l'objet. Cela a été largement utilisé pendant les travaux de thèse.

Comme nous le verrons dans les chapitres 3 et 4 (détaillant les méthodes mises au point durant la thèse) la maîtrise des propriétés physicochimiques du complexe et l'optimisation en vue d'une application spécifique passe par le choix raisonné des ligands employés.

CHAPITRE 2 : SPECTROFLUORIMETRE A TEMPS RESOLU : D'UN APPAREIL DE LABORATOIRE A UN DETECTEUR INDUSTRIEL

L'objectif de ce second chapitre est d'entrer dans le détail d'un spectrofluorimètre à temps résolu. Il s'agit ni plus ni moins d'un appareil capable de réaliser des analyses selon le cycle de fluorescence en temps résolu détaillé précédemment.

La discussion démarre par une présentation de la structure d'un spectrofluorimètre puis enchaîne sur la présentation plus spécifique d'un spectrofluorimètre à temps résolu. Le chapitre se termine avec la présentation du système Inibox™.

Le détecteur Inibox™ est un spectrofluorimètre à temps résolu mis au point par l'équipe Fennec en collaboration avec les start-ups universitaires Glincs et Axint. Cet appareil est, dans la mesure des connaissances de l'équipe, le premier spectrofluorimètre à temps résolu conçu pour permettre des mesures en milieu industriel. L'existence d'un tel appareil est une nécessité pour le transfert des méthodes mises au point en laboratoire durant cette thèse vers le monde industriel. Les méthodes en question seront détaillées dans les chapitres suivants.

II.1) Spectrofluorimètre en temps résolu : structure et contraintes

a) Structure générale d'un spectrofluorimètre: source, échantillon et détecteur

De manière générale un spectrofluorimètre désigne un appareil analytique capable de mesurer l'émission de lumière par la matière en réponse à une excitation lumineuse. Pour réaliser cette mesure il convient de disposer au minimum des éléments de base suivants :

- une source de photon (éventuellement accompagné d'un système de traitement de la lumière d'entrée)
- un porte-échantillon ou une fibre optique (pour diriger la lumière incidente sur la matière et collecter la lumière émise en réponse).
- un détecteur de photon (lui aussi éventuellement accompagné d'un système de traitement de la lumière émise).

Source

Parmi les caractéristiques principales de la source de photon on trouve : la puissance, la plage de longueur d'onde couverte ainsi que la forme du spectre d'émission, la durée de vie, la dangerosité, la fragilité, l'encombrement et le prix.

Selon les applications et les détecteurs il est par exemple possible d'employer une diode électroluminescente ou une combinaison de diodes, la lumière solaire, des lampes à vapeurs métalliques, des lasers ou encore des lampes à arc Xénon haute pression. L'Annexe 3a décrit le fonctionnement de cette technologie (choisie pour le système Inibox™).

Porte-échantillon

Le porte échantillon standard accepte des cuvettes spectroscopiques. Le matériau de la cuvette doit être judicieusement choisi pour éviter le phénomène d'absorption. Cela s'applique notamment lors de l'excitation lumineuse dans la région ultraviolette. Des cuvettes plastiques jetables existent mais

tendent à absorber fortement ces rayonnements. Des cuvettes en quartz chères et fragiles mais transparentes aux rayonnements ultraviolets proches du visibles peuvent alors être utilisées.

Des lecteurs de plaques existent par ailleurs et permettent l'analyse d'un grand nombre d'échantillons simultanément. Enfin des fibres optiques peuvent être employées pour la réalisation de mesure de surface ou de mesures à distance.

Détecteur

En ce qui concerne le détecteur de photons la liste des caractéristiques principales comprend : la gamme de longueur d'onde couverte et la sensibilité en fonction de ce paramètre, l'encombrement, la fragilité, la durée de vie et le prix.

Deux technologies répondent correctement au cahier des charges : les photomultiplicateurs et les capteurs CCD. L'Annexe 3b décrit le fonctionnement d'un photomultiplicateur (technologie choisie pour le système Inibox™).

Géométrie

Bien que différentes possibilités existent la plupart des systèmes opèrent avec un angle de 90° entre l'excitation et la collecte des photons émis. Cet agencement, représenté en Figure 24, permet de limiter la collecte de photons émis par la source par le détecteur.

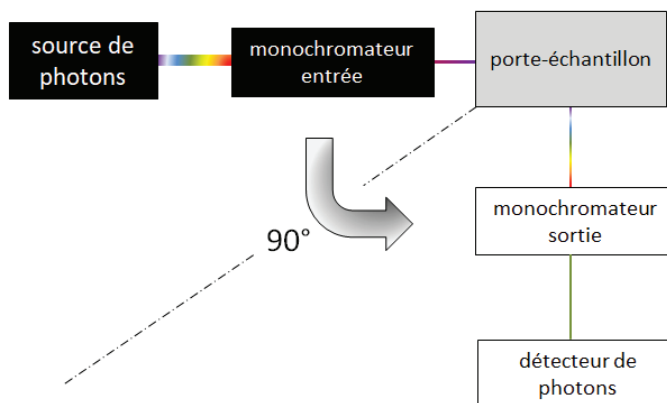


Figure 24 Géométrie classique des éléments de base d'un spectrofluorimètre

Traitement de la lumière

L'ajout éventuel d'un traitement du faisceau en entrée et/ou en sortie d'appareil autorise la sélection des photons sur un critère énergétique à l'aide d'un monochromateur. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission peuvent ainsi être réglées à des valeurs spécifiquement adaptées à la détection de l'espèce d'intérêt (tout en limitant la réponse d'espèces interférentes éventuelles ayant des propriétés de luminescences proches).

Le monochromateur/filtre idéal élimine tous les photons hors d'une zone cible et laisse passer l'intégralité des photons compris dans celle-ci. En réalité les profils d'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde sont souvent apparentés à des fonctions gaussiennes. On appelle "résolution spectrale" la largeur à mi-hauteur du profil gaussien.

Dans certains cas, il est commode de travailler avec des résolutions spectrales très réduites afin d'étudier finement le comportement d'un système en fonction de la longueur d'onde d'excitation ou d'émission. Dans d'autres cas, la principale considération est l'obtention d'un maximum de signal et, pour éviter l'atténuation du signal, la résolution spectrale est augmentée afin de diminuer la contrainte sur la sélection des photons incidents et de maximiser au final le comptage des photons émis. Les monochromateurs peuvent reposer sur l'emploi d'un prisme ou encore d'un filtre coloré ou interférentiel.

Le module de traitement de la lumière peut aussi comprendre des polariseurs. Les polariseurs fixent l'orientation de l'onde électromagnétique incidente et permettent d'étudier l'orientation de l'onde émise par la matière en réponse. Les fluorophores ont en effet une émission anisotrope. Il est ainsi possible dans des conditions optimisées de suivre le mouvement rotationnel d'une cible luminescente. Cela permet par exemple de repérer la liaison avec des molécules de fort poids moléculaire puisque l'adduit formé aura une plus faible tendance à la rotation^{50,51}.

Unités de mesure

Dans un cas idéal, l'unité de mesure des analyses par fluorescence pourrait être un nombre de photons. Néanmoins divers paramètres rendent impossible le comptage exact (sensibilité du détecteur à la longueur d'onde et à la température, taille de l'échantillon, géométrie de mesure, gain de l'amplification du signal, atténuation par le traitement de la lumière entrante et sortante, géométrie de la mesure, ...). De ce fait une unité arbitraire est choisie : p.d.u. (pour Protocol Dependent Unit en anglais). Cette unité sera employée par la suite

Spectres d'excitation et d'émission

On appelle spectre d'émission la distribution de l'intensité lumineuse émise en fonction de la longueur d'onde d'émission pour une longueur d'onde d'excitation donnée. De la même façon un spectre d'excitation correspond à la distribution de l'énergie émise à une longueur d'onde donnée en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

En d'autres termes, un paramètre parmi la longueur d'onde d'émission et d'excitation est gardé fixe tandis que la réponse selon le second paramètre est mesurée. La Figure 25 résume les paramètres fixes et mobiles lors de l'obtention de ces deux types de spectres

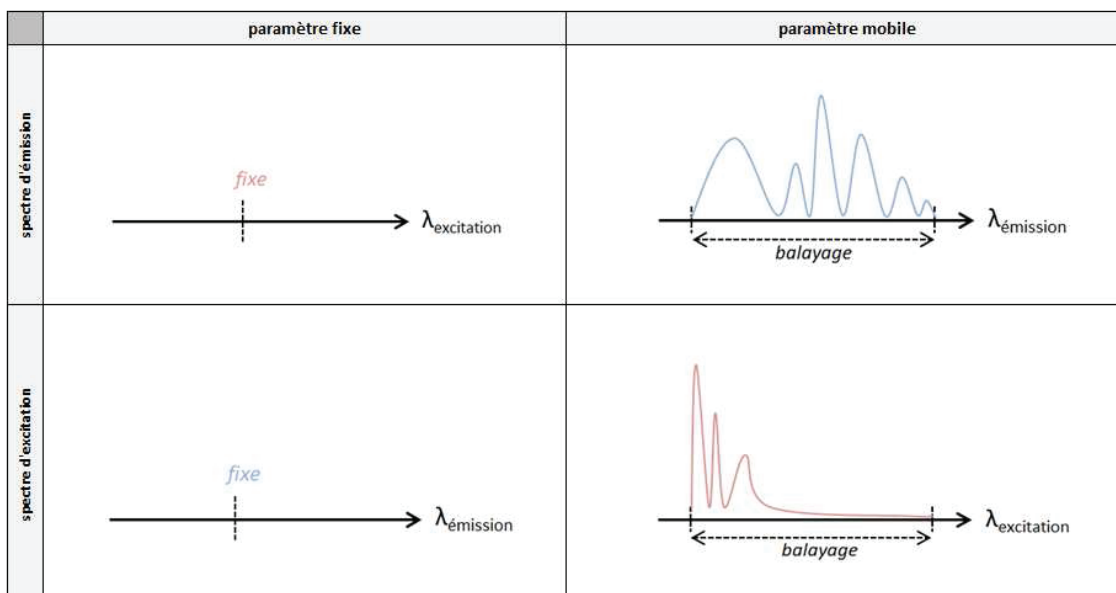


Figure 25 Paramètres fixes et mobiles lors de l'acquisition de spectres d'émission et d'excitation.
Source : réalisation personnelle.

b) Spectrofluorimètre en temps résolu

Du temps continu au temps résolu

Les modifications techniques à apporter à un spectrofluorimètre à temps continu pour autoriser des mesures en temps résolu concernent en premier lieu le contrôle de la mise sous tension et hors tension de la source et du détecteur.

Ces pièces doivent être choisis en conséquence et pouvoir s'allumer et s'éteindre à très haute fréquence. Un traitement spécifique des données collectées par le détecteur est par ailleurs nécessaire.

La Figure 26 rappelle les différentes phases du cycle d'analyse par fluorescence en temps résolu selon un point de vue technique.

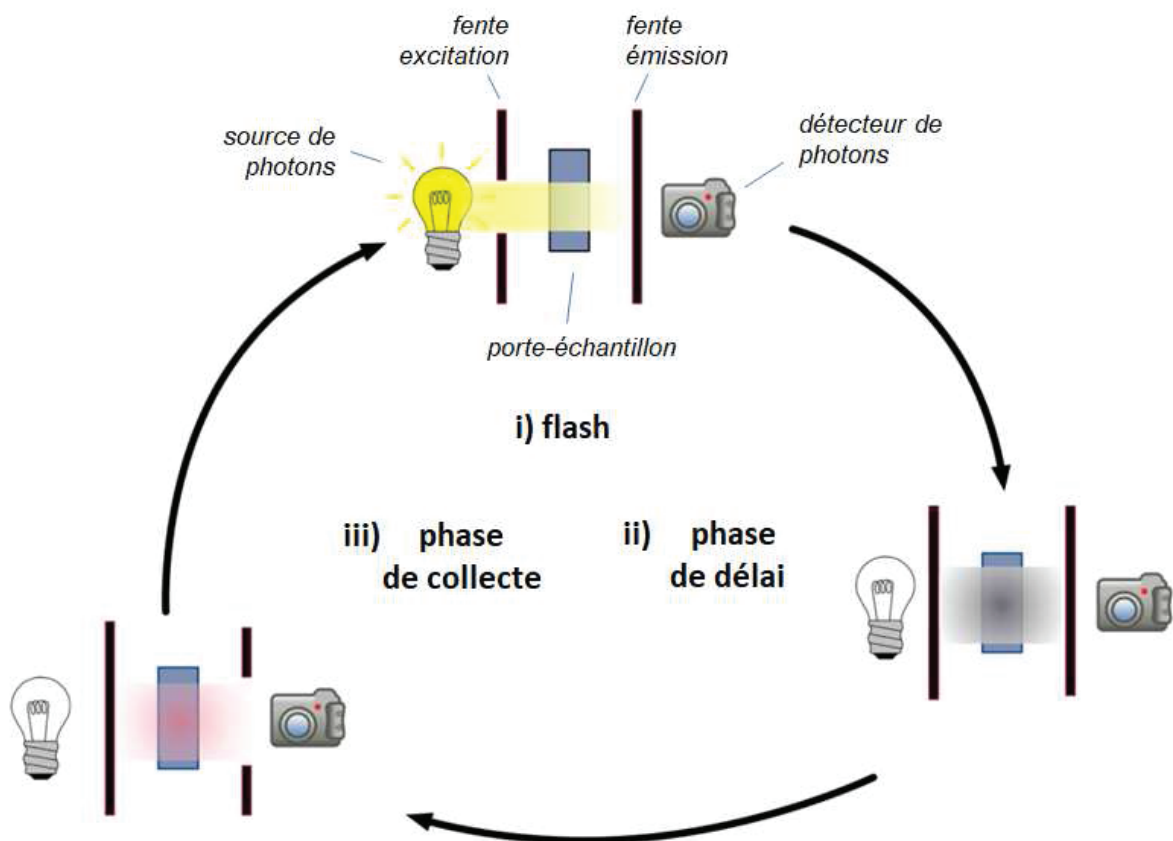


Figure 26 Représentation technique du cycle d'analyse par fluorescence en temps résolu. Source : réalisation laboratoire.

- Au début du cycle, conventionnellement considéré comme étant le flash d'excitation, la source de photons est sous tension et l'échantillon est éclairé par le faisceau produit. Le détecteur est hors tension et aucun photon émis par l'échantillon en réponse à l'excitation en cours n'est collecté.

- La mise hors tension de la source marque le début de la phase de délai durant lequel le détecteur reste lui aussi non alimenté. Toujours aucune collecte de photon n'est donc opérée. Les espèces à faibles durée de vie de luminescence rejoignent leur état fondamental et le signal de ces espèces disparaît.
- La mise sous tension du détecteur et la collecte des photons marque ensuite le début de la phase de collecte. Seules les espèces présentant des durées de vie de luminescence élevées sont encore émissives. La source reste hors tension et aucune nouvelle molécule n'atteint l'état excité. Le cycle est finalement clôturé par une ultime phase d'attente pendant laquelle la source et le détecteur sont hors tension.

Système Cary-Eclipse™

L'équipe FENNEC dispose de deux spectrofluorimètres à temps résolu Cary-Eclipse™ de la marque Agilent représenté en Figure 27. Il s'agit d'instruments de laboratoire relativement performants et sensibles conçus avant tout pour répondre à des problématiques de recherche. De nombreux paramètres sont accessibles à la modification pour explorer et tester sans contrainte le comportement de l'échantillon à analyser.

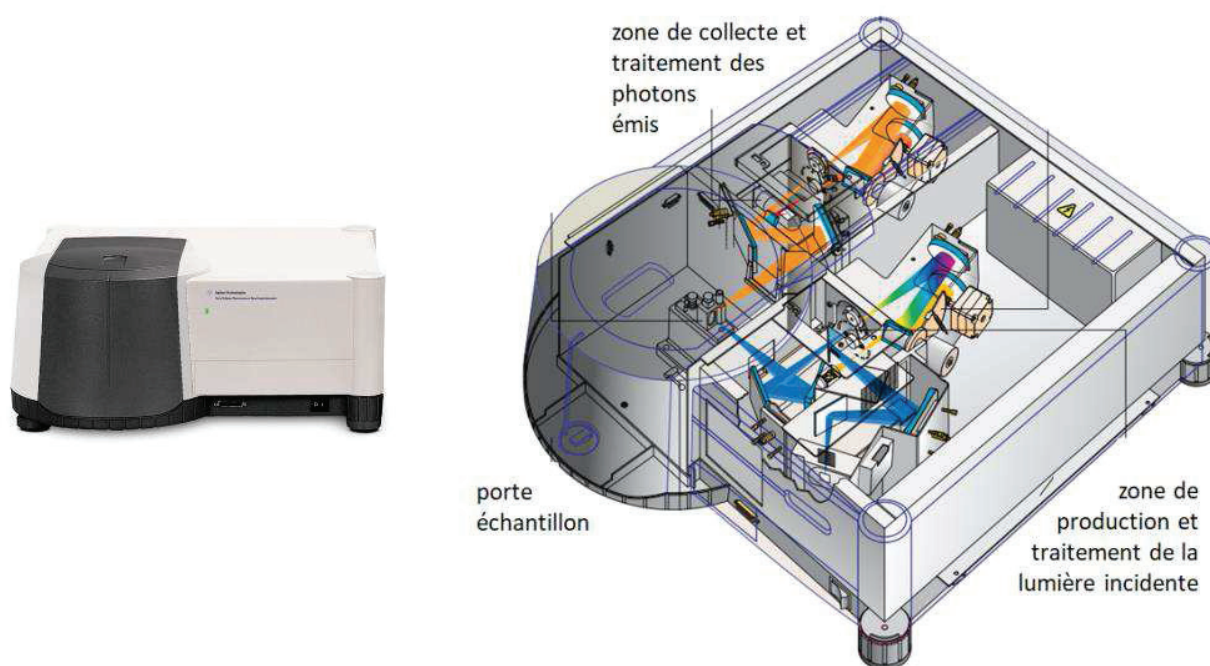


Figure 27

Gauche : photographie du système Cary-Eclipse™.
 Droite : représentation schématique des différents composants.
 Source : Agilent.com

Cet appareil, malgré ces nombreuses qualités, n'est pas adapté à un usage mobile en milieu hostile. L'équipe s'est donc attelé à la mise au point d'un fluorimètre résolu en temps de cette trempe: le système Inibox™.

II.2) Mise au point d'un détecteur mobile et résistant : le système Inibox™

a) Cahier des charges

La mise au point de méthode d'analyse par fluorescence en temps résolu pour répondre à des problématiques industrielles est le point central de cette thèse. Il est donc indispensable de disposer d'un appareil adapté à un usage industriel. Les contraintes particulières du milieu industriel comprennent entre autres⁵²:

- manipulation par du personnel non spécialisé
- hautes et basses températures
- déplacement de l'appareil
- souillures et griffures
- besoin de mobilité
- vibrations

Divers spectrofluorimètres à temps résolu sont disponibles sur le marché mais il s'agit uniquement de systèmes pointus et complexes inadaptés à un usage industriel. Ces appareillages sont certes performants mais peinent sur d'autres secteurs capitaux pour un usage dans un contexte industriel. Ils sont encombrants, lourds, fragiles, complexes d'utilisation, réclament un entretien et un soin permanent et représentent souvent un investissement financier considérable. L'Annexe 2 donne l'allure de deux systèmes commerciaux "de paillasse".

Face au besoin d'un système mobile plus adapté à un usage par un non-spécialiste dans un environnement hostile, l'équipe s'est atellée, avec l'aide de divers partenaires, à la construction d'un premier prototype de spectrofluorimètre à temps résolu pour l'industrie : l'Inibox™. Les start-up universitaires Glincs et Axint ont mises leurs compétences au service du projet.

Glincs joue un rôle central. La structure porte en effet la mise sur le marché des technologies employant la fluorescence en temps résolu. L'entreprise maîtrise la chimie et la procédure impliquées derrière chaque technologie et dispose d'un lien particulier avec les futurs acheteurs dont l'avis est primordial dans la construction du système.

Axint est spécialisée dans la mise au point de divers type de détecteurs industriels.

Mon rôle précis dans la mise au point du prototype s'est concentré sur deux points majeurs. J'ai tout d'abord pris en charge les discussions avec les futurs utilisateurs (avec l'objectif d'inclure leurs attentes dans le design de l'appareil et du logiciel de contrôle). J'ai aussi tâché de déterminer puis de spécifier aux électrotechniciens les contraintes particulières liées aux procédures et protocoles :

- sensibilité minimale requise
- longueurs d'onde de collecte à rendre accessibles
- longueurs d'onde d'excitation à rendre accessibles
- format et forme physique des échantillons à analyser
- besoin ou non de contrôler la température de l'échantillon
- création des différents modes du logiciel (selon l'application)

b) Allure du prototype

De nombreux choix stratégiques ont dû être réalisés pour aboutir à une première version de prototype satisfaisante. L'ensemble des éléments électrotechniques sont finalement inclus sous une plaque d'aluminium gravée, dans une valise de la marque Péllicase®. Ces dernières sont réputées mondialement pour être légères, solides, résistantes aux chocs, résistante aux températures extrêmes et étanche. Le système Inibox est représenté en Figure 28.



Figure 28 Rendu 3D photoréaliste du système Inibox™.
Source : réalisation de la start-up Glincs

A l'intérieur on trouve une lampe à arc Xénon et un photomultiplicateur pour respectivement produire et capter les photons. Un monochromateur est placé en sortie afin de sélectionner la longueur d'onde de collecte. La résolution spectrale est toutefois fixe et grande afin de maximiser la collecte de signal. Dans le même but le faisceau incident n'est pas filtré pour éviter toute atténuation du signal. Un routeur wifi permet la communication entre le détecteur et l'appareil de contrôle. L'ensemble des éléments électroniques est en dernier lieu opéré par un nano-ordinateur condensé sur une carte électronique unique de type Raspberry Pi® représenté en Figure 29. Ces éléments innovants et ultra-compacts sont apparus il y a moins de 10 ans et sont promis à un grand avenir.

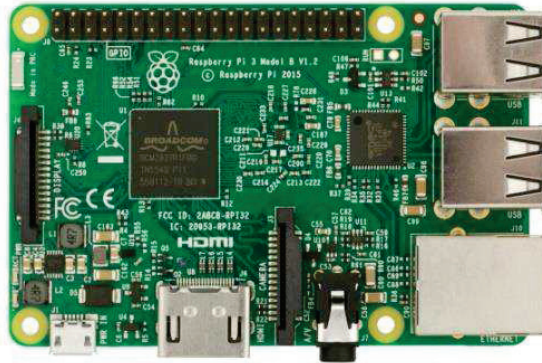


Figure 29 Photographie du système Raspberry Pi®.
Source : www.raspberrypi.org

L'utilisateur dispose de la possibilité d'employer au choix un ordinateur, une tablette ou un simple smartphone pour commander les mesures et gérer les données. Plusieurs modes spécifiques sont disponibles sur le logiciel pour l'aider et le guider au mieux selon le protocole mis en place. Il est possible pour chacun des modes mis en place de sauvegarder et de rappeler tant les méthodes que les résultats précédemment établis. L'allure de la fenêtre de contrôle est donnée en Figure 30.



Figure 30 Représentation du logiciel de contrôle IniboxControl™ et des dispositifs de contrôle.

Source : réalisation de la start-up Glincs.

Deux types d'échantillonneurs sont accessibles selon la forme physique du substrat à analyser. Dans le cas d'échantillons liquides un porte-cuvette est disponible. Celui-ci peut recevoir des cuvettes spectrométriques de format standard. Dans le cas d'un échantillon solide une fibre optique permet d'aller analyser à distance la surface ou la masse du matériau en plaçant l'extrémité de la fibre optique au niveau de la zone d'analyse.

Les caractéristiques de l'appareil Inibox™ sont détaillées et comparées à celles du système Cary-Eclipse™ dans le Tableau 20.

Tableau 20 Comparatif des caractéristiques des systèmes Cary-Eclipse™ et Inibox™

	Système Cary-Eclipse™ par Agilent	Système Inibox™ par Glincs	
		version initiale	version miniature
dimension et volume	60 x 61 x 28 en cm soit 0.100 m ³	47 x 35 x 17 en cm soit 0.027 m ³	34 x 29 x 14 en cm soit 0.013 m ³
poids	31.0 kg	8.0 kg	4.5 kg
appareil de contrôle	ordinateur seulement	ordinateur, tablette ou smartphone	
logiciel de contrôle	complet et complexe	simple et intuitif	
alimentation	secteur	secteur ou batterie (6h autonomie)	
mobilité	faible	grande	
résistance et durabilité en milieu industriel	faible	grande	
source de photons	source à arc xénon	source à arc xénon	
détecteur de photons	photomultiplicateur	photomultiplicateur	
monochromateur en entrée	oui	non	
monochromateur en sortie	oui	oui	

Les résultats obtenus sur les deux types d'appareils seront comparés plus loin dans ce manuscrit lors de la présentation des méthodes de quantification des additifs chimiques et de marquage anti-contrefaçon des deux chapitres suivants.

CHAPITRE 3 : MARQUEURS LUMINESCENTS EN TEMPS RESOLU : APPLICATION AU MARQUAGE ANTI CONTREFAÇON DES ESSENCES

La contrefaçon se définit comme : la reproduction, l'imitation ou l'utilisation qu'elle soit totale ou partielle de la propriété intellectuelle d'autrui sans l'autorisation du titulaire.

Ce phénomène concerne les produits de haute comme de faible valeur ajoutée, les produits manufacturés comme les matières premières et les produits matériels comme immatériels. Peu de secteurs industriels sont exempts du risque de contrefaçon et sensiblement tous les articles sont susceptibles d'être copiés du sac de ciment jusqu'au tableau de maître inestimable⁵³ en passant par les documents officiels (passeport, certificat de naissance, contrats, acte de vente, ...) ⁵⁴.

Si l'acheteur ignore parfois le caractère contrefait du produit qu'il acquiert il se procure aussi parfois une copie en toute connaissance de cause⁵⁵. La vente et l'achat de produits contrefaits est sanctionnée par les lois internationales et la plupart des lois nationales⁵⁶. La contrefaçon a un impact lourd et négatif la société sur de nombreux plans^{57,58} :

- Pour les entreprises contrefaites, cela représente en tout premier lieu une diminution des ventes. Leurs clients se procurent en lieu et place des produits authentiques des produits contrefaits. Au-delà de cette différence brute dans les ventes enregistrées il est probable que l'image de l'entreprise soit mise en danger. Les produits contrefaits sont en effet généralement de moindre qualité. Enfin la lutte anti contrefaçon représente pour les entreprises un lourd investissement (coût de développement et de mise en place d'une stratégie anti-copie, frais légaux liés aux procès pour contrefaçon ...).
- Pour le consommateur, cela implique également un risque car les produits contrefaits ont une résistance et une durée de vie globalement plus faible. Un problème supplémentaire touche la garantie lié au produit. En cas d'accident la garantie et les polices d'assurance de la marque contrefaite ne s'appliquent pas aux produits contrefaits.
- Pour la société dans son ensemble, le coût économique et social de la contrefaçon est énorme bien que difficile à estimer précisément du fait du caractère criminel et secret des opérations. Il convient par exemple de prendre en compte le coût de la lutte anti contrefaçon (saisie, destruction, occupation des instances juridiques ...) mais aussi le lien entre la contrefaçon et d'autres activités criminelles (travail forcé, trafic de drogues, d'être humain d'enfants ou d'armes, contrebande ...). La contrefaçon freine aussi l'innovation dans le sens où celle-ci est largement portée par les entreprises et activités légales qui prennent alors le risque de voir leurs produits innovants copiés peu après leur sortie. Enfin la fabrication de produits contrefaits emploie un grand nombre de personnes dans des conditions de travail souvent mauvaises et avec des salaires faibles, sans aucune sécurité de l'emploi ni aucun contrôle de la part des gouvernements. Les profits liés à la contrefaçon échappent par ailleurs aux taxes et cela représente un manque à gagner colossal pour les finances d'états. Il est par exemple estimé que la perte annuelle due à la contrefaçon pour le marché américain seul est de l'ordre de plusieurs milliards de dollars et de l'ordre de plusieurs dizaines de milliers d'emplois⁵⁹.



Figure 32 Affiches d'une campagne anti contrefaçon menée par L'Unicef dénonçant le lien entre contrefaçon et la traite des enfants dans le monde. Source : www.unicef.fr



Figure 31 Affiches d'une campagne anti contrefaçon menée par le gouvernement français. Source : www.douanes.gouv

Les stratégies globales de prévention sont variées⁵⁹. Il est utile de chercher à limiter la production de produits contrefaits (démantèlement des sites de production par exemple) ou encore d'empêcher leur circulation (contrôles réguliers et ciblés). Les campagnes d'information destinées aux consommateurs et aux entreprises sont aussi une arme de choix. La Figure 31 et la Figure 32 représentent deux campagnes d'affichages mises en place respectivement par le gouvernement français et l'association caritative Unicef.

Néanmoins, en parallèle de cette lutte internationale qui peine à contenir le flot de produits contrefaits, les entreprises sont en général contraintes de mettre en place des programmes internes de lutte contre la copie. Le marquage physique du produit par une signature spécifique et a priori difficile à reproduire est l'une des approches les plus répandues.

L'équipe Fennec est spécialisée dans l'incorporation de traces de marqueurs fluorescents à temps résolu dans divers matériaux. Ces marqueurs peuvent par la suite être détectés de manière rapide et fiable pour s'assurer de l'origine du produit. Lorsque j'ai rejoint l'équipe, un brevet relatif au marquage des perles de culture par des marqueurs photoluminescents résolus en temps à base de lanthanides avait déjà été déposé :

Procédé de marquage de la nacre. (2015).

Déposants : Université Lyon 1, CNRS, Monaco GemLab

Inventeurs : Tillmenent, O. ; Panczer, G. ; Brichart, T. ; Martini, M. & Caussin, A.

Dans le cadre de cette thèse j'ai été amené à étendre la méthode au marquage d'autres matériaux. Cela aura, entre autres, mené au dépôt d'un brevet concernant une méthode de marquage des essences raffinées, des pétroles bruts, des biocarburants, des lubrifiants et des produits pétroliers de manière générale :

Utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants et de lubrifiants. (2016).

Déposants : Inoventeam, Université Lyon 1, CNRS

Inventeurs : **Marais, A.** ; Ould-Metidji, M. ; Lepoivre, F. ; Collet, A. ; Martini, M. ; Rosseti, F. ; Tillmenent, O. ; Vanlear, A. ; Ghilebaert, F.

Les deux brevets sont disponibles respectivement en Annexe 6 et Annexe 7.

Avant de rentrer dans le détails de la méthode mise au point et des travaux effectués, une rapide présentation de la méthode de marquage idéale et un tour d'horizon des méthodes existantes est proposée.

III.1) Etat de l'art : technologies de marquage anti contrefaçon

a) La technologie de marquage idéale

Sur le principe la stratégie de marquage d'un produit à protéger est simple à concevoir : la signature est apposée puis lue pour valider l'authenticité de l'item. Le poinçon, la griffe, la signature en bas de tableau ou le sceau sont autant de méthodes anciennes apparentées⁶⁰.

Toutes les méthodes de marquage n'ont néanmoins pas le même coût, le même niveau de sécurité et le même intérêt. La technologie de marquage idéale possède les caractéristiques suivantes :

- i) Elle présente un coût global faible. Cela comprend entre autre la production éventuelle du marqueur, la pose du marqueur sur le produit (ou l'incorporation dans le produit le cas échéant), l'installation et l'emploi des systèmes de lecture de la présence du marqueur. Il est important que le coût de la protection reste marginal par rapport au prix de vente pour ne pas diminuer outre-mesure la rentabilité de l'exploitation. La contrainte sur les produits de faible valeur ajoutée est donc plus restrictive.
- ii) La détection de la présence du marqueur doit être rapide, facile, fiable et si possible automatisable.
- iii) La présence du marqueur ne doit pas altérer les propriétés du produit. Ce dernier doit rester tout à fait fonctionnel.
- iv) La présence du marqueur ne doit pas introduire de toxicité ou de dangers supplémentaires par rapport à l'usage du produit non marqué.
- v) Le signal fourni par le marqueur doit être stable. Les conditions de stockage et les variations éventuelles de celles-ci ne doivent pas empêcher l'authentification ni aucun des facteurs liés à l'usage du produit.
- vi) Le signal fourni par la présence du marqueur doit être quantifiable et doit permettre de détecter une dilution éventuelle.
- vii) Le signal fourni par la présence du marqueur doit être important face au signal de base obtenu pour le produit non marqué.
- viii) Le signal fourni par la présence du marqueur doit pouvoir être codé pour permettre de marquer spécifiquement les différents produits, les différents lieux de production d'un même produit, les différents lots d'un même produit ou autre.
- ix) Le retrait ou la désactivation du marqueur doit être impossible. Cela comprend entre autre les traitements acido-basiques ou oxydo-réducteurs, les traitements thermiques, les extractions chimiques ou encore les filtrations ou adsorptions sur divers substrats.
- x) Le marqueur doit être impossible à reproduire par les fraudeurs. La complexité de sa structure ou les compétences requises pour son emploi doivent être une barrière forte à la copie. De la même façon la réponse ne doit pas pouvoir être mimée par une quelconque alternative.

b) Comparatif des technologies de marquage existantes

Les technologies de marquage sont nombreuses et variées sur le marché de l'anti contrefaçon. L'innovation est continue afin de garder en permanence une longueur d'avance suffisante sur les contrefacteurs eux aussi très actifs. La suite d'exemples proposée ne saurait être exhaustive.

Signature électroniques

La première possibilité et peut être la plus évidente est l'emploi de signatures électroniques⁶¹. Ces dispositifs d'identification peuvent condenser sur un espace extrêmement faible un grand nombre d'informations relatives au produit (type, date de production, site de production, ...). Dans les technologies les plus avancées ces informations peuvent même être modifiées après l'installation⁶². Les lectures sont en général rapides et aisées. La plus répandue de ces technologies est le système RFID (pour Radio Frequency IDentification en anglais). L'allure d'un tel système, souvent visible dans les magasins, est représentée en Figure 33.

Le frein principal reste le coût de production des marqueurs⁶³. De plus cette stratégie ne permet pas le marquage du produit mais consiste simplement à apposer sur celui-ci ou sur l'emballage de celui-ci le marqueur. Il reste par exemple possible de siphonner une cuve marquée emplie de produit authentique ou de placer un produit contrefait dans un emballage marqué.



Figure 33 Allure d'une puce RFID

Ainsi dans le cadre du marquage de grandes quantités de matières premières il est plus convenable de marquer le produit dans la masse. Si le lot marqué se trouve par la suite divisé ou dilué, la signature sera présente dans l'ensemble des sous-lots créés. Les différentes méthodes de marquage de produit dans la masse sont explorées dans la suite.

Marqueurs radioactifs

Une première possibilité est l'utilisation de marqueurs radioactifs⁶⁴. Rappelons que l'on nomme nucléide l'ensemble des noyaux comprenant un nombre donné de protons Z et un nombre donné de neutrons N . Un tel nucléide est couramment représenté sous la forme ${}^N+Z_ZX$ avec X l'élément chimique défini par le numéro atomique p . Sur l'ensemble des nucléides certains seulement sont stables. Les autres sont métastables et susceptibles, suite au phénomène dit de fission nucléaire, de donner naissance à des entités de numéro atomique plus faible. La Figure 34, dite diagramme de Segrè, représente les nucléides stables et radioactifs.

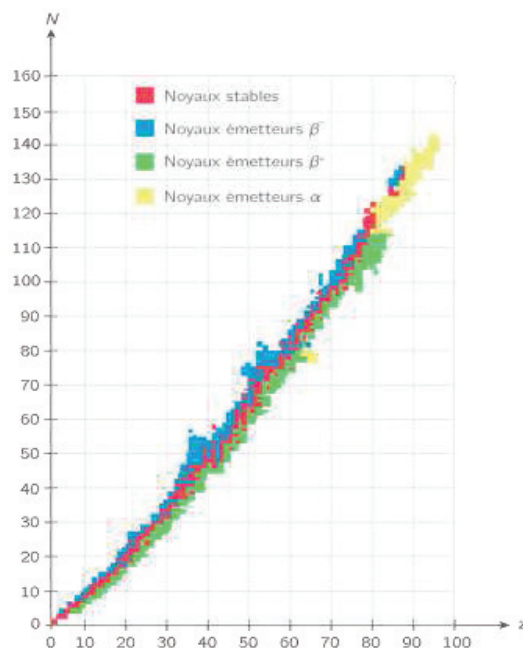
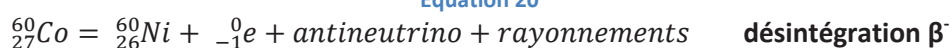


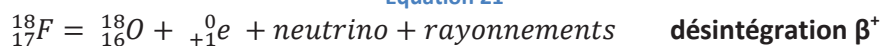
Figure 34 Diagramme de Segrè représentant les nucléides stables et radioactifs. Source : www.ac-grenoble.fr

La probabilité de désintégration d'un nucléide donné dans le temps est très variable d'un nucléide radioactif à un autre. Certains ont des temps caractéristiques de désintégration inférieurs à la seconde et d'autres supérieurs au million d'année¹⁰. Dans tous les cas ces désintégrations s'accompagnent de l'émission de particules (positon, électron ou noyau d'hélium) et de rayonnements de haute énergie (rayons X et rayonnements γ) pouvant être détectés avec une grande sensibilité^{27,65,66}. L'Équation 20 donne un exemple de désintégration β^- lors de laquelle un électron est émis. L'Équation 21 donne quant à elle un exemple de désintégration β^+ où un positon est émis. Enfin l'Équation 22 fournit un exemple de désintégration γ au cours de laquelle un noyau d'hélium est émis.

Équation 20



Équation 21



Équation 22



Les marqueurs radioactifs peuvent présenter des structures diverses (organiques ou inorganiques, déposés ou dispersés, ...) mais reposent en général sur l'emploi d'un élément radioactif lourd présentant une demi-vie suffisamment longue pour fournir un signal stable sur le long terme. Ils peuvent être invisibles et déposés en surface ou dispersés dans la masse du produit.

Il est par ailleurs possible de coder le signal par l'emploi d'éléments radioactifs présentant des émissions différentes ou une combinaison de ces éléments. L'émission de rayonnements ou de particules lors de la désintégration du ou des noyaux radioactifs est ensuite détectée et mesurée lors de l'authentification du produit.

La radioactivité naturelle des produits est en générale faible et le signal du marqueur est facile à différencier du bruit de fond de lecture. Si la radioactivité finale du produit marqué est faible et inoffensive la manipulation de sources radioactives concentrées lors du processus de marquage représente néanmoins un risque certain pour les employés. Le phénomène de désintégration nucléaire et l'émission de particules et de rayonnements qui s'ensuit présente la grande qualité d'être indépendant vis-à-vis des paramètres de température et pression mais aussi d'autres facteurs environnementaux comme la nature du solvant ou la luminosité.

Marqueurs ADN

Une autre alternative de marquage repose sur l'emploi d'acide désoxyribonucléique (ADN)⁶⁷. Dans ce cas de courtes séquences de nucléotides sont introduites puis amplifiées par réaction en chaîne par polymérase lors de la détection (Polymerase Chain Reaction ou PCR en anglais)^{68,69}.

Cette méthode repose sur l'emploi de la machinerie enzymatique de réplication du vivant et est capable d'amplifier sélectivement même des quantités infimes de traceur en quelques cycles

d'amplification seulement. L'ADN est finalement quantifié après amplification par simple mesure de fluorescence (les polymères d'ADN sont en effet des objets fluorescents).

Cette méthode est dite semi-quantitative : elle permet d'estimer grossièrement la quantité d'ADN présente initialement (mais n'est pour autant pas suffisamment fiable pour en faire un outil juridique par exemple).

Elle est cependant parfaitement adaptée au codage de l'information : il suffit pour cela d'employer des séquences d'ADN différentes qui pourront être amplifiées et donc détectées sélectivement par PCR. La détection de marqueurs ADN présente le défaut de prendre un temps non négligeable (de l'ordre de la trentaine de minutes mais variable selon le protocole exact, l'appareil PCR disponible et le nombre de cycles effectués) et requiert du matériel spécialisé (appareillage PCR, amorces ADN spécifiques compatibles avec la séquence du marqueur ADN employée).

Colorants

Il est aussi possible d'employer des colorants en tant marqueurs⁷⁰. Les colorants sont des molécules présentant une forte absorption dans la zone visible du spectre électromagnétique (longueur d'onde dans le vide comprise entre 400 et 800nm). La validation de l'authenticité du matériau est alors réalisée à l'œil nu au vu de la couleur du produit ou plus précisément par la mesure du spectre d'absorption du produit à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption.

Il existe sur le même principe des marqueurs ultraviolets et infrarouges invisibles à l'œil nu mais présentant une absorption forte hors du domaine visible. Dans tous les cas il est possible de rendre la méthode quantitative en calibrant la hauteur du pic d'absorption en fonction de la concentration en marqueur.

Les colorants tout comme les marqueurs ultraviolets et infrarouges présentent le défaut majeur d'être facilement désactivés. Ils ont aussi tendance à la toxicité quand ils sont manipulés à l'état concentré. De plus l'absorbance du matériau dans la zone d'intérêt du marqueur peut être forte et masqué ou du moins perturber la lecture du signal du marqueur.

Enfin la copie ou la recherche d'une alternative possédant la même signature en terme de bandes d'absorption que le marqueur est relativement aisée comparée aux autres types de marqueurs. La sécurité de la protection s'en trouve amoindrie.

Marqueurs photoluminescents

Pour aller plus loin il est possible d'avoir recours à des marqueurs photoluminescents (fluorescents ou phosphorescents)⁷¹. La signature du marqueur est alors double : spectre d'excitation et spectre d'émission⁷². La détection se fait alors à l'aide d'un fluorimètre à temps continu.

La fluorescence étant une occurrence rare en général le signal de fond du matériau sera faible et l'observation du signal du marqueur en est facilitée.

Là encore il est possible de rendre la méthode qualitative en calibrant la réponse en fonction de la quantité de marqueur incorporée. Il est aussi possible de coder l'information en employant des molécules présentant des longueurs d'ondes d'excitation et d'émission différentes.

Marqueurs photoluminescents en temps résolu

Un pas supplémentaire dans la direction de la sécurité nous amène à l'emploi de marqueurs luminescents à temps résolu^{68,72-74}. La signature est triple : spectre d'excitation, spectre d'émission et temps de vie de luminescence. La mesure se fait cette fois-ci à l'aide d'un fluorimètre à temps résolu.

Comme précisé auparavant, la sélection des photons sur un critère temporel permise par les analyses résolues en temps élimine en grande partie le signal des espèces luminescentes à faible durée de vie. Cela permet de diminuer le signal de fond du matériau de manière drastique par rapport à une analyse par fluorescence en temps continu. Là encore le codage est possible en jouant sur les différences de longueurs d'ondes d'émission et d'excitation des différents marqueurs luminescents à temps résolu mais aussi en jouant sur les différences de temps de vie de luminescence.

Le choix d'appliquer l'une ou l'autre des possibilités listées précédemment dépend de nombreux facteurs : le type de produit à marquer, le montant estimé de la perte par contrefaçon et le budget disponible pour la protection, le niveau de sécurité souhaité, les fraudes les plus courantes et les plus graves, les caractéristiques de la chaîne de production dans laquelle l'opération de marquage est à insérer, les caractéristiques de la chaîne de distribution dans laquelle les opérations de contrôle doivent être mises en place ...

III.2) Technologie de marquage luminescent en temps résolu

Il existe plusieurs avantages à l'emploi de marqueurs luminescents à temps résolu. Ceux-ci ont été discutés précédemment. Ce paragraphe va rentrer dans les détails techniques de la technologie de marquage anti contrefaçon par fluorescence en temps résolu perfectionnée durant cette thèse. La structure des marqueurs, leur synthèse, leur incorporation dans les matériaux à identifier et enfin les spécificités de la détection seront tour à tour discutées.

Dans notre cas une application a été particulièrement visée : les produits pétroliers, entre autres pétrole brut et essences raffinées. Il s'agit de cibles de choix pour les contrefacteurs qui s'insèrent alors dans un marché mondial dégageant d'importants bénéfices.

L'une des fraudes les plus courantes dans ce milieu est la dilution d'un type d'essence donné par une essence analogue mais de moindre coût. On peut par exemple facilement imaginer l'avantage de couper du sans-plomb 98 par du sans-plomb 95, moins cher à la pompe, tout en l'affichant et le vendant comme du sans-plomb 98. Les compositions des essences sont suffisamment proches pour que la détection de la fraude soit potentiellement complexe à déceler à de faibles taux de dilution.

Une seconde fraude couramment signalée est l'emploi d'essences taxées pour une utilisation dans un domaine spécifique pour une autre application. Ainsi le gouvernement français taxe plus faiblement le diesel employé dans le cadre de l'exploitation agricole que ne l'est celui disponible en station pour le particulier⁷⁵. Il est tentant pour n'importe qui de remplir le réservoir de sa voiture personnelle de diesel agricole et de contourner ainsi une partie des taxes.

D'importantes quantités sont par ailleurs tout bonnement détournées. Cela constitue un troisième type de fraude. Dans certains pays producteurs de pétrole bruts en Afrique il est estimé que 4 barils sur 10 disparaissent suite à la production. Cela représente une manne de plusieurs milliards d'euros qui, chaque année, contourne le réseau légal de distribution.

Comme nous allons tâcher de le prouver par la suite, l'utilisation de la technologie de marquage à l'aide de marqueurs luminescents résolus en temps développée au laboratoire permet potentiellement de détecter les principales fraudes mentionnées

On notera que la limite d'applicabilité de la méthode correspond à environ 10ct de surcoût pour une tonne de solvant à marquer. Il convient donc de choisir une stratégie permettant de limiter au maximum le coût global de la protection. Cela passe notamment par un faible prix de production du marqueur. Ce secteur représente en effet la dépense principale de mise en place de la méthode de protection.

a) Structure des marqueurs

La méthode repose sur la dispersion dans le milieu à marquer d'ions lanthanides. Deux stratégies de conception des marqueurs divergent selon le principe de détection mis en place en bout de chaîne : la "détection directe" et la "détection indirecte".

Détection indirecte – ligands de détection et d'introduction

Dans un tel cas le complexe introduit ne sera pas détecté en tant que tel mais préalablement complexé par un second ligand lors d'une étape précédant l'analyse par fluorescence en temps résolu.

Les ligands choisis pour l'introduction et pour la détection, que nous choisirons d'appeler "ligand d'introduction" et "ligand de détection", répondent à un cahier des charges sensiblement différent. En ce qui concerne le ligand d'introduction les contraintes principales sont les suivantes :

- Il doit former avec l'ion lanthanide un complexe suffisamment hydrophobe pour permettre la dispersion rapide dans les milieux organiques à marquer.
- Il ne doit pas entrer en compétition avec le ligand de détection lors de l'analyse du signal de l'échantillon de solvant marqué.
- Le complexe formé ne doit pas altérer les propriétés du solvant qu'il identifie (pas de modification de l'explosivité ou de la viscosité de l'hôte, pas de formation de dépôts dans les moteurs ou de polluants lors de la combustion...).

Le ligand de détection doit quant à lui remplir les conditions suivantes :

- Il doit former avec l'ion lanthanide un complexe fortement émissif.
- La cinétique de l'échange de ligand avec le ligand d'introduction doit être rapide

Détection directe – ligand permanent

Dans ce second scénario les ligands d'introduction et de détection ne font qu'un et constituent ce que l'on choisira d'appeler un "ligand permanent". Autrement dit l'espèce introduite lors du marquage et l'espèce détectée par fluorescence en temps résolu sont identiques.

Les attentes concernant le ligand et le complexe formé diffèrent légèrement de celles listées précédemment :

- Il doit former avec l'ion lanthanide un complexe suffisamment hydrophobe pour permettre la dispersion rapide dans les milieux organiques à marquer.
- Le complexe formé ne doit pas altérer les propriétés du solvant qu'il identifie (pas de modification de l'explosivité ou de la viscosité de l'hôte, pas de formation de dépôts dans les moteurs ou de polluants lors de la combustion...)
- Le signal fourni par le ligand doit être stable dans le temps. Il convient donc de choisir des ligands présentant de fortes constantes de complexation avec l'ion lanthanide
- Il doit former avec l'ion lanthanide un complexe fortement émissif.

Choix de l'ion lanthanide – Europium et Terbium

Parmi l'ensemble des éléments lanthanides, certains sont plus adaptés que d'autres pour la conception de marqueurs luminescents à temps résolu. Le Terbium et l'Europium sortent notamment du lot.

Ces deux éléments présentent en premier lieu des bandes d'excitation dans le proche ultraviolet. Travailler avec une excitation à des longueurs d'onde plus faibles serait contraignant dans l'objectif du marquage des essences et des pétroles bruts puisque ces solvants présentent une forte tendance à l'absorption lorsque l'on s'enfonce dans la région ultraviolette du spectre électromagnétique. De plus les sources lumineuses sont globalement de plus en plus onéreuses à mesure que l'on travaille dans l'ultraviolet lointain.

Les bandes d'émission de ces éléments sont de plus situées dans le domaine visible. Dans cette zone d'énergie du photon les détecteurs sont sensibles et abordables. De plus les principales bandes d'émission de ces deux éléments ne se recouvrent pas ce qui permet en cas de mélange des deux entités de lire le signal de l'un sans être perturbé outre mesure par la présence de l'autre. Le Tableau 21 liste les principales transitions associées à la luminescence des ions Tb^{3+} et Eu^{3+} . La Figure 44, disponible plus loin dans ce manuscrit, donne à voir le spectre d'excitation d'échantillons possédant les deux ions en mélange.

Tableau 21 Principales transitions observées pour les ions Tb^{3+} et Eu^{3+} . Source : réalisation personnelle.

Ion lanthanide	Etat de départ	Etat d'arrivée	longueur d'onde du photon lié à la transition	type de luminescence
Tb^{3+}	5D_4	7F_6	485nm	Phosphorescence
		7F_5	545nm	
		7F_4	575nm	
		7F_3	620nm	
Eu^{3+}	5D_0	7F_1	595nm	
		7F_2	615nm	
		7F_3	650nm	
		7F_4	700nm	

Enfin les temps de vie de luminescence sont suffisamment importants pour permettre d'éliminer en grande partie le signal de fond du milieu par le réglage d'une phase de délai suffisamment longue comme en témoignent la Figure 8 mais surtout la Figure 11 précédentes. On notera que la durée de vie de luminescence des ions lanthanide est largement fonction de leurs environnements.

Structure des marqueurs

➤ Détection indirecte

Dans le cas de la détection indirecte le choix du ligand s'est porté vers l'acétylacétone. Ce composé ainsi que ses dérivés forment la famille des β -dicétones^{76,77}. Ils sont largement étudiés et utilisés comme complexant des lanthanides. Une large gamme de composés de cette famille sont disponibles dans le commerce. Les avantages particuliers comprennent notamment la haute solubilité en milieu organique des complexes formés, l'effet d'antenne et la rapidité de l'étape de complexation⁷⁸.


Notons qu'il est possible d'arracher un proton de l'atome de carbone central. La charge négative ainsi formée est alors délocalisable sur les deux fonctions carbonyles adjacentes et donc fortement stabilisée. La forme basique du couple est par ailleurs un meilleur complexant des éléments lanthanides que la forme acide.

La fonctionnalisation des extrémités méthyl, par des groupements fluorés ou des groupements aromatiques par exemple, permet de contrôler : le caractère hydrophile, la valeur du pKa du proton central, mais aussi les propriétés d'émission du complexe final grâce à l'effet d'antenne discuté précédemment.

Le choix de l'acétylacétone, soit le composé le plus simple de la famille, est justifié par le faible prix de ce dernier par rapport aux structures fonctionnalisées. Ainsi pour un budget donné il est plus rentable (coût d'obtention d'un signal exploitable) de recourir à une forte teneur d'un objet moins optimisé mais plus abordable que la solution d'une faible teneur d'un objet fonctionnalisé. Cette stratégie est valable dans la mesure où les taux de marquage restent suffisamment faibles pour qu'il n'y ait pas à craindre une modification des propriétés du solvant à marquer.

Lorsque l'ion central est un ion europium on nomme le marqueur "ChelRed" (pour son émission caractéristique dans la région rouge). Lorsqu'il s'agit d'un ion Terbium on le nomme "ChelGreen" (émission dans la région verte). Le Tableau 22 récapitule les informations relatives à ces deux marqueurs.

Tableau 22 Récapitulatif des caractéristiques des marqueurs ChelRed et ChelGreen. Source : réalisation personnelle.

nom du ligand	structure du ligand	denticité	nombre de ligands par ion lanthanide	ion lanthanide complexé	nom de code du marqueur formé
pentane-2,4-dione / β -dicétone (forme neutre) ou acétylacétonate / β -dicétonate (forme déprotonée)		bidentate	3 à 4	Eu ³⁺	ChelRed
				Tb ³⁺	ChelGreen

➤ Détection directe

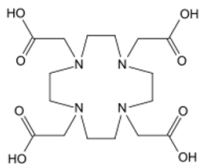
Pour la situation de détection directe il convient d'employer un ligand menant à un complexe plus stable ceci pour ne pas risquer une décomplexation et une perte irréversible de signal. Le ligand DOTA, ou l'acide 1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tetraacétique, est octodentate. Sa structure est visible dans le Tableau 23. Il est capable de se lier au centre métallique par les 4 atomes

d'azote du cycle et ainsi que par les 4 groupements carboxyliques liés à ce cycle. Cette caractéristique lui assure des constantes de complexation élevées du fait de l'effet chélate discuté précédemment⁷⁹⁻⁸¹. Les groupements acides carboxyliques présentent des protons acides. La déprotonation augmente l'affinité entre le métal et le ligand et la stabilité du complexe.

Le complexe DOTA(Gd) est par exemple injecté aux patients en tant qu'agent de contraste pour l'imagerie de résonance magnétique nucléaire sous le nom commercial Dotarem®⁸². Le risque de décomplexation de l'ion gadolinium, relativement toxique si libre dans le corps, est alors évité⁸². L'Annexe 4 donne la structure du composé et l'allure d'un flacon commercial.

Lorsque l'ion central est un ion Europium on nomme le marqueur "ClassRed" (émission dans la région rouge). Lorsqu'il s'agit d'un ion Terbium on le nomme "ClassGreen" (émission dans la région verte). Le Tableau 23 récapitule les informations relatives à ces deux marqueurs

Tableau 23 Récapitulatif des caractéristiques des marqueurs ClassRed et ClassGreen

nom du ligand	structure du ligand	denticité	nombre de ligands par ion lanthanide	ion lanthanide complexé	nom de code du marqueur formé
1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetraacetic acid ou DOTA		octodentate	1	Eu ³⁺	ClassRed
				Tb ³⁺	ClassGreen

b) Formulation, incorporation et synthèse

Après la présentation précédente de la structure des marqueurs, nous allons désormais passer à la présentation de leur formulation et de leur incorporation dans le solvant.

Formulation

Les différents marqueurs sont dissous dans des solvants miscibles avec les solvants organiques et tout particulièrement les essences. L'hexanol respecte ces conditions et s'avère être à la fois bon marché et disponible en grande quantités.

Les marqueurs sont en général formulés à de très hautes concentrations de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de g/L en marqueur. Du fait de cette haute concentrations la dilution du produit marqué lors de l'introduction du marqueur est évité (risque de modification des propriétés). On évite par ailleurs la production et le transport de grands volumes de solutions mères de marqueur, dites "solutions de marquage", lors de l'application à échelle industrielle.

Incorporation

Les concentrations finales en marqueur, encore appelées "taux de marquage", varient selon les objectifs précis de la protection et les caractéristiques du fluide à marquer. Elles s'étalent de la centaine de ppb (part per billion en anglais ou partie par milliard en français avec la correspondance suivante : 1ppb = 1ng de marqueur/1L de solvant marqué) jusqu'à la dizaine de ppm (part per million en anglais ou partie par million en français avec la correspondance suivante : 1ppm = 1000ppb = 1µg de marqueur/1L de solvant marqué).

Si l'objectif est simplement de détecter la présence ou l'absence du marqueur pour valider ou non l'authenticité d'un produit alors un taux de marquage faible est suffisant. Dès lors qu'il s'agit de détecter des taux de dilution et notamment des taux de dilution faibles il convient de travailler à des taux de marquage plus hauts pour obtenir plus de signal et plus de précision sur la lecture de celui-ci.

En ce qui concerne le fluide marqué les caractéristiques principales à discuter sont la tendance à l'absorption au niveau des longueurs d'onde d'excitation et d'émission et la tendance à la fluorescence dans des zones d'excitation et d'émission proches de celle du marqueur. Plus ces deux caractères seront marqués, plus il faudra avoir un taux de marquage élevé à signal équivalent. Les pétroles bruts présentent typiquement ces problèmes et les taux de marquage doivent en tenir compte.

Pour incorporer le marqueur, la solution de marquage est injectée à haute concentration dans le solvant. La concentration de la solution mère est adaptée pour aboutir à la concentration visée par l'ajout d'environ 100 μ L par litre de solvant à marquer. Cela représente une très faible dilution pour le solvant. Celui-ci doit ensuite être vigoureusement mélangé pour permettre la dispersion du solvant et l'obtention d'une concentration homogène en marqueur. Le temps d'homogénéisation est fonction de la nature (viscosité, polarité ...) et du volume de solvant marqué ainsi que du type et de la force de l'agitation. Pour le marquage d'un litre de diesel le temps d'agitation sur table vibrante est de l'ordre de 10 minutes.

Synthèse à grande échelle

Un test à grande échelle de la méthode fut envisagé. Plus précisément le marquage d'une cuve de 3000 tonnes d'un solvant A par le composé ChelRed et marquage d'une cuve de 4000 tonnes d'un solvant B par le composé ChelGreen puis le suivi de l'opération de mélange de A et B (pour former un troisième solvant C) était programmé.

Pour marquer de tels volumes une synthèse à grande échelle des composés ChelRed et ChelGreen a été imaginée et testée. Le protocole est identique pour les marqueurs ChelRed et ChelGreen à la substitution près de l'élément Europium pour le premier par l'élément terbium pour le second.

- i) 0.60 mol d'oxyde de lanthanide (de formule chimique Ln_2O_3 soit 1.20 mole d'ion lanthanide) sont insérés dans un réacteur chimique
- ii) 500 ml de méthanol sont ajoutés.
- iii) Le réacteur est placé sous agitation mécanique vive à température ambiante jusqu'à dissolution complète de l'oxyde de lanthanide (quelques heures)
- iv) 7.20 mol d'acétylacétone (liquide) sont ajoutés (soit 6 équivalent en ion lanthanide)
- v) 2000 ml de 1-heptanol sont ajoutés (solvant)
- vi) Le réacteur est placé sous agitation mécanique vive à température ambiante pendant 24h puis laissé au repos pendant 3 jours.

En fin de synthèse 3.1l d'un liquide de couleur blanche est obtenu. La concentration théorique en ion lanthanide est de 0.39mol/L soit environ 175g/L en marqueur. Les solutions concentrées de marqueurs obtenus fournissent un signal stable plusieurs mois après la préparation (malgré la formation d'un dépôt en fond de cuve durant la première semaine de stockage).

c) Protocole de détection

Le protocole de détection est en premier lieu fonction de la nature directe ou indirecte de celle-ci. Pour rappel dans le cas d'une détection directe l'espèce à base de lanthanide introduite et détectée sont identiques. Dans le cas indirect l'ion lanthanide est introduit à l'aide d'un ligand d'introduction mais détecté après complexation par un ligand de détection spécialement conçu pour l'opération.

Pour une détection directe la solution est placée directement dans le spectrofluorimètre pour lecture.

Dans le cas d'une détection indirecte, l'échantillon de solvant à analyser est au préalable mélangé à une solution contenant le ligand de détection et nommée "solution révélatrice" (le ratio de mélange est fonction du solvant marqué et du taux de marquage). Le ligand de détection va complexer rapidement le lanthanide et offrir un signal important. La solution révélatrice peut être miscible avec le solvant marqué ou non miscible. Dans le second cas il convient après mélange d'attendre la démixtion des deux phases pour analyser ensuite la solution révélatrice. Les ligands de détection sont des objets complexes, optimisés et de haute valeur ajoutée. Ils sont gardés secrets.

Au-delà de la différence évidente dans les protocoles de détection, les deux approches se distinguent aussi par des coûts de mise en place différents. Le cahier des charges qui pèse sur le ligand d'introduction est en effet plus souple que celui auquel doit répondre un ligand permanent. Il est donc logique que le prix de production du premier soit moindre par rapport au second. La différence de coût finale de la stratégie de protection est d'autant plus forte qu'il convient de produire de grande quantités de marqueur pour traiter les grands volumes de solvant (cuves d'un site de raffinage, flux de production d'une plateforme pétrolière, ensemble des exports et/ou des imports d'une région, d'un pays voire d'un continent). Les ligand de détection sont capables de produire un signal important par ion lanthanide complexé si bien que la quantité de marqueurs à introduire initialement peut être réduite.

Il existe aussi une différence d'ordre stratégique entre les deux approches. L'emploi d'un ligand de révélation permet en effet d'ajouter un niveau de sécurité supplémentaire dans la protection contre la contrefaçon. L'ajout de ce savoir-faire, gardé confidentiel, compliquera la tâche de tout contrefacteur potentiel. D'un autre côté la copie du ligand d'introduction peut s'avérer plus simple que la copie du ligand permanent. La Figure 35 récapitule les différentes étapes des deux stratégies de marquage mises en place lors de cette thèse.

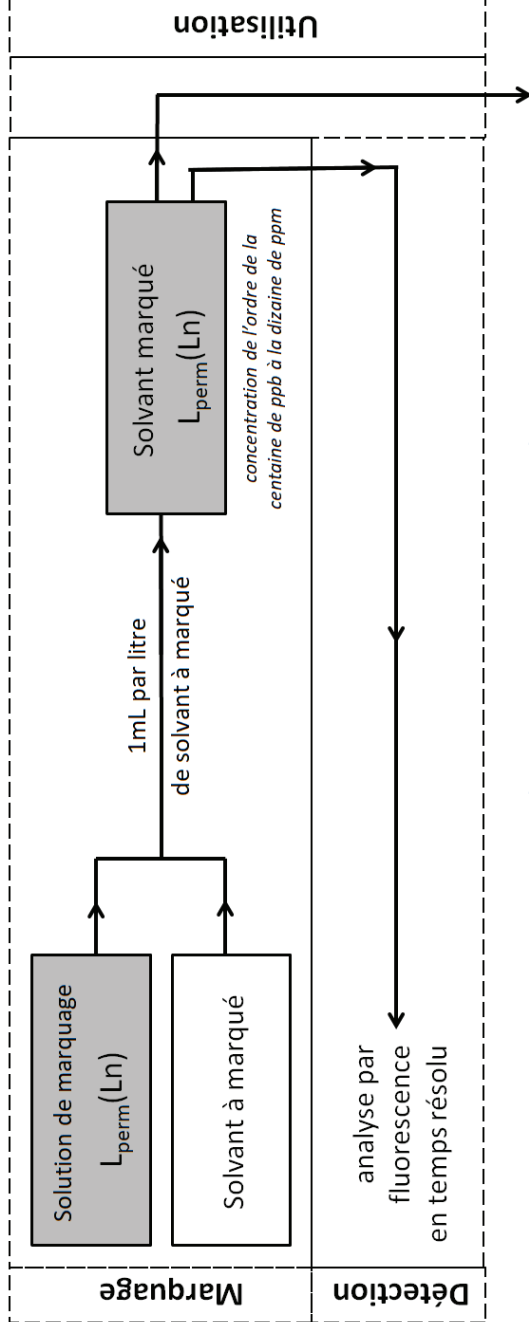
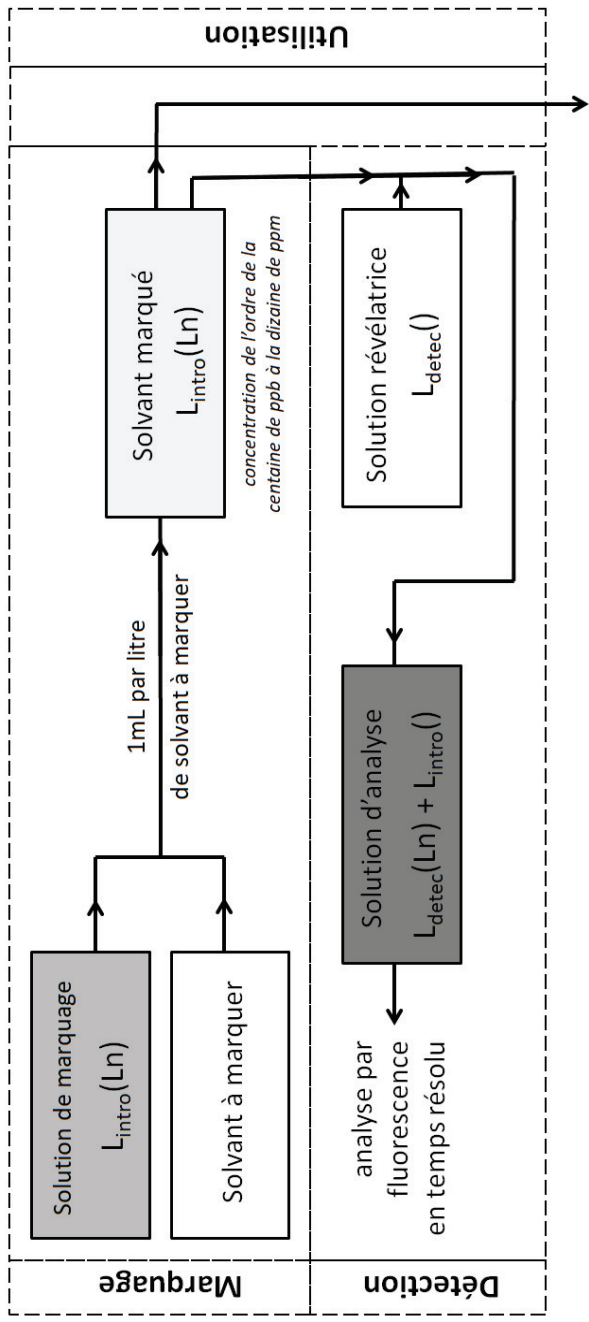


Figure 35 Représentation globale des deux stratégies de marquage.
Source réalisation personnelle.

III.3) Tests et limites de la technologie

Munis de ces informations concernant la structure, l'incorporation et le protocole de détection des marqueurs nous allons désormais détailler les résultats de différents tests effectués. Ceux-ci permettent de répondre à diverses interrogations (stabilité du signal, dispersion du marqueur ...) et testent les limites de la méthode de marquage. Différentes applications de la méthode à des situations de mélange ou de dilution seront ensuite présentées comme preuves de concept de la méthode.

a) Dispersion dans une cuve de grand volume

Intérêt du test

L'objectif de ce test est double. Dans un premier temps il s'agit de comparer deux méthodes d'introduction du marqueur dans un grand volume de solvant (introduction par le haut de la cuve après remplissage ou dépôt en fond de cuve puis remplissage). Dans un second temps il s'agit de tester la possibilité de détecter des dilutions et si possible de remonter aux taux des dilutions subis.

Protocole de test

Le protocole du test est le suivant :

- i) 2 cuves d'un volume total de 1 m³ chacun sont préparées mais laissées vides.
- ii) 100mL d'une solution de marquage contenant le marqueur ChelRed à une concentration de 100g/L sont ajoutés à chacun des conteneurs. Pour la cuve 1 l'ajout des 100mL de solution de marquage marqueur est réalisé dans le fond de cuve puis 1000L de diesel sont ajoutés. Pour la cuve 2 les 1000L de diesel sont ajoutés puis les 100mL de solution de marquage sont injectés par le haut de la cuve.
- iii) Les cuves sont remuées à l'aide d'un véhicule porte-palette puis laissées au repos pendant 1h
- iv) Des échantillons sont prélevés dans chaque conteneur à trois positions différentes : haut, milieu et bas de cuve.
- v) Les cuves sont en partie vidées puis le fluide restant est dilué par du solvant non marqué
- vi) Les conteneurs sont remués à l'aide d'un véhicule porte-palette puis laisser au repos pendant 1h
- vii) Des échantillons sont prélevés dans chaque conteneur à trois positions différentes : haut, milieu et bas de cuve.

Les étapes v) à vii) sont ensuite répétées trois fois supplémentaires pour obtenir un total de quatre dilutions successives.

Les différents échantillons prélevés sont ensuite analysés par fluorescence en temps résolu suivant le protocole de détection présenté dans le Tableau 24 :

Tableau 24 Paramètres de détection pour le test de dispersion des marqueurs dans une cuve de grand volume

général	type de détection	indirecte
	solution révélatrice	ligand de détection RS4 dans l'hexanol
	taux de dilution	1 volume de solvant / 3 volume de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	10 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	spectre d'émission
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	330nm
	largueur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	plage de longueur d'onde d'émission balayée	580nm-650nm
	intervalle de balayage	tous les 4nm
	largueur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	3ms
	temps d'analyse par point balayé	2s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	1000V
	cuvettes	4mL plastique

Code échantillon

A chaque échantillon est affilié un code du type « 1AH ». Le premier chiffre renvoie à la cuve de prélèvement. « 1 » correspond aux échantillons pris dans la cuve où le marqueur fut ajouté par le bas tandis que « 2 » correspond aux échantillons pris dans la cuve où le marqueur fut ajouté par le haut. La seconde lettre indique le nombre de dilutions subies par le solvant marqué. « A » correspond à une absence de dilution, « B » à la première dilution et ainsi de suite. La dernière lettre renvoie à la position du prélèvement : « H » pour un prélèvement en haut de cuve, « M » pour un prélèvement en milieu de cuve et « B » pour un prélèvement en bas de cuve. La Figure 36 reprend le code expliqué précédemment :

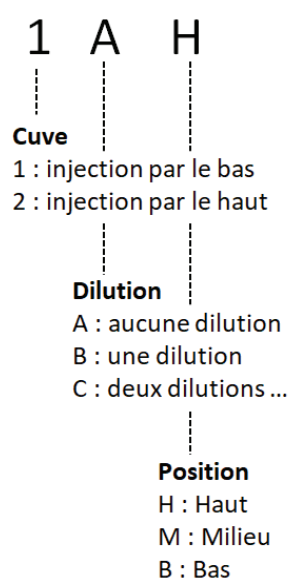


Figure 36 Explication du code des échantillons

Détection et répétabilité

Afin de tester la répétabilité des analyses, l'échantillon 1AH ainsi qu'un échantillon de référence contenant du diesel non marqué sont mélangés 5 fois à la solution révélatrice et analysés à l'aide du spectrophotomètre. Les spectres obtenus sont représentés en Figure 37.

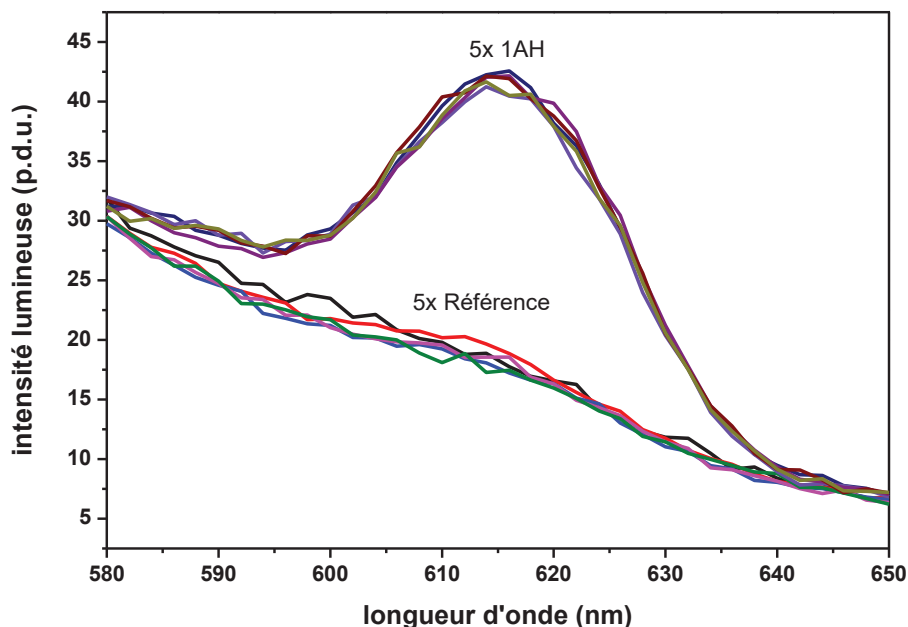


Figure 37 Répétabilité des mesures testée sur l'échantillon 1AH et sur un échantillon de référence de solvant non marqué

On note tout d'abord que la présence du marqueur est observable distinctement par l'existence d'une bande large (dans les conditions d'analyse choisies) centrée vers 615nm. Cette bande correspond à la bande caractéristique d'émission de l'ion Eu^{3+} .

On observe par ailleurs que les différentes traces se recouvrent correctement pour un échantillon comme pour l'autre (échantillons marqués ou non-marqués). La répétabilité des analyses apparaît correcte et l'ensemble des échantillons peut être analysé selon le même protocole.

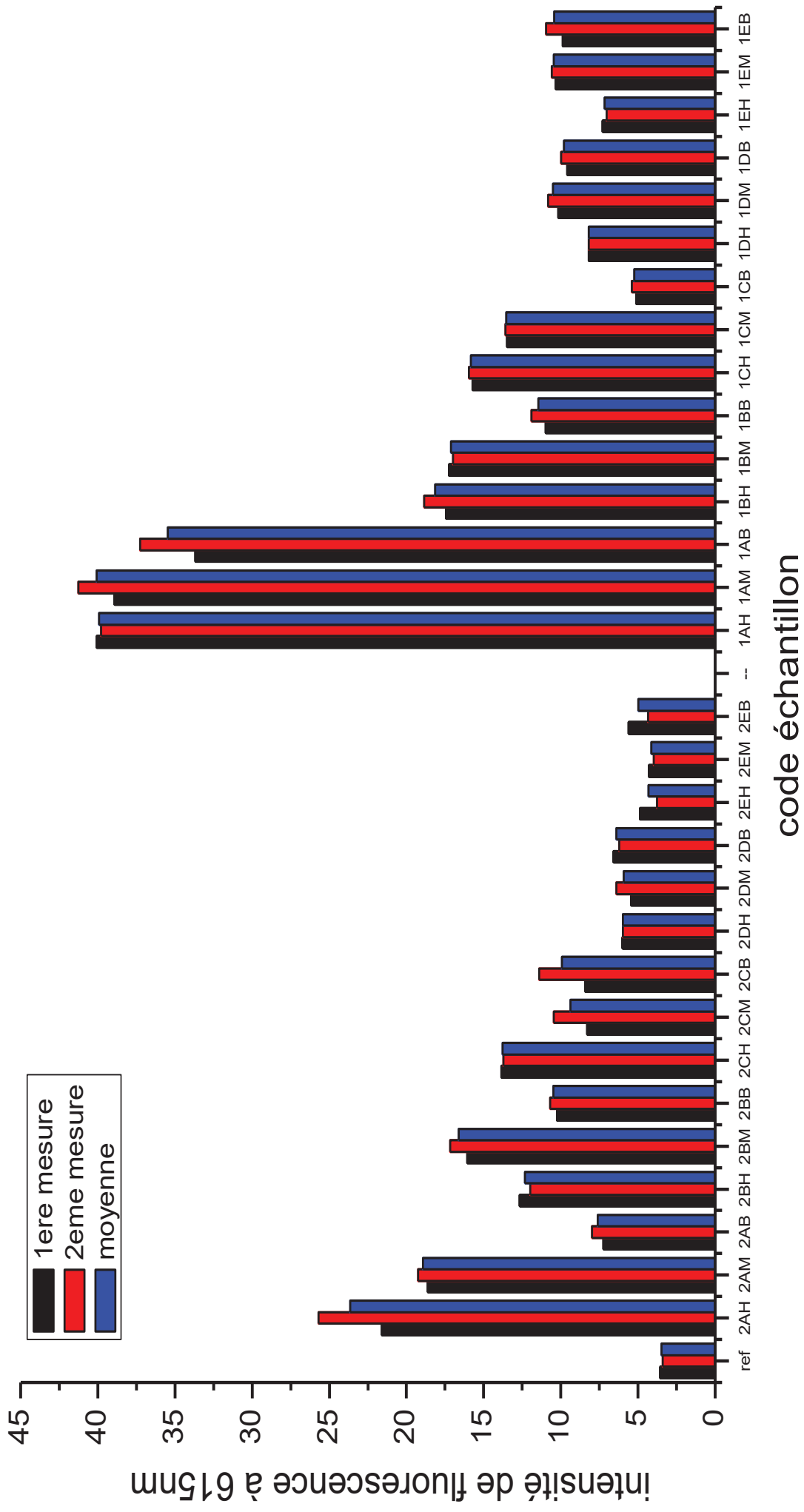
Résultats bruts

Le Tableau 25 condense toutes les valeurs d'intensité lumineuse lues sur les spectres d'émission à une longueur d'onde de 615nm (maximum d'émission). Pour chaque prélèvement deux échantillons sont analysés. La Figure 38 représente les mêmes données sous forme d'histogrammes.

	1ère mesure	2ème mesure	moyenne
ref	3.5	3.4	3.5
2AH	21.6	25.7	23.6
2AM	18.6	19.3	18.9
2AB	7.2	8.0	7.6
2BH	12.7	12.0	12.3
2BM	16.1	17.2	16.6
2BB	10.3	10.7	10.5
2CH	13.8	13.7	13.8
2CM	8.3	10.5	9.4
2CB	8.4	11.4	9.9
2DH	6.0	6.0	6.0
2DM	5.5	6.4	5.9
2DB	6.6	6.2	6.4
2EH	4.9	3.8	4.3
2EM	4.3	4.0	4.1
2EB	5.6	4.4	5.0
1AH	40.1	39.8	39.9
1AM	38.9	41.3	40.1
1AB	33.7	37.3	35.5
1BH	17.4	18.9	18.1
1BM	17.3	17.0	17.1
1BB	11.0	11.9	11.4
1CH	15.7	16.0	15.8
1CM	13.5	13.6	13.5
1CB	5.1	5.4	5.3
1DH	8.2	8.2	8.2
1DM	10.2	10.8	10.5
1DB	9.6	10.0	9.8
1EH	7.3	7.0	7.2
1EM	10.3	10.6	10.5
1EB	9.9	11.0	10.4

Tableau 25 Intensité lumineuse lue sur les spectres d'émission à 615nm. Deux lectures pour chacun des échantillons représentées sur deux colonnes et valeur moyenne sur une troisième.

Figure 38 Intensité lumineuse lue sur les spectres d'émission à 615nm. Deux lectures pour chacun des échantillons.



Comparaison des méthodes d'introduction du marqueur

La première discussion qui peut être menée concerne les valeurs d'intensité lumineuse lues dans les trois positions (haut, milieu et bas de cuve) avant la première dilution. Pour la cuve 1 la solution de marquage a été introduite en fond de cuve puis le solvant a été ajouté. Pour la cuve 2 l'ajout a été réalisé par le haut de la cuve après l'ajout du solvant. L'objectif est de déterminer le meilleur point d'ajout pour obtenir une concentration en marqueur homogène.

La Figure 39 représente sous forme d'histogramme les trois valeurs moyennes lues pour la cuve 1. La Figure 40 représente le cas de la cuve 2.

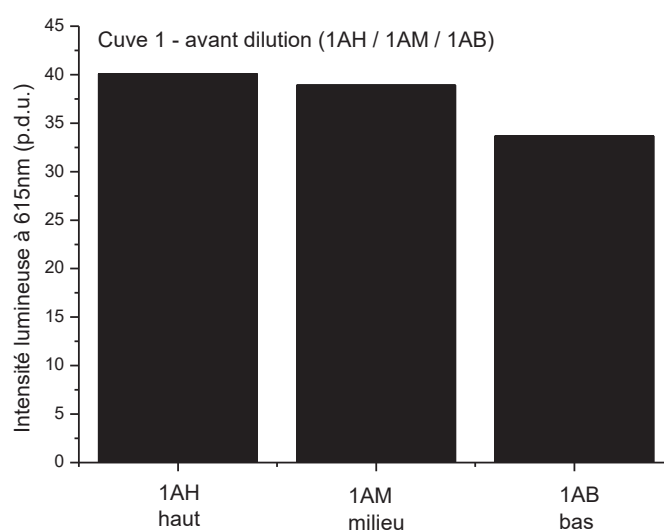


Figure 39 Intensités lumineuses moyennes sur deux mesures avant dilution pour les trois positions : haut, milieu et bas de la cuve 1

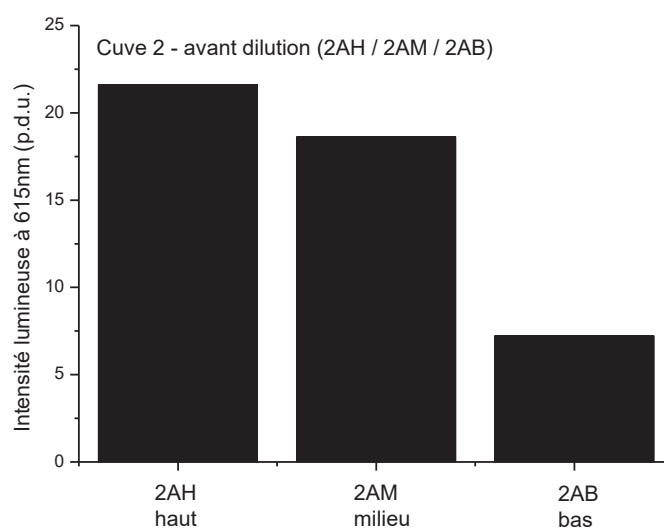


Figure 40 Intensités lumineuses moyennes sur deux mesures avant dilution pour les trois positions : haut, milieu et bas de la cuve 2

On constate que dans le cas d'un ajout du marqueur par le haut de la cuve (cuve 2) l'homogénéisation de la teneur en marqueur ne semble pas optimale. Une concentration maximale est observée dans la partie haute de la cuve. L'agitation et la diffusion liée au gradient de concentration vertical n'ont visiblement pas suffi à homogénéiser la concentration en marqueur sur le volume de la cuve.

Dans le cas de l'ajout de la solution de marqueur par le fond de la cuve (cuve 1) puis de l'ajout du solvant par le haut de la cuve il semble que l'homogénéité atteinte soit plus satisfaisante. Il est probable que les mouvements du fluide lors du remplissage de la cuve aident à la dispersion du marqueur. Il est surprenant de constater que le signal le plus faible soit obtenu là encore en bas de cuve. Il est possible que le fluide non marqué ajouté progressivement ait tendance à couler en fond de cuve lors de l'ajout par inertie.

Effet des dilutions successives

Les dilutions successives subies par le fluide marqué au sein des cuves doivent être visibles par une diminution progressive du signal. La Figure 41 représente l'évolution du signal au fur et à mesure des dilutions successives pour chaque position (haut / milieu / bas) pour les deux cuves (cuve 1 / cuve 2).

Il apparait que les dilutions sont facilement observables par une brusque diminution du signal. Il a néanmoins été impossible de remonter à un taux de dilution précis comme cela était l'objectif.

Conclusion générale sur le test

La conclusion est mitigée. En ce qui concerne la méthode d'introduction il apparait évident que la méthode d'introduction par le bas de cuve donne de meilleurs résultats. Mais même dans ce cas l'homogénéité n'est pas aussi satisfaisante que dans le cas des faibles volumes manipulés en laboratoire. Il convient donc de continuer les tests pour aboutir à une méthode plus efficace de dispersion du marqueur dans de grands volumes de solvants.

En ce qui concerne les dilutions successives, il est intéressant de noter qu'il a été possible de les observer qualitativement dans chaque cas par une baisse du signal. Il convient néanmoins d'améliorer la précision des analyses pour permettre une estimation qualitative des taux de dilution opérés. Il est probable que le problème observé précédemment concernant l'homogénéisation de la teneur en marqueur soit répété à chaque dilution et gêne la précision des mesures.

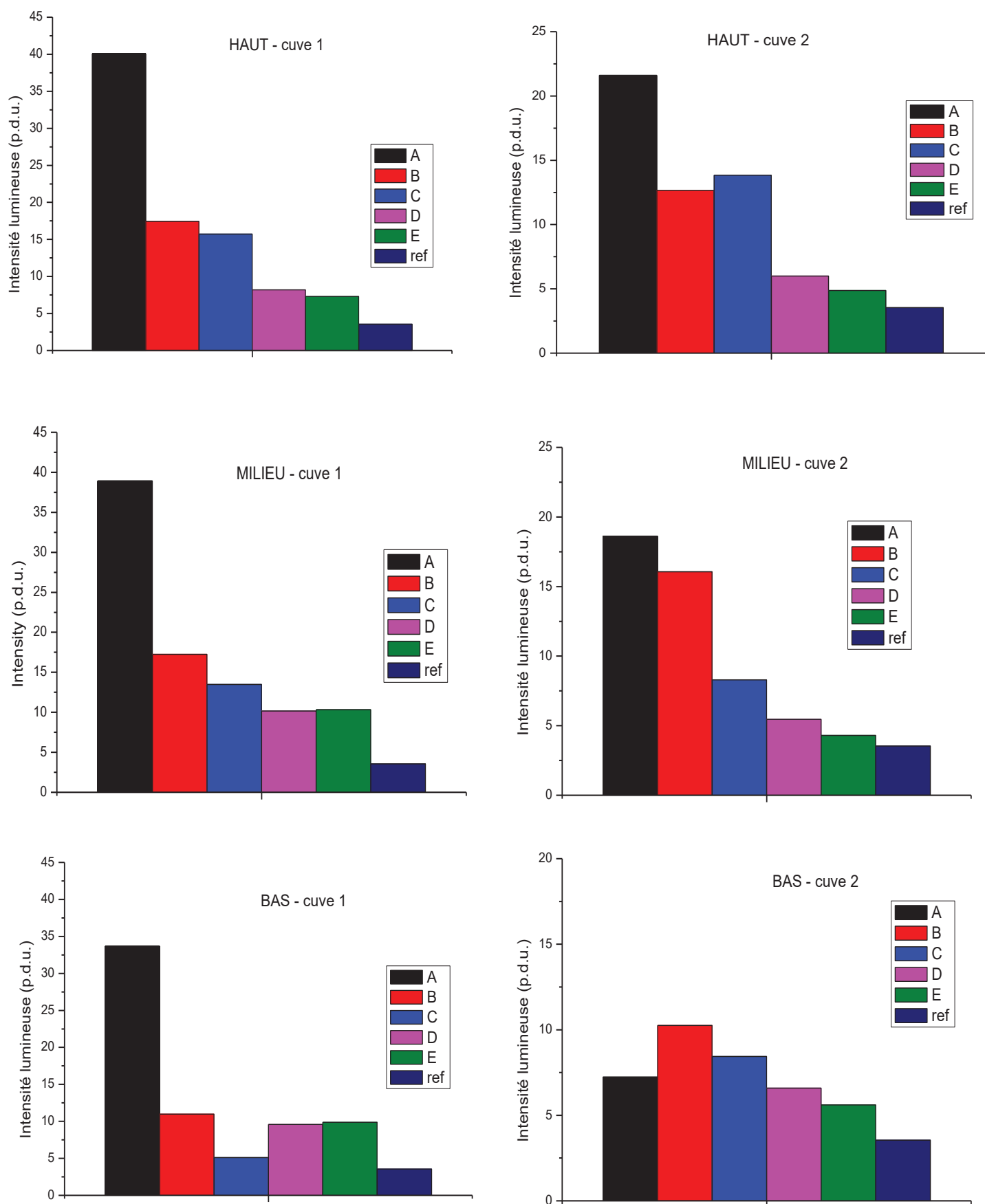


Figure 41 Evolution du signal moyen pour chaque position des deux différentes cuvettes en fonction des différentes dilutions

b) Effet de la température et compatibilité avec les marqueurs ADN

Intérêt du test

L'objectif de ce test est double. Dans un premier temps il s'agit de tester l'influence de la température de stockage du fluide marqué sur l'intensité lumineuse lue. Il est en effet probable que lors du cycle de vie du solvant marqué (stockage, transport ...) celui-ci soit confronté à des températures variables. Il est important que le vécu d'un lot ne modifie pas outre-mesure la valeur de l'intensité lumineuse obtenue lors de l'analyse par fluorescence en temps résolu.

En parallèle l'éventualité d'une interférence avec la présence d'un autre type de marqueurs, dits marqueurs ADN, est testée. Ces deux types de marqueurs pourraient en effet être injectés conjointement dans les solvants pour une protection optimale contre la contrefaçon. Le principal avantage du marquage par ADN est sa grande sensibilité. Même de très faibles traces de marqueurs peuvent être amplifiées et détectées avec précision. Pour cette raison cependant des contaminations même faibles peuvent entraîner de sérieux problèmes lors de la lecture. Néanmoins la méthode de marquage par ADN n'est pas capable de remonter avec précision aux taux de dilution ou de mélange des solvants frauduleux. La méthode de marquage photoluminescent présentée dans ce manuscrit est complémentaire puisque moins sensible mais capable de remonter à des informations quantitatives sur la fraude.

Protocole

- i) Deux solutions de marquage sont préparées. La première contient le marqueur ChelRed et la seconde le marqueur ChelGreen.
- ii) Des marqueurs ADN sont ajoutés aux deux solutions de marquage
- iii) Les deux solutions de marquage contenant les marqueurs ADN sont ajoutées à des échantillons de diesel. Pour chacun des deux marqueurs (ChelRed et ChelGreen) trois séries d'échantillons sont préparées (avec quatre échantillons par série avec les concentrations suivantes en marqueur: 0, 10, 50 et 100ppb)
- iv) Les échantillons de chaque série sont conservés dans des conditions de température différentes pendant 14 jours : -20°C, température ambiante et +40°C.

Les différentes séries d'échantillon sont ensuite analysées par fluorescence en temps résolu selon le protocole détaillé dans le Tableau 26 :

Tableau 26 Paramètres de détection pour le test de l'influence de la température et de la présence de marqueurs ADN

général	type de détection	indirecte
	solution révélatrice	ligand de détection RS4 dans l'hexanol
	taux de dilution	1 volume de solvant / 3 volume de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	10 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	spectre d'émission
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	330nm
	largeur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	plage de longueur d'onde d'émission balayée	580-650nm pour ChelRed / 510-570nm pour ChelGreen
	intervalle de balayage	tout les 4nm
	largeur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	0.1ms
	phase de collecte	2ms
	temps d'analyse par point balayé	2s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	1000V
	cuvettes	4mL plastique

La Figure 42 représente les résultats obtenus pour les différentes séries marquées à l'aide du marqueur ChelRed. La Figure 43 représente les résultats obtenus avec le marqueur ChelGreen dans les mêmes conditions.

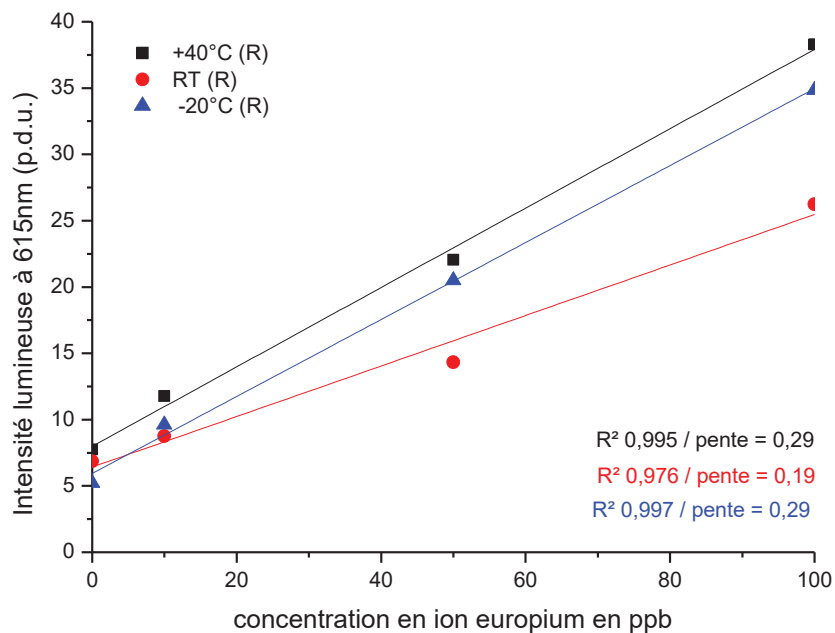


Figure 42 Courbes de calibration obtenues après stockage à différentes températures pendant 14 jours. Marqueur ChelRed.

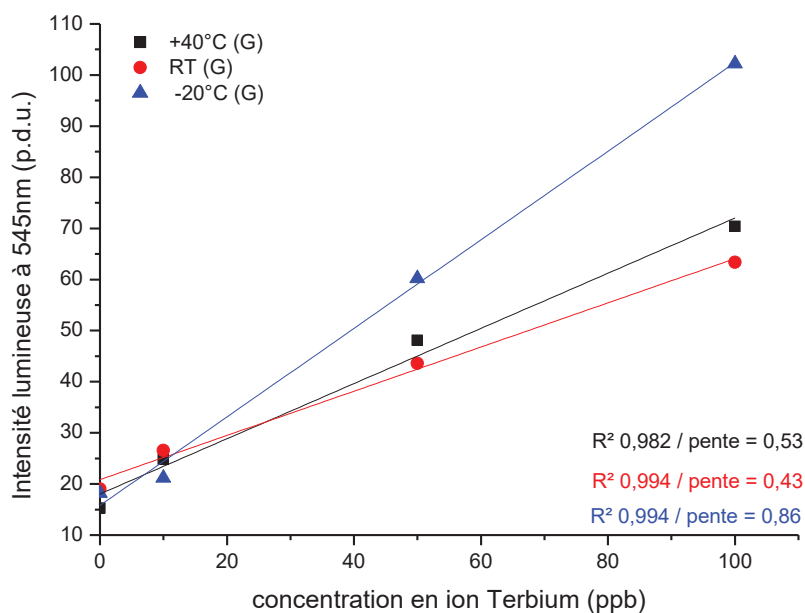


Figure 43 Courbes de calibration obtenues après stockage à différentes températures pendant 14 jours. Marqueur ChelGreen.

Conclusion

Il apparaît que les pentes des courbes de calibration obtenues après stockage dans différentes températures sont différentes. Aucune tendance commune entre les deux marqueurs ne se dégage pourtant. Pour le marqueur ChelRed la pente la plus forte est obtenue après stockage à basse température. Dans le cas du ChelGreen c'est la série conservée à haute température qui présente le signal le plus fort. Cette tendance doit être de nouveau testée et corrigée pour obtenir de plus faibles variations. Cela passera vraisemblablement par une optimisation de la structure du marqueur et de sa formulation mais aussi par une optimisation du protocole de détection.

Cependant il n'est pas apparu d'effet nuisible de la présence des marqueurs ADN sur les mesures par fluorescence en temps résolu puisque dans tous les cas la quantité de signal et les linéarités obtenues sont satisfaisantes pour l'ensemble des séries analysées. En parallèle la détection des marqueurs ADN dans ces mêmes échantillons n'a pas été perturbée par la présence de ChelRed ou de ChelGreen.

III.4) Preuves de concept de la technologie

Deux preuves de concept sont critiques pour pouvoir détecter les essences frauduleuses. La première est la capacité de la méthode à détecter le taux de mélange de deux fluides marqués. La seconde est la possibilité de donner le taux de dilution d'un fluide marqué par un fluide non marqué. La situation extrême où trois produits dont deux marqués sont mélangés sera également abordée.

a) Détection du taux de mélange de deux fluides marqués

Intérêt

La situation du mélange de deux fluides marqués est une situation probable en termes de détection des fraudes. Cela peut notamment correspondre à la coupe d'un fluide donné par un autre de coût plus faible (et de composition proche en général afin de passer inaperçu). Le contrefacteur vendra ensuite le fluide coupé au prix classique. Un exemple concret est la coupe du sans-plomb 98 par du sans-plomb 95 (moins cher à la pompe).

Si les deux essences mélangées ont pour origine le même réseau de distribution et de taxation (réseau régional, national ou continental) alors elles pourraient potentiellement toutes deux être marquées par des marqueurs photoluminescents de notre gamme. La détection de la fraude et du taux de mélange est alors possible en suivant le protocole suivant :

Protocole

- i) Un échantillon de 2L de sans-plomb 95 est marqué par le composé ChelRed (taux de marquage : 4ppm en marqueur).
- ii) Un échantillon de 2L de sans-plomb 98 est marqué par le composé ChelGreen (taux de marquage : 2ppm en marqueur).
- iii) Les deux solvants marqués sont agités pendant 15 minutes sur plateau vibrant.
- iv) Les deux solvants marqués sont mélangés à différents taux.
- v) Les différents mélanges sont agités pendant 15 minutes sur un plateau vibrant.

Les différents échantillons sont ensuite analysés par fluorescence en temps résolu selon le protocole du Tableau 27. On notera que les deux ions seront en compétition pour la complexation par le ligand de détection.

Tableau 27 Paramètres de détection pour la preuve de concept du mélange de deux essences marquées

général	type de détection	indirecte
	solution révélatrice	ligand de détection RS4 dans l'hexanol
	taux de dilution	1 volume de solvant / 3 volume de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	10 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	spectre d'émission
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	330nm
	largueur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	plage de longueur d'onde d'émission balayée	530nm - 650nm
	intervalle de balayage	tous les 2nm
	largueur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	0.1ms
	phase de collecte	2ms
	temps d'analyse par point balayé	0.1s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	800V
	cuvettes	4mL plastique

Résultats

Les différents spectres d'émission obtenus sont reportés en Figure 44. On observe pour le sans-plomb 95 les seules bandes caractéristiques de l'ion Eu^{3+} et pour le sans-plomb 98 seulement celles caractéristiques de l'ion Tb^{3+} . Dans le cas des mélanges des deux essences marquées les bandes des deux ions sont visibles simultanément.

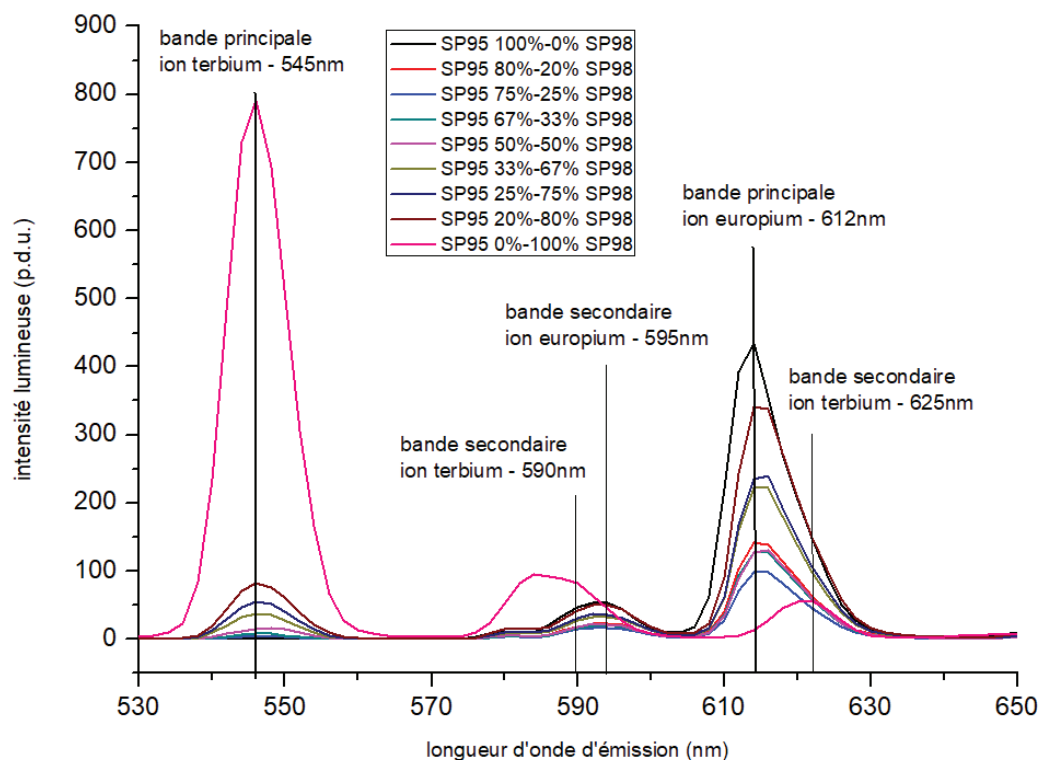


Figure 44 Spectres d'émission des essences marquées pures et mélangées

Le Tableau 28 donne les valeurs d'intensité lumineuse lues à 545nm (soit au niveau du maximum de la bande d'émission principale de l'ion Terbium) et 612nm (soit au niveau du maximum du pic d'émission principal de l'ion Europium).

Tableau 28 Valeurs d'intensité lumineuse à 545nm et 617nm pour les essences marquées pures mélangées et valeur ratio

longueur d'onde ou ratio	SP95 100% 0% SP98	SP95 80% 20% SP98	SP95 75% 25% SP98	SP95 67% 33% SP98	SP95 50% 50% SP98	SP95 33% 67% SP98	SP95 25% 75% SP98	SP95 20% 80% SP98	SP95 0% 100% SP98
	100	80	75	67	50	33	25	20	0
int. lum. 545nm	0.05	4.3	4.5	8.4	15.8	37.3	54.8	82.2	790.9
int. lum. 612nm	393.3	103.6	71.4	93.2	89.4	159.4	167.3	243.9	6.2
545/612	0.00012	0.04	0.06	0.09	0.18	0.23	0.33	0.34	127.33
612/545	8380	24.3	15.8	11.2	5.7	4.3	3.1	3.0	0.0079

Courbes de calibration

La Figure 45 représente l'évolution du ratio des signaux enregistrés à 545nm et 612nm en fonction du taux de mélange. Ces deux courbes sont bijectives et peuvent être employées comme courbes de calibration pour l'estimation du taux de mélange de deux essences marqués. Il suffit pour cela d'analyser un échantillon inconnu dans les mêmes conditions et d'injecter la valeur du ratio obtenu dans l'une des deux courbes pour remonter à la composition du mélange.

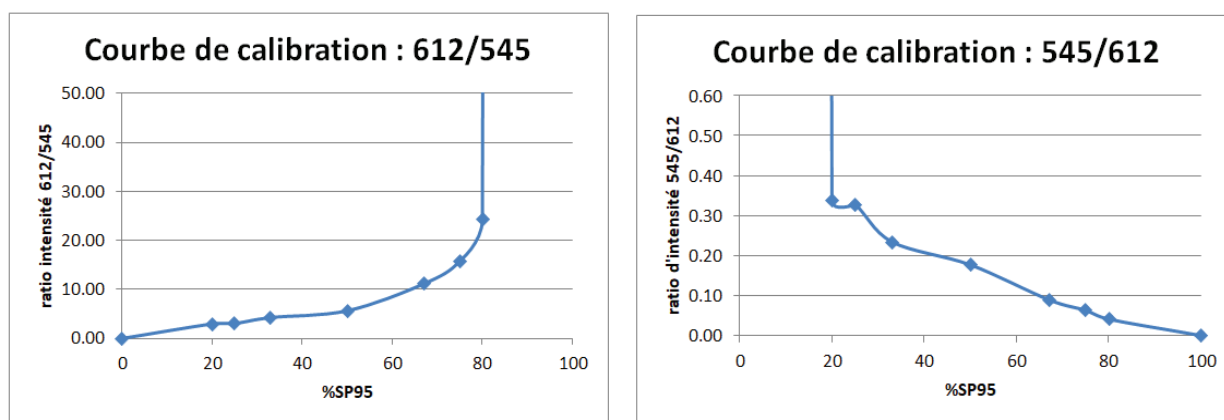


Figure 45 Courbes de calibration pour l'estimation du taux de mélange de deux essences marquées

Les deux courbes ne sont pas équivalentes. La première offre plus de précision pour l'analyse des mélanges comportant une majorité de sans-plomb 95 (car possédant une pente plus importante dans cette zone) tandis que la seconde est plus précise pour l'analyse des mélanges comportant une majorité de sans-plomb 98 (car possédant une pente plus importante dans cette zone).

Analyse de mélanges inconnus

Deux mélanges de compositions inconnues sont préparés par une tierce personne puis analysés dans les mêmes conditions. Les intensités lumineuses à 545nm et 612nm sont extraites des spectres d'émission et les ratios d'intensité lumineuse calculés. Ces ratios sont ensuite reportés graphiquement dans deux droites de calibration pour en extraire une estimation de la composition du mélange. Les résultats sont visibles dans le Tableau 29 :

longueur d'onde (nm) ou ratio	Mélange inconnu A	Mélange inconnu B
composition	60% SP95 40% SP98	40% SP95 60% SP98
int. lum. 545	6.82	28.3
int. lum. 612	80.3	126.3
545/612	0.085	0.22
612/545	11.77	4.46
composition d'après ratio 545/612	66% SP95 34%SP98	38% SP95 62% SP98
composition d'après ratio 612/545	68% SP95 32% SP98	34% SP95 66% SP98

Tableau 29 Résultats des analyses des mélanges inconnus

Conclusion

La précision de l'estimation de la composition des mélanges est satisfaisante pour une preuve de concept. Le pourcentage de chacune des essences dans les mélanges a été estimé avec une précision moyenne de l'ordre de 5%. De nombreux paramètres peuvent pour autant être optimisés afin d'améliorer la qualité de l'estimation.

Premièrement il est envisageable de travailler avec d'autres longueurs d'onde d'émission que celles sélectionnées. L'émission de l'ion Europium à 612nm est par exemple perturbée par l'existence d'une bande secondaire d'émission de l'ion Terbium centrée à 625nm. Il aurait été intéressant de tester la réponse de l'échantillon sur une plus large gamme de longueur lors de l'acquisition des spectres d'émission pour pouvoir travailler avec l'émission de l'ion Europium à 700nm.

Il est aussi possible de jouer sur les taux de marquage de chacune des deux essences ou d'inverser les marqueurs entre les deux solvants.

Les conditions d'analyse peuvent aussi être optimisées. Il est par exemple envisageable de multiplier le nombre d'échantillons préparés et analysés dans le but de travailler sur des valeurs moyennes de signal plus stables que des mesures uniques : le nombre d'échantillons de la courbe de calibration peut être augmenté, chaque échantillon de la série de calibration peut être préparées de multiple fois, le temps d'analyse par échantillon peut être revu à la hausse, les échantillons inconnus peuvent être analysés de multiples fois ...

Il aurait par ailleurs été intéressant de tester des mélanges inconnus à de plus faibles taux de dilution. Une courbe de calibration aurait alors a priori donnée de bien meilleures estimations de la composition que l'autre (conformément à la remarque précédente).

b) Détection du taux de dilution d'un fluide marqué par un fluide non marqué

Intérêt

Cette situation est plus délicate en termes de détection des fraudes que la précédente. Elle peut correspondre à la coupe d'un fluide marqué par un fluide issu d'une autre origine et donc non marqué (importation frauduleuse d'une autre région, pays ou continent) ou détourné avant marquage.

Protocole

- i) Un échantillon de 100mL de sans-plomb 80 est marqué par le composé ChelRed (taux de marquage : 1ppm en marqueur). L'échantillon est agité 15 minutes sur un plateau vibrant.
- ii) Un échantillon de 100mL de sans-plomb 95 est coupé par l'échantillon de sans-plomb 80 préparé précédemment à différents taux.

Les différents échantillons sont ensuite analysés par fluorescence en temps résolu selon le protocole du Tableau 30 :

Tableau 30 Paramètres de détection pour la preuve de concept de la dilution d'une essence marquée

général	type de détection	indirecte
	solution révélatrice	ligand de détection RS4 dans l'hexanol
	taux de dilution	1 volume de solvant / 3 volume de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	10 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	mesure ponctuelle
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	330nm
	largeur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	longueur d'onde d'émission fixée	612nm et 545nm
	largeur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	0.1ms
	phase de collecte	2ms
	temps d'analyse par point balayé	2s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	800V
	cuvettes	4mL plastique

Résultats

Le Tableau 31 reporte les valeurs d'intensités lumineuses obtenues à 612nm (soit l'émission principale de l'ion Europium du marqueur) et 545nm (mesurée pour référence car l'ion terbium est absent de l'expérience) pour les différents mélanges.

Tableau 31 Valeurs d'intensité lumineuse à 612nm et 545nm

longueur d'onde (nm)	SP80 100% 0% SP95	SP80 95% 5% SP95	SP80 90% 10% SP95	SP80 80% 20% SP95	SP80 60% 40% SP95	SP80 40% 60% SP95	SP80 20% 10% SP95	SP80 10% 90% SP95	SP80 5% 95% SP95	SP80 0% 100% SP95
	100	95	90	80	60	40	20	10	5	0
int. lum. 612	6.50	16.40	33.30	55.80	109.80	158.10	208.80	225.90	232.60	245.70
int. lum. 545	3.90	3.60	3.70	3.80	3.60	4.00	3.90	3.80	3.60	3.90

Courbe de calibration

La Figure 46 représente l'évolution de l'intensité en fonction du pourcentage de sans-plomb 80 dans le mélange. Cette courbe est bijective. Elle est même linéaire et peut être utilisée pour détecter une dilution et même remonter au taux de dilution.

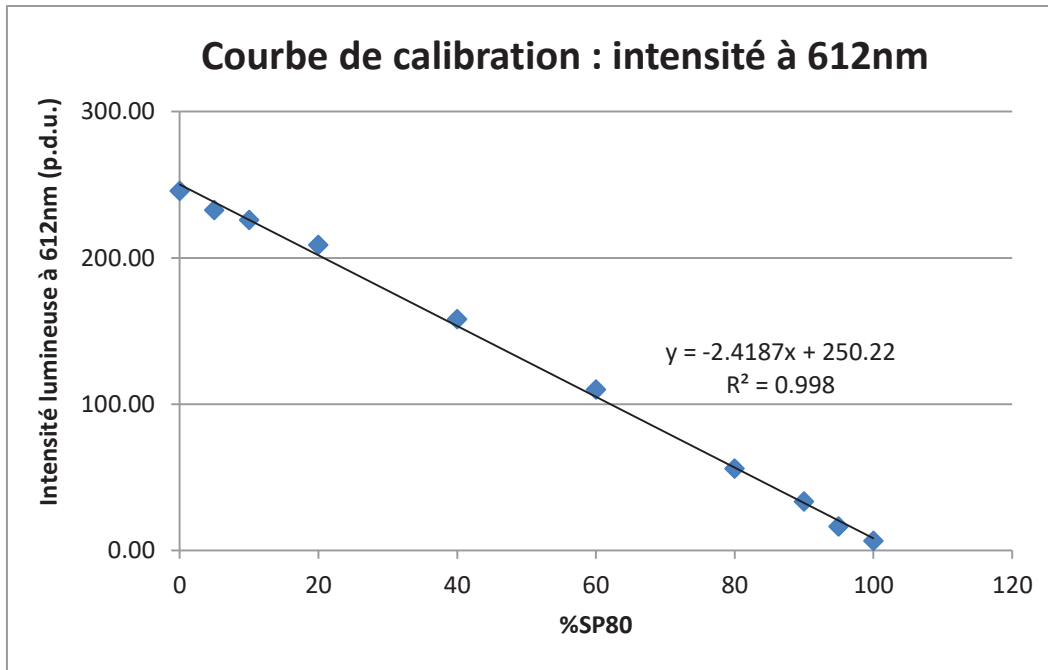


Figure 46 Courbe de calibration pour la détection du taux de dilution d'une essence marquée

Analyse d'échantillons inconnus

Des mélanges de compositions inconnues sont préparés par une tierce personne puis analysés dans les mêmes conditions que précédemment. L'intensité lumineuse mesurée à 612nm est alors injectée dans la droite de calibration obtenue précédemment pour en sortir une estimation de la composition des mélanges. Les résultats sont visibles dans le Tableau 32 :

Tableau 32 Résultats des analyses d'échantillons inconnus

longueur d'onde (nm)	Mélange inconnu 1	Mélange inconnu 2
composition	SP80 66% 33% SP95	SP80 33% 66% SP95
int. lum. 612	97.50	178.30
estimation de la composition	SP80 63% 37% SP95	SP80 29% 71% SP95

Conclusion

La précision de l'estimation de la composition des mélanges est satisfaisante pour une preuve de concept. Là encore le pourcentage de chacune des essences dans les mélanges a été estimé avec une précision moyenne de l'ordre de 5%.

Cette fois aussi de nombreux paramètres peuvent pour autant être optimisés afin d'améliorer la qualité de l'estimation : analyse multiple de chaque échantillon, augmentation du nombre de points de la courbe de calibration, changement du taux de marquage, du type de marqueur, du solvant marqué, des conditions d'analyse ...

c) Détection de la composition d'un mélange triple avec deux produits marqués

Intérêt

Cette situation de mélange triple est en quelque sorte la condensation des deux situations de mélange double présentées plus haut. Elle est logiquement plus complexe à résoudre que les précédentes.

Protocole

- i) Un échantillon de 1000mL de sans-plomb 98 est marqué par le composé ChelGreen (taux de marquage : 100ppb en marqueur).
- ii) Un échantillon de 1000mL de sans-plomb 95 est marqué par le composé ChelRed (taux de marquage : 1ppm en marqueur).
- iii) Les échantillons marqués sont agités 15 minutes sur plateau vibrant
- iv) Un échantillon de 1000mL de sans-plomb 95 non-marqué est préparé
- v) Les trois échantillons précédents sont mélangés à des taux différents pour former les 10 mélanges dont les compositions sont représentées dans le Tableau 33.
- vi) Les différents mélanges sont ensuite analysés par fluorescence en temps résolu selon le protocole décrit dans le Tableau 34.

Tableau 33 Paramètres de détection pour la preuve de concept du mélange de deux essences marquées et d'une essence non marquée

général	type de détection	indirecte
	solution révélatrice	ligand de détection RS4 dans l'hexanol
	taux de dilution	1 volume de solvant / 3 volume de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	10 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	spectre d'émission
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	330nm
	largueur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	plage de longueur d'onde d'émission balayée	500nm - 650nm
	intervalle de balayage	tout les 2nm
	largueur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	0.1ms
	phase de collecte	2ms
	temps d'analyse par point balayé	0.5s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	800V
	cuvettes	4mL plastique

Tableau 34 Composition des mélanges triples

Code échantillon	%SP98 (ChelGreen)	%SP95 (ChelRed)	%SP95 (non marqué)
1	100	0	0
2	0	100	0
3	0	0	100
4	50	50	0
5	50	0	50
6	0	50	50
7	33	33	33
8	20	20	60
9	20	60	20
10	60	20	20

Diagrammes ternaires

Il est possible de représenter la composition d'un mélange triple à l'aide d'un type de diagramme particulier dit diagramme ternaire. La Figure 47 représente la position des 10 mélanges préparés sur un diagramme de ce type.

Chaque position sur la surface de ce diagramme représente une composition possible pour le mélange ternaire. Cette composition est entièrement décrite par le pourcentage de chacun des trois composants. C'est la projection de chaque point sur les côtés du triangle, selon la méthode représentée en Figure 48, qui donne la fraction de chaque solvant dans le mélange. Cette méthode correspond à tracer les demi-droites parallèles aux différents côtés du triangle passant par le point dont on souhaite déterminer la composition. Le sens des demi-droites est primordial. Les sommets du triangle sont les solvants purs tandis que les arrêtes représentent les mélanges doubles. La surface représente les mélanges triples.

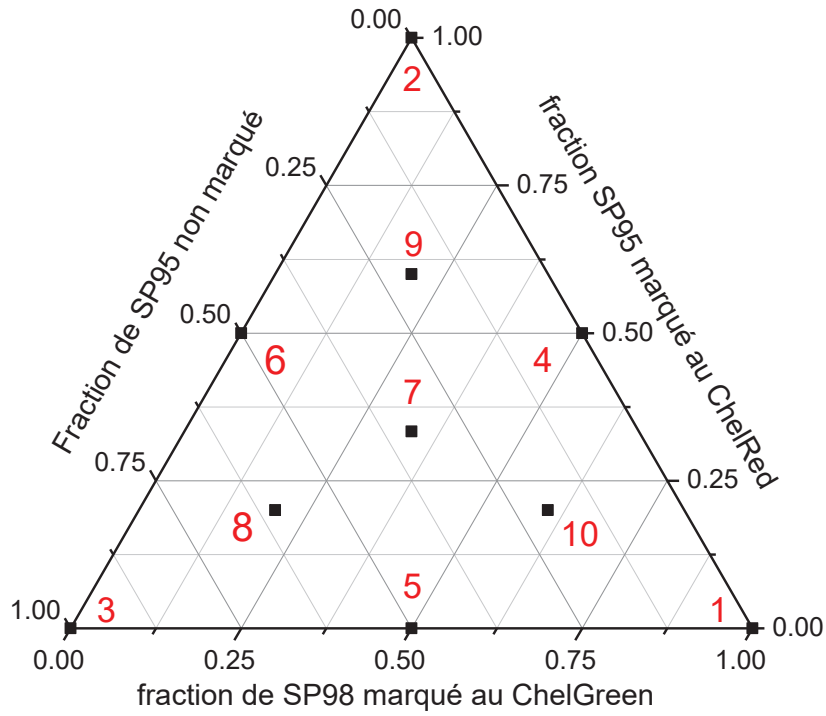


Figure 47 Positions des dix mélanges triples préparés sur un digramme ternaire

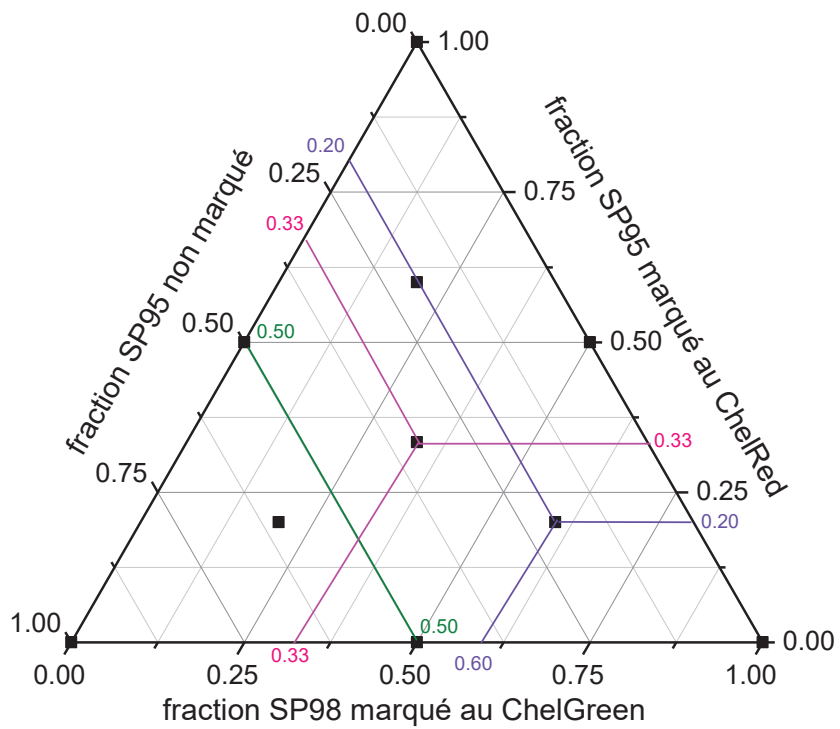


Figure 48 Méthode de projection sur un diagramme ternaire pour remonter à la composition d'un mélange triple

Résultats bruts

Les spectres obtenus sont représentés en Figure 49. On observe clairement la présence sur les différents spectres des bandes caractéristiques tant de l'ion Eu^{3+} que de l'ion Tb^{3+} .

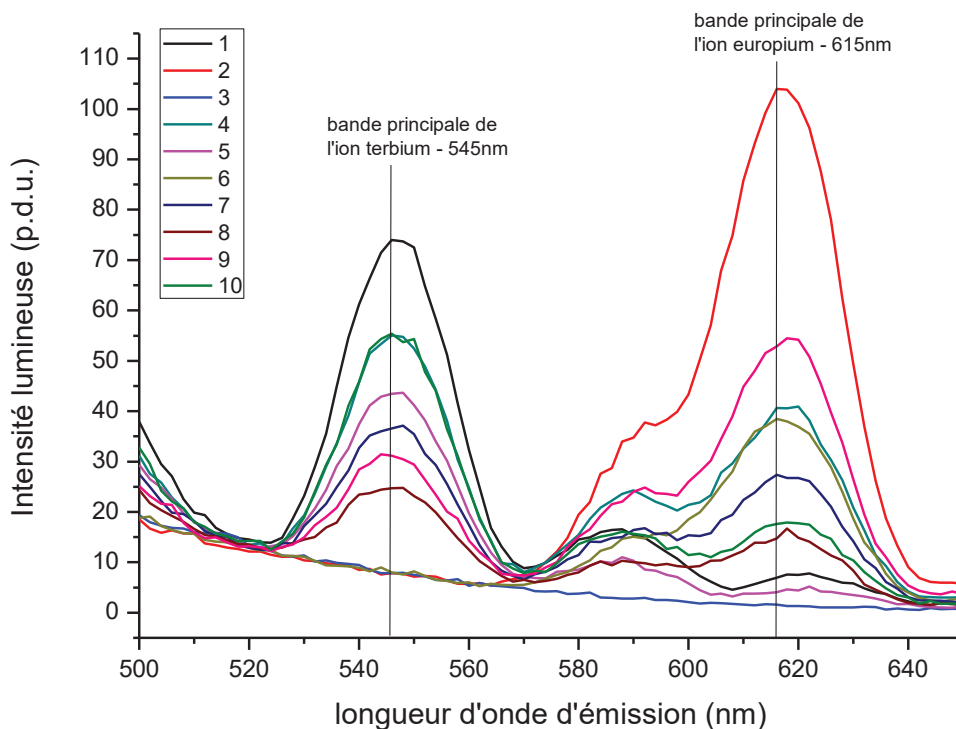


Figure 49 Spectres d'émission obtenus par analyse des dix mélanges triples

Les intensités lumineuses à 615nm (soit le maximum d'émission du marqueur ChelRed) et 545nm (soit le maximum d'émission du marqueur ChelGreen) sont reportées dans le Tableau 35.

Tableau 35 Intensités lumineuses lues sur les spectres d'émission à 545nm et 615nm pour les dix mélanges triples

Code échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
intensité lumineuse - $\lambda_{em} = 545\text{nm}$	74.0	7.8	7.8	55.0	43.4	8.0	36.6	24.7	31.2	55.4
intensité lumineuse - $\lambda_{em} = 615\text{nm}$	6.9	104.0	1.6	40.7	4.1	38.5	27.4	14.8	52.9	17.6

La Figure 50 représente un diagramme ternaire avec lignes de niveau calculées pour l'intensité lumineuse à 615nm. La Figure 51 représente la même information pour l'émission à 545nm. Ces lignes de niveau délimitent des "bandes d'intensités" dans lesquelles les échantillons inconnus pourront être affectés.

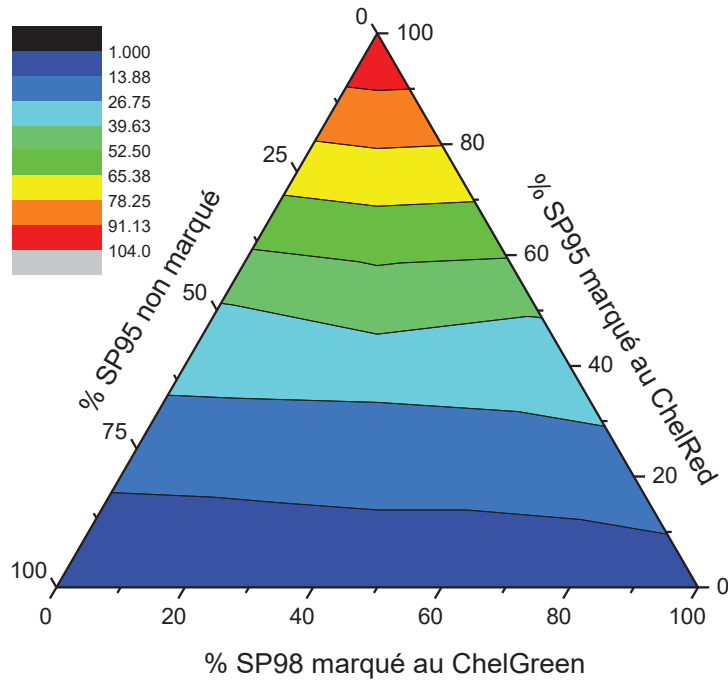


Figure 50 Diagramme ternaire avec lignes de niveau pour l'intensité lumineuse à 615nm

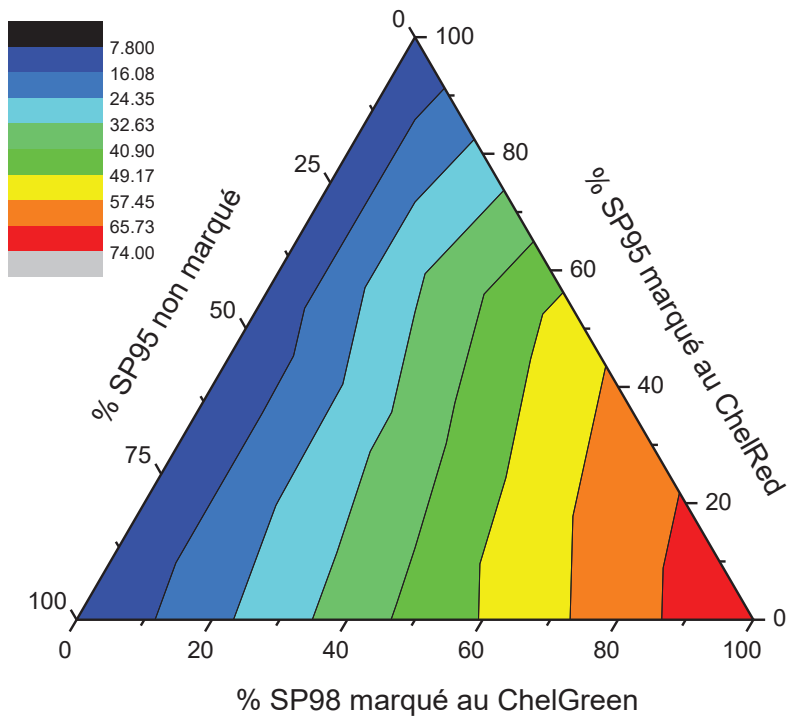


Figure 51 Diagramme ternaire avec lignes de niveau pour l'intensité lumineuse à 545nm

Analyse d'échantillons triples inconnus

Deux échantillons triples de compositions inconnues ont été préparés par une tierce personne. Ces échantillons ont ensuite été analysés selon un protocole identique. Les spectres d'émission sont visibles en Figure 52 :

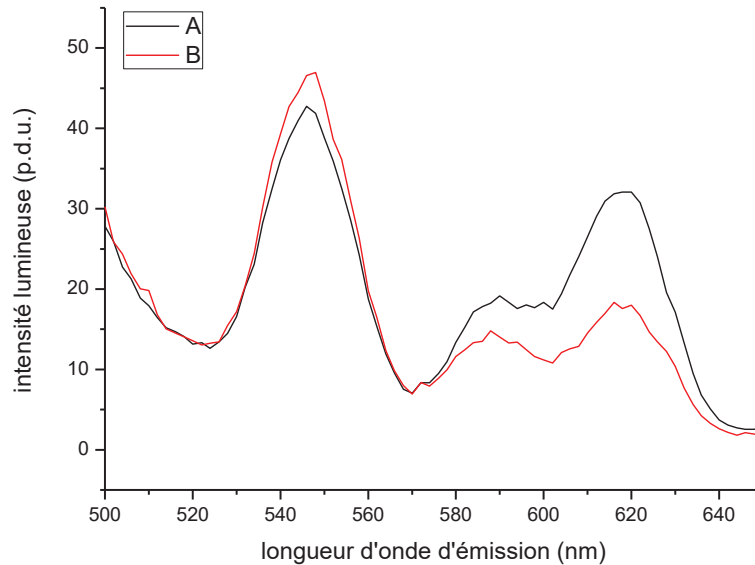


Figure 52 Spectres d'émission obtenus par analyse des mélanges triples inconnus

Les intensités lumineuses lues à 615nm et 545 nm sont données dans le Tableau 36 :

Tableau 36 Intensités lumineuses lues sur les spectres d'émission à 545nm et 615nm pour les mélanges triples inconnus

Code échantillon	A	B
intensité lumineuse - $\lambda_{em} = 545nm$	42.76	46.57
intensité lumineuse - $\lambda_{em} = 615nm$	31.86	18.35

Les intensités lumineuses mesurées pour chacun des deux mélanges triples inconnus à chacune des longueurs d'onde permettent de les classer dans une bande d'intensité sur chacun des deux diagrammes ternaires avec lignes de niveau obtenus précédemment.

Ainsi l'échantillon triple inconnu A appartient à la bande d'intensité bleu azur dans le diagramme ternaire avec ligne de niveau correspondant à l'intensité à 612nm de la Figure 54 (et à la bande bleu pâle immédiatement inférieure dans le cas du mélange B) et à la bande verte vive dans le diagramme ternaire avec ligne de niveau correspondant à l'intensité à 545nm de la Figure 55 (tout comme le mélange B).

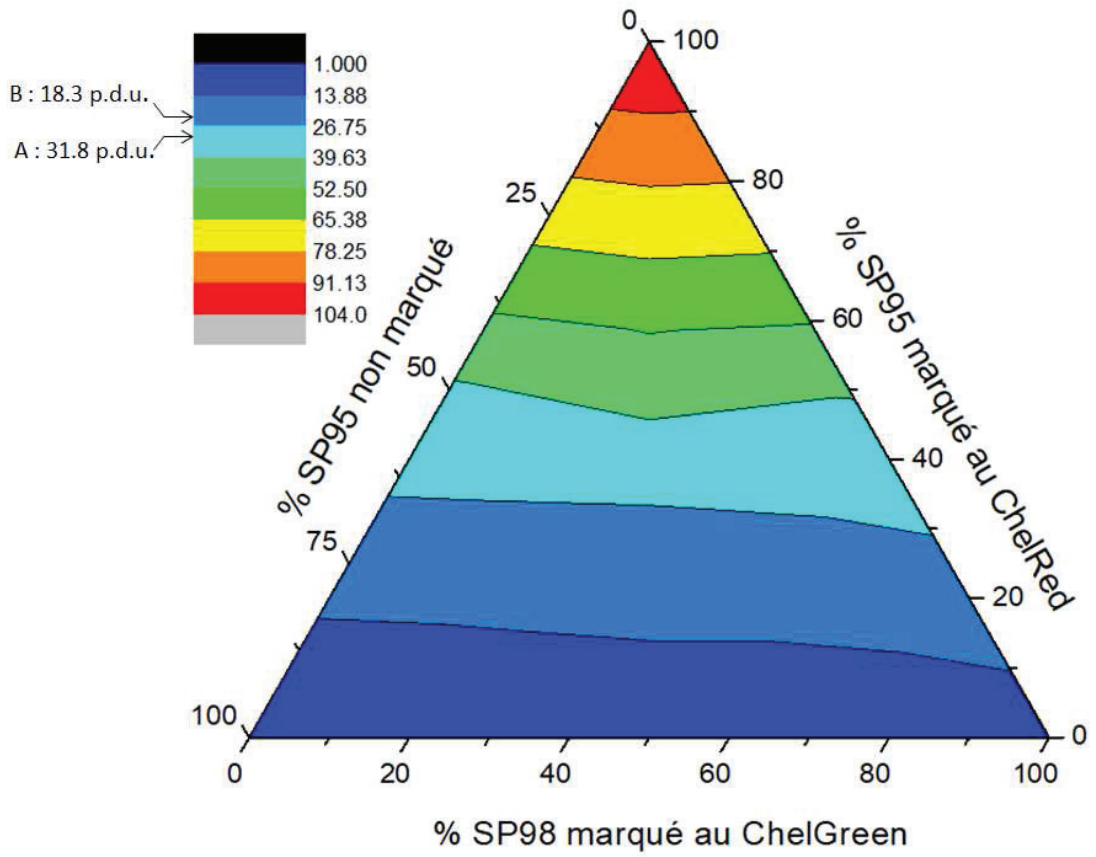


Figure 54 Positionnement des mélanges triples inconnus entre les différentes lignes de niveau pour l'émission à 615nm

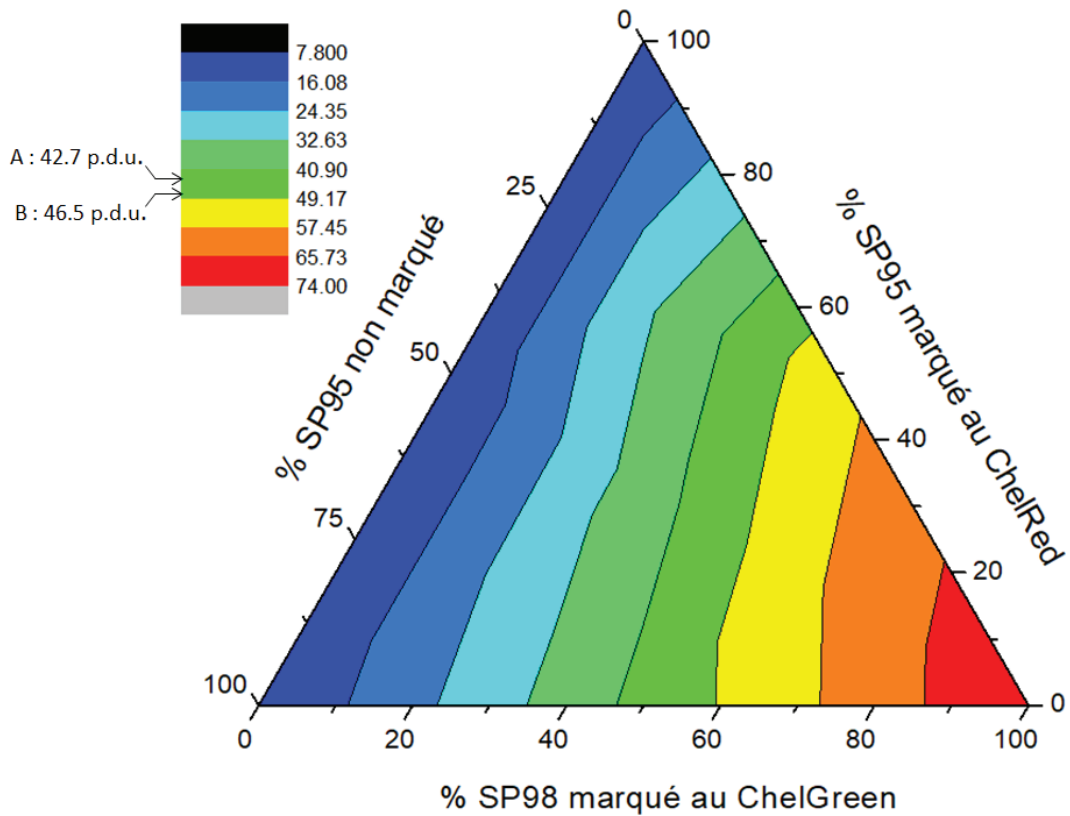


Figure 53 Positionnement des mélanges triples inconnus entre les différentes lignes de niveau pour l'émission à 545nm

La superposition des deux graphiques précédents découpe le diagramme ternaire en une quarantaine de zones. La Figure 56 représente la zone affectée aux deux mélanges triples inconnus A et B ainsi que l'estimation de la composition qui en est extrapolée :

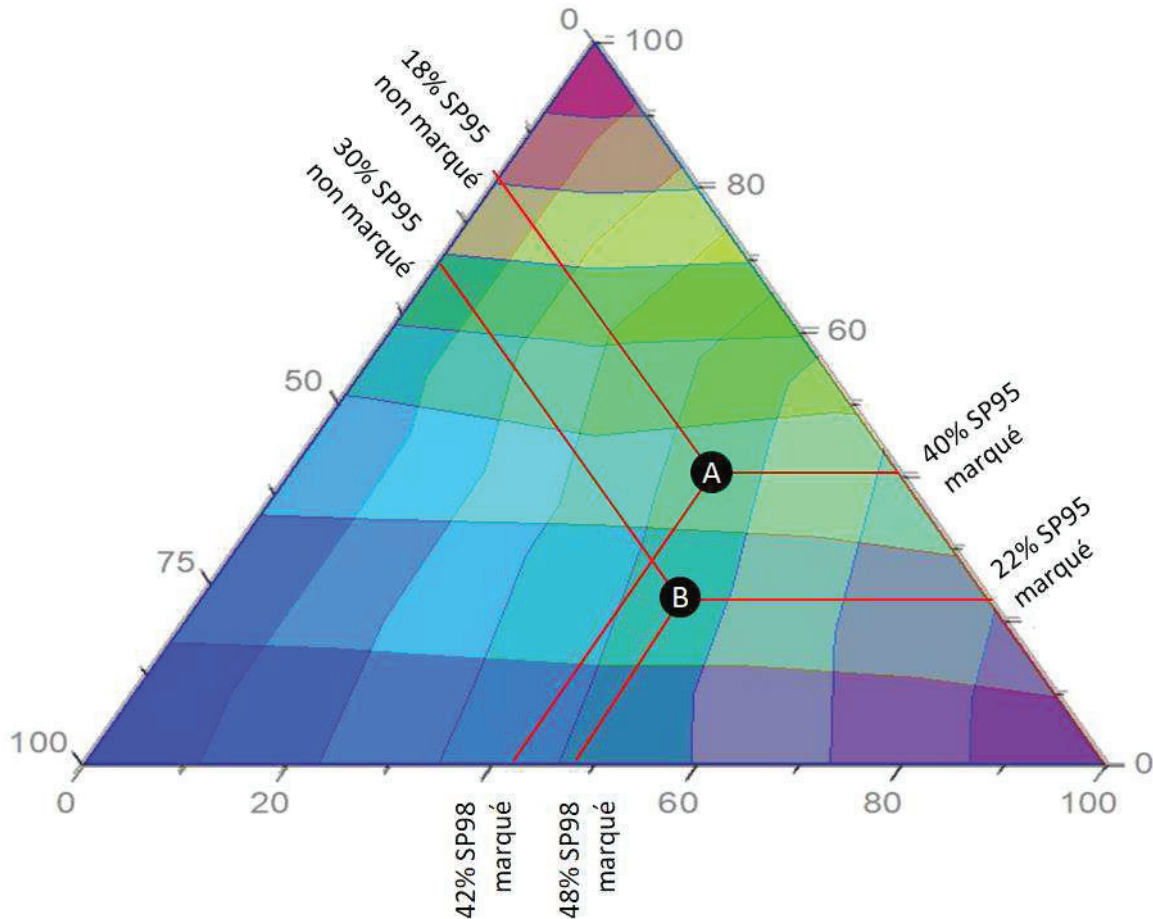


Figure 55 Affectation des mélanges inconnus dans les zones de composition et estimation graphique de la composition

L'estimation est finalement satisfaisante pour un premier test de triple quantification comme en témoigne le Tableau 37.

Tableau 37 Estimation de la composition des mélanges triples inconnus et comparaison à la composition réelle

code échantillon	%SP98 (ChelGreen)	%SP95 (ChelRed)	%SP95 (non marqué)
A estimation	42	40	18
A préparation	35	35	30
B estimation	48	22	30
B préparation	50	25	25

Conclusion

La précision est plus que satisfaisante pour un premier test de triple quantification selon cette méthode. Le pourcentage de chacune des trois essences est estimé avec moins de 10% d'erreur brute.

Encore une fois de nombreux paramètres peuvent être optimisés : nombre de points de calibration, temps d'analyse par échantillon, choix de mettre tel ou tel marqueur dans tel ou tel solvant, largeur choisie pour les bandes d'intensité calculées par ordinateur ...

III.5) Perspectives

a) Recherches et améliorations

La méthode a fait ses preuves en laboratoire. Des dilutions, des mélanges doubles et même triples ont pu être analysés correctement. La prochaine étape logique serait un premier déploiement industriel afin de tester le comportement à grande échelle et sur le long terme. Dans ce but la synthèse en grand volume des marqueurs a d'ores et déjà été testée. Elle reste néanmoins à optimiser en termes de coûts mais aussi de rendement.

En terme technologique un travail considérable reste à produire pour optimiser le comportement du système Inibox™. Il convient d'améliorer la sensibilité et la reproductibilité des mesures avec la variation de certains paramètres clefs (nature du solvant marqué, température de stockage, temps écoulé depuis le marquage ...). Le logiciel de contrôle doit par ailleurs être lui aussi travaillé pour être rendu toujours plus pratique et agréable d'utilisation pour les applications industrielles visées. Une optimisation est aussi possible concernant la structure des différents ligands : ligand d'introduction, de détection ou permanent.

Enfin il convient de chercher activement un troisième type de traceurs pour compléter les séries : ClassGreen-ClassRed et ChelGreen-ChelRed. L'analyse de mélanges triples (voire quadruple) en serait alors par exemple facilitée.

b) Extension au marquage d'autres matériaux

La même méthodologie de marquage peut après plus ou moins d'adaptation être étendue à la protection d'autres types de matériaux que les pétroles bruts et les essences raffinées.

Il est par exemple possible de marquer efficacement les huiles pour moteur. Cela est même réalisable sans modifier profondément le protocole de la méthode optimisée pour le marquage des essences. Ces produits issus de l'industrie pétrolière sont employés pour lubrifier les contacts mécaniques dans les moteurs à explosion. La Figure 57 présente quelques exemples de produits commerciaux. La structure des marqueurs et la formulation des solutions de marquage est identique. La dispersion du marqueur tend à être plus lente du fait de la viscosité importante des huiles. Il est donc préférable de doubler voire tripler les temps d'agitation dans le cas de marquage de grands volumes. La forte opacité de ces fluides pose problème lors de l'étape de détection de la présence des marqueurs. Il convient ou bien de diluer fortement l'échantillon dans une solution révélatrice miscible ou bien d'avoir recours à une solution révélatrice non-miscible. Les mêmes astuces sont à appliquer dans le cas de marquage de pétroles bruts (compris dans les revendications du brevet) eux aussi relativement visqueux et opaques



Figure 56 Exemples d'huiles pour moteur commerciales de différentes marques.
Sources : www.bp.fr / www.Nauroto.fr / www.castrol.com

Le marquage de sacs de ciments a également été testé. Pour permettre des mesures sur un matériau solide le porte cuvette du système Inibox a été remplacé par une fibre optique capable de réaliser des mesures directement dans le masse du matériau en y plantant l'extrémité de la sonde. Trois contraintes s'avèrent particulièrement difficiles à surmonter. La première est le faible coût de base du matériau qui contraint le surcout lié à la protection à rester très faible. Le deuxième est la dispersion des marqueurs dans le milieu granuleux qu'est le ciment. La dernière est de permettre la lecture de la présence des marqueurs même après dilution du ciment et son durcissement en béton dans les chantiers. La Figure 58 représente quelques sacs de ciment disponibles dans le commerce.



Figure 57 Exemples de sacs de ciment commerciaux de différentes marques.
Sources : www.vicat.fr / www.lafarge.fr

Enfin de très bons résultats ont été obtenus concernant le marquage de semences. Ces dernières sont à la base du commerce agricole. Elles atteignent parfois des prix importants quand la variété est de qualité (productivité, aspect, résistance au froid ou aux parasites ...). Comme beaucoup d'autres produits, les semences sont susceptibles d'être contrefaites⁸³. La contrefaçon peut par exemple prendre la forme d'une dilution partielle par des semences de moindre qualité ou il peut tout bonnement s'agir d'une toute autre variété que celle annoncée. Un certain nombre de spécificités sont à prendre en compte pour la conception d'une stratégie de protection adaptée. Tout d'abord les tonnages sont importants. Plusieurs camions sont à semer pour couvrir la surface d'une seule exploitation agricole moderne. Deuxièmement les semences doivent donner vie à des plants propres à la consommation et le marquage ne doit pas induire de toxicité sur le produit final après croissance. Enfin le marquage ne doit pas nuire au développement de la plante née de la graine marquée. Dernièrement les semences de culture sont assimilables à un milieu granulaire et il est préférable que chacun des grains soit marqué de manière individuelle. Un dépôt de brevet est en cours.

CHAPITRE 4 SONDES LUMINESCENTES EN TEMPS RESOLU : APPLICATION TECHNOLOGIQUE A L'ANALYSE CHIMIQUE SUR PLATEFORME PETROLIERE

Le pétrole, tout comme que le gaz naturel souvent produit simultanément, est sans conteste une matière première sensible et cruciale pour notre société moderne. Ce fluide noir, visqueux et à l'odeur forte est employé comme matériau de base pour la production d'une grande quantité de matériaux synthétiques⁸⁴ (plastiques, textiles, ...) et constitue aussi l'une des principales sources d'énergie exploitées par l'homme⁸⁵ (aux côtés du nucléaire, du solaire ou du charbon par exemple). La Figure 59 représente un échantillon de pétrole brut africain.



Figure 58 Pétrole brut extrait d'un puit nigérian.
Source : www.hopeforigeriaonline.com

Le pétrole influence imperceptiblement notre quotidien. La valeur du cours de l'or noir est par exemple suffisamment stratégique pour modifier l'équilibre de la géopolitique mondiale et de nombreux conflits ou tensions y trouvent leurs origines⁸⁶. La Figure 60 donne à voir l'évolution des cours du pétrole sur les dernières années. Son épuisement futur va par ailleurs contraindre l'humanité à une profonde restructuration dans quelques générations seulement⁸⁷. Des solutions alternatives sont ainsi activement recherchées pour pallier la raréfaction de cette manne. Le pétrole est effet une source d'énergie et une matière première non renouvelable.

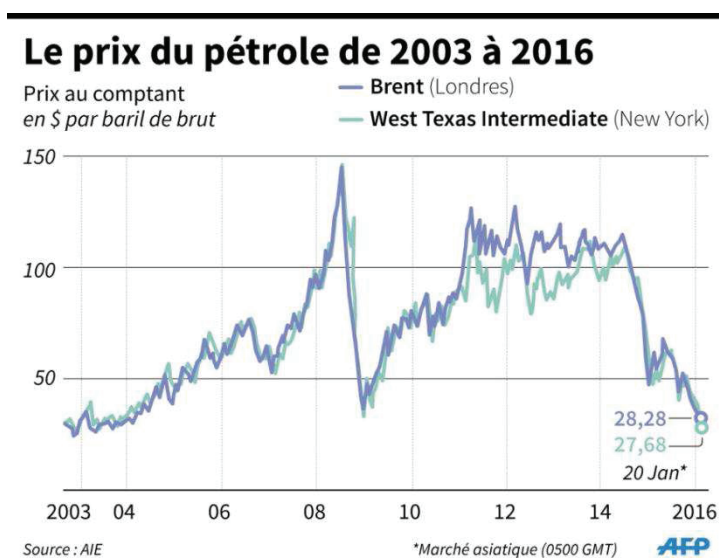


Figure 59 Evolution des cours de deux types de pétroles bruts (Brent et WTI) sur la période 2003-2016. Source Agence Internationale pour l'Environnement.

Le pétrole et le gaz naturel se forment suite à processus long et complexe⁸⁸. La première étape est l'accumulation des restes de créatures marines sur le plancher océanique. Si les conditions sont réunies cette matière organique est rapidement recouverte de sédiments. L'absence d'oxygène et l'élévation de la température et de la pression à mesure que les couches géologiques s'accumulent au-dessus du dépôt initial vont aider à la lente décomposition des composés organiques. Si les conditions géologiques le permettent le pétrole formé va rester prisonnier d'une roche poreuse où il pourra rester stocké des millions d'années durant.

Parmi ses composants on trouve principalement des hydrocarbures⁸⁴. Il peut s'agir de composés linéaires, branchés ou cycliques et d'espèces saturées comme insaturées voire aromatiques. Certains hétéroatomes sont aussi présents de manière minoritaire comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le phosphore. On retrouve aussi des métaux et des anions dissous en quantités non négligeables⁸⁹. La composition, la densité, la viscosité, la qualité ou encore l'aspect sont largement variables d'un réservoir à un autre.

Les principales réserves découvertes à ce jour se concentrent dans certaines régions du globe : Moyen-Orient, mer du Nord, Canada et Amérique du sud⁸⁸. Pour plusieurs pays l'extraction de pétrole et de gaz et les activités liées sont la source de revenu première (Pays du Golfe, Iran, Venezuela, ...).

Certains champs pétroliers sont situés en pleine mer. Bien que les coûts d'exploitation au large soient supérieurs à ceux du continent l'opération reste rentable quoique complexe et périlleuse. La majorité des compagnies pétrolières possèdent et exploitent des plateformes au large.

Tableau 39 Principales compagnies pétrolières classées par chiffre d'affaire et classement tout secteur d'activités confondus des entreprises mondiales. Source : classement Forbes 2014.

nom du groupe industriel	chiffre d'affaire 2014 en millions de dollars américain	rang parmi les entreprises mondiales
Sinopec Group (Chine)	446 811	2
Royal Dutch Shell (Pays-Bas)	431 344	3
China National Petroleum (Chine)	428 620	4
Exxon Mobil (Etats-Unis)	382 597	5
BP (Royaume-Uni)	358 678	6
State Grid (Chine)	339 426	7
Glencore (Suisse)	221 073	10
Total (France)	212 018	11
Chevron (États-Unis)	203 784	12
E.ON (Allemagne)	151 460	22
Phillips 66 (Etats-Unis)	149 434	23
ENI (Italie)	147 175	25
Gazprom (Russie)	144 408	26
Petrobras (Brésil)	143 657	28
Valero Energy (Etats-Unis)	130 844	34
PDVSA (Venezuela)	128 439	39

Tableau 38 Principales compagnies pétrolières classées par volume de production. Source : classement Forbes 2014.

nom du groupe industriel	production en millions de barils équivalents pétrole par jour
Saudi Aramco (Arabie Saoudite)	12
Gazprom (Russie)	8.3
National Iranian Oil Company (Iran)	6
Exxon Mobil (Etats-unis)	4.7
Rosneft	4.7
PetroChina (Chine)	4
BP (Royaume-Unis)	3.7
Royal Dutch Shell (Pays-Bas)	3.7
Petroleos Mexicanos (Mexique)	3.6
Kuwait Petroleum Company (Koweït)	3.4

L'industrie pétrolière est un secteur très rentable. Le Tableau 39 représente le classement des entreprises pétrolières selon le critère du chiffre d'affaires annoncé sur l'année 2014 établi par le magazine Forbes. Cette année-là les entreprises du secteur pétrolier occupaient la quasi-totalité des hautes marches du classement (à l'exception de la première occupée alors par le géant de la distribution WallMart). L'évolution à la baisse du prix du baril depuis cette époque fait que cette tendance n'est plus autant vérifiée.

Le Tableau 38 regroupe quant à lui les principales compagnies pétrolières en termes de volume de matière première produite. Il est important de noter la magnitude des volumes que peuvent atteindre les entreprises les plus productives du secteur. Toutes entreprises confondues, l'Agence Internationale pour l'Energie (AIE ou IEA pour International Energy Agency en anglais) estime, comme représenté en Figure 61, que près de 70 millions de barils équivalent pétrole sont produits quotidiennement ainsi qu'environ 5 autres millions sous forme de gaz naturel. Pour réussir à maintenir ce niveau de production il faudra dans le futur : découvrir de nouvelles réserves, mieux exploiter les réserves d'ores et déjà en exploitation mais aussi exploiter des sources non-conventionnelles (sables bitumineux, exploitation polaire, plate-forme de grande profondeur ...). En parallèle il convient de diminuer l'impact environnemental de l'exploitation et de plier aux règles de plus en plus strictes en ce domaine. Pour y parvenir, il faudra stimuler et entretenir l'innovation.

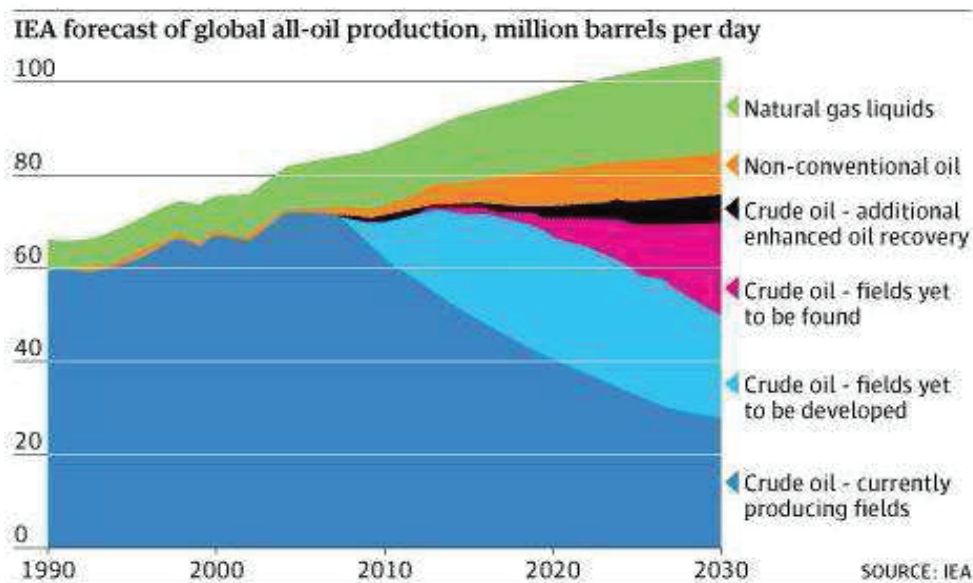


Figure 60 Evolution de la production mondiale journalière de pétrole de différentes sources et de gaz et projection pour l'avenir. Source : Agence Internationale pour l'Energie

Dans ce contexte l'entreprise Total collabore depuis plusieurs années déjà avec l'équipe Fennec sur diverses problématiques industrielles. L'une d'elles est la quantification des additifs chimiques sur site. Comme cela sera présenté par la suite il s'agit d'une problématique partagée par tous les exploitants pétroliers voire par la plupart des secteurs industriels.

Dès avant mon arrivée dans l'équipe, un premier brevet concernant la quantification d'une classe particulière d'additifs, les inhibiteurs de dépôts, avait d'ores et déjà été déposé. Il est disponible en Annexe 8 :

Méthode pour ajuster le taux d'inhibiteurs dans un puits de pétrole ou de gaz (2014).

Inventeurs : Hurtevent, C. ; Baraka-Lokmane, S. ; Ordonez-Varela, J. ; Tillment, O. ; Brichart, T. ; Martini, M.

Déposants : Total SA, Université Lyon 1, CNRS

Durant ma thèse, deux autres brevets, concernant la quantification de deux autres classes d'additifs sont venus compléter le premier. Ils sont visibles en Annexe 9 et Annexe 10 respectivement :

Méthode de dosage d'inhibiteurs dans un fluide pétrolier contenant de l'eau (2015).

Inventeurs : Hurtevent, C. ; Baraka-Lokmane, S. ; Tillment, O. ; **Marais, A.** ; Martini, M. ; Ould-Metidji, M. ; Vasquez-Velado, F. ; Lepoivre, F.

Déposants : Total SA, Université Lyon 1, CNRS

Et

Méthode de dosage additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste (2016).

Inventeurs : Martini, M. ; Tillment, O. ; **Marais, A.** ; Hurtevent, C. ; Jouenne, S.

Déposants : Total SA, Université Lyon 1, CNRS

Deux articles ont par ailleurs été présentés lors de conférences pétrolières spécialisées. Ils sont accessibles en Annexe 11 et Annexe 12 :

How to monitor scale inhibitors squeeze using simple TRF tracers (2015)

Conférence : Society of Petroleum Engineers Annual Congress, Houston, April 2015

Auteurs : Martini, M. ; Brichart, T. ; **Marais, A.** ; Moussaron, A. ; Tillment, O. ; Hurtevent, C. ; Baraka-Lokmane, S.

Et

Time-Resolved Fluorescence for real-time Monitoring of both Scale and Corrosion Inhibitors: a game-changing Technique (2016)

Conférence : Society of Petroleum Engineers Annual Congress, Aberdeen, May 2016

Auteurs : **Marais, A.** ; Lepoivre, F. ; Ould-Metidji, M. ; Collet, A. ; Tillment, O. ; Hurtevent, C. ; Baraka-Lokmane, S.

Afin de se familiariser avec le contexte de ces travaux un certain nombre de concepts spécifiques à l'extraction pétrolière seront présentés : en premier lieu les différentes phases de l'extraction seront détaillées. Cela amènera la discussion vers l'emploi d'additifs chimiques lors de ce processus industriel. Enfin l'intérêt et les différentes possibilités quant au dosage de ces produits seront discutés.

IV.1) Etat de l'art : méthodes de quantification d'additifs chimiques sur plateforme pétrolière

a) Extraction de pétrole et de gaz

Lors de son exploitation, de sa découverte jusqu'à l'arrêt de la production, un champ pétrolier va connaître différentes phases d'extraction distinctes. L'objectif de chaque phase supplémentaire est d'extraire une fraction plus importante du pétrole prisonnier de la roche et cela tout en gardant l'extraction rentable.

On notera que les champs pétroliers peuvent s'étendre sur de grandes surfaces et sont en général exploités à l'aide de plusieurs puits d'extraction et d'injection fonctionnant conjointement.

Extraction primaire

La phase d'extraction primaire, qui suit directement le forage, est la plus rentable et la plus simple à mettre en place.

La différence de pression entre le réservoir de roche et la surface est en effet à ce stade suffisante pour faire remonter naturellement la matière première par les tuyaux sans apport d'énergie de la part de l'opérateur.

Néanmoins au fur et à mesure de l'exploitation la pression diminue jusqu'à voir le flot se tarir complètement. Il convient donc d'anticiper et de maintenir la pression souterraine artificiellement afin de maintenir la circulation.

Extraction secondaire

Lors de l'extraction secondaire, un fluide est injecté dans le réservoir par des puits de production transformés en puits d'injection. Il peut s'agir d'eau de mer ou de l'eau d'un aquifère à proximité (on parle alors en anglais de waterflooding) ou plus simplement de la réinjection du gaz naturel extrait conjointement au pétrole brut.

L'injection de ce fluide est coûteuse pour l'opérateur. Il devra premièrement renoncer à produire par certains puits pour les reconvertir en puits d'injection. Il faudra aussi installer et faire fonctionner des pompes puissantes pour réaliser l'injection et maintenir la pression. La rentabilité s'en trouve limitée.

De plus des phénomènes physicochimiques parasites comme des dépôts minéraux, de la corrosion ou la formation de mousse peuvent accompagner l'injection du fluide. Le coût de la prévention et de la réparation d'éventuels dégâts liés à ces phénomènes est aussi à prendre en compte.

Récupération assistée de pétrole et de gaz

La récupération assistée du pétrole et du gaz (RAP ou EOR pour Enhanced Oil Recovery en anglais) désigne toutes les méthodes supplémentaires mises en place pour augmenter le taux de récupération suites aux phases d'extraction primaire et secondaire⁹⁰.

Un premier exemple est l'utilisation de fluides non conventionnels pour maintenir la pression dans le réservoir : diazote (N₂) ou dioxyde de carbone⁹¹ (CO₂) par exemple.

Un second exemple est l'utilisation de micro-organismes. Ceux-ci vont modifier les propriétés de l'interface eau-pétrole en produisant des surfactants. Dans certains cas, le métabolisme bactérien va parvenir à modifier la composition du pétrole (formation de chaînes plus courtes et passage d'un pétrole lourd à un pétrole plus léger)⁹².

Cela comprend aussi l'utilisation de polymères viscoélastiques. Ces derniers vont augmenter la viscosité de l'eau d'injection utilisée pour pousser le pétrole hors du réservoir. Comme cela sera expliqué plus bas dans le paragraphe consacré à ces additifs la différence de viscosité entre le pétrole et l'eau d'injection limite l'efficacité de la poussée^{93,94}.

Plate-forme pétrolière

Une partie des réserves mondiales de pétrole est située au large des côtes. Les exploitants pétroliers opèrent dans ce genre de situations depuis de véritables usines en mer : les plateformes pétrolières⁹⁵. Ces installations peuvent être fixes ou mobiles. Selon la profondeur elles peuvent flotter ou être ancrées aux fonds marins⁹⁶.

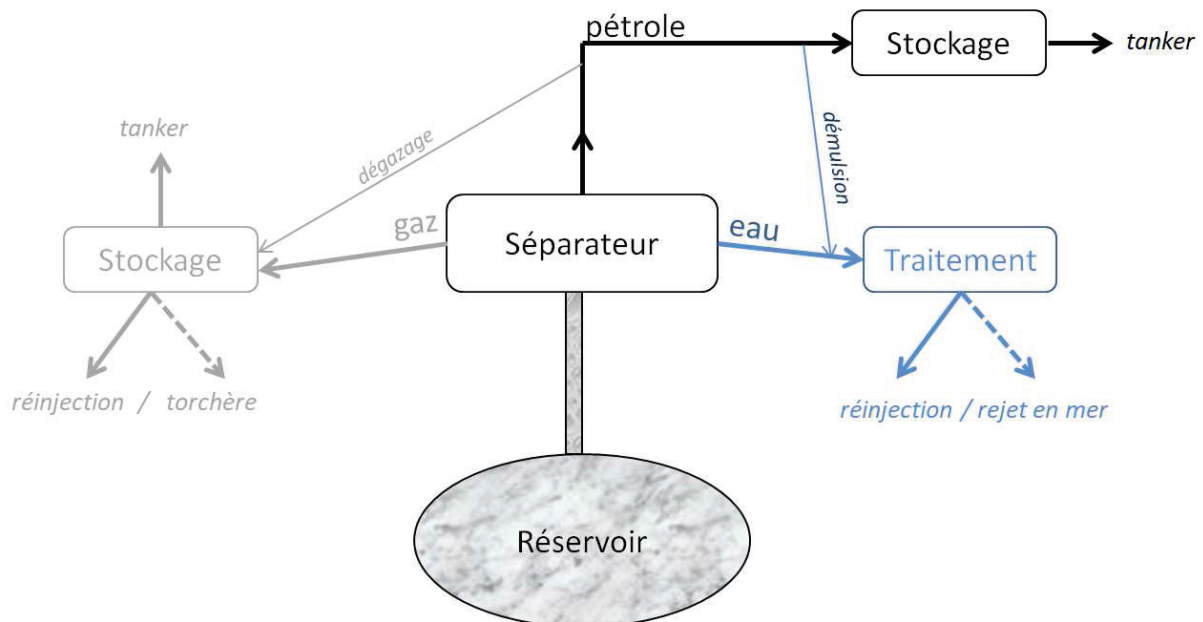


Figure 61 Schéma de principe simplifié d'une plateforme pétrolière. Adapté de : The oil and gas engineering guide, Hervé Baron.

L'espace y est en général réduit et les conditions de travail difficiles. Cet espace concentre par ailleurs un certain nombre de dangers⁹⁷⁻¹⁰¹ (vents forts, houles forte, risque de fuite, risque d'explosion, concentration de produits chimiques, production d'énergie sur place, corrosion des équipements, dépôts minéraux, formation d'hydrates de méthane ...). La Figure 62 représente l'organisation simplifiée de la structure d'une plate-forme. La Figure 63 quant à elle donne à voir une image aérienne d'un complexe industriel au large.



Figure 62 Image de quartier d'habitation de la plateforme Ofon au Nigéria. Source : www.eiffage.com

b) Emploi d'additifs chimiques

De nombreux problèmes rencontrés lors de l'extraction de pétrole et de gaz (de l'ouverture à la fermeture de l'exploitation et pendant l'intégralité de l'exploitation) trouvent une solution dans l'utilisation d'un produit chimique adapté¹⁰²⁻¹⁰⁴. Chaque site d'extraction consomme ainsi de grandes quantités de produits chimiques à différents points de la chaîne de production¹⁰⁵.

Un certain nombre de particularités sont à prendre en compte pour l'application d'un produit dans un tel contexte industriel¹⁰⁶. Ainsi il est important que le produit soit suffisamment stable pour ne pas se dégrader pendant son long séjour souterrain (de quelques jours à plusieurs années)^{107,108}. Cela est d'autant plus contraignant que les puits de pétrole peuvent atteindre des températures de l'ordre de 250°C et des pressions supérieures à 100 mPa dans les cas les plus extrêmes¹⁰⁹⁻¹¹¹. Dernièrement il convient de bien maîtriser le coefficient de partage du composé entre la phase aqueuse et la phase organique pour que celui-ci puisse jouer pleinement son rôle^{109,112}.

Nous allons chercher dans la suite à détailler les principales classes de produit employées. Les éléments de cette liste constituent des cibles potentielles pour la méthode de quantification des additifs développée pendant cette thèse et présentée plus bas.

Anti-dépôts minéraux

De nombreux secteurs industriels sont victimes des dépôts minéraux. La gestion de ce phénomène consomme une grande quantité de temps, d'énergie et d'argent mais s'avère indispensable pour maintenir une activité sûre et rentable. Une liste non exhaustive des secteurs industriels concernés comprend : la désalinisation, l'osmose inverse, les circuits de refroidissement, le traitement des eaux usées, les fontaines publiques, la géothermie et l'extraction pétrolière^{113,114}.

De tels dépôts peuvent en effet obstruer les tuyaux, comme visible en Figure 64, causant ainsi des problèmes de cavitation, des oscillations du débit et forçant les pompes à travailler intensément pour maintenir le débit¹¹³. Il est aussi possible de constater une incrustation dans certains

instruments : échangeurs thermiques, valves de sécurité, pompe ... Ces appareils sensibles peuvent vite être rendus inefficaces et entraîner de graves risques.¹¹⁴

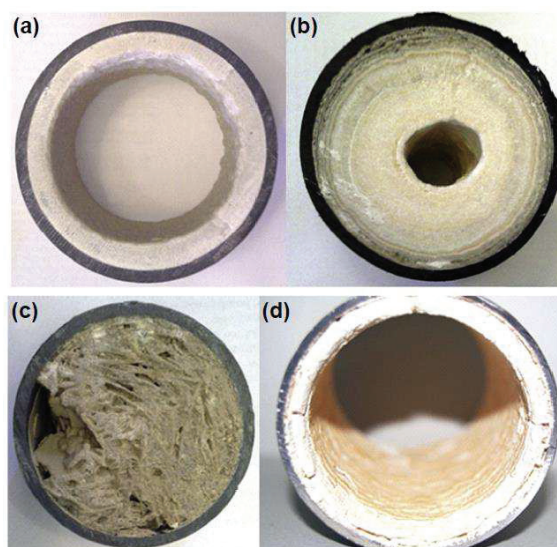


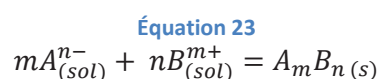
Figure 63 Images de différents tuyaux industriels présentant des dépôts (a) calcaire / eau potable (b) calcaire / égouts (c) calcaire / lait pasteurisé (d) sulfate de calcium / lait pasteurisé. Source : Mineral scales and deposit.

Les principaux dépôts rencontrés lors de l'extraction de pétrole et de gaz sont donnés dans le Tableau 40^{115,116}. Ils se forment par combinaison d'un anion et d'un cation métallique. Il est aussi possible selon les situations de rencontrer des précipités obtenus à partir d'autres anions (phosphate HPO_4^- , halogénure Cl^- ou Br^- , sulfure S^{2-} ...) et d'autres cations (magnésium Mg^{2+} , zinc Zn^{2+} ...).

Tableau 40 Principaux dépôts minéraux rencontrés lors de l'extraction de pétrole et de gaz et espèces dissoutes à l'origine du dépôt

	CO_3^{2-} (ion carbonate)	SO_4^{2-} (ion sulfate)
Ca^{2+} (ion calcium)	CaCO_3	
Ba^{2+} (ion barium)		BaSO_4
Sr^{2+} (ion strontium)		SrSO_4
Fe^{2+} (ion fer)	FeCO_3	

L'origine de ces dépôts est une sursaturation soit une surconcentration en espèces dissoutes par rapport à l'équilibre thermodynamique. Considérons par exemple la réaction de précipitation décrite par l'Équation 23 :



On note $K_{précipitation}(T)$ la valeur de la constante thermodynamique de réaction associée à la précipitation. On appelle alors indice de saturation le quotient défini en Équation 24 :

$$\text{Équation 24}$$

$$SR = \frac{[A_{(sol)}^{n-}]^m * [B_{(sol)}^{m+}]^n}{K_{précipitation}(T)}$$

Dès lors que SR est inférieur à 1 la solution est sous-saturée et les dépôts ne sont pas à craindre dans l'immédiat. Si SR vaut 1 alors le système est à l'équilibre. Si SR à une valeur supérieur à 1 alors la solution est sursaturée et la tendance au dépôt est à craindre¹¹⁵.

La sursaturation peut être principalement provoquée par deux phénomènes : une variation brusque de la température ou d'un autre paramètre environnemental (pression, débit, présence de sites de nucléation, pH ...) ou un mélange de fluides incompatibles. Dans le cas particulier de l'extraction de pétrole et de gaz, la première situation est rencontrée lorsque le fluide remonte vers la surface et que la température comme la pression tendent à chuter rapidement. Le second cas est rencontré lorsque les eaux d'injection rencontrent les eaux de formation déjà présentes dans le réservoir. Les eaux d'injection ont tendance à contenir de fortes teneurs en ions sulfate et à l'inverse les eaux de formation ont tendance à avoir de fortes concentrations en ions métalliques¹¹⁵.

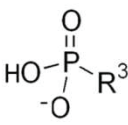
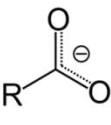
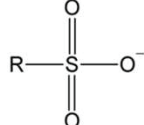
Les dépôts se forment d'abord dans la masse du fluide durant l'étape d'initiation. Les particules solides formées sont ensuite transportées jusqu'à la paroi du conduit ou une autre surface solides durant l'étape de transport. Durant l'étape d'attachement la particule va ensuite se lier à la surface. La présence d'un débit fort tend à limiter l'attachement des particules et limite le phénomène de dépôt mais la tendance à la déposition sera toujours constatée dans les zones de faible débit¹¹³.

Il existe plusieurs stratégies d'ordre biologique, physique ou chimique pour lutter contre les dépôts¹¹⁷. Il est par exemple possible de traiter les eaux d'injection pour diminuer la concentration de certains ions sensibles avant l'injection voire de travailler en circuit fermé¹¹⁸. Il est enfin possible d'avoir recours à des produits chimiques spécialement conçu pour inhiber les dépôts minéraux.

Les produits anti-dépôts agissent selon différents mécanismes¹¹⁹. Certains recouvrent les dépôts déjà formés sur les surfaces et empêchent la croissance en inhibant l'attachement. D'autres agissent plus en amont et inhibent la nucléation. Dans un cas comme dans l'autre il ne s'agit pas d'agents chélatants et la réaction n'a pas lieu de manière stœchiométrique.

Les produits anti-dépôts sont en général des polymères chargés négativement. La liste des motifs les plus fréquemment portés par les monomères sont visibles dans le Tableau 41 :

Tableau 41 Principaux groupements trouvés sur les monomères des polymères anti-dépôts. Source : Réalisation personnelle.

groupement phosphonate	groupement carboxylate	groupement sulphonate
		

Les dernières innovations dans le domaine de la lutte anti-dépôts en milieu pétrolier concernent l'emploi de nanoparticules¹²⁰, la recherche de polymères verts (obtenus à partir de matière naturelle et peu polluants¹²¹) et enfin l'utilisation de composés solubles en phase organique¹²².

Quoi qu'il en soit lorsque les dépôts seront devenus trop importants la production devra être stoppée et une opération de retrait de la couche de dépôt devra être menée. Il est possible de retirer la couche de solide incrustée par une opération mécanique (décapage¹²³, ultrasons¹²⁴ ...) ou par un traitement chimique (traitements acides¹²⁵; utilisation de composés spécifiques¹²⁶ ...). Le risque est que l'acidité entraîne une rapide corrosion des équipements.

Anticorrosion

Tout comme la tendance à la formation de dépôts discutée précédemment, la corrosion est un fléau pour beaucoup de domaines industriels¹²⁷.

Ce phénomène correspond à l'oxydation des métaux des équipements. Avec le temps cela risque de consommer suffisamment de métal pour fragiliser ou percer les équipements¹²⁸. Ce phénomène est irréversible et contraint de changer régulièrement les pièces métalliques attaquées. Il mène par ailleurs à la formation de particules solides d'oxyde métalliques qui doivent être éliminées du système (risque d'obstruction et risque de contamination du produit final). Dans le cas particulier de l'industrie pétrolière cela concerne les équipements à tous les niveaux : souterrains, sous-marins et surfaciques^{129,130}.

De nombreux facteurs influencent la vitesse de corrosion¹³¹. En ce qui concerne le fluide on peut citer : la température, le pH, la composition chimique et biologique, la conductivité électrique ou encore le régime hydrodynamique. En ce qui concerne les équipements il convient de lister : la nature du métal, la présence ou non d'un patinage protecteur mais aussi la présence de microstructures telles que des fissures ou des soudures.

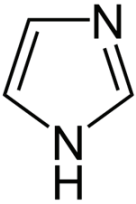
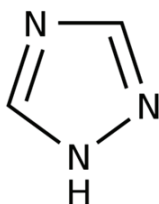
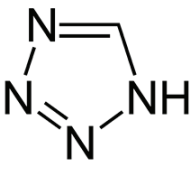
Il existe différentes approches pour inhiber la corrosion. Le premier niveau de protection est l'usage de métaux inoxydables ou de matériaux non-métallique pour la construction¹³²⁻¹³⁴. Il est aussi possible de recouvrir la paroi interne des tuyaux d'un revêtement protecteur qu'il soit métallique ou non¹³⁵. La protection par abaissement du potentiel¹³⁶ ou par l'emploi d'anodes sacrificielles¹³⁷ est aussi envisageable notamment pour les équipements de surface. La solution la plus employée reste toutefois l'emploi de produits anticorrosion¹³⁸.

Il s'agit en général de composés capables de former avec les ions métalliques des sels insolubles^{138,139}. De tels sels se déposent sur les points de corrosion. Ils y forment une couche de protection fine. Cette dernière freine grandement la cinétique de corrosion. .

De nombreux composés hétérocycliques fonctionnant selon ce modèle d'action sont employés dans l'industrie pétrolière pour lutter contre la corrosion. Il s'agit dans la plupart des cas de structures dérivés des imidazoles, triazole et thiazole comme représenté en Tableau 42. Leur efficacité est largement éprouvée en milieu acide¹³⁸.

Certains composés anti-dépôts peuvent aussi présenter une certaine action anticorrosion en se déposant sur la surface des points de corrosion et protégeant de manière stérique le métal de l'action de composés oxydants. De tels composés peuvent ainsi jouer l'action de deux types d'additifs en un ce qui peut permettre de limiter les coûts des programme de protection¹⁴⁰.

Tableau 42 Principales structures de base des inhibiteurs de corrosion employés dans l'industrie pétrolière. Source : réalisation personnelle.

imidazole	triazole	tetrazole
		

Le phénomène de corrosion est intimement lié aux propriétés et à la proportion d'eau produite dans l'effluent pétrolier en sortie de puits. Les exploitants font d'ailleurs tout leur possible pour limiter la production d'une phase aqueuse¹⁴¹. L'un des outils les plus utiles pour cela est l'utilisation de polymères viscoélastiques.

Polymères viscoélastiques

L'eau est notoirement moins visqueuse que le pétrole. Ainsi lorsqu'un grand volume d'eau est mobilisé pour pousser un grand volume de pétrole la circulation de l'eau va suivre des parcours de moindre résistance¹⁴². Cela sera obtenu par la création de filets d'eau circulant à travers la manne pétrolière sans agir sur elle¹⁴³.

Pour cette raison la proportion d'eau produite tend à croître au cours de l'exploitation. Une solution possible est l'addition de polymères hydrosolubles viscoélastiques capables d'augmenter la viscosité de l'eau et de réduire le phénomène décrit dans le paragraphe précédent⁹⁴.

La structure la plus couramment rencontrée est la famille des polyacrylamides¹⁴⁴. Ces polymères de hautes masses moléculaires sont remarquablement résistants aux hautes températures. Pour les champs les moins extrêmes il est envisageable de recourir à des polymères naturels plus respectueux de l'environnement comme la gomme Xanthane¹⁴⁵.

Autres additifs

De nombreuses autres classes d'additifs sont utilisées pour résoudre divers problèmes lors de la production. En voici une liste non exhaustive :

- Inhibiteurs de formation d'hydrate de méthane^{146,147} : les hydrates de méthane sont des composés instables et dangereux.
- Anti-mousse¹⁴⁸ : dans de nombreux cas la formation de mousse est problématique et doit être contrôlée.
- Antibactérien¹⁴⁹ : le développement de bactéries peut entre autres mener à la formation de sulfure d'hydrogène (H₂S) qui accélère grandement la corrosion des équipements et peut altérer la qualité du produit final.

Deux modes d'injection sont à distinguer pour tous ces additifs chimiques.

Injection concentrée ou injection ombilicale

Lorsqu'il s'agit de protéger les équipements d'injection l'additif est ajouté au fluide injecté en surface. Dans le cas des équipements de production (tuyaux et équipements de surface) l'additif doit être présent dans les effluents produits¹⁵⁰.

La première possibilité est de recourir à une injection continue. Pour cela un tuyau dit ombilical est installé en parallèle du tuyau de production et permet de délivrer l'additif en continu^{151,152}.

La seconde possibilité est de faire appel à une injection concentrée (squeeze injection en anglais)¹⁵³⁻¹⁵⁶. Dans un tel cas la production est arrêtée à intervalles réguliers pour procéder à l'injection d'une solution concentrée de l'additif directement dans le réservoir de roche. Le polymère sera par la suite lentement libéré et sera retrouvé dans la composition des effluents produits en tête de puit. Cette méthode présente le désavantage de contraindre à stopper la production lors des injections. Pour minimiser l'impact sur la production les produits présentant une forte rétention dans le réservoir sont privilégiés. Il est par ailleurs nécessaire de choisir dans ce cas des produits capables de ne pas se dégrader durant la totalité du séjour souterrain qui peut s'étendre jusqu'à plusieurs mois. La Figure 65 représente le profil d'évolution de la concentration de l'additif suite à une injection concentrée.

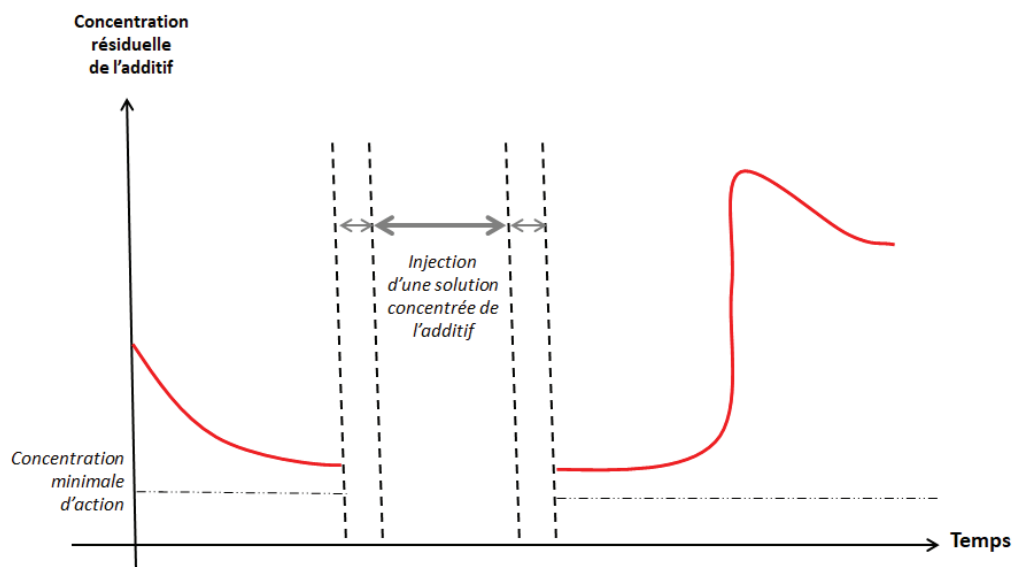


Figure 64 Profil de l'évolution de la concentration de l'additif en réponse à une injection concentrée.
Source : réalisation personnelle.

Durant cette thèse j'ai eu l'occasion de travailler sur un projet parallèle en lien avec la remarque précédente. L'idée est de modifier la formulation des additifs chimiques afin de les rendre plus aptes à répondre au cahier des charges d'une injection concentrée. Pour ce faire, l'additif en question est structuré autour d'un élément nanométrique. Cette structuration augmente la rétention et permet une plus grande durabilité en milieu extrême. Un brevet a été déposé pour protéger la méthode puis un article présenté lors d'une importante conférence pétrolière.

Nano-Inhibiteurs (2014).

Inventeurs : Hurtevent, C. ; Baraka-Lokmane, S. ; Ordonez-Varela, J. ; Tillment, O. ; **Marais, A.** ; Moussaron, A.

Déposants : Total SA, Université Lyon 1, CNRS

Le brevet est disponible en Annexe 13.

Design and Performance of Novel Sulphide Nanoparticle Scale Inhibitors for North Sea HP/HT Fields (2016)

Conférence : Society of Petroleum Engineers Annual Congress, Aberdeen, May 2016

Auteurs : Baraka-Lokmane, S. ; Hurtevent, C. ; Rossitier, M. ; Bryce, F. ; Lepoivre, F. ; **Marais, A.** ; Tillement, O. ; Simpson, C. ; Graham, G

L'article est disponible en Annexe 14.

c) Quantification des additifs chimiques

Intérêt

La prise d'information quant à la concentration résiduelle des différents additifs est un point essentiel de l'optimisation du programme d'injection des différents produits^{157,158}. L'objectif est d'éviter les deux écueils suivants : surdose et sous-dose. En effet chaque produit fonctionne de manière optimale à une certaine concentration et cesse d'être actif à une teneur dite concentration minimale d'action¹⁵⁹ (ou MIC pour Minimum Inhibitory Concentration en anglais).

Dans le premier cas, l'excédent de produit présent n'apporte aucun intérêt réel au regard de l'action de l'additif (au contraire cela peut même être néfaste dans certains cas). Par contre il aura fallu payer la production, le transport et l'injection de cet excédent. Il faudra par ailleurs probablement éliminer ce surplus lors d'une étape de traitement pour se soumettre aux normes écologiques de plus en plus restrictives^{160,161}.

Dans le second cas, la faible teneur en additif l'empêche de jouer pleinement son rôle et la production est mise en péril (obstruction d'un équipement par des dépôts minéraux, perçage d'un tuyau du fait de la corrosion, formation de mousses dans le séparateur, développement de populations bactériennes ...).

Afin de ne pas tomber dans l'une ou l'autre des situations précédentes il est important de procéder à des analyses régulières. Dans la situation optimale il est possible d'obtenir l'information avec un minimum de délai. Pour cela il convient de choisir une méthode de quantification réalisable

directement sur site. Cela est d'autant plus vrai dans le cas des injections squeeze où le délai dans la réponse en concentration peut être de plusieurs jours et où il convient d'anticiper au maximum l'étape de réinjection. La Figure 66 représente trois scénarios d'injection.

Finalement la quantification des additifs permet

- Une exploitation plus rentable
- Une exploitation plus sûre
- Une exploitation moins polluante

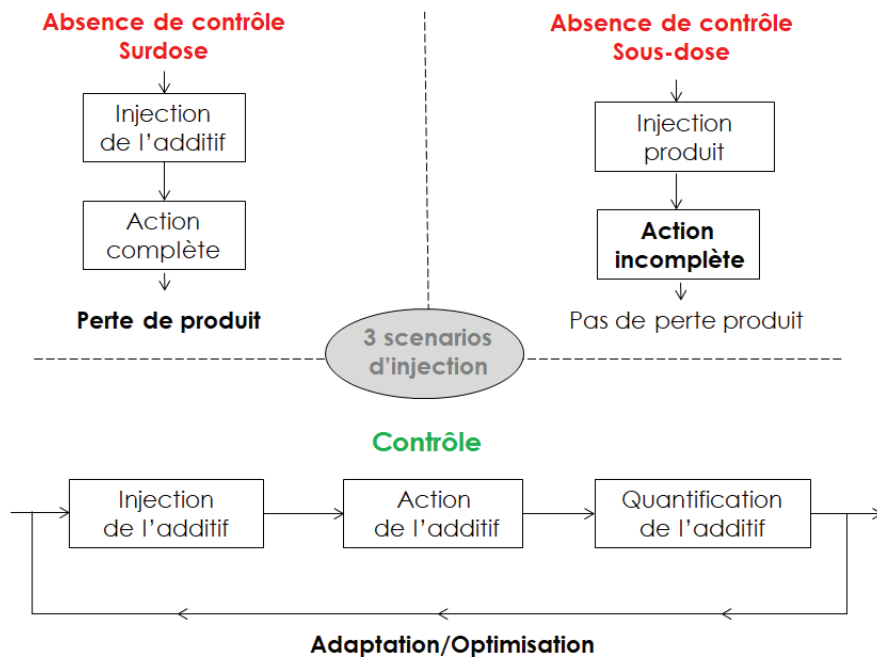


Figure 65 Présentation de trois scénarios d'injection : absence de contrôle manant à la sous-dose, ou la surdose et contrôle. Source réalisation personnelle:

La méthode de quantification idéale

La méthode de quantification idéale répond au cahier des charges suivant :

- Il est possible de l'appliquer directement sur site (fragilité, encombrement, sécurité ...).
- L'investissement initial est faible (achat et installation des équipements).
- Le coût par analyse est faible (temps de travail, consommables, traitement des déchets ...).
- Le protocole d'analyse est simple et applicable par un non spécialiste ou automatisable.
- Le protocole d'analyse est rapide et donne l'information sans délai.
- Elle est capable de doser un grand nombre de classes d'additifs différents.
- Elle est capable de doser individuellement plusieurs additifs en présence dans une même matrice.
- Elle est capable (après d'éventuelles adaptations) de doser les additifs sur une large gamme de concentrations (de quelques nanogrammes à plusieurs grammes par litre).
- Elle n'est pas sensible à la salinité, au pH et aux autres paramètres relatifs à la matrice.
- Elle est applicable dans la phase aqueuse comme dans la phase organique.
- Elle ne nécessite pas d'adaptation de la structure ou de la formulation de l'additif à doser.

Nous allons désormais décrire et discuter les principales méthodes de quantification employées dans l'industrie de l'extraction pétrolière.

Spectrométrie à plasma à couplage inductif

La spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP en anglais pour Inductively Coupled Plasma) est une méthode analytique extrêmement sensible capable de doser la grande majorité des éléments chimiques présents dans un échantillon^{162,163}. La Figure 67 représente l'allure de la machinerie associée à la méthode.

Pour ce faire, la matière de l'échantillon est tout d'abord portée à l'état de plasma à l'aide d'une torche atteignant en général plusieurs milliers de Kelvin. Dans un tel état de la matière l'énergie apportée par la flamme est suffisamment importante pour rompre l'ensemble des liaisons chimiques puis pour ioniser les atomes ainsi isolés.

Le niveau de présence de chaque élément est ensuite estimé ou bien par spectrométrie de masse (on parle alors d'ICP-MS pour Mass Spectrometry) ou bien par spectrométrie d'émission optique (on parle alors d'ICP-AES pour Atomic Emission Spectrometry)¹⁶⁴. La réponse de l'échantillon est, dans un cas comme dans l'autre, comparée à la réponse d'étalons calibrés comprenant des concentrations connues d'éléments chimiques. Dans le premier cas, les différents éléments sont séparés selon leur masse molaire. Dans le second, les éléments sont identifiés et détectés à partir de leur émission caractéristique. Les ions du plasma formé sont en effet luminescents et les longueurs d'onde d'émission sont propres à chaque élément chimique.



Figure 66 Allure d'un système ICP-MS commercial de la marque ThermoFischer®.
Source : www.thermofischer.com

Dès lors que l'additif à quantifier possède un élément chimique pas ou peu représenté dans le reste de l'échantillon il est possible d'utiliser le signal de cet élément pour estimer la concentration de l'additif. Les polymères anti-dépôt de la famille des phosphonates comprennent par exemple une

forte teneur en élément phosphore qui s'avère peu présent dans les effluent pétroliers¹⁶⁵. Cette famille de composés est couramment dosée de cette façon voire choisie et injectée du fait de la possibilité de cette analyse¹⁶⁶.

Cette méthode souffre néanmoins de plusieurs limitations rendant complexe son déploiement directement sur le site d'extraction. La complexité de la machinerie requise est un premier frein sérieux (taille de l'appareil importante, consommation électrique élevée, nécessité de traitement des gaz produits, utilisation d'un gaz porteur comme l'hélium en quantités importante ...). Les appareils commerciaux ne sont pas conçus pour des environnements aussi extrêmes que celui d'une plate-forme pétrolière (risque de contamination, risque de panne, besoin d'un entretien régulier et minutieux ...). De plus les systèmes de contrôle sont en général suffisamment complexes et les appareils suffisamment précieux pour nécessiter un opérateur spécialisé. Maintenir un poste de ce type sur une plate-forme est coûteux et complexe.

Chromatographie liquide haute performance

La chromatographie liquide haute performance permet la séparation et la détection d'espèces chimiques^{167,168}. L'échantillon est injecté en entrée d'une colonne et élué à l'aide de divers solvants. Selon l'affinité des différents composants avec le support solide et la phase liquide, d'éluition leurs temps de rétention seront différents. Les différents composés sont ensuite détectés en sortie de colonne à l'aide de diverses méthodes (absorption, fluorescence, ...) ¹⁶⁹⁻¹⁷¹.

Il existe différents colonnes et programmes d'éluition capables de séparer les éléments de l'échantillon selon le critère de la polarité, de la charge, de la taille, de la composition chimique ... ^{172,173}. L'application à la quantification d'inhibiteurs de dépôts dans le domaine de l'extraction pétrolière donne de bons résultats¹⁷⁴.

Néanmoins cette méthode souffre des mêmes limitations que la spectrométrie à plasma à couplage inductif quant à une installation sur site.

Addition d'un marqueur dans la structure de l'additif

Il est possible de modifier la structure de l'additif pour y incorporer un marqueur facilement détectable lors de l'analyse des effluents en sortie de puits de production. Il peut s'agir d'un fluorophore, d'un élément radioactif ou encore d'un élément présentant des propriétés magnétiques particulières. La présence de ce dernier facilite alors grandement la détection de la présence de l'additif et l'estimation de sa teneur résiduelle.

Cette modification peut cependant représenter un surcoût considérable à la production. Il convient aussi de prendre en compte le coût de développement d'un tel produit. La modification structurelle apportée ne doit pas diminuer outre mesure l'efficacité du produit, ni apporter un impact environnemental négatif trop important. Dans le cas d'additifs polymériques l'inclusion d'un monomère particulier peut faire office de marquage^{166,175,176,177} (monomère luminescent, radioactif, magnétique, isotopique ...).

La compagnie finlandaise Kemira® propose par exemple des polymères anti-dépôts comprenant une minorité de monomères détectables par fluorescence en temps résolu¹⁷⁸.

Méthode Hyamine

La méthode Hyamine est une méthode chimique de quantification des inhibiteurs de dépôts minéraux¹⁷⁹ reposant sur l'affinité entre ces produits et la molécule Hyamine 1622 représentée en Figure 68.

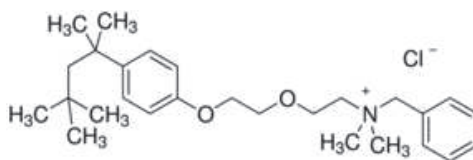


Figure 67 Structure chimique de la molécule Hyamine 1622

La reconnaissance entre les deux espèces tend à troubler la solution. La concentration est finalement estimée à partir de l'estimation de ce trouble via la mesure de l'absorbance à la longueur d'onde de 500nm.

Nous allons désormais passer à la description de la méthode concurrente mise au point par l'équipe. Pour cela seront présentés dans l'ordre de lecture : le principe de la méthode, le protocole de la méthode et enfin quelques exemples d'applications sur les différents additifs quantifiables pour le moment. Viendra ensuite une seconde partie qui explorera les limites et capacités de cette procédure innovante de quantification des additifs.

IV-2) Technologie de quantification des additifs chimiques par fluorescence en temps résolu

Comme précisé précédemment, l'équipe Fennec collabore depuis plusieurs années et sur diverses problématiques industrielles avec l'entreprise Total. L'un de ces projets concerne la mise au point d'une technologie de dosage des additifs chimique adaptée à l'environnement d'une plate-forme pétrolière. Pour la première fois une méthode universelle de dosage des principales classes d'additifs pourrait être installée directement sur site et fournir en temps réel et pour un coût abordable la concentration résiduelle des produits chimiques injectés.

a) Présentation de la méthode

Principe

Afin de détecter la présence et d'estimer la concentration des divers additifs, ces derniers sont confrontés à des sondes luminescentes à temps résolu à base de lanthanides. Ces sondes sont optimisées pour présenter une affinité avec l'additif. De ce fait lors de sa rencontre avec la sonde, l'additif va complexer cette dernière et modifier ces propriétés photoluminescentes.

Par la mesure de ces modifications il est ensuite possible de remonter à la concentration de l'additif. Plus précisément, la variation de l'intensité de fluorescence émise dans des conditions optimisées est rendu dépendante de la concentration en additif comme représenté par l'Équation 25 :

$$\text{Équation 25} \\ I = f([\text{additif}])$$

Structure des sondes

Différents types de sondes ont été développés. Selon la classe de l'additif à quantifier et ses propriétés intrinsèques, l'une ou l'autre des sondes peuvent être plus adaptées.

Une sonde est composée d'un ion lanthanide central "pré-complexé" par divers ligands. Les ions Eu^{3+} et Tb^{3+} sont utilisés de manière préférentielle (pour des raisons discutées précédemment). Les "pré-complexants" sont en général des ligands présentant un fort effet d'antenne. Ils peuvent être moléculaires comme polymériques et chargés comme neutres.

L'excitation lumineuse de la sonde peut être réalisée à une longueur d'onde correspondant à une absorption par l'ion lanthanide, le précomplexant ou l'additif.

Modification de la sphère de solvatation

Lors de la rencontre entre la sonde et l'additif, la sphère de solvatation de l'ion lanthanide se trouve modifiée. L'additif prend la place d'un autre ligand (molécule d'eau, ion Cl^- , précomplexant ...). La compétition entre les différentes voies de désexcitation (radiatives et non-radiatives notamment) est alors perturbée et l'intensité des différentes bandes d'émission caractéristiques de l'ion lanthanide est augmentée (majorité des cas) ou réduite (minorité des cas). Les molécules d'eau notamment favorisent par exemple les voies de désexcitation vibrationnelles. Leur élimination tend à augmenter l'intensité lue.

La Figure 70 représente l'évolution de la sphère de solvatation de la sonde lanthanide à mesure que la quantité de l'additif en présence augmente ainsi que l'évolution du signal d'intensité lumineuse de fluorescence en temps résolu.

Les conditions d'analyse sont optimisées pour obtenir une dépendance polynomiale du premier ou du second ordre (mais du moins bijective sur la zone d'étude) entre l'intensité de fluorescence en temps résolu et la concentration de l'additif.

Cette solution révélatrice contient la sonde photoluminescente, un tampon acido-basique, un composé antibactérien ainsi que des sels dissous (NaCl , MgCl_2 ...) à des concentrations variables. La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** représente l'allure de solutions révélatrices commerciales.

Solution révélatrice

La sonde lanthanide est apportée sous la forme d'une solution dite "solution révélatrice". Les solutions commerciales sont visibles en Figure 69. Cette solution est mélangée à l'effluent pétrolier à analyser. Le "mélange actif" ainsi formé est ensuite analysé à l'aide d'un spectrofluorimètre à temps résolu.



Figure 68 Allure des solutions révélatrices commerciales vendues par la société Glincs®

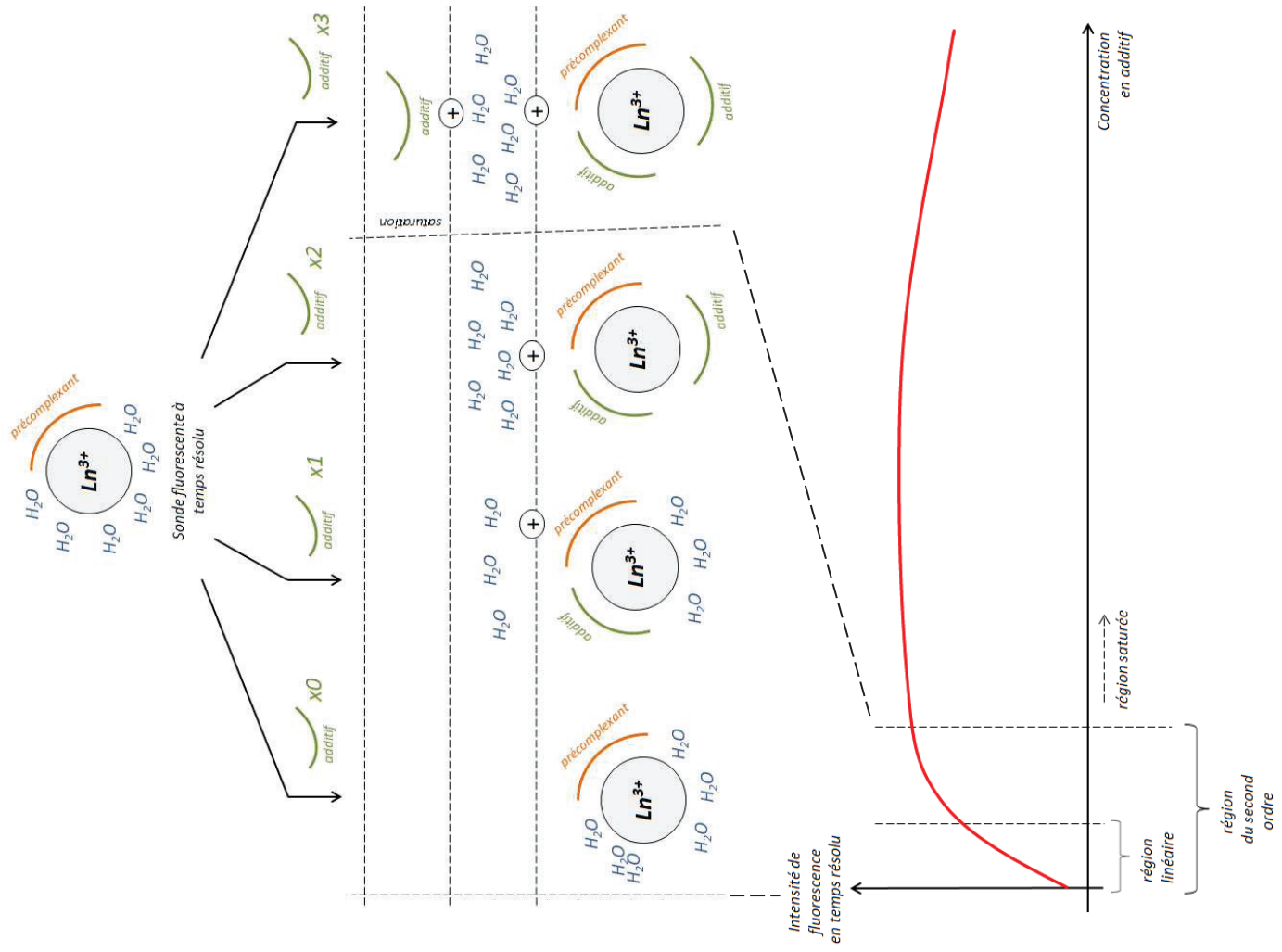


Figure 69 Modification de la sphère de solvation de la sonde lanthanide après rencontre avec des quantités croissantes d'additif et allure de la réponse en termes d'intensité de fluorescence en temps résolu mesurée. Source : Réalisation personnelle.

Le Tableau 43 décrit la composition des six solutions révélatrices standards (Deux types d'ion lanthanide, soit Eu^{3+} / Tb^{3+} , et trois possibilités de précomplexation à savoir aucune / polymère / antenne). En termes de nomenclature les solutions révélatrices sont décrites comme suit :

Ion lanthanide / précomplexant éventuel 1 / précomplexant éventuel 2, concentration en chlorure de lanthanide en ppm / concentration éventuelle en précomplexant 1 en ppm / concentration éventuelle en précomplexant 2 en ppm – nature du tampon acidobasique, concentration du tampon acidobasique, pH fixé – nature du sel, concentration en sel – nature de l'antibactérien, concentration en antibactérien.

Cette nomenclature sera utilisée par la suite.

Tableau 43 Composition et nomenclature des solutions révélatrices standard

Code	Ion lanthanide utilisé	précomplexant utilisé	concentration en chlorure de lanthanide	concentration en précomplexant	nature du tampon acidobasique	concentration du tampon acidobasique	pH fixé	nature du sel	concentration en sel	nature antibactérien	concentration antibactérien
Eu - seul	Eu	aucun	25ppm	0ppm	HEPES	1.2g/L	6.5	NaCl	20g/L	NaN ₃	300ppm
<i>nomenclature</i>	<i>Eu 25 - HEPES 1.2g/L pH6.5 - NaCl 20g/L - NaN₃ 300ppm</i>										
Tb - seul	Eu	aucun	25ppm	0ppm	HEPES	1.2g/L	6.5	NaCl	20g/L	NaN ₃	300ppm
<i>nomenclature</i>	<i>Tb 25 - HEPES 1.2g/L pH6.5 - NaCl 20g/L - NaN₃ 300ppm</i>										
Eu - polymère	Eu	polymère	25ppm	20ppm	HEPES	1.2g/L	5.0	NaCl	20g/L	NaN ₃	300ppm
<i>nomenclature</i>	<i>Eu/polymère 25/20 - HEPES 1.2g/L pH5.0 - NaCl 20g/L - NaN₃ 300ppm</i>										
Tb - polymère	Eu	polymère	25ppm	20ppm	HEPES	1.2g/L	5.0	NaCl	20g/L	NaN ₃	300ppm
<i>nomenclature</i>	<i>Tb/polymère 25/20 - HEPES 1.2g/L pH5.0 - NaCl 20g/L - NaN₃ 300ppm</i>										
Eu - antenne	Eu	dérivé pyridine	10ppm	5ppm	HEPES	1.2g/L	6.5	NaCl	20g/L	NaN ₃	300ppm
<i>nomenclature</i>	<i>Eu/antenne 10/5 - HEPES 1.2g/L pH6.5 - NaCl 20g/L - NaN₃ 300ppm</i>										
Tb - antenne	Eu	dérivé pyridine	10ppm	5ppm	HEPES	1.2g/L	6.5	NaCl	20g/L	NaN ₃	300ppm
<i>nomenclature</i>	<i>Tb/antenne 10/5 - HEPES 1.2g/L pH6.5 - NaCl 20g/L - NaN₃ 300ppm</i>										

b) Protocole d'analyse dans les eaux reconstituées

Eaux reconstituées

Avant de tester la méthode sur des effluents industriels celle-ci a été optimisée sur des matrices artificielles. Ces matrices reproduisent la composition saline des eaux de production. On parle "d'eaux reconstituées". Le Tableau 44 donne quelques exemples de composition de diverses eaux reconstituées utilisées durant les tests.

Le protocole d'analyse dans les eaux reconstituées se décompose en deux étapes. Dans un premier temps une courbe de calibration est obtenue dans des conditions données et optimisées. Dans un second temps les échantillons inconnus sont analysés dans les mêmes conditions et leurs concentrations extrapolées à partir de la courbe de calibration précédente.

Tableau 44 Exemple de composition d'eaux reconstituées utilisées lors des expériences

Ecosse 320g/L sels dissous	Sel	concentration (g/mol)
	BaCl ₂ .2H ₂ O	4.4
	SrCl ₂ .6H ₂ O	6.8
	CaCl ₂	51.5
	KCl	20.2
	MgCl ₂ .6H ₂ O	9.1
	NaCl	230

Gabon 6g/L sels dissous	Sel	concentration (g/mol)
	BaCl ₂ .2H ₂ O	0.011
	SrCl ₂ .6H ₂ O	0.038
	CaCl ₂	2.693
	KCl	0.114
	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.528
NaCl	1.921	

Angola 80g/L sels dissous	Sel	concentration (g/mol)
	BaCl ₂ .2H ₂ O	0.20
	SrCl ₂ .6H ₂ O	0.28
	CaCl ₂	4.84
	KCl	0.59
	MgCl ₂ .6H ₂ O	1.62
	MgSO ₄	0.0048
	NaHCO ₃	1.02
NaCl	75.04	

Texas 350g/L sels dissous	Sel	concentration (g/mol)
	BaCl ₂ .2H ₂ O	0.0
	SrCl ₂ .6H ₂ O	0.0
	CaCl ₂	87.2
	KCl	0.0
	MgCl ₂ .6H ₂ O	57.8
	NaCl	211.4

Eau de mer 40g/L sels dissous	Sel	concentration (g/mol)
	BaCl ₂ .2H ₂ O	0
	SrCl ₂ .6H ₂ O	0
	CaCl ₂	1.12
	KCl	0.65
	MgCl ₂ .6H ₂ O	11.04
	NaCl	27.71

Obtention de la courbe de calibration

- i) Préparer un grand volume d'eau reconstituée correspondant à la situation industrielle modélisée.
- ii) Préparer une solution mère de l'additif commercial à étudier dans l'eau reconstituée.
- iii) préparer à partir de la solution mère et de l'eau reconstituée précédemment créées une gamme d'échantillon à différentes concentrations. Cette série d'échantillons est appelée "gamme de calibration". La largeur de la gamme de calibration varie avec la situation.
- iv) Diluer les échantillons de la gamme de calibration dans la solution révélatrice. Le taux de dilution varie selon la situation tout comme la composition de la solution révélatrice.
- v) Laisser reposer les mélanges. Le temps de contact varie selon la situation.
- vi) Analyser les échantillons à l'aide d'un spectrofluorimètre à temps résolu. Les paramètres d'analyse varient selon la situation.
- vii) Tracer la courbe d'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration dite courbe de calibration.

Variables du protocole d'analyse

Revenons sur chacune des variables du protocole. Il est important de comprendre l'effet sur le signal de chacune d'elles afin de pouvoir les optimiser comme un tout pour obtenir des conditions d'analyse adaptées à la situation.

La largeur de la gamme de calibration doit couvrir largement les concentrations courantes d'emploi de l'additif. La gamme classique d'analyse est de l'ordre de [0ppm-100ppm].

Le taux de dilution et la composition de la solution révélatrice doivent être optimisés conjointement comme en témoigne l'Annexe 5. Le taux de dilution de l'échantillon dans la solution révélatrice doit être suffisant pour écraser les éventuelles variations des paramètres de la matrice (salinité et pH). Dans le même temps il doit être suffisamment faible pour que la concentration de l'additif dans le mélange actif analysé au spectrofluorimètre en temps résolu soit suffisante pour obtenir du signal. La concentration de la solution révélatrice en sel ainsi qu'en tampon acido-basique doit permettre après mélange dans l'échantillon de garantir la stabilité de la salinité et du pH face aux variations éventuelles de ces paramètres au sein de l'échantillon (et donc doit être élevée pour des taux de dilution de l'échantillon faibles). De la même façon la concentration en sonde doit être optimisée pour que dans le mélange actif le ratio entre sonde et additif ne soit ni trop fort ni trop faible. Si la sonde est en large excès alors l'évolution du signal en fonction de la concentration de l'additif sera faible car le signal global sera majoritairement dû au signal des sondes non complexées par l'additif. Si la sonde est en défaut le signal atteindra rapidement un plateau lorsque la concentration en additif augmente car l'ensemble des sondes seront complexés par l'additif. Dans un cas comme dans l'autre la quantification de l'additif sera difficile. Les taux de dilution en volume s'étalent de 99:1 (majorité de solution révélatrice dans le mélange actif, utilisé pour les échantillons concentrés en additif) à 1:99 (majorité «échantillon dans le mélange actif, utilisé pour les échantillons peu concentrés en additif). Dans le même temps les concentrations en sonde s'étalent de la centaine de ppm en élément lanthanide à moins d'un ppm. Les taux de sel varient entre 10 et 300g/L.

Le temps de contact doit être suffisant pour laisser la complexation entre l'additif et la sonde s'opérer. L'attente classique est de l'ordre de 45 minutes. La Figure 72 représente l'évolution du signal des différents échantillons de calibration utilisés pour l'obtention d'une courbe de calibration. On observe qu'après environ 10 minutes de temps de contact le signal des différents échantillons devient sensiblement stable. Les variations observées en fonction du temps de contact sont en tout cas suffisamment faibles pour être considérée comme négligeable (face, par exemple, à la variabilité de lecture entre deux mesures du même échantillon dans les mêmes conditions, soit la répétabilité).

La Figure 71 représente l'évolution de la courbe de calibration en fonction du temps de contact dans les mêmes conditions. On observe qu'après 30 minutes de contact l'équation de la régression linéaire est stable, c'est-à-dire que la valeur de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la modélisation affine ne change pas outre mesure en fonction le temps de contact de la gamme de calibration lors de l'analyse.

Les paramètres de l'analyse par fluorescence en temps résolu (longueur d'onde d'excitation et d'émission, temps de délai, temps de collecte, ...) sont à adapter en premier lieu au lanthanide utilisé en tant que sonde. La nature de l'additif et de la matrice dans lequel ce dernier est dispersé sont par ailleurs à considérer.

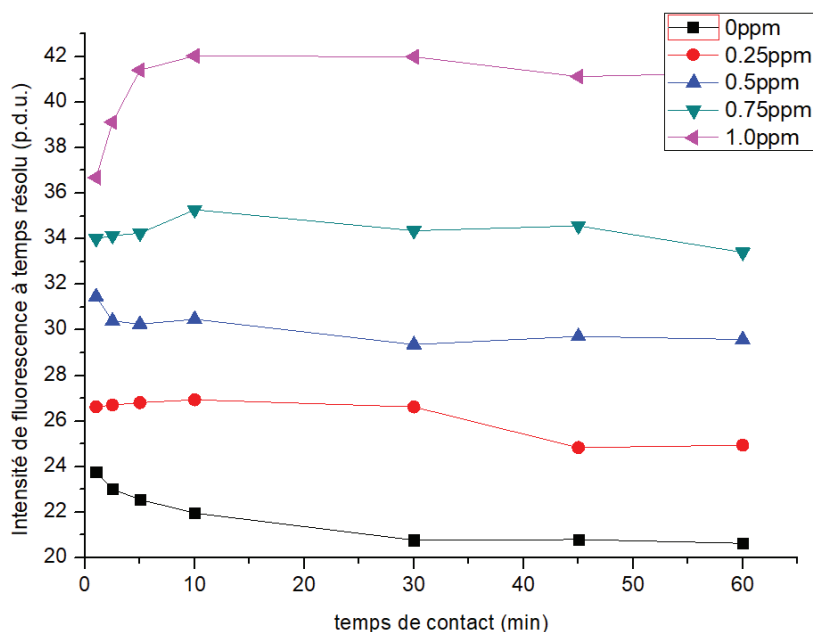


Figure 70 Effet du temps de contact sur le signal de fluorescence en temps résolu d'échantillons contenant un inhibiteur de dépôt A à différentes concentration. Conditions d'analyse non précisées.

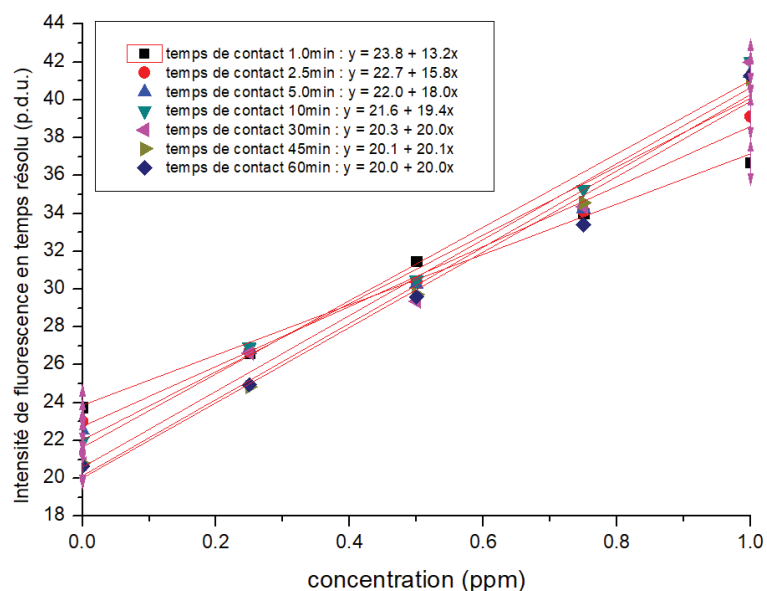


Figure 71 Evolution de l'allure de la droite de calibration avec le temps de contact. Conditions d'analyse non précisées.

On appelle "conditions d'analyses" la donnée de l'ensemble des variables du protocole

- Composition de la solution révélatrice
- Taux de dilution de l'échantillon dans la solution révélatrice
- Temps de contact
- Appareil et Paramètres d'analyse

Analyse d'un échantillon inconnu et extrapolation de sa concentration

Une fois les conditions d'analyse optimisées les échantillons inconnus sont analysés selon le même protocole. L'intensité obtenue est ensuite comparée à la courbe de calibration pour en extrapoler la concentration en additif de l'échantillon inconnu.

➤ Premier ordre

Dans le cas d'un modèle du premier ordre la relation entre l'intensité de fluorescence en temps résolu I et la concentration de l'additif C répond à la relation décrite dans l'Équation 26 :

$$\text{Équation 26} \\ I = b * C + a$$

Il est alors possible de remonter sans difficultés à la concentration d'un échantillon inconnu C_{inc} à partir de la lecture de son intensité de fluorescence en temps résolu I_{inc} et des valeurs des constantes du modèle a et b selon la formule de l'Équation 27 :

$$\text{Équation 27} \\ C_{inc} = \frac{I_{inc} - a}{b}$$

➤ Second ordre

Dans le cas d'un modèle du second ordre la relation entre l'intensité de fluorescence en temps résolu I et la concentration de l'additif C répond à la relation décrite dans l'Équation 28 :

$$\text{Équation 28} \\ I = c * C^2 + b * C + a$$

Remonter à la concentration d'un échantillon inconnu C_{inc} à partir de la lecture de son intensité de fluorescence en temps résolu I_{inc} et des valeurs des constantes de modèle a , b et c est possible en appliquant la formule de l'Équation 29 :

$$\text{Équation 29} \\ C_{inc} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4 * (a - I_{inc}) * c}}{2a} \quad \text{ou} \quad C_{inc} = \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4 * (a - I_{inc}) * c}}{2a}$$

Sur les deux solutions seule celle appartenant à l'intervalle d'étude est à considérer. La seconde n'a pas de signification.

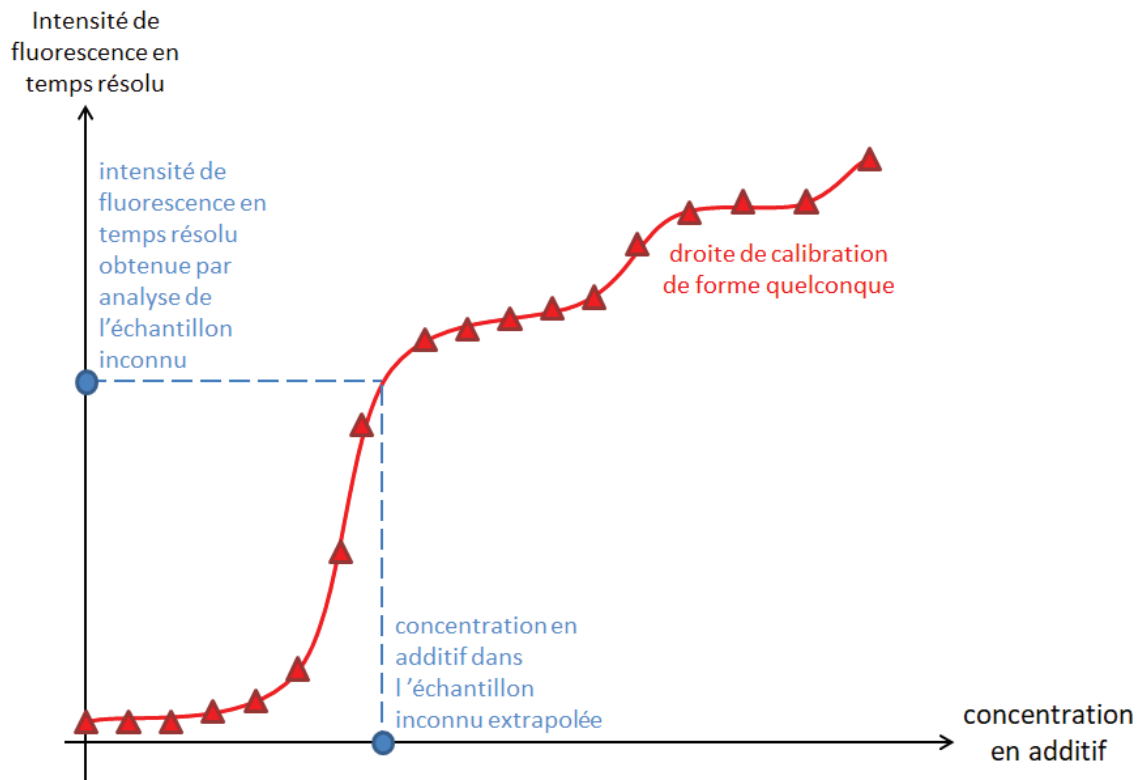


Figure 72 Méthode d'extrapolation graphique de la concentration d'un échantillon à partir de son intensité de fluorescence en temps résolu et de la courbe de calibration

➤ Résolution graphique

Dans tous les cas il est aussi possible de réaliser une estimation graphique de la concentration de l'échantillon inconnu à partir de la lecture de son intensité et de la comparaison avec la courbe de calibration obtenue dans les mêmes conditions comme représenté sur la Figure 73

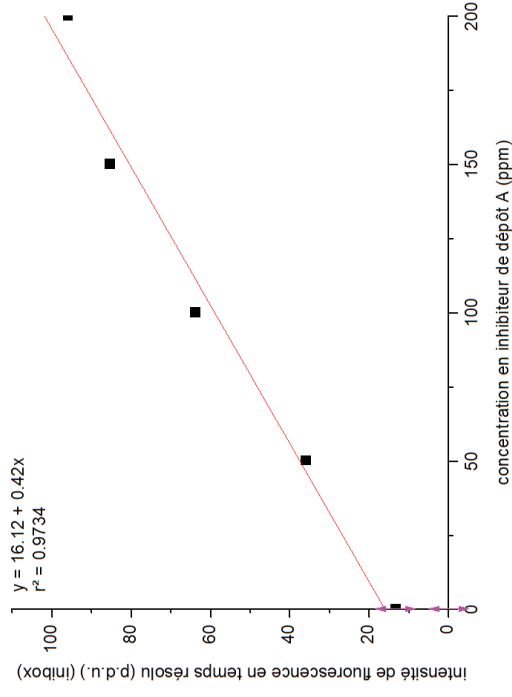
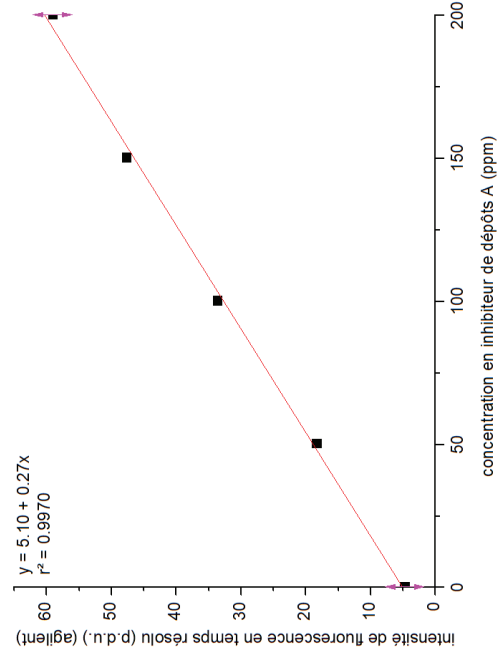
c) Exemples

Les différents exemples ci-dessous correspondent à l'analyse de divers additifs dans des eaux reconstituées. Dans chaque cas le type d'additif et les conditions d'analyse sont précisés. Dans chaque cas des droites de calibration satisfaisantes sont obtenues.

Une courbe de calibration est satisfaisante dans la mesure où elle répond aux deux points suivants. Il faut en premier lieu que la pente de la réponse soit suffisamment forte. Cela permet une forte sensibilité de la méthode à la présence de l'additif. Si besoin l'additif pourra ainsi être dosé à plus faible concentration ou bien les paramètres TRF pourront être adaptés pour éliminer une interférence sans sacrifier trop de signal (la quantification de l'additif reste ainsi possible). Dans un deuxième temps, il convient que le coefficient de détermination, noté r^2 , soit suffisamment proche de 1 (une valeur de 0.98 restant la limite basse acceptable). Ce coefficient décrit l'écart au modèle choisi pour la courbe de calibration (linéaire ou polynomiale du second ordre). Un coefficient proche de 1 est synonyme de précision pour l'estimation des échantillons inconnus.

Inhibiteurs de dépôts

La Figure 74 représente les conditions d'analyse et les droites de calibration obtenues dans ces conditions pour l'analyse de l'inhibiteur de dépôts A dans l'eau de mer reconstituée (voir Figure 46 pour la composition saline) sur la gamme [0ppm-200ppm]. La partie gauche représente la réponse obtenue sur le système Cary-Eclipse™ et la partie droite sur le système Inibox™. Les conditions d'analyse sont aussi proches que possible. On note une meilleure linéarité sur le système Cary-Eclipse™ que sur le prototype d'Inibox™.



général		solution révélatrice	
	Tb/antenne 40/20 - HEPES 1.2g/L pH6.5 NaCl 20g/L - NaN3 300ppm		1 volume d'échantillon 9 volumes de solution révélatrice
		taux de dilution	40 minutes
		temps d'attente après mélange	Cary-Eclipse, Agilent®
		spectrofluorimètre à temps résolu	mesure ponctuelle
		type d'analyse	300nm
		longueur d'onde d'excitation fixée	aucun
		largeur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
		filtre excitation	545nm
		longueur d'onde d'émission fixée	20nm
		largeur spectrale du monochromateur de sortie	430nm-1100nm
		filtre émission	10ms
		durée totale du cycle	0.6ms
		phase de délai	1ms
		phase de collecte	0.5s
		temps d'analyse par point balayé	800V
		tension aux bornes du photomultiplicateur	4mL plastique
		cuvettes	

général		solution révélatrice	
	Tb/antenne 40/20 - HEPES 1.2g/L pH6.5 NaCl 20g/L - NaN3 300ppm		1 volume d'échantillon 9 volumes de solution révélatrice
		taux de dilution	40 minutes
		temps d'attente après mélange	Inibox™, Glincs®
		spectrofluorimètre à temps résolu	mesure ponctuelle
		type d'analyse	
		durée totale du cycle	12.5ms
		phase de délai	0.125ms
		phase de collecte	1.25ms
		temps d'analyse par point balayé	200 cycles
		cuvettes	4mL plastique

Figure 73 Courbes de calibration obtenues pour l'inhibiteur de dépôts A sur les systèmes Cary-Eclipse™ (gauche) et Inibox™ (droite) dans des conditions d'analyse aussi proches que possible et tableaux descriptifs des conditions d'analyse.

Inhibiteurs de corrosion

Le Tableau 45 représente les conditions d'analyse utilisées ainsi que la réponse des échantillons de calibration dans ces conditions. Le produit étudié est l'inhibiteur de corrosion B dispersé dans l'eau reconstituée d'Angola (voir Figure 46 pour la composition saline) sur la gamme [0ppm-500ppm]. La Figure 75 représente la courbe de calibration obtenue dans ces conditions.

Tableau 45 Conditions d'analyse et réponse des échantillons de calibration dans ces conditions pour l'inhibiteur de corrosion B.

général	solution révélatrice	Eu/polymère 10/10 - HEPES 1.2g/L pH6.0 NaCl 20g/L - NaN3 300ppm	Concentration <i>ppm</i>	Intensité de fluorescence en temps résolu <i>p.d.u.</i>
	taux de dilution	1 volume d'échantillon 9 volumes de solution révélatrice		
	temps d'attente après mélange	45 minutes		
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®		
	type d'analyse	mesure ponctuelle		
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	305nm	0	15.0
	largueur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm	100	17.5
	filtre excitation	aucun	200	19.7
émission	longueur d'onde d'émission fixée	617nm	300	22.8
	largueur spectrale du monochromateur de sortie	20nm	500	28.1
	filtre émission	430nm-1100nm		
global	durée totale du cycle	10ms		
	phase de délai	0.1ms		
	phase de collecte	2.5ms		
	temps d'analyse par point balayé	0.5s		
	tension aux bornes du photomultiplicateur	800V		
	cuvettes	4mL plastique		

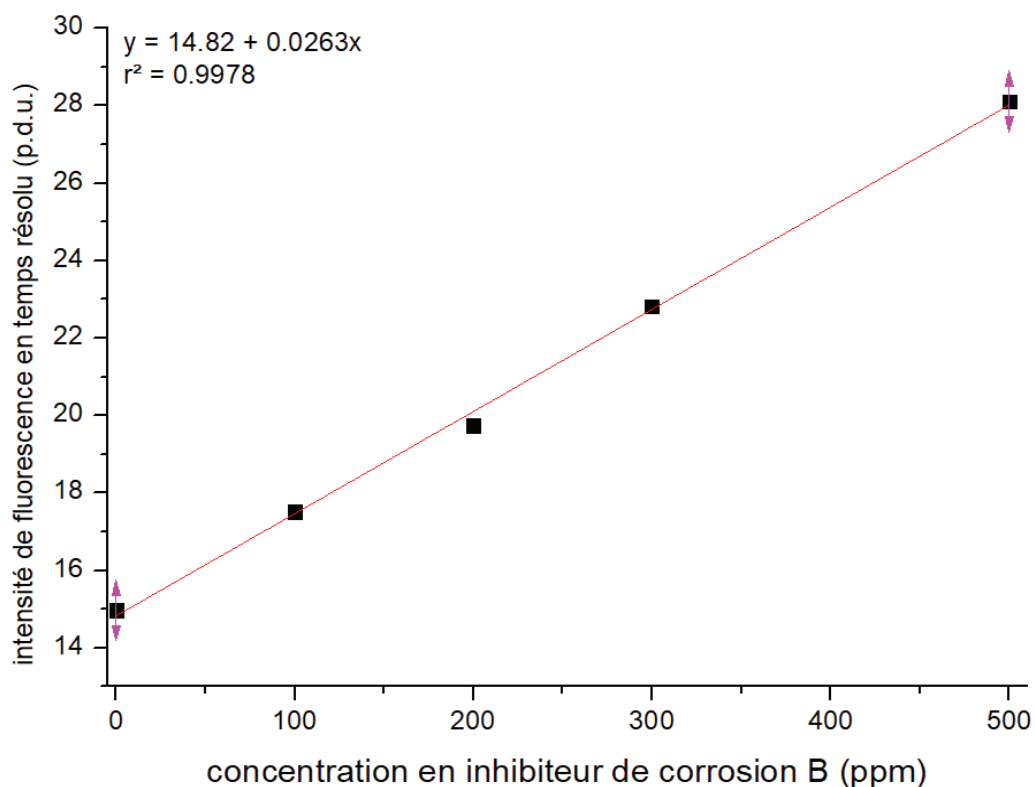


Figure 74 Courbe de calibration obtenue pour l'inhibiteur de corrosion B

Polymères visco-élastiques

Le Tableau 46 représente les conditions d'analyse utilisées ainsi que la réponse des échantillons de calibration dans ces conditions. Le produit étudié est le polymère visco-élastique C dispersé dans une matrice aqueuse avec 20g/L de NaCl sur la gamme [0ppm-200ppm]. La Figure 76 représente la courbe de calibration obtenue dans ces conditions.

Tableau 46 Conditions d'analyse et réponse des échantillons de calibration dans ces conditions pour le polymère visco-élastique C.

général	solution révélatrice	Tb 5 - HEPES 1.2g/L pH6.5 NaCl 0g/L - NaN3 300ppm	Concentration <i>ppm</i>	Intensité de fluorescence en temps résolu <i>p.d.u.</i>
	taux de dilution	1 volume d'échantillon 99 volumes de solution révélatrice		
	temps d'attente après mélange	45 minutes		
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®		
	type d'analyse	mesure ponctuelle		
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	360nm	0	9.12
	largeur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm	50	10.49
	filtre excitation	aucun	100	11.56
émission	longueur d'onde d'émission fixée	545nm	200	13.71
	largeur spectrale du monochromateur de sortie	20nm	300	15.81
	filtre émission	430nm-1100nm		
global	durée totale du cycle	10ms		
	phase de délai	0.1ms		
	phase de collecte	1.0ms		
	temps d'analyse par point balayé	0.2s		
	tension aux bornes du photomultiplicateur	800V		
	cuvettes	4mL plastique		

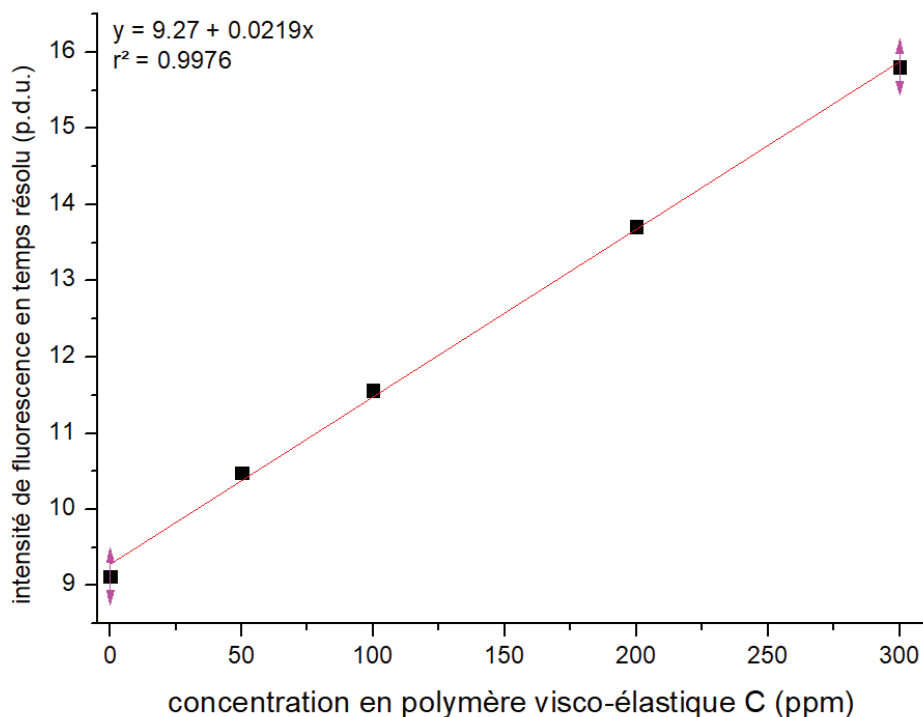


Figure 75 Courbe de calibration obtenue pour le polymère visco-élastique C

Les exemples précédents représentent une preuve de concept raisonnable quant à l'applicabilité de la méthode pour la quantification des additifs chimiques. Néanmoins un certain nombre d'obstacles peuvent surgir lors du passage de conditions de test en laboratoire vers une utilisation sur site. La partie suivante va s'attacher à détailler les résultats de divers tests réalisés pour préparer cette transition (interférences, gamme de concentration, double quantification, analyse d'échantillons industriels, ...).

IV-3) Tests et limites de la méthode

a) Interférences

Le cœur de la méthode est la dépendance entre le signal mesuré par fluorescence en temps résolu et la concentration de l'additif tel que représenté par l'Équation 30 :

$$\text{Équation 30} \\ I = f([\text{additif}])$$

Il est important de limiter la dépendance de l'intensité lumineuse avec tout autre facteur susceptible de varier comme représenté dans l'Équation 31 :

$$\text{Équation 31} \\ I = f([\text{additif}], \text{taux de pétrole résiduelle}, \text{salinité}, \text{pH}, \dots)$$

Dans un tel cas la valeur de l'intensité lumineuse lue ne pourra pas être reliée directement à la concentration en additif et il sera impossible d'estimer cette grandeur par l'utilisation d'une simple courbe de calibration.

Pétrole

La méthode est conçue pour quantifier les additifs présents dans la phase aqueuse des effluents pétroliers collectés en sortie de puit de production. De tels échantillons seront toujours contaminés par des traces résiduelles de pétrole même après passage dans le séparateur censé séparer les différentes phases extraites du réservoir (pétrole, eau et gaz).

De nombreuses molécules présentes dans la composition des pétroles bruts sont fluorescentes et risquent a priori de perturber la mesure. Néanmoins les temps de vie de luminescence de ces espèces chimiques sont courts et les mesures par fluorescence en temps résolu permettent d'éliminer leurs contributions au signal. De plus la phase organique à tendance à surnager et n'est pas excitée par le faisceau incident limitant d'une seconde façon sa contribution au signal.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** présente deux spectres d'émission d'un même échantillon avec et sans présence de pétrole brut. On observe que les deux signaux se recouvrent de manière satisfaisante.

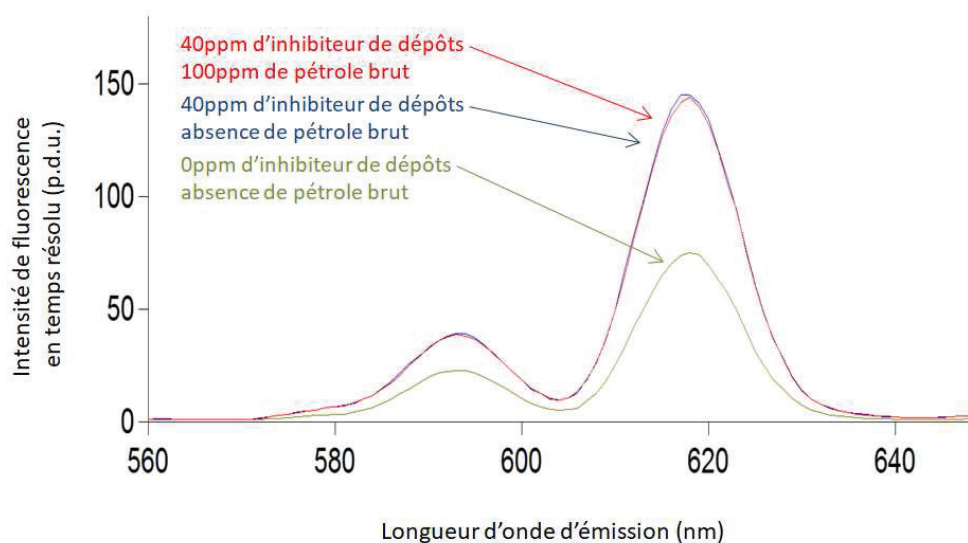


Figure 76 Allure des spectres d'excitation obtenus suite à l'analyse d'un inhibiteur de dépôt en présence et en absence de pétrole brut dans la cuvette d'analyse. Conditions d'analyse non précisées.

Salinité

Les effluents pétroliers ont une composition et une teneur en sel largement variable d'un site à un autre mais aussi et surtout variable dans le temps pour un puits donné. Dans le même temps le signal mesuré par la méthode est sensible à la salinité du milieu. Si aucune précaution particulière n'est prise les variations de salinité risquent de provoquer des écarts importants sur l'estimation de la concentration de l'additif (après mélange dans la solution révélatrice et analyse au spectrofluorimètre en temps résolu).

Afin de limiter l'impact de ces variations une importante quantité de sel est ajoutée à la solution révélatrice. La salinité finale du mélange entre l'échantillon à analyser et la solution révélatrice sera alors moins variable (notamment lorsque l'échantillon se trouve fortement dilué dans la solution révélatrice).

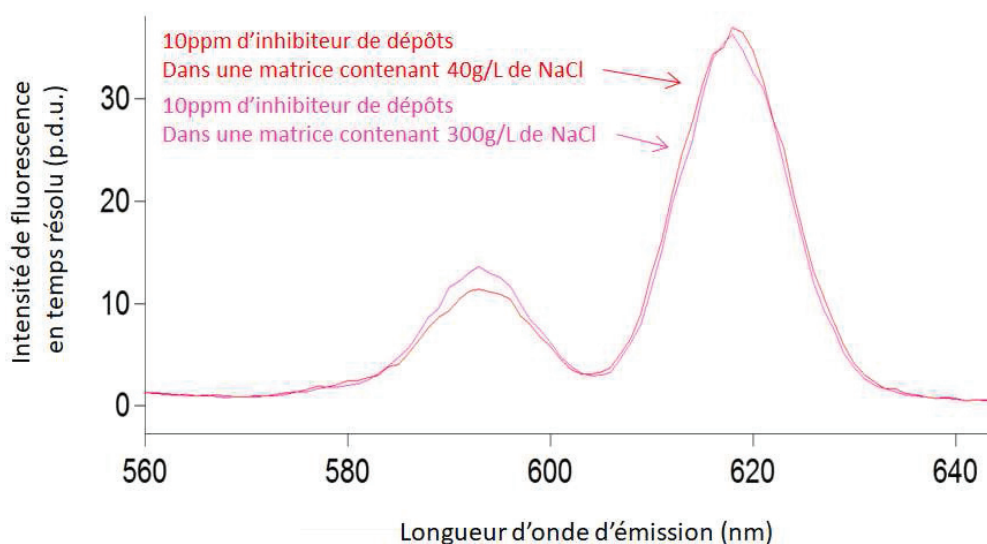


Figure 77 Allure des spectres d'excitation obtenus suite à l'analyse d'un inhibiteur de dépôt dispersé dans deux matrices de salinité différente. Conditions d'analyse non précisées.

La Figure 78 présente deux spectres d'émission d'un même échantillon à deux salinités différentes. On observe que les deux signaux se recouvrent de manière satisfaisante.

pH

Tout comme la salinité, le pH des effluents peut varier sur une échelle de temps limitée (des traitements acides peuvent être appliqués pour lutter contre les dépôts minéraux par exemple). Là encore ce paramètre influence potentiellement la réponse obtenue lors de l'analyse par fluorescence en temps résolu.

Afin d'obtenir un signal stable quel que soit le pH de l'échantillon à analyser, un tampon acido-basique est ajoutée à la solution révélatrice. Ainsi il est possible de stabiliser et de contrôler le pH de la solution analysée au spectrofluorimètre à temps résolu.

b) Basses et hautes concentrations

Les différents additifs sont actifs à des concentrations qui peuvent être différentes. Pour un produit donné la concentration de ce dernier peut varier de plusieurs ordre de grandeur lors d'une injection concentrée (telle que décrite plus haut).

Il convient donc que la méthode puisse estimer avec précision la concentration des différents produits à haute comme à faible concentration

Lorsque l'on souhaite travailler à des concentrations plus faibles le point clé est la variation du taux de dilution. Plus la concentration est faible plus la dilution de l'échantillon dans la solution révélatrice doit être faible. Cela permet à la fois d'avoir une quantité d'additif dans le mélange actif analysé au spectrofluorimètre plus importante et une quantité de sonde plus faible. Ainsi le ratio additif sur sonde reste dans une zone correcte pour permettre les analyses. Si le ratio est trop fortement en faveur de la sonde, alors la sonde est "sous-saturée" et le signal de base des sondes non complexées risque de rendre la lecture du signal des sondes complexées difficile. Si le ratio est trop fortement en faveur de l'additif le risque de "sur-saturer" la sonde apparaît.

Le Tableau , le Tableau et la Figure 79 présentent l'analyse d'un même polymère visco-élastique sur deux gammes de concentration. Les conditions d'analyse sont identiques au taux de dilution près. Dans le premier cas le taux de dilution est de 9:1 en faveur de la solution révélatrice et la courbe de calibration est linéaire sur le secteur [0ppm-300ppm]. Lorsque le taux de dilution est inversé il est possible d'obtenir une réponse linéaire sur la zone [0ppm-1ppm].

Tableau 47 Conditions d'analyse utilisées pour les deux gammes de concentration

général	solution révélatrice	Tb 50 - HEPES 1.2g/L pH6.0 NaCl 20g/L - NaN3 300ppm
	taux de dilution	9:1 ou 1:9
	temps d'attente après mélange	60 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	mesure ponctuelle
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	360nm
	largeur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	longueur d'onde d'émission fixée	545nm
	largeur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	0.1ms
	phase de collecte	1ms
	temps d'analyse par point balayé	0.2s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	800V
	cuvettes	4mL plastique

Tb 50 - HEPES 1.2g/L pH6.0 - NaCl 20g/L - NaN3 300ppm 9 volume de solution révélatrice - 1 volume d'échantillon	
concentration en polymère visquo-élastique K (ppm)	intensité de luminescence en temps résolu (p.d.u.)
0	15.5305
10	16.5042
20	17.3922
50	19.2417
100	21.9669
200	29.0933
300	34.2117

Tb 50 - HEPES 1.2g/L pH6.0 - NaCl 20g/L - NaN3 300ppm volume de solution révélatrice - 9 volume d'échantillon	
concentration en polymère visquo-élastique K (ppm)	intensité de luminescence en temps résolu (p.d.u.)
0	6.73
0.25	7.72
0.5	8.85
0.75	9.85
1	10.66
-	-
-	-

Tableau 48 intensité de fluorescence en temps résolu obtenu par analyse des différents échantillons sur les deux gammes de concentration

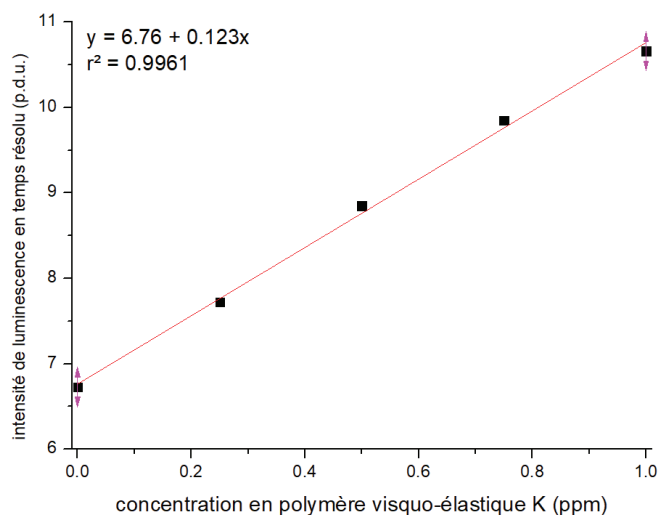
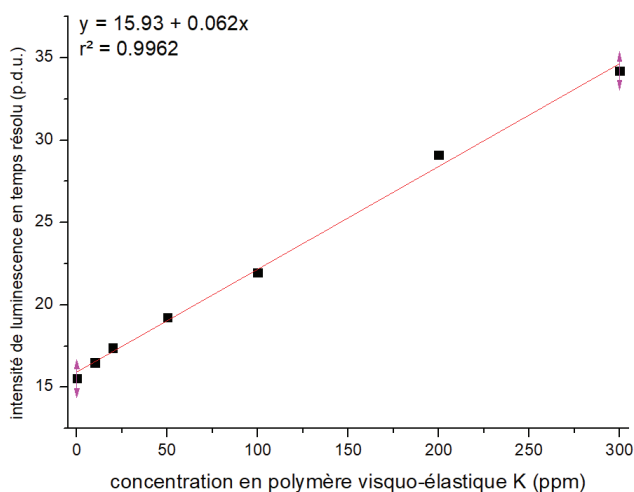


Figure 78 Courbes de calibration obtenues sur les deux gammes de concentration

c) Quantification orthogonale

Il est rare qu'un seul additif soit présent dans un effluent. Pour être applicable sur site afin de quantifier la présence d'un produit donné, il convient que la méthode ne soit pas sensible à la présence d'autres produits ou cela risquerait de fausser grandement l'estimation de la concentration.

Conditions orthogonales

Obtenir une réponse d'un seul additif parmi un mélange de plusieurs produits revient à chercher des conditions d'analyse dites "orthogonales".

Pour rappel, les conditions d'analyse désignent à la fois le choix de la solution révélatrice (nature de l'ion lanthanide, nature des précomplexants, concentration en sel, pH ...), le choix des variables du protocole (facteur de dilution de l'échantillon dans la solution révélatrice, temps de contact ...) et dernièrement le choix des paramètres d'analyse par fluorescence en temps résolu (longueur d'onde d'excitation et d'émission, temps de délai, temps de collecte ...).

Une fois optimisées pour être orthogonales les conditions d'analyse offrent

- i) une réponse faible ou nulle pour les autres additifs
- ii) une réponse pour l'additif d'intérêt variable selon sa concentration mais invariable ou faiblement variable selon la concentration des autres additifs en présence.

Autrement dit les courbes de calibration de tous les autres produits en présence auront une pente nulle tandis que la courbe de calibration de notre produit présente une pente forte et s'avère invariante avec la présence d'autres produits. Cette courbe peut donc être utilisée pour quantifier le produit d'intérêt quelle que soit la concentration des autres produits en présence.

Les deux parties suivantes vont illustrer l'utilisation de conditions de détection orthogonales pour la quantification de deux inhibiteurs de dépôts (additif F et G) en mélange dans une même matrice. On parle alors plus précisément de "double quantification". On notera que la situation choisie correspond à une exploitation industrielle existante en mer du Nord. Les produits utilisés sont les produits commerciaux injectés et la composition saline de l'eau reconstituée utilisée correspond à la composition estimée de l'eau de production du site fournie par l'exploitant pétrolier.

Les conditions optimisées pour la détection de l'additif F quelle que soit la concentration de l'additif G en présence sont d'abord présentées. La situation inverse où le produit G est à quantifier quelle que soit la concentration de l'additif F est ensuite détaillée.

Double quantification (premières conditions d'analyse) : Quantification de F en présence de G (Cary-Eclipse™ et Inibox™)

Les résultats obtenus à l'aide des systèmes Cary-Eclipse™ puis grâce au système Inibox™ sont successivement présentés. Dans chaque cas un premier tableau résume les conditions d'analyse tandis qu'un premier graphique présente la réponse de différentes séries de calibration dans ces conditions.

- La première série (carrés noirs) représente la réponse du polymère G. Si les conditions ont été correctement optimisées alors la pente sera nulle ou faible.
- Les trois autres séries représentent la réponse de l'inhibiteur F avec différentes concentrations fixes de l'inhibiteur G en présence dans la matrice. Si les conditions ont été correctement optimisées alors les trois courbes se confondent et la pente de la réponse moyenne du produit est largement supérieure à la pente de la réponse du produit précédent (points rouges : 0ppm de produit G en présence, triangles bleus : 50 ppm de produit G en présence, triangles verts : 100ppm de produit G en présence).

Un second tableau résume ensuite les intensités lumineuses obtenues lors de l'analyse des séries de calibration décrites précédemment. Un second graphique représente quant à lui la réponse moyenne du produit F (moyenne des trois séries de calibration précédentes) ainsi qu'une modélisation (du premier ou second ordre) de cette courbe.

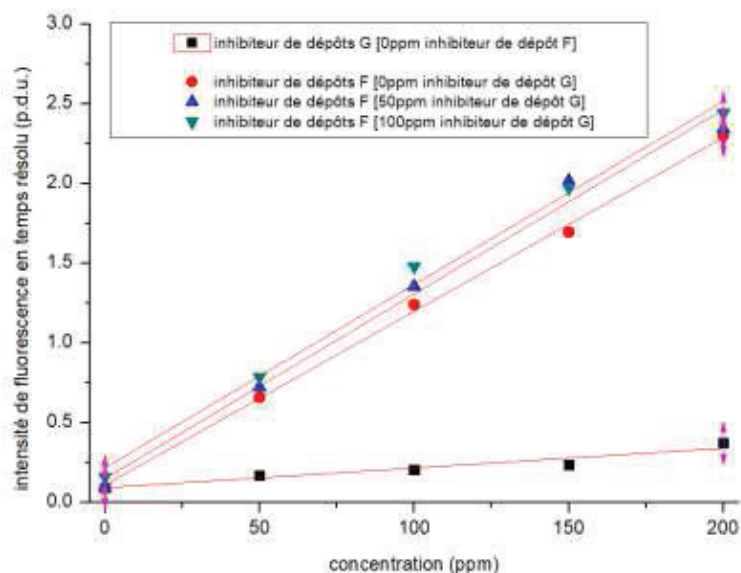
Un ultime tableau donne l'intensité obtenue suite à l'analyse (dans les mêmes conditions que précédemment) de trois échantillons contenant les produits F et G à des concentrations variables. La courbe de calibration moyenne précédente est utilisée pour estimer la concentration du produit F et le pourcentage de variation par rapport à la valeur attendue est calculé.

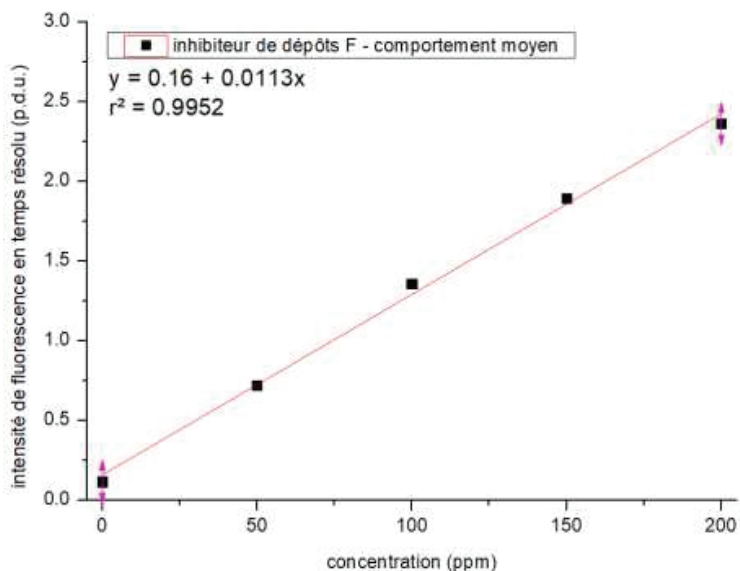
➤ Système Cary-Eclipse™

général	solution révélatrice:	Tb/antenne 40/20 - HEPES 1.2g/L pH6.5 NaCl 20g/L - NaN3 300ppm
	taux de dilution	1 volume d'échantillon 45 volumes de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	120 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	mesure ponctuelle
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	300nm
	largeur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	longueur d'onde d'émission fixée	545nm
	largeur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	3ms
	phase de collecte	2ms
	™ temps d'analyse par point balayé	0.5s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	600V
	cuvettes	4mL plastique

Tb/antenne 40/20 - HEPES 1.2g/L pH6.5 - NaCl 20g/L - NaN3 300ppm					
Concentration et nature du produit fixe (ppm)	0 ppm inhibiteur F	0 ppm inhibiteur G	50 ppm inhibiteur G	100 ppm inhibiteur G	comportement moyen
Concentration et nature du produit variable	inhibiteur G	inhibiteur F	inhibiteur F	inhibiteur F	inhibiteur F
0	0.10	0.10	0.10	0.16	0.12
50	0.17	0.66	0.73	0.79	0.72
100	0.21	1.24	1.36	1.48	1.36
150	0.24	1.70	2.02	1.97	1.90
200	0.37	2.30	2.34	2.44	2.36

	intensité de fluorescence en temps résolu (p.d.u)	concentration estimée pour l'inhibiteur F d'après le comportement moyen (ppm)	concentration attendue pour l'inhibiteur F (ppm)	pourcentage de différence sur l'estimation (%)	concentration en inhibiteur G en présence (ppm)
mélange inconnu 1	1.15	87.7	80.0	9.7	100
mélange inconnu 2	1.57	125.1	120.0	4.2	80
mélange inconnu 3	0.78	54.9	50.0	9.9	100



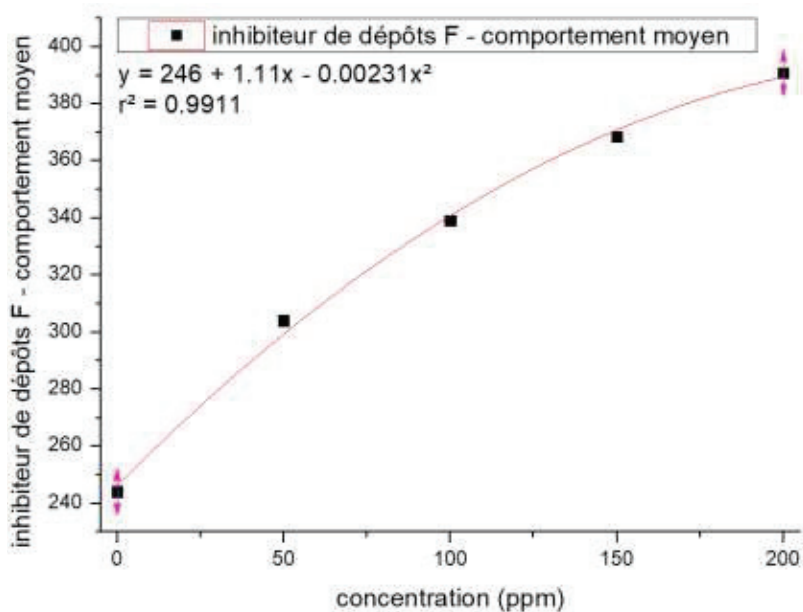
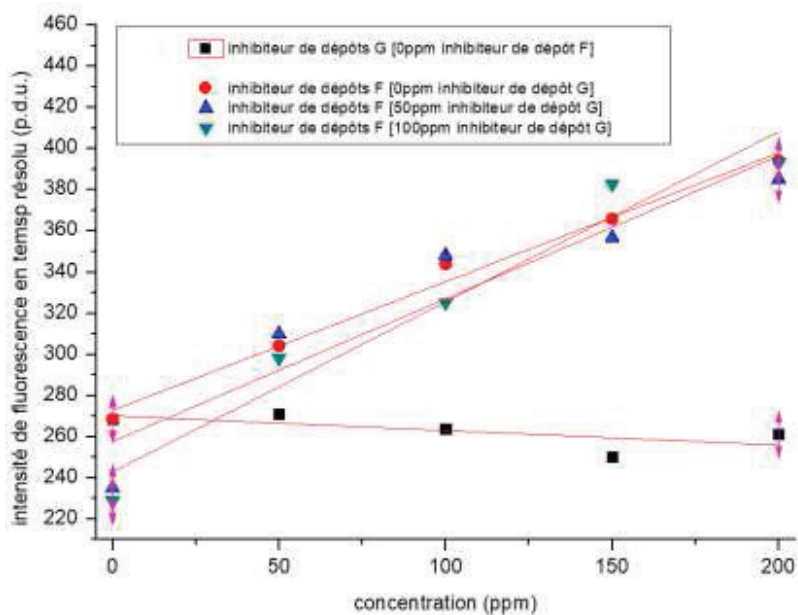


➤ Système Inibox

général	solution révélatrice	Tb/antenne 40/20 - HEPES 1.2g/L pH6.5 NaCl 20g/L - NaN3 300ppm
	taux de dilution	1 volume d'échantillon 45 volumes de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	120 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Inibox™, Glincs®
	type d'analyse	mesure ponctuelle
global	durée totale du cycle	12.5ms
	phase de délai	6.25ms
	phase de collecte	1.25ms
	temps d'analyse par point balayé	500 cycles
	cuvettes	4mL plastique

Tb/antenne 40/20 - HEPES 1.2g/L pH6.5 - NaCl 20g/L - NaN3 300ppm					
Concentration et nature du produit fixe (ppm)	0 ppm inhibiteur F	0 ppm inhibiteur G	50 ppm inhibiteur G	100 ppm inhibiteur G	comportement moyen
Concentration et nature du produit variable	inhibiteur G	inhibiteur F	inhibiteur F	inhibiteur F	inhibiteur F
0	268.5	268.5	235	228.8	244.10
50	271.1	304.2	310	298.1	304.10
100	263.9	344	348.2	325.1	339.10
150	250.3	365.9	356.9	382.6	368.47
200	261.1	394.2	385.2	393.4	390.93

	intensité de fluorescence en temps résolu (p.d.u.)	concentration estimée pour l'inhibiteur F d'après le comportement moyen (ppm)	concentration attendue pour l'inhibiteur F (ppm)	pourcentage de différence sur l'estimation (%)	concentration en inhibiteur G en présence (ppm)
mélange inconnu 1	325.10	86.87	80.00	8.59	100
mélange inconnu 2	338.80	106.47	120.00	-11.28	80
mélange inconnu 3	284.30	37.10	50.00	-25.80	100



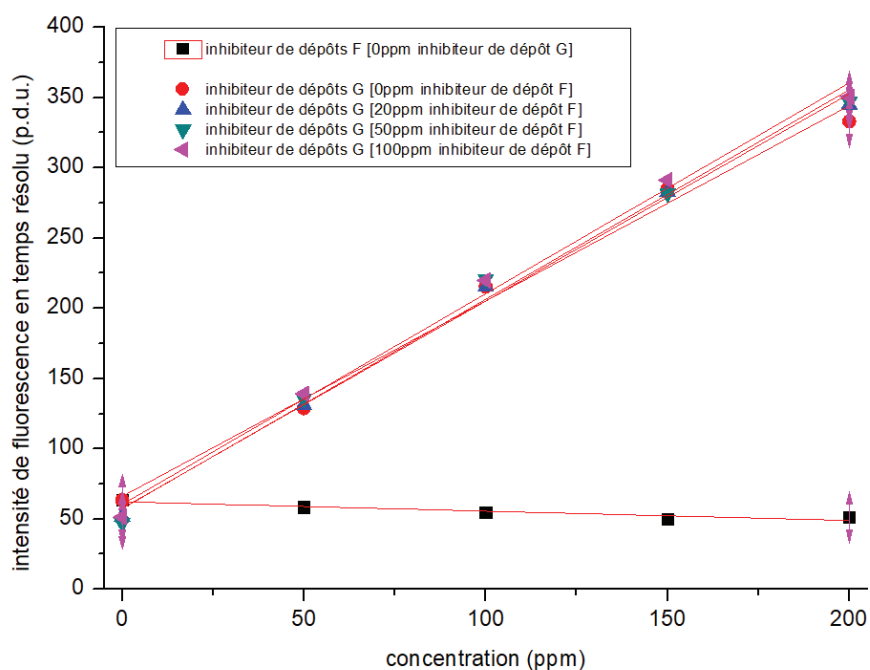
Double quantification (deuxièmes conditions d'analyse) : Quantification de G en présence de F (Cary-Eclipse™ et Inibox™)

Après optimisation, un second jeu de conditions orthogonales permettant la quantification du polymère G en présence du polymère F a pu être obtenu. Pour cela le pH de la solution révélatrice a été abaissé et une forte quantité du polymère F a été ajoutée à sa composition. On parle "d'activation" de la solution révélatrice par le polymère F.

➤ Système Cary-Eclipse

général	solution révélatrice	Eu/F 100/300 - HEPES 1.2g/L pH2.5 NaCl 100g/L - NaN3 300ppm
	taux de dilution	1 volume d'échantillon 6 volumes de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	60 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	mesure ponctuelle
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	390nm
	largueur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	longueur d'onde d'émission fixée	617nm
	largueur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	0.1ms
	phase de collecte	2ms
	temps d'analyse par point balayé	0.5s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	800V
	cuvettes	4mL plastique

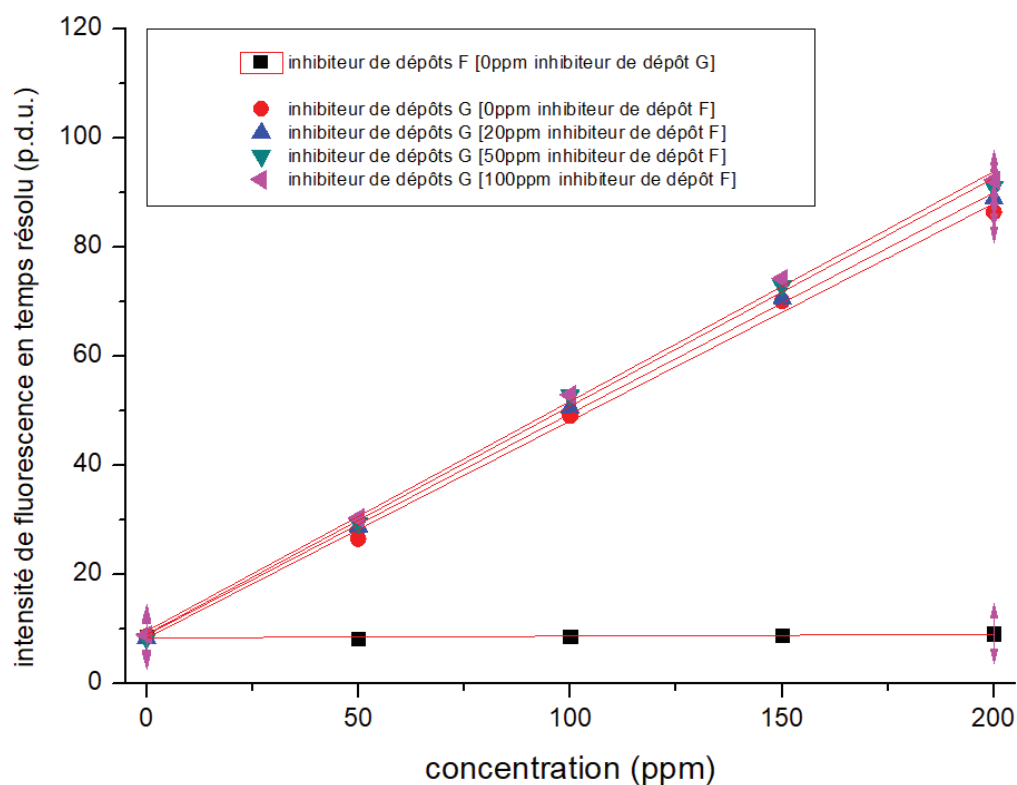
Eu/F 100/300 - HEPES 1.2g/L pH2.5 - NaCl 100g/L - NaN3 300ppm						
Concentration et nature du produit fixe (ppm)	0 ppm inhibiteur G	0 ppm inhibiteur F	20 ppm inhibiteur F	50 ppm inhibiteur F	100 ppm inhibiteur F	comportement moyen
Concentration et nature du produit variable	inhibiteur F	inhibiteur G	inhibiteur G	inhibiteur G	inhibiteur G	inhibiteur G
0	63.6	63.6	51.9	47.2	51.4	53.53
50	58.6	128.8	131.2	135.6	139.2	133.70
100	55	215.4	215.3	220.9	219.9	217.88
150	49.8	285.2	282.7	281.7	291.3	285.23
200	51.4	333.1	345	347	350.5	343.90
modèle linéaire	$y = 62.32 - 0.066x$	$y = 66.12 + 1.39x$	$y = 57.68 + 1.47x$	$y = 57.34 + 1.49x$	$y = 60.40 + 1.50x$	$y = 60.40 + 1.46x$
r^2	0.846	0.9892	0.9949	0.9909	0.9925	0.9947



➤ Système Inibox™

général	solution révélatrice	Eu/F 100/300 - HEPES 1.2g/L pH2.5 NaCl 100g/L - NaN3 300ppm
	taux de dilution	1 volume d'échantillon 6 volumes de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	60 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Inibox™, Glincs®
	type d'analyse	mesure ponctuelle
global	durée totale du cycle	12.5ms
	phase de délai	0.125ms
	phase de collecte	1.25ms
	temps d'analyse par point balayé	500 cycles
	cuvettes	4mL plastique

Eu/F 100/300 - HEPES 1.2g/L pH2.5 - NaCl 100g/L - NaN3 300ppm						
Concentration et nature du produit fixe (ppm)	0 ppm inhibiteur G	0 ppm inhibiteur F	20 ppm inhibiteur F	50 ppm inhibiteur F	100 ppm inhibiteur F	comportement moyen
Concentration et nature du produit variable	inhibiteur F	inhibiteur G	inhibiteur G	inhibiteur G	inhibiteur G	inhibiteur G
0	8.6987	8.6987	8.4289	8.2756	8.9427	8.586475
50	8.2557	26.586	28.8668	29.408	30.3653	28.806525
100	8.7208	49.1096	50.6677	52.8288	52.9855	51.3979
150	8.8635	70.1151	70.6724	72.927	74.2755	71.9975
200	9.2224	86.5069	88.9173	91.0883	92.3486	89.715275
modèle linéaire	$y = 8.42 + 0.0033x$	$y = 8.37 + 0.398x$	$y = 8.95 + 0.405x$	$y = 9.07 + 0.418x$	$y = 9.63 + 0.421x$	$y = 9.01 + 0.411x$
r^2	0.42	0.9966	0.9987	0.9973	0.998	0.998



d) Double quantification en eaux de production

Les analyses dans des eaux de production (soit des eaux obtenues après séparation des phases aqueuses et organiques de l'effluent pétrolier, visibles en Figure 80) sont plus complexes à mener que les analyses dans les eaux reconstituées. Plusieurs raisons peuvent être invoquées :

- présence de particules solides en suspension (dépôts minéraux, corrosion, sable ...) et de gouttelettes de pétrole susceptibles de diffuser la lumière et de gêner l'analyse.
- présence de divers additifs à des concentrations inconnus (anti-mousse, anti-détonant ...) pouvant interférer avec la méthode
- existence d'une certaine coloration. Cette tendance va diminuer le signal collecté du fait de l'absorption des photons incidents et émis.

Néanmoins les analyses dans ces matrices plus complexes que les eaux reconstituées sont possibles. Les figures suivantes présentent les conditions d'analyses orthogonales optimisées pour la double quantification de deux inhibiteurs de dépôts utilisés sur une plate-forme en mer du Nord. L'ensemble des échantillons (échantillons de calibration et échantillons inconnus) est préparé à l'aide des solutions commerciales et dans l'eau de production du site fournies par l'exploitant.



Figure 79 Allure de diverses eaux de production reçues de nos partenaires

Double quantification (premières conditions d'analyse) : Quantification de H en présence de J

Ces premières conditions permettent la quantification du produit H quelle que soit la concentration du produit J en présence. Le Tableau 49 détaille les conditions d'analyse. On notera que la solution révélatrice est activée par le polymère J à hauteur de 25ppm. L'excitation est fixée au niveau de la bande d'absorption principale de la molécule antenne.

Tableau 47 Détails des premières conditions orthogonales d'analyse pour la double quantification des produits H et J dans l'eau de production

Premières conditions d'analyse		
général	solution révélatrice	Eu/antenne/J 10/40/25 - Acetate 1.2g/L pH4.0 - NaCl 100g/L - NaN3 300ppm
	taux de dilution	1 volume d'échantillon 9 volumes de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	60 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	mesure ponctuelle
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	350nm
	largueur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	longueur d'onde d'émission fixée	545nm
	largueur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	0.1ms
	phase de collecte	2.5ms
	temps d'analyse par point balayé	0.1s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	800V
	cuvettes	4mL plastique

Les analyses des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans ces conditions donne les résultats du Tableau 50 et de la Figure 81.

Tableau 48 Résultats bruts des analyses des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans les premières conditions orthogonales

Eu/antenne/J 10/40/25 - Acetate 1.2g/L pH4.0 - NaCl 100g/L - NaN3 300ppm		
Concentration et nature du produit fixe (ppm)	0 ppm inhibiteur J	0 ppm inhibiteur H
Concentration et nature du produit variable (ppm)	inhibiteur H	inhibiteur J
0	32.3	32.6
50	148.3	36.4
100	284.8	36.2
150	425.1	34.6
200	565.4	34.7
modèle linéaire	$y = 22.5 + 2.68x$	$y = 34.4 + 0.0047x$
r^2	0.9982	0.0596

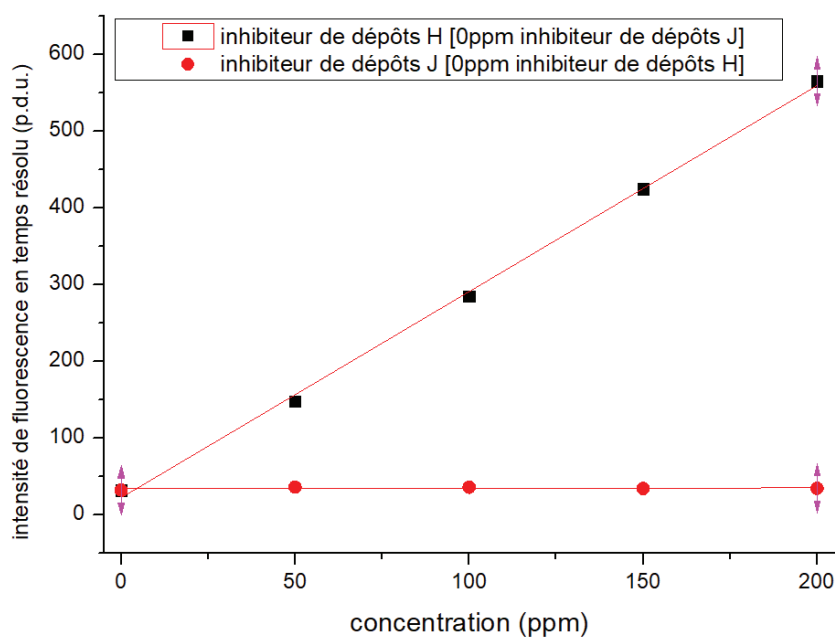


Figure 80 Allure des courbes de calibration obtenues suite à l'analyse des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans les premières conditions orthogonales

On note que, conformément au caractère orthogonal des conditions d'analyse, la réponse de l'inhibiteur J est quasi-nulle tandis que la réponse de l'inhibiteur H est importante.

Double quantification (deuxièmes conditions d'analyse) : Quantification de J en présence de H

Ces deuxièmes conditions permettent la quantification du produit J quel que soit la concentration du produit H en présence. Le Tableau 51 détaille les conditions d'analyse. On notera que la solution révélatrice est activée par le polymère H à hauteur de 10ppm. L'excitation est fixée au niveau de la bande d'absorption principale du polymère J.

Tableau 49 Détails des deuxièmes conditions orthogonales d'analyse pour la double quantification des produits H et J dans l'eau de production

Secondes conditions d'analyse		
général	solution révélatrice	Tb/H 20/10 - HEPES 1.2g/L pH7.0 - NaCl 100g/L - NaN3 300ppm
	taux de dilution	1 volume d'échantillon 9 volumes de solution révélatrice
	temps d'attente après mélange	60 minutes
	spectrofluorimètre à temps résolu	Cary-Eclipse, Agilent®
	type d'analyse	mesure ponctuelle
excitation	longueur d'onde d'excitation fixée	270nm
	largeur spectrale du monochromateur d'entrée	20nm
	filtre excitation	aucun
émission	longueur d'onde d'émission fixée	545nm
	largeur spectrale du monochromateur de sortie	20nm
	filtre émission	430nm-1100nm
global	durée totale du cycle	10ms
	phase de délai	0.1ms
	phase de collecte	2.5ms
	temps d'analyse par point balayé	0.1s
	tension aux bornes du photomultiplicateur	600V
	cuvettes	4mL plastique

Les analyses des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans ces conditions donnent les résultats du Tableau 52 et de la Figure 81.

Tableau 50 Résultats bruts des analyses des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans les deuxièmes conditions orthogonales

Tb/H 20/10 - HEPES 1.2g/L pH7.0 - NaCl 100g/L - NaN3 300ppm		
Concentration et nature du produit fixe (ppm)	0 ppm inhibiteur J	0 ppm inhibiteur H
Concentration et nature du produit variable (ppm)	inhibiteur H	inhibiteur J
0	126.7	126.9
50	123.5	145.8
100	125.5	164.4
150	125.2	187.6
200	124.6	205.6
modèle linéaire	$y = 123.5 - 0.0042x$	$126.2 + 0.398x$
r^2	0.1052	0.9985

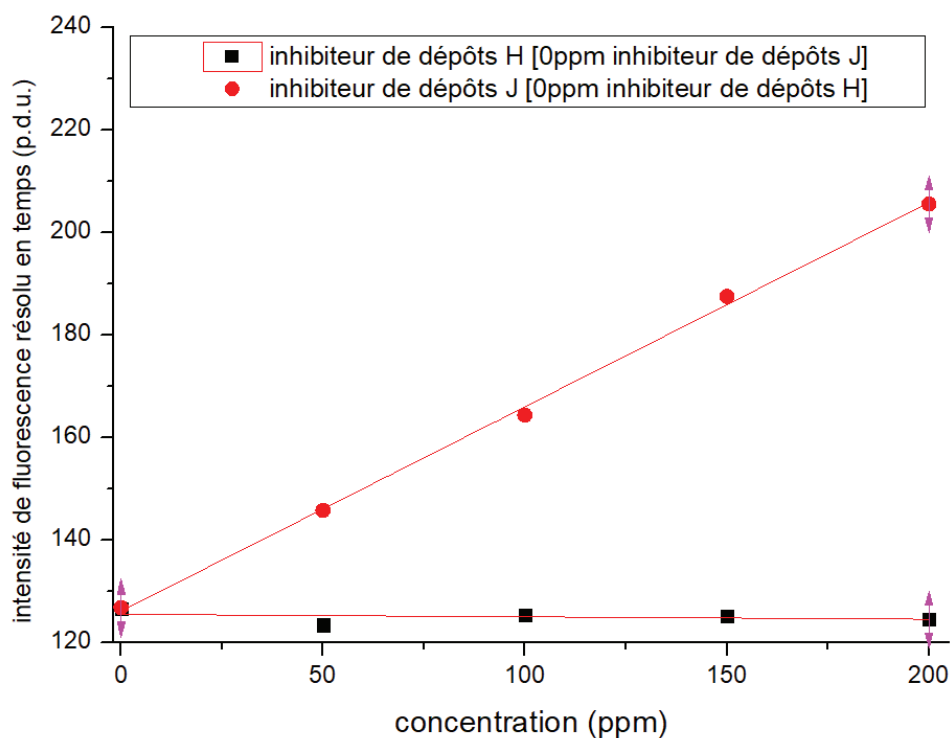


Figure 81 Allure des courbes de calibration obtenues suite à l'analyse des séries de calibration des inhibiteurs H et J dans les secondes conditions orthogonales

On note que, conformément au caractère orthogonal des conditions d'analyse, la réponse de l'inhibiteur H est quasi-nulle tandis que la réponse de l'inhibiteur J est importante.

Analyse d'échantillons inconnus

Des échantillons mixtes (contenant les deux inhibiteurs dans la même matrice) sont préparés pour tenir lieu d'échantillons inconnus. Ces échantillons sont analysés dans les deux conditions d'analyse orthogonales précédentes.

La concentration de l'inhibiteur H est extrapolée à partir de l'intensité mesurée pour l'échantillon dans les premières conditions d'analyse et l'équation de la droite de calibration obtenue pour le polymère H dans ces conditions. Pour l'inhibiteur J la même démarche est appliquée en utilisant cette fois les secondes conditions orthogonales. Les résultats sont visibles dans le Tableau 53 :

Tableau 51 Résultats des analyses d'échantillons mixtes

code échantillon inconnu	composition des échantillons inconnus		analyse des échantillons inconnus		extrapolation de la concentration en inhibiteur H		extrapolation de la concentration en inhibiteur J	
	concentration en inhibiteur H	concentration en inhibiteur J	intensité de fluorescence à temps résolu obtenue dans les premières conditions d'analyse	intensité de fluorescence à temps résolu obtenue dans les secondes conditions d'analyse	extrapolation de la concentration en inhibiteur H à partir de sa courbe de calibration dans les secondes conditions d'analyse	pourcentage variation	extrapolation de la concentration en inhibiteur J à partir de sa courbe de calibration dans les secondes conditions d'analyse	pourcentage variation
	ppm	ppm	p.d.u.	p.d.u.	ppm	%	ppm	%
échantillon 1	100	100	161.6	264.6	88.9	-11.1	90.1	-9.9
échantillon 2	150	50	185.6	152.0	149.2	-0.5	48.2	-3.6
échantillon 3	50	150	146.0	413.3	49.7	-0.5	145.5	-3.0

Malgré le passage d'une matrice eau reconstituée vers une matrice eau réelle (avec tous les problèmes potentiel listés précédemment) la précision de la double quantification reste satisfaisante (inférieure à 10% pour les deux produits dans la plupart des cas). Il reste à voir si la précision des analyses obtenue sur site avec ce même protocole seraient du même ordre.

e) Conclusion et perspectives

La méthode a fait ses preuves en laboratoire. Il est par exemple possible de quantifier simultanément deux additifs dispersés dans une eau de production avec une précision sur l'estimation de la concentration inférieure à 10%.

Néanmoins afin d'assurer le futur de la méthode un certain nombre de points de travail et d'exploration restent à valider :

Il convient en premier lieu de prendre en compte les retours et commentaires obtenus suite à l'application sur site de la méthode. Celle-ci est prévue sur une plate-forme pétrolière en mer du Nord et concerne la double quantification de deux inhibiteurs de dépôts. Les enseignements tirés de cette première utilisation en conditions réelles devront rapidement être intégrés dans le processus

de développement de la méthode (protocole, solution révélatrice, paramètres de fluorescence en temps résolu ...) mais aussi dans la construction de l'Inibox™.

Un travail conséquent reste en effet encore à produire sur le développement du prototype. Tant la sensibilité que la reproductibilité doivent être améliorées. Le logiciel de contrôle doit lui aussi être optimisé et complété pour répondre au mieux aux attentes et besoins de l'utilisateur.

Afin d'augmenter l'attrait de la technologie pour l'exploitant pétrolier il est intéressant de chercher à étendre la méthode à la quantification d'autres classes d'additif employés lors de l'extraction de pétrole et de gaz.

De la même manière étendre la technique à l'obtention d'informations structurales relatives à l'additif en ferait un outil d'autant plus puissant. Le suivi des modifications chimiques et structurales subies par les additifs lors de leurs séjours dans les réservoirs pétroliers présentent par exemple un intérêt certain pour l'optimisation des programmes d'injection.

On notera par ailleurs que les additifs d'ores et déjà quantifiables par la méthode sont utilisés par un large spectre de secteurs industriels. La majorité des industries manipulant des grandes quantités d'eaux sont par exemple victimes de corrosion et de dépôts minéraux et emploient des inhibiteurs pour s'en protéger: circuit de refroidissement des centrales nucléaires, agriculture, traitements des eaux usées, piscines et fontaines, osmose inverse ou encore géothermie. Il serait intéressant d'optimiser la méthode à d'autres conditions industrielles (composition de la matrice, concentration et nature des additifs, température et pH ...) pour la proposer à d'autres industriels en recherche d'une méthode d'analyse simple, rapide et économique.

Une réflexion quant à la possibilité d'automatiser l'analyse est déjà en cours. Elle doit être poursuivie pour aboutir à un système fonctionnant sans besoin d'un opérateur humain à chaque analyse.

CONCLUSION

Généralités et objectifs

Durant les quatre années de cette thèse, deux grands axes de recherches du laboratoire ont été approfondis et élargis :

- i) **La quantification d'additifs chimiques** à l'aide de sondes luminescentes en temps résolu
- ii) **Le marquage anti-contrefaçon** à l'aide de marqueurs luminescents en temps résolu.

Dans les deux cas l'objectif a été la mise au point de méthodes et protocoles destinés à répondre de manière élégante et innovante à des problématiques industrielles. Pour cela un lien direct avec les milieux industriels concernés a été recherché et entretenu tout au long des travaux.

La conception de méthodes analytiques s'est progressivement tournée vers la construction de véritables technologies avec le développement du fluorimètre en temps résolu Inibox™ et de son logiciel de contrôle IniboxControl™. Cet appareil compact et résistant est indispensable pour un transfert des méthodes du laboratoire vers l'industrie.

Une stratégie commerciale de vente et de diffusion des technologies développées a même été envisagée en lien avec la start-up universitaire Glincs chargée de les porter sur le marché.

Fluorescence à temps résolu

La composante commune à tous les travaux présentés dans ce manuscrit est la fluorescence en temps résolu et tout particulièrement son application à la détection de traces d'ions lanthanides. Il s'agit d'une méthode d'analyse spectrofluorimétrique avancée dans laquelle le laboratoire présente une expertise certaine.

Ce type d'analyse permet la collecte spécifique du signal des espèces luminescentes présentant des longues durées d'émission. Comme cela a été vu au travers des différentes applications le signal des ions lanthanides peut ainsi être isolé du signal de matrices industrielles complexes.

Marquage anti-contrefaçon

Préalablement à mon arrivée en doctorat dans l'équipe, des recherches avaient déjà mené au dépôt d'un brevet concernant le marquage des perles de culture à l'aide d'ions lanthanides et d'une détection par analyse de fluorescence en temps résolu. Les déposants étaient l'université de Lyon et l'entreprise MonacoGemLab.

Au cours de ma thèse, cette méthode a été étendue au marquage des produits pétroliers : pétroles bruts et essences raffinées entre autres. Un brevet déposé par l'université de Lyon et notre partenaire InnoventTeam a été déposé pour protéger la méthode. Les points clés de la mise au point de la méthode sont listés ci-dessous :

- Différentes structures de marqueurs ont été imaginées et testées et deux stratégies imaginées : détection directe avec utilisation d'un ligand permanent (ClassGreen et ClassRed) et détection

indirecte avec utilisation d'un ligand d'introduction (ChelGreen et ChelRed) et d'un ligand de détection.

- Différentes formulations pour les marqueurs ont été testées. Les solutions de marquage optimisées contiennent le marqueur à une centaine de gramme par litre dans l'hexanol et se dispersent très bien dans les différents solvants pétroliers à marquer.
- Les taux de marquage à appliquer selon l'objectif du marquage (simple authentification, détection d'un taux de dilution, ...) ont été optimisés et différentes voies d'introduction du marqueur sur des cuves de grand volume testées. Un travail reste à fournir sur ce point
- L'effet de la température de stockage du fluide marqué sur le signal a été testé ainsi que la présence d'une éventuelle interférence avec la présence de marqueur ADN. L'effet de la température sur le signal semble être à atténuer.
- La synthèse à grande échelle des marqueurs ChelRed et ChelGreen a été mise en place. Le protocole reste cependant à optimiser.
- Des preuves de concept concernant l'estimation du taux de mélange de deux fluides marqués, du taux de dilution d'un fluide marqué par un fluide non marqué et d'un mélange triple avec deux fluides marqués ont été établies.
- Un test industriel à grande échelle concernant le marquage individuel puis le mélange de deux silos de solvant a été préparé (mais non réalisé au final).

De nombreux points restent néanmoins à tester ou à optimiser Les plus cruciaux sont listées plus bas :

- Le signal obtenu est pour le moment largement dépendent de la matrice dans lequel le marqueur est dispersé. Dans la mesure du possible, il convient de tendre vers l'obtention d'un signal équivalent quelle que soit la nature du solvant marqué.
- Un troisième marqueur doit si possible être ajouté aux gammes de marqueurs déjà disponibles. Ce marqueur supplémentaire serait entre autre utile pour l'analyse de mélange triple.

En dernier lieu il convient de trouver une première application industrielle. Cela permettra de collecter un grand nombre d'information et de faire progresser rapidement le développement de la technologie.

Quantification des additifs chimiques

Avant mon arrivée au laboratoire une méthode de quantification des inhibiteurs de dépôts minéraux dans le contexte de l'extraction de pétrole et de gaz naturelle avait déjà été brevetée en co-dépôt par l'université de Lyon et l'entreprise Total.

L'idée centrale du brevet est de confronter l'additif à une sonde luminescente à base d'ion lanthanide. Pour cela une solution révélatrice contenant la sonde est mélangée à l'effluent industriel. La reconnaissance entre les deux objets modifie les propriétés de luminescence de l'ion et permet de quantifier l'additif. Durant la durée de mon doctorat plusieurs améliorations ont été apportées à la méthode :

- La méthode a été testée sur de nouvelles classes d'additif. Cela aura mené au dépôt de deux nouveaux brevets concernant respectivement le dosage des inhibiteurs de corrosion et des polymères visco-élastiques dans le contexte de l'extraction de pétrole et de gaz naturel.
- La possibilité de quantification de plusieurs additifs dans une même matrice via l'optimisation de conditions d'analyse orthogonales a été imaginée et testée avec succès sur plusieurs situations industrielles. Une méthodologie pour l'établissement de telles conditions a par ailleurs été mise au point (pH et salinité de la solution révélatrice, activation de la solution révélatrice par les autres additifs).
- La sensibilité et la reproductibilité des analyses ont été améliorées. Pour cela un travail profond sur les conditions d'analyses a été entrepris. L'une des solutions principales est l'utilisation de précomplexants dans la composition de la solution révélatrice.
- Six solutions révélatrices standards ont été mises au point. Elles contiennent entre autre : un tampon acidobasique (réponse invariante en fonction du pH de l'effluent), une grande quantité de sel (réponse invariante en fonction de la salinité de l'effluent) et un composé antibactérien (stabilité sur le long terme).
- Des protocoles d'analyses de divers produits à basses concentrations ont été mis au point. Certains additifs ont pu être quantifiés avec précision sur une gamme de concentration aussi réduite que [0ppm-1ppm] contre [0ppm-200ppm] habituellement. Pour cela il convient principalement de jouer sur le taux de dilution et sur la concentration en sonde de la solution révélatrice.
- La méthode a pu être testée sur des eaux de production reçues de différentes plateformes de la part de nos partenaires. Après optimisation des conditions d'analyse, des quantifications et même des doubles quantifications précises ont pu être menées dans de tels effluents industriels. Une certaine méthodologie pour la recherche de conditions adaptées à ces matrices complexes a été établie (forte dilution de l'échantillon dans la solution révélatrice, utilisation de cuvettes dite semi-micro avec un trajet optique limitée, ...).
- Une première application industrielle est prévue sur plate-forme pétrolière en mer du Nord. Elle correspond au double dosage de deux inhibiteurs de dépôts injectés dans un puits à haute température et haute pression.

Pour continuer toutes ces avancées, la recherche doit être poursuivie sur diverses thématiques avant de considérer la méthode comme mature. On citera notamment :

- Les différents essais effectués sur des matrices industrielles ont été réalisés avec des eaux reçues de nos partenaires. Néanmoins cela ne permet pas d'explorer la variabilité de la composition des eaux de production. Le test sur site prévu sera riche en enseignements sur ce point.
- De la même façon le vieillissement subis par les additifs lors de leur séjour dans le réservoir de roche n'a pour le moment pas été testé. Là encore le test sur site devrait permettre d'explorer ce phénomène.

Pour terminer la méthode sera présentée à nouveau sur des congrès spécialisée. L'objectif est d'attirer l'attention et d'obtenir des commentaires avisés de la part tant des chercheurs que des opérateurs du milieu pétrolier.

BIBLIOGRAPHIE

1. Bettencourt-dias, A. De. *Luminescence of lanthanide ions in coordination compounds and nanomaterials*.
2. Chen, R. & Pagonis, V. *Thermally and optically stimulated luminescence : a simulation approach*.
3. Case, A. & Stout, B. *Photoluminescence : Applications, Types and Efficacy*.
4. Ma, D., Ye, Z. & Yang, Y. Photoluminescent analysis of Zn_{1-x}Cd_xO alloys. *Appl. Phys. B* **82**, 85–87 (2006).
5. Soini, E. & Lovgren, T. Time-resolved fluorescence of lanthanide probes and applications in biotechnology. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **18**, 37–41 (1987).
6. Noomnarm, U. & Clegg, R. M. Fluorescence lifetimes: Fundamentals and interpretations. *Photosynth. Res.* **101**, 181–194 (2009).
7. Diamandis, E. Immunoassays with time-resolved fluorescence spectroscopy principles and applications. *Clin Biochem* **21**, 139–150 (1988).
8. Ngô, C. & Ngô, H. *Physique quantique - Introduction*.
9. Gribbin, J. *La physique quantique : Un guide d'initiation au monde subatomique*.
10. Atkins, P. & De Paula, J. *Physical Chemistry*.
11. Banwell, C. & McCash, E. *Fundamentals of molecular spectroscopy*.
12. Turro, N., Ramamurthy, V. & Scaiano, J. *Principles of molecular photochemistry : an introduction*.
13. Rendell, D. *Fluorescence and phosphorescence*.
14. Valeur, B. *Introduction à la fluorescence moléculaire*.
15. Wybourne, B. G. The fascination of the rare earths — then , now and in the future. *J. Alloys Compd.* **380**, 96–100 (2004).
16. Earnshaw, A. & Greenwood, N. *Chemistry of the elements - Second edition*.
17. Interior, U. . D. of the. *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2017*. (2017).
18. Humphries, M. Rare Earth Elements : The Global Supply Chain. *Congr. Research Serv.* (2013).
19. Massari, S. & Ruberti, M. Rare earth elements as critical raw materials : focus on international markets and future strategies. *Resour. Policy* **38**, 36–43 (2013).
20. Flaconnet, P. The economics of rare earths. *J. Less-Common Met.* **111**, 9–15 (1985).
21. Chunhui, H. *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*. (2010).
22. Yen, W. & Weber, M. *Inorganic Phosphors : compositions, preparation and optical properties*.
23. Yen, M., Shionoya, S. & Yamamoto, H. *Fundamentals of phosphors*.
24. Park, S., Mho, S. & Lee, K. Luminescence characteristics of Y₂O₃:Eu and Tb Phosphor. *Bull. Korean Chem. Soc.* **16**, 487–490 (1996).
25. Caravan, P., Ellison, J. J., McMurry, T. J. & Lauffer, R. B. Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents : structure , dynamics , and applications. *Chem. Rev.* **99**, 2293–2352 (1999).
26. Mignot, A. *et al.* A Top-Down Synthesis Route to Ultrasmall Multifunctional Gd-Based Silica Nanoparticles for Theranostic Applications. 6122–6136 (2013). doi:10.1002/chem.201203003
27. Freeman, L. *Clinical Scintillation Imaging*.

28. Rockfall, A., Hatrick, A., Armstrong, P. & Wastie, M. Diagnostic imaging.
29. Band, Y. Light and matter : Electromagnetism, optics, spectroscopy and lasers.
30. Goldrnan, L., Goldrnan, B. & Lieu, N. Van. Current Laser Dentistry. *Lasers Surg. Med.* **6**, 559–562 (1987).
31. Silfvast, W. Laser fundamentals.
32. Kurreck, J. & Stein, C. Molecular medicine : An introduction.
33. Voller, A., Bartlett, A. & Bidwell, D. E. Enzyme immunoassays with special reference to ELISA techniques. *J. Clin. Pathol.* **31**, 507–520 (1978).
34. Pirrung, M. C. How to make a DNA chip. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41**, 1276–1289 (2002).
35. Goldman, R., Swedlow, J. & Spector, D. Live cell imaging : A laboratory manual.
36. Richardson, F. S. Terbium(III) and Europium(III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. *Chem. Rev.* **82**, 541–552 (1982).
37. Wray, W., Boulikas, T., Wray, V. & Hancock, R. Silver staining of proteins in polyacrylamide gels.
38. Aubin, J. E. Autofluorescence of viable cultured mammalian cells. *J. Histochem. Cytochem.* 36–43 (1979).
39. Piszczek, G., Maliwal, B., Gryczynski, I., Dattelbaum, J. & Lakowicz, J. Multiphoton ligand-enhanced excitation of lanthanides. *J. Fluoresc.* **11**, (2001).
40. Axelrod, D., Koppel, D., Schlessinger, J., Elson, E. & Webb, W. Mobility measurement by analysis of fluorescence photobleaching recovery kinetics. *Biophys. J.* **16**, 1055–1069 (1976).
41. *International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology - Gold Book.* (2014).
42. Sabbatini, N. & Guardigli, M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201–228 (1993).
43. Parker, D. & Williams, J. A. G. Getting excited about lanthanide complexation chemistry. *J. Chem. Soc* 3613–3628 (1996).
44. Breslow, R., Belvedere, S., Gershell, L. & Leung, D. The chelate effect in binding, catalysis, and chemotherapy. *Pure Appl. Chem.* **72**, 333–342 (2000).
45. Yip, Y.-W., Wen, H., Wong, W.-T., Tanner, P. a & Wong, K.-L. Increased antenna effect of the lanthanide complexes by control of a number of terdentate N-donor pyridine ligands. *Inorg. Chem.* **51**, 7013–5 (2012).
46. Moore, E. G., Samuel, A. P. S. & Raymond, K. N. From antenna to assay : lessons learned in lanthanide luminescence. *Acc. Chem. Res.* **42**, 542–552 (2009).
47. Samuel, A. P. S., Xu, J. & Raymond, K. N. Predicting efficient antenna ligands for Tb (III) emission. *Inorg. Chem.* **48**, 687–698 (2009).
48. Clegg, R. M. Fluorescence resonance energy transfer. *Curr. Biol.* **6**, 103–110 (1995).
49. Selvin, P. R. The renaissance of fluorescence resonance energy transfer. *Nat. Struct. Biol.* **7**, 730–4 (2000).
50. Weber, G. Rotational Brownian Motion and Polarization of the Fluorescence of Solutions. *Adv. Protein Chem.* **8**, 415–459 (1953).
51. Vogel, S. S., Thaler, C., Blank, P. S. & Koushik, S. V. in *FLIM Microscopy in Biology and Medicine* 1–44 (2009).
52. Barua, A. *Fundamentals of industrial instrumentation.*

53. Merryman, J. Counterfeit art. *Int. J. Cult. Prop.* **1**, 27–78 (1992).
54. Zaichkowsky, J. *The psychology behind trademark infringement and counterfeiting*.
55. Bloch, P., Bush, R. & Campbell, L. Consumer 'accomplices' in product counterfeiting. *J. Consum. Mark.* **10**, 27–36 (1993).
56. *Code de la propriété intellectuelle 2017*. (2017).
57. Spink, J. A review of the economic impact of counterfeiting and piracy methodologies and assessment of currently utilized estimates. *Int. J. Comp. Appl. Crim. Justice* (2012).
58. Chaudhry, P. & Walsh, M. An assessment of the impact of counterfeiting in international markets: The piracy paradox persists. *Columbia J. World Bus.* **31**, 34–48 (1996).
59. Wilcock, A. E. & Boys, K. A. Reduce product counterfeiting : an integrated approach. *Bus. Horiz.* **57**, 279–288 (2014).
60. Knysh, A. *et al.* US 2009/0080760 Anticounterfeiting mark and methods. (2009).
61. Want, R. An Introduction to RFID technology. *IEEE* 25–33 (2006).
62. Weinstein, R. RFID : a technical overview and its application to the enterprise. *IEEE* 27–33 (2005).
63. Tuly, P. & Batina, L. *RFID-Tags for anticounterfeiting*.
64. Colligan, F. US 2058774 Marking petroleum products. (1936).
65. Semkow, T. & Parekh, P. Principles of gross alpha and beta radioactivity detection in water. *Health Phys.* **81**, 567–574 (2001).
66. Mackey, L., Rodriguez, P. & Schroeder, F. High-efficiency solid scintillation radioactivity detection for high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **208**, 1–8 (1981).
67. Wolfrum, C. & Josten, A. Oligonucleotides as coding molecules in an anti-counterfeiting system. *Nucleosides, Nucleotides and Nucleic Acids* **24**, (2005).
68. Jefferson, T. US 2002/0106811 A1 Method for the authentication of an item.
69. Szczepanik, M. WO 2016172137 A1 - Hydrophobic nucleic acid salts as security markers.
70. Orelup, R. US 4735631 Colored petroleum markers. **86**, (1988).
71. Michael, S. US 5498808 Fluorescent petroleum markers. (1996).
72. McGrew, S. US 6692031 B2 Quantum dot security device and method.
73. Aboutanos, V., Tiller, T., Reinhard, C. & Rascagnères, S. US 8685276 B2 Secure document comprising luminescent chelates.
74. Ross, G., Johnson, G., Clark, B. & Forrest, S. US 2005/0143249 A1 Security labels which are difficult to counterfeit. 1
75. Davoust, R. Prix et taxes de l'essence et du diesel dans les pays industrialisés. *notes de l'IFRI* (2008).
76. Gago, S. *et al.* Highly luminescent Tris(beta-diketonate)europium(III) complexes immobilized in a functionalized mesoporous silica. *Chem. Mater.* **17**, 5077–5084 (2005).
77. Shi, J. *et al.* Crystal structure and highly luminescent properties studies of bis-β-diketonate lanthanide complexes. *Inorg. Chem.* **52**, 5013–5022 (2013).
78. Binnemans, K. *Chapitre 225 - Rare-earth beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **35**, (2005).
79. Toth, E., Brucher, E., Lazar, I. & Toth, I. Kinetics of formation and dissociation of lanthanide(III)-DOTA complexes. *Inorg. Chem.* **33**, 4070–4076 (1994).

80. Moeau, J. *et al.* Complexing mechanism of the lanthanide cations Eu³⁺, Gd³⁺, and Tb³⁺ with 1,4,7,10-Tetrakis(carboxymethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (dota) characterization of three successive complexing phases: study of the thermodynamic and structural properties of. *Chem. a Eur. J.* (2004).
81. Loncin, M., Desreux, J. & Merciny, E. Coordination of lanthanides by two polyamino polycarboxylic macrocycles: formation of highly stable lanthanide complexes. *Inorg. Chem.* **25**, 2624–2648 (1986).
82. Oudkerk, M., Sijens, P., Van Beek, E. & Kuijpers, T. Safety and efficacy of dotarem (Gd-DOTA) versus magnevist (Gd-DTPA) in magnetic resonance imaging of the central nervous system. *Invest. Radiol.* **30**, 75–78 (1995).
83. Guan, Y., Hu, J. & Li, Y. A new anti-counterfeiting method : fluorescent labeling by safranin T in tobacco seed. *Acta Physiol plant* 1271–1276 (2011). doi:10.1007/s11738-010-0657-9
84. Burdick, D. & Leffler, W. *Petrochemicals in nontechnical language - fourth edition.*
85. Edwards, J. Crude oil and alternate energy production forecasts for the twenty-first century : the end of the hydrocarbon era. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **81**, 1292–1305 (1997).
86. Hamilton, J. D. *Understanding crude oil prices.* (2008).
87. Wingert, J. *La vie après le pétrole.*
88. Tissot, B. & Welte, D. *Petroleum formation and occurrence : a new approach to oil and gas exploration.*
89. Egloff, G., Nelson, E., Maxutov, C. & Wirth III, C. SPE 938048 G Desalting crude oils. *Soc. Pet. Eng.* (1938).
90. Alvarado, V. & Manrique, E. Enhanced Oil Recovery: An Update Review. *Energies* 1529–1575 (2010). doi:10.3390/en3091529
91. Blunt, M., Fayers, F. J. & Orr, F. M. Carbon dioxide in enhanced oil recovery. *Energy Convers.* **34**, 1197–1204 (1993).
92. Banat, I. M. Biosurfactants production and possible uses in microbial enhanced oil recovery and oil pollution remediation: A review. *Bioresour. Technol.* **51**, 1–12 (1995).
93. Seright, R. S. & Seheult, M. SPE 115142 Injectivity Characteristics of EOR Polymers. *SPE Annu. Technical Conf.* 1–14 (2008).
94. Abidin, A. Z., Puspasari, T. & Nugroho, W. A. Polymers for Enhanced Oil Recovery Technology. *Procedia Chem.* **4**, 11–16 (2012).
95. Chandrasekaran, S. *Advanced marine structures.*
96. Chandrasekaran, S. Dynamic analysis and design of offshore structures.
97. Slye, O. M. Fire Protection on the Beryl A Platform. *J. Pet. Technol.* 1377–1380 (1978).
98. Aytac, U., Mehdizadeh, Y. & Watson, V. SPE 98245 Security Management and How To Do It. *Soc. Pet. Eng.* (2006).
99. Hull, A., Alexander, D. & Klein, S. Survivors of the Piper Alpha oil platform disaster : long-term follow-up study. *Br. J. Psychiatry* 433–439 (2002).
100. Mills, P., Newell, G. & Johnson, D. Testicular cancer associated with employment in agriculture and oil and natural gas extraction. *Lancet* 207–210 (1984).
101. Price, M. & Kjenen, U. Using Experience To Build a Safer Platform. *J. Pet. Technol.* 264–268 (1990).
102. Kelland, M. *Production chemicals for the oil and gas industry.* (2009).

103. Awan, M. & Al-Khaledi, S. SPE 169626 MS Chemical treatments practices and philosophies in oilfields. *Soc. Pet. Eng.* (2014).
104. Hill, D. *et al.* SPE 74085 MS Reducing risk of oilfield chemicals to marine environments - Development practices, achievements and benefits. *Soc. Pet. Eng.*
105. Gilbert, Y. & Down, J. SPE 136708 MS Towards sustainable chemical use through chemical leasing. *Soc. Pet. Eng.* (2010).
106. Gill, J. NACE 96229 Development of scale inhibitors. *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (1996).
107. Dupuis, G., Al-Maamari, R., Al-Hashmi, A., Al-Sharji, H. & Zaitoun, A. SPE 264135 MS Mechanical and thermal stability of polyacrylamide-based microgel products for EOR.
108. Ruan, G. *et al.* SPE 178989 MS Citrate assisted metal phosphonate colloidal scale inhibitors for long-term squeeze treatments. *Soc. Pet. Eng.* (2016).
109. Graham, G. *et al.* SPE 49197 MS Scale inhibitor selection for continuous and downhole squeeze application in HP/HT conditions. *Soc. Pet. Eng.* (1998).
110. Daniels, J., Littlehales, I., Lau, L. & Linasres-Samaniego, S. SPE 169774 MS Laboratory methods for scale inhibitor selection for HP/HT fields. *Soc. Pet. Eng.* (2014).
111. Bruce, T. & Scoular, T. SPE 112610 MS Remote HP/HT wells in Egypt. *Soc. Pet. Eng.* (2008).
112. Hoshowski, J., Perez-Pineiro, R., Jenkins, A. & Cruz-Perez, D. NACE 20179466 Inhibitor Partitioning Efficiency Using Fluorescence Spectroscopy Detection. *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (2017).
113. Zahid, A. & Konstantinos, D. *Minerals scales and deposits.* (2015).
114. Amjad, Z. *Mineral scales in biological and industrial systems.*
115. Ismail, M. SPE 127745 MS Oil fields scale deposition prediction methodology. *Soc. Pet. Eng.* (2009).
116. Hinrichsen, C. NACE 98061 Preventing scale deposition in oil production facilities: An industry review. *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (1998).
117. Parsons, A. & McAdam, J. NACE 04073 Scaling on heat transfer surfaces: chemical versus non-chemical control. *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (2004).
118. Ochi, J., Dexheimer, D. & Coppel, P. SPE 165138 PA Produced-water-reinjection design and uncertainties assessment. *Soc. Pet. Eng.* (2014).
119. Tomson, M., Fu, G., Watson, M. & Kan, A. SPE 74656 MS Mechanisms of scale inhibitor. *Soc. Pet. Eng.* (2002).
120. Baraka-lokmane, S. *et al.* Design and Performance of Novel Sulphide Nanoparticle Scale Inhibitors for North Sea HP/HT Fields. *Soc. Pet. Eng.* **11–12**, 20 (2016).
121. Gupta, D. NACE 04406 Green inhibitors - where are we ? *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (2004).
122. Denney, D. SPE 0399-0072 Oil-soluble scale inhibitor. *Soc. Pet. Eng.* (1999).
123. Johnson, A., Eslinger, D. & Larsen, H. SPE 46026 MS An abrasive jetting scale removal system. *Soc. Pet. Eng.* (1998).
124. Kunanz, H. & Wölfel, S. SPE 169770 MS Scale removal with ultrasonic waves. *Soc. Pet. Eng.* (2014).
125. Rhudy, J. SPE 25161 MS Removal of mineral scale from reservoir core by scale dissolver. *Soc. Pet. Eng.* (1993).
126. Huang, T. & McElfresh, P. SPE 74678 MS Removal of scale and fines at high temperatures. *Soc. Pet. Eng.* (2002).

127. Schweitzer, P. *Corrosion engineering handbook - second edition*.
128. Schremp, F. Corrosion prevention for offshore platforms. *J. Pet. Technol.* 605–612 (1984).
129. Cole, I. S. & Marney, D. The science of pipe corrosion : A review of the literature on the corrosion of ferrous metals in soils. *Corros. Sci.* **56**, 5–16 (2012).
130. Javaherdashti, R., Nwaoha, C. & Tan, H. *Corrosion and materials in the oil and gas industry*.
131. Tebbal, S. & Kane, R. NACE 96607 Review of critical factors affecting crude corrosivity. *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (1996).
132. Kifner, J. & Morris, W. OTC 8498 MS Considerations for line pipe material reliability. *Offshore Technol. Conf.* (1997).
133. Race, J. & Stephen, P. NACE 02088 Assessment of corrosion in low toughness pipe material. *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (2002).
134. Dawans, F., Jarrin, J. & Hardy, J. SPE 15814 PA Improved thermoplastic materials for offshore flexible pipes. *Soc. Pet. Eng.* (1988).
135. Surkein, M. & LaFontaine, J. ISOPE 10-165 Trends in pipe coating process. *Int. Soc. Offshore Polar Eng.* (2010).
136. Compton, K. OTC 1271 MS Cathodic protection of offshore structures. *Offshore Technol. Conf.* (1970).
137. Leng, D., Powers, R. & Lasa, I. NACE 00795 Zinc mesh cathodic protection systems. *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (2000).
138. Rostami, A. SPE 121726 MS Review and evaluation of corrosion inhibitors used in well stimulation. *Soc. Pet. Eng.* (2009).
139. Fingsar, M. & Jackson, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry : A review. *Corros. Sci.* **86**, 17–41 (2014).
140. Wilson, D. NACE 08077 A new multi-fonctional corrosion and scale inhibitor. *Natl. Assoc. Corros. Eng.* (2008).
141. Dunlap, D., Boles, J. & Novotny, R. SPE 14822 MS Method for improving hydrocarbon/water ratios in producing wells. *Soc. Pet. Eng.* (1986).
142. Aboujafar, S. SPWLA 2014-N Effect of oil viscosity and brine salinity/viscosity on water/oil relative permeability and residual saturations. *Soc. Petrophysicists Well-Log Anal.* (2014).
143. Bondor, P., Hite, J. & Avasthi, S. SPE 94637 MS Planning EOR projects in offshore oil fields. *Soc. Pet. Eng.* (2005).
144. Heemskerk, J., Rosmalen, R., Janssen-van, R., Holtslag, R. & Teeuw, D. SPE 12652 MS Quantification of viscoelastic effects of polyacrylamide solutions. *Soc. Pet. Eng.* (1984).
145. Ghoumrassi-Barr, S. & Aliouche, D. OMC 2015-489 Characterisation and rheological study of Xanthan polymer for Enhanced Oil Recovery (EOR) application. *Offshore Mediterr. Conf.* (2015).
146. Zhao, X., Qui, Z., Zhou, G., Huang, W. & Chen, G. ISOPE M-15-843 Experimental study on methane hydrate inhibitors for hydrate control in deep-sea drilling. *Int. Soc. Offshore Polar Eng.* (2015).
147. Kelland, M., Svartaas, T. & Dybvik, L. SPE 30420 MS Studies on new gas hydrate inhibitors. *Soc. Pet. Eng.* (1995).
148. Cassani, F., Ortega, P., Davila, A., Rodriguez, W. & Seranno, J. SPE 23681 MS Evaluation of foam inhibitors at the Jusepin oil/gas separation plant, El Furrial Field, eastern Venezuela. *Soc. Pet. Eng.* (1992).

149. Bennet, D. SPE 186950 MS Oilfield microbiology: effective evaluation of biocide chemicals. *Soc. Pet. Eng.* (2017).
150. Fink, J. *Engineers guide to oil field chemicals and fluids.* (2012).
151. Bjornebekk, S., Eidsvik, I. & Frafjord, P. OTC 7274-MS Subsea umbilicals: Operational experience and new development. *Offshore Technol. Conf.* (1993).
152. Leggalais, L., Stratfold, M. & Hardy, J. OTC 7273 MS A new generation of umbilical hoses. *Offshore Technol. Conf.* (1993).
153. KERVER JK & HEILHECKER JK. Scale Inhibition By Squeeze Technique. *J. Can. Pet. Technol.* **8**, 15–23 (1969).
154. King, G. E. & Warden, S. L. SPE 18485 Introductory work in scale inhibitor squeeze performance: core tests and field results. *Soc. Pet. Eng.* (1989).
155. Sorbie, K. S., Wesselingh, E. M., Yuan, M. D., Lemanczyk, R. Z. & Todd, A. C. Scale inhibitor squeeze strategies in horizontal wells. *J. Can. Pet. Technol.* **36**, 27–35 (1997).
156. Baraka-Lokmane, S. *et al.* Design and Performance of Novel Sulphide Nanoparticle Scale Inhibitors for North Sea HP/HT Fields. *Soc. Pet. Eng.* 1–23 (2016). doi:<https://doi.org/10.2118/179866-MS>
157. Fuller, A., Mackay, F., MacKenzie, C., Rowley-Williams, C. & Perfect, E. SPE 141242 MS Development of new chemical additive detection methods inspired by the life sciences. *Soc. Pet. Eng.* (2011).
158. Zhang, Y. *et al.* SPE 169773 MS Scale inhibitor residual analysis: Twenty-first century approach. *Soc. Pet. Eng.* (2014).
159. Graham, A., Boak, L., Neville, A. & Sorbie, K. SPE 93311 MS How minimum inhibitor concentration (MIC) and sub-MIC concentrations affect bulk precipitation and surface scaling rates. *Soc. Pet. Eng.* (2005).
160. MacFarlane, T. SPE 36032 MS The market for ‘greener’ chemicals. *Soc. Pet. Eng.* (1996).
161. Daulton, D., McMahon, J., Kuc, B., Ake, C. & Hill, D. SPE 159690 MS Global chemical evaluation process to qualify regulatory and environmental characteristics of oilfield chemical products. *Soc. Pet. Eng.* (2012).
162. Dean, J. *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy.*
163. Boumans, P. *Inductively coupled plasma mission spectroscopy, applications and fundamentals.*
164. Moor, C., Lymberopoulos, T. & Dietrich, V. Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS. *Microchim. Acta* **136**, 123–128 (2001).
165. Marshall, K., Kyle, M. & Graham, G. SPE 141575 MS Analysis of sulphonated polymers in oilfield brines. *Soc. Pet. Eng.* (2011).
166. Todd, M., Moir, G. & Goulding, J. Development of the Next Generation of Phosphorous Tagged Polymeric Scale Inhibitors. *Soc. Pet. Eng.* (2010).
167. Kromidas, S. *The HPLC expert.*
168. Kromidas, S. HPLC made to measure.
169. Chao, L. & Yanbing, Z. Specific postcolumn detection method for HPLC assay of homocysteine based on aggregation of fluorosurfactant-capped gold nanoparticles. *Anal. Chem.* **79**, 666–672 (2007).
170. Al-Rashdan, A., Heitkemper, D. & Caruso, J. Lead speciation by HPLC—ICP—AES and HPLC—ICP—MS. *J. Chromatogr. Sci.* **29**, 98–102 (1991).

171. Peres, G., Rath, S. & Reyes, F. A HPLC with fluorescence detection method for the determination of tetracyclines residues and evaluation of their stability in honey. *Food Control* **21**, 620–625 (2010).
172. Dalluge, J., Nelson, B., Thomas, J. & Sander, L. Selection of column and gradient elution system for the separation of catechins in green tea using high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* **793**, 265–274 (1998).
173. Young, C. & Weigand, R. An Efficient Approach to Column Selection in HPLC Method Development. *LCGC North Am.* **20**, 464–473 (2002).
174. Schuler, P. SPE 21005 MS Analysis of scale inhibitors by ion chromatography. *Soc. Pet. Eng.* (1991).
175. Popov, K. *et al.* Synthesis and properties of novel fluorescent-tagged polyacrylate-based scale inhibitors. *J. Appl. Polym. Sci.* **134**, 1–11 (2017).
176. Du, K., Zhou, Y., Wang, L. & Wang, Y. Fluorescent-Tagged No Phosphate and Nitrogen Free Calcium Phosphate Scale Inhibitor for Cooling Water Systems. *Polym. Polym. Compos.* **21**, 449–456 (2013).
177. Gao, L.-J. *et al.* Carbazole and Hydroxy Groups-tagged Poly(aspartic acid) Scale Inhibitor for Cooling Water Systems. *Chem. Lett.* **40**, 1392–1394 (2011).
178. Vuori, V. *et al.* SPE 179908 Accurate detection of tagged polymeric scale inhibitors in oilfield produced water samples. *Soc. Pet. Eng.* (2016).
179. Boak, L. S. & Sorbie, K. S. SPE 130420 New developments in the analysis of scale inhibitors. *Soc. Pet. Eng.* 533–544 (2010).

Annexe 2 Spectrofluorimètres en temps résolu commerciaux



Figure 1 : FLS980, Edinburg Instruments



Figure 2 : ChronosBH, ISS Technology

Annexe 3a Fonctionnement d'une lampe à arc Xénon

Les lampes à arc de Xénon fonctionnent selon le principe suivant : un tube rempli de gaz de l'élément Xénon est porté à une très forte différence de potentiels électriques entre deux électrodes. Cette forte différence de potentiels va en premier lieu être suffisante pour ioniser le gaz en présence entre l'anode et la cathode. Le plasma ainsi créé va pouvoir conduire le courant électrique avec déplacement des charges positives et négatives formées précédemment dans des directions différentes. Ce flux de charge s'accompagne d'une émission locale et intense de lumière : un arc électrique. La lumière ainsi formée correspond sensiblement à la signature spectrale solaire.

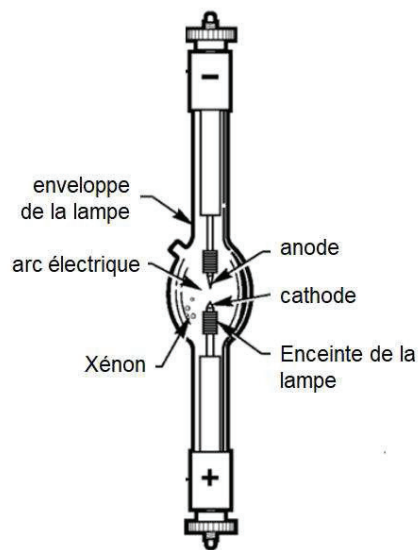


Figure 1 : Schéma de principe du fonctionnement d'une lampe à arc Xénon



Figure 2 : Image d'une lampe à arc de Xénon commerciale

Annexe 3b Fonctionnement d'un photomultiplicateur

Le principe d'un photomultiplicateur est le suivant : lorsque le photon incident que l'on souhaite détecter vient frapper la photocathode (soit la surface sensible du détecteur en général composée de d'un matériau métallique ou semi-conducteur) un électron est arraché à la surface de celle-ci par effet photoélectrique (émission d'électron par la matière suite à un bombardement par des rayonnements électromagnétiques). Le signal est ensuite amplifié par une série de dynodes portées à des potentiels électriques croissants par rapport à la photocathode. Les électrons sont ainsi accélérés entre chaque élément. Chacune de ces dynodes est composée d'un substrat spécifique capable d'émission électronique secondaire. Autrement dit un tel matériau est capable d'émettre plusieurs électrons quand il est sollicité par un électron unique. La répétition de ce phénomène sur plusieurs dynodes permet finalement d'amplifier le nombre d'électrons frappant l'anode finale. Le choix de la chute de tension entre entrée et sortie permet de contrôler la quantité de signal produite pour chaque photon incident à détecter mais est aussi source de bruit. Pour terminer l'ensemble de ces éléments est placé dans un tube à vide pour éviter de perturber le flux d'électrons.

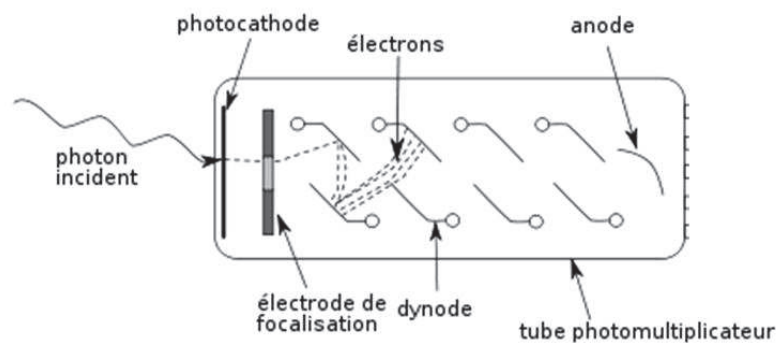


Figure 1 : Schéma de principe du fonctionnement d'un photomultiplicateur



Figure 2 : Image d'un photomultiplicateur commercial

Annexe 4 Dotarem®

Le Dotarem® est un agent de contraste biomédical injecté dans le cadre des analyses par imagerie de résonance magnétique nucléaire (ou IRM). En d'autres termes ce composé est capable de modifier localement les propriétés de relaxation magnétique des molécules d'eau et ainsi de créer du contraste sur les images obtenues. Cela permet entre autres choses une meilleure visualisation des tumeurs.

La structure chimique du principe actif est représentée en figure 1. La figure 2 représente un flacon commercial.

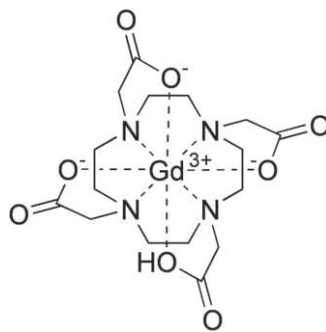


Figure 1 : Structure du Dotarem®



Figure 2 : Flacon commercial de Dotarem®

Annexe 5 Effet du taux de dilution sur le ratio sonde-additif

Le tableau de la figure 2 donne à voir le ratio entre sonde et additif en fonction de trois paramètres

- le taux de dilution
 - 9 volumes de solution révélatrice pour 1 volume d'effluent
 - 1 volume de solution révélatrice pour 1 volume d'effluent
 - 1 volume de solution révélatrice pour 9 volumes d'effluent

- la concentration en additif de l'effluent
 - 1000 unités par unité de volume
 - 100 unités par unité de volume
 - 10 unités par unité de volume
 - 1 unité par unité de volume

- la concentration en sonde de la solution révélatrice
 - 100 unités par unité de volume
 - 10 unités par unité de volume

La figure 1 représente les différentes concentrations de solution révélatrice en sonde et d'effluent en additif.

La sonde est en général capable d'accueillir de 1 à 6 molécules d'additif avant de se trouver saturée. Ce chiffre est fonction de la nature de l'additif (denticité, nature polymérique ou moléculaire ...) et de la composition de la sonde (présence ou non de précomplexants ...).

Lorsque le ratio additif/sonde est largement inférieur à 1, alors la faible proportion de sonde complexée ne fera pas changer le signal outre mesure et la quantification de l'additif sera impossible du fait de la sous-saturation de la sonde.

Dans le cas inverse lorsque le ratio additif/sonde est largement supérieur à 1, alors la sonde risque d'être saturée et le signal n'évoluera pas ou peu avec la quantité d'additif en présence et la quantification de l'additif sera impossible du fait de la sur-saturation de la sonde.

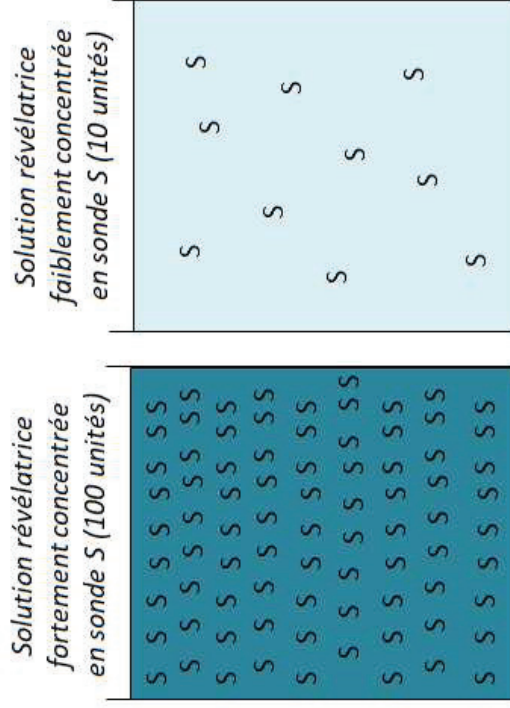
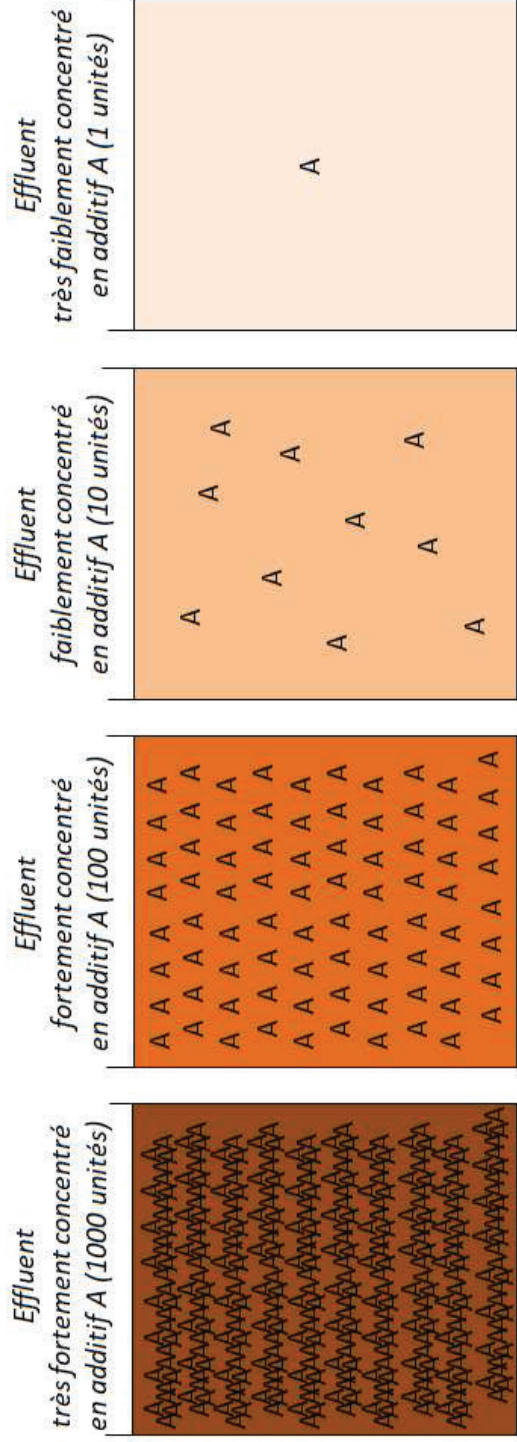


Figure 1 : Différentes concentrations de solution révélatrice en sonde et d'effluent en additif. Source : réalisation personnelle.

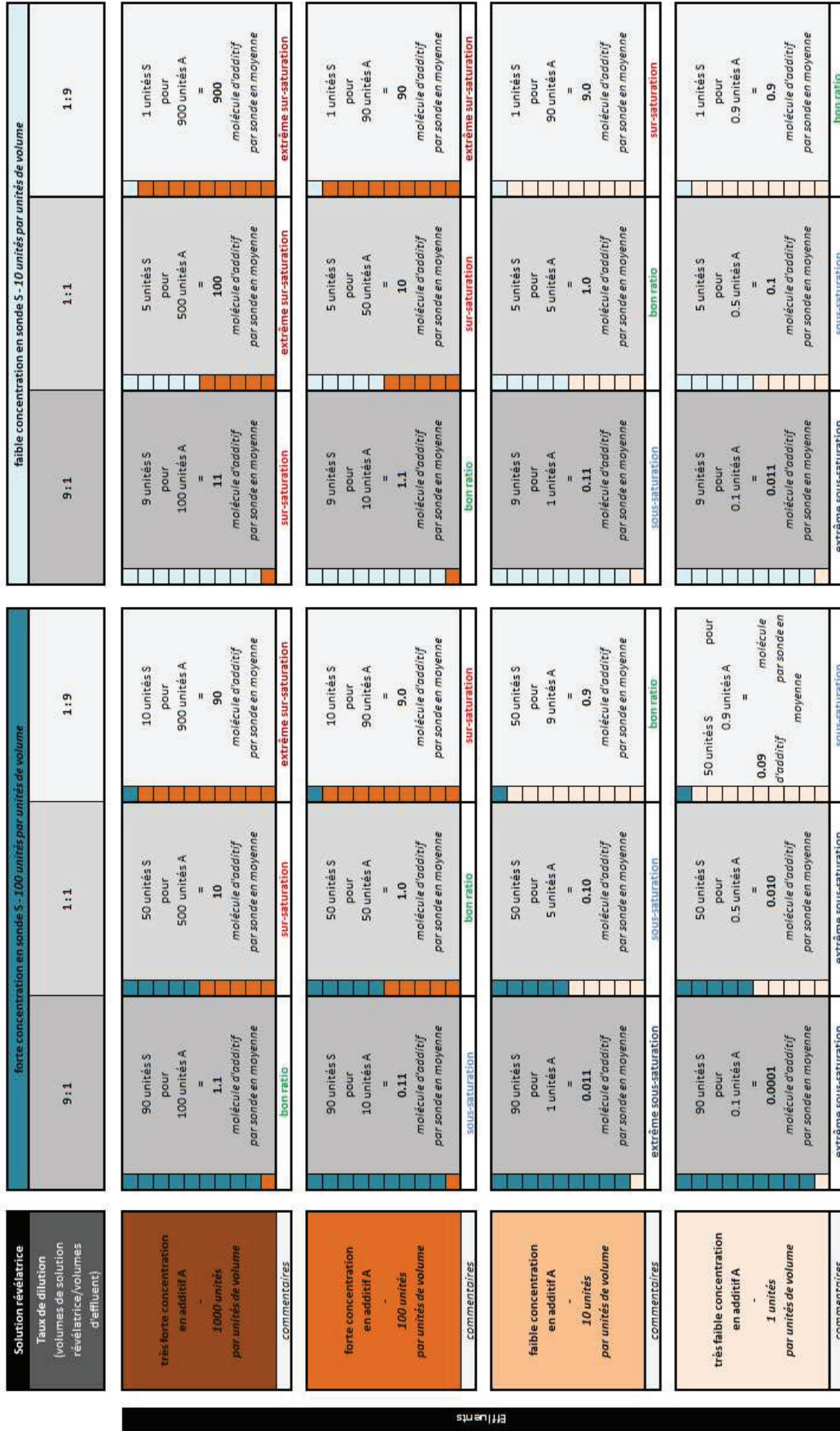


Figure 2 : Evolution du ratio sonde-additif en fonction du taux de dilution de la concentration en sonde de la solution révélatrice et de la concentration en additif de l'effluent. Source : réalisation personnelle.

Annexe 6

Brevet 1

Marquage anti-contrefaçon (I)

Perles de culture

Titre

Procédé de marquage de la nacre

Inventeurs

Tillmenent, O.

Panczer, G.

Brichart, T.

Martini, M.

Caussin, A

Déposants

Université Lyon 1

CNRS

Monaco GemLab

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/104509 A1

(43) Date de la publication internationale
16 juillet 2015 (16.07.2015)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 21/87 (2006.01) A44C 27/00 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01) G01N 21/84 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2015/050047

(22) Date de dépôt international :
9 janvier 2015 (09.01.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1450186 10 janvier 2014 (10.01.2014) FR

(71) Déposants : UNIVERSITE CLAUDE BERNARD
LYON I [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-
69622 Villeurbanne (FR). CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS [FR/FR]; 3
Rue Michel Ange, F-75794 PARIS Cedex 16 (FR). MO-
NACO GEM LAB [MC/MC]; 1, Avenue Henry Dunant,
MC-98000 Monte Carlo (MC).

(72) Inventeurs : TILLEMENT, Olivier; 305 Rue des Fours,
F-69270 Fontaines St Martin (FR). PANCZER, Gérard;
65 Rue François Peissel, F-69300 Caluire (FR). BRI-
CHART, Thomas; 37, Rue Juliette Récamier, F-69006
Lyon (FR). MARTINI, Matteo; 17, Place de l'Europe, F-

69006 Lyon (FR). CAUSSINUS, Alain; 593 Chemin de la
Crémaillère, 06240 Beausoleil (FR).

(74) Mandataire : CABINET PLASSERAUD; 235 Cours La-
fayette, F-69006 Lyon (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR MARKING NACRE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE MARQUAGE DE LA NACRE

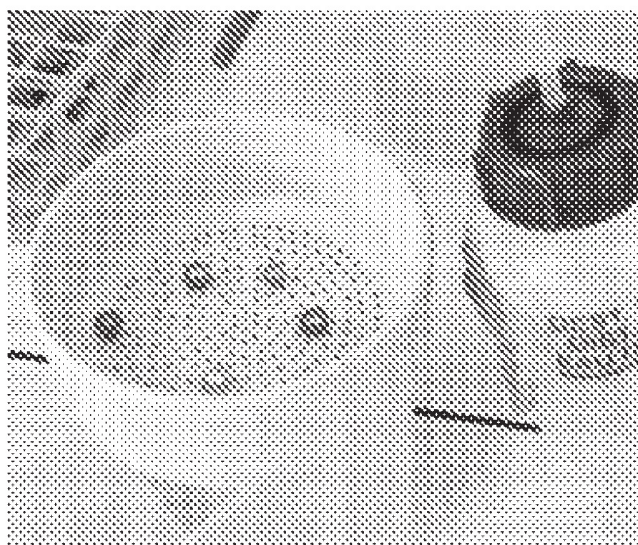


Fig. 2

(57) Abstract : The invention pertains to the field of je-
wellery, especially nacreous pearls used in jewellery.
Said invention especially relates to the development of a
method for marking and/or labelling cultured pearls. The
invention more generally relates to a method for marking
a solid comprising at least a nacre coating, said method
comprising the immersion of said solid in an aqueous
solution comprising a tracer which is photoluminescent
in the presence of said solid for a sufficient amount of
time to allow the fluorescent tracer to adhere to the nacre
coating.

(57) Abrégé : Le domaine de cette invention est celui de
la joaillerie, et en particulier des perles nacrées utilisées
en joaillerie. Cette invention concerne notamment la
mise au point d'un procédé de marquage et/ou de labelli-
sation des perles de culture. L'invention concerne plus
généralement un procédé de marquage d'un solide com-
prenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé
comprenant l'immersion dudit solide dans une solution
aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en
présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour
obtenir la fixation dudit traceur fluorescent au revête-
ment de nacre.

WO 2015/104509 A1

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

PROCEDE DE MARQUAGE DE LA NACRE

Le domaine de cette invention est celui de la joaillerie, et en particulier des perles nacrées utilisées en joaillerie. Cette invention concerne notamment la mise au point d'un procédé
5 de marquage et/ou de labellisation des perles de culture. L'invention concerne plus généralement un procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps
10 suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur fluorescent au revêtement de nacre.

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE

Les perles utilisées en joaillerie sont des concrétions biogènes organo-carbonatées sécrétées par le manteau des mollusques. Les perles nacrées sont produites par des
15 mollusques bivalves soit en eaux douces, soit en eaux de mer. On distingue 1) les perles fines - très rares sur le marché - formées sans aucune intervention humaine, et 2) les perles de culture produites par greffage de fragment d'épithélium externe du manteau avec ou sans implantation d'un nucléus. La production de perles de cultures concerne principalement, les perles blanches des mers du Sud (Australie, Indonésie, Philippines,
20 Birmanie) pour 35 %, les perles d'eaux douces (Chine) pour 24 %, les perles Akoya (Japon, Chine) pour 22 % et les perles de Tahiti (Polynésie française) pour 19 % [C. Tisdell and B. Poirine, Working Paper No. 143 Economics of Pearl Oyster Culture, in The Pearl Oyster: Biology and Culture, Elsevier, P. Southgate and J. Lucas (Editors) (2008) 544 p.]. Ce marché représente un montant annuel de 125 millions de dollars US.

25 En ce qui concerne les perles de cultures avec nucléus, après au moins deux années de culture, l'épaisseur de nacre produite autour du nucléus est suffisante pour permettre la récolte. Cette épaisseur de nacre est le plus souvent supérieure à 0,4 mm et en ce qui concerne les perles de Tahiti toujours supérieure à 0,8 mm (contrôle par radiographie X).
30 Les perles peuvent dès lors être commercialisées.

Cependant, de nombreux traitements le plus souvent non déclarés sont pratiqués en particulier sur les perles d'eaux douces : teintures minérales (ex. le nitrate d'argent AgNO_3 rend les perles noires ou grises) ou organiques, irradiation X ou gamma (rend les perles
35 noires ou grises), traitements thermiques (perles dites dorées) ou encore blanchiment. De plus, des traitements mécaniques sont pratiqués pour augmenter le lustre en diminuant les irrégularités de surface ou même pour améliorer la sphéricité.

Le marquage et la labélisation des perles sont donc des voies très recherchées pour assurer la confiance de la clientèle quant à l'origine et l'absence de traitement de ce produit naturel de luxe. Le marché de la joaillerie de la perle étant estimé à 5 milliards de dollars (10 % du marché mondial de la joaillerie), qu'une très forte concurrence est présente entre les
5 différents pays producteurs (Japon, Australie, Polynésie française, Chine) et enfin, que des procédés de remise en forme, de coloration, de blanchiment ou même d'imitation se développent, il est d'un intérêt économique et stratégique extrême 1) de pouvoir contrôler et garantir l'origine géographique, 2) de contrôler et garantir une qualité basée sur les critères commerciaux (couleur, orient, lustre, formes, dimensions) et 3) d'éviter toute
10 fraude à la qualité, contrefaçon ou traitement (coloration artificielle par agents chimiques, polissage...).

Parmi les procédés de marquage en cours ou envisagés, on trouve dans l'état de la technique, la gravure laser [EP 0749799 A2 (1996)], ou par déposition de matière en phase
15 gazeuse [EP 0 897 021 A] et le marquage du nucléus avant greffage [WO 2005015986 A2]. Les perles nacrées étant des objets fragiles, de luxe et dont l'aspect extérieur constitue le critère principal de qualité, des actions à la surface comme la gravure laser sont difficile, et oblige de plus un marquage individuel délicat, long et cher. Il est également nécessaire de ne pas modifier l'aspect optique extérieur (orient et couleur) critère sur lequel est
20 partiellement basée la valeur d'une perle. Quant au marquage du nucléus avant greffage (soit par un marqueur opaque aux rayons X, soit par un marqueur chimique autre), bien qu'infalsifiable et permanent puisque sous la couche nacrée, ce procédé implique également un marquage individuel long, complexe et coûteux. En outre, il nécessite de marquer un grand nombre de nucléus dont les perles implantées ne sont pas garanties de
25 présenter les critères de qualité finaux requis, il implique d'introduire un agent chimique (ex. peinture métallique) dans l'huitre perlière au contact de l'eau de mer, et enfin il ne permet pas de mettre en évidence un éventuel traitement postérieur de la perle finale modifiant sa couleur ou sa forme.

30 **PROBLEME TECHNIQUE ET OBJECTIFS A ATTEINDRE**

Dans ce contexte, la présente invention vise à satisfaire au moins l'un des objectifs suivants:

- 35 - proposer un nouveau procédé de marquage des perles, qui soit simple à mettre en œuvre et économique ;
- proposer un procédé de marquage qui n'altère pas l'apparence et la qualité des perles et qui soit persistant dans le temps ;

- remédier aux inconvénients des procédés de marquage de l'art antérieur, en particulier qui permettent un marquage sur le produit fini;
- proposer un procédé de marquage qui puisse être mis en œuvre sur une multitude de perles simultanément;
- 5 - proposer un procédé de marquage qui permette un codage d'informations ;
- proposer un marquage qui permet de mettre en évidence d'éventuels traitements postérieurs modifiant sa couleur ou sa forme,
- proposer des perles marquées, identifiant leur qualité et/ou leur origine géographique (traçage) et des moyens de lecture du marquage de ces perles, facile
- 10 à mettre en œuvre.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui concerne en premier lieu un

15 procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.

20 Dans un mode de réalisation préféré, ledit solide est une perle nacrée, par exemple une perle de culture, de préférence produite par une huître perlière, par exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*.

Dans un mode de réalisation spécifique, une pluralité de solides est immergée

25 simultanément dans un même bain de ladite solution aqueuse, par exemple au moins cent perles de culture.

Ledit traceur est incorporé de préférence sur la couche superficielle du revêtement nacré sur une épaisseur n'excédant pas 20 μm , de préférence au plus 10 μm .

30 Dans un mode de réalisation préféré, ledit traceur photoluminescent est choisi parmi ceux détectables par fluorescence en temps résolu en présence de nacre. Typiquement, il peut s'agir d'un ion de terres rares, par exemple, un lanthanide. Parmi les lanthanides, ledit traceur peut être choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges,

35 par exemple une combinaison de Gd et Eu.

Dans un mode de réalisation particulier, ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents, qui peuvent être présents dans une même concentration ou dans des concentrations différentes.

- 5 L'invention porte naturellement sur le solide comprenant un revêtement de nacre marqué selon le procédé de marquage de l'invention. Ainsi, l'invention porte en particulier sur une perle nacrée comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents sur la couche superficielle de la couche nacrée, par exemple sur une épaisseur d'au plus 20 μm de ladite couche superficielle, de préférence d'au plus 10 μm ,
10 ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle de ladite perle nacrée.

- Ladite perle nacrée selon l'invention, comprend en particulier un traceur photoluminescent qui peut être choisi parmi un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple
15 le gadolinium, l'euporium ou leurs mélanges.

- L'invention porte également sur un procédé d'identification d'un solide marqué selon l'invention ou d'une perle nacrée selon l'invention, caractérisée en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.
20

Dans un mode de réalisation préféré, le procédé d'identification selon l'invention, est caractérisé en ce qu'il comprend en outre la détection des quantités absolues ou relatives d'une combinaison de traceurs photoluminescents.

- 25 Un autre aspect de l'invention concerne les moyens de détection appropriés pour la mise en œuvre du procédé d'identification tel que défini ci-dessus.

- Ces moyens de détection peuvent comprendre par exemple un détecteur par fluorescence en temps résolu et des moyens d'analyse du signal afin d'identifier la présence du ou des
30 traceurs photoluminescents dans le solide marqué ou la perle nacrée.

- L'invention concerne également l'utilisation de moyens de détection ci-dessus, pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité d'une perle nacrée.
35

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre

- 5 Le procédé de marquage selon l'invention utilise judicieusement la structure particulière de la nacre, une matrice hybride organominérale pour y fixer des éléments photoluminescents, détectables par la suite par des moyens appropriés.

Ainsi, dans un premier aspect l'invention porte sur un procédé de marquage d'un solide
10 comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au sein du revêtement de nacre.

15 Le solide comprenant un revêtement de nacre

Le procédé de marquage est applicable sur tout solide dès lors qu'il présente une couche externe ou un revêtement de nacre.

- 20 La nacre est le revêtement intérieur de certaines coquilles de mollusque, composé de cristaux d'aragonite et de conchyoline, aux reflets irisés. C'est un produit utilisé pour la décoration, la marqueterie, la confection de bijoux ou de boutons. La nacre est formée plus précisément par la superposition régulière de couches de conchyoline, de cristaux d'aragonite ainsi que de traces d'eau et de divers ions dont la disposition particulière
25 provoque une interférence des radiations lumineuses lui donnant son aspect irisé. Substance organique, la conchyoline est présente en très petite quantité dans la nacre (environ 4 à 6 %) et déterminent sa structuration en servant de « ciment » aux cristaux d'aragonite (qui représentent 90 % de la nacre). La nacre est ainsi constituée de petits cristaux empilés d'aragonite de 500 nm d'épaisseur, séparés par une couche très fine
30 (environ 50 nm) de protéine qui assure la ténacité de l'ensemble.

La couche ou revêtement de nacre sur le solide à marquer selon le procédé de l'invention est de préférence d'une épaisseur d'au moins 20 μm , voire au moins 100 μm , par exemple au moins 500 μm . Le solide est de préférence sphérique, d'un diamètre moyen de
35 préférence compris entre 1 et 20 mm, en général entre 2 et 12 mm.

Une application plus particulièrement préférée du procédé de marquage selon l'invention concerne le marquage des perles nacrées. Le procédé de marquage est approprié pour tout type de perles, qu'il s'agisse de perles fines naturelles ou de perles de culture. Dans un mode de réalisation spécifique, le procédé de marquage est effectué sur une perle de culture, produite par une huitre perlière, par exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*, et notamment l'huitre *Pinctada margaritifera* var. *Cumingui* qui vit en Polynésie Française et qui permet la production de perles de Tahiti.

Le procédé est simple à mettre en œuvre : il consiste à immerger le solide comprenant le revêtement de nacre dans une solution aqueuse comprenant au moins un traceur photoluminescent, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.

Par « fixation », on entend une fixation du traceur au solide stable dans le temps. Dans un mode préféré, applicable aux perles nacrées, la fixation du traceur photoluminescent résiste en particulier à différents types de lavages et/ou traitements de la perle nacrée (comme décrits en exemples), comme le lavage doux à la javel, au savon, à la sueur, à l'eau et à l'alcool. L'association peut résister également au frottement naturel de la peau ou du textile. En revanche, de préférence, la fixation du traceur ne résiste pas à un polissage par abrasion mécanique, affectant la couche superficielle de la perle nacrée.

Un des avantages du procédé selon l'invention est qu'il permet de marquer simultanément un grand nombre de solides, par exemple un grand nombre de perles nacrées. Pour ce faire, une pluralité de solides, par exemple au moins 100 perles nacrées, ou plusieurs centaines de perles nacrées sont immergées dans un même bain d'une solution contenant le(s) traceur(s) photoluminescent(s) utilisé(s) pour leur marquage.

De préférence, les conditions de mise en contact du traceur photoluminescent avec la nacre sont telles que ledit traceur est fixé sur la couche superficielle du revêtement nacré sur une épaisseur n'excédant pas 20 μm , de préférence au plus 10 μm . En d'autres termes, ledit traceur reste sur la couche superficielle du revêtement nacré. Appliqué au marquage des perles, le marquage ne résiste alors pas à une abrasion mécanique (polissage) de la perle qui supprime en général une couche superficielle d'au moins 10 μm et le procédé de marquage permet ainsi de garantir que les perles n'ont pas été polies.

Le traceur photoluminescent

Le choix du traceur photoluminescent est libre, mais guidé d'une part par les propriétés
5 d'adsorption ou de pénétration pour sa fixation au revêtement de nacre et d'autre part par
ses propriétés de photoluminescence pour sa détection.

Par « traceur photoluminescent », on entend tout élément, petite molécule, macro-
molécule, complexe métallique ou organométallique, ou composition, permettant d'émettre
10 un signal photoluminescent seul, ou en association avec un constituant naturel de la nacre.
Le signal photoluminescent émis par le traceur après fixation sur la couche superficielle de
la nacre doit être détectable par rapport au signal naturel photoluminescent éventuellement
émis par la nacre dudit solide, par exemple, la perle.

15 Par « détectable », on entend pouvoir identifier leur présence ou non dans le solide (par
exemple la perle) au-delà d'une certaine concentration et même si possible quantifier leur
concentration dès lors qu'elles sont présentes dans le milieu.

Au sens de l'invention, le « traceur photoluminescent » possède la propriété d'absorber de
20 l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et de la restituer lentement sous forme de
lumière fluorescente ou phosphorescente (lumière d'émission) dans un délai de préférence
supérieur à 100 ns, et de façon préférée, supérieur à 1 μ s.

Parmi les traceurs photoluminescents utilisables, on peut choisir par exemple ceux
25 détectables par fluorescence en temps résolu en présence de nacre. Ces traceurs
photoluminescents peuvent être choisis parmi les semi-conducteurs, les oxydes, les
fluorures ou les vanadates de terres rares, les molécules photoluminescentes organiques
(par exemple la tétracycline ou la calcéïne), les ions de métaux de transition, les ions de
terres rares liés ou non à des molécules complexantes et/ou à des molécules permettant
30 d'améliorer leur absorption et leurs mélanges et/ou alliages.

Typiquement, il peut s'agir d'ions de terres rares, par exemple, des lanthanides.

Dans un mode de réalisation spécifique, ledit traceur photoluminescent est un lanthanide
35 choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges, par exemple une
combinaison de gadolinium et europium.

La solution de marquage

Pour la mise en œuvre du procédé de marquage, un ou plusieurs traceurs photoluminescents sont immergés dans une solution de marquage. La solution de
5 marquage comprend au moins un traceur photoluminescent, ou une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents, avec des concentrations identiques ou différentes.

Le produit ainsi marqué, par exemple, la perle ainsi marquée, émettra un signal spécifique, dépendant du type de traceur photoluminescent utilisé, de sa concentration dans la solution
10 aqueuse, et du temps d'immersion dans la solution aqueuse. Cette signature spécifique peut être utilisée par exemple pour coder certaines informations liées à la perle, notamment sa qualité et/ou son origine géographique.

Le pH de la solution est adapté pour favoriser le marquage et éviter la dégradation du
15 produit à marquer, par exemple les perles nacrées. Dans un mode de réalisation particulier, notamment en présence de lanthanides, on choisira un pH compris entre 5 et 6.

Dans un mode de réalisation spécifique, ladite solution de marquage comprend une
20 combinaison de lanthanides distincts.

Les métaux de la série des lanthanides comprennent les éléments de numéros atomiques de
57 (lanthane) à 71 (lutécium). Par exemple, dans un mode de réalisation préféré, on utilisera à titre de traceur photoluminescent pour le procédé de marquage selon l'invention,
un lanthanide choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm, Ho, Eu, Tb, Nd, Er, ou leurs mélanges, par
25 exemple au moins Gd et Eu.

Dans un autre mode de réalisation spécifique, ladite solution de marquage comprend les
traceurs photoluminescents suivants: Gd^{3+}/Eu^{2+} , Gd^{3+}/Eu^{3+} , Mn^{2+}/Eu^{3+} , Mn^{2+}/Pb^{2+} ,
 Sm^{2+}/Fe^{3+} .

30 Dans un mode de réalisation plus particulier, ladite solution de marquage comprend une combinaison de lanthanides choisie parmi : Gd, Dy, Sm, Eu, Tb, Nd, Er, par exemple une combinaison de Tb et Eu.

35 Les concentrations de ces lanthanides sont par exemple comprises entre 10^{-5} et 10^{-2} M dans ladite solution de marquage.

Les lanthanides peuvent être associés à des molécules complexantes ou chélatantes soit présentes naturellement dans la nacre, soit ajoutées à la solution de marquage.

Par « molécules complexantes » ou « agent chélatant », on entend toute molécule capable
5 de former avec un agent métallique, un complexe comprenant au moins deux liaisons de coordination.

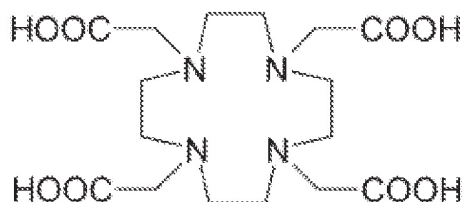
Dans un mode de réalisation préféré, on choisira un agent complexant ayant une
coordinance d'au moins 6, par exemple au moins 8, et une constante de dissociation du
10 complexe, pK_d , supérieure à 10 et de préférence supérieur à 15, avec un lanthanide.

Au sens de l'invention, par constante de dissociation pK_d , on entend la mesure de
l'équilibre entre les ions à l'état complexé par les ligands et ceux libres dissociés dans le
solvant. Précisément, c'est moins le logarithme en base 10 du produit de dissociation ($-\log(K_d)$), défini comme la constante d'équilibre de la réaction qui traduit le passage de
15 l'état complexés à l'état ionique.

De tels agents complexants sont de préférence des molécules chélatantes polydentates
choisies parmi les familles de molécules de type polyamines, polyacides carboxyliques et
20 possédant un nombre de site potentiel de coordination élevée de préférence supérieur à 6,
comme certains macrocycles.

Dans un mode de réalisation plus préféré, on choisira le DOTA, ou acide 1,4,7,10-
tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétraacétique, de formule suivante :

25



ou l'un de ses dérivés, en particulier comprenant un cycle aromatique

30 Lorsque le marquage est effectué avec un mélange de traceurs photoluminescents, chaque
type de traceurs photoluminescents est de préférence caractérisé par l'émission d'un ou
plusieurs signaux de photoluminescence spécifique, par exemple de longueurs d'ondes
d'émission et/ou d'excitation différentes.

Des exemples de mise en œuvre du procédé de marquage sont décrits ci-après, sans être limitatifs.

5 Solide marqué tel qu'obtenu après mise en œuvre du procédé de marquage

Les produits obtenus après mise en œuvre du procédé de marquage selon l'invention sont caractérisés par la présence de traceurs photoluminescents, d'origine non naturelle, fixé sur leur revêtement de nacre. L'invention vise donc de tels produits et notamment, les perles
10 nacrées, marquées au moyen du procédé de marquage décrit ci-dessus.

L'invention porte ainsi sur une perle nacrée, par exemple une perle de culture, comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents sur la couche superficielle de la couche nacrée, par exemple sur une épaisseur d'au plus 20 μm de
15 ladite couche superficielle, de préférence d'au plus 10 μm , ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle de ladite perle nacrée.

Ladite perle selon l'invention, comprend en particulier un traceur photoluminescent qui peut être choisi parmi un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple le
20 gadolinium, l'euporium ou leurs mélanges.

La présence du traceur photoluminescent est en principe uniforme sur la couche superficielle de nacre de la perle. De préférence, elle peut être éliminée aisément par
25 polissage.

Dans un mode préféré, la perle comprend moins d'1 ppm de traceur photoluminescent.

Procédé d'identification d'un produit marqué

30 L'invention porte également sur un procédé d'identification d'un solide marqué selon le procédé de marquage de l'invention ou d'une perle marquée, caractérisée en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.

35 Le procédé de détection doit permettre d'identifier le signal photoluminescent spécifique du ou des traceur(s) utilisé(s) pour le marquage. Le procédé peut permettre de détecter la

présence d'une combinaison de traceurs photoluminescents présents sur le solide marqué et/ou la perle, et le cas échéant, leurs quantités absolues ou relatives.

Le procédé consiste notamment à

- 5 a) émettre une lumière pulsée sur le solide marqué, par exemple la perle, (de préférence dans l'UV) par exemple avec une fréquence inférieure à 1 kHz,
- b) détecter la lumière émise par le solide marqué, par exemple la perle, après au moins 100 nanoseconde, de préférence après au moins 1 microseconde après la fin du pulse d'excitation,
- 10 c) trier les longueurs d'onde ou sélectionner les longueurs d'onde attendues en fonction du ou des traceurs photoluminescents susceptibles d'être fixés sur le solide,
- d) détecter la lumière spécifique du ou des traceurs photoluminescents susceptibles d'être fixés sur le solide
- 15 e) éventuellement, mesurer également l'intensité du signal pour en déduire la concentration absolue ou relative de chaque traceur dans le solide marqué, par exemple, la perle.

L'invention repose sur l'utilisation de traceurs photoluminescents capables d'émettre
20 (seuls ou en combinaison avec d'autres éléments) un signal après au moins 100 ns, de préférence au moins 1 μ s après la fin du pulse d'excitation. La collecte de la lumière après au moins 100 ns, de préférence au moins 1 μ s après la fin du pulse d'excitation, permet ainsi de discriminer entre la lumière naturellement émise par la nacre et les traceurs photoluminescents fixés sur la couche superficielle de la nacre.

25

L'invention vise donc également un dispositif comprenant les moyens de détection appropriés pour la mise en œuvre du procédé d'identification du solide marqué, ou d'une perle selon l'invention.

30 Ce dispositif comprend par exemple

- un dispositif émetteur permettant d'envoyer de la lumière pulsée sur le solide marqué, par exemple la perle, (de préférence dans l'UV) par exemple avec une fréquence inférieure à 1 kHz,
- un dispositif récepteur permettant de détecter la lumière émise par le solide marqué,
35 par exemple la perle,

- un réceptacle ou support pour positionner le solide marqué, par exemple une perle, ledit solide étant positionné de préférence à un angle inférieur à 90° entre la source d'excitation, le solide et le détecteur,
- un dispositif de tri en longueur d'onde ou de sélection pour identifier la lumière émise d'intérêt (par exemple par filtres, par monochromateur (type Czerny-Turner ou autre) ou par réseau),
- le cas échéant une interface indiquant le résultat de la détection, par exemple, « positif » ou « négatif ».

10 Un tel dispositif est de préférence portable et/ou ergonomique, de façon par exemple à pouvoir être utilisé par un non spécialiste, par exemple un douanier ou un bijoutier.

Le procédé d'identification et les dispositifs selon l'invention peuvent être utilisés avantageusement pour identifier par exemple l'origine de production et/ou la qualité d'un produit marqué par le procédé de marquage de l'invention, par exemple, une perle nacrée.

A titre d'exemple, l'invention pourrait être mise en œuvre pour certifier l'origine géographique et/ou la qualité des perles de culture, par exemple des perles de culture de Polynésie française. Une combinaison spécifique de traceurs photoluminescents est utilisée pour coder l'origine géographique et/ou la qualité de la perle nacrée. L'invention fournit donc à la fois le procédé de marquage pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité de la perle nacrée, et également le dispositif permettant de vérifier/certifier l'origine géographique et/ou la qualité d'une perle par l'identification de la présence des traceurs spécifiques.

D'autres applications pourraient être envisagées et les exemples ci-après ne sont pas limitatifs.

EXEMPLES.

30 Description des figures

La figure 1 montre des perles immergées simultanément dans la solution de marquage pendant le temps requis

35 La figure 2 montre la phase de rinçage des perles marquées

La figure 3 montre le dispositif porte-échantillon pour la détection de laboratoire du marquage individuel d'une perle

Exemple 1. Procédé de marquage de perle de culture par des ions manganèse Mn^{2+} .

5 On prépare une solution de marquage concentrée d'ions manganèse de façon à obtenir une concentration de 50 g/l de $MgCl_2$. La solution de marquage concentrée du composé simple au manganèse est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par exemple pour obtenir une concentration finale en ions manganèse de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au manganèse
10 pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce est entretenue. Le pH est maintenu à la valeur requise, par exemple environ 5,5. Au bout du temps requis, l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

15

Exemple 2 : Procédé de marquage de perle de culture par des ions samarium Sm^{2+}

On prépare une solution de marquage concentrée d'ions samarium Sm^{2+} de façon à obtenir une concentration de 100 g/l de $SmCl_2$. La solution de marquage concentrée du composé simple au samarium est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par
20 exemple pour obtenir une concentration finale en ions samarium de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au samarium pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce est entretenue. Le pH est maintenu à la valeur requise, par exemple environ 5,5. Au bout du temps requis,
25 l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

Exemple 3 : Procédé de marquage de perle de culture par une association d'ions terres-rares europium Eu^{3+} /samarium Sm^{3+}

30 On prépare une solution de marquage concentrée mixte d'ions europium Eu^{2+} /samarium Sm^{2+} de façon à obtenir une concentration de 50 g/l de $SmCl_2$ et 50 g/l de $EuCl_2$. La solution de marquage concentrée du composé mixte samarium/europium est diluée à l'eau distillée selon les proportions nécessaires, par exemple pour obtenir une concentration

finale en ions samarium de 0,1 g/l. Les perles d'un même lot sont immergées simultanément dans la solution diluée de marquage au samarium/europium pendant un temps pouvant aller de 1 à 5 heures (en fonction de la solution de marquage et de la dimension des perles). Pendant ce temps une agitation douce entretenue. Le pH est
5 maintenu à la valeur requise. Au bout du temps requis, l'ensemble des perles est rincé à l'eau distillée. Après séchage sous air sec, le processus de marquage est terminé et le lot de perles est marqué.

Exemple 4 : Procédé d'identification de perle marqué

10 La perle dont le marquage doit être déterminé est placée sur un porte-échantillon adapté de façon à ce que l'émission générée par faisceau lumineux incident frappant la perle puisse être reçu par le détecteur. L'émission est analysée spectralement à l'aide d'un spectrofluorimètre. L'appareil est réglé selon les conditions requises avec une fréquence de répétition de 100 Hz. La fente d'excitation est réglée sur 20 nm et la fente d'émission est
15 réglée sur 10 nm afin d'obtenir une résolution spectrale suffisante. L'analyse est ensuite lancée à l'aide du logiciel contrôlant le spectrofluorimètre. Une interface informatique dédiée analyse le signal émis et génère une réponse simple pouvant rendre compte si la perle a été marquée ou non et si le marquage correspond à une gamme de qualité, une provenance, ou autre critère défini au préalable.

20

Exemple 5 : Essais de lavage sur les perles après marquage

Il a été démontré que le procédé de marquage est résistant à différents types de lavage, comme le lavage doux à la javel, à l'eau savonneuse, à la sueur, à l'eau et à l'alcool. Il est résistant au frottement naturel sur la peau ou du textile mais pas à un polissage (abrasion
25 mécanique). La tenue simple dans le temps ou suite à un lavage continu à l'eau pendant plusieurs jours, par exemple 30 jours, a démontré qu'aucune modification du signal ne s'opérait. Un vieillissement à l'alcool à 45° pendant 48h ne provoque pas de modification significative du signal. Un lavage à l'eau savonneuse (5% de détergent) pendant 48h à température ambiante ne provoque aucune modification du signal de même qu'un lavage
30 en système automatisé type lave-vaisselle (cycle 2 h à 45° C). Le vieillissement dans une solution à 0,1 % en chlore actif (eau de javel) ou de sueur à raison de 1 ml/ct pendant 48 h

à température ambiante induit une légère dégradation du signal qui reste cependant détectable. Une dégradation de la perle est sans doute responsable de cette baisse du signal. Ces tests en conditions extrêmes pour des perles de culture confirment la très bonne tenue du marquage après vieillissements chimiques et physiques normaux.

REVENDICATIONS

1. Procédé de marquage d'un solide comprenant au moins un revêtement de nacre, ledit procédé comprenant l'immersion dudit solide dans une solution aqueuse comprenant un traceur photoluminescent en présence dudit solide, pendant un temps suffisant pour obtenir la fixation dudit traceur photoluminescent au revêtement de nacre.
5
2. Procédé de marquage selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solide est une perle nacrée, de préférence une perle de culture produite par une huitre perlière, par exemple de l'espèce *Pinctada margaritifera*.
10
3. Procédé de marquage selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'une pluralité de solides est immergé simultanément dans un même bain de ladite solution aqueuse, par exemple au moins cent perles nacrées.
15
4. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit traceur est incorporé sur une couche superficielle du revêtement nacré d'une épaisseur d'au plus 20 μm , de préférence au plus 10 μm .
- 20 5. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit traceur photoluminescent est choisi parmi ceux détectables par fluorescence en temps résolu en présence de nacre.
- 25 6. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit traceur photoluminescent est un ion de terres rares, par exemple, un lanthanide.
7. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents.
30
8. Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit traceur photoluminescent est un lanthanide choisi parmi Gd, Dy, Lu, Yb, Sm,

Ho, Eu, Tb, Nd, Er ou leurs mélanges, par exemple une combinaison de terbium et europium.

- 5 **9.** Procédé de marquage selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel ladite solution aqueuse comprend une combinaison d'au moins deux traceurs photoluminescents à des concentrations différentes.
- 10 **10.** Solide comprenant un revêtement de nacre marqué selon le procédé de marquage de l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 15 **11.** Perle nacrée, comprenant au moins un traceur ou une combinaison de traceurs photoluminescents dans une couche superficielle de la couche nacrée, ladite couche superficielle contenant le traceur n'excédant pas 20 μm d'épaisseur, de préférence au plus 10 μm , ledit traceur photoluminescent étant détectable vis-à-vis de la photoluminescence naturelle émise par ladite perle nacrée.
- 20 **12.** Perle nacrée selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit traceur photoluminescent est un ion de terres rares, de préférence un lanthanide, par exemple le gadolinium, l'europium ou leurs mélanges.
- 25 **13.** Procédé d'identification d'un solide marqué selon la revendication 10 ou d'une perle nacrée selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du ou des traceurs photoluminescents.
- 30 **14.** Procédé d'identification selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comprend en outre la détection des quantités absolues ou relatives d'une combinaison de traceurs photoluminescents.
- 35 **15.** Moyen de détection approprié pour la mise en œuvre du procédé selon la revendication 13 ou 14.
- 16.** Moyen de détection selon la revendication 15, comprenant un détecteur par fluorescence en temps résolu et des moyens d'analyse du signal afin d'identifier la présence du ou des traceurs photoluminescents dans le solide marqué ou la perle nacrée.

17. Utilisation de moyens selon la revendication 15 ou 16, pour le traçage et/ou l'identification de l'origine de production et/ou de la qualité d'une perle nacrée, par exemple une perle de culture produite par une huitre perlière.

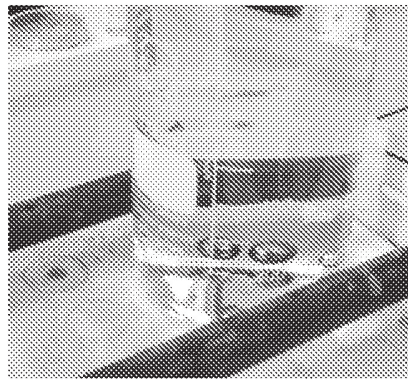


Fig. 1

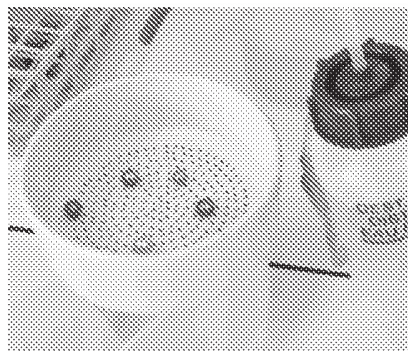


Fig. 2



Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. G01N21/87 G01N21/64 A44C27/00 ADD. G01N21/84		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N A44C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 749 799 A2 (WINSTON HARRY SA [CH]) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application column 9, line 4 - line 32 figure 1	1,10,13
A	----- US 2004/112087 A1 (BISHOP JOHN L [US]) 17 June 2004 (2004-06-17) paragraph [0011] - paragraph [0013] paragraphs [0022], [0025], [0026], [0029] paragraphs [0036], [0037] -----	1,10,13, 15-17
A	EP 0 897 021 A1 (GEMMINDUSTRIA GAIA FERRANDO S [IT]) 17 February 1999 (1999-02-17) cited in the application paragraph [0014] - paragraph [0020] ----- -/--	1,10,11, 13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search <p align="center">16 March 2015</p>		Date of mailing of the international search report <p align="center">23/03/2015</p>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <p align="center">Verdoodt, Erik</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/050047

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/178841 A1 (JONES GUILFORD II [US] ET AL) 18 August 2005 (2005-08-18) figures 5,7 paragraphs [0043], [0047], [0050] paragraph [0061] - paragraph [0062] paragraph [0069] - paragraph [0071] claims 1,7	15,16
A	----- US 6 402 986 B1 (JONES II GUILFORD [US] ET AL) 11 June 2002 (2002-06-11) column 2, line 1 - line 23 column 2, line 41 - line 48 column 8, line 14 - line 16	1,5-10, 13
A	----- JP H09 313223 A (NISHIMURA KOICHI) 9 December 1997 (1997-12-09) abstract; figure 1	3
A	----- WO 2005/015986 A2 (COLOMBANI JEAN-MARIE [FR]) 24 February 2005 (2005-02-24) cited in the application claim 1	1,2,10, 11,13
A	----- WO 2011/076874 A1 (TOTAL SA [FR]; COMMARIEU ANNIE [FR]; AUBERTIN FABRICE [FR]; CROWTHER N) 30 June 2011 (2011-06-30) claims 2,8	6-9,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050047

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0749799	A2	27-12-1996	AR 246700 A1 30-09-1994
			AT 150681 T 15-04-1997
			AT 240816 T 15-06-2003
			AU 664837 B2 07-12-1995
			BR 9106972 A 22-02-1994
			CA 2093216 A1 12-04-1992
			CN 1061929 A 17-06-1992
			DE 69125386 D1 30-04-1997
			DE 69125386 T2 03-07-1997
			DE 69133266 D1 26-06-2003
			DE 69133266 T2 27-11-2003
			DK 0552321 T3 06-10-1997
			EP 0552321 A1 28-07-1993
			EP 0749799 A2 27-12-1996
			ES 2100341 T3 16-06-1997
			FI 931627 A 08-04-1993
			FI 980347 A 16-02-1998
			GR 3023904 T3 30-09-1997
			IL 99704 A 15-04-1997
			IL 117966 A 15-04-1997
			JP 2587762 B2 05-03-1997
			JP H06502725 A 24-03-1994
			MX 174029 B 14-04-1994
			NO 922299 A 13-04-1993
			NZ 240197 A 26-07-1994
			RU 2102231 C1 20-01-1998
			US 5410125 A 25-04-1995
US 5573684 A 12-11-1996			
WO 9209876 A2 11-06-1992			

US 2004112087	A1	17-06-2004	NONE

EP 0897021	A1	17-02-1999	EP 0897021 A1 17-02-1999
			HK 1018174 A2 26-11-1999
			HK 1018175 A2 26-11-1999
			IT MI971888 A1 05-02-1999
			JP H1192299 A 06-04-1999

US 2005178841	A1	18-08-2005	AU 2002345586 A1 22-12-2003
			EP 1532576 A1 25-05-2005
			US 2005178841 A1 18-08-2005
			WO 03105075 A1 18-12-2003

US 6402986	B1	11-06-2002	NONE

JP H09313223	A	09-12-1997	JP 2868730 B2 10-03-1999
			JP H09313223 A 09-12-1997

WO 2005015986	A2	24-02-2005	FR 2858750 A1 18-02-2005
			WO 2005015986 A2 24-02-2005

WO 2011076874	A1	30-06-2011	AR 079702 A1 15-02-2012
			CA 2784763 A1 30-06-2011
			FR 2954796 A1 01-07-2011
			GB 2489363 A 26-09-2012
			US 2013084643 A1 04-04-2013
			WO 2011076874 A1 30-06-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2015/050047

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. G01N21/87 G01N21/64 A44C27/00 ADD. G01N21/84		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G01N A44C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 749 799 A2 (WINSTON HARRY SA [CH]) 27 décembre 1996 (1996-12-27) cité dans la demande colonne 9, ligne 4 - ligne 32 figure 1	1,10,13
A	----- US 2004/112087 A1 (BISHOP JOHN L [US]) 17 juin 2004 (2004-06-17) alinéa [0011] - alinéa [0013] alinéas [0022], [0025], [0026], [0029] alinéas [0036], [0037]	1,10,13, 15-17
A	----- EP 0 897 021 A1 (GEMMINDUSTRIA GAIA FERRANDO S [IT]) 17 février 1999 (1999-02-17) cité dans la demande alinéa [0014] - alinéa [0020]	1,10,11, 13
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 16 mars 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 23/03/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Verdoodt, Erik

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2015/050047

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2005/178841 A1 (JONES GUILFORD II [US] ET AL) 18 août 2005 (2005-08-18) figures 5,7 alinéas [0043], [0047], [0050] alinéa [0061] - alinéa [0062] alinéa [0069] - alinéa [0071] revendications 1,7 -----	15,16
A	US 6 402 986 B1 (JONES II GUILFORD [US] ET AL) 11 juin 2002 (2002-06-11) colonne 2, ligne 1 - ligne 23 colonne 2, ligne 41 - ligne 48 colonne 8, ligne 14 - ligne 16 -----	1,5-10, 13
A	JP H09 313223 A (NISHIMURA KOICHI) 9 décembre 1997 (1997-12-09) abrégé; figure 1 -----	3
A	WO 2005/015986 A2 (COLOMBANI JEAN-MARIE [FR]) 24 février 2005 (2005-02-24) cité dans la demande revendication 1 -----	1,2,10, 11,13
A	WO 2011/076874 A1 (TOTAL SA [FR]; COMMARIEU ANNIE [FR]; AUBERTIN FABRICE [FR]; CROWTHER N) 30 juin 2011 (2011-06-30) revendications 2,8 -----	6-9,12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050047

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0749799	A2	27-12-1996	AR 246700 A1	30-09-1994
			AT 150681 T	15-04-1997
			AT 240816 T	15-06-2003
			AU 664837 B2	07-12-1995
			BR 9106972 A	22-02-1994
			CA 2093216 A1	12-04-1992
			CN 1061929 A	17-06-1992
			DE 69125386 D1	30-04-1997
			DE 69125386 T2	03-07-1997
			DE 69133266 D1	26-06-2003
			DE 69133266 T2	27-11-2003
			DK 0552321 T3	06-10-1997
			EP 0552321 A1	28-07-1993
			EP 0749799 A2	27-12-1996
			ES 2100341 T3	16-06-1997
			FI 931627 A	08-04-1993
			FI 980347 A	16-02-1998
			GR 3023904 T3	30-09-1997
			IL 99704 A	15-04-1997
			IL 117966 A	15-04-1997
			JP 2587762 B2	05-03-1997
			JP H06502725 A	24-03-1994
			MX 174029 B	14-04-1994
			NO 922299 A	13-04-1993
			NZ 240197 A	26-07-1994
			RU 2102231 C1	20-01-1998
			US 5410125 A	25-04-1995
			US 5573684 A	12-11-1996
			WO 9209876 A2	11-06-1992

US 2004112087	A1	17-06-2004	AUCUN	

EP 0897021	A1	17-02-1999	EP 0897021 A1	17-02-1999
			HK 1018174 A2	26-11-1999
			HK 1018175 A2	26-11-1999
			IT MI971888 A1	05-02-1999
			JP H1192299 A	06-04-1999

US 2005178841	A1	18-08-2005	AU 2002345586 A1	22-12-2003
			EP 1532576 A1	25-05-2005
			US 2005178841 A1	18-08-2005
			WO 03105075 A1	18-12-2003

US 6402986	B1	11-06-2002	AUCUN	

JP H09313223	A	09-12-1997	JP 2868730 B2	10-03-1999
			JP H09313223 A	09-12-1997

WO 2005015986	A2	24-02-2005	FR 2858750 A1	18-02-2005
			WO 2005015986 A2	24-02-2005

WO 2011076874	A1	30-06-2011	AR 079702 A1	15-02-2012
			CA 2784763 A1	30-06-2011
			FR 2954796 A1	01-07-2011
			GB 2489363 A	26-09-2012
			US 2013084643 A1	04-04-2013
			WO 2011076874 A1	30-06-2011

Annexe 7

Brevet 2

Marquage anti-contrefaçon (II)

Produits pétroliers

Titre

Utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants et de lubrifiants

Inventeurs

Marais, A.

Ould-Metidji, M.

Lepoivre, F.

Collet, A.

Martini, M.

Rosseti, F.

Tillmenent, O.

Vanlear, A.

Ghilebaert, F.

Déposants

Université Lyon 1

CNRS

InnovenTeam



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique de la soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou d'un certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été automatiquement attribués.

Numéro de demande	1650208	
Numéro de soumission	1000330031	
Date de réception	12 janvier 2016	
Vos références	INOVENTEAM01FR	
Demandeur	INOVENTEAM	
Pays	FR	
Titre de l'invention	UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS	
Documents envoyés	package-data.xml application-body.xml requetefr.pdf (4 p.) comment.pdf (2 p.) design.pdf (3 p.) textebrevet.pdf (27 p.) redtax-1.pdf (1 p.)	requetefr.xml fr-fee-sheet.xml validation-log.xml indication-bio-deposit.xml fr-office-specific-info.xml dessins.pdf (17 p.)
Déposé par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O= CABINET PLASSERAUD,C=FR	
Méthode de dépôt	Dépôt électronique	
Date et heure de réception électronique	12 janvier 2016, 10:34:33 (CET)	
Empreinte officielle du dépôt	B1:D2:9E:75:44:0D:CE:A1:BF:BC:B7:BD:F5:EC:64:BB:F2:60:EA:B9	

/INPI, section dépôt/

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex

INPI Direct : 0820 210 211 (Service 0,10 €/min + prix appel)

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

REMISE DES PIÈCES DATE N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BOURGAREL Denis CABINET PLASSERAUD 235 cours Lafayette 69006 LYON FR	
Vos références pour ce dossier INOVENTEAM01FR			
2 NATURE DE LA DEMANDE			
Nature	Brevet d'invention		
3 TITRE DE L'INVENTION			
Titre	UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS		
4 PRIORITÉ			
5-1 DEMANDEUR		Personne morale	
Nom	INOVENTEAM		
Affaire suivie par			
Rue	5 rue Saint-Louis en l'Île		
Code postal et ville	75004 PARIS		
Pays	FR		
Nationalité	FR		
Forme juridique	Société par actions simplifiées (SAS)		
N° SIREN	815 283 619		
Code APE-NAF	72.19Z		
N° de téléphone			
N° de télécopie			
Courrier électronique			
5-2 DEMANDEUR		Personne morale	
Nom	UNIVERSITE LYON 1		
Affaire suivie par			

Rue	43 bd du 11 novembre 1918
Code postal et ville	69100 VILLEURBANNE
Pays	FR
Nationalité	FR
Forme juridique	Etablissement public
N° SIREN	
Code APE-NAF	
N° de téléphone	
N° de télécopie	
Courrier électronique	
5-3 DEMANDEUR	Personne morale
Nom	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
Affaire suivie par	
Rue	3, rue Michel Ange
Code postal et ville	75016 PARIS
Pays	FR
Nationalité	FR
Forme juridique	Etablissement public
N° SIREN	
Code APE-NAF	
N° de téléphone	
N° de télécopie	
Courrier électronique	
6 MANDATAIRE	
Nom	BOURGAREL
Prénom	Denis
Cabinet/Société	CABINET PLASSERAUD
Qualité	CPI : 10-0924, pas de pouvoir
Rue	235 cours Lafayette
Code postal et ville	69006 LYON
Pays	FR
N° de téléphone	33 4 37 91 62 70
N° de télécopie	33 4 37 91 62 79
Courrier électronique	docket@plass.com

7 RAPPORT DE RECHERCHE				
Type d'établissement	Établissement immédiat			
Type d'envoi	Envoi électronique à docket@plass.com			
8 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES				
En qualité de	PME			
9 DÉPÔT DE MATIÈRE BIOLOGIQUE				
10 SÉQUENCES DE NUCLÉOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS				
11 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS	Fichier électronique	Détails		
Inventeur	Design.PDF			
Fichier corps du texte	textebrevet.pdf	page(s) 27, D 23, R 3, AB 1		
Drawings	dessins.pdf			
Attestation pour reduction de taxes. 1	redtax-1.pdf	page(s) 1		
12 EXTENSION DE LA PROTECTION				
<p>En cochant la case ci-après, le(s) demandeur(s) manifestent l'intention d'étendre les effets de la demande de brevet et du brevet délivré sur la base de cette demande au territoire indiqué avec lequel des accords d'extension sont en vigueur à la date du dépôt de la demande.</p> <p style="text-align: center;"><input checked="" type="checkbox"/> Polynésie française</p>				
13 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement	Prélèvement du compte client			
Numéro du compte	3200			
14 REDEVANCES JOINTES	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
031 Redevance d'extension pour la Polynésie Française	EURO	300	1	300
062R Dépôt à taux réduit	EURO	13	1	13
063R Rapport de recherche à taux réduit	EURO	260	1	260
068R Revendication à partir de la 11ème à taux réduit	EURO	21	6	126
Total	EURO			699
14-1 ANNOTATION				
Auteur	M. Denis BOURGAREL			
Sujet	Attestations pour réductions des taxes pour le CNRS et l'UNIVERSITE LYON 1			

Date	12/01/2016
Note	Les déposants UNIVERSITE LYON 1 et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - sont des Organismes à but non lucratif (OBNL) du secteur de l'enseignement ou de la recherche pour lesquels des attestations pour réductions des taxes ont été préalablement transmises à vos services. Si toutefois, ces attestations étaient manquantes dans votre base, vous voudrez bien nous adresser une notification à cet égard pour régularisation.
16 DATE ET SIGNATURE	
Signé numériquement par	Subject: FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1
Date	12 January 2016
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

15 rue des Minimes - CS 50001 - 92677 Courbevoie Cedex

INPI Direct : 0820 210 211 (Service 0,10 €/min + prix appel)

Pour déposer par télécopie : 33 (0)1 56 65 86 00

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)

Vos références pour ce dossier	INOVENTEAM01FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	
TITRE DE L'INVENTION	
Titre	UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS
LE(S) DEMANDEUR(S)	INOVENTEAM, UNIVERSITE LYON 1, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S)	
INVENTEUR 1	
Nom	MARAIS
Prénom	Arthur
Rue	9 rue Léon Blum
Code postal et ville	56650 LOCHRIST
Pays	FR
INVENTEUR 2	
Nom	OULD-METIDJI
Prénom	Mahmoud
Rue	95, rue Tronchet
Code postal et ville	69006 LYON
Pays	FR
INVENTEUR 3	
Nom	LEPOIVRE
Prénom	Florian
Rue	6 rue Flandres-Dunkerque 1940
Code postal et ville	53000 LAVAL
Pays	FR
INVENTEUR 4	
Nom	COLLET

Prénom	Anatole
Rue	11 route d'Ancône
Code postal et ville	26200 MONTELIMAR
Pays	FR
INVENTEUR 5	
Nom	MARTINI
Prénom	Matteo
Rue	17, place de l'Europe
Code postal et ville	69006 LYON
Pays	FR
INVENTEUR 6	
Nom	ROSSETTI
Prénom	Fabien
Rue	16 avenue Rockfeller
Code postal et ville	69008 LYON
Pays	FR
INVENTEUR 7	
Nom	TILLEMENT
Prénom	Olivier
Rue	305 rue des fours
Code postal et ville	69270 FONTAINES SAINT MARTIN
Pays	FR
INVENTEUR 8	
Nom	VANLAER
Prénom	Antoine
Rue	5 rue Saint-Louis en l'Île
Code postal et ville	75004 PARIS
Pays	FR
INVENTEUR 9	
Nom	GHILLEBAERT
Prénom	François
Rue	11 rue Principale
Code postal et ville	62380 AFFRINGUES
Pays	FR

DATE ET SIGNATURE	
Signé numériquement par	Subject: FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL; Issuer: FR, INPI, INPI-EN-LIGNE 1.1
Date	12 January 2016
Signataire	Mandataire

Conformément aux dispositions de la loi n° 78-17 du 6.01.1978 modifiée relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés, vous bénéficiez d'un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI. Les données à caractère personnel que vous êtes tenu(e) de nous fournir dans ce formulaire sont exclusivement utilisées pour identifier le titulaire de la demande et son éventuel mandataire.

**ATTESTATION D'APPARTENANCE A UNE CATEGORIE DE DEMANDEURS
OUVRANT DROIT A UNE REDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

Je, soussigné(e) (nom, prénom) Vanlaer Antoine en qualité de Président de la société
INOVENTEAM – 5 R SAINT LOUIS EN L'ILE – 75004 PARIS,

atteste par la présente que la société INOVENTEAM appartient à la catégorie suivante :

Personne physique

Petite et moyenne entreprise (PME), réunissant les conditions suivantes :

- moins de 1000 salariés,
- chiffre d'affaires inférieur à 50 millions d'euros,
- capital non détenu à plus de 25% par une entreprise qui ne remplit pas les deux conditions précédentes.

Organisme à but non lucratif (OBNL) du secteur de l'enseignement ou de la recherche.

En conséquence, je demande le bénéfice d'une réduction du taux des redevances, pour le dépôt de la demande de brevet français intitulée "**UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS**".

Date : 4 janvier 2016

Lieu : Paris

Signature :


A. VANLAER

UTILISATION DE COMPLEXES DE TERRES RARES COMME MARQUEURS DE PRODUITS PETROLIERS, DE PETROLES BRUTS, DE BIOCARBURANTS OU DE LUBRIFIANTS

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au marquage de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants.

10 Plus précisément, cette invention concerne l'utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants. L'invention se rapporte également à un procédé de détection par fluorescence en temps résolu de ces marqueurs.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

15

Les produits pétroliers sont couramment marqués par des substances afin de permettre une identification ultérieure de ces produits.

20 En particulier, afin d'éviter la fraude, les organismes gouvernementaux et autorités chargées de la réglementation marquent les produits pétroliers lors du paiement de la taxe d'accise. Les industriels peuvent également vouloir marquer leurs produits pétroliers afin de leur assurer une traçabilité.

25 Les marqueurs les plus couramment utilisés sont des colorants. La couleur du produit pétrolier est alors modifiée spécifiquement par l'ajout du marqueur et cette modification est visible à l'œil nu. Par exemple, le Solvent Yellow 124, un colorant jaune, est utilisé pour marquer certains gazoles et kérosène.

30 D'autres marqueurs non détectables à l'œil nu peuvent également être utilisés. Dans ce cas, les marqueurs sont détectables par des techniques d'analyse chimique telles que la spectrométrie par torche à plasma (ICP) et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Néanmoins, l'utilisation de ces techniques d'analyse requiert le plus souvent des préparations et/ou des techniques expérimentales lourdes, peu compatibles avec une détection rapide des marqueurs utilisés.

35

La fluorescence est une technique d'analyse intéressante car elle peut être réalisée facilement et ne nécessite pas de techniques expérimentales lourdes. Cette technique a déjà été utilisée pour détecter des marqueurs de produits pétroliers. Toutefois, les

produits pétroliers présentent souvent intrinsèquement une fluorescence importante, dès lors, il devient difficile de différencier la fluorescence du marqueur de la fluorescence naturellement émise par les produits pétroliers. Cela requiert des concentrations importantes de marqueurs ou des composés capables d'émettre un signal dans des longueurs d'onde, notamment l'infrarouge, qui se distinguent de celles des composés fluorescents présents naturellement dans les produits pétroliers.

Le document WO96/22345 décrit des marqueurs de produits pétroliers qui sont dérivés du 2(3H)-furanone et qui sont détectés par fluorescence après addition d'un réactif. Ces marqueurs peuvent être détectés à une concentration de 10 ppm.

Le document WO2004/068113 décrit l'utilisation comme agents de marquage de produits pétroliers des molécules organiques à une concentration de 1 ppm. Ces marqueurs sont détectés par spectrométrie de mobilité ionique.

Le document WO96/10620 décrit des marqueurs de produits pétroliers à base de squaraine, phtalocyanine ou naphthalocyanine qui peuvent être utilisés à une concentration inférieure au ppm. Ils sont détectés par fluorescence dans le proche infrarouge.

A la connaissance des inventeurs, la concentration des marqueurs effectivement utilisés dans les produits pétroliers reste importante pour un marquage efficace, et est souvent supérieure au ppm.

Un des objectifs de la présente invention est donc de fournir de nouveaux marqueurs, détectables à très faibles concentrations dans des pétroles bruts, des biocarburants, des lubrifiants ou des produits pétroliers, et notamment l'essence, le gazole, le fioul ou le kérosène.

Un autre objectif de l'invention est de fournir de nouveaux marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, qui soient stables dans le temps, pour que leur utilisation soit optimale.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants qui répondent aux critères suivants :

- Différence relative du signal de marquage <5% après 3 mois à température ambiante ;
- Produit soluble et stable de -40 à +60°C ;

- Produit non volatil ;
- Produit chimiquement stable ;
- Pas de rétention sur colonne de silice ou charbon actif.

5 La présente invention vise également à fournir un procédé de marquage des produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants et un procédé de détection de ces marqueurs qui soient simples et qui puissent être facilement mis en œuvre.

RESUME DE L'INVENTION

10

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par l'invention qui vise en premier lieu l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, de complexes de terres rares ou de l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare, étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout
15 d'une solution révélatrice.

L'invention porte également sur un procédé de détection par fluorescence en temps résolu de ces complexes dans les produits pétroliers, les pétroles bruts, les biocarburants ou les lubrifiants.

20

De façon inattendue, les inventeurs ont découvert que les complexes de terres rares pouvaient être utilisés comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants. En particulier, ces complexes peuvent être détectés simplement à des concentrations inférieures à 1 ppm et même à 100 ppb, voire même à
25 1 ppb. Avantagusement, ces complexes sont détectables par fluorescence en temps résolu, cette technique permettant une détection simple et rapide du marqueur dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

30

Sur la figure 1A est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à 160 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 5, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1B est
35 représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,5 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Eu) à 50 ppb dans le *n*-hexanol préparé

selon l'exemple 4, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1C est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 2, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 1D est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,2 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 8, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol, analysée dans les mêmes conditions.

La figure 2A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,2 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 5. Dans un ordre croissant d'intensité à 540 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (*n*-hexanol), 6,25, 12,5, 25, 50, 100 et 200 ppb de DOTA(Tb) et la figure 2B représente la corrélation entre la concentration et l'intensité du signal d'émission.

Sur la figure 3A est représenté en trait discontinu (---) le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,05 s par point) en considérant la raie d'émission à 545 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 10, et en alternance tiret-point (-.-) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur cette figure, est également représenté en trait plein (—) le spectre d'excitation en temps résolu du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 11 analysé dans les mêmes conditions, et en pointillé (···) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de sans plomb 95, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 3B est représenté en pointillé (···) le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 275 nm du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 10, et en trait plein (—) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur cette figure, est également représenté en trait discontinu (---) le spectre d'émission en temps résolu du marqueur PCTA(Tb) à 100 ppb

dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 11 analysé dans les mêmes conditions, et en alternance tiret-point (---) la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de sans plomb 95, analysée dans les mêmes conditions.

5 Sur la figure 4A est représenté en trait plein le spectre d'excitation en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,05 s par point) en considérant la raie d'émission à 545 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol selon l'exemple 12, et en trait discontinu la référence associée, correspondant à du *n*-hexanol
10 avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions. Sur la figure 4B est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 275 nm du marqueur TMPAC(Tb) à 100 ppb dans le gazole dilué 10 fois dans le *n*-hexanol préparé selon l'exemple 12, et en trait discontinu la référence
15 associée, correspondant à du *n*-hexanol avec 10% de gazole, analysée dans les mêmes conditions.

La figure 5 représente un montage possible pour la détection par fluorescence en temps résolu des complexes selon un mode de réalisation particulier de l'invention. Il s'agit
20 d'un montage utilisé pour la détection à l'aide d'un support solide.

La figure 6A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur PCTA(Tb) à différentes concentrations dans le
25 sans plomb 95 préparé selon l'exemple 13. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 25, 50 et 100 ppb de PCTA(Tb). Sur la figure 6B sont représentés les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur
30 TMPAC(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 14. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 25 et 50 ppb de TMPAC(Tb).

Sur la figure 7A est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai
35 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur PCTA(Eu) à 50 ppb dans le sans plomb 95 et en trait discontinu le même marqueur à 200 ppb dans le sans plomb 95, tous les deux préparés selon l'exemple 15. Sur la figure 7B est représenté en trait plein

le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur TMPAC(Eu) à 200 ppb dans le sans plomb 95 et en trait discontinu le même

5 Sur la figure 7C est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 270 nm du marqueur TMPAC(Eu) à 5 ppb dans le gazole et en trait discontinu le même marqueur à 20 ppb dans le gazole, tous les deux préparés selon l'exemple 17.

10

La figure 8A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 18. Dans un ordre croissant d'intensité à 550

15 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 5,76, 11,52, 23,04, 38,40, 64,00 et 80,00 ppb de DOTA(Tb). La figure 8B représente la corrélation entre la concentration et l'intensité du signal d'émission.

20

La figure 9A représente les spectres d'émissions en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le gazole préparé selon l'exemple 19. Dans un ordre croissant d'intensité à 550 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (gazole), 5, 10, 20, 40, 60 et 80 ppb de DOTA(Tb). La figure 9B représente la corrélation entre la concentration et l'aire du

25 signal d'émission entre 531 et 557 nm.

30

La figure 10 représente le spectre d'émission en temps résolu du marqueur DOTA(Tb) à 0,8 ppb dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 20. Le trait plein correspond à une analyse avec un délai de 0,5 ms, un temps d'acquisition de 1 ms et un temps de décroissance total 20 ms avec une accumulation de 1 s par point. Le trait discontinu correspond à une analyse avec un délai de 0,2 ms, un temps d'acquisition de 1 ms et un temps de décroissance total 20 ms avec une accumulation de 1 s par point.

35

Sur la figure 11 est représenté en trait plein le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,5 ms, temps d'acquisition 1 ms, temps de décroissance total 20 ms, accumulation de 1,5 s par point) sous excitation à 225 nm du marqueur DOTA(Tb) à 160 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 21. Le trait discontinu représente la référence

associée, correspondant à du pétrole brut non marqué, analysée dans les mêmes conditions.

5 La figure 12A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 395 nm du ligand à différentes concentrations dans le gazole préparé selon l'exemple 28. Dans un ordre croissant d'intensité à 620 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (gazole), 100 et 200 ppb de ligand. La figure 12B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 10 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 395 nm du ligand à différentes concentrations dans le sans plomb 95 préparé selon l'exemple 29. Dans un ordre croissant d'intensité à 620 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 100 et 200 ppb du ligand.

15 La figure 13 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel de terbium à différentes concentrations dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 30. Dans un ordre croissant d'intensité à 545 nm, les courbes représentent respectivement : la référence (sans plomb 95), 10 et 100 ppb de sel 20 de terbium. La figure 13 B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel d'euporium à différentes concentrations dans du sans plomb 95 préparé selon l'exemple 31. Dans un ordre croissant d'intensité à 615 nm, les courbes représentent respectivement : 37,5, 50 et 100 ppb de sel d'euporium.

25 La figure 14 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel de terbium à 200 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 32 et la figure 14 B représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 30 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm du sel d'euporium à 200 ppb dans du pétrole brut préparé selon l'exemple 33.

35 La figure 15 A représente le spectre d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm des sels de terbium et d'euporium à 100 ppb dans du sans plomb 95 préparés selon les exemples 30 et 31 avec en trait plein le sel d'euporium et en trait discontinu le sel de terbium. La figure 15 B et la figure 15C représentent les

spectres d'émission en temps résolu (délai 0,1 ms, temps d'acquisition 5 ms, temps de décroissance total 10 ms, accumulation de 0,1 s par point) sous excitation à 315 nm des mélanges de sels dans le sans plomb 95 préparés selon l'exemple 34 avec pour 15B une concentration en sel de terbium et sel d'euporium dans le sans plomb 95 de 50 ppb et pour 15C une concentration en sel de terbium de 75 ppb et une concentration en sel d'euporium de 25 ppb.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

10 L'invention a donc pour objet l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, (i) d'un complexe de terre rare ou (ii) d'un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) d'un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une
15 solution révélatrice comprenant un ligand.

On désigne par « complexe de terre rare » un édifice polyatomique comprenant au moins les constituants suivants : (i) un cation métallique de terre rare et (ii) un ou plusieurs ligands, ledit cation métallique étant associé auxdits ligands par des liaisons
20 non covalentes pour former le complexe de terre rare.

On désigne par « terres rares » l'ensemble constitué par le scandium, l'yttrium et les lanthanides. De façon préférée, la terre rare du complexe métallique est un métal de la série des lanthanides. Les métaux de la série des lanthanides sont les éléments de
25 numéro atomique allant de 57 (lanthane) à 71 (lutécium). Par exemple, on choisira les lanthanides dans le groupe constitué par : Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb.

Par « ligand », on entend toute molécule capable de former un complexe avec un cation
30 métallique. Un même cation métallique peut être complexé par un ou par plusieurs ligands. Lorsque le complexe métallique comprend plusieurs ligands, ceux-ci peuvent être identiques ou différents.

Préférentiellement, le ligand est choisi de façon à ce que le complexe métallique ait une
35 constante de dissociation K_d inférieure à 1×10^{-5} et de préférence inférieure à 1×10^{-10} correspondant à un pK_d supérieur à 5 et de préférence supérieur à 10.

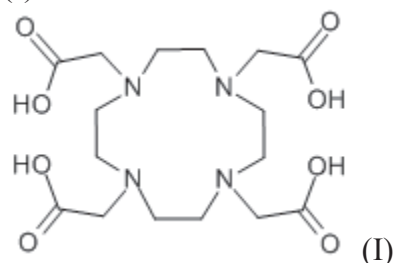
Au sens de l'invention, on entend par « constante de dissociation » la valeur de la constante d'équilibre entre le cation métallique à l'état complexé par l'agent complexant, et le cation métallique et l'agent complexant libres dissociés dans le solvant (K_d). Précisément, le pK_d est l'opposé du logarithme de base 10 de la constante de dissociation ($-\log(K_d)$), définie comme la constante d'équilibre de la réaction qui traduit le passage de l'état complexé à l'état ionique.

Le ligand est de préférence un ligand polydenté comprenant au moins 3, de préférence au moins 4, sites de coordination. De préférence, le ligand est choisi parmi les molécules de type polyamine et/ou polyacide carboxylique et leurs dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides. Il s'agit de préférence d'une molécule cyclique.

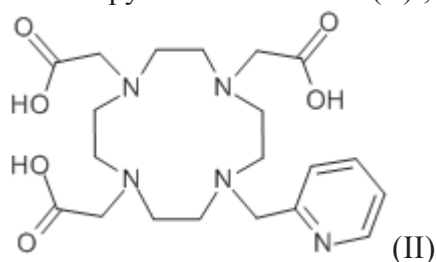
Selon un mode de réalisation préférée de l'invention, le ligand polydenté comprend un hétérocycle et au moins 3, de préférence 4, sites de coordination dudit ligand polydenté forment, avec d'autres atomes, ledit hétérocycle.

Dans un mode de réalisation plus préféré, le ligand du complexe de terre rare est choisi parmi :

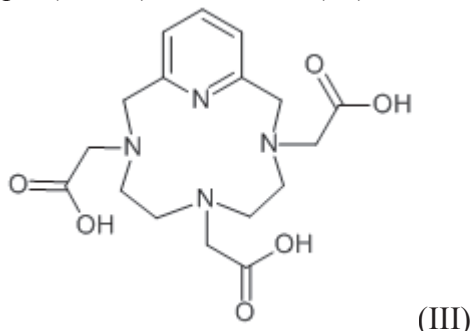
- 20 - l'acide 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique (DOTA), de formule (I)



et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer le DOTA-GA (acide 2,2',2''-(10-(2,6-dioxotétrahydro-2H-pyran-3-yl)-1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7-triyl)triacétique), le DOTAEt (2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétate de tétraéthyle), le DOTAM (2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétamide) et le DO3A-pyridine de formule (II) ;

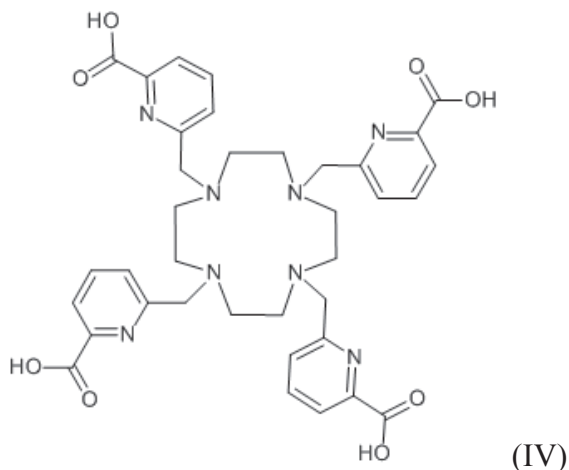


- l'acide 2,2',2''-[3,6,9,15-tétrazabicyclo[9.3.1]pentadéca-1(15),11,13-triène-3,6,9-triyl]triacétique (PCTA), de formule (III)



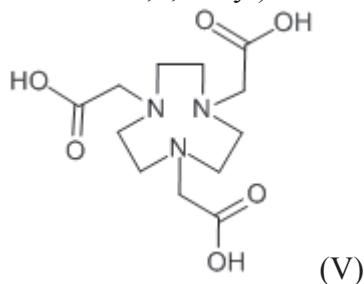
et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides ;

- 5 - le tetra-6-(methylene) picolinic acid cyclen (TMPAC) de formule (IV)



et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides ;

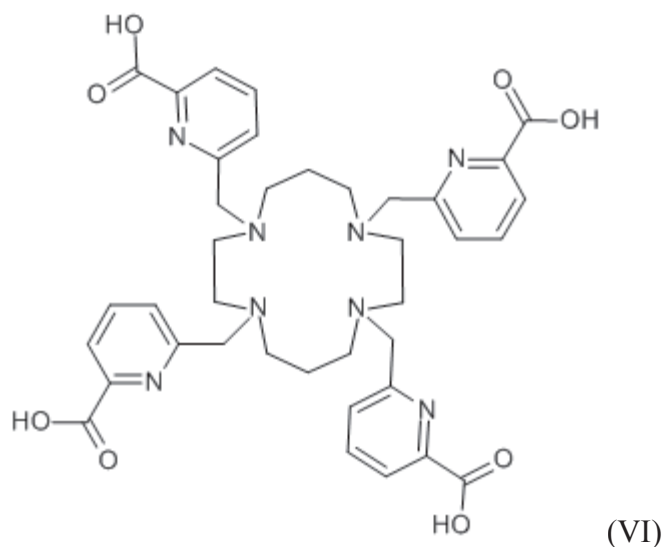
- l'acide 2,2',2''-(1,4,7-triazonane-1,4,7-triyl)triacétique (NOTA), de formule (V),



10

et ses dérivés, parmi lesquels on peut citer les esters et les amides.

- l'acide 1,4,8,11-tétrazacyclotétradécane-1,4,8,11-tétraacétique (TETA ou cyclam) et ses dérivés parmi lesquels on peut citer le tetra-6-(methylene) picolinic acid cyclam (VI)



Parmi les autres ligands utilisables selon l'invention, on peut citer les dendrimères, l'éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), l'acide nitriloacétique (NTA), l'acide glutamique diacétique (GLDA), les phosphonates, les cyclodextrines et leurs dérivés, le chitosan et les polysaccharides bactériens ou d'algues.

Avantageusement, le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu. La méthode de détection par fluorescence en temps résolu, c'est-à-dire enclenchée avec retard après excitation (i.e. quelques microsecondes), est par exemple décrite dans l'article « Ultrasensitive Bioanalytical Assays Using Time-Resolved Fluorescence Detection », *Pharmac. Ther.* Vol. 66, pp. 207-235, 1995. Cette méthode permet d'éliminer une grande partie de la luminescence intrinsèque au produit pétrolier marqué et de ne mesurer que celle relative au marqueur.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ligand comprend un cycle aromatique comprenant au moins un atome d'azote ou de soufre ou plusieurs cycles aromatiques conjugués qui font effet d'antenne, c'est-à-dire qu'ils amplifient le signal fluorescent émis par le marqueur.

Par « produit pétrolier », on entend les dérivés des pétroles bruts issus du raffinage de ceux-ci. Particulièrement, on entend essence, gazole, kérosène, fioul, GPL, bitume, goudron. De préférence, le produit pétrolier est de l'essence, du gazole, du fioul ou du kérosène.

Par « pétroles bruts », on entend des huiles minérales composées d'un mélange non raffiné d'hydrocarbures.

Par « biocarburant », on entend un carburant issu de la biomasse. Les biocarburants peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec un carburant d'origine fossile. Parmi les biocarburants on peut citer le biodiesel et le bioéthanol.

5

Par « lubrifiant », on entend un produit permettant de réduire le frottement de deux éléments en contact et en mouvement l'un par rapport à l'autre. Il s'agit le plus souvent d'huiles, parmi lesquelles on peut citer :

- 10 - les huiles minérales, qui incluent tous types d'huiles obtenues par distillation atmosphérique ou sous vide de combustibles fossiles ;
- les huiles végétales, qui incluent tous types d'huiles obtenues par trituration de graines, noyaux ou fruits de végétaux, en particulier les plantes oléagineuses. On peut citer comme exemples les huiles de lin, de colza, de tournesol, de soja, d'olive, de palme, de palmiste, de ricin, de bois, de maïs, de courge, de pépins de raisin, de jojoba, de sésame, de noix, de noisette, d'amande, de karité, d'arachide, 15 de coprah, de bois de chine, de macadamia, de coton, de luzerne, de seigle, de carthame, d'arachide, de coprah, de pin, de courge, de riz, et d'argan. Sont également considérés comme lubrifiant les dérivés de ces huiles, en particulier leurs isomères et/ou des acides et/ou des amides et/ou des esters, plus 20 particulièrement leurs dérivés de transestérification ;
- les huiles animales telles que les huiles de suif et de saindoux ;
- les huiles synthétiques telles que les polyalphaoléfinés.

25 Les complexes de terres rares peuvent également être utilisés en combinaison avec d'autres marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, ou avec d'autres complexes de terres rares tels que défini ci-dessus, ou l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare et étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.

30 L'invention a également pour objet la fourniture d'un produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant caractérisé en ce qu'il comprend comme marqueur au moins un complexe de terre rare tel que défini ci-dessus, ou l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.

35

De préférence, ledit complexe de terre rare, ligand ou sel de terre rare est contenu dans le produit pétrolier, le pétrole brut, le biocarburant ou le lubrifiant, à une concentration inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 1 ppm, et encore plus

préférentiellement inférieure ou égale à 100 ppb, par exemple comprise entre 1 ppb et 1 ppm, et notamment entre 10 ppb et 100 ppb.

5 L'invention porte également sur un pétrole brut, un biocarburant, un lubrifiant ou un produit pétrolier, notamment de l'essence, du fioul, du kérosène ou du gazole, caractérisé en ce qu'il comprend un complexe de terre rare, par exemple un lanthanide complexé avec un ligand, à une concentration inférieure ou égale à 100 ppb, ledit complexe de terre rare étant détectable par fluorescence en temps résolu.

10 L'invention a également pour objet un procédé de marquage de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à un produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant (i) un complexe de terre rare ou (ii) un ligand, ledit ligand étant capable de former un
15 rare, ou (iii) un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.

L'invention a également pour objet un procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants.
20

Ce procédé comprend la détection par fluorescence en temps résolu du complexe de terre rare tel que défini ci-dessus, dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant.

25 Avantageusement, le complexe de terre rare est détecté par fluorescence en temps résolu après extraction de celui-ci dans une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse. Dans ce cas, le procédé comprend les étapes suivantes :

a) Mélange d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare détectable par
30 fluorescence en temps résolu avec une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse ;

b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu de la solution non miscible.

35 Le complexe de terre rare peut également être détecté à l'aide d'un support solide tel que papier, bandelette, filtre ou support plan solide. Dans ce cas, le procédé comprend les étapes suivantes :

- a) Imprégnation d'un support solide par le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare ;
 - b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu réalisée sur le support solide.
- 5

Un exemple de montage utilisé pour l'analyse en fluorescence en temps résolu à l'aide d'un support solide est proposé en figure 5.

- 10 Selon un mode de réalisation de l'invention, le marquage peut être fait indirectement. Le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant ne contient alors que l'un des constituants du complexe de terre rare, à savoir, le ligand ou l'ion terre rare, et le complexe est formé uniquement au moment de la détection, par ajout d'une solution révélatrice comprenant l'autre constituant, l'ion de terre rare ou ligand, pour former
- 15 ledit complexe. Par « solution révélatrice », on entend une solution comprenant l'autre constituant en concentration suffisante pour former une quantité de complexe suffisante pour être détectable en fluorescence en temps résolu dans des conditions appropriées. Les deux modes de réalisations suivants font ainsi également partie de l'invention :

- 20 Selon un mode de réalisation de l'invention, le procédé comprend les étapes suivantes :
- a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;
 - 25 b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;
 - c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé comprend les étapes suivantes :

- 30 a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
- b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice
- 35 comprenant un ligand ;
- c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.

Dans les procédés de détection ci-dessus, l'étape de détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu peut comprendre les sous-étapes suivantes :

- a) émission d'une lumière pulsée sur l'échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant,
- 5 b) détection de la lumière émise par l'échantillon après au moins 100 nanosecondes, de préférence au moins 1 microsecondes après la fin du pulse d'excitation,

La détection de certaines longueurs d'ondes spécifiques du complexe de terre rare permettant de déterminer la présence dudit complexe dans l'échantillon.

10

EXEMPLES

Les analyses de fluorescence en temps résolu ont été effectuées sur un spectrofluorimètre Varian Cary Eclipse ou sur un spectrofluorimètre Agilent Cary Eclipse.

15 Sauf mention contraire, les micro-cuvettes utilisées sont des micro-cuvettes en quartz Hellma® fluorescence.

Les ligands ont été achetés chez CheMatech® (Dijon, France) et ont été utilisés tels quels.

20 Le LH8, qui est un ligand capable de former un complexe de terre rare selon l'invention, a été acheté chez Nano-H (Saint Quentin Fallavier, France) et utilisé tel quel.

Le pétrole brut provient du Moyen Orient.

1) Préparation des complexes

25

Exemple 1 : 20 mg de PCTA (acide 2,2',2''-[3,6,9,15-tétraazabicyclo[9.3.1] pentadéca-1(15),11,13-triène-3,6,9-triyl]triacétique) sont placés dans un flacon de 120 mL. 100 mL de DMSO sont ajoutés dans le flacon qui est ensuite placé sous agitation jusqu'à la dispersion complète du ligand. Une solution à 200 ppm de PCTA est alors obtenue.

30 40 mg de trichlorure d'euporium hexahydraté ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont pesés dans un flacon de 120 mL. Par la suite, 100 mL de DMSO sont ajoutés dans le flacon qui est placé sous agitation pendant environ 1 h. Une solution à 400 ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est alors obtenue dans le flacon.

35 1 mL de solution de PCTA est introduit dans un flacon de 15 mL en présence de 1 mL de solution $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Le mélange est placé sous agitation puis 8 mL de *n*-hexanol sont ajoutés au mélange. Le système est alors placé à 50 °C sous agitation pendant 12 heures environ. Une solution à 200 ppm de PCTA(Eu) est alors obtenue.

Exemple 2 : Une solution de complexe PCTA(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) à la place de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$.

- 5 Exemple 3 : Une solution de complexe PCTA(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($DyCl_3 \cdot 6H_2O$) à la place de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$.

10 Exemple 4 : Une solution de complexe DOTA(Eu) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA.

15 Exemple 5 : Une solution de complexe DOTA(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA et en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) à la place de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$.

20 Exemple 6 : Une solution de complexe DOTA(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du DOTA (acide 2,2',2'',2'''-(1,4,7,10-tétraazacyclododécane-1,4,7,10-tétrayl)tétraacétique) à la place du PCTA et en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($DyCl_3 \cdot 6H_2O$) à la place de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$.

25 Exemple 7 : Une solution de complexe TMPAC(Eu) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA.

30 Exemple 8 : Une solution de complexe TMPAC(Tb) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA et en utilisant du trichlorure de terbium hexahydraté ($TbCl_3 \cdot 6H_2O$) à la place de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$.

35 Exemple 9 : Une solution de complexe TMPAC(Dy) est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 en utilisant du TMPAC (Tetra-6-(methylene)picolinic acid cyclen) à la place du PCTA et en utilisant trichlorure de dysprosium hexahydraté ($DyCl_3 \cdot 6H_2O$) à la place de $EuCl_3 \cdot 6H_2O$.

Les figures 1A, 1B, 1C et 1D représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes DOTA(Tb), DOTA(Eu), PCTA(Tb) et TMPAC(Tb) dans le *n*-hexanol. Les

figures 2A et 2B représentent les spectres d'émission du complexe DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le *n*-hexanol et la corrélation entre la concentration et l'intensité d'émission. Ces données montrent qu'il est possible de faire des analyses quantitatives des complexes jusqu'à de très faibles concentrations, en dessous de 100
5 ppb.

2) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole

Les complexes obtenus sont testés comme marqueurs de sans plomb 95 et de gazole.

10

Exemple 10 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en PCTA(Tb) de 100 ppb. La solution obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en fluorescence en temps résolu à raison de 500 μ l placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en
15 PMMA, BRAND[®]).

15

Exemple 11 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration PCTA(Tb) de 100 ppb. La solution obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en
20 fluorescence en temps résolu à raison de 500 μ l placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en PMMA, BRAND[®]).

20

Exemple 12 : Une solution de TMPAC(Tb) obtenue selon l'exemple 8 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en TMPAC(Tb) de 100 ppb. La solution
25 obtenue est alors diluée par 10 dans du *n*-hexanol. Ce mélange est analysé en fluorescence en temps résolu à raison de 500 μ l placés dans une cuvette (ref : cuvette semi-micro en PMMA, BRAND[®]).

25

Les figures 3 (A et B) et 4 (A et B) représentent respectivement les spectres d'excitation et d'émission en temps résolu du complexe PCTA(Tb) dans le sans plomb 95 et le
30 gazole et les spectres d'excitation et d'émission en temps résolu du complexe TMPAC(Tb) dans le gazole. Ces données montrent que le sans plomb 95 et le gazole peuvent être marqués par des complexes de terres rares.

30

35 3) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole à l'aide d'un support solide

Exemple 13 : Une solution de PCTA(Tb) obtenue selon l'exemple 2 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en PCTA(Tb) de 100 ppb, 50 ppb ou 25 ppb. Après avoir laissé incuber 30 secondes une membrane en nylon (ref : Magna Nylon Membrane Filter 47 mm NY Membrane 0,45 μm) dans une des solutions obtenues, l'analyse de la membrane est effectuée en fluorescence en temps résolu à l'aide d'un porte échantillon solide (ref : Agilent Cary Eclipse solid sample holder). Les mesures sont effectuées avec un échantillon placé à 45° dans le faisceau selon le dispositif représenté en figure 5.

10 Exemple 14 : Une solution de TMPAC(Tb) obtenue selon l'exemple 8 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en TMPAC(Tb) de 50 ppb ou 25 ppb, puis analysée selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

15 Exemple 15 : Une solution de PCTA(Eu) obtenue selon l'exemple 1 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en PCTA(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb, puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

20 Exemple 16 : Une solution de TMPAC(Eu) obtenue selon l'exemple 7 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en TMPAC(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb, puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

25 Exemple 17 : Une solution de TMPAC(Eu) obtenue selon l'exemple 7 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en TMPAC(Eu) de 200 ppb ou 50 ppb. La solution est alors diluée par 10 dans de l'isopropanol puis le mélange est analysé selon le protocole décrit dans l'exemple 13.

30 Les figures 6A et 6B représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes PCTA(Tb) et TMPAC(Tb) dans le sans plomb 95. Les figures 7A et 7B représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes PCTA(Eu) et TMPAC(Eu) dans le sans plomb 95. La figure 7C représente le spectre d'émission en temps résolu du complexe TMPAC(Eu) dans le gazole. Ces données montrent que ces complexes sont détectables dans le sans plomb 95 et le gazole à des quantités inférieures à 100 ppb, jusqu'à 25 ppb pour certains complexes.

35 4) Détection des complexes dans le sans plomb 95 et le gazole par extraction à l'aide d'une solution non miscible

Exemple 18 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 100 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre la concentration en DOTA(Tb) désirée et 25 mL sont placés en présence de 5 mL d'eau ultra pure dans un
5 flacon adapté. Le tout est agité vigoureusement pendant 30 secondes. Le flacon est alors ouvert afin de permettre la séparation des deux phases. Après 10 minutes environ, 500 µl de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette. Entre chaque analyse, la micro-cuvette est préalablement lavée avec de l'acide chlorhydrique (12 M) puis abondamment rincée à l'eau et enfin à l'éthanol.

10

Exemple 19 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du gazole pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 100 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du gazole pour atteindre la concentration en DOTA(Tb) désirée et 25 mL sont placés en présence de 5 mL d'eau ultra pure dans un flacon adapté. Le tout
15 est agité vigoureusement pendant 30 secondes. Le flacon est alors ouvert afin de permettre la séparation des deux phases. Après 10 minutes environ, 500 µl de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette. Entre chaque analyse, la micro-cuvette est préalablement lavée avec de l'acide chlorhydrique (12 M) puis abondamment rincée à l'eau et enfin à l'éthanol.

20

Exemple 20 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 80 ppb. Cette solution est ensuite diluée dans du sans plomb 95 pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 0,8 ppb et 100 mL sont placés en présence de 10 mL d'eau ultra pure
25 dans un ballon monocol de 250 mL. Le mélange est agité vigoureusement. Ensuite, environ 95 mL du mélange sont évaporés. 5 mL d'eau sont alors ajoutés et le mélange est agité. Après 5 minutes de repos, 500 µl de la phase aqueuse sont prélevés puis analysés en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette.

30 Les figures 8 (A et B) et 9 (A et B) représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe DOTA(Tb) à différentes concentrations dans le sans plomb 95 et le gazole et la corrélation entre la concentration et l'intensité d'émission. Ces données montrent qu'il est possible de faire des analyses quantitatives de complexes de terres rares dans ces carburants jusqu'à de très faibles concentrations.

35 La figure 10 représente le spectre d'émission en temps résolu du complexe DOTA(Tb) à 0,8 ppb dans le sans plomb 95. Ces données montrent que la détection des complexes de terres rares comme marqueurs peut être effectuée à des concentrations inférieures à 1 ppb.

5) Détection des complexes dans du pétrole brut.

Exemple 21 : Une solution de DOTA(Tb) obtenue selon l'exemple 5 est diluée dans du *n*-hexanol pour atteindre une concentration en DOTA(Tb) de 10 ppm. 100 mL de pétrole brut sont ensuite marqués à 160 ppb en utilisant cette solution. Après avoir ajouté 10 mL d'eau au pétrole brut marqué, le mélange est agité pendant au moins 1 heure. Le tout est placé dans une ampoule à décanter de 250 mL. 100 mL de cyclohexane sont alors ajoutés. Après avoir fermé l'ampoule, elle est agitée en prenant garde de dégazer le système sous pression. L'ampoule est alors laissée au repos après ouverture. Une fois les phases séparées, la phase aqueuse est prélevée puis analysée en fluorescence en temps résolu dans une micro-cuvette.

La figure 11 représente le spectre d'émission du complexe DOTA(Tb) dans du pétrole brut. Ces données montrent qu'il est également possible d'utiliser les complexes de terres rares comme marqueurs de pétroles bruts.

6) Marquage indirect

20 Exemples 22 : Préparation d'une solution révélatrice d'euporium

100 mg de chlorure d'euporium hexahydraté ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau sont ajoutés. 2,5 mL de la solution obtenue sont alors introduits dans un flacon de 50 mL et 47,5 mL de *n*-hexanol sont ajoutés.

25 Exemple 23 : Préparation d'une solution révélatrice de LH8 en milieu organique (5% H_2O)

10 mg de LH8 sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Le mélange est placé sous agitation pendant environ 10 minutes. 2,5 mL de la solution obtenue sont introduits dans un flacon de 60 mL contenant 47,5 mL de *n*-hexanol sous agitation.

30 Exemple 24 : Préparation d'une solution révélatrice de LH8 en milieu aqueux

10 mg de LH8 sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Le mélange est placé sous agitation pendant environ 10 minutes. 2,5 mL de la solution obtenue sont introduits dans un flacon de 60 mL. 47,5 mL d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés et le système est placé sous agitation.

Exemple 25 : Préparation d'une solution de ligand (marqueur)

20 mg de 1,3-di-pyridin-3-yl-propane-1,3-dione sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL de *n*-hexanol sont ensuite ajoutés. Une solution à 200 ppm est alors obtenue.

Exemple 26 : Préparation d'une solution d'euporium (marqueur)

5 10 mL de solution de chlorure d'euporium préparée selon l'exemple 1 et 90 mL de *n*-hexanol sont introduits dans un flacon de 100 mL et le système est placé sous agitation. Une solution à 40 ppm est alors obtenue.

Exemple 27 : Préparation d'une solution de terbium (marqueur)

10 10 mL de solution de chlorure de terbium préparée selon l'exemple 2 et 90 mL de *n*-hexanol sont introduits dans un flacon de 100 mL et le système est placé sous agitation. Une solution à 40 ppm est alors obtenue.

Exemple 28 : 250 μ L de solution de ligand préparée selon l'exemple 25 sont introduits
15 dans un flacon de 10 mL et 9,75 mL de gazole sont ensuite ajoutés. Cette solution à 5 ppm de ligand est alors diluée dans du gazole à la concentration souhaitée. 1 mL de la solution obtenue est placé en présence de 1 mL de solution révélatrice d'euporium, préparée selon l'exemple 22, dans une cuvette (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). 100 μ L d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés dans la cuvette. Après 10 minutes
20 environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

Exemple 29 : 250 μ L de la solution de ligand préparée selon l'exemple 25 sont
introduits dans un flacon de 10 mL et 9,75 mL de sans plomb 95 sont ensuite ajoutés.
25 Cette solution à 5 ppm de ligand est alors diluée dans du sans plomb 95 à la concentration souhaitée. 1 mL de la solution obtenue est placé en présence de 1 mL de solution révélatrice d'euporium, préparée selon l'exemple 22, dans une cuvette (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). 100 μ L d'eau ultra-pure sont ensuite ajoutés dans la cuvette. Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en
fluorescence en temps résolu.

30

Les figures 12A et 12B représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice à une solution de ligand dans du gazole et dans de l'essence sans plomb 95. Ces données montrent qu'il est possible de faire du marquage indirect en ajoutant uniquement le ligand au produit
35 pétrolier.

Exemple 30 : 250 μ L de la solution de chlorure de terbium préparée selon l'exemple 27 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL d'essence sans plomb 95. Le

5 système est ensuite placé sous agitation. Cette solution à 200 ppb de sel de terre rare est alors diluée dans du sans plomb 95 à la concentration souhaitée. 200 μ L de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice, préparée selon l'exemple 23, dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt[®] 2,5-4,5 mL). Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

10 Exemple 31 : 250 μ L de la solution de chlorure d'euporium préparée selon l'exemple 26 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de sans plomb 95. Le système est ensuite placé sous agitation. Cette solution à 200 ppb de sel de terre rare est alors diluée dans du sans plomb 95 à la concentration souhaitée. 200 μ L de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice préparée selon l'exemple 23 dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt[®] 2,5-4,5 mL). Après 10 minutes environ, le contenu de la cuvette est analysé en fluorescence en temps résolu.

15 Les figures 13A et 13B représentent les spectres d'émission en temps résolu du complexe après ajout d'une solution révélatrice à une solution de sel de terre rare dans de l'essence sans plomb 95. Ces données montrent qu'il est possible de faire du marquage indirect en ajoutant uniquement le sel de terre rare au produit pétrolier.

20 Exemple 32 : 250 μ L de la solution de chlorure de terbium préparée dans l'exemple 27 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de pétrole brut. Le système est ensuite placé sous agitation. 2 mL de la solution à 200 ppb de sel de terre rare obtenue sont placés dans un tube pour centrifugeuse de 50 mL et 18 mL de solution révélatrice préparée selon l'exemple 24 sont ensuite ajoutés. L'échantillon est agité vigoureusement pendant 30 secondes puis centrifugé à 1500 rpm pendant 5 minutes. 3 mL de phase aqueuse sont prélevés puis placés dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt[®] 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en fluorescence en temps résolu.

30 Exemple 33 : 250 μ L de la solution de chlorure d'euporium préparée dans l'exemple 26 sont introduits dans un flacon de 60 mL avec 49,75 mL de pétrole brut. Le système est ensuite placé sous agitation. 2 mL de la solution à 200 ppb de sel de terre rare obtenue sont placés dans un tube pour centrifugeuse de 50 mL et 18 mL de solution révélatrice préparée selon l'exemple 24 sont ensuite ajoutés. L'échantillon ainsi préparé est agité vigoureusement pendant 30 secondes puis centrifugé à 1500 rpm pendant 5 minutes. 3 mL de phase aqueuse sont prélevés puis placés dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt[®] 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en fluorescence en temps résolu.

Les figures 14A et 14B représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes d'euporium et de terbium après ajout d'une solution révélatrice au pétrole brut comprenant un sel de terre rare. Ces données montrent qu'il est également possible
5 de faire du marquage indirect dans du pétrole brut.

Exemple 34 : Des solutions de sans plomb 95 comprenant à la fois du sel de terbium et du sel d'euporium sont préparées. Les différentes concentrations sont obtenues après dilutions successives à partir des solutions mères d'essence sans plomb 95 marquées à
10 200 ppb en sel de terbium ou d'euporium (respectivement les exemples 27 et 26). 200 μ L de la solution obtenue sont placés en présence de 1,8 mL de solution révélatrice, préparée selon l'exemple 23, dans une cuvette (ref : cuvette en PMMA Sarstedt[®] 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est ensuite analysé en fluorescence en temps résolu.

15 Les figures 15A, 15B et 15C représentent les spectres d'émission en temps résolu des complexes d'euporium et de terbium après ajout d'une solution révélatrice dans l'essence sans plomb 95 comprenant une combinaison de sels de terres rares. Ces données montrent qu'il est possible de cumuler plusieurs marqueurs.

REVENDICATIONS

1. Utilisation comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, (i) d'un complexe de terre rare ou (ii) d'un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) d'un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.
2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que la terre rare est choisie parmi les lanthanides, de préférence parmi Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb.
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit complexe de terre rare comprend au moins un ligand polydenté comprenant au moins 3, de préférence au moins 4, sites de coordination.
4. Utilisation selon la revendication 3 caractérisée en ce que le ligand polydenté comprend un hétérocycle et qu'au moins 3, de préférence 4, sites de coordination dudit ligand polydenté forment, avec d'autres atomes, ledit hétérocycle.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le complexe de terre rare comprend un ligand choisi parmi les molécules de type polyamine et/ou polyacide carboxylique, de préférence, le ligand est choisi parmi DOTA, NOTA, DOTAM, PCTA, TMPAC et leurs dérivés.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le ligand comprend au moins un cycle aromatique contenant au moins un atome d'azote ou de soufre ou des cycles aromatiques conjugués, pour faire effet d'antenne.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le produit pétrolier est de l'essence, du fioul, du kérosène ou du gazole.
- 5 9. Produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant caractérisé en ce qu'il comprend comme marqueur au moins un complexe de terre rare tel que défini dans les revendications précédentes, ou l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare étant aptes à former un complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice.
- 10 10. Produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit complexe de terre rare est contenu dans le produit pétrolier à une concentration inférieure ou égale à 1 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppb, par exemple comprise entre 1 ppb et 1 ppm, et
- 15 notamment entre 10 ppb et 100 ppb.
11. Procédé de marquage de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à ajouter à un produit
- 20 pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant (i) un complexe de terre rare ou (ii) un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare, ou (iii) un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand.
- 25 12. Procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, caractérisé en ce qu'il comprend la détection par fluorescence en temps résolu du complexe de terre rare dans un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou
- 30 lubrifiant.
13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou
- 35 lubrifiant comprenant un ligand, ledit ligand étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;
- b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un sel de terre rare ;

- c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.
14. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 5 a) Préparation d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant un sel de terre rare, ledit sel de terre rare étant capable de former un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu, après ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
- 10 b) Formation du complexe de terre rare par ajout d'une solution révélatrice comprenant un ligand ;
- c) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu.
15. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 15 a) Mélange d'un échantillon de produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare détectable par fluorescence en temps résolu avec une solution non miscible, de préférence une solution aqueuse ;
- 20 b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu de la solution non miscible.
16. Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 25 a) Imprégnation d'un support solide par le produit pétrolier, pétrole brut, biocarburant ou lubrifiant comprenant comme marqueur un complexe de terre rare ;
- b) Détection du complexe de terre rare par fluorescence en temps résolu réalisée sur le support solide.
- 30

ABREGE

Utilisation de complexes de terres rares comme marqueurs de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants.

5 La présente invention se rapporte au marquage de produits pétroliers, de pétroles bruts, de biocarburants ou de lubrifiants.

L'invention vise en premier lieu l'utilisation, comme marqueurs de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants, de complexes de terres rares ou de l'un de ses constituants choisis parmi des ligands ou sels de terre rare, étant aptes à former un
10 complexe de terre rare après ajout d'une solution révélatrice. De préférence, le complexe de terre rare est détectable par fluorescence en temps résolu.

L'invention a également pour objet un procédé de marquage et un procédé de détection d'un complexe de terre rare comme marqueur de produits pétroliers, pétroles bruts, biocarburants ou lubrifiants.

15

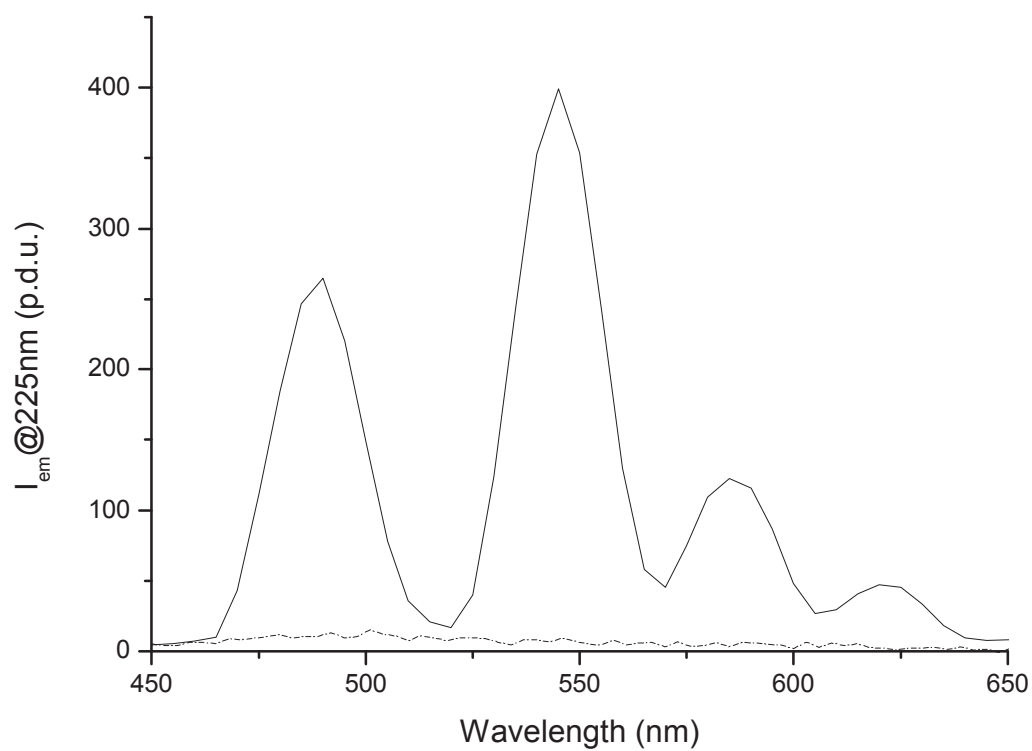


Figure 1A

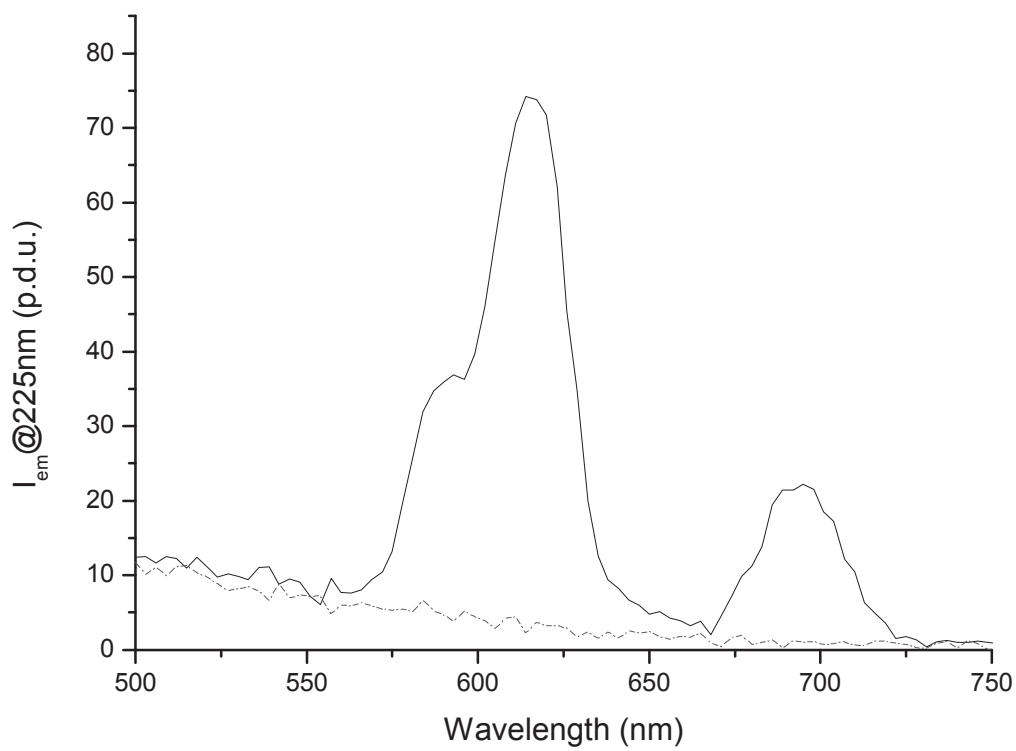


Figure 1B

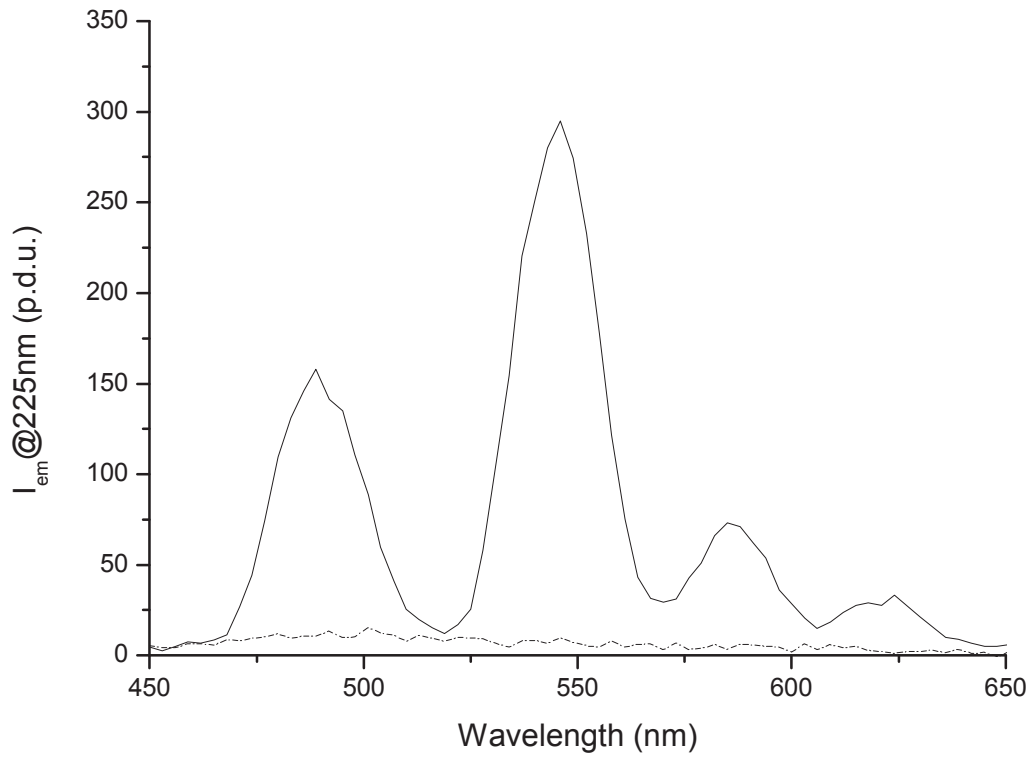


Figure 1C

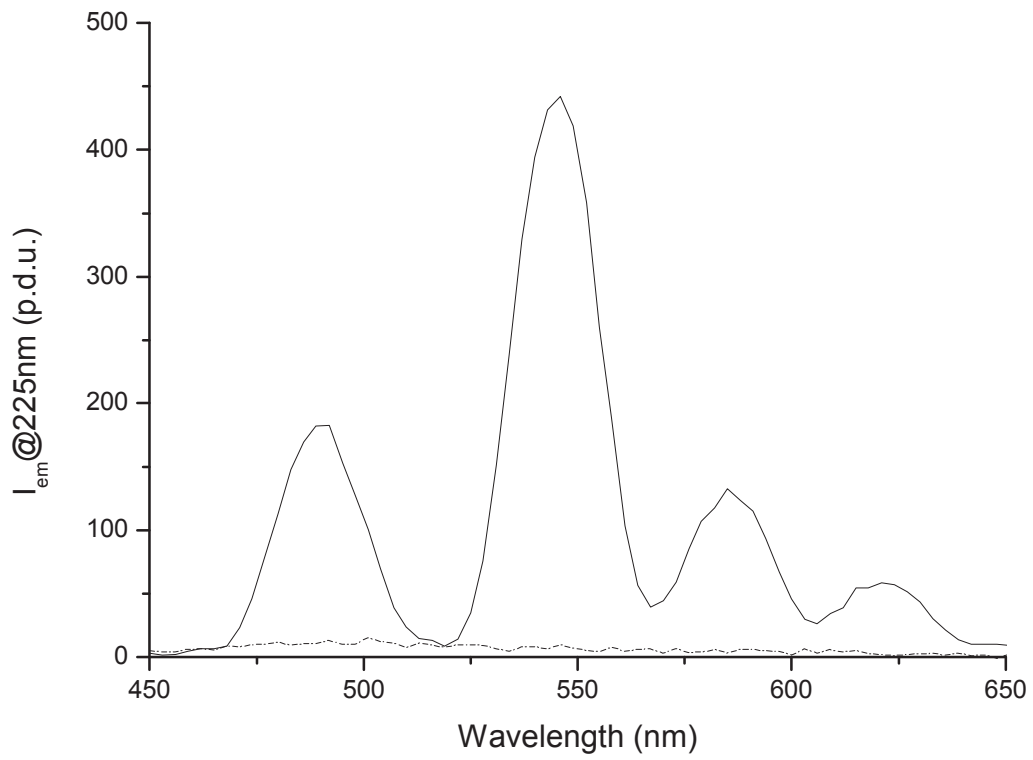


Figure 1D

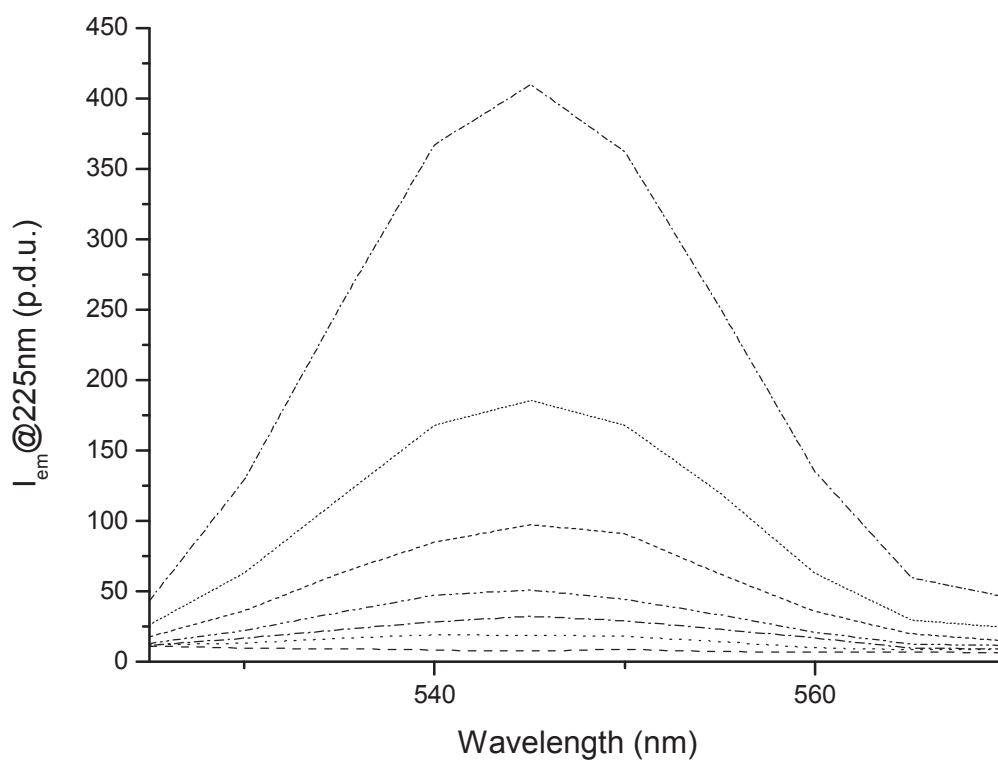


Figure 2A

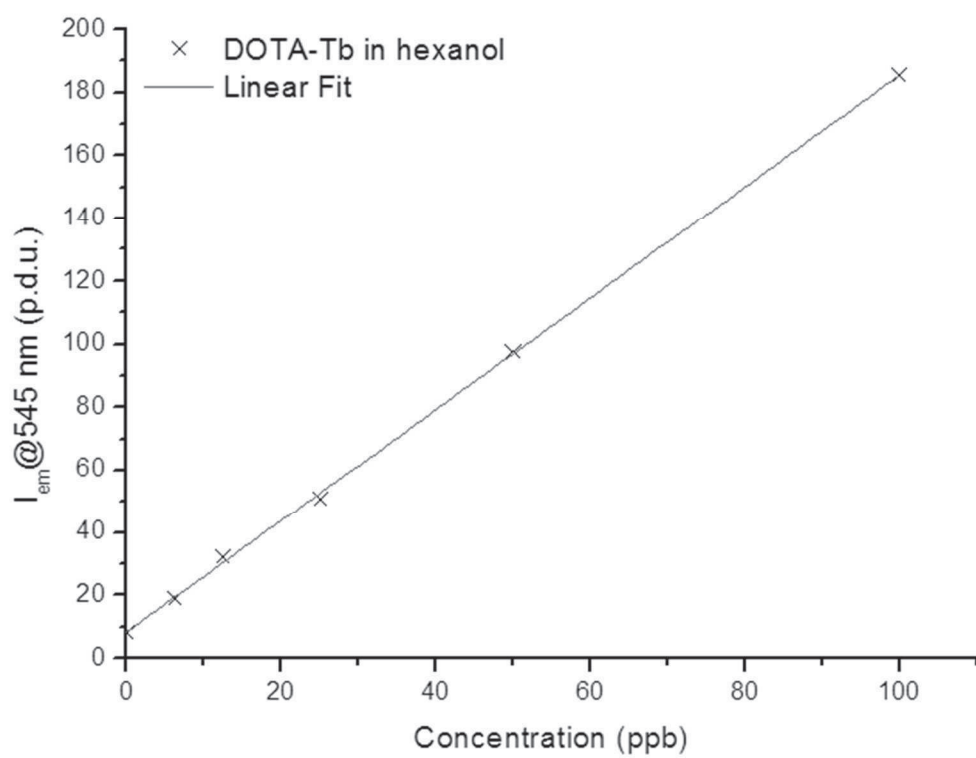


Figure 2B

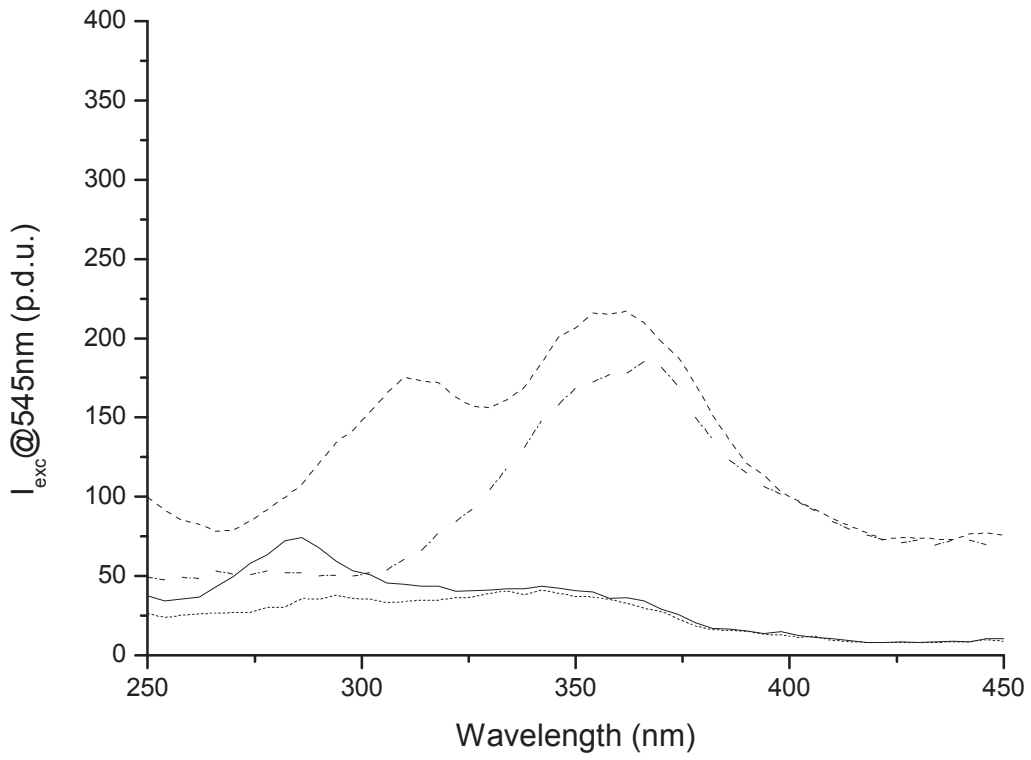


Figure 3A

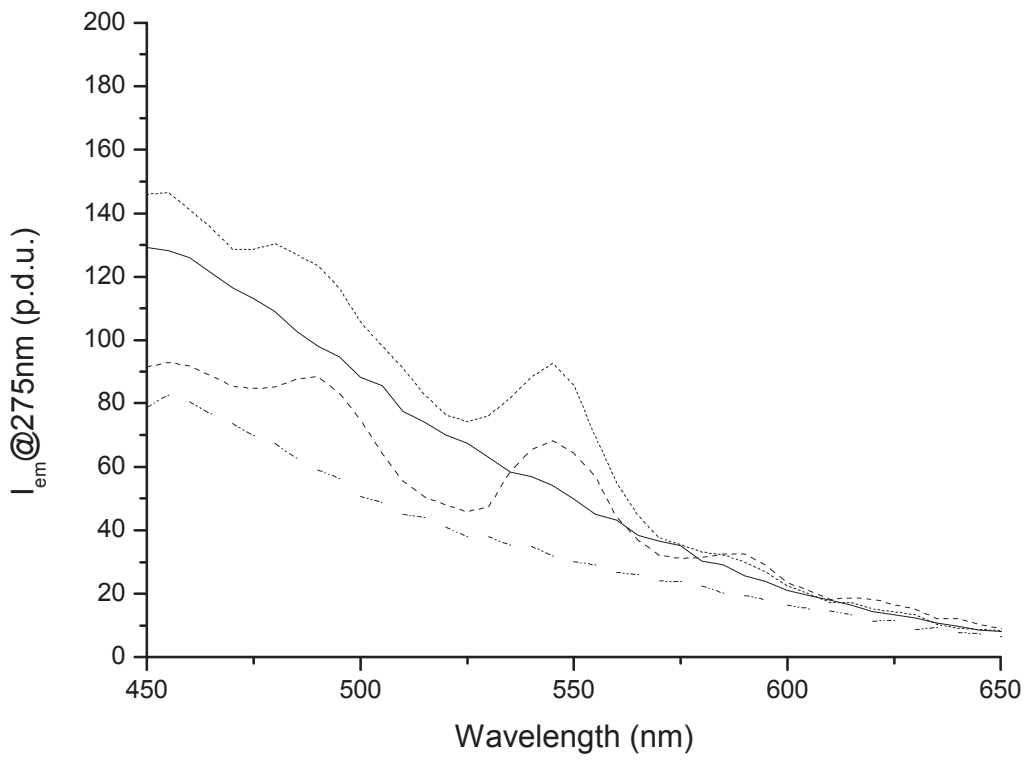


Figure 3B

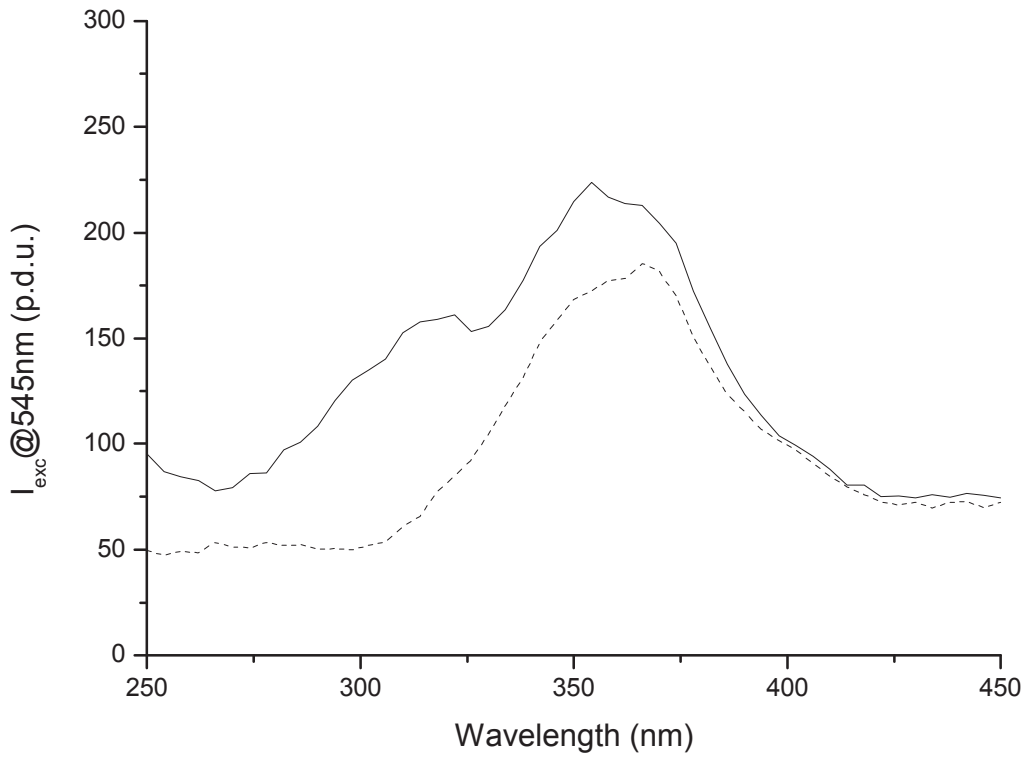


Figure 4A

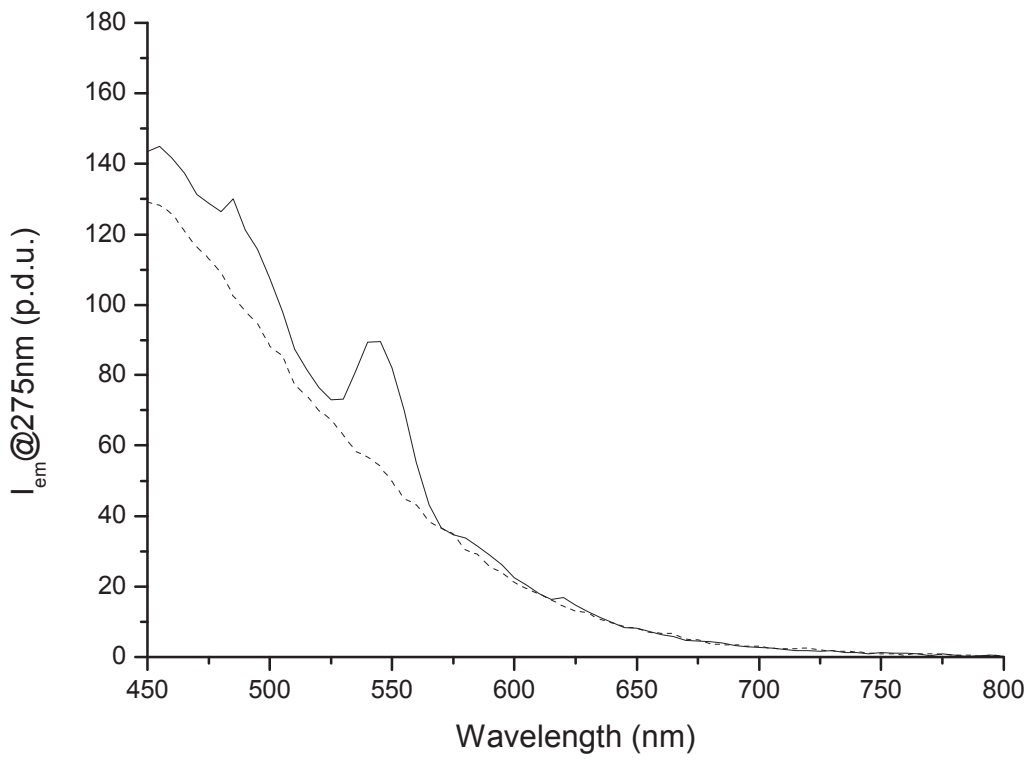


Figure 4B

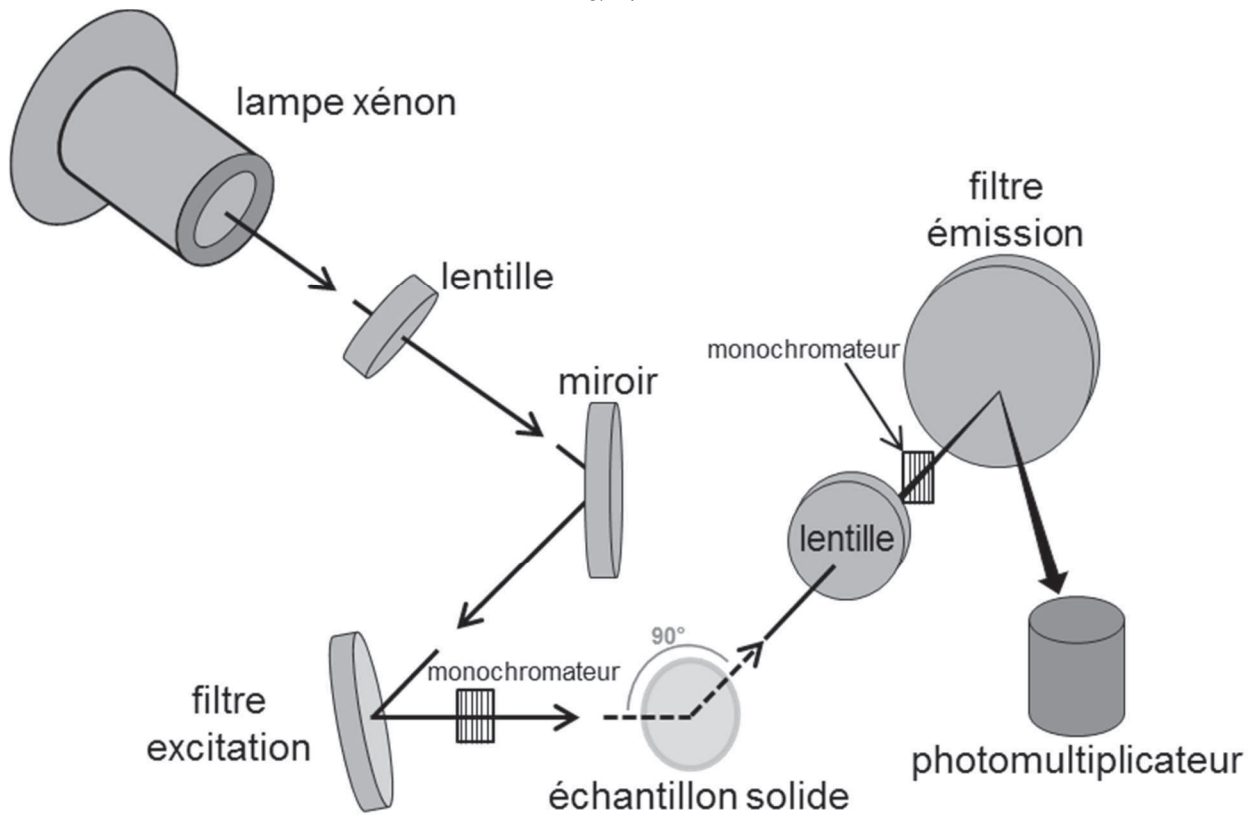


Figure 5

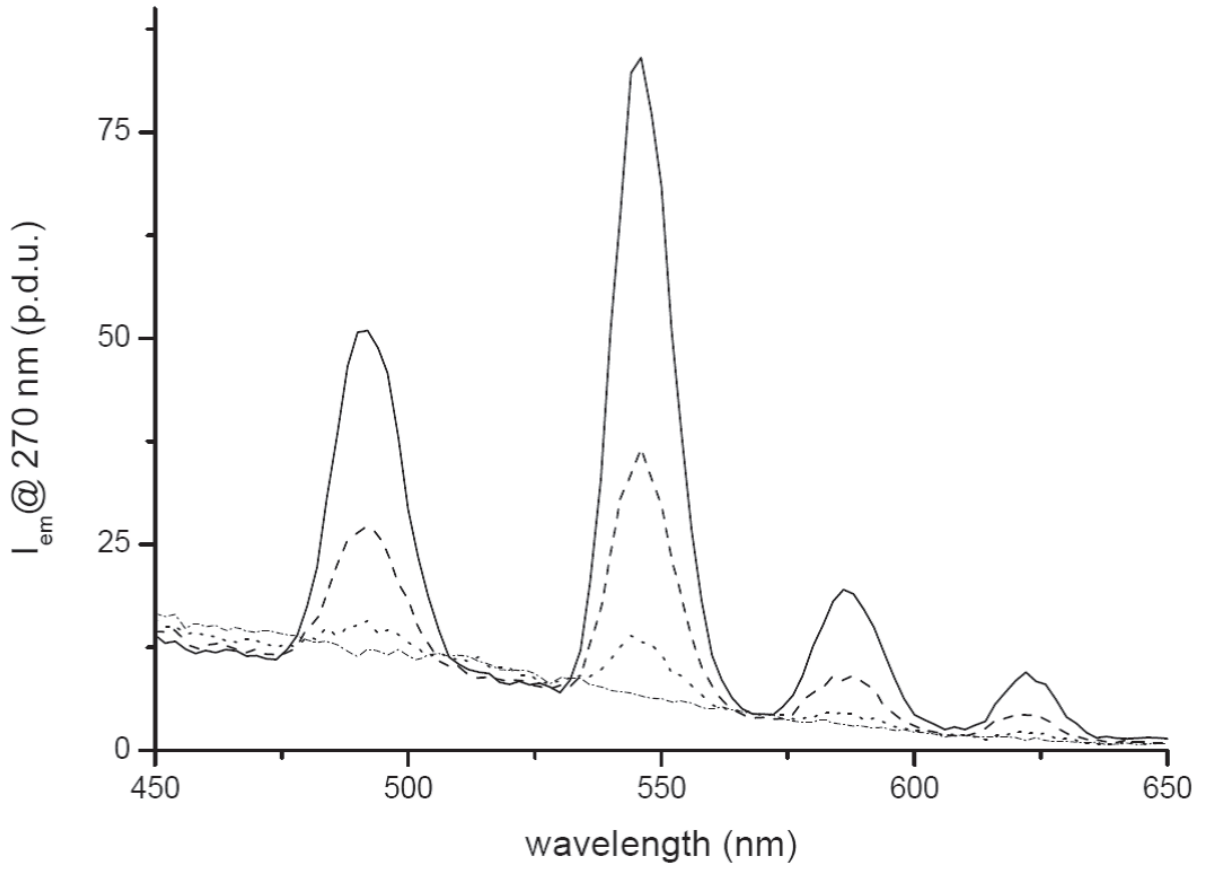


Figure 6A

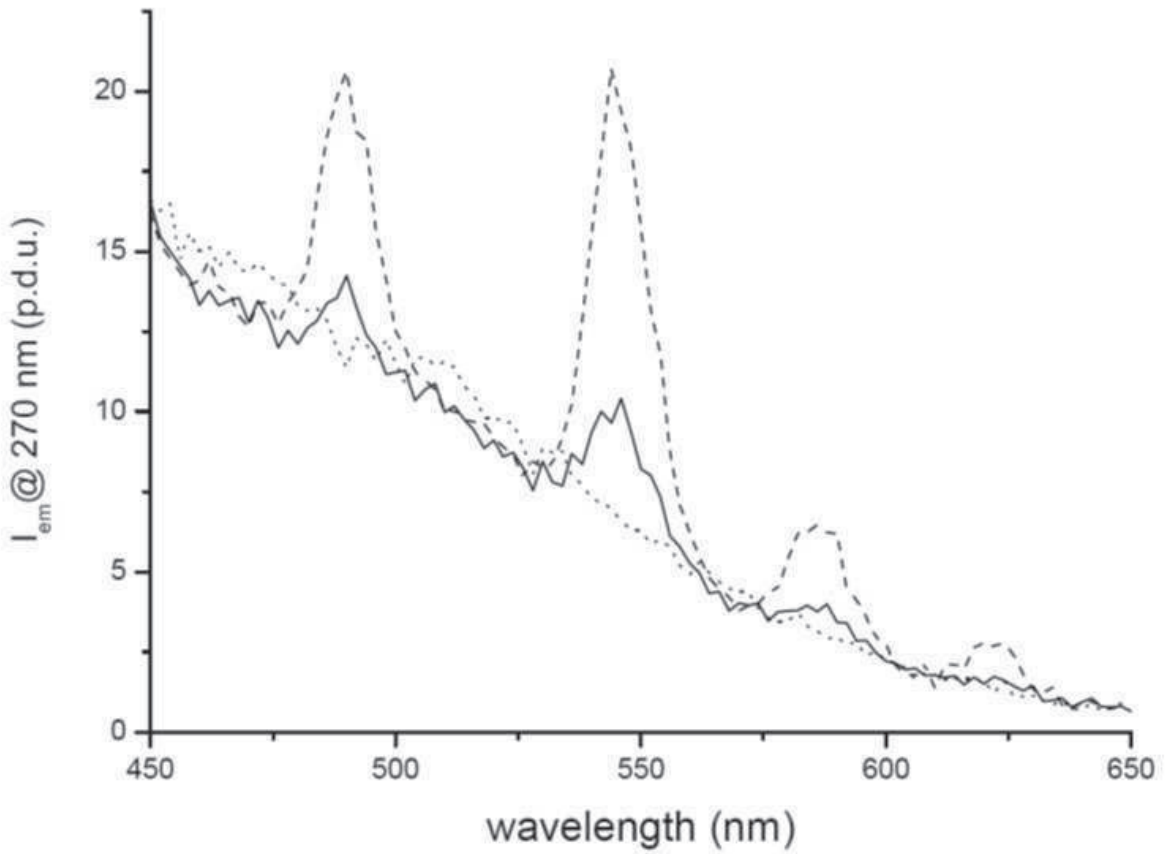


Figure 6B

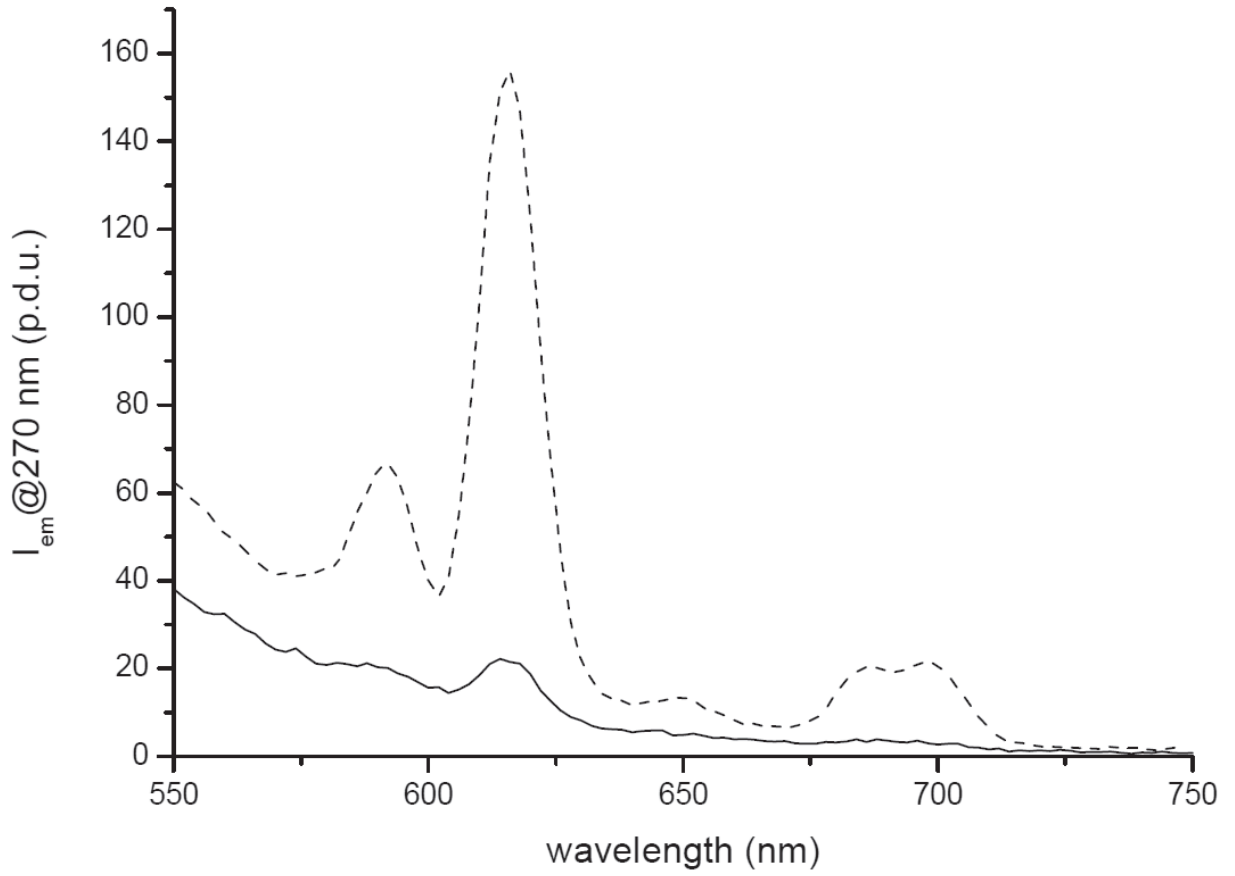


Figure 7A

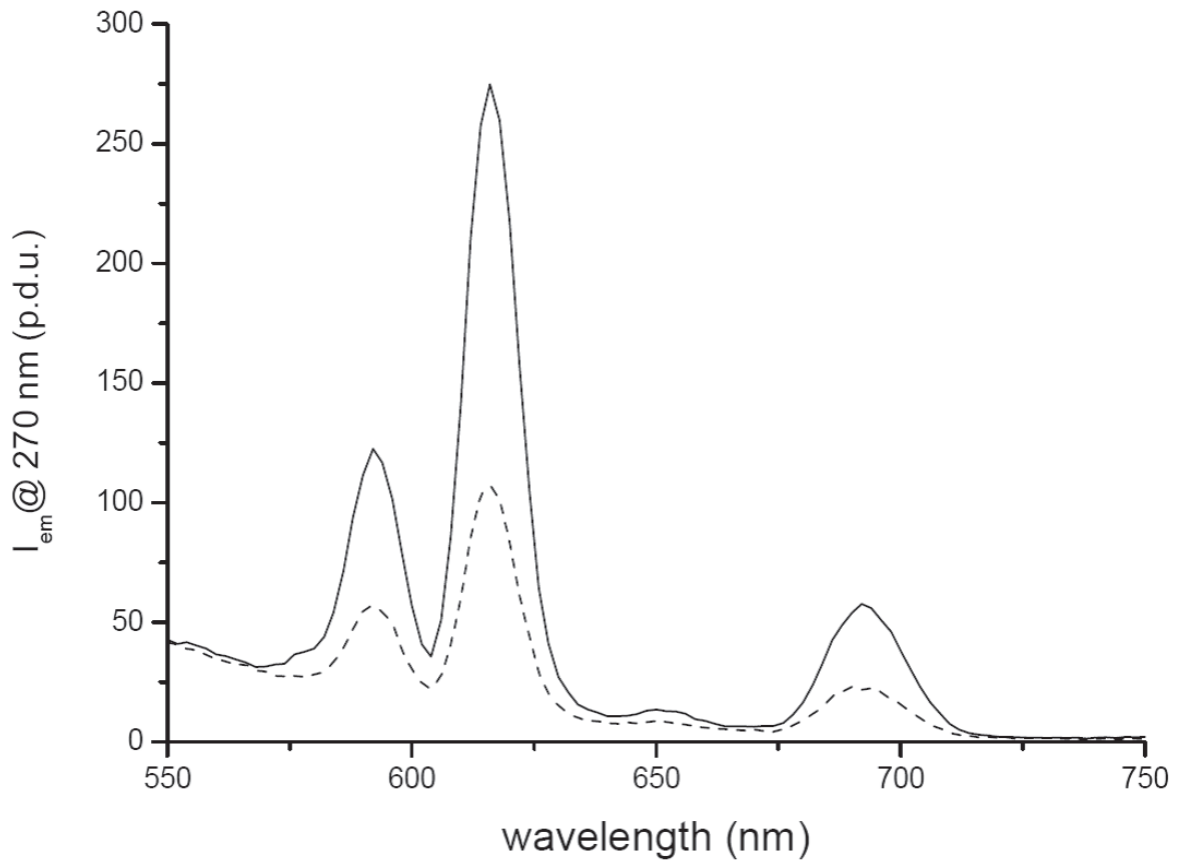


Figure 7B

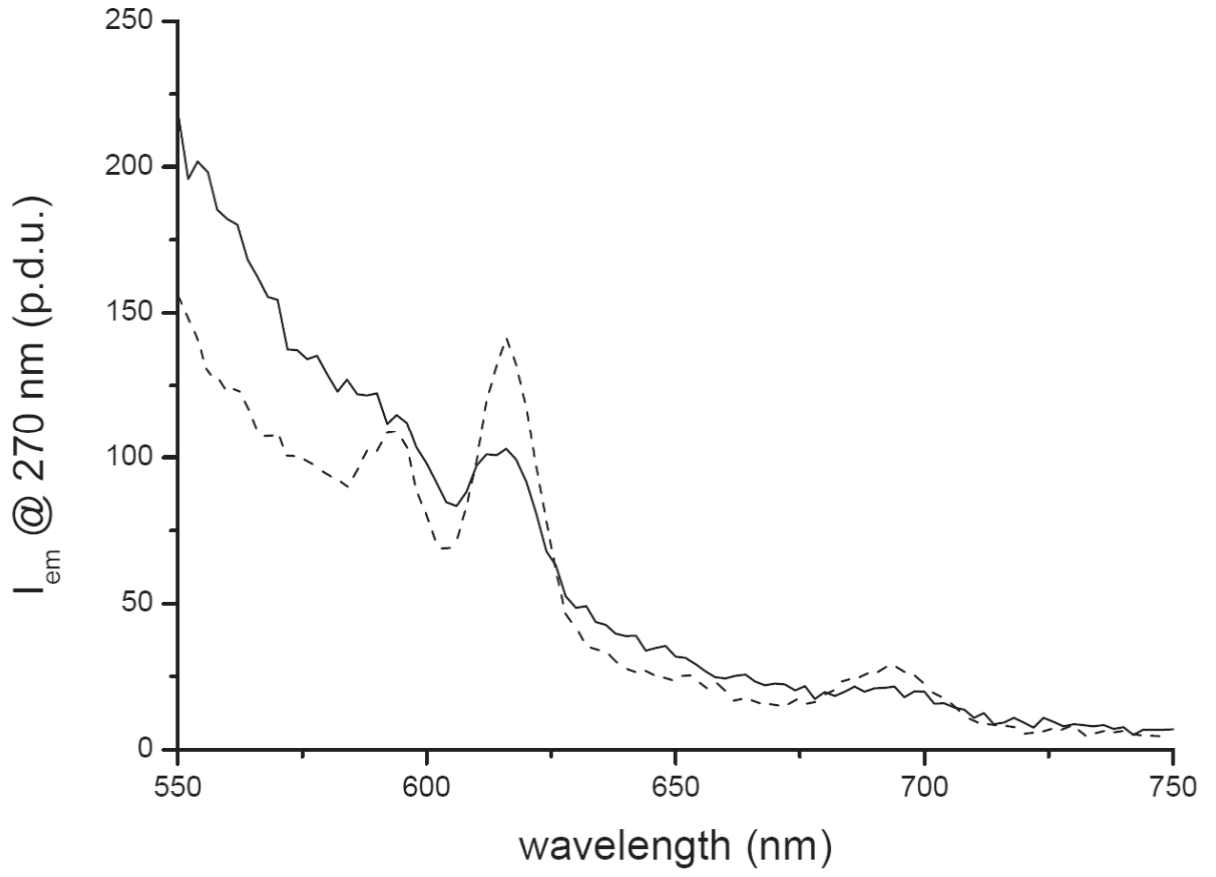


Figure 7C

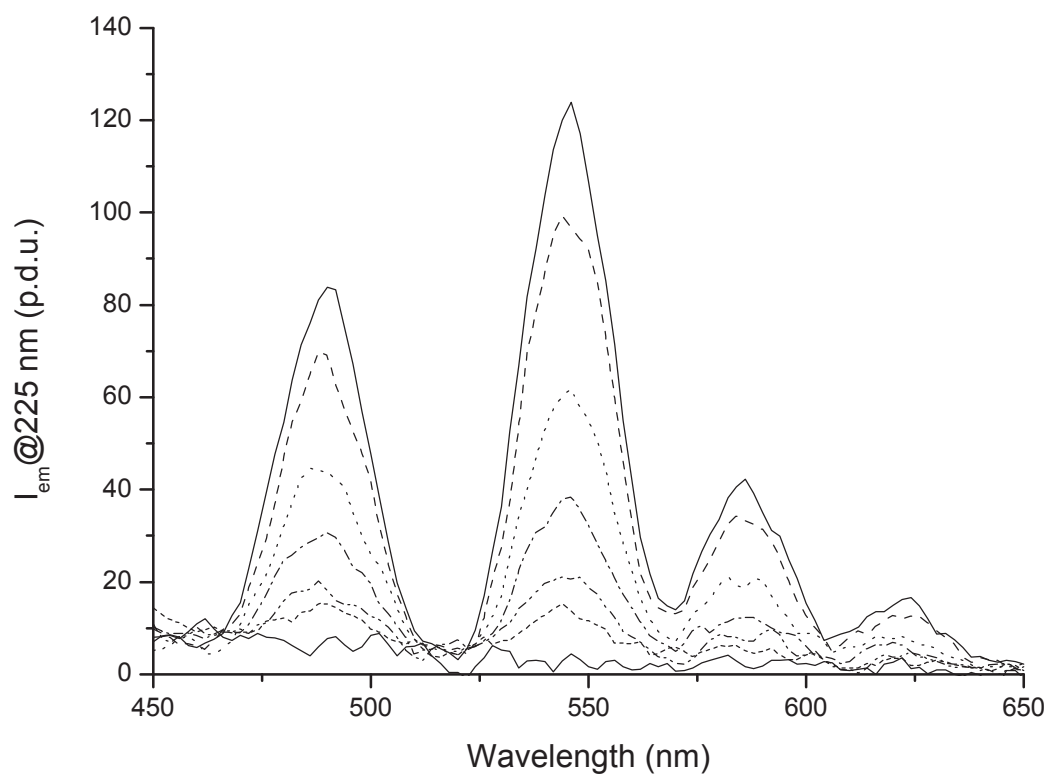


Figure 8A

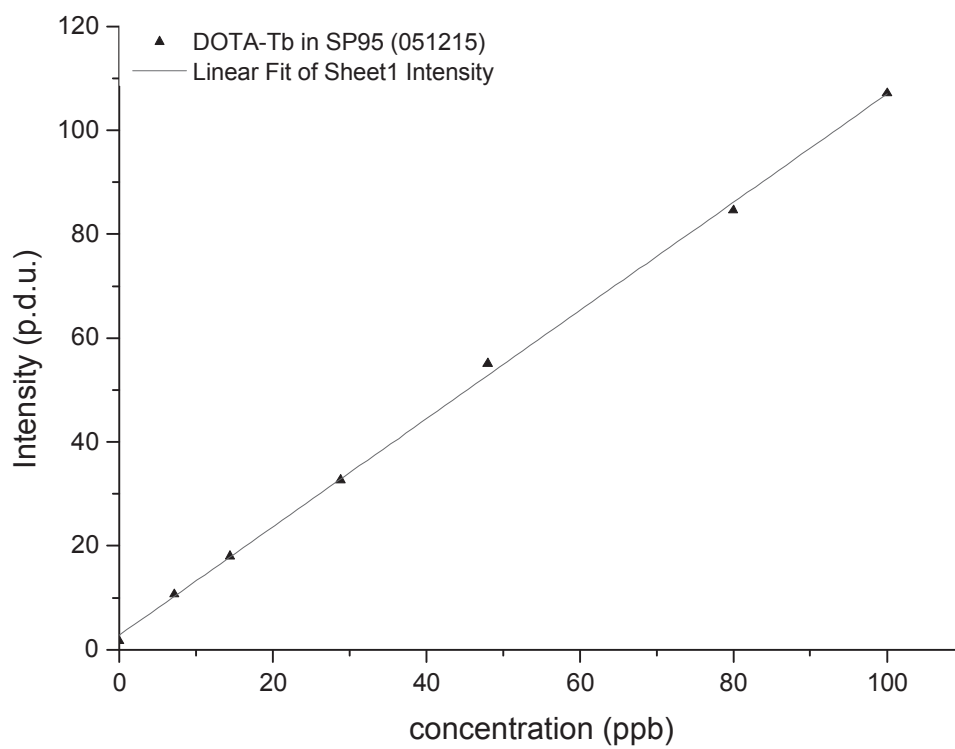


Figure 8B

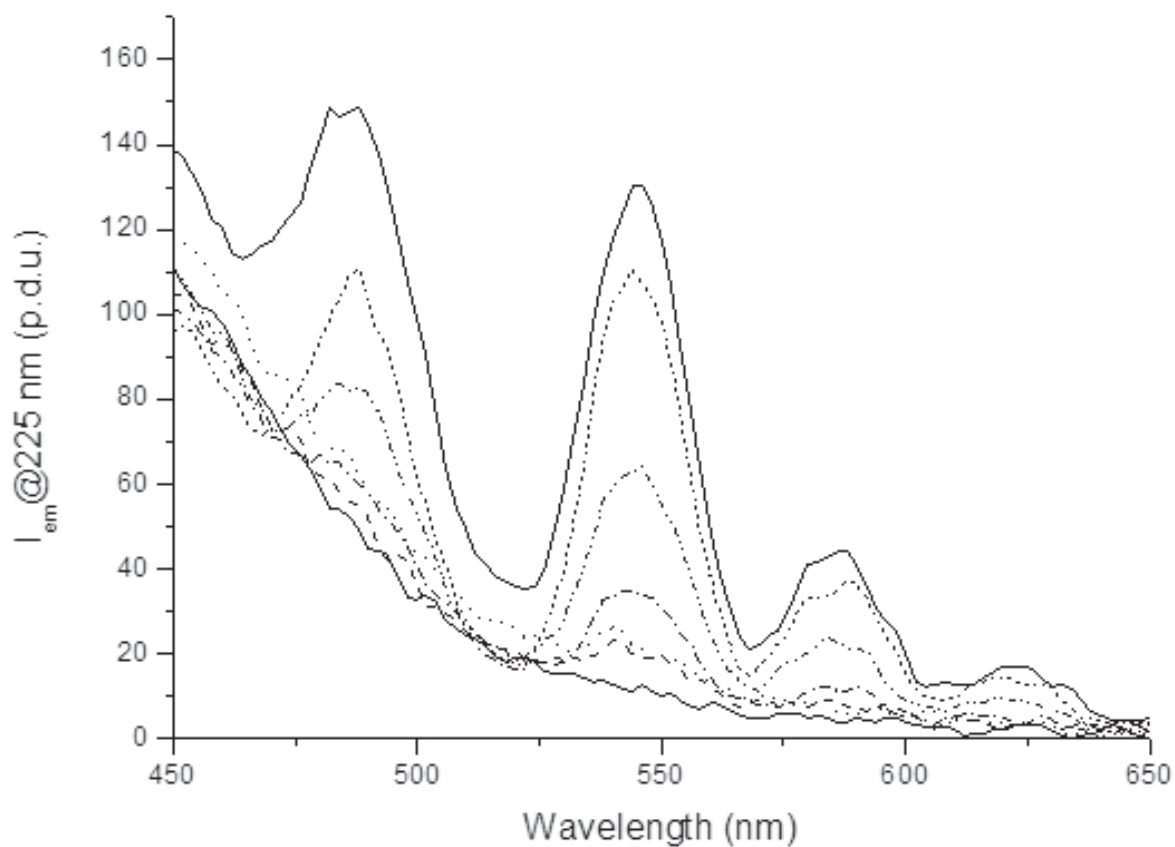


Figure 9A

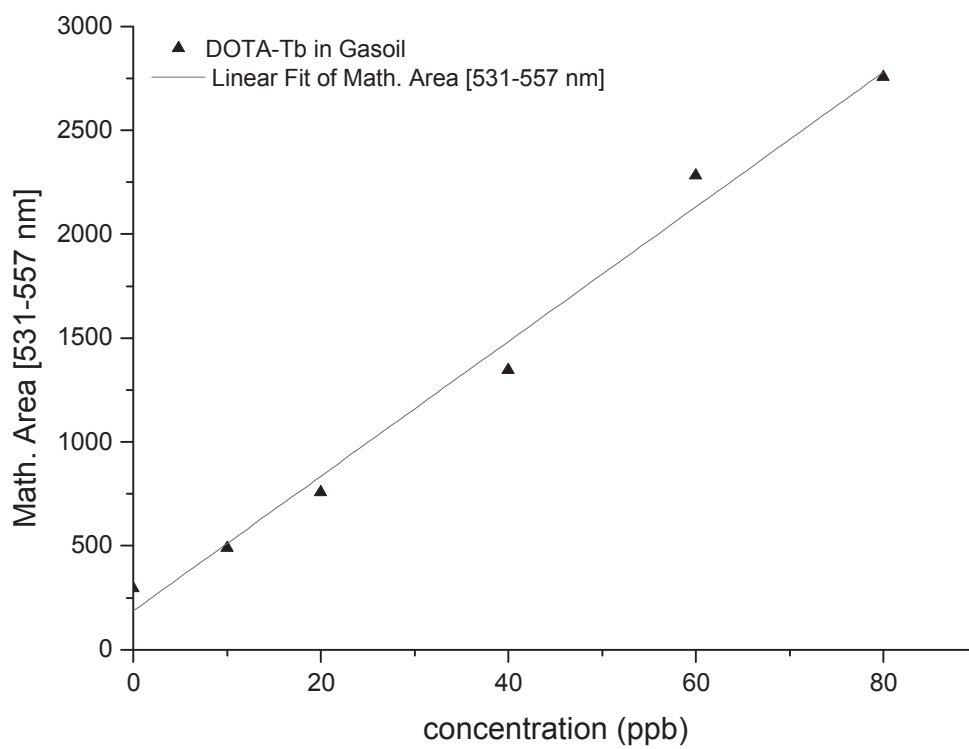


Figure 9B

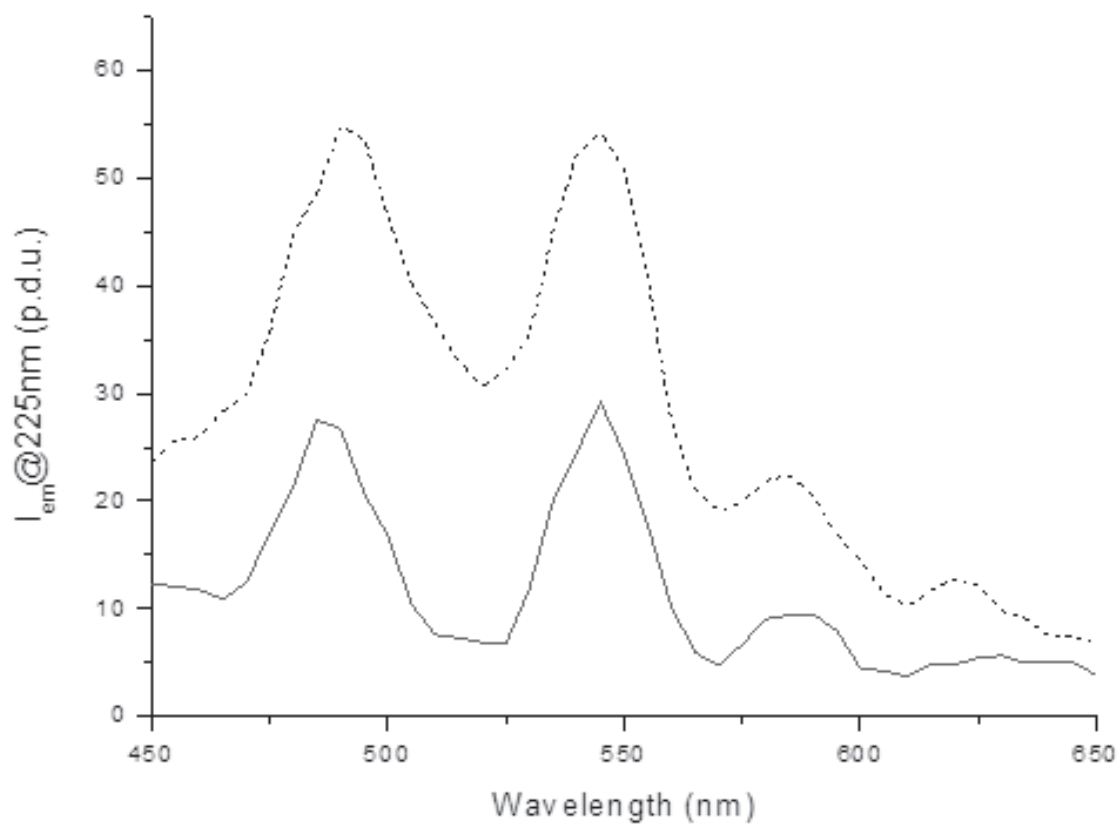


Figure 10

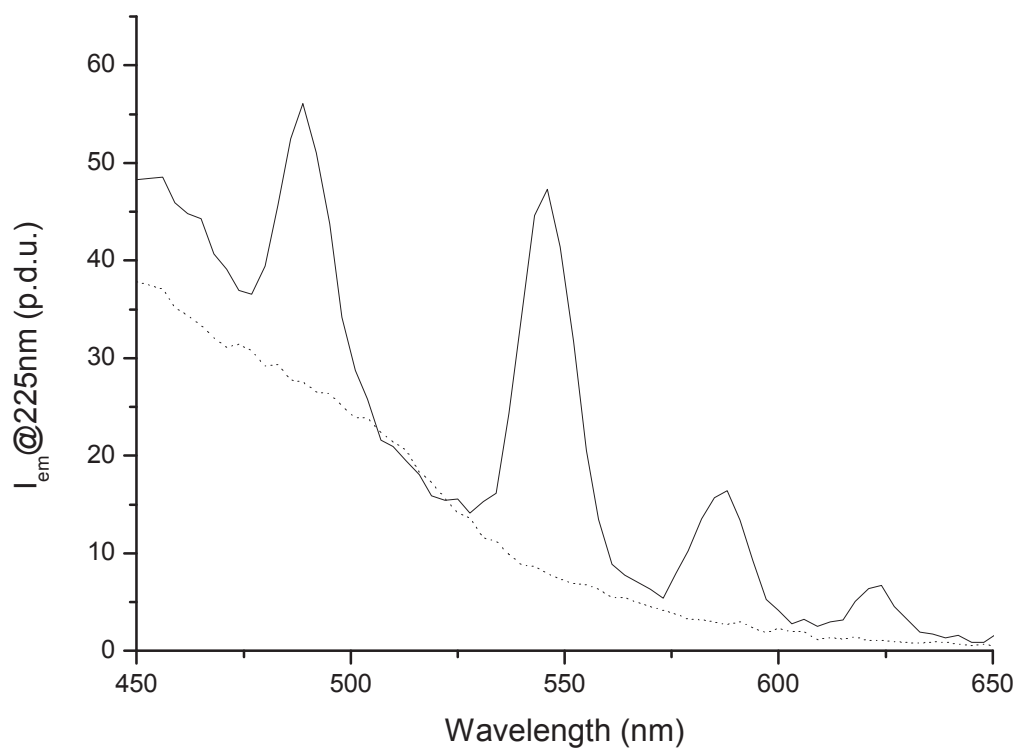


Figure 11

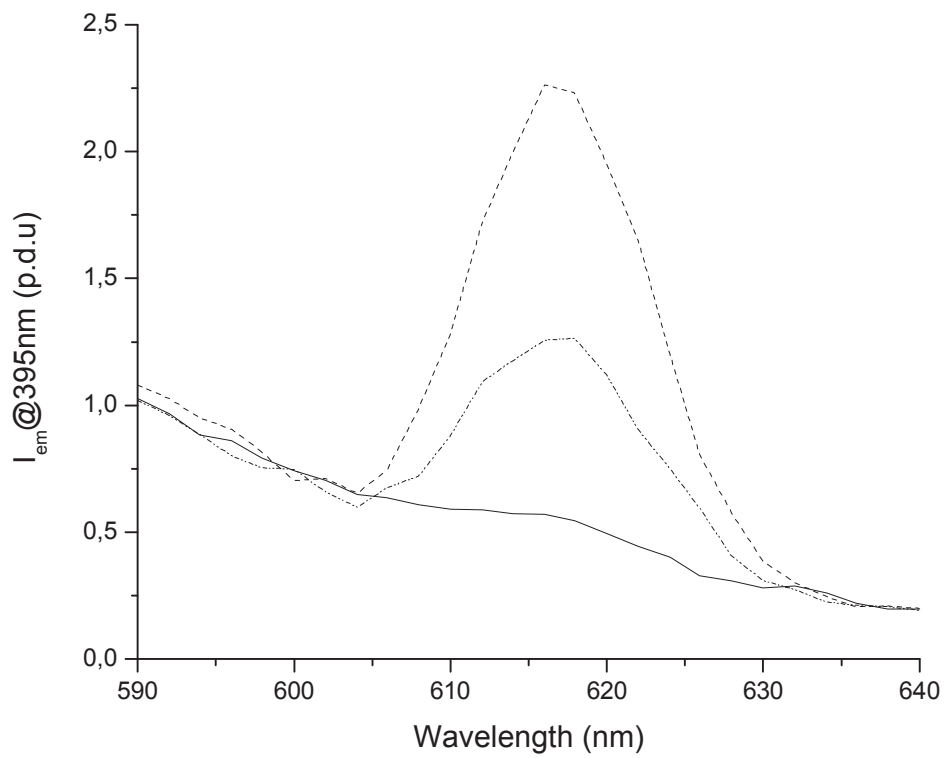


Figure 12A

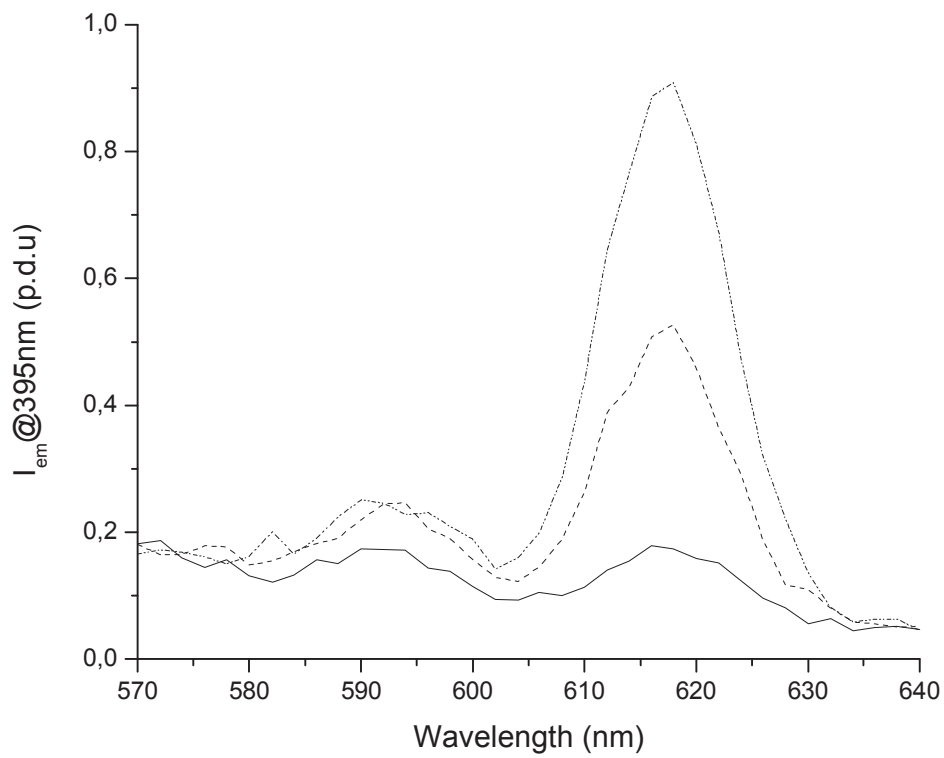


Figure 12B

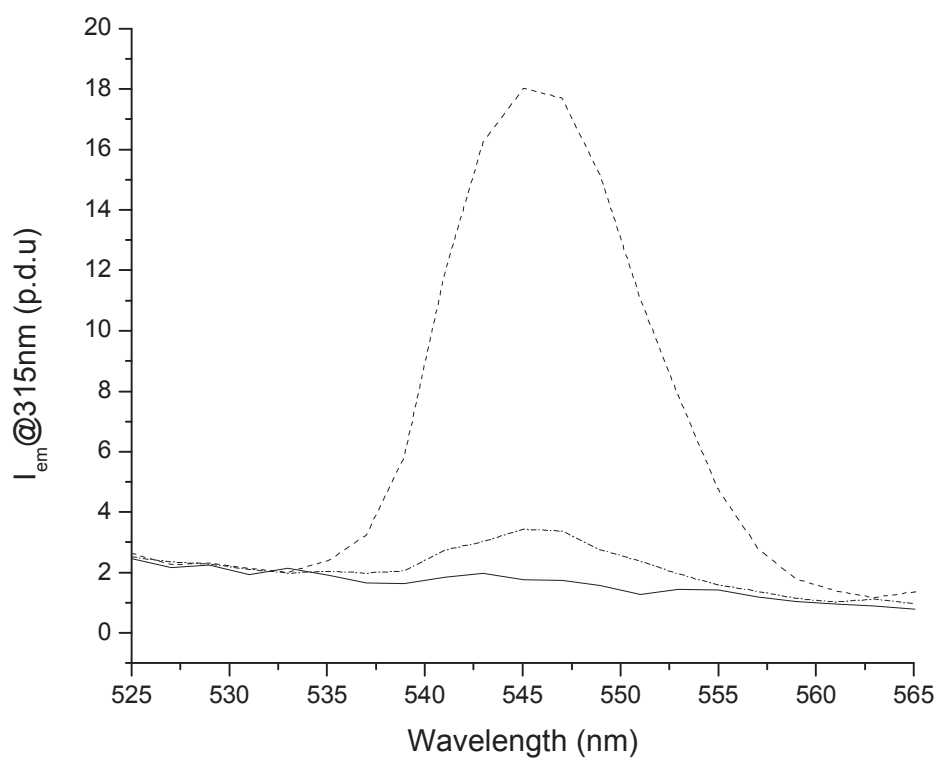


Figure 13A

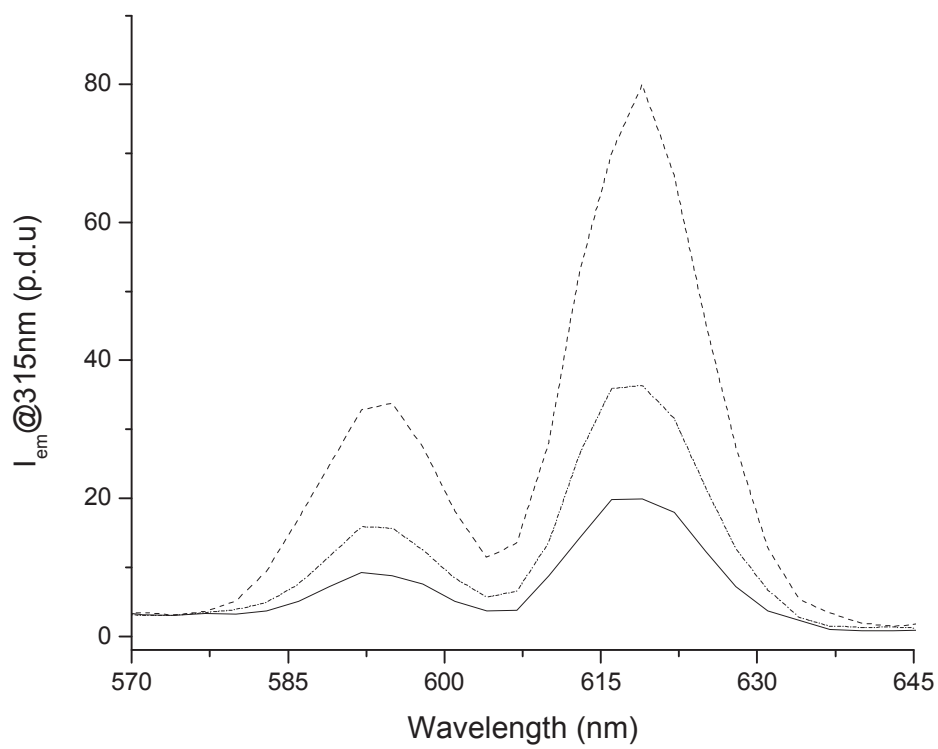


Figure 13B

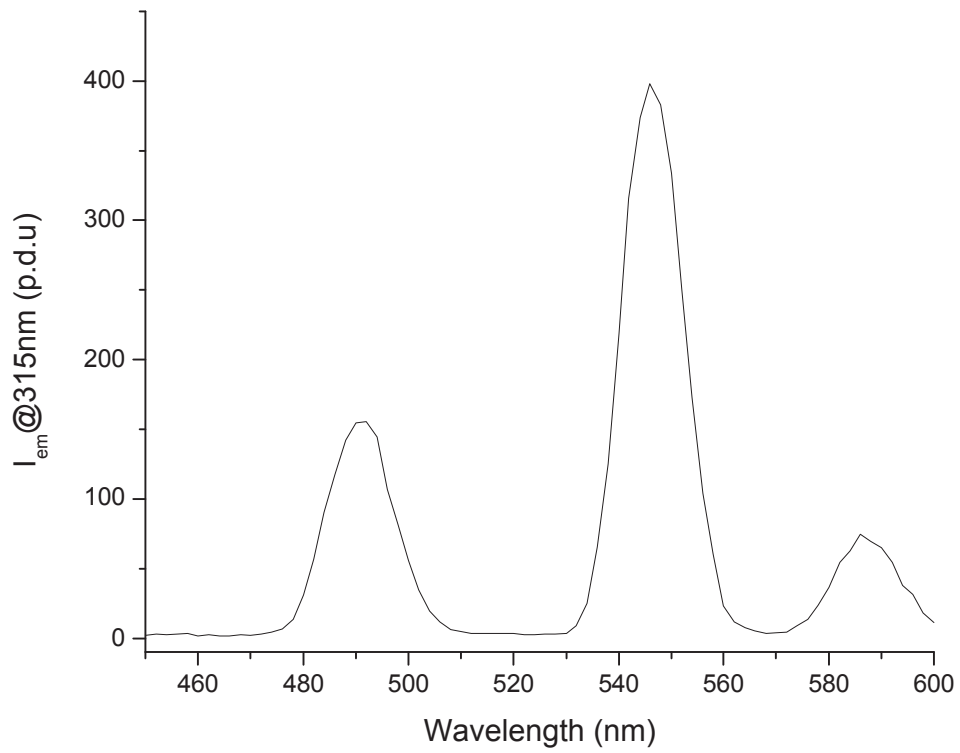


Figure 14A

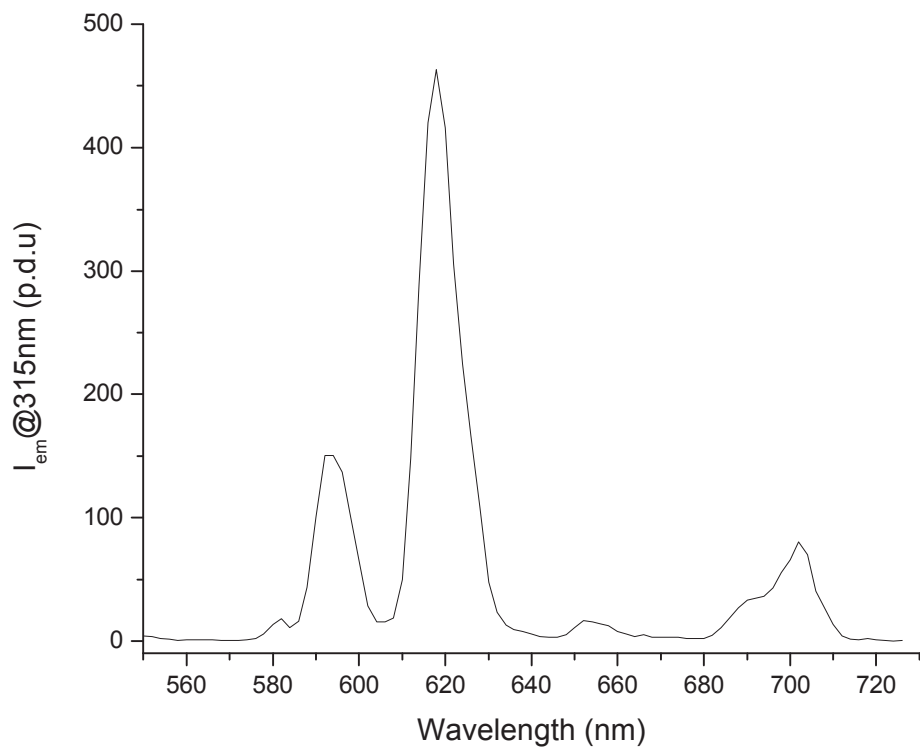


Figure 14B

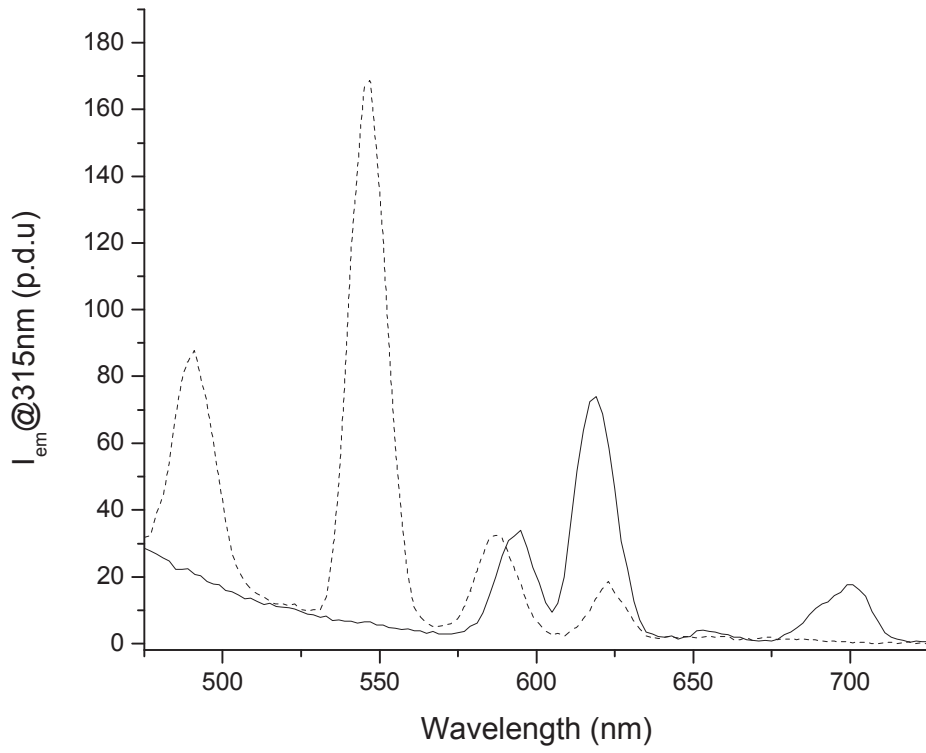


Figure 15 A

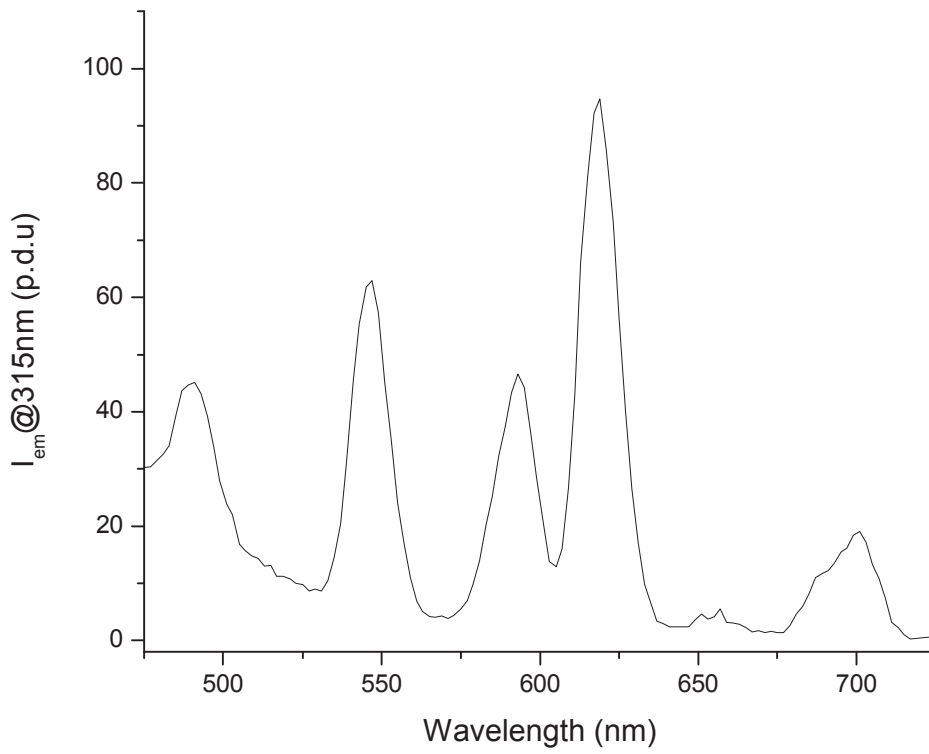


Figure 15 B

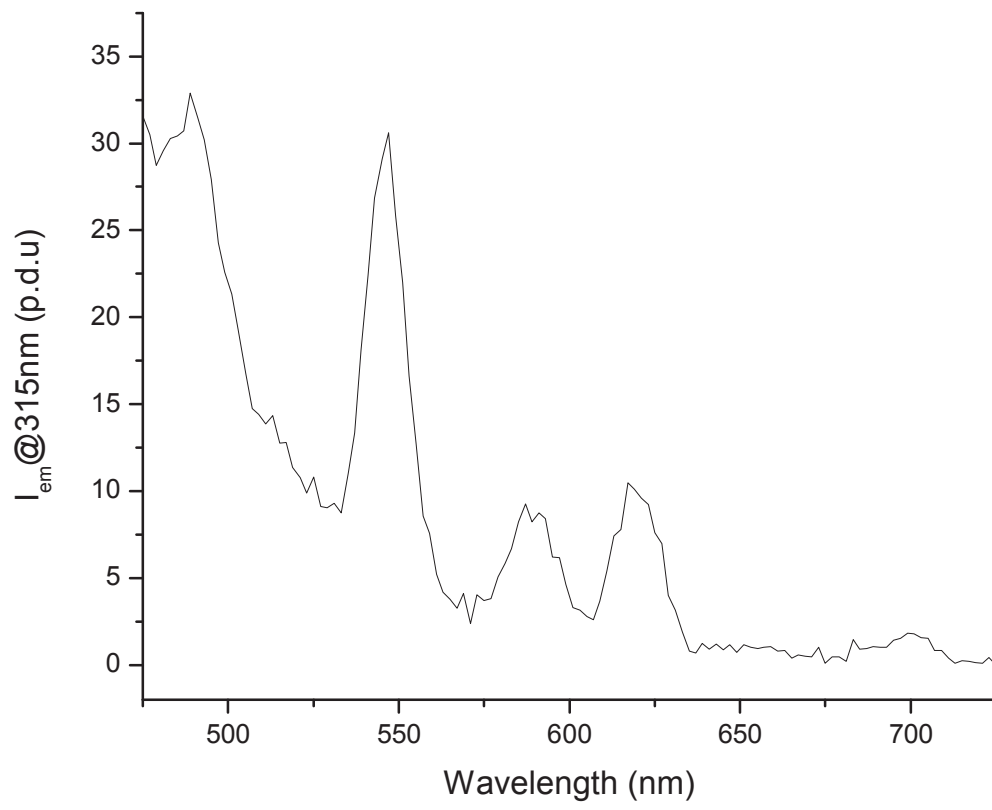


Figure 15 C

Annexe 8

Brevet 3

Quantification des additifs chimiques (I)

Inhibiteurs de dépôts

Titre

Méthode pour ajuster le taux d'inhibiteurs dans un puits de pétrole ou de gaz

Inventeurs

*Hurtevent, C.
Baraka-Lokmane, S.
Ordonez-Varela, J.
Tillment, O.
Brichart, T.
Martini, M*

Déposants

*Total SA
Université Lyon 1
CNRS*



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Accusé de réception

Par la présente, nous accusons réception de votre demande de traitement d'une demande internationale au titre du Traité de coopération en matière de brevets, comme suit:

Numéro de soumission	1000271600	
Numéro de demande PCT	PCT/FR2014/053441	
Date de réception	19 décembre 2014	
Office récepteur	Institut National de la Propriété Industrielle	
Votre référence	TOTAL 0012WO	
Demandeur	TOTAL SA	
Nombre de demandeurs	3	
Pays	FR	
Titre	METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS DANS UN PUIT DE PETROLE OU DE GAZ	
Documents produits	eolf-pkda.xml eolf-appb.xml eolf-vlog.xml eolf-abst.txt eolf-othd-000002.zip	eolf-requ.xml eolf-fees.xml eolf-othd-000001.pdf (26 p.) eolf-appb-P000001.pdf (5 p.)
Effectué par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O= CABINET PLASSERAUD,C=FR	
Méthode de soumission	En ligne	
Date et heure de réception	19 décembre 2014, 09:27:50 (CET)	
Digest	CB:55:F7:AE:9A:EE:9F:EC:F6:7E:87:5E:89:35:EA:FA:74:D2:7B:F0	

/INPI, section dépôt/

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale n°	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire PCT/RO/101 - Requête PCT	
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.240e MT/FOP 20141031/0.20.5.20
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL 0012WO
I	Titre de l'invention	METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS DANS UN PUIT DE PETROLE OU DE GAZ
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
II-4	Nom :	TOTAL SA
II-5	Adresse :	2 place Jean Millier La Défense 6 92400 COURBEVOIE France
II-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
II-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-1-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-1-4	Nom :	UNIVERSITE LYON 1
III-1-5	Adresse :	43 boulevard du 11 novembre 1918 69100 VILLEURBANNE France
III-1-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-1-7	Domicile (nom de l'État) :	FR

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-2	Déposant et/ou inventeur	
III-2-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-2-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-2-4	Nom :	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
III-2-5	Adresse :	3, rue Michel Ange 75016 PARIS France
III-2-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-2-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-3	Déposant et/ou inventeur	
III-3-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-3-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	HURTEVENT, Christian
III-3-5	Adresse :	16bis boulevard Hauterive 64000 PAU France
III-4	Déposant et/ou inventeur	
III-4-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-4-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-4-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	BARAKA-LOKMANE, Salima
III-4-5	Adresse :	5 rue des Hauts Champs de Trespoey 64000 PAU France
III-5	Déposant et/ou inventeur	
III-5-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-5-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-5-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	ORDONEZ-VARELA, John-Richard
III-5-5	Adresse :	5 avenue du Pivert 64140 LONS France
III-6	Déposant et/ou inventeur	
III-6-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-6-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-6-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	TILLEMENT, Olivier
III-6-5	Adresse :	305 rue des Fours 69270 FONTAINES SAINT-MARTIN France

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-7	Déposant et/ou inventeur	
III-7-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-7-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-7-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	BRICHART, Thomas
III-7-5	Adresse :	20 rue de Sainte Anne 56000 VANNES France
III-8	Déposant et/ou inventeur	
III-8-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-8-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-8-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MARTINI, Matteo
III-8-5	Adresse :	17 place de l'Europe 69006 LYON France
IV-1	Mandataire ou représentant commun; ou adresse pour la correspondance	
	La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	Mandataire
IV-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD
IV-1-2	Adresse :	235 cours Lafayette 69006 LYON France
IV-1-3	n° de téléphone :	33 4 37 91 62 70
IV-1-4	n° de télécopieur :	33 4 37 91 62 79
IV-1-5	Courrier électronique :	docket@plass.com
IV-1-5(a)	Autorisation de recourir au courrier électronique) L'office récepteur, l'administration chargée de la recherche internationale, le Bureau international et l'administration chargée de l'examen préliminaire international sont autorisés à utiliser cette adresse électronique, si l'office ou l'administration le souhaite, pour envoyer les notifications établies en relation avec la présente demande internationale :	en tant que notifications préliminaires suivies de notifications sur papier
V	DÉSIGNATIONS	
V-1	Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.	

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

VI-1	Revendication de priorité d'une demande nationale antérieure		
VI-1-1	Date de dépôt	20 Decembre 2013 (20.12.2013)	
VI-1-2	Numéro	1363287	
VI-1-3	Pays	FR	
VI-2	Demande de document de priorité L'office récepteur est prié de préparer et de transmettre au Bureau international une copie certifiée conforme de la ou des demandes antérieures mentionnées ci-dessus sous la/les rubriques :	VI-1	
VI-3	Incorporation par renvoi : lorsqu'un élément de la demande internationale visé à l'article 11.1)iii) d) ou e) ou une partie de la description, des revendications ou des dessins visée à la règle 20.5.a) n'est pas contenu ailleurs dans cette demande internationale mais est intégralement contenu dans une demande antérieure dont la priorité est revendiquée à la date à laquelle un ou plusieurs des éléments visés à l'article 11.1)iii) ont été initialement reçus par l'office récepteur, cet élément ou cette partie est, sous réserve de la confirmation selon la règle 20.6, incorporé par renvoi dans cette demande internationale aux fins de la règle 20.6.		
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)	
VII-2	Demande d'utilisation des résultats d'une recherche antérieure; référence à cette recherche		
VII-2-1	Date de dépôt	20 Decembre 2013 (20.12.2013)	
VII-2-2	Numéro de dépôt	1363287	
VII-2-3	Pays (ou office régional)	EP	
VIII	Déclarations	Nombre de déclarations	
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	-	
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	-	
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	-	
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	-	
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	-	

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

IX	Bordereau	Nombre de feuilles	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	6	✓
IX-2	Description	23	✓
IX-3	Revendications	2	✓
IX-4	Abrégé	1	✓
IX-5	Dessins	5	✓
IX-7	TOTAL	37	
	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-8	Feuille de calcul des taxes	-	✓
IX-19	Autre	archive préalable à la conversion	✓
IX-20	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrége		
IX-21	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
X-1	Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun	(PKCS7 Signature Digital)	
X-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD	
X-1-2	Nom du signataire	FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL	
X-1-3	Qualité (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête)	(Mandataire)	

RÉSERVÉ À L'OFFICE RÉCEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins :	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	Non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

TOTAL 0012WO

6/6

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

RÉSERVÉ AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	Réservé à l'office récepteur			
0-1	Demande internationale n°			
0-2	Timbre à date de l'office récepteur			
0-4	Formulaire PCT/RO/101 (Annexe) Feuille de calcul des taxes PCT			
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.240e MT/FOP 20141031/0.20.5.20		
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL 0012WO		
2	Déposant	TOTAL SA		
12	Calcul des taxes prescrites	Montant de la taxe/ multiplicateur	Montant total (EUR)	
12-1	Taxe de transmission T	↔	60	
12-2-1	Taxe de recherche S	↔	1875	
12-2-2	Recherche internationale à effectuer par	EP		
12-3	Taxe internationale de dépôt (30 premières feuilles) i1	1084		
12-4	Feuilles suivantes	7		
12-5	Montant additionnel (X)	12		
12-6	Montant total additionnel i2	84		
12-7	i1 + i2 = i	1168		
12-12	Réduction dépôt électronique (images) R	-163		
12-13	Montant total de la taxe interna- tionale de dépôt (i-R) I	↔	1005	
12-14	Taxe afférente au document de priorité Nombre de documents de priorité demandés :	1		
12-15	Taxe par document (X)	15		
12-16	Montant total de la taxe afférente au document de priorité P	↔	15	
12-17	Taxe afférente à la restauration du droit de priorité RP Nombre de requêtes en restauration du droit de priorité	0		
	Montant total de la taxe afférente à la restauration du droit de priorité			
12-19	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P+RP)	↔	2955	

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

12-21	Mode de paiement	Autorisation de débiter un compte courant
12-22	Instructions concernant le compte courant L'office récepteur :	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
12-22-1	Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-22-2	Autorisation de débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-22-3	Autorisation de débiter le montant de la taxe afférente à l'établissement du document de priorité	✓
12-23	Numéro du compte courant	3200
12-24	Date	18 Decembre 2014 (18.12.2014)
12-25	Nom et signature	/CABINET PLASSERAUD/ , /CABINET PLASSERAUD/

**METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS
DANS UN PUITTS DE PETROLE OU DE GAZ**

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention a pour objet une méthode pour
ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un
inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté
dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour
objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en
10 temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de
dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un
puits de production de pétrole ou de gaz.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

15 Lors de l'exploitation de champs pétroliers ou gaziers,
la récupération de pétrole peut être améliorée en
injectant de l'eau dans le gisement, via un puits
d'injection, de manière à pousser le pétrole du gisement
20 hors du sous-sol, par au moins un autre puits appelé
puits de production. L'interaction de l'eau injectée avec
le réservoir contenant le gaz, le pétrole et des eaux
souterraines peut résulter en la formation d'espèces
chimiques susceptibles d'entraîner des défauts de
25 fonctionnement des installations. Plus particulièrement,
des dépôts de sulfate de baryum, de carbonate de calcium
ou de sulfures de zinc et de plomb, par exemple, sont
notamment susceptibles de se former dans des conditions
30 lors de la mise en contact de la saumure injectée pour
extraire le pétrole ou le gaz avec le sulfure d'hydrogène
ou les ions contenus dans le réservoir. La production

d'eau de réservoir ou d'aquifère simultanément avec le pétrole ou le gaz peut entraîner les mêmes phénomènes. Ces dépôts minéraux sont susceptibles d'obstruer les canaux d'écoulement dans la formation, de polluer les canalisations et les équipements de surface et de bloquer les systèmes de pompage. Plus généralement, des dépôts minéraux ou des phénomènes de corrosion peuvent apparaître dans différentes conditions d'exploitation.

10 Pour empêcher ou ralentir ces phénomènes, des additifs sont injectés dans la formation souterraine ou dans les puits de gaz ou de pétrole. Un exemple de tels additifs est constitué des inhibiteurs de dépôts minéraux et des inhibiteurs de corrosion. L'injection d'un fluide
15 contenant un inhibiteur capable de prévenir la formation des cristaux problématiques, d'empêcher leur croissance ou de les disperser permet ainsi de contrer les inconvénients précités et d'éviter ou de retarder le démontage des installations en vue de leur nettoyage.

20 Le dosage de ces inhibiteurs constitue toutefois un aspect essentiel de la production d'hydrocarbures, afin de s'assurer qu'ils sont présents en quantité suffisante pour remplir leur fonction et, en cas de besoin,
25 d'injecter en temps utile une quantité supplémentaire d'inhibiteur, ajustée pour tenir compte des contraintes économiques du procédé et de son impact environnemental.

Les méthodes utilisées actuellement pour doser ces
30 inhibiteurs sont souvent peu précises et/ou longues et nécessitent des appareillages souvent insuffisamment adaptés aux conditions d'exploitation. Un des exemples de ces méthodes est le dosage d'inhibiteurs de corrosion par

le méthyl orange. Bien que cette technique présente une grande souplesse, elle manque cruellement de fiabilité et présente une incertitude relative très importante sur les résultats.

5

Pour le dosage de molécules inhibitrices de dépôts minéraux, une analyse chimique précise est nécessaire sur un certain nombre d'éléments spécifiques d'une des molécules utilisées (mesure du taux d'azote ou de phosphore par exemple, méthode dite Hyamine pour les polymères). Ces mesures peuvent être réalisées soit par spectrométrie de masse et/ou par séparation et concentration à l'aide de dispositifs analytiques tels que la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Ces techniques sont à la fois complexes et difficiles à mettre en place.

La mise au point d'une méthode de détection fiable et rapide se heurte en outre au fait que ces inhibiteurs sont généralement si efficaces qu'ils ne sont présents dans le fluide injecté qu'à hauteur de quelques ppm, et par la présence dans le fluide constitué des eaux d'exploitation d'une diversité de composés tels que des sels et des résidus organiques. Du fait de la présence de ces composés, le fluide complexe produit présente notamment une fluorescence intrinsèque qui empêche la détection des inhibiteurs, éventuellement marqués par une sonde fluorescente, à l'aide des techniques traditionnelles de fluorescence. Enfin, les sites de production sont généralement situés dans des lieux reculés, éloignés des laboratoires d'analyse locaux, ce qui constitue une contrainte supplémentaire.

Il serait donc souhaitable de pouvoir doser ces inhibiteurs directement sur site, dans les eaux de production, à l'aide d'une méthode simple, fiable et précise, utilisable sur une diversité d'inhibiteurs de
5 dépôts minéraux et de corrosion et pouvant être mise en œuvre à l'aide d'appareils peu encombrants pour pouvoir être déplacés aisément.

Les inventeurs ont démontré que ces besoins pouvaient
10 être satisfaits en associant ces inhibiteurs à un ion lanthanide et en utilisant la méthode de fluorescence en temps résolu. Cette méthode permet en effet de s'affranchir de la fluorescence naturelle des eaux d'exploitation, qui présente des temps d'émission très
15 courts, et de ne récolter que la lumière émise après un délai de quelques microsecondes à une milliseconde, de préférence de 100 microsecondes à une milliseconde, résultant de la fluorescence des inhibiteurs ainsi marqués. Le dosage des inhibiteurs peut alors être
20 effectué par quantification du signal de phosphorescence émis, avec une précision inférieure à 10 ppm, voire inférieure à 1 ppm.

Cette méthode a en outre pour avantage d'identifier
25 spécifiquement le type d'inhibiteur (de dépôts minéraux ou de corrosion), même lorsqu'il est présent dans un fluide complexe formé par les eaux de production dans le milieu pétrole, en fonction de sa signature optique, en exploitant simultanément les spectres d'excitation et
30 d'émission et les durées de vie des signaux émis.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet une méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole, comprenant les étapes successives suivantes :

- le marquage de l'inhibiteur à l'aide d'un lanthanide,
- la détection et la quantification de l'inhibiteur marqué, par fluorescence en temps résolu, dans le fluide extrait du puits de production, et
- si nécessaire, l'injection dans le puits d'une quantité d'inhibiteur supplémentaire permettant d'atteindre ladite valeur prédéterminée.

15

Elle a également pour objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

20

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

La méthode selon l'invention comprend essentiellement la détection et la quantification, par fluorescence en temps résolu, d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion, marqué par un lanthanide, qui est présent dans le fluide extrait d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

30

Par "inhibiteur de dépôts minéraux", on entend un composé capable d'empêcher ou de ralentir la formation (c'est-à-

dire la nucléation et/ou la croissance) de cristaux de sels minéraux choisis notamment parmi : le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, les sulfures de zinc, de plomb et
5 de fer et leurs mélanges. Les inhibiteurs de dépôts minéraux utilisables selon l'invention peuvent notamment être choisis parmi :

- les polyphosphates, tels que le tripolyphosphate de sodium (STPP), l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP),
- 10 - les organophosphonates, tels que l'acide amino tri(méthylène phosphonique) ou AMP, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique ou HEDP, l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou EDTMP, l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène
15 phosphonique) ou HMTMP, l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique) ou DETMP, l'acide hydroxyéthylamino-di(méthylène phosphonique) (HEMPA),
- les polyacides carboxyliques tels que l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylique ou PBTC, le
20 poly(acide acrylique) ou PAA, le poly(acide méthacrylique) ou PMAA, le poly(acide maléique) ou PMA,
- les polymères à fonction acide sulfonique, tels que les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide (poly)carboxylique, en particulier les copolymères
25 d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, les copolymères d'acide styrène sulfonique et de (poly)amido-amine, les homo- et copolymères de vinylsulfonate, en particulier les copolymères de vinylsulfonate, de styrène et d'anhydride maléique, les alkyldiphényléther
30 sulfonates et les copolymères d'acide acrylamidométhylpropane sulfonique (AMPS), d'acide maléique et d'acide acrylique,

- l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté,
- la polyéthylèneimine (PEI),
- les polymères siliconés, en particulier les polydiméthylsiloxanes, fonctionnalisés par des groupements amines, et
- les copolymères à base d'ammonium quaternaire, tels que les copolymères d'acrylamide, d'ammonium quaternaire et éventuellement d'acrylate et les copolymères d'acrylamide, de sel de diallyldiméthylammonium et éventuellement d'acrylate.

Par "inhibiteur de corrosion", on entend un composé capable de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau, typiquement un métal ou un alliage métallique, due à l'action sur ce matériau d'un oxydant tel que le dioxygène ou l'ion H^+ . Des exemples d'inhibiteurs de corrosion sont notamment les mono-, di- et triamines telles que la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine ou l'octadécylamine, ainsi que les amino-alcools tels que le diéthylaminoéthanol, les ammoniums quaternaires et les bétaines.

Des lanthanides utilisés comme marqueurs selon l'invention peuvent être choisis parmi les éléments de numéro atomique 57 (lanthane) à 71 (lutécium), tels que Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges et/ou alliages. Les lanthanides préférés pour une utilisation selon l'invention sont l'euprium (Eu) et le terbium (Tb).

Selon une première forme d'exécution de l'invention, plus particulièrement adaptée aux inhibiteurs de type

polymérique, le marquage de l'inhibiteur par le lanthanide peut être effectué dans un fluide injecté dans le puits. On enregistre la signature optique de l'inhibiteur marqué, correspondant à ses caractéristiques d'émission, d'excitation et de durée de vie, qui est ensuite comparée avec les données recueillies à partir du fluide extrait. Il est ainsi possible d'identifier et de quantifier l'inhibiteur marqué au sein du fluide extrait du puits de production.

10

Dans cette forme d'exécution de l'invention, le marquage de l'inhibiteur à l'aide du lanthanide peut être effectué de différentes manières.

15 Dans une première variante adaptée notamment aux inhibiteurs de type polymérique, une molécule complexant le lanthanide peut être greffée sur le squelette de l'inhibiteur. Par "molécule complexante", on entend toute molécule capable de former avec le lanthanide un complexe comprenant au moins deux liaisons de coordination. On choisit de préférence une molécule complexante ayant une coordinance d'au moins 6, par exemple d'au moins 8, et une constante de dissociation du complexe avec le lanthanide supérieure à 10 et de préférence supérieure à 15. Ces molécules complexantes sont avantageusement des molécules chélatantes polydentates choisies notamment parmi les polyamines et les polyacides carboxyliques, tels que l'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA), l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et le DOTA-GA (macrocycle azoté portant 3 fonctions carboxyle et une fonction anhydride glutarique), le DOTAM (macrocycle azoté portant 4 fonctions amines) et le DO3AM (macrocycle azoté portant 3 fonctions amines et une

30

fonction aminoéthyl éthanamide. On veillera, dans cette variante de l'invention, à ce que la taille de la molécule chélatante et le nombre de molécules chélatantes par molécule d'inhibiteur ne perturbent pas le
5 fonctionnement de ce dernier.

Dans une seconde variante, adaptée plus particulièrement aux inhibiteurs de type chélates présentant une constante de complexation avec les ions lanthanides supérieure à
10 10, le marquage de l'inhibiteur peut être réalisé par complexation du lanthanide à l'aide de l'inhibiteur. Dans cette variante, les molécules d'inhibiteur marquées peuvent représenter de 1/100 à 1/1000 des molécules totales d'inhibiteur injectées dans le puits.

15

Selon une seconde forme d'exécution de l'invention, l'inhibiteur peut être marqué dans le fluide extrait du puits de production, après l'étape d'extraction. Dans cette forme d'exécution, des ions lanthanides sont
20 introduits dans le fluide extrait et forment des complexes avec les inhibiteurs présents. La comparaison des caractéristiques d'émission, d'excitation et/ou de durée de vie des ions lanthanides libres et des ions lanthanides complexés permet d'identifier et de
25 quantifier les inhibiteurs présents dans le fluide extrait.

Selon l'invention, l'inhibiteur est détecté, et son taux quantifié, en utilisant une méthode de fluorescence en
30 temps résolu qui est notamment décrite dans l'article "Ultrasensitive bioanalytical assays using time resolved fluorescence detection", *Pharmacol. Ther.* Vol. 66(2), pp. 207-35, 1995. Celle-ci repose sur l'application d'un

délai, dit délai d'intégration, entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis, de manière à s'affranchir des fluorescences parasites à durée de vie courte. Cette méthode peut être mise en œuvre à température ambiante, notamment à l'aide d'un 5 appareil de type Cary Eclipse de la société Agilent, comme indiqué dans les Exemples. La longueur d'onde d'excitation peut être comprise entre 200 et 600 nm et la longueur d'onde d'émission peut être comprise entre 300 10 et 800 nm. Le délai d'intégration peut être compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms. Dans certains cas, plus ce délai est long, meilleur est le rapport signal / bruit, ce qui améliore la fiabilité de la mesure. La 15 durée de récolte des photons peut aller de 5 à 10 ms, par exemple. Cette méthode peut être appliquée de différentes manières. Il est ainsi possible de comparer l'intensité d'émission de l'échantillon testé avec celles obtenues à différentes concentrations d'inhibiteur, pour en déduire 20 la concentration de l'inhibiteur dans l'échantillon. En variante, il est possible de détecter plusieurs inhibiteurs dans l'échantillon testé en mesurant la vitesse de décroissance du signal émis par l'échantillon, ou demi-vie, et en comparant les valeurs obtenues avec 25 celles connues pour les différents inhibiteurs.

FIGURES

La Figure 1 illustre le spectre d'excitation de mélanges 30 Tb - DETMP

La Figure 2 illustre la courbe de l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en PPCA sulfonaté

La Figure 3 représente la courbe de l'intensité de la fluorescence en fonction de la concentration en inhibiteur Fl1

La Figure 4 représente les spectres d'excitation de mélanges Tb - IDOS - DETMP dans de l'eau de production du Qatar

La Figure 5 illustre les courbes de décroissance de mélanges Tb - PPCA sulfonaté - cyclohexylamine - morpholine

La Figure 6 illustre les spectres d'émission de différentes concentrations d'inhibiteur Fl1 marqué DOTA-GA(Tb)

La Figure 7 illustre le spectre d'émission d'un inhibiteur de type polyéthylèneimine greffée DOTA-GA(Eu)

Les Figures 8 et 9 illustrent respectivement les spectres d'excitation de mélanges Tb - PPCA sulfonaté avec un délai d'intégration de 0,1 ms et 3 ms

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de cette invention qui est définie par les revendications annexées.

EXEMPLES

Exemple 1 - Détection du DETMP marqué par complexation

On prépare quatre solutions de concentrations variables entre 0 et 5 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 µl de solution de DETMP (inhibiteur de la formation de sulfate et carbonate de calcium) à 10 ppm dans 2 mL d'eau de production du puits de Lagrave, France. On

ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 0,5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

5

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le
10 délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 400 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm. Les
15 spectres obtenus sont présentés à la Figure 1.

On observe sur la Figure 1 une modification des intensités et de la forme des pics sur les spectres d'excitation traduisant une complexation des ions terbium
20 par le DETMP. Cet exemple montre qu'il est ainsi possible de détecter le DETMP entre 0,5 et 5 ppm.

Exemple 2 - Détection d'un inhibiteur polymérique marqué par complexation

25

On prépare onze solutions de concentrations variables entre 0 et 10 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 μl de solution de PPCA sulfonaté (IDOS 150 fourni par REP, qui est un inhibiteur de dépôts de baryum et de
30 strontium) à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm. Les intensités de pics à 225 nm sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

Concentration en PPCA sulfonaté (en ppm)	Intensité à 225 nm (émission à 545 nm) Délai : 3 ms (en p.d.u.)
0.0	1.7
1.0	10.0
2.0	20.0
2.9	28.5
3.8	38.0
4.8	42.5
5.7	48.4
6.5	56.3
7.4	62.1
8.3	68.1
9.1	74.4

15

L'ensemble des points résultants est présenté à la Figure 2. Il ressort de cette Figure que l'intensité d'émission évolue clairement avec la quantité d'inhibiteur. Il est

ainsi possible de déterminer aisément la quantité de PPCA sulfonaté jusqu'à une concentration inférieure à 10 ppm et avec une précision inférieure à 1 ppm.

5 **Exemple 3 - Détection d'un copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique marqué par complexation**

On prépare onze solutions de concentrations variables entre 0 et 5 ppm en additionnant des volumes de 0 à
10 1000 μ l de solution de copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique, ou FL1 (inhibiteur de dépôts de sulfures de zinc et de plomb) à 10 ppm dans 2 mL d'eau de production du puits de Lagrave, France. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une
15 concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société
20 Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

25 Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm. Les intensités de pics à 225 nm sont présentées dans le Tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

Concentration en F11 (en ppm)	Intensité à 225 nm (émission à 545 nm) Délai : 3 ms (en p.d.u.)
0.00	1.8
0.10	7.0
0.20	11.2
0.29	13.2
0.38	17.8
0.48	19.0
0.91	25.4
1.30	30.8
1.67	30.7
2.00	30.3
3.33	27.1

L'ensemble des points résultants est présenté à la Figure 5 3. Comme il ressort de cette Figure, l'intensité d'émission évolue clairement avec la quantité d'inhibiteur. Il est ainsi possible de déterminer aisément la quantité de F11 jusqu'à une concentration inférieure à 1 ppm et avec une précision inférieure à 0,1 10 ppm.

Exemple 4 - Détection d'inhibiteurs de dépôts marqués par complexation dans l'eau du Qatar

15 On prépare quatre solutions contenant différents inhibiteurs de dépôts en additionnant des volumes de 0 à 20 µl de solution de DETMP ou de PPCA sulfonaté à 100 ppm dans à 2 mL d'eau de production d'un puits situé au

Qatar. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

5

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le
10 délai est fixé à 3 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 280 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm. Les
15 spectres obtenus sont présentés à la Figure 4. Comme il ressort de cette Figure, l'intensité de fluorescence est clairement modifiée par l'ajout de PPCA sulfonaté ou de DETMP. Il est donc possible de déterminer des concentrations de PPCA sulfonaté et de DETMP dans les
20 eaux de production du Qatar à des concentrations inférieures à 1 ppm.

Exemple 5 - Détection d'inhibiteurs de corrosion marqués par complexation

25

On prépare trois solutions contenant différents inhibiteurs de corrosion en additionnant des volumes de 0 à 20 μL de solution de cyclohexylamine ou morpholine à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité
30 suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le
 5 délai est fixé à 0,015 ms, la durée de récolte à 10ms, le pas à 0,01 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres de durée de vie sont réalisés avec $\lambda_{exc} =$
 10 270 nm et $\lambda_{em} = 545$ nm. Les courbes obtenues sont modélisées par des exponentielles décroissantes simples ou doubles. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3 ci-dessous.

15

Tableau 3

Solution	t₁	t₂
10 ppm Tb	0,185	-
10 ppm Tb + 1 ppm cyclohexylamine	0,112	0,286
10 ppm Tb + 1 ppm morpholine	0,047	0,253

On observe ici l'apparition d'une deuxième vitesse de décroissance lors de l'ajout d'un inhibiteur de
 20 corrosion. Celle-ci permet leur discrimination vis-à-vis des ions terbium libre et donc leur détection.

Exemple 6 - Détection d'un mélange d'inhibiteurs de dépôt et de corrosion marqués par complexation

25

On prépare quatre solutions contenant différents inhibiteurs de corrosion et de dépôt en additionnant des volumes de 0 à 20 μL de solution de cyclohexylamine,

morpholine (inhibiteurs de corrosion) ou PPCA sulfonaté (inhibiteur de dépôts) à 100 ppm dans 2 mL d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 5 ppm. Les solutions
5 sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs
10 Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,015 ms, la durée de récolte à 10ms, le pas à 0,01 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

15 Des spectres de durée de vie sont réalisés avec $\lambda_{exc} = 270 \text{ nm}$ et $\lambda_{em} = 545 \text{ nm}$. L'ensemble des courbes obtenues est regroupé dans sur la Figure 5. Les courbes obtenues sont modélisées par des exponentielles décroissantes simples ou doubles, et les résultats sont regroupés dans
20 le Tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Produit	t1	t2
TbCl3	0,185	-
TbCl3 + PPCA sulfonaté	0,185	0,720
TbCl3 + PPCA sulfonaté + hexylamine	0,185	0,747
TbCl3 + PPCA sulfonaté + hexylamine + morpholine	0,185	0,776

25 On observe ici que la composante longue de la décroissance pour les trois mélanges d'inhibiteurs de dépôt et de corrosion est différente pour chacun des

mélanges. Ceci permet de déterminer la durée de vie de chaque produit indépendamment et de séparer la contribution en intensité de chacune des fluorescences. Il est ainsi possible de connaître la concentration d'un mélange d'inhibiteurs avec une bonne précision.

Exemple 7 - Détection d'un copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique marqué par greffage-complexation

10

Dans un flacon de 10 mL, on place 5 mL de copolymère acide styrène sulfonique / acide maléique (inhibiteur de dépôts de sulfures de zinc et de plomb), ou F11, à 30% en masse. Le pH est alors ajusté à environ 6,3 par ajout d'environ 50 µl d'HCl 6M. Dans un second flacon de 15 mL, on place 5 mL de diéthylèneglycol (DEG) ainsi que 40 mg de DOTA-GA anhydride (Société Chematech, France) et 18 µL de diéthylenetriamine (DETA). Le pH de cette seconde solution est ajusté à environ 7,2 par ajout d'environ 30 µl d'HCl 6M. Les deux solutions sont placées sous agitation magnétique pendant 24h.

20

Après 24h on ajoute, dans le premier flacon contenant le F11, 101 mg d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl) carbodiimide (EDC) et 170 mg de N-hydroxysuccinimide (NHS). Le pH est alors à nouveau ajusté à 6,3. Après 15 minutes, le contenu des deux flacons est mélangé. Le pH est ajusté à 7,2. Après 24h on ajoute 20 mg de TbCl₃.6H₂O (Société Nano-H, France) et la solution est placée dans une étuve à 80°C pendant 24h. Après refroidissement à température ambiante, la solution est purifiée sur système VIVASPIN® à 10 kDa.

30

On prépare 7 solutions contenant différentes concentrations d'inhibiteur marqué DOTA-GA(Tb) par addition de volumes de 0 à 1000 μL d'une solution d'inhibiteur à 100 ppm à des volumes d'eau de 1000 à 5 2000 μl , afin d'obtenir des concentrations en inhibiteur comprises entre 0 et 50 ppm et un volume total de 2 mL. Une solution contenant 50 ppm de TbCl_3 est également préparée pour référence.

10 Une solution de 2 mL d'eau contenant 1 ppm d'inhibiteur marqué DOTA-GA(Tb) est ensuite analysée.

Les mesures sont effectuées à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, 15 détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,1 ms et la durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

20 Un ensemble de spectres d'émission est réalisé entre 450 et 650 nm avec $\lambda_{\text{exc}} = 352 \text{ nm}$. Les courbes obtenues sont présentées à la Figure 6. On observe clairement sur cette Figure les pics d'émission caractéristiques du terbium à 485, 545, 575 et 620 nm. De plus, on observe clairement 25 une augmentation de l'intensité en fonction de la quantité d'inhibiteur marqué présent en solution. Ceci permet d'affirmer qu'il est possible de détecteur cet inhibiteur marqué à une concentration inférieure à 0,75 ppm avec une bonne précision.

30

Exemple 8 - Détection de polyéthylèneimine marquée par greffage-complexation

Dans un flacon de 100 mL, on place 4,6 mL de
5 polyéthylèneimine (inhibiteur de dépôts de sulfures de
zinc et de plomb) à 10% en masse. On ajoute 29,3 mg de
DOTA-GA anhydride (Société Chematech, France) ainsi que
une quantité suffisante d'eau distillée pour atteindre un
volume total de 60 mL. La solution est agitée par
10 agitation magnétique pendant 2h. On ajoute alors 30,0 mg
d' $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Société Nano-H, France) à la solution
préparée. L'ensemble est placé dans une étuve à 80°C
pendant 12h environ. Après refroidissement à température
ambiante, la solution est purifiée sur système VIVASPIN®
15 à 10 kDa avec un taux supérieur à 1000.

On prépare une solution de 2 mL d'inhibiteur greffé DOTA-
GA(Eu) à 1 ppm.

20 Les mesures sont effectuées à température ambiante sur un
Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon
de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$,
détecteur PM à 800V). Le délai est fixé à 0,1 ms et la
durée de récolte de photon à 5 ms. La fréquence de la
25 lampe est réglée à 100 Hz.

On réalise un spectre d'émission de la solution préparée
entre 550 et 750 nm avec $\lambda_{\text{exc}} = 595 \text{ nm}$. La courbe obtenue
est présentée sur la Figure 7.

30

On observe clairement sur cette Figure les pics
caractéristiques de l'euprium à 595, 615 et 700 nm. Cet
essai montre qu'il est possible de marquer des

inhibiteurs tels que la polyéthylèneimine par un complexe comme le DOTA-GA(Eu) et de les détecter à des concentrations inférieures à 1 ppm.

5 **Exemple 9 - Etude de la variation du délai d'intégration**

On prépare quinze solutions de concentrations variables entre 0 et 10 ppm en additionnant des volumes de 0 à 1000 μ l de solution de PPCA sulfonaté à 100 ppm dans 2 mL
10 d'eau. On ajoute alors une quantité suffisante de $TbCl_3$ afin d'obtenir une concentration égale à 10 ppm. Les solutions sont mélangées et les mesures effectuées après 5 minutes.

15 Les mesures sont effectuées dans une cuvette en quartz à température ambiante sur un Cary Eclipse de la société Agilent (Lampe flash au Xénon de 75kW, Monochromateurs Czerny-Turner, $\Delta_{pulse} = 2 \mu s$, détecteur PM à 800V). La durée de récolte des photons est fixée à 5 ms. La
20 fréquence de la lampe est réglée à 100 Hz.

Des spectres d'excitation des différents échantillons sont réalisés entre 220 et 250 nm avec $\lambda_{em} = 545$ nm avec un délai de 0,1 ms ou 3 ms. Les spectres obtenus sont
25 présentés sur les Figures 8 et 9, respectivement. En comparant les Figures 8 et 9, on remarque que l'augmentation du délai de 0,1 ms à 3 ms permet de diminuer très fortement le bruit de fond (passage d'une intensité de 200 p.d.u. à environ 0), ce qui a pour effet
30 d'augmenter très fortement le ratio signal/bruit et permet donc une détection beaucoup plus aisée des différents inhibiteurs analysés. Comme on peut aussi le

remarquer, un délai plus long permet d'obtenir également une meilleure linéarité tout au long de l'analyse.

REVENDEICATIONS

1. Méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le
taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion
5 injecté dans un puits de gaz ou de pétrole,
comprenant les étapes successives suivantes :
- le marquage de l'inhibiteur à l'aide d'un lanthanide,
 - la détection et la quantification de l'inhibiteur
marqué, par fluorescence en temps résolu, dans le fluide
10 extrait du puits de production, et
 - si nécessaire, l'injection dans le puits d'une quantité
d'inhibiteur supplémentaire permettant d'atteindre ladite
valeur prédéterminée.
- 15 2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce
que le lanthanide est choisi parmi : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb,
Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges et/ou
alliages, de préférence Tb et Eu.
- 20 3. Méthode selon l'une des revendications 1 et 2,
caractérisée en ce que l'inhibiteur de dépôts minéraux
est choisi parmi :
- les polyphosphates,
 - les organophosphonates,
 - 25 - les polyacides carboxyliques,
 - les polymères à fonction acide sulfonique, en
particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et
d'acide maléique,
 - l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement
30 sulfonaté,
 - la polyéthylèneimine,
 - les polymères siliconés fonctionnalisés par des
groupements amines, et

- les copolymères à base d'ammonium quaternaire.

4. Méthode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que l'inhibiteur de corrosion est
5 choisi parmi la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine, l'octadécylamine, le diéthylaminoéthanol et les bétaïnes.

5. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à
10 4, caractérisée en ce que le marquage de l'inhibiteur est effectué par greffage, sur le squelette de l'inhibiteur, d'une molécule complexant le lanthanide.

6. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à
15 4, caractérisée en ce que le marquage de l'inhibiteur est effectué par complexation du lanthanide à l'aide de l'inhibiteur.

7. Méthode selon l'une quelconque des revendications 1 à
20 6, caractérisée en ce que le délai d'intégration entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis est compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms.

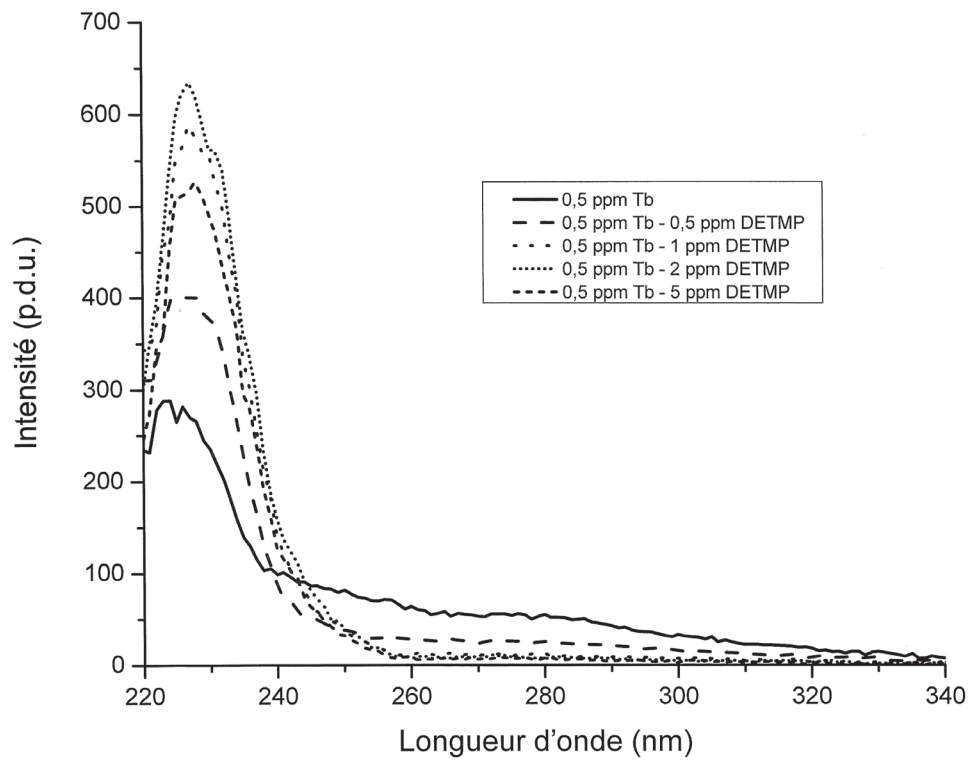
25

8. Utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

METHODE POUR AJUSTER LE TAUX D'INHIBITEURS DANS UN PUIITS DE PETROLE OU DE GAZ

La présente invention a pour objet une méthode pour ajuster à une valeur prédéterminée le taux d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour objet l'utilisation de la méthode de fluorescence en temps résolu pour détecter et quantifier un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

**FIGURE 1**

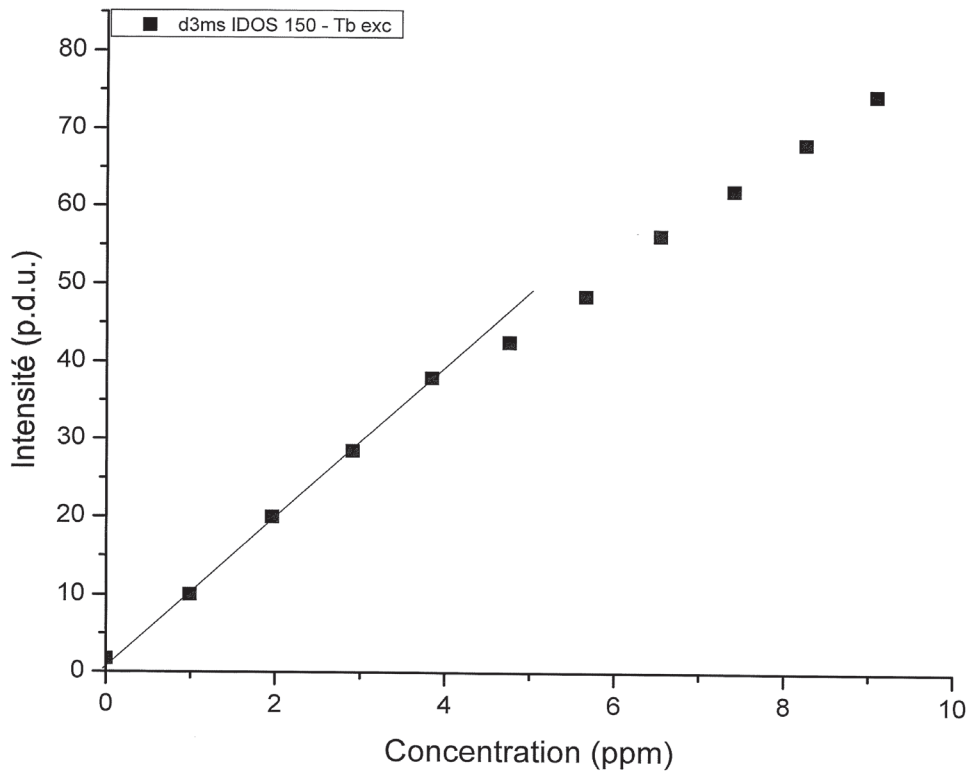


FIGURE 2

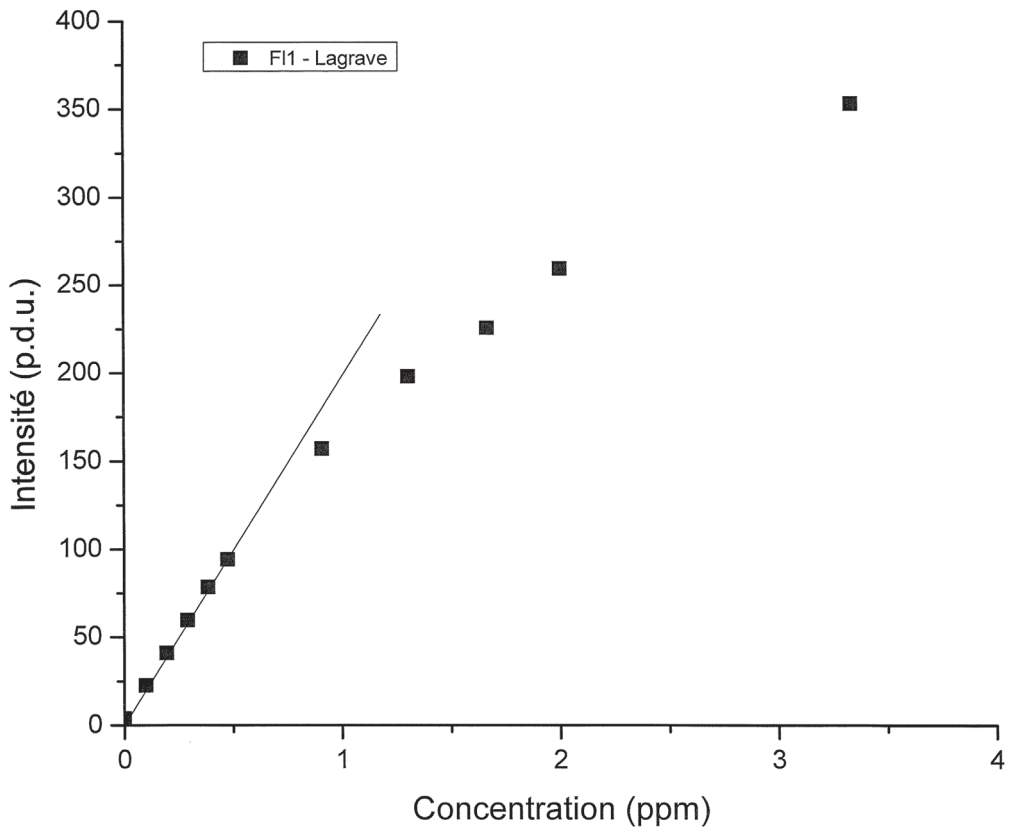


FIGURE 3

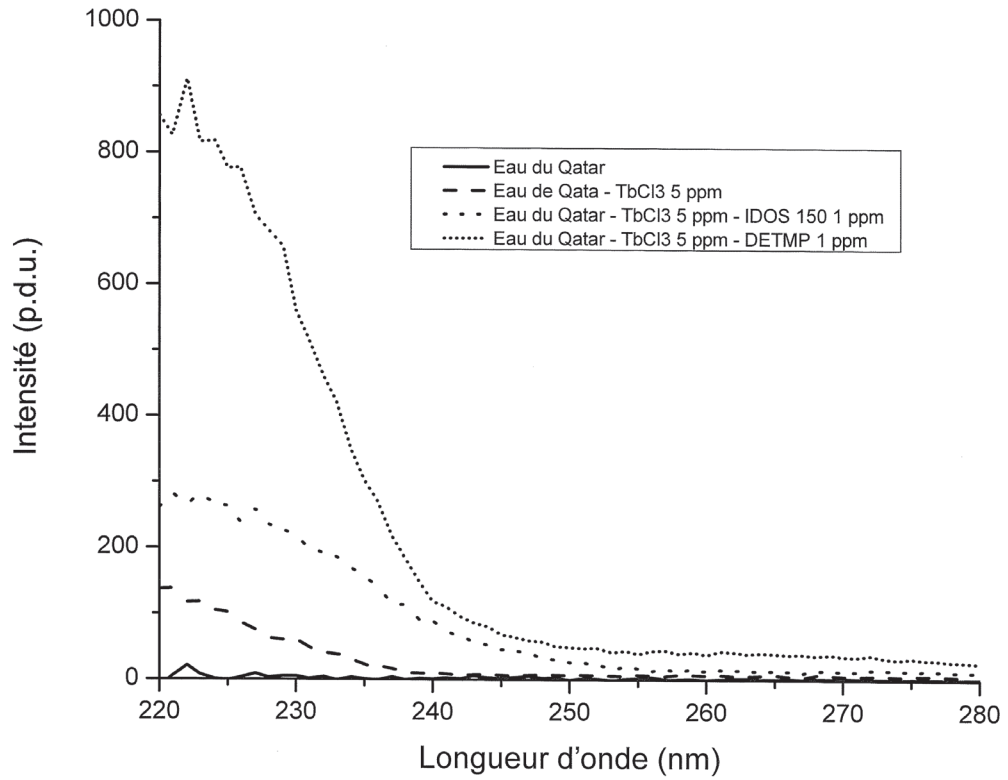


FIGURE 4

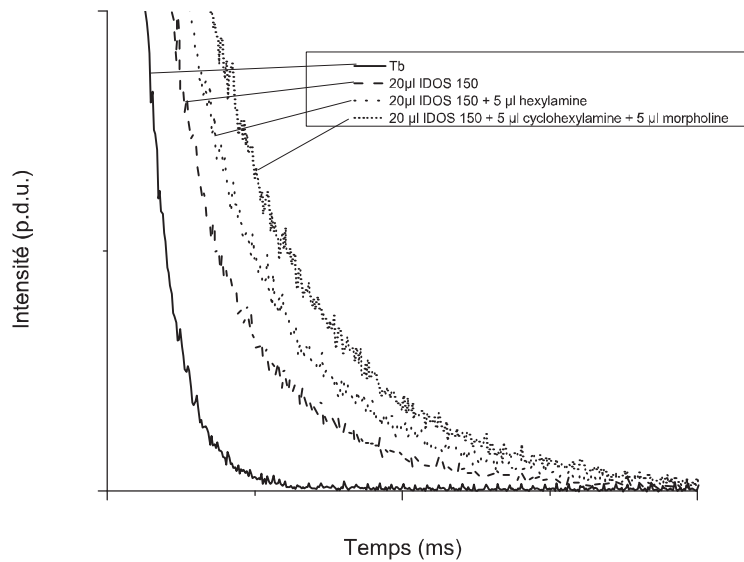


FIGURE 5

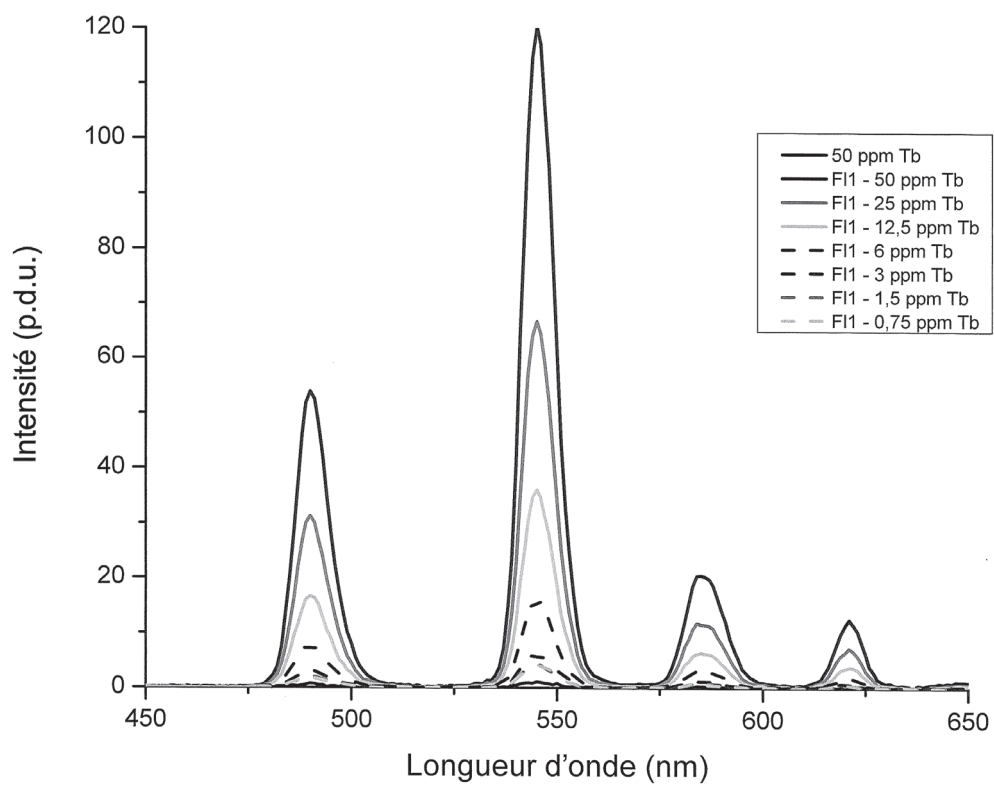


FIGURE 6

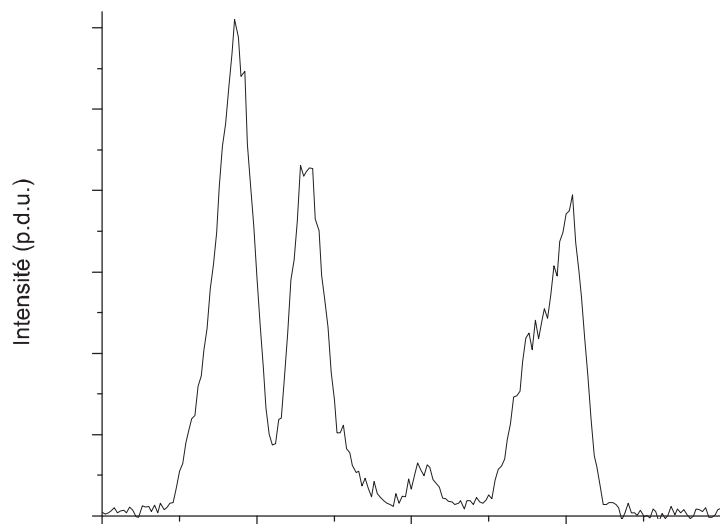


FIGURE 7

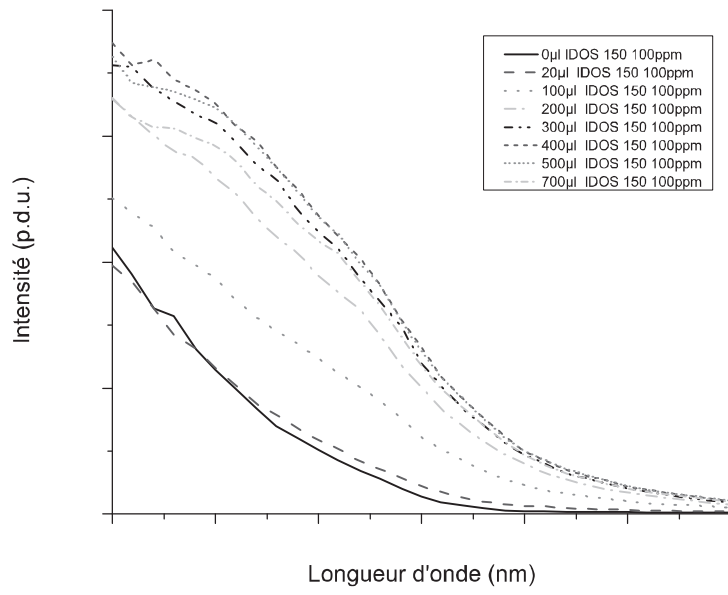


FIGURE 8

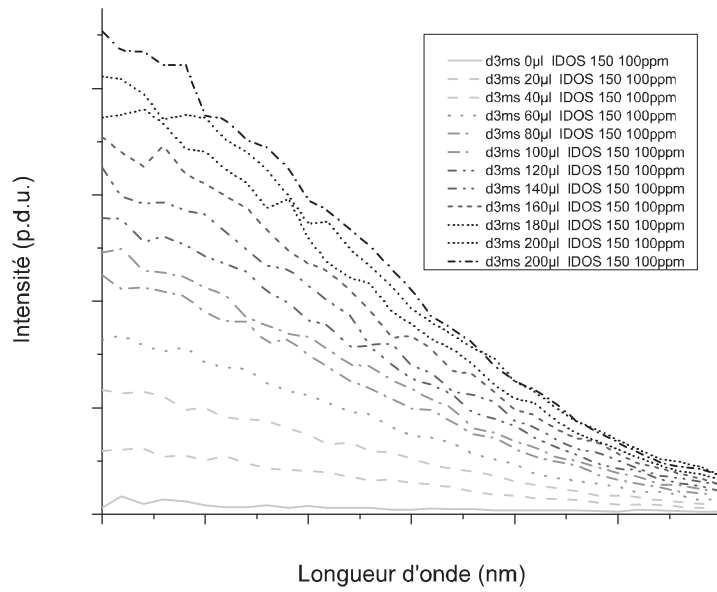


FIGURE 9

Annexe 9

Brevet 4

Quantification des additifs chimiques (II)

Inhibiteurs de corrosion

Titre

Méthode de dosage d'inhibiteurs dans un fluide pétrolier contenant de l'eau

Inventeurs

*Hurtevent, C.
Baraka-Lokmane, S.
Tillment, O.
Marais, A.
Martini, M.
Ould-Metidji, M.
Vasquez-Velado, F.
Lepoivre, F.*

Déposants

*Total SA
Université Lyon 1
CNRS*



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Accusé de réception

Par la présente, nous accusons réception de votre demande de traitement d'une demande internationale au titre du Traité de coopération en matière de brevets, comme suit:

Numéro de soumission	1000298589	
Numéro de demande PCT	PCT/FR2015/051608	
Date de réception	17 juin 2015	
Office récepteur	Institut National de la Propriété Industrielle	
Votre référence	TOTAL0014WO1	
Demandeur	TOTAL SA	
Nombre de demandeurs	3	
Pays	FR	
Titre	METHODE DE DOSAGE D'INHIBITEURS DANS UN FLUIDE PETROLIER CONTENANT DE L'EAU	
Documents produits	eolf-pkda.xml eolf-appb.xml eolf-vlog.xml eolf-abst.txt	eolf-requ.xml eolf-fees.xml eolf-othd-000001.pdf (37 p.) eolf-appb-P000001.pdf (10 p.)
Effectué par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O= CABINET PLASSERAUD,C=FR	
Méthode de soumission	En ligne	
Date et heure de réception	17 juin 2015, 16:22:58 (CEST)	
Digest	CE:44:4B:35:F0:DD:86:57:C1:82:80:16:D1:C4:EC:A9:17:2C:60:58	

/INPI, section dépôt/

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale n°	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire PCT/RO/101 - Requête PCT	
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.241e MT/FOP 20141031/0.20.5.20
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL0014WO1
I	Titre de l'invention	METHODE DE DOSAGE D'INHIBITEURS DANS UN FLUIDE PETROLIER CONTENANT DE L'EAU
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
II-4	Nom :	TOTAL SA
II-5	Adresse :	2 place Jean Millier, La Défense 6, 92400 COURBEVOIE France
II-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
II-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-1-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-1-4	Nom :	UNIVERSITE DE LYON 1
III-1-5	Adresse :	43 boulevard du 11 novembre 1918 69100 VILLEURBANNE France
III-1-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-1-7	Domicile (nom de l'État) :	FR

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-2	Déposant et/ou inventeur	
III-2-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-2-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-2-4	Nom :	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
III-2-5	Adresse :	3 rue Michel Ange 75016 PARIS France
III-2-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-2-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-3	Déposant et/ou inventeur	
III-3-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-3-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	HURTEVENT, Christian
III-3-5	Adresse :	Lieu dit Laborie 46310 SAINT CHAMARAND France
III-4	Déposant et/ou inventeur	
III-4-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-4-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-4-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	BARAKA-LOKMANE, Salima
III-4-5	Adresse :	5 rue des Hauts Champs de Trespoey 64000 PAU France
III-5	Déposant et/ou inventeur	
III-5-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-5-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-5-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	TILLEMENT, Olivier
III-5-5	Adresse :	305 rue des fours 69270 FONTAINES SAINT-MARTIN France
III-6	Déposant et/ou inventeur	
III-6-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-6-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-6-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MARAIS, Arthur
III-6-5	Adresse :	9 rue Léon Blum 56650 LOCHRIST France

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-7 III-7-1 III-7-3 III-7-4 III-7-5	Déposant et/ou inventeur Cette personne est : Inventeur pour : Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) : Adresse :	Inventeur seulement Tous les Etats désignés MARTINI, Mattéo 17 place de l'Europe 69006 LYON France
III-8 III-8-1 III-8-3 III-8-4 III-8-5	Déposant et/ou inventeur Cette personne est : Inventeur pour : Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) : Adresse :	Inventeur seulement Tous les Etats désignés OULD-METIDJI, Mahmoud 95 rue Tronchet 69006 LYON France
III-9 III-9-1 III-9-3 III-9-4 III-9-5	Déposant et/ou inventeur Cette personne est : Inventeur pour : Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) : Adresse :	Inventeur seulement Tous les Etats désignés VASQUEZ VELADO, Francisco 62 rue Rachais 69007 LYON France
III-10 III-10-1 III-10-3 III-10-4 III-10-5	Déposant et/ou inventeur Cette personne est : Inventeur pour : Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) : Adresse :	Inventeur seulement Tous les Etats désignés LEPOIVRE, Florian 13 Rue Ernest Fabre 69009 LYON France

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

IV-1	Mandataire ou représentant commun; ou adresse pour la correspondance La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	Mandataire	
IV-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD	
IV-1-2	Adresse :	235 cours Lafayette 69006 LYON France	
IV-1-3	n° de téléphone :	+33 4 37 91 62 70	
IV-1-4	n° de télécopieur :	+33 4 37 91 62 79	
IV-1-5	Courrier électronique :	docket@plass.com	
IV-1-5(a)	Autorisation de recourir au courrier électronique) L'office récepteur, l'administration chargée de la recherche internationale, le Bureau international et l'administration chargée de l'examen préliminaire international sont autorisés à utiliser cette adresse électronique, si l'office ou l'administration le souhaite, pour envoyer les notifications établies en relation avec la présente demande internationale :	exclusivement sous forme électronique (aucune notification sur papier ne sera envoyée)	
V	DÉSIGNATIONS		
V-1	Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.		
VI-1	Revendication de priorité	NEANT	
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)	
VIII	Déclarations	Nombre de déclarations	
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	-	
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	-	
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	-	
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	-	
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	-	

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

IX	Bordereau	Nombre de feuilles	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	5	✓
IX-2	Description	31	✓
IX-3	Revendications	5	✓
IX-4	Abrégé	1	✓
IX-5	Dessins	10	✓
IX-7	TOTAL	52	
	Eléments joints	Document(s) papier joint(s)	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-8	Feuille de calcul des taxes	-	✓
IX-20	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrége		
IX-21	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
X-1	Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun	(PKCS7 Signature Digital)	
X-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD	
X-1-2	Nom du signataire	FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL	
X-1-3	Qualité (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête)	(Mandataire)	

RÉSERVÉ À L'OFFICE RÉCEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins :	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	Non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

RÉSERVÉ AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
-------------	---	--

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	Réservé à l'office récepteur			
0-1	Demande internationale n°			
0-2	Timbre à date de l'office récepteur			
0-4	Formulaire PCT/RO/101 (Annexe) Feuille de calcul des taxes PCT			
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.241e MT/FOP 20141031/0.20.5.20		
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL0014WO1		
2	Déposant	TOTAL SA		
12	Calcul des taxes prescrites	Montant de la taxe/ multiplicateur	Montant total (EUR)	
12-1	Taxe de transmission T	↔	60	
12-2-1	Taxe de recherche S	↔	1875	
12-2-2	Recherche internationale à effectuer par	EP		
12-3	Taxe internationale de dépôt (30 premières feuilles) i1	1273		
12-4	Feuilles suivantes	22		
12-5	Montant additionnel (X)	14		
12-6	Montant total additionnel i2	308		
12-7	i1 + i2 = i	1581		
12-12	Réduction dépôt électronique (images) R	-191		
12-13	Montant total de la taxe interna- tionale de dépôt (i-R) I	↔	1390	
12-14	Taxe afférente au document de priorité Nombre de documents de priorité demandés :	0		
12-15	Taxe par document (X)	15		
12-16	Montant total de la taxe afférente au document de priorité P	↔		
12-17	Taxe afférente à la restauration du droit de priorité RP Nombre de requêtes en restauration du droit de priorité	0		
	Montant total de la taxe afférente à la restauration du droit de priorité			
12-19	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P+RP)	↔	3325	

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

12-21	Mode de paiement	Autorisation de débiter un compte courant
12-22	Instructions concernant le compte courant L'office récepteur :	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
12-22-1	Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-22-2	Autorisation de débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-23	Numéro du compte courant	3200
12-24	Date	17 Juin 2015 (17.06.2015)
12-25	Nom et signature	/CABINET PLASSERAUD/ , /CABINET PLASSERAUD/

**METHODE DE DOSAGE D'INHIBITEURS
DANS UN FLUIDE PETROLIER CONTENANT DE L'EAU**

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a pour objet une méthode de
5 détection et quantification d'additifs dans un fluide
aqueux complexe, et notamment une méthode de détection
d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion
injecté dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a
également pour objet une solution révélatrice comprenant
10 un lanthanide et un agent chélateur pour la détection
desdits additifs ou inhibiteurs.

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

15 Lors de l'exploitation de champs pétroliers ou gaziers,
la récupération de gaz ou de pétrole peut être améliorée
en injectant de l'eau dans le gisement, via un puits
d'injection, de manière à pousser le pétrole du gisement
hors du sous-sol, par au moins un autre puits appelé
20 puits de production. L'interaction de l'eau injectée avec
le réservoir contenant le gaz, le pétrole et des eaux
souterraines peut résulter en la formation d'espèces
chimiques susceptibles d'entraîner des défauts de
fonctionnement des installations. Plus particulièrement,
25 des dépôts de sulfate de baryum, de carbonate de calcium
ou de sulfures de zinc et de plomb, par exemple, sont
notamment susceptibles de se former dans des conditions
d'exploitation à haute pression et haute température ou
lors de la mise en contact de la saumure injectée pour
30 extraire le pétrole ou le gaz avec le sulfure d'hydrogène
ou les ions contenus dans le réservoir. La production
d'eau de réservoir ou d'aquifère simultanément avec le

pétrole ou le gaz peut entraîner les mêmes phénomènes. Ces dépôts minéraux sont susceptibles d'obstruer les canaux d'écoulement dans la formation, de polluer les canalisations et les équipements de surface et de bloquer
5 les systèmes de pompage.

Plus généralement, des dépôts minéraux ou des phénomènes de corrosion peuvent apparaître dans différentes conditions d'exploitation d'installations industrielles
10 en contact avec un environnement aqueux.

Pour empêcher ou ralentir ces phénomènes, des additifs sont injectés, par exemple dans la formation souterraine ou dans les puits de gaz ou de pétrole. Un exemple de
15 tels additifs est constitué des inhibiteurs de dépôts minéraux et des inhibiteurs de corrosion. L'injection d'un fluide contenant un inhibiteur capable de prévenir la formation des cristaux problématiques, d'empêcher leur croissance ou de les disperser permet ainsi de contrer
20 les inconvénients précités et d'éviter ou de retarder le démontage des installations en vue de leur nettoyage.

Le dosage (détection et/ou quantification) de ces inhibiteurs constitue toutefois un aspect essentiel de la
25 production d'hydrocarbures, afin de s'assurer qu'ils sont présents en quantité suffisante pour remplir leur fonction et, en cas de besoin, d'injecter en temps utile une quantité supplémentaire d'inhibiteur, ajustée pour tenir compte des contraintes économiques du procédé et de
30 son impact environnemental.

Les méthodes utilisées actuellement pour doser ces inhibiteurs sont souvent peu précises et/ou longues et

nécessitent des appareillages souvent insuffisamment adaptés aux conditions d'exploitation. Un des exemples de ces méthodes est le dosage d'inhibiteurs de corrosion par le méthyl orange. Bien que cette technique présente une
5 grande souplesse, elle manque cruellement de fiabilité et présente une incertitude relative très importante sur les résultats.

Pour le dosage de molécules inhibitrices de dépôts minéraux, une analyse chimique précise est nécessaire sur
10 un certain nombre d'éléments spécifiques d'une des molécules utilisées (mesure du taux d'azote ou de phosphore par exemple, méthode dite Hyamine pour les polymères). Ces mesures peuvent être réalisées soit par
15 spectrométrie de masse et/ou par séparation et concentration à l'aide de dispositifs analytiques tels que la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Ces techniques sont à la fois complexes et difficiles à mettre en place.

20 La mise au point d'une méthode de détection fiable et rapide se heurte en outre au fait que ces additifs ou inhibiteurs sont généralement si efficaces qu'ils ne sont présents dans le fluide injecté qu'à hauteur de quelques
25 ppm, et par la présence dans le fluide constitué des eaux d'exploitation d'une diversité de composés tels que des sels et des résidus organiques. Du fait de la présence de ces composés, le fluide complexe produit présente notamment une fluorescence intrinsèque qui empêche la
30 détection des additifs ou inhibiteurs, éventuellement marqués par une sonde fluorescente, à l'aide des techniques traditionnelles de fluorescence. Enfin, les sites de production sont généralement situés dans des

lieux reculés, éloignés des laboratoires d'analyse locaux, ce qui constitue une contrainte supplémentaire.

Il serait donc souhaitable de pouvoir doser ces additifs
5 ou inhibiteurs directement sur site, dans les eaux de production, à l'aide d'une méthode simple, fiable et précise, utilisable sur une diversité d'inhibiteurs de dépôts minéraux et de corrosion et pouvant être mise en œuvre à l'aide d'appareils peu encombrants pour pouvoir
10 être déplacés aisément.

Les inventeurs ont démontré que ces besoins pouvaient être satisfaits en mélangeant les fluides à analyser, susceptibles de contenir ces additifs, à une solution
15 révélatrice comprenant au moins un ion lanthanide et au moins un agent chélateur de l'ion lanthanide et en utilisant la méthode de fluorescence en temps résolu. Cette méthode permet en effet de s'affranchir de la fluorescence naturelle des eaux d'exploitation, qui
20 présente des temps très courts d'émission, et de ne récolter que la lumière émise après un délai de quelques microsecondes à une milliseconde, de préférence de 100 microsecondes à une milliseconde, résultant de la fluorescence des inhibiteurs ainsi marqués. En outre, la
25 pré-complexation des ions lanthanides avec un agent chélateur permet d'améliorer considérablement la sensibilité de détection des additifs ou inhibiteurs, et ce, même malgré l'augmentation de la fluorescence des ions lanthanides liée à la présence de l'agent chélateur.
30 La présente méthode permet également de détecter des additifs ou inhibiteurs à faible pouvoir complexant (notamment certains inhibiteurs aminés de corrosion) ou

excitable facilement dans le proche UV/visible (comme l'Europium).

5 Cette méthode a en outre pour avantage d'identifier spécifiquement le type d'additif, par exemple d'inhibiteur (de dépôts minéraux ou de corrosion), sans étape de marquage préalable et même lorsqu'il est présent dans un fluide complexe formé par les eaux de production dans le milieu pétrole, en fonction de sa signature
10 optique, en exploitant simultanément les spectres d'excitation et d'émission et les durées de vie des signaux émis.

RESUME DE L'INVENTION

15

La présente invention a pour objet une méthode de détection d'additifs dans un fluide aqueux comprenant:

- a. le mélange d'une solution révélatrice comprenant un cation lanthanide et un agent
20 chélateur des lanthanides, avec un échantillon du fluide aqueux à analyser comprenant éventuellement au moins un additif, dans des conditions permettant la complexation du lanthanide par l'agent chélateur et par
25 l'additif éventuellement présent,
- b. La détection et, le cas échéant, la quantification, de la variation de fluorescence liée à la présence éventuelle de l'additif dans le fluide aqueux par fluorescence en temps
30 résolu.

Elle a également pour objet une solution révélatrice pour la détection d'additifs et notamment d'inhibiteurs de dépôts minéraux ou de corrosion, comprenant :

- (i) un cation lanthanide, par exemple Eu^{3+} ,
- 5 (ii) un agent chélateur des lanthanides, par exemple choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydrolysé, les poly-carboxiliques, l'acide oxalique, l'acetylacetonate, le
10 thiodiacetate, ou leurs dérivés, l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique (NTA) ;
- (iii) des ions chlorure à plus de 1 g/L ;
- (iv) le cas échéant, un composé chimique utilisé
15 dans la fabrication de solution tampon à plus de 1g/L, par exemple l'HEPES ;

le rapport de concentration entre l'agent chélateur et le lanthanide étant compris entre 1 :10 et 10 :1, de préférence entre 1 :3 et 3 :1.

20 **DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATIONS**

La méthode selon l'invention comprend essentiellement :

- le mélange d'une solution révélatrice comprenant un
25 cation lanthanide et un agent chélateur des lanthanides, avec un échantillon du fluide aqueux à analyser comprenant éventuellement au moins un additif, dans des conditions permettant la complexation du lanthanide par l'agent chélateur et par l'additif, et
- 30 - la détection et, le cas échéant, la quantification de la variation de fluorescence liée à la présence éventuelle de l'additif dans le fluide aqueux par fluorescence en temps résolu.

Solution révélatrice pour la mise en œuvre de la méthode de détection d'additifs

- 5 La mise en œuvre de la méthode de détection comprend l'utilisation d'une solution révélatrice comprenant au moins un cation lanthanide et au moins un agent chélateur des lanthanides.
- 10 Par « agent chélateur des lanthanides », on entend un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux dudit lanthanide et dont l'interaction lanthanide/ligand ainsi formée est supérieure à
- 15 l'interaction lanthanide/eau et de préférence supérieure à l'interaction lanthanide/Chlorure, permettant ainsi une pré-complexation des ions lanthanides en diminuant le nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination du lanthanide, il en résulte une diminution
- 20 de l'effet quenching de l'eau sur la fluorescence de l'ion lanthanide (DeW. Horrocks et al., JACS 1979 101 :2, 334-340).

De préférence les agents chélateurs des lanthanides

25 utilisables dans la solution révélatrice sont choisis parmi :

- (i) les molécules comprenant au moins une fonction amine, de préférence deux fonctions amine, et/ou
- 30 (ii) les molécules comprenant au moins une fonction acide carboxylique, en particulier l'acide maléique ou les dérivés polymériques d'acide maléique.

Dans un mode de réalisation spécifique, l'agent chélateur comprend en outre au moins un groupement aryle, de préférence un groupement hétérocyclique simple, substitué ou non, par exemple un groupement pyridine et ses dérivés substitués. Outre l'effet chélateur apporté par la fonction amine ou acide carboxylique, la présence d'un groupement aryle et par exemple un groupement pyridine permet en plus d'amplifier le signal de fluorescence par effet antenne (Armelaio, L.; et al. COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS Volume: 254 Issue: 5-6 Special Issue: SI Pages: 487-505 Published: MAR 2010).

Dans un mode de réalisation préféré, l'agent chélateur est choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydrolysé, les polyacides carboxyliques, l'EDTA, l'acide oxalique, l'acétylacétonate, le thiodiacétate, l'acide nitrilotriacétique (NTA), leurs dérivés ou leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation spécifique, la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'ions chlorures, et de préférence une concentration en ions chlorures comprise entre 10 et 50g/L.

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant être combiné avec les précédents, la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'un composé à fort pouvoir tampon, utilisé dans la fabrication de solution tampon, et permettant de maintenir la valeur du pH après ajout de 1/10 d'eau à analyser dans un intervalle de pH

inférieur à 0,5 unité, par exemple l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES).

Le rapport de concentration dans la solution révélatrice
5 entre l'agent chélateur et le lanthanide est compris
entre 1 :10 et 10 :1, par exemple entre 1 :3 et 3 :1.

Le cation lanthanide utilisable dans la solution
révélatrice peut être choisi parmi les éléments de numéro
10 atomique 57 (lanthane) à 71 (lutétium), tels que Pr, Nd,
Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs
mélanges. La présente méthode est particulièrement
adaptée pour une solution révélatrice comprenant
15 l'Europium, dont les variations de fluorescence sont plus
difficilement détectables en l'absence de l'agent
chélateur présent dans la solution révélatrice.
Avantageusement, la mesure de la fluorescence émise par
l'Europium peut être effectuée au travers de cellules
plastiques jetables, sans la nécessité d'utiliser des
20 cellules transparentes dans l'UV (comme les cellules en
quartz ou silice).

L'invention a trait en particulier à une solution
révélatrice pour la détection d'additifs et notamment
25 d'inhibiteurs de dépôts minéraux ou de corrosion,
comprenant :

- i. un cation lanthanide, par exemple Eu^{3+} ,
- ii. un agent chélateur des lanthanides, par
exemple choisi parmi la diaminopyridine,
30 l'imidazoline, le polyanhydride maléique
hydrolysé, les polyacides carboxyliques,
l'acide oxalique, l'acétylacétonate, le

thiodiacétate, ou leurs dérivés, l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique (NTA) ;

iii. des ions chlorure à plus de 1 g/L ;

iv. le cas échéant, un composé chimique utilisé classiquement dans la fabrication des solutions tampon par exemple l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES) à plus de 1g/L, par exemple l'HEPES : acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique;

le rapport de concentration entre l'agent chélateur et le lanthanide étant compris entre 1 :10 et 10 :1, de préférence entre 1 :3 et 3 :1.

15 Dans un mode de réalisation particulier, la solution révélatrice comprend entre 10 et 1000ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 et 5000ppm d'imidazoline et entre 5 et 50g/L de NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

20 Dans un autre mode de réalisation, la solution révélatrice comprend entre 1 et 100 ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 et 200ppm de polyanhydride maléique hydrolysé et entre 5 et 50g/L de NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

25 La présente invention vise les solutions révélatrices telles que définies ci-dessus en tant que telles, leurs procédés de préparation, et leurs utilisations dans une méthode de détection d'additifs comme définie ci-dessous.

30 ***Fluide aqueux à analyser, extraction et mélange avec la solution révélatrice***

La méthode de détection d'additif comprend l'extraction d'un échantillon (fluide aqueux) à analyser et son mélange avec la solution révélatrice définie ci-dessus.

- 5 Les additifs susceptibles d'être présents dans l'échantillon à analyser, et détectables par la méthode de détection selon l'invention, sont notamment ceux présentant au moins une fonction amine.
- 10 Dans un mode de réalisation, l'additif ne présente pas de fluorescence intrinsèque. Avantageusement, avec la méthode selon la présente invention, l'additif à détecter n'a pas été couplé à un agent chélateur avant son injection ou un agent luminescent ou autre agent de
- 15 marquage.

La méthode peut donc être appliquée par exemple à l'analyse et la détection d'additifs chimiques utilisés dans l'industrie chimique ou présents dans

20 l'environnement.

De manière préférée, la méthode vise la détection d'inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion, en particulier dans un extrait d'un fluide pétrolier

25 contenant de l'eau, par exemple, un extrait d'un puits de production de pétrole ou de gaz. Dans un mode préféré de la méthode selon l'invention, on extrait un échantillon de fluide aqueux à analyser d'un puits de production de pétrole ou de gaz ou d'une eau industrielle prélevée au

30 cours du processus d'exploitation et/ou de fabrication.

Par "inhibiteur de dépôts minéraux", on entend un composé capable d'empêcher ou de ralentir la formation (c'est-à-

dire la nucléation et/ou la croissance) de cristaux de sels minéraux choisis notamment parmi : le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, les sulfures de zinc, de plomb et
5 de fer et leurs mélanges. Les inhibiteurs de dépôts minéraux détectables selon la méthode de l'invention sont notamment:

- les polyphosphates, tels que le tripolyphosphate de sodium (STPP), l'hexamétaphosphate de sodium (SHMP),
- 10 - les organophosphonates, tels que l'acide amino tri(méthylène phosphonique) ou AMP, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique ou HEDP, l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou EDTMP, l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène
15 phosphonique) ou HMTMP, l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique) ou DETMP, l'acide hydroxyéthylamino-di(méthylène phosphonique) (HEMPA),
- les polyacides carboxyliques tels que l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylique ou PBTC, le
20 poly(acide acrylique) ou PAA, le poly(acide méthacrylique) ou PMAA, le poly(acide maléique) ou PMA,
- les polymères à fonction acide sulfonique, tels que les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide (poly)carboxylique, en particulier les copolymères
25 d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, les copolymères d'acide styrène sulfonique et de (poly)amido-amine, les homo- et copolymères de vinylsulfonate, en particulier les copolymères de vinylsulfonate, de styrène et d'anhydride maléique, les alkyldiphényléther
30 sulfonates et les copolymères d'acide acrylamidométhylpropane sulfonique (AMPS), d'acide maléique et d'acide acrylique,

- l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté,
- la polyéthylèneimine (PEI),
- les polymères siliconés, en particulier les polydiméthylsiloxanes, fonctionnalisés par des groupements amines, et
- les copolymères à base d'ammonium quaternaire, tels que les copolymères d'acrylamide, d'ammonium quaternaire et éventuellement d'acrylate et les copolymères d'acrylamide, de sel de diallyldiméthylammonium et éventuellement d'acrylate.

Par "inhibiteur de corrosion", on entend un composé capable de réduire la vitesse de corrosion d'un matériau, typiquement un métal ou un alliage métallique, due à l'action sur ce matériau d'un oxydant tel que le dioxygène ou l'ion H^+ . Des exemples d'inhibiteurs de corrosion sont notamment les mono-, di- et triamines telles que la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine, l'imidazoline ou l'octadécylamine, ainsi que les amino-alcools tels que le diéthylaminoéthanol, les ammoniums quaternaires et les bétaines.

Dans la méthode selon l'invention, le volume extrait de l'échantillon à analyser (par exemple extrait de puits de pétrole ou de gaz) peut être par exemple compris entre 0,1 mL et 1 litre, 5 litres, 10 litres ou plus.

Le volume extrait peut être traité avant analyse, par exemple par acide/base/oxydation/précipitation ou par des étapes de filtration ou sédimentation afin d'éliminer certains composés indésirables, avant le mélange avec la solution révélatrice.

On mélange cet échantillon (par exemple extrait de puits de pétrole ou de gaz) avec la solution révélatrice, par exemple dans des proportions de 1 :100 à 100 :1 vol/vol
5 entre le volume de l'échantillon à analyser et le volume de solution révélatrice et de préférence compris entre 1 :20 et 1 :5, par exemple autour de 1 :10.

Les ions lanthanides pré-complexés avec les agents chélateurs présents dans la solution révélatrice forment
10 des complexes avec les additifs éventuellement présents dans l'échantillon (par exemple inhibiteur de dépôt ou de corrosion). Il en résulte une diminution de l'effet quenching des molécules d'eau autour des cations
15 lanthanides et donc une augmentation de la fluorescence des cations lanthanides.

Détection des additifs dans l'échantillon à analyser

20 Pour la détection des additifs dans l'échantillon à analyser avec la méthode selon l'invention, on mesure la variation de fluorescence entre ce mélange comprenant des ions lanthanides éventuellement complexés avec un additif et un mélange contrôle (par exemple ne contenant pas
25 d'additif ou contenant une quantité connue d'additif), par fluorescence en temps résolu.

De fait de la diminution de l'effet quenching de l'eau sur le lanthanide en présence de l'additif, la variation
30 de fluorescence par rapport à une solution de référence sans additif (ou une quantité connue d'additif) est ainsi directement et spécifiquement reliée à la présence d'additif dans le fluide à analyser.

La comparaison des caractéristiques d'émission, d'excitation et/ou de durée de vie des ions lanthanides libres et des ions lanthanides complexés permet ainsi de
5 détecter et, le cas échéant de quantifier les inhibiteurs présents dans le fluide extrait.

Selon l'invention, l'additif (par exemple l'inhibiteur de dépôt ou de corrosion) est détecté, et son taux
10 quantifié, en utilisant une méthode de fluorescence en temps résolu qui est notamment décrite dans l'article "Ultrasensitive bioanalytical assays using time resolved fluorescence detection", *Pharmacol. Ther.* Vol. 66(2), pp. 207-35, 1995. Celle-ci repose sur l'application d'un
15 délai, dit délai d'intégration, entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis, de manière à s'affranchir des fluorescences parasites à durée de vie courte. Cette méthode peut être mise en œuvre à température ambiante, notamment à l'aide d'un
20 appareil de type Cary Eclipse de la société Agilent.

La longueur d'onde d'excitation peut être comprise entre 200 et 600 nm et la longueur d'onde d'émission peut être comprise entre 300 et 800 nm. Le délai d'intégration peut
25 être compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms. Dans certains cas, plus ce délai est long, meilleur est le rapport signal / bruit, ce qui améliore la fiabilité de la mesure. La durée de récolte des photons peut aller
30 de 5 à 10 ms, par exemple.

Cette méthode peut être appliquée de différentes manières. Il est ainsi possible de comparer l'intensité

d'émission de l'échantillon testé avec celles obtenues à différentes concentrations d'inhibiteur, pour en déduire la concentration de l'inhibiteur dans l'échantillon. En variante, il est possible de détecter plusieurs
5 inhibiteurs dans l'échantillon testé en mesurant la vitesse de décroissance du signal émis par l'échantillon, ou demi-vie, et en comparant les valeurs obtenues avec celles connues pour les différents additifs à détecter.

10 FIGURES

La Figure 1 présente un spectre d'émission de l'euporium libre (courbe du bas, Eu 500-395nm) et de l'euporium complexé au FL1/DAP (Courbe du haut) (Eu 100 - DAP 20)
15 (9/10) et FL1 60 (1/10) - 360nm

La Figure 2 présente une courbe de calibration du Gyptron SA3470 par l'euporium avec (a) la solution Eu-Light ($\lambda_{exc} = 395\text{nm}$) et (b) Eu-LD520 ($\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$)

La Figure 3 présente les courbes de calibration du Fl1 par l'Euporium (a) Eu-light ($\lambda_{exc} = 395\text{nm}$), (b) Eu-IM25100 ($\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$) et (c) Eu-LD520 ($\lambda_{exc}=360\text{nm}$).
20

La Figure 4 présente les courbes de calibration du ZFD avec (a) Eu-light ($\lambda_{exc} = 395\text{nm}$) et (b) Eu-LD520 ($\lambda_{exc} = 360\text{ nm}$)

25 **La Figure 5** présente les courbes de calibration du Nalco EC1621A ($\lambda_{exc} = 350\text{nm}$) avec (a) Eu-FL510 et (b) Eu-Fl2510

La Figure 6 présente les courbes de calibration du Norust9711 ($\lambda_{exc} = 350\text{nm}$) avec Eu-FL510

La Figure 7 illustre les spectres d'émission ($\lambda_{exc} = 360\text{nm}$) du complexe Gyptron-Eu avec et sans pétrole.
30

La Figure 8 présente les spectres d'émission du complexe Gyptron-Eu, la quantification par la solution Eu-LD20 à

(a) 100ppm de sel d'euporium (Eu-LD10020), (b) 50ppm de sel d'euporium (Eu-LD5020) et (c) 5ppm de sel d'euporium (Eu-LD520) pour une eau à faible salinité (courbe en pointillé, échantillon 1) et une eau à forte salinité (courbe en continu, échantillon 2).

La Figure 9 présente les spectres d'émission du complexe Fl1-Eu Quantifié par la solution Eu-LD10020 en présence d'une quantité variable de CaCO₃.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de cette invention qui est définie par les revendications annexées.

15

EXEMPLES

I- Préparation de solutions d'additifs et des solutions révélatrices

20

Préparation des eaux salines :

Eau synthétique (Echantillon 1)

Tableau 1 : composition saline de l'eau synthétique échantillon 1

	Echantillon 1 (g/L)
NaCl	96.00
CaCl ₂	134.65
MgCl ₂ .6H ₂ O	26.40
KCl	5.70
BaCl ₂ .2H ₂ O	0.55
SrCl ₂ .6H ₂ O	1.90

5 2) Tableau 2 : Composition de l'eau synthétique (échantillon

	Echantillon 2 (g/L)
NaCl	90.44
CaCl ₂	18.66
MgCl ₂ .6H ₂ O	1.08
KCl	10.59
BaCl ₂ .2H ₂ O	2.47
SrCl ₂ .6H ₂ O	2.24

Préparation d'une solution mère d'euporium :

10 250 mg de trichlorure d'euporium hexahydraté (CAS :
13759-92-7 ; EuCl₃.6H₂O) sont pesés dans un flacon de 500
mL. Par la suite, 500 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés.
L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une
solution à 500 ppm de EuCl₃.6H₂O est obtenue.

15

Préparation d'une solution mère d'HEPES (tampon) :

2,98 g d'HEPES (CAS : 7365-45-9; C₈H₁₈N₂O₄S ; Sigma
Aldrich) sont pesés dans un flacon de 250 mL. Par la
20 suite, 250 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés.
L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une
solution à 11.92 g/L d'HEPES est obtenue.

25 ***Préparation d'une solution mère d'agent chélateur
diaminés amplificateurs (DAP)***

1 g de 2,5-diaminopyridine dihydrochloride (DAP) (CAS : 26878-35-3 ; C₅H₇N₃.2HCl ; Alfa Aesar) sont pesés dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution rouge à 10 g/L de DAP est obtenue.

Préparation d'une solution mère d'agents chélateurs carboxylés amplificateurs (F110)

10

200 mg de sel de poly(acide 4-styrènesulfonique, acide co-maléique) de sodium (CAS : 68037-40-1 ; [CH₂CH(C₆H₄SO₃R)]_x[CH(CO₂R)CH(CO₂R)]_y R = H/Na ; Sigma Aldrich) sont pesés dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution à 2 g/L de complexant est obtenue.

Préparation d'une solution de référence d'inhibiteur de corrosion Nalco EC1621A

20

1 g de solution Nalco EC1621A (fabriqué par Nalco, Ecolab Europe GmbH Suisse) est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution à 10 g/L de Nalco EC1621A est obtenue.

Préparation d'une solution de référence d'inhibiteur de corrosion Norust 9711

30

1 g de solution Norust 9711 (fabriqué par CECA, Groupe Arkema France) est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés.

L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. Une solution à 10 g/L de Norust 9711 est obtenue.

5 ***Préparation de la solution révélatrice Eu-light sans agent chélateur***

25 mL de la solution mère d'Hepes sont placés dans un flacon de 500 mL. Par la suite, 50 mL de la solution mère sont ajoutés avec 425 mL d'eau ultra-pure et 10 g de
10 chlorure de sodium. Le pH est alors ajusté à 6,5 avec une solution de NaOH 1M. Une solution révélatrice à pH 6.5 avec 25 ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 20 g/L de NaCl est obtenue.

15 ***Préparation d'une solution d'inhibiteur de corrosion Gypton SA3470 dans une eau saline (solution TEST1)***

1 g de la solution commerciale de Gypton SA3470 (fabriqué par Champion Technologies Ltd, UK) est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau
20 saline (eau synthétique, échantillon 1) sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. 5 mL de la solution préparée sont prélevés puis placés dans un flacon de 500 mL. Enfin, 495 mL d'eau saline (eau synthétique, échantillon 1) sont ajoutés. Une solution à
25 100 ppm de solution commerciale de Gypton SA3470 dans une eau saline synthétique (échantillon 1).

Préparation d'une solution d'inhibiteur de dépôt F11 dans une eau saline (solution TEST2)

30

1 g d'inhibiteur de dépôt F11 est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau saline (eau synthétique, échantillon 2) sont ajoutés. L'échantillon

est placé sous agitation environ 1 h. 5 mL de la solution préparée sont prélevés puis placés dans un flacon de 500 mL. Enfin, 495 mL d'eau saline échantillon 2 synthétique sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de F11 dans une eau saline est obtenue.

Préparation d'une solution d'inhibiteur de dépôt ZFD dans une eau saline (solution TEST3)

10 1 g de ZFD est pesé dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 100 mL d'eau saline (eau synthétique, échantillon 2) sont ajoutés. L'échantillon est placé sous agitation environ 1 h. 5 mL de la solution préparée sont prélevés puis placés dans un flacon de 500 mL. Enfin, 495 mL d'eau saline synthétique (échantillon 2) sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de ZFD dans une eau saline est obtenue.

Préparation d'une solution d'inhibiteur de corrosion Nalco EC1621A dans une eau saline (solution TEST4)

1 mL de la solution de référence au Nalco EC1621A sont placés dans un flacon de 100 mL. Par la suite, 99 mL d'eau saline dsynthétique (échantillon 2) sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de Nalco EC1621A dans une eau saline est obtenue.

Préparation d'une solution d'inhibiteur de corrosion Norust 9711 dans une eau saline

30 1 mL de la solution de référence au Norust 9711 sont placés dans un flacon de 100 mL. 99 mL d'eau saline (eau

synthétique, échantillon 2) sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de Norust 9711 dans une eau saline est obtenue.

5 Exemple 1

Préparation de la solution révélatrice amplifiée au pré-complexant imidazoline : Eu-IM25100

10 Pour une solution à 25 ppm de sel d'euporium (Eu-IM25100)
: 25 mL de la solution mère d'Euporium sont placés dans
un flacon de 500 mL. Par la suite, 50 mL de la solution
mère d'HEPES ainsi que 420 mL d'eau ultra-pure sont
ajoutés. 5 mL d'une solution à 10 g/L d'une solution
15 commerciale d'imidazoline et 10 g de chlorure de sodium
sont ensuite ajoutés. Le pH est alors ajusté à 6,5 avec
une solution de NaOH 1M. Une solution révélatrice à pH
6.5 avec 25 ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 100 ppm d'une solution
commerciale d'imidazoline et 20 g/L de NaCl est obtenue.

20

Exemple 2

Préparation de la solution révélatrice amplifiée au pré-complexant diaminé (DAP) : Eu-LD20

25 La quantité de sel d'euporium est ajustée selon la
concentration souhaitée. Pour une solution à 5 ppm de sel
d'euporium (Eu-LD520) : 5 mL de la solution mère
d'Euporium sont placés dans un flacon de 500 mL. Par la
suite, 50 mL de la solution mère d'HEPES ainsi que 444 mL
30 d'eau ultra-pure sont ajoutés. 1 mL de la solution mère
d'agent chélateur DAP et 10 g de chlorure de sodium sont
ensuite ajoutés. Le pH est alors ajusté à 6,5 avec une
solution de NaOH 1M. Une solution révélatrice à pH 6.5

avec 5 ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 ppm de DAP et 20 g/L de NaCl est obtenue.

5 **Exemple 3**

Préparation de la solution révélatrice amplifiée au pré-complexant carboxylé :Eu-F110

La quantité de sel d'euprium est ajustée selon la concentration souhaitée. Pour une solution à 5 ppm de sel d'euprium (Eu-FL510) : 5 mL de la solution mère d'Euprium sont placés dans un flacon de 500 mL. Par la suite, 50 mL de la solution mère d'HEPES ainsi que 442,5 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Enfin, 2,5 mL de la solution mère de F110 et 10 g de chlorure de sodium sont ajoutés. Le pH est alors ajusté à 6,5 avec une solution de NaOH 1M.

Une solution révélatrice à pH 6.5 avec 5 ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10ppm de pré-complexant carboxylé et 20 g/L de NaCl est obtenue.

II-Méthodes de quantification des additifs

25 ***Quantification des additifs par fluorescence en temps résolution (FTR) :***

Les mesures sont effectuées sur un spectrofluorimètre Agilent Cary Eclipse. Elles sont effectuées dans des cuvettes en PMMA (référence) de 4 mL. Les concentrations en solutions révélatrices sont fixées pour des concentrations décroissantes d'additif formulé une eau synthétique échantillon 1. Le temps de vie de luminescence des terres rares augmente avec la diminution du nombre de molécules d'eau dans leur sphère de

coordination. La complexation des terres rares par des additifs tels que les inhibiteurs permet ainsi leur détection et leur quantification. Cette complexation est caractérisée par une augmentation de l'intensité d'émission et une inversion du rapport des pics I595nm/I615nm (Figure 1).

Les temps de vie de fluorescence de ces complexes sont typiquement de l'ordre de la milliseconde. Cette propriété permet notamment de les distinguer de la fluorescence des composés organiques qui est de l'ordre de la microseconde.

Les complexes d'euporium possèdent quatre pics notables dans le visible : 536, 595, 614 et 650 nm. Les limites de l'appareillage (perte de sensibilité pour $\lambda_{em} > 600$ nm) nous ont conduites à quantifier ces entités via l'émission à 614 nm. L'intensité du pic est relative à la concentration, au degré de complexation et aux conditions de détection.

***Dosage par TRF avec la solution révélatrice d'euporium
Eu-light***

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement réglées à 395 nm et 617 nm. Le « delay time » est réglée à 0,2 ms et le « gate time » à 1 ms.

***Dosage par TRF avec la solution révélatrice Eu-IM25100
(exemple 1) et Eu-LD20 (exemple 2)***

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement réglées à 360 nm et 617 nm. Le delay time est réglée à 0,2 ms et le gate time à 1 ms.

5 ***Dosage par TRF avec la solution révélatrice Eu-F110 (exemple 3)***

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement réglées à 350 nm et 617 nm. Le delay time
10 est réglée à 0,1 ms et le gate time à 1 ms.

II-1 Détection des inhibiteurs de dépôt

TEST 1 : Procédure de quantification du Gypton SA3470

15

Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST1 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 100 ppm dans l'échantillon 1. Ces échantillons sont dosés par TRF selon 2 méthodes :

20

1 mL de chaque échantillon sont placées dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution Eu-light (Europium seul). Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions
25 expérimentales définies ci-dessus.

1 mL de chaque échantillon sont placées dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 2.

30

Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 2. Lorsque la méthode est employée, les droites montrent un effet d'exaltation de la fluorescence accompagné d'une augmentation de la sensibilité sur la mesure avec conservation de la linéarité.

TEST2 : Procédure de quantification du F11

Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST2 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 100 ppm dans l'eau saline synthétique (échantillon 2). Ces échantillons sont dosés par TRF selon 2 méthodes :

15

1 mL de chaque échantillon sont placés dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution Eu-Light (Europium seul). Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions définies ci-dessus.

20

1 mL de chaque échantillon sont placés dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 1. Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

25

0,5 mL de chaque échantillon sont placés dans des flacons de 10 mL en présence de 9,5 mL de la solution de l'exemple 2. Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

30

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 3. Lorsque la méthode est employée, les droites montrent un effet d'exaltation de la fluorescence accompagné d'une augmentation de la sensibilité sur la mesure avec conservation de la linéarité pour les deux solutions révélatrices Exemple 1 et Exemple 2.

Procédure de quantification du ZFD

10 Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST3 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 100 ppm dans l'eau saline synthétique de l'échantillon 2. Ces échantillons sont dosés par TRF selon 2 méthodes :

15

1 mL de chaque échantillon sont placées dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution Eu-light (Europium seul). Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

20

1 mL de chaque échantillon sont placées dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 2. Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

25

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 4. Lorsque la méthode est employée, les droites montrent un effet d'exaltation de la fluorescence accompagné d'une augmentation de la sensibilité sur la mesure avec conservation de la linéarité.

30

II-2 Inhibiteurs de corrosion

Procédure de quantification du Nalco EC1621A

5 Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST4 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 50 ppm dans l'eau saline synthétique de l'échantillon 2.

10 2 mL de chaque échantillon sont placées dans un flacon de 10 mL en présence de 8 mL de la solution de l'exemple 3 (Eu-F1510 et Eu-F12510). Après une heure, 2 mL de ces échantillons sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

15

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 5.

Procédure de quantification du Norust 9711

20

Plusieurs échantillons sont préparés à partir de la solution TEST5 afin d'obtenir une gamme de concentration entre 0 et 100 ppm dans l'eau saline synthétique de l'échantillon 2.

25

2 mL de chaque échantillon sont placées dans un flacon de 10 mL en présence de 8 mL de la solution de l'exemple 3 (Eu-F1510). Après une heure, 2 mL de cet échantillon sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus.

30

Les courbes de calibrations obtenues sont présentées en Figure 6.

III-Effet des différents paramètres sur la mesure

Interférences du pétrole sur la mesure

5

Il s'agit d'évaluer l'influence de l'huile sur les données spectrales lors de la quantification du GyptonSA3470. Tout d'abord une solution à 40 ppm de Gypton est préparée par dilution de la solution TEST1. Enfin, environ 100 ppm de pétrole sont introduites dans cette nouvelle solution.

10

1 mL de cet échantillon est placé dans un flacon de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 2 à 100 ppm de sel d'euporium (Eu-LD10020). Après une heure, 2 mL de cette nouvelle solution sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 7.

15

20

Les spectres d'émissions montrent moins de 1% de variation entre les intensités des signaux du pic à 617 nm de l'euporium.

Influence de la salinité

25

Il s'agit d'évaluer l'influence de la variation de salinité sur les données spectrales lors de la quantification du GyptonSA3470. Deux solutions à 60 ppm de Gypton sont préparées par dilution de la solution TEST1 dans une eau de mer synthétique (échantillon 1) présentant une forte salinité et une eau de mer synthétique de plus faible salinité (échantillon 2).

30

1 mL de chaque échantillon est placé dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 1 à :

5 ppm de sel d'euporium (Eu-LD520)

5 50 ppm de sel d'euporium (Eu-LD5020)

100 ppm de sel d'euporium (Eu-LD10020)

Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 8.

10 La quantité de sel d'euporium de la solution révélatrice Eu-LD20 a été ajustée afin de minimiser l'effet de sel. En effet, en présence d'une plus grande concentration d'ions euporium (de 5 à 100 ppm de sel) les signaux d'émissions sont similaires quel que soit la salinité du milieu. En revanche, pour une concentration de 5 ppm en sel d'euporium, la différence entre les deux signaux d'émission (pic à 617 nm) se chiffre à 60 % d'écart.

Influence des ions carbonates

20

Il s'agit d'évaluer l'influence des ions carbonates sur les données spectrales lors de la quantification du F11. Tout d'abord une solution à 50 ppm de F11 est préparée par dilution de la solution TEST2. Avec cette nouvelle solution, 4 échantillons sont préparés à 0, 1000, 4000 et 7000 ppm de carbonate de calcium.

25

1 mL de chacun de ces échantillons sont placés dans des flacons de 10 mL en présence de 9 mL de la solution de l'exemple 2 à 100 ppm de sel d'euporium (Eu-LD10020).

30

Après une heure, 2 mL de ces nouvelles solutions sont analysés selon les conditions expérimentales définies ci-dessus. Les spectres obtenus sont présentés en Figure 9. Les spectres d'émissions ne montrent pas d'effets

attribuables aux carbonates sur la mesure malgré l'apparition d'un précipité pour les fortes concentrations en carbonates.

REVENDEICATIONS

1. Méthode de détection d'additifs dans un fluide aqueux comprenant:
 - 5 a. le mélange d'une solution révélatrice comprenant un cation lanthanide et un agent chélateur des lanthanides, avec un échantillon du fluide aqueux à analyser comprenant éventuellement au moins un additif, dans des conditions permettant la complexation du lanthanide par l'agent chélateur et par l'additif éventuellement présent,
 - 10 b. La détection et, le cas échéant, la quantification, de la variation de fluorescence liée à la présence éventuelle de l'additif dans le fluide aqueux par fluorescence en temps résolu.

2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'agent chélateur est choisi parmi:
 - 20 (i) les molécules comprenant au moins une fonction amine, de préférence deux fonctions amine,
 - (ii) les molécules comprenant au moins une fonction acide carboxylique, en particulier l'acide maléique ou les dérivés polymériques d'acide maléique.

- 25 3. Méthode selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent chélateur comprend au moins un groupement aryle, de préférence un groupement hétérocyclique simple, substitué ou non, par
- 30

exemple un groupement pyridine et ses dérivés substitués.

4. Méthode selon l'une des revendications 1 à 3,
5 caractérisée en ce que l'agent chélateur est choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydrolysé, les polyacides carboxyliques, l'EDTA, l'acide oxalique, l'acetylacetonate, le thiodiacétate, l'acide
10 nitrilotriacétique (NTA), ou leurs dérivés.
5. Méthode selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'ions chlorure, et
15 de préférence une concentration en ions chlorure comprise entre 10 et 50g/L.
6. Méthode selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la solution révélatrice
20 comprend en outre au moins 1g/L d'un composé chimique utilisé dans la fabrication de solution tampon, par l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES).
- 25 7. Méthode selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le rapport de concentration entre l'agent chélateur et le lanthanide est compris entre 1 :10 et 10 :1, par exemple entre 1 :3 et 3 :1.
- 30 8. Méthode selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le lanthanide est choisi

parmi : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges, de préférence Eu.

5 9. Méthode selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit additif à détecter est un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion.

10 10. Méthode selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'inhibiteur de dépôts minéraux est choisi parmi :

- les polyphosphates,
- les organophosphonates,
- les polyacides carboxyliques,
- les polymères à fonction acide sulfonique, en particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique,
- l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté,
- la polyéthylèneimine (PEI),
- 20 - les polymères siliconés fonctionnalisés par des groupements amines, et
- les copolymères à base d'ammoniums quaternaires.

25 11. Méthode selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'inhibiteur de corrosion est choisi parmi la cyclohexylamine, l'hexylamine, la morpholine, l'octadécylamine, le diéthylaminoéthanol, les imidazolines et les bêtaïnes.

30 12. Méthode selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le délai d'intégration entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis est compris entre 0,001 et

10 ms, de préférence entre 0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms.

13. Solution révélatrice pour la détection d'additifs et notamment d'inhibiteurs de dépôts minéraux ou de corrosion, comprenant :

5

- (i) un cation lanthanide, par exemple Eu^{3+} ,
- (ii) un agent chélateur des lanthanides, par exemple choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydrolysé, les poly-carboxyliques, l'acide oxalique, l'acétylacétonate, le thiodiacétate, ou leurs dérivés, l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique (NTA) ;

10

15

- (iii) des ions chlorure à plus de 1 g/L ;
- (iv) le cas échéant, un composé chimique utilisé dans la fabrication de solution tampon à plus de 1g/L, par exemple l'HEPES ;

le rapport de concentration entre l'agent chélateur et le lanthanide étant compris entre 1 :10 et 10 :1, de préférence entre 1 :3 et 3 :1.

20

14. Solution révélatrice selon la revendication 13, comprenant entre 10 et 1000ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 et 5000ppm d'imidazoline et entre 5 et 50g/L de NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

25

15. Solution révélatrice selon la revendication 13, comprenant entre 1 et 100 ppm de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2 et 200ppm de polyanhydride maléique hydrolysé et entre 5 et 50g/L de NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

30

16. Utilisation d'une solution révélatrice selon l'une des revendications 13 à 15 pour détecter et, le cas échéant, quantifier, un additif dans un fluide aqueux, par exemple un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion dans un fluide issu d'un puits de production de pétrole ou de gaz.

ABRÉGÉ DESCRIPTIF

METHODE DE DOSAGE D'INHIBITEURS DANS UN FLUIDE PETROLIER CONTENANT DE L'EAU

La présente invention a pour objet une méthode de détection et quantification d'additifs dans un fluide aqueux complexe, et notamment une méthode de détection d'un inhibiteur de dépôts minéraux ou de corrosion injecté dans un puits de gaz ou de pétrole. Elle a également pour objet une solution révélatrice comprenant un lanthanide et un agent chélateur pour la détection desdits additifs ou inhibiteurs.

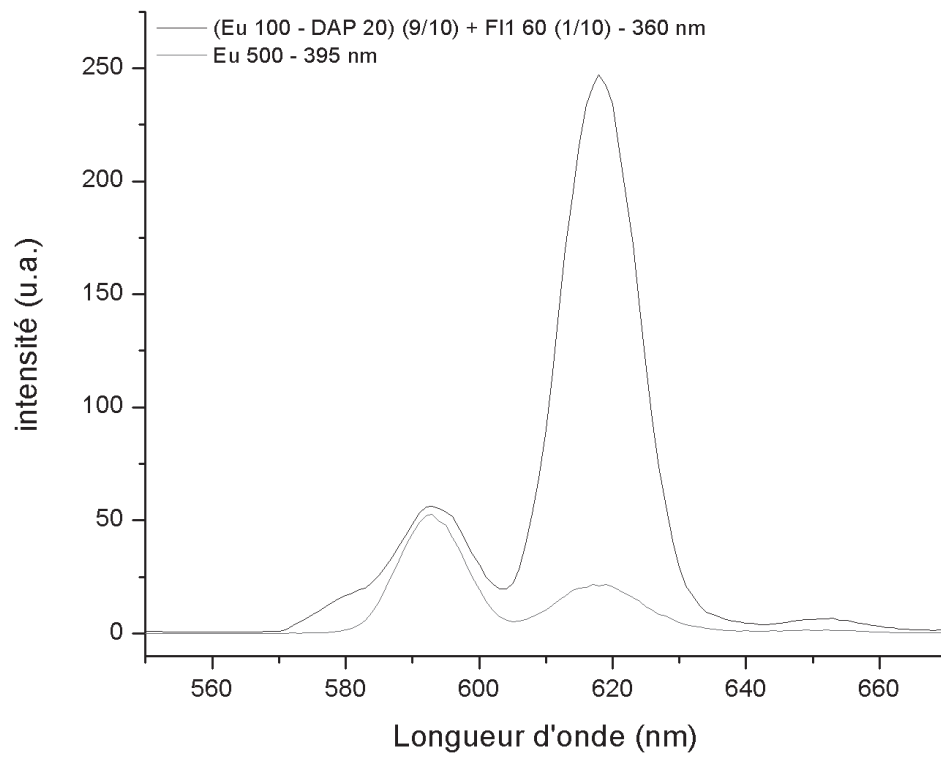


Figure 1

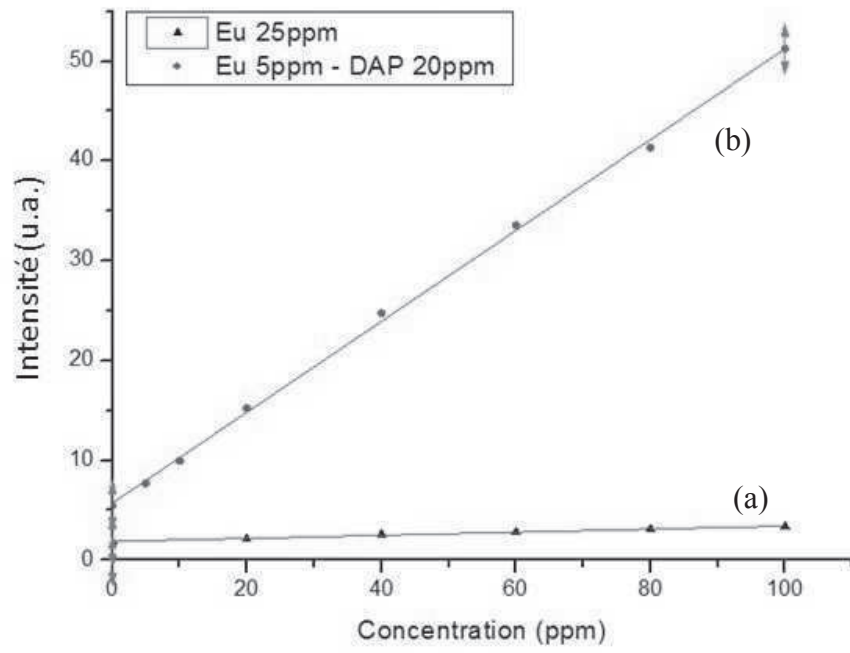


Figure 2

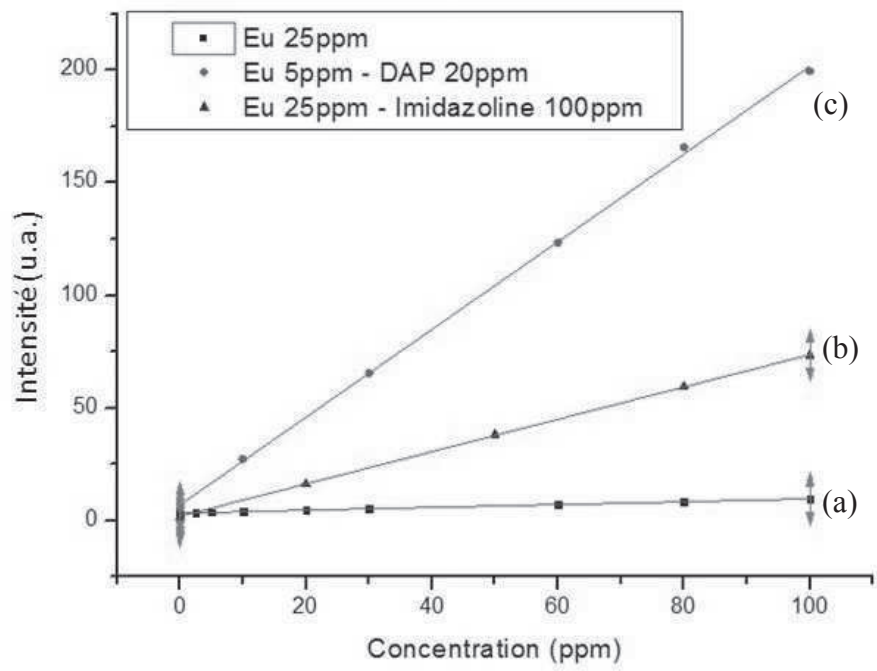


Figure 3

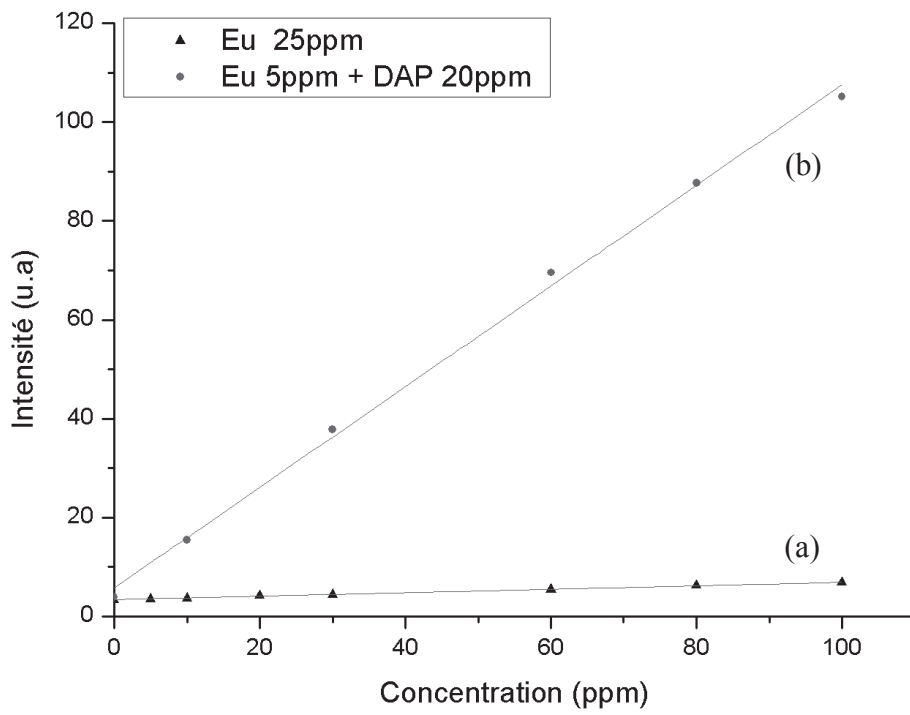


Figure 4

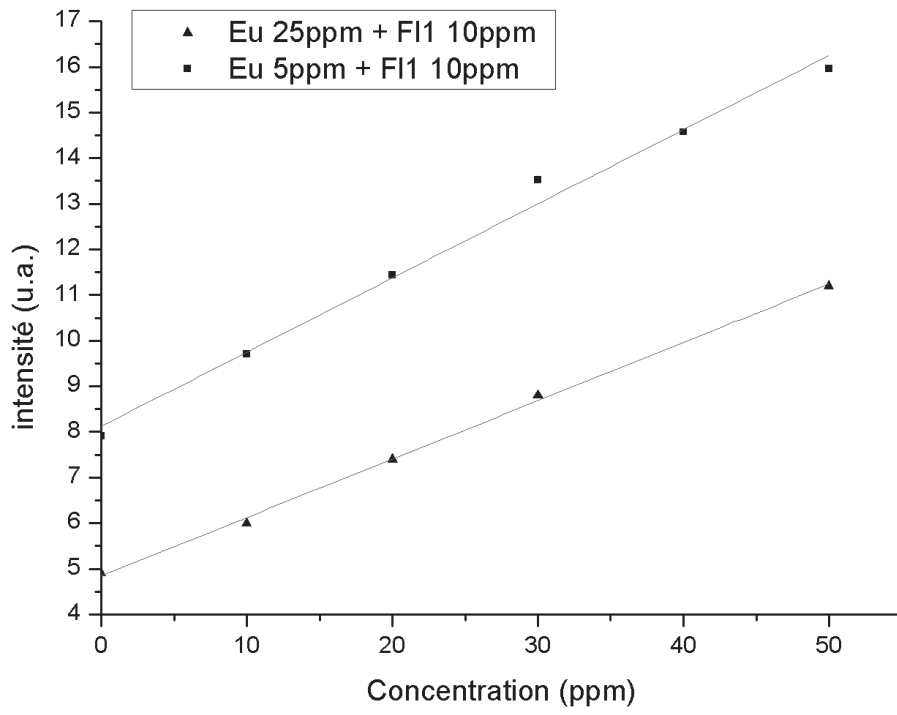


Figure 5

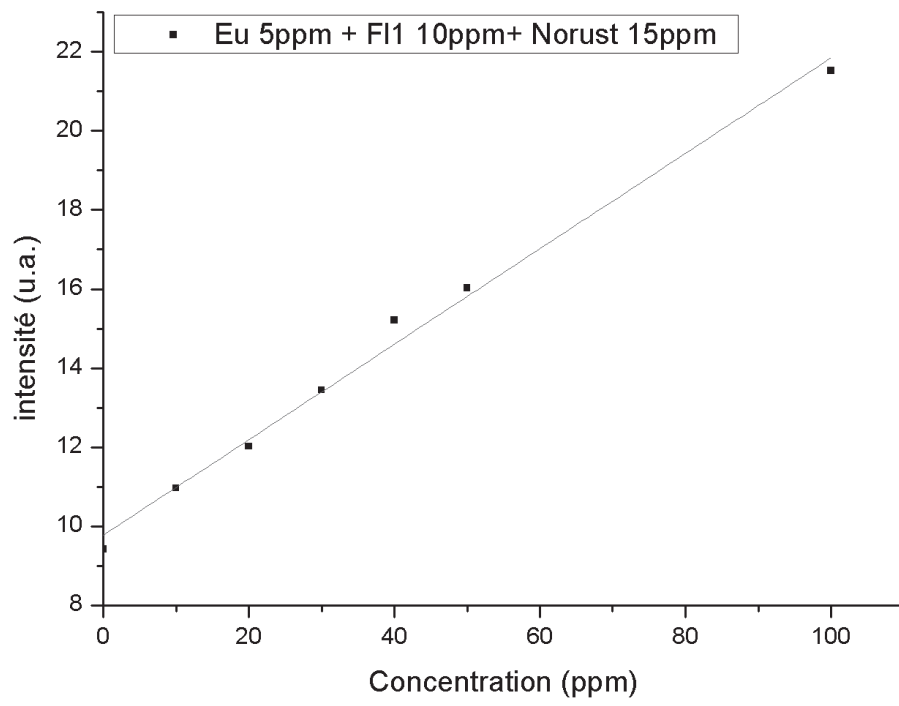


Figure 6

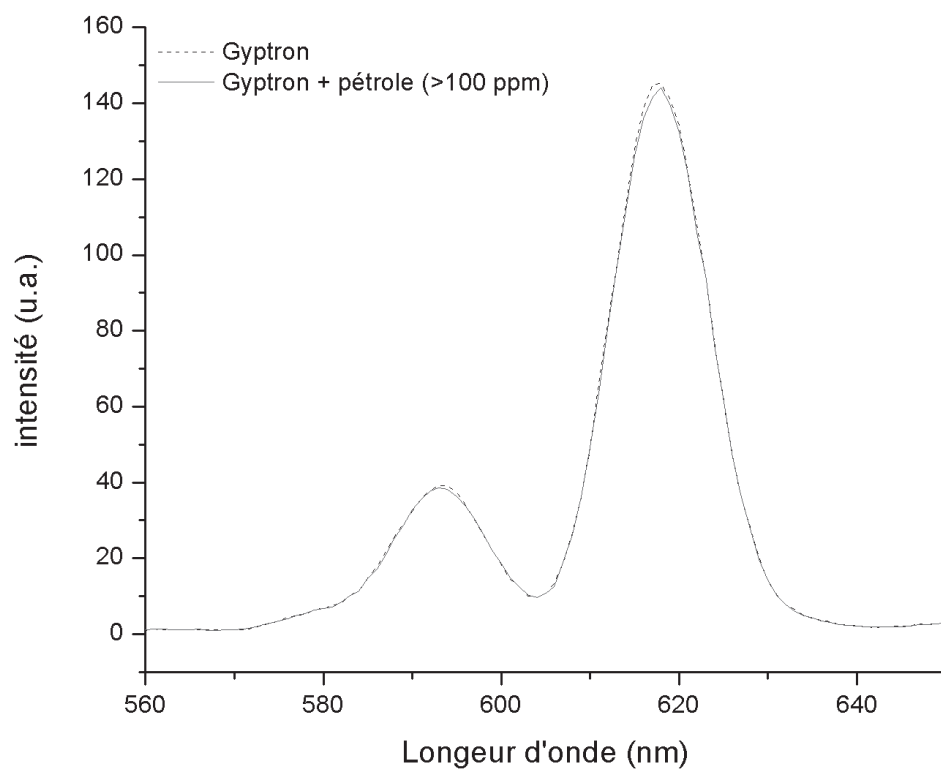


Figure 7

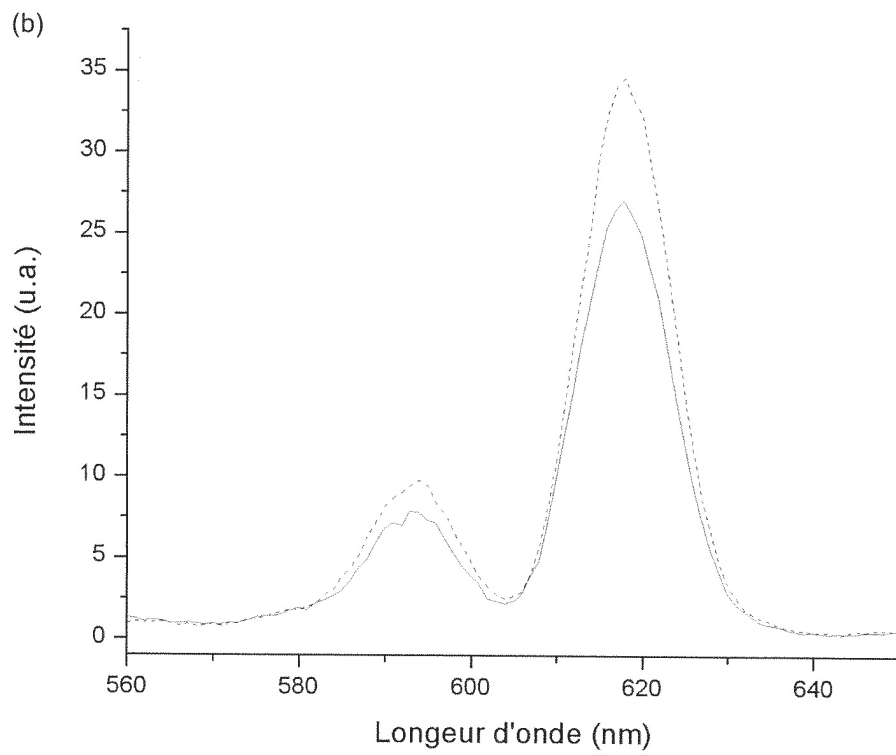
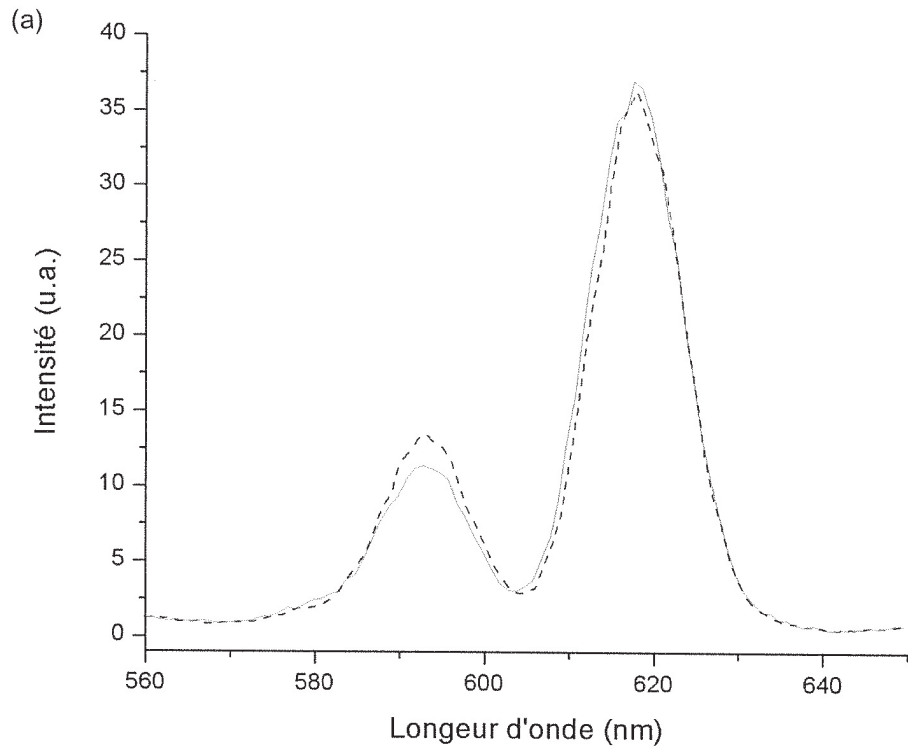


Figure 8 (a) et (b)

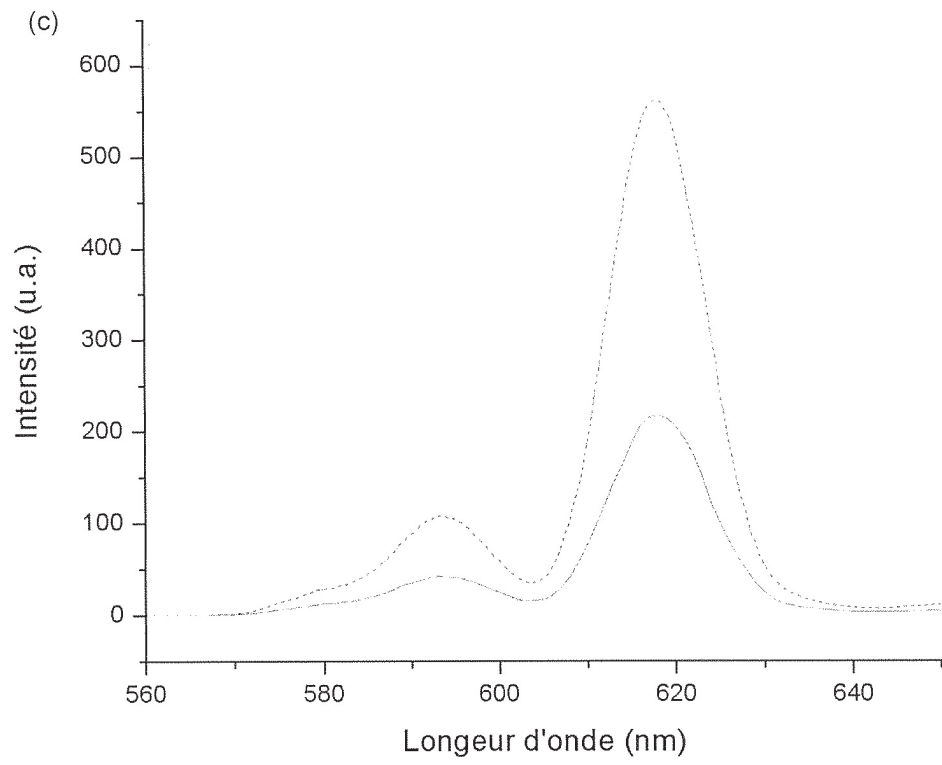


Figure 8 (c)

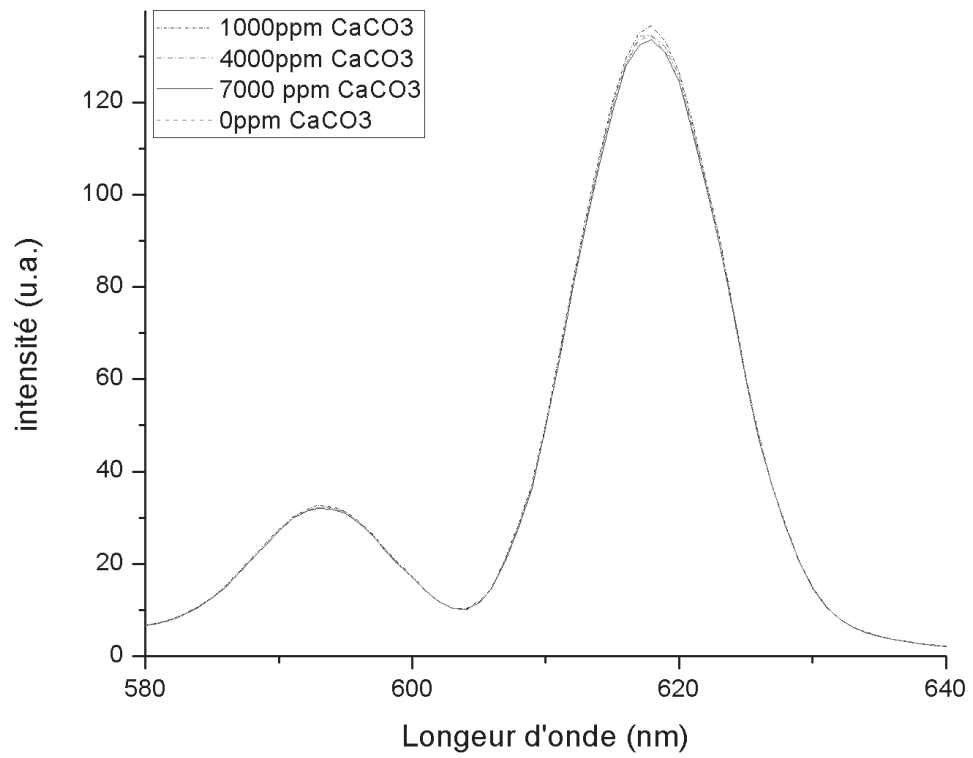


Figure 9

Annexe 10

Brevet 5

Quantification des additifs chimiques (III)

Polymères visquo-élastiques

Titre

Méthode de dosage additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste

Inventeurs

Martini, M.

Tillment, O.

Marais, A.

Hurtevent, C.

Jouenne, S.

Déposants

Total SA

Université Lyon 1

CNRS



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Accusé de réception

Par la présente, nous accusons réception de votre demande de traitement d'une demande internationale au titre du Traité de coopération en matière de brevets, comme suit:

Numéro de soumission	1000343820	
Numéro de demande PCT	PCT/FR2016/050912	
Date de réception	20 avril 2016	
Office récepteur	Institut National de la Propriété Industrielle	
Votre référence	TOTAL0015WOI	
Demandeur	TOTAL SA	
Nombre de demandeurs	3	
Pays	FR	
Titre	METHODE DE DOSAGE D'ADDITIFS UTILISES POUR LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE ET DU GAZ DE SCHISTE	
Documents produits	eolf-pkda.xml eolf-appb.xml eolf-vlog.xml eolf-abst.txt eolf-othd-000002.zip	eolf-requ.xml eolf-fees.xml eolf-othd-000001.pdf (34 p.) eolf-appb-P000001.pdf (2 p.)
Effectué par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O= CABINET PLASSERAUD,C=FR	
Méthode de soumission	En ligne	
Date et heure de réception	20 avril 2016, 10:23:26 (CEST)	
Digest	5B:84:34:0F:43:B2:D4:37:60:58:57:FF:34:59:E9:8C:56:86:30:77	

/INPI, section dépôt/

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale n°	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire PCT/RO/101 - Requête PCT	
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.244e MT/FOP 20141031/0.20.5.20
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL0015WOI
I	Titre de l'invention	METHODE DE DOSAGE D'ADDITIFS UTILISES POUR LA RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE ET DU GAZ DE SCHISTE
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
II-4	Nom :	TOTAL SA
II-5	Adresse :	2 place Jean Millier La Défense 6 92400 COURBEVOIE France
II-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
II-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-1-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-1-4	Nom :	UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1
III-1-5	Adresse :	43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE France
III-1-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-1-7	Domicile (nom de l'État) :	FR

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-2	Déposant et/ou inventeur	
III-2-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-2-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-2-4	Nom :	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
III-2-5	Adresse :	3, rue Michel Ange 75016 PARIS France
III-2-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-2-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-3	Déposant et/ou inventeur	
III-3-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-3-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MARTINI, Matteo
III-3-5	Adresse :	36, rue de la Mantoliere 01330 VILLARS LES DOMBES France
III-4	Déposant et/ou inventeur	
III-4-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-4-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-4-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	TILLEMENT, Olivier
III-4-5	Adresse :	305 rue des fours 69270 FONTAINES SAINT MARTIN France
III-5	Déposant et/ou inventeur	
III-5-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-5-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-5-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MARAIS, Arthur
III-5-5	Adresse :	9 rue Léon Blum 56650 LOCHRIST France
III-6	Déposant et/ou inventeur	
III-6-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-6-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-6-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	HURTEVENT, Christian
III-6-5	Adresse :	Lieu dit Laborie 46310 SAINT CHAMARAND France

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-7	Déposant et/ou inventeur	
III-7-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-7-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-7-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	JOUENNE, Stéphane
III-7-5	Adresse :	6 Chemin des Vignes 64320 BIZANOS France
IV-1	Mandataire ou représentant commun; ou adresse pour la correspondance	
	La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	Mandataire
IV-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD
IV-1-2	Adresse :	235 cours Lafayette 69006 LYON France
IV-1-3	n° de téléphone :	33 4.37.91.62.70
IV-1-4	n° de télécopieur :	33 4.37.91.62.79
IV-1-5	Courrier électronique :	docket@plass.com
IV-1-5(a)	Autorisation de recourir au courrier électronique L'office récepteur, l'administration chargée de la recherche internationale, le Bureau international et l'administration chargée de l'examen préliminaire international sont autorisés à utiliser cette adresse électronique, si l'office ou l'administration le souhaite, pour envoyer les notifications établies en relation avec la présente demande internationale :	exclusivement sous forme électronique (aucune notification sur papier ne sera envoyée)
V	DÉSIGNATIONS	
V-1	Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.	
VI-1	Revendication de priorité	NEANT
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

VIII	Déclarations	Nombre de déclarations	
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	-	
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	-	
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	-	
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	-	
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	-	
IX	Bordereau	Nombre de feuilles	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	5	✓
IX-2	Description	28	✓
IX-3	Revendications	5	✓
IX-4	Abrégé	1	✓
IX-5	Dessins	2	✓
IX-7	TOTAL	41	
	Éléments joints	Document(s) papier joint(s)	Fichier(s) électronique(s) joint(s)
IX-8	Feuille de calcul des taxes	-	✓
IX-19	Autre	archive préalable à la conversion	✓
IX-20	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé		
IX-21	Langue de dépôt de la demande internationale	français	
X-1	Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun	(PKCS7 Signature Digital)	
X-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD	
X-1-2	Nom du signataire	FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL	
X-1-3	Qualité (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête)	(Mandataire)	

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

RÉSERVÉ À L'OFFICE RÉCEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins :	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	Non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

RÉSERVÉ AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	Réservé à l'office récepteur			
0-1	Demande internationale n°			
0-2	Timbre à date de l'office récepteur			
0-4	Formulaire PCT/RO/101 (Annexe) Feuille de calcul des taxes PCT			
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.244e MT/FOP 20141031/0.20.5.20		
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL0015WOI		
2	Déposant	TOTAL SA		
12	Calcul des taxes prescrites	Montant de la taxe/ multiplicateur	Montant total (EUR)	
12-1	Taxe de transmission T	⇔	62	
12-2-1	Taxe de recherche S	⇔	1875	
12-2-2	Recherche internationale à effectuer par	EP		
12-3	Taxe internationale de dépôt (30 premières feuilles) i1	1219		
12-4	Feuilles suivantes	11		
12-5	Montant additionnel (X)	14		
12-6	Montant total additionnel i2	154		
12-7	i1 + i2 = i	1373		
12-12	Réduction dépôt électronique (images) R	-183		
12-13	Montant total de la taxe interna- tionale de dépôt (i-R) I	⇔	1190	
12-14	Taxe afférente au document de priorité Nombre de documents de priorité demandés :	0		
12-15	Taxe par document (X)	15		
12-16	Montant total de la taxe afférente au document de priorité P	⇔		
12-17	Taxe afférente à la restauration du droit de priorité RP Nombre de requêtes en restauration du droit de priorité	0		
	Montant total de la taxe afférente à la restauration du droit de priorité			
12-19	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P+RP)	⇔	3127	

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

12-21	Mode de paiement	Autorisation de débiter un compte de dépôt ou un compte courant
12-22	Instructions concernant le compte de dépôt ou de compte courant L'office récepteur :	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
12-22-1	Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-22-2	Autorisation de débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-23	Numéro du compte de dépôt ou du compte courant	3200
12-24	Date	20 avril 2016 (20.04.2016)
12-25	Nom et signature	/CABINET PLASSERAUD/ /CABINET PLASSERAUD/

**METHODE DE DOSAGE D'ADDITIFS UTILISES POUR LA
RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE ET DU GAZ DE SCHISTE**

DOMAINE TECHNIQUE

5

La présente invention a pour objet une méthode de détection et quantification d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, dans un fluide aqueux complexe. En particulier, la présente invention a pour objet une méthode de détection et quantification de polymères hydrosolubles utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, dans un fluide aqueux complexe.

15

ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

Il est bien connu dans l'exploitation pétrolière d'un gisement, que le plus souvent, on n'extrait pas plus de la moitié, voire moins, du pétrole présent à l'origine dans le gisement et qu'il est nécessaire de procéder à plusieurs méthodes de récupération avancées pour maximiser la proportion de pétrole extraite.

La récupération par les moyens primaires, c'est-à-dire l'utilisation de l'énergie d'extraction résultant de gaz ou de liquides présents dans le sous-sol sous l'effet d'une certaine pression dans le gisement, permet seulement d'extraire de faibles pourcentages du pétrole total présent dans le gisement.

30

Après cette récupération primaire, on procède à une autre récupération, la récupération assistée du pétrole. Différents puits sont forés dans le réservoir, des puits

d'injection et des puits de production. Dans la plupart des cas, de l'eau est injectée dans le réservoir via les puits d'injection. Ceci a pour effet de maintenir la différence de pression avec la surface et ainsi d'assurer le flux du pétrole dans le réservoir, le pétrole étant poussé et remplacé par l'eau injectée. Cependant, il est fréquent que la mobilité de l'eau soit supérieure à celle du pétrole, ce qui engendre des fronts instables entre les deux liquides non miscibles et des phénomènes de digitation visqueuse. En conséquence, le rendement de balayage à l'échelle macroscopique reste faible, une grande partie du gisement n'est pas balayée par l'eau injectée et une quantité importante de pétrole reste dans le réservoir. Augmenter la viscosité du liquide injecté permet de diminuer le rapport de mobilité entre le liquide injecté et le pétrole et d'augmenter le rendement de balayage à l'échelle macroscopique. Ainsi, des additifs sont ajoutés à l'eau injectée afin d'accroître sa viscosité. En rendant l'eau moins mobile, un meilleur contrôle de mobilité entre le liquide injecté et le pétrole peut être obtenu.

Parmi les additifs utilisés, on peut citer les polymères hydrosolubles permettant d'accroître la viscosité de l'eau, comme les polyacrylamides ou le xanthane. Ces polymères ont une masse moléculaire élevée, typiquement comprise entre 1 et 30 MDa, afin d'accroître la viscosité de l'eau à moindre coût. Les polymères utilisés dans la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste sont donc distincts des polymères utilisés comme inhibiteur de dépôt ou de corrosion, qui ont des masses moléculaires plus faibles. Ils sont généralement utilisés sous forme de solutions aqueuses et sont notamment

décrits dans la revue « Polymers for enhanced oil recovery : A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution », Progress in Polymer Science, Vol 36, pp. 1558-1628, 2011.

5

Cependant, les conditions dans les puits de forage et les réservoirs sont telles qu'elles peuvent entraîner la dégradation des additifs utilisés dans la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, ce qui résulte en une perte d'efficacité. La dégradation des additifs peut être estimée par la mesure de la viscosité de la solution et de la concentration en additifs. Ainsi, il est intéressant de pouvoir doser (détection et/ou quantification) ces additifs au niveau des puits d'injection et de production afin de déterminer leur niveau de dégradation. Cela permet d'estimer la dégradation des additifs et, en cas de besoin, d'injecter une quantité supplémentaire d'additifs, ajustée pour tenir compte des contraintes économiques du procédé et de son impact environnement et d'optimiser la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste.

Les méthodes utilisées actuellement pour doser les additifs utilisés dans la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste sont souvent peu précises et/ou longues et nécessitent des appareillages souvent insuffisamment adaptés aux conditions d'exploitation.

La mise au point d'une méthode de détection fiable et rapide se heurte en outre à la présence dans le fluide constitué des eaux d'exploitation d'une diversité de composés tels que des sels et des résidus organiques. Du fait de la présence de ces composés, le fluide complexe

produit présente notamment une fluorescence intrinsèque qui empêche la détection de ces additifs, éventuellement marqués par une sonde fluorescente, à l'aide des techniques traditionnelles de fluorescence. Enfin, les sites de production sont généralement situés dans des lieux reculés, éloignés des laboratoires d'analyse locaux, ce qui constitue une contrainte supplémentaire.

Il serait donc souhaitable de pouvoir doser les additifs utilisés dans la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste directement sur site, dans les eaux d'injection ou de production, à l'aide d'une méthode simple, fiable et précise, utilisable sur une diversité d'additifs et pouvant être mise en œuvre à l'aide d'appareils peu encombrants pour pouvoir être déplacés aisément.

Les inventeurs ont démontré que ces besoins pouvaient être satisfaits en mélangeant les fluides à analyser, susceptibles de contenir des additifs utilisés dans la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, à une solution révélatrice comprenant au moins un ion lanthanide et éventuellement au moins un agent chélateur de l'ion lanthanide, et en utilisant la méthode de fluorescence en temps résolu. Cette méthode permet en effet de s'affranchir de la fluorescence naturelle des eaux d'exploitation, qui présente des temps très courts d'émission, et de ne récolter que la lumière émise après un délai de quelques microsecondes à une milliseconde, de préférence de 100 microsecondes à une milliseconde, résultant de la fluorescence des additifs utilisés dans la récupération assistée du pétrole ainsi marqués. En outre, la possible pré-complexation des ions lanthanides

avec un agent chélateur permet d'améliorer la sensibilité de détection des additifs utilisés dans la récupération assistée du pétrole, et ce, même malgré l'augmentation de la fluorescence des ions lanthanides liée à la présence de l'agent chélateur. La présente méthode permet également de détecter des additifs utilisés dans la récupération assistée du pétrole à faible pouvoir complexant ou excitable facilement dans le proche UV/visible.

10

Cette méthode a en outre pour avantage d'identifier spécifiquement le type d'additif utilisé dans la récupération assistée du pétrole, sans étape de marquage préalable et même lorsqu'il est présent dans un fluide complexe formé par les eaux de production dans le milieu pétrole ou gaz de schiste, en fonction de sa signature optique, en exploitant simultanément les spectres d'excitation et d'émission et les durées de vie des signaux émis.

20

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet une méthode de détection d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, dans des eaux d'injection ou des eaux de production, ladite méthode comprenant:

a. le mélange d'une solution révélatrice comprenant au moins un cation lanthanide et éventuellement un agent chélateur des lanthanides, avec un échantillon d'eaux d'injection ou d'eaux de production à analyser comprenant au moins un additif utilisé pour la

30

récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, dans des conditions permettant la complexation du lanthanide par l'additif présent,

- 5 b. La détection et, le cas échéant, la quantification, de la variation de fluorescence liée à la présence de l'additif dans les eaux d'injection ou les eaux de production par fluorescence en temps résolu.

10

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATIONS

Définitions

15 Par « un groupe C_x à C_y alkyl », on entend, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, ou un cycloalkyl, ayant x à y atomes de carbone.

20 Par « un groupe C₁ à C₄ alkyl », on entend, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, ou un cycloalkyl, ayant 1 à 4 atomes de carbone. Par exemple on peut citer les chaînes alkyles linéaires suivantes : méthyl, éthyl, *n*-propyl et *n*-butyl. Comme exemple de chaîne alkyle ramifiée, on peut citer les groupes suivants : *iso*-propyl, *isobutyl*, *sec-butyl* et *tert-butyl*.

25

Par « un groupe C₁ à C₁₀ alkyl », on entend, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, une chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, ou un cycloalkyl, ayant 1 à 10 atomes de carbone. Par exemple on peut citer les chaînes alkyles linéaires suivantes : méthyl, éthyl, *n*-

30

propyl, *n*-butyl, *n*-pentyle, *n*-hexyl, *n*-heptyl, *n*-octyl, *n*-nonyl et *n*-décyle. Comme exemple de chaîne alkyle ramifiée, on peut citer les groupes ci-dessus et les groupes suivants : isopentyl, 2,2-diméthylpropyl, iso-
5 octyl, iso-nonyl et iso-décyle.

Par « substitué ou non », on entend, au sens de la présente invention et dans le texte qui suit, que le groupe alkyl ou aryl peut être substitué par un ou
10 plusieurs groupes fonctionnels, par exemple choisi parmi les groupes amine, imine, nitro, cyano, amide, imide, hydroxyle, alcoxyle, carbonyle, carboxyle, ester, thiol, thioéther, thioester et halogénure.

15 ***Solution révélatrice pour la mise en œuvre de la méthode de détection d'additifs***

La mise en œuvre de la méthode de détection comprend l'utilisation d'une solution révélatrice comprenant au
20 moins un cation lanthanide et éventuellement au moins un agent chélateur des lanthanides.

Le cation lanthanide utilisable dans la solution révélatrice peut être choisi parmi les éléments de numéro
25 atomique 57 (lanthane) à 71 (lutétium), tels que Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb, ainsi que leurs mélanges. La présente méthode est particulièrement adaptée pour une solution révélatrice comprenant l'Europium. Avantageusement, la mesure de la fluorescence
30 émise par l'Europium peut être effectuée au travers de cellules plastiques jetables, sans la nécessité d'utiliser des cellules transparentes dans l'UV (comme les cellules en quartz ou silice).

Dans un mode de réalisation spécifique, la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'ions chlorures, et de préférence une concentration en ions chlorures comprise entre 5 et 50g/L.

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant être combiné avec les précédents, la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'un composé à fort pouvoir tampon, utilisé dans la fabrication de solution tampon, et permettant de maintenir la valeur du pH après ajout de 1/10 d'eau à analyser dans un intervalle de pH inférieur à 0,5 unité, par exemple l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES) ou encore l'acétate de sodium.

La solution révélatrice comprend éventuellement un agent chélateur des lanthanides. Par « agent chélateur des lanthanides », on entend un ion ou une molécule portant des fonctions chimiques lui permettant de se lier à un ou plusieurs atomes ou ions centraux dudit lanthanide et dont l'interaction lanthanide/ligand ainsi formée est supérieure à l'interaction lanthanide/eau et de préférence supérieure à l'interaction lanthanide/chlorure, permettant ainsi une pré-complexation des ions lanthanides en diminuant le nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination du lanthanide, il en résulte une diminution de l'effet quenching de l'eau sur la fluorescence de l'ion lanthanide (DeW. Horrocks et al., JACS 1979 101 :2, 334-340).

De préférence les agents chélateurs des lanthanides utilisables dans la solution révélatrice sont choisis parmi :

- 5 (i) les molécules comprenant au moins une fonction amine, de préférence deux fonctions amine, et/ou
- 10 (ii) les molécules comprenant au moins une fonction acide carboxylique, en particulier l'acide maléique ou les dérivés polymériques d'acide maléique.

Dans un mode de réalisation spécifique, l'agent chélateur comprend en outre au moins un groupement aryle, de préférence un groupement hétérocyclique simple, substitué
15 ou non, par exemple un groupement pyridine et ses dérivés substitués. Outre l'effet chélateur apporté par la fonction amine ou acide carboxylique, la présence d'un groupement aryle et par exemple un groupement pyridine permet en plus d'amplifier le signal de fluorescence par
20 effet antenne (Armela, L.; et al. COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS Volume: 254 Issues: 5-6 Special Issue: SI Pages: 487-505 Published: MAR 2010).

Dans un mode de réalisation préféré, l'agent chélateur
25 est choisi parmi la diaminopyridine, l'imidazoline, le polyanhydride maléique hydrolysé, les polyacides carboxyliques, l'EDTA, l'acide oxalique, l'acétylacétonate, le thiodiacétate, l'acide nitrilotriacétique (NTA), leurs dérivés ou leurs
30 mélanges.

Le rapport de concentration massique dans la solution révélatrice entre l'agent chélateur et le lanthanide est

compris entre 1 :10 et 10 :1, par exemple entre 1 :3 et 3 :1.

L'invention a trait en particulier à une solution
5 révélatrice pour la détection d'additifs utilisés pour la
récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste,
comprenant :

- i. un cation lanthanide, par exemple Eu^{3+} ,
- ii. des ions chlorure à plus de 1 g/L ;
- 10 iii. le cas échéant, un agent chélateur des
lanthanides, par exemple choisi parmi la
diaminopyridine, l'imidazoline, le
polyanhydride maléique hydrolysé, les
polyacides carboxyliques, l'acide oxalique,
15 l'acétylacétonate, le thiodiacétate, ou leurs
dérivés, l'EDTA, l'acide nitrilotriacétique
(NTA) ;
- iv. le cas échéant, un composé chimique utilisé
classiquement dans la fabrication des
20 solutions tampon par exemple l'acide 4-(2-
hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique
(HEPES) à plus de 1g/L;

le cas échéant, le rapport de concentration entre l'agent
chélateur et le lanthanide étant compris entre 1 :10 et
25 10 :1, de préférence entre 1 :3 et 3 :1.

Dans un mode de réalisation particulier, la solution
révélatrice comprend entre 1 et 10.000ppm de cations
lanthanide, en particulier issus de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 et
30 5000ppm de 2,5-diaminopyridine et entre 1 et 50g/L de
NaCl, à pH compris entre 4 et 8.

La présente invention vise les solutions révélatrices

telles que définies ci-dessus pour leurs utilisations dans une méthode de détection d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste comme définie ci-dessous.

5

Fluide aqueux à analyser, extraction et mélange avec la solution révélatrice

10 La méthode de détection d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste comprend l'extraction d'un échantillon (fluide aqueux) à analyser et son mélange avec la solution révélatrice définie ci-dessus.

15 De manière préférée, la méthode vise la détection d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, en particulier dans un extrait d'un fluide pétrolier contenant de l'eau, par exemple, un extrait d'un puits de production de pétrole
20 ou de gaz de schiste. Dans un mode préféré de la méthode selon l'invention, on extrait un échantillon de fluide aqueux à analyser d'un puits de production de pétrole ou de gaz de schiste ou d'une eau industrielle prélevée au cours du processus d'exploitation et/ou de fabrication.

25

De préférence, l'additif utilisé pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste est contenu dans le fluide aqueux à une concentration inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 10 ppm,
30 encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 1 ppm, par exemple comprise entre 100 ppb et 500 ppm, ou entre 100 ppb et 10 ppm ou encore entre 10 ppb et 1 ppm.

Dans la méthode selon l'invention, le volume extrait de l'échantillon à analyser (par exemple extrait de puits de pétrole ou de gaz de schiste) peut être par exemple compris entre 0,1 mL et 1 litre, 5 litres, 10 litres ou plus.

Le volume extrait peut être traité avant analyse, par exemple par acide/base/oxydation/précipitation ou par des étapes de filtration ou sédimentation afin d'éliminer certains composés indésirables, avant le mélange avec la solution révélatrice.

On mélange cet échantillon (par exemple extrait de puits de pétrole ou de gaz de schiste) avec la solution révélatrice, par exemple dans des proportions de 1 :100 à 100 :1 vol/vol entre le volume de l'échantillon à analyser et le volume de solution révélatrice et de préférence compris entre 1 :20 et 1 :5, par exemple autour de 1 :10.

Dans un mode de réalisation particulier, les ions lanthanides pré-complexés avec les agents chélateurs présents dans la solution révélatrice forment des complexes avec les additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste éventuellement présents dans l'échantillon. Il en résulte une diminution de l'effet quenching des molécules d'eau autour des cations lanthanides et donc une augmentation de la fluorescence des cations lanthanides.

Additifs utilisés dans la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste

Dans un mode de réalisation, l'additif utilisé pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste ne présente pas de fluorescence intrinsèque. Avantageusement, avec la méthode selon la présente invention, l'additif à détecter n'a pas été couplé à un agent chélateur avant son injection ou un agent luminescent ou autre agent de marquage.

Les additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste susceptibles d'être présents dans l'échantillon à analyser, et détectables par la méthode de détection selon l'invention, sont notamment des polymères, de préférence des polymères hydrosolubles. Par « polymères », on entend les polymères synthétiques et les biopolymères (polymères issus de la biomasse).

Les polymères utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste peuvent être des polymères linéaires, en étoile ou en peigne.

Il peut s'agir de polymères comprenant un seul motif de répétition (homopolymères) ou plusieurs motifs de répétition (copolymères), par exemple deux motifs de répétition (bipolymères), trois motifs de répétition (terpolymères), quatre motifs de répétition ou plus.

Les polymères comprenant plusieurs motifs de répétition peuvent être des copolymères à blocs, des copolymères statistiques ou des copolymères alternés. Il peut également s'agir de copolymères greffés.

Avantageusement, le polymère utilisé pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste est un copolymère statistique linéaire.

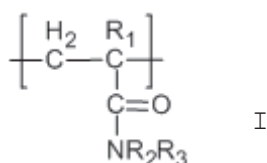
- 5 Dans un mode de réalisation de l'invention, le polymère est un polymère non ionique, anionique ou zwitterionique, de préférence anionique.

De manière préférée, le polymère utilisé pour la
10 récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste est un polymère comprenant au moins un motif de répétition comprenant une liaison amide.

L'additif utilisé pour la récupération assistée du
15 pétrole et du gaz de schiste peut être choisi parmi :

- les polymères comprenant au moins un motif de répétition comprenant une liaison amide ;
- les biopolymères anioniques tels que le xanthane ;
- 20 - les polymères cationiques, tel que les polymères à base de chlorure de diallyldiméthylammonium (les polyDADMAC).

Avantageusement, le polymère comprenant au moins un motif
25 de répétition comprenant une liaison amide comprend un motif de répétition de formule I



où R_1 est $-\text{H}$ ou $-\text{CH}_3$,

R_2 est $-\text{H}$ ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou
30 non,

R_3 est -H ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non, ou un groupe -L- R_4 ,
 où L est une liaison ou un groupe C_1 à C_{10} alkyl substitué ou non, interrompu par 0, 1 ou plusieurs liaisons -NR₂- ou -O- ou -S-, ou un groupe -(C_1 à C_{10} alkyl substitué ou non)-(N⁺R₆R₇)-(C₁ à C_{10} alkyl substitué ou non)- avec R_6 et R_7 qui sont indifféremment -H ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non,
 et R_4 est -H ou un groupe carboxylate (-COO⁻) ou un groupe sulfonate (-SO₃⁻), avec éventuellement un contre-ion.

De manière préférée, le polymère comprenant au moins un motif de répétition comprenant une liaison amide comprend un motif de répétition de formule I

où R_1 est -H ou -CH₃,
 R_2 est -H ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non,
 R_3 est -H ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non, ou un groupe -L- R_4 ,
 où L est une liaison ou un groupe C_1 à C_{10} alkyl substitué ou non, interrompu par 0, 1 ou plusieurs liaisons -NR₂- ou -O- ou -S-,
 et R_4 est -H ou un groupe carboxylate (-COO⁻) ou un groupe sulfonate (-SO₃⁻), avec éventuellement un contre-ion.

De manière particulièrement préférée, le polymère comprenant au moins un motif de répétition comprenant une liaison amide comprend un motif de répétition de formule I

où R_1 est -H,

R₂ est -H,

R₃ est -H ou un groupe -L-R₄,

où L est une liaison ou un groupe C₁ à C₁₀ alkyl substitué ou non, interrompu par 0, 1 ou plusieurs

5 liaisons -NR₂- ou -O- ou -S-,

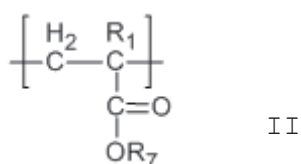
et R₄ est un groupe sulfonate (-SO₃⁻) avec un contre-ion.

10 Lorsque le groupe R₄ comprend un contre-ion, celui-ci est de préférence choisi parmi H⁺, les cations de métaux alcalins et les ammoniums primaires, secondaires et tertiaires. Le contre-ion peut également être choisi parmi Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Zn⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ et Mg²⁺.

15 Par exemple, le polymère comprend un motif de répétition de formule I où R₁, R₂ et R₃ sont -H ou un motif de répétition de formule I où R₁ et R₂ sont -H et R₃ est -L-R₄ où L est un groupe *tert*-butyl et R₄ est groupe sulfonate (-SO₃⁻), avec un contre-ion, de préférence Na⁺.

20

Dans un mode de réalisation de l'invention, le polymère comprenant au moins un motif de répétition de formule I comprend en outre un motif de répétition de formule II



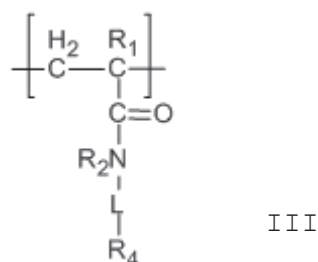
25 où R₁ est -H ou -CH₃,

et OR₇ est O-H ou O⁻ et un contre-ion, ledit contre-ion étant de préférence choisi parmi H⁺, les cations de métaux alcalins et les ammoniums primaires, secondaires et tertiaires. Le contre-ion peut

30 également être choisi parmi Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Zn⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Al³⁺ et Mg²⁺.

Par exemple, le polymère est un copolymère comprenant un motif de répétition de formule I où R_1 , R_2 et R_3 sont $-H$ et un motif de répétition de formule II où R_1 est $-H$ et
 5 OR_7 est O^-Na^+ . Ce copolymère comprend au minimum 25 mol% de motif de répétition de formule II, par exemple entre 25 et 75 mol%.

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant
 10 être combiné avec les précédents, le polymère comprenant un motif de répétition de formule I comprend en outre un motif de répétition de formule III



15

où R_1 est $-H$ ou $-CH_3$,

R_2 est $-H$ ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non,

L est une liaison ou un groupe C_1 à C_{10} alkyl substitué ou non, interrompu par 0, 1 ou plusieurs liaisons $-NR_2-$ ou $-O-$ ou $-S-$, ou un groupe $-(C_1$ à
 20 C_{10} alkyl substitué ou non)- $(N^+R_6R_7)-(C_1$ à C_{10} alkyl substitué ou non)- avec R_6 et R_7 qui sont indifféremment $-H$ ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non,
 25

et R_4 est $-H$ ou un groupe carboxylate ($-COO^-$) ou un groupe sulfonate ($-SO_3^-$), avec éventuellement un contre-ion.

De manière préférée, le polymère comprenant un motif de répétition de formule I comprend en outre un motif de répétition de formule III

- où R_1 est $-H$ ou $-CH_3$,
- 5 R_2 est $-H$ ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non,
- R_3 est $-H$ ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non, ou un groupe $-L-R_4$,
- où L est une liaison ou un groupe C_1 à C_{10} alkyl
- 10 substitué ou non, interrompu par 0, 1 ou plusieurs liaisons $-NR_2-$ ou $-O-$ ou $-S-$,
- et R_4 est $-H$ ou un groupe carboxylate ($-COO^-$) ou un groupe sulfonate ($-SO_3^-$), avec éventuellement un contre-ion.

15

De manière particulièrement préférée, le polymère comprenant un motif de répétition de formule I comprend en outre un motif de répétition de formule III

- où R_1 est $-H$,
- 20 R_2 est $-H$,
- R_3 est $-H$ ou un groupe $-L-R_4$,
- où L est une liaison ou un groupe C_1 à C_{10} alkyl substitué ou non, interrompu par 0, 1 ou plusieurs liaisons $-NR_2-$ ou $-O-$ ou $-S-$,
- 25 et R_4 est un groupe sulfonate ($-SO_3^-$) avec un contre-ion.

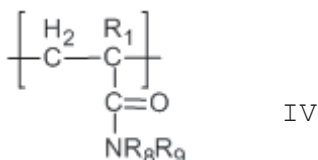
Par exemple, le polymère est un copolymère comprenant un

30 motif de répétition de formule I où R_1 , R_2 et R_3 sont $-H$ et un motif de répétition de formule III où R_1 et R_2 sont $-H$, L est un groupe *tert*-butyl et R_4 est groupe sulfonate ($-SO_3^-$), avec un contre-ion, de préférence Na^+ .

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant être combiné avec les précédents, le polymère comprenant un motif de répétition de formule I comprend en outre un motif de répétition issu de la polymérisation d'un monomère non-ionique. De préférence ledit monomère non-ionique est choisi parmi acryloyl morpholine, N-vinylcaprolactame, N-vinylpyrrolidone, N,N-diméthylacrylamide, N-isopropylacrylamide, diacétone acrylamide, N-vinylformamide, N-vinyl acetamide, N-vinylpyridine, hydroxybutyl vinyl ether et isoprenol. De façon particulièrement préférée, le monomère non-ionique est N-vinylpyrrolidone.

Par exemple, le polymère est un copolymère comprenant un motif de répétition de formule I où R_1 , R_2 et R_3 sont -H, un motif de répétition de formule III où R_1 et R_2 sont -H, L est un groupe *tert*-butyl et R_4 est groupe sulfonate ($-\text{SO}_3^-$), avec un contre-ion, de préférence Na^+ et un motif répétition issu de la polymérisation de N-vinylpyrrolidone.

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant être combiné avec les précédents, le polymère comprenant un motif de répétition de formule I comprend en outre un motif de répétition comprenant un groupement hydrophobe, c'est-à-dire non-polaire, de préférence de formule IV



où R_1 est est -H ou $-\text{CH}_3$,
 R_8 et R_9 sont indépendamment un groupe C_7 à C_{20} alkyl substitué ou non, un groupe aryl substitué ou non,

un groupe -aryl-(C₁ à C₂₀ alkyl) substitué ou non ou un groupe -(C₁ à C₂₀ alkyl)-aryl substitué ou non, avec R₈ et/ou R₉ est différent de H.

5 De préférence, le motif de répétition comprenant un groupement hydrophobe est présent dans le copolymère entre 0,01 et 5 mol %, encore plus préférentiellement entre 0,1 et 1,5 mol %.

10 Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant être combiné avec les précédents, le polymère ne comprend pas d'ammonium quaternaire.

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant
15 être combiné avec les précédents, le polymère n'est pas un copolymère d'acide acrylamidométhylpropane sulfonique (AMPS), d'acide maléique et d'acide acrylique.

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant
20 être combiné avec les précédents, le polymère n'est pas l'acide polyphosphinocarboxylique sulfonaté.

Dans un autre mode de réalisation particulier pouvant
25 être combiné avec les précédents, le polymère a une masse moléculaire supérieure à 100 kDa, de préférence supérieure à 200 kDa, par exemple comprise entre 100 kDa et 30 Mda ou entre 1 Mda et 30 Mda.

Détection des additifs dans l'échantillon à analyser

30

Pour la détection des additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste dans l'échantillon à analyser avec la méthode selon

l'invention, on mesure la variation de fluorescence entre ce mélange comprenant des ions lanthanides éventuellement complexés avec un additif et un mélange contrôle (par exemple ne contenant pas d'additif ou contenant une
5 quantité connue d'additif), par fluorescence en temps résolu.

Du fait de la diminution de l'effet quenching de l'eau sur le lanthanide en présence de l'additif, la variation
10 de fluorescence par rapport à une solution de référence sans additif (ou une quantité connue d'additif) est ainsi directement et spécifiquement reliée à la présence des additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste dans le fluide à analyser.

15

La comparaison des caractéristiques d'émission, d'excitation et/ou de durée de vie des ions lanthanides libres et des ions lanthanides complexés permet ainsi de détecter et, le cas échéant de quantifier les additifs
20 utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste présents dans le fluide extrait.

Selon l'invention, l'additif utilisé pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste est détecté, et
25 son taux quantifié, en utilisant une méthode de fluorescence en temps résolu qui est notamment décrite dans l'article "Ultrasensitive bioanalytical assays using time resolved fluorescence detection", *Pharmacol. Ther.* Vol. 66(2), pp. 207-35, 1995. Celle-ci repose sur
30 l'application d'un délai, dit délai d'intégration, entre l'excitation de l'échantillon à analyser et la mesure du signal émis, de manière à s'affranchir des fluorescences parasites à durée de vie courte. Cette méthode peut être

mise en œuvre à température ambiante, notamment à l'aide d'un appareil de type Cary Eclipse de la société Agilent.

La longueur d'onde d'excitation peut être comprise entre
5 200 et 600 nm et la longueur d'onde d'émission peut être
comprise entre 300 et 800 nm. Le délai d'intégration peut
être compris entre 0,001 et 10 ms, de préférence entre
0,01 et 5 ms, plus préférentiellement entre 0,1 et 3 ms.
Dans certains cas, plus ce délai est long, meilleur est
10 le rapport signal / bruit, ce qui améliore la fiabilité
de la mesure. La durée de récolte des photons peut aller
de 0,1 à 10 ms, par exemple.

Cette méthode peut être appliquée de différentes
15 manières. Il est ainsi possible de comparer l'intensité
d'émission de l'échantillon testé avec celles obtenues à
différentes concentrations d'additifs utilisés pour la
récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste,
pour en déduire la concentration en additif de
20 l'échantillon. En variante, il est possible de détecter
plusieurs additifs utilisés pour la récupération assistée
du pétrole et du gaz de schiste dans l'échantillon testé
en mesurant la vitesse de décroissance du signal émis par
l'échantillon, ou demi-vie, et en comparant les valeurs
25 obtenues avec celles connues pour les différents additifs
à détecter.

FIGURES

30 La figure 1 représente la courbe de calibration du
polymère 3630 avec Eu-2,5-diaminopyridine selon l'exemple
8.

La figure 2 représente la courbe de calibration du polymère AN977 avec Eu-2,5-diaminopyridine selon l'exemple 9.

- 5 La figure 3 représente la courbe de calibration du polymère AN125 avec Eu-2,5-diaminopyridine selon l'exemple 10.

10 La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de cette invention qui est définie par les revendications annexées.

15 **EXEMPLES**

I - Préparation des solutions révélatrices et des solutions de polymères

- 20 **Exemple 1.** *Préparation d'une solution d'euporium concentrée*

200 mg de chlorure d'euporium hexahydraté ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CAS n° 13759-92-7) sont pesés dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Une solution de
25 chlorure d'euporium hexahydraté à 2 000 ppm est obtenue.

Exemple 2. *Préparation d'une solution de 2,5-diaminopyridine concentrée*

100 mg de 2,5-diaminopyridine dihydrochloride ($\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$, CAS n° 26878-35-3) sont pesés dans un flacon de 100
30 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Une solution de 2,5-diaminopyridine dihydrochloride à 1 000 ppm est obtenue.

Exemple 3. *Préparation d'une solution d'HEPES concentrée (tampon)*

1,191 g d'HEPES ($C_8H_{18}N_2O_4S$, CAS n° 7365-45-9) sont pesés
5 dans un flacon de 100 mL et 100 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Une solution d'HEPES à 11 910 ppm est obtenue.

Exemple 4. *Préparation d'une solution révélatrice*

5 g de chlorure de sodium sont pesés dans un flacon de
10 250 mL et 219,4 mL d'eau ultra-pure sont ajoutés. Dans l'ordre, sont ensuite ajoutés : 25 mL de la solution d'HEPES préparée selon l'exemple 3, 625 μ L de la solution d'euporium préparée selon de l'exemple 1 et 5 mL de la solution de 2,5-diaminopyridine préparée selon l'exemple
15 2.

Exemple 5. *Préparation d'une solution mère de polymère anionique hydrosoluble 3630*

Le polymère anionique hydrosoluble 3630 est un copolymère
20 statistique d'acrylamide et d'acrylate de sodium (70/30 en mol%). Il s'agit d'un polymère linéaire ayant une masse molaire d'environ 18 MDa.

Une solution concentrée à 10 g/L de polymère anionique hydrosoluble 3630 dans de l'eau salée est préparée en
25 dissolvant 1 g de polyacrylamide 3630 dans 100 mL d'eau salée (référéncée à 6 g/L). 1 mL de cette solution est prélevé et introduit dans un flacon de 100 mL et 99 mL d'eau salée (référéncée à 6 g/L) sont ajoutés. Une solution à 100 ppm de polymère anionique hydrosoluble
30 3630 dans l'eau salée est obtenue.

Exemple 6. *Préparation d'une solution mère de polymère anionique hydrosoluble AN977*

Le polymère anionique hydrosoluble AN977 est un copolymère statistique d'acrylamide et d'acrylate de sodium (34/66 en mol%). Il s'agit d'un polymère linéaire ayant une masse molaire d'environ 8 MDa.

- 5 Une solution à 100 ppm de polymère anionique hydrosoluble AN977 dans l'eau salée est préparée selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 5 en utilisant 1 g de polyacrylamide AN977 à la place de 1 g de polyacrylamide 3630.

10

Exemple 7. *Préparation d'une solution mère de polymère anionique hydrosoluble AN125*

- Le polymère anionique hydrosoluble AN125 est un copolymère statistique d'acrylamide et d'acide
15 acrylamido-2-méthyl-2-propane sulfonique (75/25 en mol%). Il s'agit d'un polymère linéaire ayant une masse molaire d'environ 8 MDa.

- Une solution à 100 ppm de polymère anionique hydrosoluble AN125 dans l'eau salée est préparée selon le mode
20 opératoire décrit dans l'exemple 5 en utilisant 1 g de polyacrylamide AN125 à la place de 1 g de polyacrylamide 3630.

II - Détection et quantification des polymères

25

Quantification des additifs par fluorescence en temps résolution (FTR) :

- Les mesures sont effectuées sur un spectrofluorimètre Agilent Cary Eclipse. Le temps de vie de luminescence des
30 terres rares augmente avec la diminution du nombre de molécules d'eau dans leur sphère de coordination. La complexation des terres rares par les polymères permet ainsi leur détection et leur quantification.

Les temps de vie de fluorescence de ces complexes sont typiquement de l'ordre de la milliseconde. Cette propriété permet notamment de les distinguer de la
5 fluorescence des composés organiques qui est de l'ordre de la microseconde.

Les complexes d'euporium possèdent quatre pics d'émission notables dans le visible : 536, 595, 614 et 650 nm. Les
10 limites de l'appareillage (perte de sensibilité pour $\lambda_{em} > 650$ nm) nous ont conduites à quantifier ces entités via l'émission à 614 nm. L'intensité du pic est relative à la concentration, au degré de complexation et aux conditions de détection.

15

Exemple 8. *Quantification du polymère 3630 - Tracé d'une droite de calibration*

Une gamme de solutions étalons 0 - 100 ppm est préparée par dilution avec de l'eau salée à 6 g/L de la solution à
20 100 ppm préparée lors de l'exemple 5. Chaque étalon est ensuite dilué par 10 dans la solution révélatrice préparée selon l'exemple 4. Pour cela, 9 mL de la solution révélatrice préparée selon l'exemple 4 sont prélevés et introduits dans un flacon de 10 mL. 1 mL de
25 la solution étalon à doser est ajouté. Après 1h, 2,5 mL du mélange étalon - solution révélatrice sont prélevés puis introduits dans une cuve pour spectrophotomètre (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est finalement analysé en fluorescence en temps
30 résolu.

La figure 1 représente la droite de calibration obtenue. Ces données montrent qu'il est possible d'effectuer des

analyses quantitatives d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste dans un fluide aqueux.

5 **Exemple 9.** *Quantification du polymère AN977 - Tracé d'une droite de calibration*

Une gamme de solutions étalons 0 - 100 ppm est préparée par dilution dans de l'eau salée à 6 g/L de la solution à 100 ppm préparée lors de l'exemple 6. Chaque étalon est
10 ensuite dilué par 20 dans la solution révélatrice préparée selon l'exemple 4. Pour cela, 9,5 mL de la solution révélatrice de l'exemple 4 sont prélevés et introduits dans un flacon de 10 mL. 0,5 mL de la solution étalon à doser sont ajoutés. Après 1h, 2,5 mL du mélange
15 étalon - solution révélatrice sont prélevés puis introduits dans une cuve pour spectrophotomètre (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est finalement analysé en fluorescence en temps résolu.

20

La figure 2 représente la droite de calibration obtenue. Ces données montrent qu'il est possible d'effectuer des analyses quantitatives d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste
25 dans un fluide aqueux.

Exemple 10. *Quantification du polymère AN125 - Tracé d'une droite de calibration*

Une gamme de solutions étalons 0 - 60 ppm est préparée par dilution avec de l'eau salée à 6 g/L de la solution à
30 100 ppm préparée lors de l'exemple 7. Chaque étalon est ensuite dilué par 5 dans la solution révélatrice préparée selon l'exemple 4. Pour cela, 8 mL de la solution

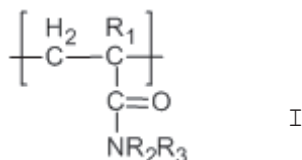
révélatrice de l'exemple 4 sont prélevés et introduits dans un flacon de 10 mL. 2 mL de la solution étalon à doser sont ajoutés. Après 1h, 2,5 mL du mélange étalon - solution révélatrice sont prélevés puis introduits dans
5 une cuve pour spectrophotomètre (ref : cuvette Sarstedt® en PMMA 2,5-4,5 mL). Le contenu de la cuvette est finalement analysé en fluorescence en temps résolu.

La figure 3 représente la droite de calibration obtenue.
10 Ces données montrent qu'il est possible d'effectuer des analyses quantitatives d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste dans un fluide aqueux.

Revendications

1. Méthode de détection d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, dans des eaux d'injection ou des eaux de production, ladite méthode comprenant:
- 5
- a. le mélange d'une solution révélatrice comprenant au moins un cation lanthanide et éventuellement un agent chélateur des lanthanides, avec un échantillon d'eaux d'injection ou d'eaux de production à analyser comprenant au moins un additif utilisé pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, dans des conditions permettant la complexation du lanthanide par l'additif présent,
- 10
- b. La détection et, le cas échéant, la quantification, de la variation de fluorescence liée à la présence de l'additif dans les eaux d'injection ou les eaux de production par fluorescence en temps résolu.
- 15
- 20
2. Méthode selon la revendication 1 caractérisée en ce que ledit additif est un polymère hydrosoluble.
- 25
3. Méthode selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que ledit additif est choisi parmi :
- 30
- les polymères comprenant au moins un motif de répétition comprenant une liaison amide ;
 - les biopolymères anioniques tels que le xanthane ;
 - les polymères cationiques, tel que le poly DADMAC.

4. Méthode selon la revendication 3 caractérisée en ce que ledit polymère comprenant au moins un motif de répétition comprenant une liaison amide comprend un motif de répétition de formule I



où R_1 est -H ou -CH₃,

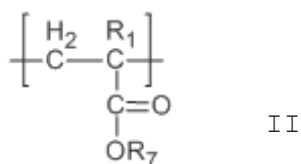
R_2 est -H ou un groupe C₁ à C₄ alkyl substitué ou non,

- 10 R_3 est -H ou un groupe C₁ à C₄ alkyl substitué ou non, ou un groupe -L-R₄,

où L est une liaison ou un groupe C₁ à C₁₀ alkyl substitué ou non, interrompu par 0, 1 ou plusieurs liaisons -NR₂- ou -O- ou -S-, ou un groupe -(C₁ à C₁₀ alkyl substitué ou non)-(N⁺R₆R₇)-(C₁ à C₁₀ alkyl substitué ou non)- avec R₆ et R₇ qui sont indifféremment -H ou un groupe C₁ à C₄ alkyl substitué ou non,

- 15 et R₄ est -H ou un groupe carboxylate (-COO⁻) ou un groupe sulfonate (-SO₃⁻), avec éventuellement un contre-ion.

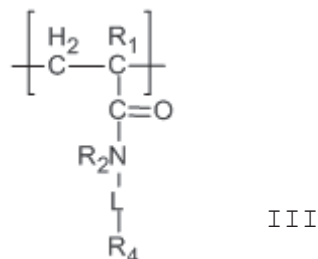
5. Méthode selon la revendication 4 caractérisée en ce que ledit polymère comprend en outre un motif de répétition de formule II



où R_1 est -H ou -CH₃,

et OR₇ est O-H ou O⁻ et un contre-ion.

6. Méthode selon la revendication 4 ou 5 caractérisée en ce que ledit polymère comprend en outre un motif de répétition de formule III



5

où R_1 est $-H$ ou $-CH_3$,

R_2 est $-H$ ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non,

10 L est une liaison ou un groupe C_1 à C_{10} alkyl substitué ou non, interrompu par 0, 1 ou plusieurs liaisons $-NR_2-$ ou $-O-$ ou $-S-$, ou un groupe $-(C_1$ à C_{10} alkyl substitué ou non) $-(N^+R_6R_7)-(C_1$ à C_{10} alkyl substitué ou non) $-$ avec R_6 et R_7 qui sont indifféremment $-H$ ou un groupe C_1 à C_4 alkyl substitué ou non,

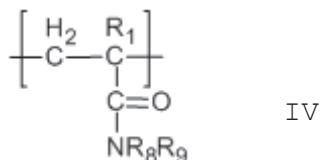
15

et R_4 est $-H$ ou un groupe carboxylate ($-COO^-$) ou un groupe sulfonate ($-SO_3^-$), avec éventuellement un contre-ion.

20

7. Méthode selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisée en ce que ledit polymère comprend en outre un motif de répétition issu de la polymérisation d'un monomère non-ionique, de préférence ledit monomère non-ionique est choisi
- 25 parmi acryloyl morpholine, N-vinylcaprolactame, N-vinylpyrrolidone, N,N-diméthylacrylamide, N-isopropylacrylamide, diacétone acrylamide, N-vinylformamide, N-vinyl acetamide, N-vinylpyridine, hydroxybutyl vinyl ether et isoprenol.

8. Méthode selon l'une des revendications 4 à 7 caractérisée en ce que ledit polymère comprend en outre un motif de répétition comprenant un groupement hydrophobe, de préférence de formule IV



- où R₁ est -H ou -CH₃,
R₈ et R₉ sont indépendamment un groupe C₇ à C₂₀ alkyle substitué ou non, un groupe aryl substitué ou non, un groupe -aryl-(C₁ à C₂₀ alkyl) substitué ou non ou groupe -(C₁ à C₂₀ alkyl)-aryl substitué ou non,
avec R₈ et/ou R₉ est différent de H.

9. Méthode selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'ions chlorure, et de préférence une concentration en ions chlorure comprise entre 5 et 50g/L.

10. Méthode selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la solution révélatrice comprend en outre au moins 1g/L d'un composé chimique utilisé dans la fabrication de solution tampon, par exemple l'acide 4-(2-hydroxyéthyl)-1-pipérazine éthane sulfonique (HEPES) ou l'acétate de sodium.

11. Méthode selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le lanthanide est choisi

parmi : Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm et Yb,
ainsi que leurs mélanges, de préférence Eu.

12.Méthode selon l'une des revendications 1 à 11
5 caractérisée en ce que ledit additif est présent à
une concentration inférieure ou égale à 10 ppm dans
l'échantillon d'eaux d'injection ou d'eaux de
production à analyser, de préférence inférieure ou
égale à 1 ppm.

10

ABRÉGÉ DESCRIPTIF**METHODE DE DOSAGE D'ADDITIFS UTILISES POUR LA
RECUPERATION ASSISTEE DU PETROLE ET DU GAZ DE SCHISTE**

5

La présente invention a pour objet une méthode de détection et quantification d'additifs utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, dans un fluide aqueux complexe. En particulier, la

10 présente invention a pour objet une méthode de détection et quantification de polymères hydrosolubles utilisés pour la récupération assistée du pétrole et du gaz de schiste, dans un fluide aqueux complexe.

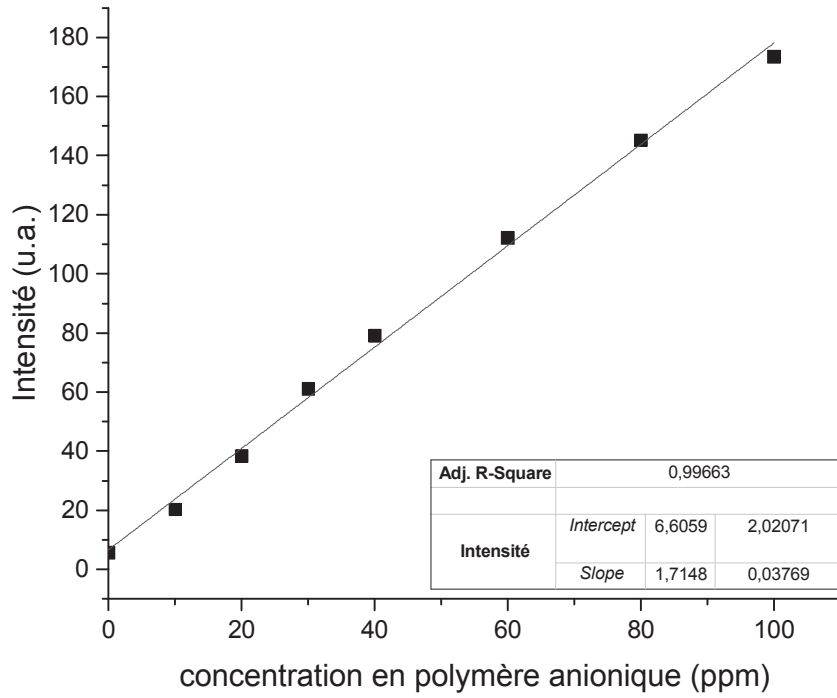


Figure 1

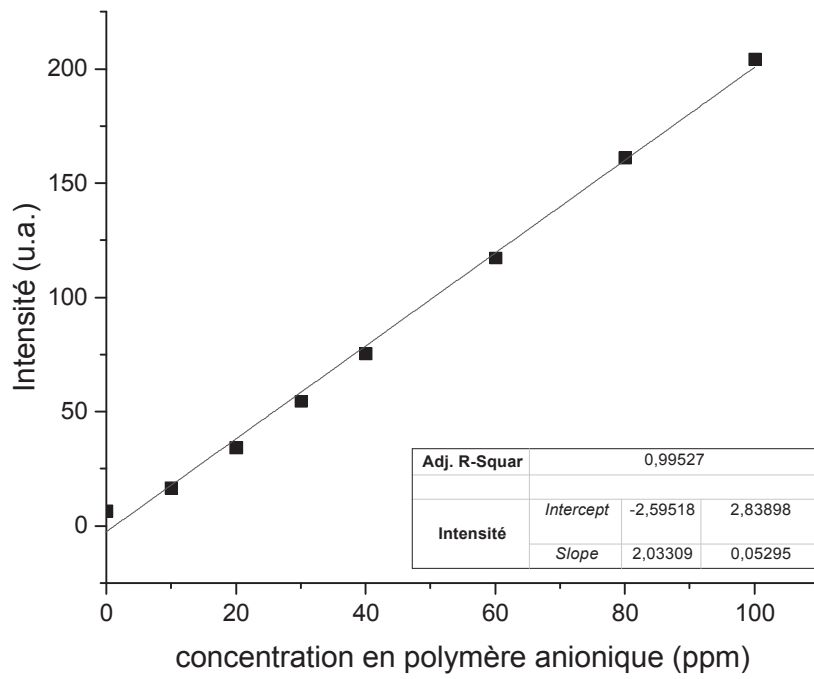


Figure 2

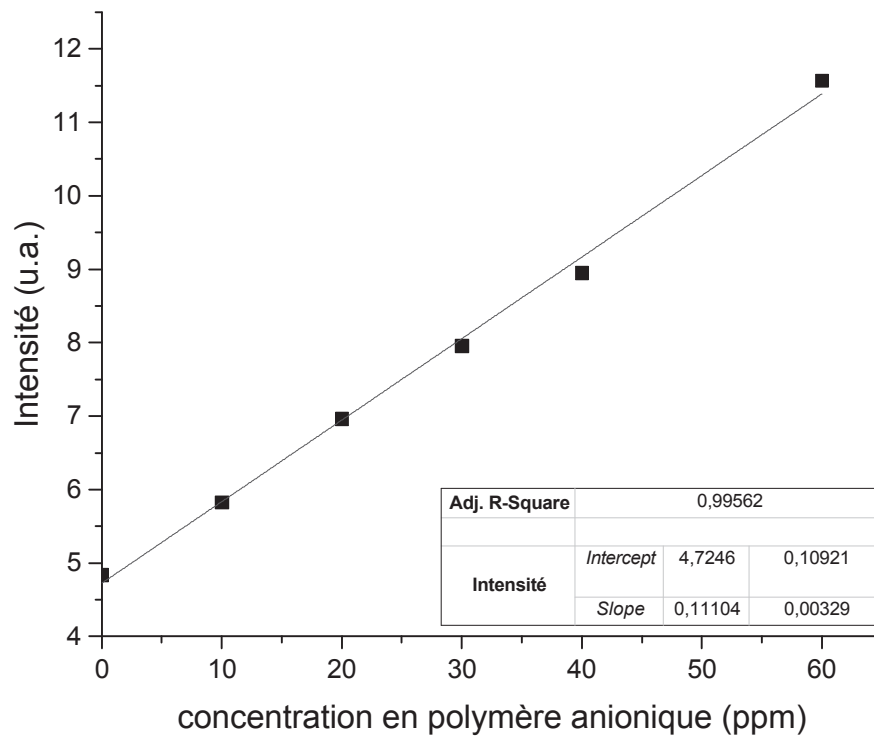


Figure 3

Annexe 11

Article 1

Quantification des additifs chimiques (I)

Conférence

Society of Petroleum Engineers, Houston (2015)

Titre

How to monitor scale inhibitors squeeze using only simple TRF tracers

Auteurs

Martini, M.

Brichart, T.

Marais, A.

Moussaron, A.

Tillment, O.

Hurtevent, C.

Baraka-Lokmane, S.



SPE-173768-MS

How to monitor scale inhibitor squeeze using simple TRF tracers

Matteo Martini, Thomas Brichart, Arthur Marais, Albert Moussaron, Olivier Tillement, Université Lyon 1
Christian Hurtevent, Salima Baraka-Lokmane, Total S.A.

Copyright 2015, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in The Woodlands, Texas, USA, 13–15 April 2015.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

Abstract

Mineral scale deposition in oilfield reservoirs has caused millions of dollars in damage every year. The most common remedy to the build-up of scale inside well bores and the surrounding reservoir is the periodical “squeeze” treatment by inhibitor additives. The real-time and on-site control of inhibitor concentration during production remains one of the big challenges. Indeed, current techniques of inhibitor monitoring that use elemental analysis appear too complex for an efficient long-term industrial solution. With this in mind, we have developed a simple and accurate method for scale inhibitor quantification in production waters based on the use of time-resolved fluorescence (TRF) tracers. The characteristic luminescence signature (lifetime value, emission and excitation spectra) of TRF tracers allows the reliable tracking of inhibitor additives. Moreover, their long-lifetime luminescence signal can significantly increase the signal to noise ratio thanks to the suppression of organic oil residual background emission. Our experimental tests on produced water collected from different sites confirm the detection of a larger variety of inhibitors i.e. for carboxylates, phosphonates and sulphonates by simple post-chelation with TRF tracers at low concentration. Indeed, the non-fluorescent inhibitor species have been switched to fluorescent compound by the addition of few amounts of tracer in order to be detectable and quantified at sub-ppm concentrations. The coupling between TRF tracers and specific TRF spectrofluorometer apparatus then open new and accurate ways for the online and/or on-site monitoring of scale inhibitors for better risk management of flow assurance during production.

Introduction

A regular squeeze treatment with inhibitor chemicals is a well-established procedure in oil and gas production facilities that help to maintain production by preventing near wellbore and production tubing scaling. The real-time and on-site monitoring of inhibitor concentration is an essential requirement for minimizing chemical additives consumption (Graham, G. *et al.* 1995; Boak, L.S. and Sorbie, K., 2010). After 20 years of research and publications, scale inhibitor R&D has focused on the efficiency of scale treatments: (i) minimal sample preparation and detection, (ii) differentiation of multiple scale inhibitor compounds, (iii) high accuracy in the ppm range, (iv) reduction of total treatment costs.

Several analytical procedures and standard methods for inhibitor analysis have already been developed (e.g. Johnstone, *et al.* 2014); these methods include the colorimetric analysis, inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy, U.V. spectrophotometry, hyamine methods and ion chromatography HPLC. Nevertheless, some techniques require laborious pre-treatment/purification stages for the separation of inhibitor chemical from the interfering brine salts (Chilcott *et al.*, 2000). Moreover, as in the case of Hyamine 1622 assays, the quantification is time consuming, labour intensive and difficult operation (Graham *et al.*, 2010). Calibrations and repeats for sulphonated copolymers required extensive dialysis and sample preparation. HPLC and ICP detection techniques – that achieved accurate measurements within a 5-10% error bar – require P-tagged co-polymer type SI that it is not classified as environmental-friendly additive.

Beyond such analytical techniques, our long experience in luminescence detection has revealed that fluorescence techniques can be surprising suitable for a “smart” real-time scale monitoring (Agenet *et al.*, 2012; Brichart *et al.*, 2014). We found that the industrial expectations of detection thresholds, costs, and management on scale

monitoring matched the time-resolved fluorescence (TRF) analysis. The perspectives of smart monitoring by TRF are focused on two main aspects. Firstly, time-resolved fluorescence spectroscopy differs from the classical steady-state fluorescence by the use of series of light-pulses (instead of a continuous irradiation of the sample); the light emitted by the tracer (lanthanide-based) is then collected after a micro- or milli- second delay and analyzed. The delay between excitation and detection allows a dramatic increase of the S/N (signal-to-noise) ratio because crude oil only emit during a short period whereas the lanthanide ions emit within a long millisecond range. Secondly, the inhibitor molecules and polymers are found to be excellent chelator species for ions (Collins, I.R. *et al.* 2001, Jordan, M. M. *et al.* 2000) and thus they can be used as probes.

In this paper we will prove that TRF detection of lanthanide-chelated inhibitors allows a quantitative monitoring of inhibitors with a user-friendly apparatus and a simple management of samples. Moreover, this technique allows accurate real-time squeeze supervision even in the case of simultaneous detection of two different inhibitors.

Materials and Methods

Solutions used

Synthetic Gabon seawater was used for all calibration and performance studies. The composition of synthetic brine is listed in Table 1. Chemical 1 (based on terpolymer of maleic anhydride, sodium allyl sulfonate and HEDP) and Chemical 2 (based on phosphonate) have been chosen as inhibitors because of their co-exploitation in Gabon sites. Both commercial solutions contained between 10 % and 30 % of inhibitor molecules; in this paper we have always considered the commercial concentration, and we will shift to the real inhibitor concentration during the conclusions. Two series of seawater solutions with an increasing amount of inhibitors have been prepared in order to obtain concentrations ranging from 0 to 100 ppm. A flask containing 100 ppm of Eu-light tracer (NanoH S.A.S.) diluted in 20 g/L NaCl 6.5 pH buffered aqueous solution was prepared for further calibration and performance studies. Typical oilfield synthetic brine for calibration steps has been composed by a mixture of 4.5 mL of Eu-light solution and 0.5 mL of specific inhibitor solution.

	Gabon seawater (mg/L)
NaCl	1921
CaCl ₂	2693
MgCl ₂ .6H ₂ O	528
KCl	114
BaCl ₂ .2H ₂ O	11
SrCl ₂ .6H ₂ O	38

Table 1. Gabon synthetic seawater composition

Calibration and Sample analysis

Standard samples used for calibration have been prepared in PMMA cells with 1 cm optical path. No heating steps were required and cells have been stocked at room temperature. The TRF luminescence signal was collected by using Cary Eclipse spectrophotometer (Agilent Technologies). In time-resolved configuration (75 kW Xenon flash lamp, Czerny-Turner monochromators, $\Delta_{\text{pulse}} = 2 \mu\text{s}$, 800 V PM detector), the excitation wavelength was adjusted to 395 nm, which corresponds to the absorption band of the Eu-light solution, and the emitted light was collected in a gate window of $0.7 \div 1.7 \text{ ms}$ (lamp pulse 50 Hz). The TRF configuration is reported in Figure 1. All of data have been treated by OriginLab software.

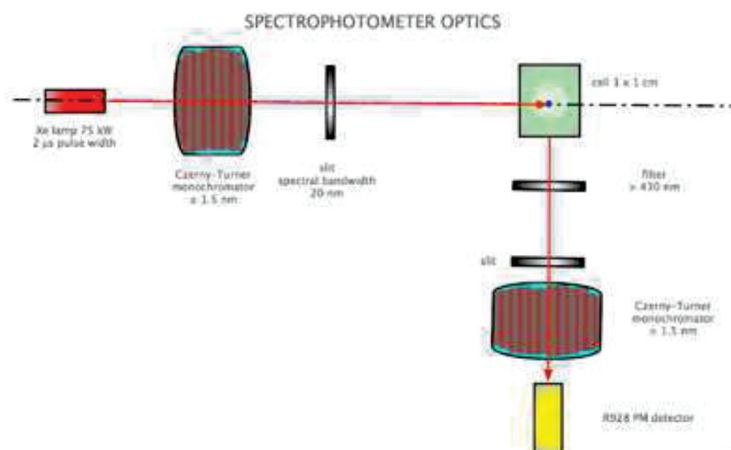


Figure 1. Cary Eclipse TRF spectrophotometer scheme from Agilent Technologies

Presentation of Data and Results

Optical signature of Eu-light chelated inhibitors

The TRF detection applied to the smart real-time scale monitoring appears as a fast, reproducible, and easy procedure that does not require any time-consuming pre-treatments nor complex calculations. The calibration series of samples were easily obtained from 100 ppm - standard solution by serial dilutions. Neither gel-filtering nor other purification steps have been required before the optical analysis; all samples have been stocked at room temperature. The Eu-light tracer solution has been directly mixed with the inhibitor samples without pre-treatments. All ready-to-use measurement samples were prepared by dispensing 2 mL of fluorescent mixture into PMMA standard fluorescence cells.

The signal obtained by TRF fluorescence is typical of chelated europium ions and really easy to treat. Terbium tracer solution has also been used with excellent results (Brichart et al., 2014). The reasons for using Eu-light above other lanthanide-based solutions are manifold. Firstly, under UV light irradiation the europium element (+3 oxidation state and $4f^6$ electronic configuration) displays monochromatic phosphorescence emission in the visible range, with two main emission transitions at 595 nm and 615 nm (Figure 2 right) (Liu, 2005; Lakowicz, 2008). The millisecond timescale emission of europium is excellent for monitoring phenomena in oil waste. Indeed, the collection of luminescence signal by TRF apparatus (e.g. 0.7 ms delay time) allows the separation of the tracers' signal (long-life emission) from the crude oil background (that emits in a short temporal range till the microseconds). As a consequence, the increasing S/N ratio (i) directly limits the amount of tracers necessary for analyses and (ii) enhances the threshold of inhibitor quantification. Furthermore, the fact that Eu^{3+} ions display excitation peak centred at 395 nm (i) facilitates the measurements using low-cost disposable plastic cells instead of quartz cells (Figure 2 left) and (ii) reduces the influence of signal coming from organic compounds of oil waste. The two main emission peaks in the red region of visible spectra correspond to the magnetic dipole (595 nm) and electronic dipole (615 nm). Their ratio gives information about the close environment of europium ions: the chelations of europium tracer by inhibitors modify the ratio of peaks and then give the signature of inhibitor species. The presence of chelators also increases the quantum yield and the lifetime of europium ion by displacing water molecules away from the emitter center. The Eu^{3+} complexes formed remain stable at room temperature during the measurement session and no photobleaching was observed. The following experimental analyses will prove that Eu-light tracers seem to be good candidates for the real-time monitoring of scale inhibitors.

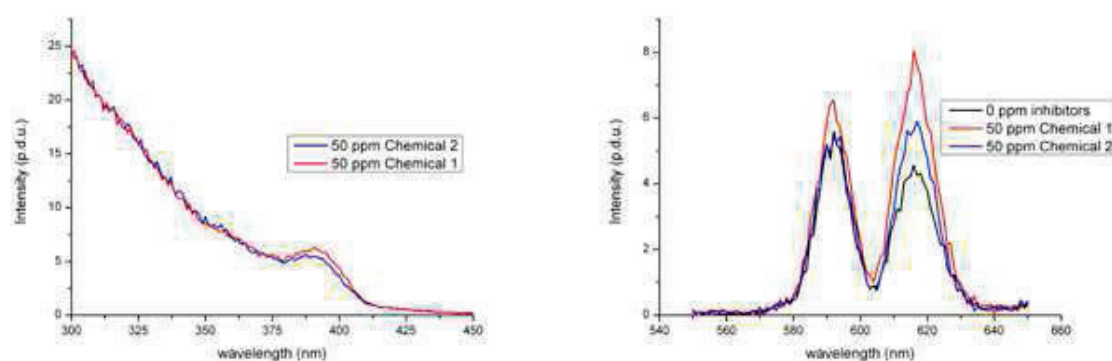


Figure 2. (left): excitation spectra of Chemical 1 and Chemical 2. The emission wavelength was fixed to 615 nm, delay 0.2 ms, gate time 1 ms. The peak at 395 nm is specific of europium ions. (right): emission spectra of inhibitors under 395 nm excitation (delay 0.2 ms). The signal of Eu-light in presence of Chemical 1 is more intense than the one of Chemical 2 at the same concentration. The ratio between the 595 nm and 615 nm peak depends on the nature of inhibitor and the parameters used (delay, gate, and excitation wavelength).

Calibration curves

Standard curves have been acquired for the estimation of inhibitors concentrations in Gabon brine. For that purpose, a fixed amount of Eu-light solution has been added to incremental doses of inhibitors. The detection parameters such as PM voltage, slits and integration time have been fixed for all measurements. Under a 395 nm monochromatic irradiation, we collected the emission signal in a 10 nm - window centered at 595 nm and at 615 nm. The delay time has been varied from 0.3 ms to 0.7 ms while the gate time was fixed at 1 ms. A dozen of

independent repeats have been performed during a 7 days time period; two samples of each concentration were measured daily and no significant difference of signal has been observed. Figure 3 summarizes the optical response of Chemical 1 and Chemical 2 inhibitors coupled with Eu-light tracer.

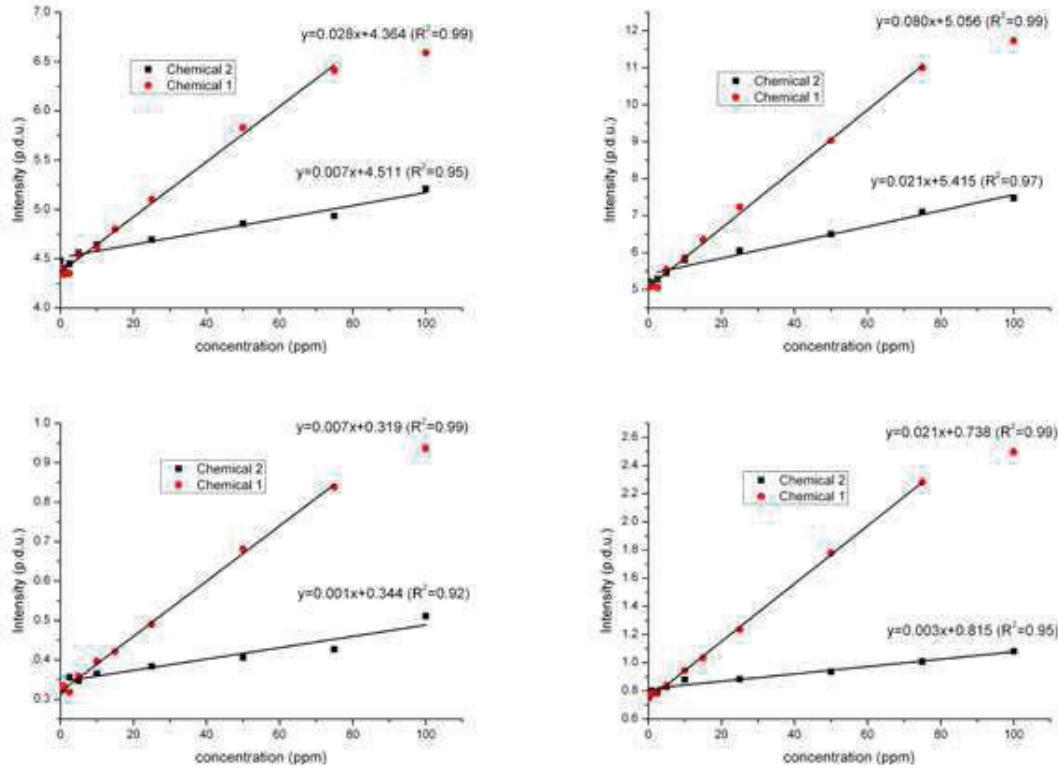


Figure 3. Calibration curves of Chemical 1 and Chemical 2 in the range 0 - 100 ppm diluted in Gabon water. Four different detection conditions have been considered (395 nm excitation, gate 1 ms). A: delay 0.3 ms, peak 595 nm; B: delay 0.3 ms, peak 615 nm; C: delay 0.7 ms, peak 595 nm; D: delay 0.7 ms, peak 615 nm. The fitting of experimental points considers the sub-range 2.5 ppm – 100 ppm for Chemical 2 and 2.5 ppm – 75 ppm for Chemical 1. R^2 values prove the application of TRF method for Gabon tests.

Both series of samples (the two test inhibitors with increasing concentration mixed with Eu-light solution) have been observed with TRF apparatus: in the graphs A and B we fixed a delay time of 0.3 ms whereas in the graph C and D the delay increases till 0.7 ms. Moreover, in graphs A and C we reported the intensity of 595 nm peak and in graphs B and D the intensity collected at 615 nm.

The experimental points reported in the graphs denote a linearity of luminescence signal with the inhibitor concentrations that is fundamental for the perspective of accurate inhibitor quantification: for n independent measurements, we associate n linear equations and the solving of such linear system gives the values of concentrations. Considering the problem of only two inhibitors additives (called 1 and 2), the system becomes:

$$\begin{cases} I_a = A_a + K_{1a}[1] + K_{2a}[2] \\ I_b = A_b + K_{1b}[1] + K_{2b}[2] \end{cases}$$

where I represents the intensity of luminescence and the subscript a and b indicate a specific measure. The values K are coefficients that indicate the proportionality with the corresponding inhibitor concentration. The amount of separate inhibitors can be calculated by:

$$[1] = \frac{(K_{2b}I_a - K_{2a}I_b) - (A_aK_{2b} - A_bK_{2a})}{(K_{1a}K_{2b} - K_{2a}K_{1b})}$$

$$[2] = \frac{(K_{1b}I_a - K_{1a}I_b) - (A_aK_{1b} - A_bK_{1a})}{(K_{2a}K_{1b} - K_{2b}K_{1a})}$$

In the range 2.5 – 50 ppm (the typical concentration used for real inhibitor monitoring), the response of tracer was linear with the inhibitor concentration for both series. The fitting of experimental points by a linear function gave R^2 values higher than 0.95 for Chemical 2 and even 0.99 for Chemical 1. In Chemical 2 samples, we clearly distinguished two behaviours with a break of the derivative curve at 2.5 ppm; the slope of tangential fit for small amounts of inhibitors (0 – 2.5 ppm) was higher than the one calculated in the range 2.5 ppm – 50 ppm. As expected, the signal collected after 0.7 ms delay was lower than the one collected after short delay (0.3 ms); beyond 0.7 ms delay, the signal collected reaches the same magnitude as the background noise and measurements have not been taken into consideration. Moreover, Chemical 1 samples exhibited more intense luminescence in all conditions; for example (Figure 3B), the slope for Chemical 1 series was equal to 0.080 whereas it decreased to 0.020 in Chemical 2 samples.

Supplementary calibration curves (e.g. emission peak at 595 nm) give additional information for the solving of system and can dramatically decrease the error bar on inhibitor quantification; in principle, we can choose two out of four courbes of Figure 3 (e.g. intensities at 595 and 615 nm with 0.7 ms delay) to solve the equations. For further analytical development we take into account the calibration curves where the difference of slope between inhibitors is maximal.

Performance curves

The calibration curves have been used for the estimation of both inhibitors amounts in some Gabon brine solutions containing different mixtures of Chemical 1 and Chemical 2 (5 – 50 ppm range); the final result will give us the efficiency of TRF method.

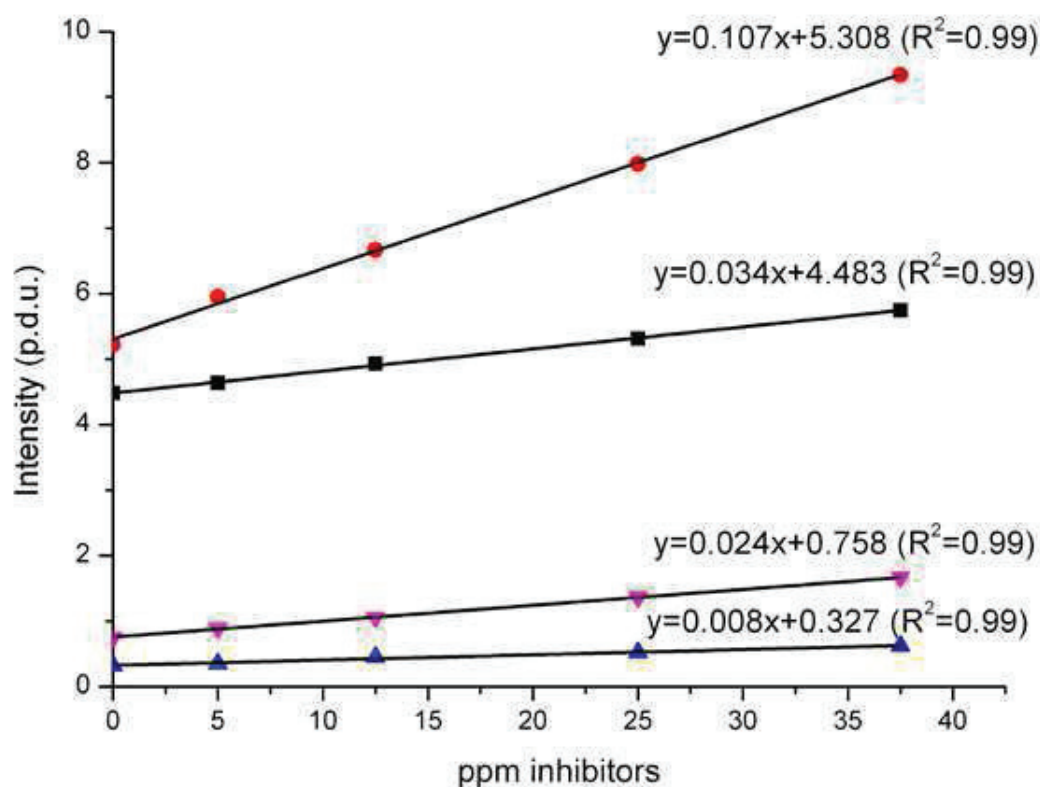


Figure 4. Performance courbes of 1:1 ratio Chemical 1 : Chemical 2 in Gabon water using Eu-light TRF detection (blue: delay 0.7 ms, peak 595 nm; violet: delay 0.7 ms, peak 615 nm; black: delay 0.3 ms, peak 595 nm; red: delay 0.3 ms, peak 615 nm). In all cases, the linearity of experimental points is proven by mathematical fit with $R^2 > 0.99$ and confirms the accuracy of TRF detection.

A first test has been made on samples that display an inhibitor ratio of 1:1 (Figure 4). Four separate measurements have been performed for each sample (delay 0.3 and 0.7 ms, emission collected at 595 and 615 nm). The fact that experimental points perfectly fit with a linear function (R^2 coefficients equal to 0.99) was not expected, but it boosted the performance of TRF technique. Indeed, we verified that the luminescence signal of one species (e.g. Chemical 2) is not dependent on the other one (e.g. Chemical 1), and their sum gives the total

collected signal. We want to point out that even though Chemical 1 displays an intensity value 4 times greater than that of the Chemical 2, the total signal remains exactly the sum of them.

In a second test, we estimated the concentration of a single inhibitor species in a mixture by solving the equations. Beyond the 5 – 5 ppm, 12.5 – 12.5 ppm, 25 – 25 ppm and 37.5 – 37.5 ppm samples, solutions containing a ratio 5 ppm Chemical 1 – 25 ppm Chemical 2 and 25 ppm Chemical 1 – 5 ppm Chemical 2 have been prepared. The results were amazing since all of theoretical values were situated within the error bars (Table 2). Calculations for samples containing 1:1 of inhibitors give concentrations that differ from the nominal value of about 10%. The same margin of error was obtained for 1:5 and 5:1 ratios; for these two samples we chose as calibration curves the (i) Chemical 1 curve and (ii) the 1:1 mixture curve.

Chemical 2 _{theoretical} (ppm)	Chemical 1 _{theoretical} (ppm)	Chemical 2 _{experimental} (ppm)	Chemical 1 _{experimental} (ppm)
5	5	6.3	5.7
12.5	12.5	13.2	12.9
25	25	28.3	25.8
37.5	37.5	40.3	38.2
5	25	6.4	22.7
25	5	22.2	5.5

Table 2. Inhibitor quantification in sample containing both Chemical 1 and Chemical 2 compounds diluted in Gabon water. The experimental values closed to the nominal ones confirm the accuracy of TRF detection.

Conclusions

The residual scale inhibitor detection of Chemical 1 and Chemical 2 compounds in Gabon waters has been successfully performed by time-resolved fluorescence (TRF) spectroscopy. A tracer solution of Eu-light has been added to the Gabon water containing a single or multiple inhibitors and its luminescence signal monitored. The low amount of test water (9/10 are constituted of the Eu-light solution) necessary for the measurements gives an excellent sensitivity to the analysis set-up. The performances of TRF technique comes from the specific signature of the Eu-light tracer - that emits light over the crude oil signal – when it is chelated by inhibitors. Hence, a smart real-time scale monitoring is possible with a user-friendly analysis of fluorescence intensities of test waters. The linearity of calibration curves in the range 2.5 – 50 ppm is excellent for monitoring not only Chemical 1 or Chemical 2 compounds but also other kind of additives that present a strong interaction with luminescent tracers. The accuracy is even enhanced by the consideration that the real concentration of inhibitor detected is 10-30% of the commercial solutions used in this paper, which means an experimental quantification threshold below 1 ppm. Moreover, the fine assortment of time-resolved studies opens the ways for simultaneous multi-detection of scale inhibitors, without any interactions with residual oil or other chemical additives. The oil field industries have been warned.

References

- Agenet, N.; Brichart, T.; Martini, M.; Crowther, N.; Perriat, P.; Tillement, O. Fluorescent Nanobeads: a First Step Toward Intelligent Water Tracers; Society of Petroleum Engineers, 2012.
- Boak L. S. and Sorbie K., New Developments in the Analysis of Scale Inhibitors, SPE Production & Operations 25, 533, 2010.
- Brichart T., Moussaron A., Marais A., Martini M., Tillement O., Hurtevent C., Baraka-Lokmane S. 2014. The Use of Fluorescent Tracers for Inhibitor Concentration Monitoring Useful for Scale Inhibitor Squeeze Evaluation. Presented at 8th International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur 10-12 December 2014.
- Chilcott, N.P., Phillips, D.A., Sanders, M.G., Collins, I.R. and Gyani, A. 2000. The Development and Application of an Accurate Assay Technique for Sulphonated Polyacrylate Co-polymer Oilfield Scale Inhibitors. Presented at the International Symposium on Oilfield Scale, 26-27 January 2000. [http:// dx.doi.org/10.2118/60194-MS](http://dx.doi.org/10.2118/60194-MS)
- Collins, I. R.; Jordan, M. M. Occurance Prediction And Prevention Of Zinc Sulfide Scale Within Gulf Coast And North Sea High Temperature/High Salinity Production Wells; Society of Petroleum Engineers, 2001.
- Graham, G. M.; Sorbie, K. S.; Boak, L. S.; Taylor, K. , Development and application of accurate detection and assay techniques for oilfield scale inhibitors in produced water samples, International Symposium on oilfield chemistry 1995, 543–557.
- Graham, G.M., Munro, I., Harvison, N., Marshall, K. and Kyle, M. 2010. Improved Scale Inhibitor Assay for Sulphonated Polymers in Oilfield Brines. Presented at the SPE International Conference on Oilfield Scale, 26-27 May 2010. <http://dx.doi.org/10.2118/131100-MS>
- Johnstone J.; Toivonen S., Griffin R., O'Brien A.; Mundill P., Siivonen J., Väisänen P., Tiittanen S., Lehmusto M., Härmä H., Hänninen P., Teimonen T., Novel Method for Real-Time Monitoring of Scale Control Products at the Site of Use, SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition held in Aberdeen, Scotland, UK, 14–15 May 2014.
- Jordan, M. M.; Sjursæther, K.; Edgerton, M. C.; Bruce, R. Inhibition of Lead and Zinc Sulphide Scale Deposits

Formed during Production from High Temperature Oil and Condensate Reservoirs.; Society of Petroleum Engineers, 2000.

Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy; Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008.

Liu, G. and Jacquier, B., Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, 2005.

Annexe 12

Article 2

Quantification des additifs chimiques (II)

Conférence

Society of Petroleum Engineers, Aberdeen (2016)

Titre

Time-resolved fluorescence for the monitoring of both scale and corrosion inhibitors : a game-changing technique

Auteurs

Marais, A.

Lepoivre, F.

Ould-Metidji, M.

Collet, A.

Tillment, O.

Hurtevent, C.

Baraka-Lokmane, S..



Society of Petroleum Engineers

SPE-179867-MS

Time-Resolved Fluorescence for real-time Monitoring of both Scale and Corrosion Inhibitors: a game-changing Technique

A. Marais, M. Martini, F. Lepoivre, M. Ould-Metidji, A. Collet, O. Tillement, Université de Lyon; C. Hurtevent, S. Baraka-Lokmane, Total

Copyright 2016, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition held in Aberdeen, Scotland, UK, 11–12 May 2016.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

Abstract

Inhibitor products have been widely used to reduce both steel corrosion and scale deposition on pipelines, tubings and safety valves in critical offshore sites. Their simultaneous injection with brine has gradually increased the lifetime of production wells with incontestable benefits for the oil and gas industry. However, the large use of such additives has not been followed by the development of any efficient technique of dosage that considers the strict requirements of an offshore platform.

In this paper, we describe a novel method of chemical dosage that takes into account all the on-site technical and practical parameters, such as the quantification thresholds or molecule specificity, the real-time monitoring, the resistance and compactness of measurement device and a user-friendly interface of measurement. Current techniques of inhibitor monitoring that use elemental analysis (ICP, MS, ...) for sub-ppm quantifications appear too complex for a successful long-term on-site industrial exploitation due to the bulky dimensions of apparatus and the delay and complexity of analysis.

A long-term collaboration between University of Lyon and Total EP has defined a simple and accurate method for inhibitor monitoring based on the use of lanthanide tracers and the Time-Resolved Fluorescence (TRF) technique. We exploited the fact that inhibitor chemicals (i) are good chelators for lanthanide ions and (ii) amplify the luminescence signal of rare-earths. In this way we are able to collect the photon emission signal by TRF apparatus and dosing the inhibitors. The portability of the TRF device as well as the sensitivity of detection have been engineered in order to obtain a sub-ppm quantification threshold via 1-click task. Several carboxylates, phosphonates and sulphonates additives diluted in brine solutions has been easily measured out even in presence of residual oil. More than 20 commercial inhibitor solution samples were quickly prepared and dosed with an impressive linearity of response (R^2 test > 0.996) in the 10 – 100 ppm range. Any further extension of range has been possible. In addition, we were able to quantify two inhibitors (scale – scale, scale – corrosion) in the same brine water. This technique certainly opens a new conception of smart chemicals management in oil and gas production for (i) a dramatic minimization of the injected compounds (ii) a reducing delay in pipelines monitoring, and (iii) a shut down of expenses of pipeline maintenance.

Introduction

The industrial innovations in oil and gas production has been the driving force behind (i) the minimization of ecological impacts of exploitation and (ii) the increase of profit margin. Even in a scenario where the stock market price of crude oil is low, the increasing of production efficiency will be

crucial for the future of industry business. The quest for innovation becomes more than ever essential in remote offshore platforms where expenses are still dramatically higher than for on-shore extraction.

We would like to take up the challenge, focusing on the critical problem of scale and corrosion management. In this paper, we suggest a novel powerful tool for the smart monitoring of inhibitors additives injected during oilfield exploitation. Our method - based on Time-Resolved Fluorescence (TRF) technology - allows a simple, accurate and efficient quantification of chemicals below ppm ranges, even for double (scale – scale, scale – corrosion) quantification. A series of laboratory experiments proves the feasibility of TRF in further real-time offshore applications.

Why TRF should be considered as a game-changing technique?

The prevention of scale formation and corrosion damages in petroleum pipelines and facilities remains an important challenge (Figure 1). Several interconnected factors, such as (i) the seawater composition used for secondary and enhanced-recovery waterflooding operations; (ii) the formation water of oilfield; (iii) the gradients of temperature and pressure within pipelines are the origin of pipeline damages and the drop of extraction efficiency. For example, the incompatible mixing of injected brine water (high concentration of SO_4^{2-} anions) and formation water (containing Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} divalent ions) dramatically induces the precipitation of insoluble calcium, barium or strontium sulphates or even other incompatible fluids include sulphide scale (ZnS). The oil production may fall to zero in few hours due to the pores restriction, with further dangers for installations including blockage of pipeline and equipment, energy leak, accelerate corrosion, and severe accidents. Moreover, the presence of corrosive agents in produced water such as carbon dioxide, hydrogen sulphides, organic acids and salts such as chlorides and sulphates decrease the average-life of facilities.



Figure 1: Scale formation in pipeline. The combined effect of high pressure and temperature with the high concentration of scale precursors dramatically decrease the efficiency of oil and gas production.

A lot of strategies have been deployed by companies in order to reduce the scale and corrosion damages; the periodical addition (squeeze treatment) of inhibitor chemicals seems to be the best way to control scale and corrosion formations. Inorganic (such as sodium hexametaphosphate, sodium poly(phosphate), sodium pyrophosphate), organic (such as phosphate esters, phosphonates, poly(acrylic acid) and poly(maleic acid)) inhibitors are frequently injected within pipelines. The high amount of inhibitors daily used - not only in oil exploitation but also in many other industrial treatment processes - requires a continuous and efficient monitoring (Graham, G. et al. 1995, Boak, L.S. and Sorbie, K., 2010).

The current techniques used for chemicals management (colorimetric analysis, inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy, UV spectrophotometry, hyamine method, ion chromatography HPLC) often display some limitations *e.g.* setup and running costs, size, real-time monitoring. Some of them also require laborious pre-treatment/purification stages for the separation of inhibitor chemicals from the interfering brine salts (Johnstone, et al., 2014). In the case of Hyamine 1622 assays, the quantification is

time consuming, labour intensive and difficult to apply in real-time mode (Chilcott et al. 2000, Graham et al. 2010) HPLC and ICP detection techniques – that achieved accurate measurements within a 5-10% error bar – require P-tagged co-polymer type scale inhibitor (SI) that it is not classified as environmental-friendly additive.

Here, the TRF method – as detailed in the following paragraphs – may represent a breakdown from the past technologies not only because it display sub-ppb accuracy as well multi-detection (scale or corrosion chemicals) but also because it can be set up in offshore sites (Agenet et al. 2012, Brichart et al. 2014, Martini et al., 2015).

Principles and engineering

With TRF technique, we would like to shift from the hard-working management procedures (preparation and shipment of samples, laboratory facilities, exploitation of results) to a user-friendly portable monitoring device. The principle of TRF is simple: the production sample is (i) firstly mixed with a revealing solution and (ii) then analyzed with a portable apparatus for direct result. The product engineering focused on 1-click interface where all scientific aspects have been *a priori* optimized.

TRF apparatus: With the abbreviation of Time-Resolved Fluorescence we indicate an evolution of classic luminescence techniques, widely applied to cells and biomolecules detection. Instead of illuminating the sample with a continuous beam of light and recording the intensity simultaneously, in time-resolved measurements the marked sample is exposed to a series of microsecond light pulses (typically shorter than the decay lifetime of the marker) and the emission signal of marker is then collected after a fixed delay, *e.g.* in the millisecond range (Figure 2). This cycle is repeated until the signal to noise (S/N) ratio is adequate for the application.

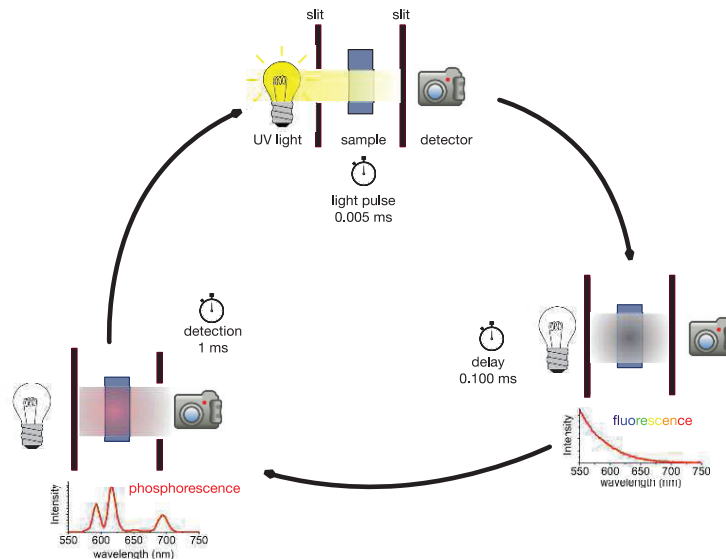


Figure 2: TRF principle: (i) an UV flash lamp irradiates the cell containing the sample, (ii) a triggered device delays the acquisition of signal (fluorescence signal not recorded), (iii) acquisition of emission light during a gate time. The cycle is repeated for increasing S/N ratio.

As shown in Figure 3, a typical TRF device is composed of:

- an UV flash lamp (5 μ s light pulse) that irradiates the cell containing the sample;
- a triggered electronics that delays the acquisition of signal;
- a Czerny-Turner monochromator that selects the excitation and emission wavelengths
- a 90° PM detector that collects the specific emission light of marker during a gate time.

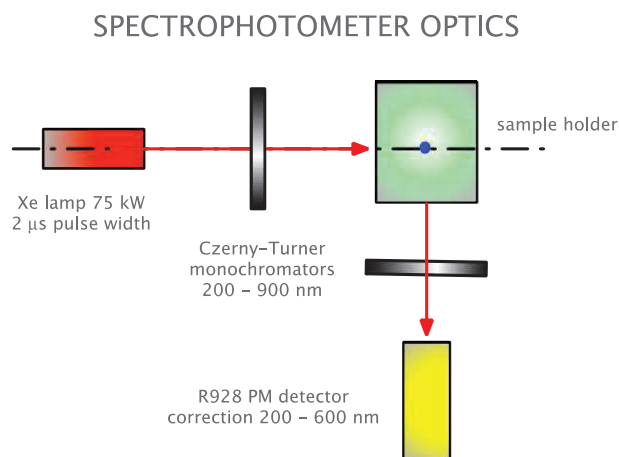


Figure 3. TRF optical configuration. The principle of measurement for both commercial Cary Eclipse (Agilent Technologies) and INIBOX is similar but the electronics and interface is dedicated.

Revealing solution: The test sample must be tagged by specific luminescent marker before the TRF measurement; the revealing solution contains lanthanide ions such as europium (Eu^{3+}) and/or terbium (Tb^{3+}). Some of Rare-Earth (RE) elements display interesting luminescence properties due to their unique electronic configuration; in the trivalent state (Ln III), the shielding of the 4f orbitals by the filled $5p^6 6s^2$ sub-shells induces parity-forbidden 4f–4f electronic transitions. Each transition – that involved characteristic long-live narrow-line emission bands in the visible region – is then quantified by TRF apparatus (Figure 4). Characteristic optical signatures (emission and excitation spectra, lifetime values) are obtained as a function of (i) the nature of marker ions and (ii) the interaction between the marker and chemicals.

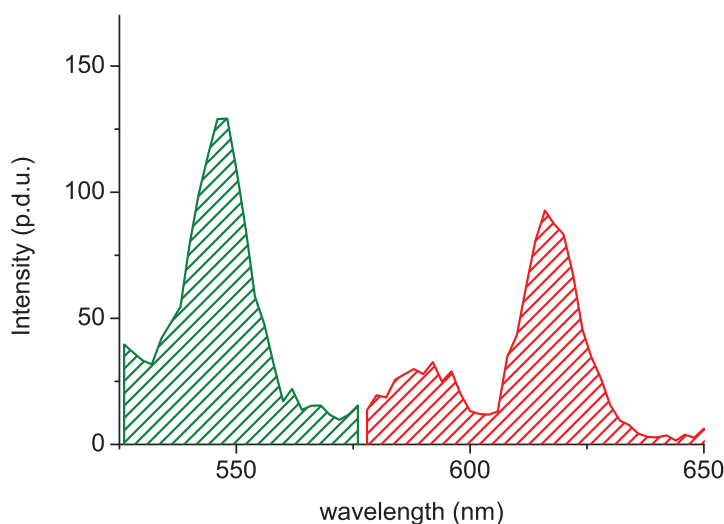


Figure 4: Tb^{3+} (green) and Eu^{3+} (red) ions emission spectra under UV excitation detected by TRF apparatus. Characteristic emission energy gap peaks of lanthanides are not influenced by brine composition nor temperature/pressure gradients. Vice versa, the intensity of peak is correlated to the surrounding conditions of RE ions.

Lanthanide – inhibitors interaction: The TRF signal of revealing solution is very sensitive to the surroundings of lanthanide ions (Liu, 2005, Lakowicz, 2008). Pure aqueous solutions of rare-earths display poor TRF luminescence signal due to the non-radiative desexcitation pathways of 4f-electrons via O-H phonons. Elegant theories established that the quenching of Ln^{III} luminescence is proportional to the number of O-H oscillators in the first coordination sphere (Brichart et al., 2014).

The addition of inhibitors chemicals (anti-scale, anti-corrosion, polymers) to the revealing solution forms chelating species that wraps the Ln^{III} ions (Figure 5) and sweeps away the water molecules. Depending on chemical used, the number of coordinated water molecules decreases from nine (100% water – high luminescence quenching) to almost zero (best TRF signal), e.g. in dipicolinic acid complexes. Commercial inhibitors include a wide variety of ligand moieties - such as simple chloride and sulfate anions, carboxylate groups and nitrogen donor atoms, phosphonates or the new carboxymethyl inulin biopolymers – that interact specifically with lanthanide ions once mixing with the revealing solution (Collins, I.R. et al. 2001).

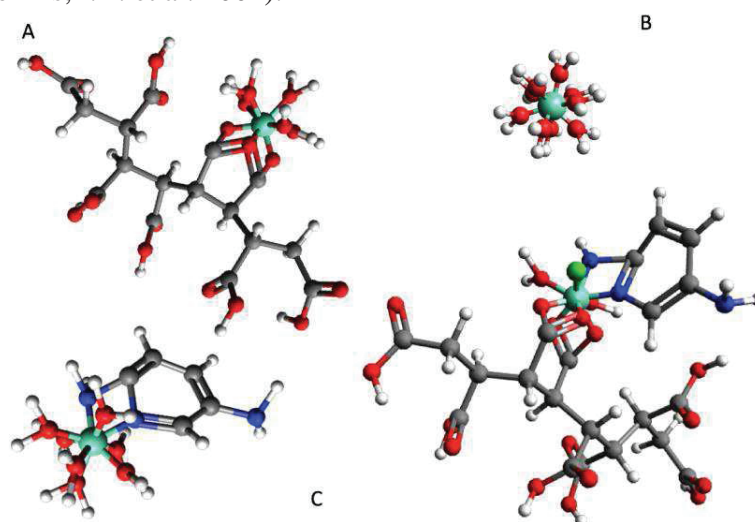


Figure 5: 3D representation of chemical structure of Terbium complexes (Tb: green, O: red, N: blue). A: Terbium ions chelated by maleic acid derived macromolecules; B: Terbium ions in aqueous solution coordinate 9 H_2O molecules; C: Terbium ions chelated by anti-corrosion chemicals

Materials and Methods

Chemicals: Synthetic Perpetua (Angola), and Elgin (Scotland) seawater were prepared following the composition described in Table 1. Angola brine composition remains below 50 000 mg/L whereas in Elgin site the concentration of salts is higher than 300 000 mg/L. Commercial scale inhibitors SC1 and SC2 (based on phosphonate) and corrosion inhibitor CR1 (based on imidazole) were chosen because of their co-exploitation in both sites. The real concentration of commercial solutions in terms of active chemical compound is unknown (probably between 10 % and 50 %) and then not considered in our dosage. A flask containing europium salt diluted in 20 g/L NaCl 6.5 pH buffered aqueous solution (NanoH S.A.S., Lyon, France) was used as revealing solution RS1. A second flask containing terbium in 20 g/L NaCl 6.5 pH buffered aqueous solution (NanoH S.A.S., Lyon, France) was prepared as revealing solution RS2.

Ion	Concentration (mg/L) Perpetua	Concentration (mg/L) Elgin
Na^+	15190	90480
Ca^{2+}	417	18597
Mg^{2+}	184	1088
K^+	161	10594
Ba^{2+}	14,7	2266
Sr^{2+}	14,5	614
Cl^-	23648	186863
HCO_3^-	737	0

Table 1. Brine water composition (Perpetua and Elgin).

Samples preparation: A calibration curve is performed for each production site and chemical used. A set of samples containing an increasing amount of inhibitors (*e.g.* 0 - 100 ppm) were (i) prepared in reconstituted brine water, (ii) diluted (*e.g.* 10%) in the revealing solution, and (iii) - after 30 min of mixing at room temperature - measured by TRF.

The same protocol and parameters were then applied to the unknown sample and the TRF signal compared with above-mentioned calibration curve. LabView interface managed the whole technical and analytical procedure and gave the concentration of unknown sample by mathematical extrapolation of linear fit.

TRF instrument setup: Standard samples used for calibration have been prepared in PMMA cells 10 x 10 mm optical path. No heating steps were required and cells have been stocked at room temperature. The TRF luminescence signal was collected by using Cary Eclipse spectrophotometer (Agilent Technologies). In time-resolved configuration (75 kW Xenon flash lamp, Czerny-Turner monochromators, Δ pulse = 2 μ s, 800 V PM detector), the excitation wavelength was adjusted to 350 nm for RS1 revealing solution and 310 nm for RS2. The gate window of detector as well as the slits depend on the experiment and they will be detailed later. All data have been treated by OriginLab software.

A portable field TRF apparatus (INIBOX) developed by Axint SAS (Lyon, France) is tested. It includes a tuned pulsed Xenon lamp, an optical fiber that pipes the source light till the sample holder (10 x 10 mm PMMA cell), dycroic filters for the light selection, and a hi-sensitivity PM counting detector. All the electronic and triggering between light source and detection are customized for oil field applications. A simple interface was compiled by LabView software and is compatible for Windows 10 operating systems.

Data analysis: Single-inhibitor brine samples dosage is achieved by extrapolation from linear calibration curve:

$$I_{TRF} = I_0 + K[inhibitor]$$

I_0 represents the signal of revealing solution in absence of chemicals, K is the slope obtained from calibration, and $[inhibitor]$ is the unknown chemical concentration.

Double-inhibitors mixture (scale – scale, scale – corrosion) quantification requires two calibration curves under conditions a or b , chosen from the following list: revealing solution composition, delay and/or gate time, excitation and/or emission wavelength. The resolution of equation system gives directly the concentration of both species:

$$I_a = A_a + K_{1a}[1] + K_{2a}[2]$$

$$I_b = A_b + K_{1b}[1] + K_{2b}[2]$$

I represents the TRF intensity of unknown sample, K and A values are the slope and the intercept obtained from calibration curves respectively. Then:

$$[1] = \frac{(K_{2b}I_a - K_{2a}I_b) (A_aK_{2b} - A_bK_{2a})}{(K_{1a}K_{2b} - K_{2a}K_{1b})}$$

$$[2] = \frac{(K_{1b}I_a - K_{1a}I_b) (A_aK_{1b} - A_bK_{1a})}{(K_{2a}K_{1b} - K_{2b}K_{1a})}$$

Discussion of results

Advantages of using lanthanide revealing solutions

The use of Europium or Terbium ions as revealing solution for anti-scale and/or anti-corrosion chemicals gives undoubt advantages, firstly in term of signal-to-noise (S/N) ratio, and second in term of specificity. The mixture of revealing solution and inhibitors samples forms stable chelating species at room temperature, easy to detect by TRF apparatus.

Under UV light irradiation, lanthanide ions display monochromatic phosphorescence in the visible range, green colour for Terbium and red colour for Europium (Figure 4). The emission bands are narrow and remarkably insensitive to environmental changes (temperature, solvent); the wavelengths barely shift more than 5 nm. Moreover, the presence of large Stokes shift (the energy gap between absorption and emission transitions band) - often higher than 200 nm - prevents any problem of self-absorption characteristic in organic dyes. As consequence, (i) the two emission colours open perspectives for any further chemicals coding, and (ii) the excitation wavelength within 300 – 400 nm range allows the use of low-cost disposable plastic cells.

Another interesting peculiarity of lanthanides is related to their long-lived millisecond range luminescence. Such timescale emission is excellent for the monitoring of complex phenomena *e.g.* the presence of oil waste, contaminated production waters. The collection of TRF long-lived luminescence signal (*e.g.* 0.7 ms delay time) allows the separation of the marker signal (long-life emission) from the crude oil background noise (nanoseconds or microseconds range due to organic compounds). In general, the S/N ratio as well as the limit of quantification (LOQ value) increase with the delay time. For example, with TRF we are able to separate luminescence signal by portions of gate time: *e.g.* (0 ms delay, 0.2 ms gate), (0.2 ms delay, 0.2 ms gate), (2 ms delay, 0.2 ms gate) values give information about the organic phase (the shortest timebase), about an intermediate inhibitor chemical (0.2 ms delay, 0.2 ms gate), and about another chemical (2 ms delay, 0.2 ms gate) (Figure 6). We would like to highline that the revealing solution is sensitive to the affinity between lanthanide ions and inhibitors, *i.e.* an inhibitor with excellent chelating properties increases both TRF signal and lifetime of marker.

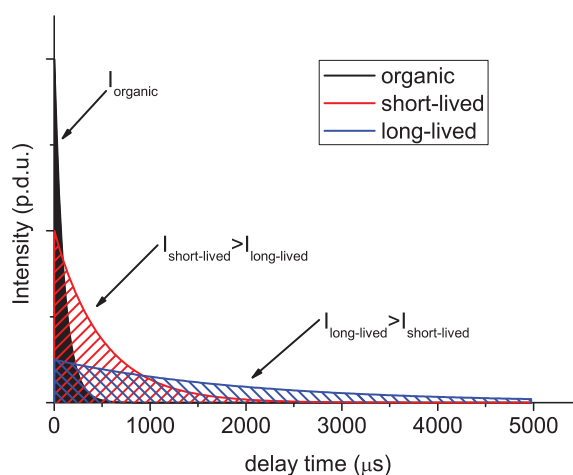


Figure 6: Temporal selection of TRF signal. The selection of delay time allows (i) the quantification of different inhibitors signal (*e.g.* short lived inhibitor at 0.2 ms, long-lived chemicals at 2 ms) and (ii) the organic phase removing.

Single inhibitor quantification

We investigated the TRF quantification of two separate inhibitors (scale SC1 and corrosion CR1) diluted in production brines (Perpetua and Elgin waters). Following the protocol described above, a set of brine samples ranging from 0 to 100 ppm of the specific inhibitor (a typical range of concentrations used in exploitation) were mixed with revealing solution RS1 (10% dilution) and analyzed by laboratory TRF apparatus and the portable field one. The detection parameters such as PM voltage, slits and integration time were fixed for all measurements. The signal has been collected in a 10 nm - window centered at 615 nm, under 350 nm monochromatic irradiation. A dozens of independent repeats have been performed during a 7-day time period (Figure 7).

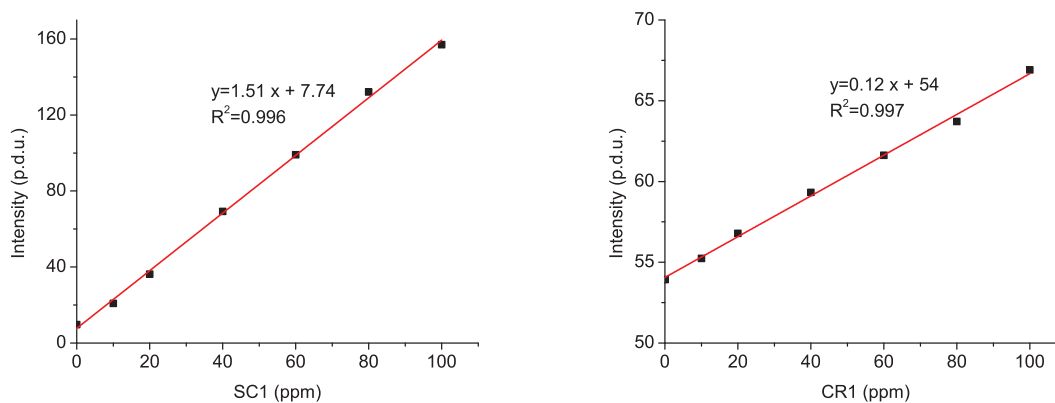


Figure 7: Calibration curve of scale inhibitor in Elgin brine (left), corrosion inhibitor in Perpetua brine (right). Revealing solution based on europium ions, 350 nm excitation, 617 nm emission, delay time 0.6, gate time 1 ms. The fitting of experimental points in the 0 ppm – 100 ppm range prove the linearity of TRF signal with the inhibitor concentration.

The slope of linear fitting found in SC1 chemical is equal to 1.51 ppm^{-1} whereas in CR1 samples is around 0.12 ppm^{-1} . As expected, anti-corrosion chemicals display lower affinity with the revealing solution than the anti-scale chemicals. Additional samples measured in Elgin reconstituted water with -20% salts content displayed superimposes calibration curves, *i.e.* the influence of brine composition is almost negligible (Figure 8). Indeed, the simple 10% dilution of samples in revealing solution reduces all interferences due to the brine composition.

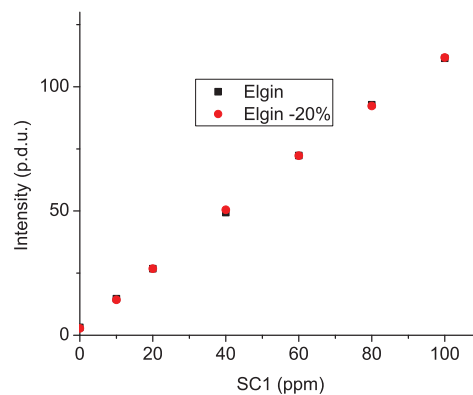


Figure 8: Influence of salt on TRF measurements. The scale inhibitor SC1 displays the same linear TRF trend in both brines (20% composition difference)

Double scale – scale inhibitors quantification

The simultaneous quantification of two scale inhibitors (SC1, SC2) in brine waters (Elgin) needs two calibration curves under conditions *a* and *b*, as described previously. Two revealing solutions based on europium ions were prepared as condition *a* and condition *b*; the first one buffered at pH 4.5 (condition *a*), the other one buffered at pH 6.5 (condition *b*). For the measurements, we fixed the excitation wavelength (350 nm) and the emission wavelength (615 nm), but the delay time depends on the conditions: delay 0.1 ms – gate time 1 ms for the condition *a*, 0.6 ms – 1 ms for condition *b*.

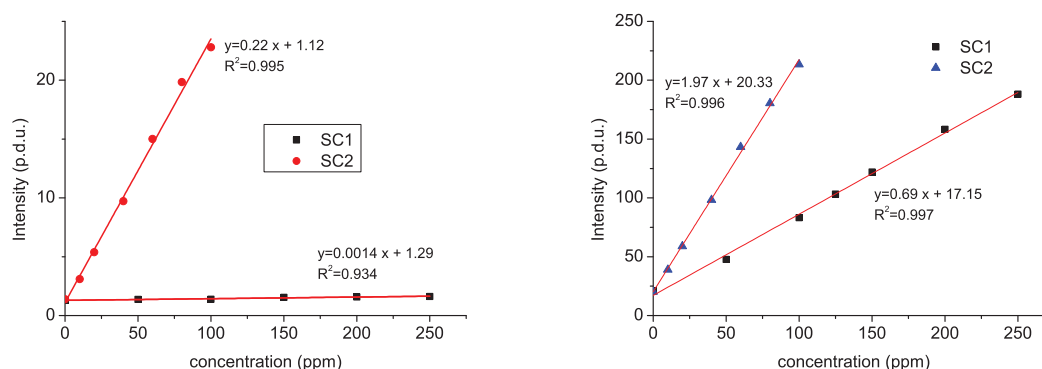


Figure 9: Double quantification of scale inhibitors SC1 and SC2 in Elgin brine under condition *a* (left) and condition *b* (right). The condition *a* (revealing solution at pH = 4.5) is sufficient to distinguish the nature of anti-scale chemicals (SC1 slope = 0.0014 ppm^{-1} , SC2 slope = 0.22 ppm^{-1}).

Under condition *a*, the scale-inhibitor SC1 displays low TRF signal due to pH effect; even at high concentrations (closed to 250 ppm), the signal is not far from the LOQ and the slope is equal to 0.0014 ppm^{-1} (Figure 9). The second inhibitor SC2 has good linear correlation with a slope of 0.22 ppm^{-1} . Under condition *b*, both series display good linearity with the inhibitor concentration; as observed for condition *a*, the SC2 slope value is higher than the one obtained in SC1 series.

We then prepared a test mixture composed of 150 ppm of SC1 and 40 ppm of SC2 in Elgin water. Using the equation system described in data analysis paragraph, we obtained 140 ppm of SC1 and 42 ppm of SC2, values in accordance with the theoretical concentrations.

Double scale – corrosion quantification

For production waters containing both scale (SC1) and corrosion (CR1) inhibitors, we prepared two separate revealing solutions as condition *a* (RS1) and *b* (RS2). The first one based on europium ions was buffered at pH 6.5 whereas the second one was based on terbium ions at same pH. Parameters of analysis were setup as a function of revealing solution: 350 – 617 nm, delay 0.2 ms for RS1 and 310 – 545 nm, 0.6 ms for RS2.

The plot of data reveals some interesting details (Figure 10): under condition *a*, the increments of CR1 chemicals does not affected the TRF intensity (constant and equal to 11.6 p.d.u.). Vice versa, the luminescence signal is proportional to the concentration of scale inhibitors (SC1) and the slope is equal to 0.22 ppm^{-1} . The other condition (*b*) is selective only for the anti-corrosion chemicals and not for the anti-scale additives. Since each condition was selective for only one inhibitor species, we were able to eliminate two parameters ($K_{2a} = 0$, $K_{1b} = 0$) from the equation system. A test sample (60 ppm SC1, 40 ppm CR1) was analyzed under condition *a* and *b*. Using the simplified equation system, we obtained 57.3 ppm for SC1 and 39.4 ppm for CR1, in accordance with the theoretical concentrations.

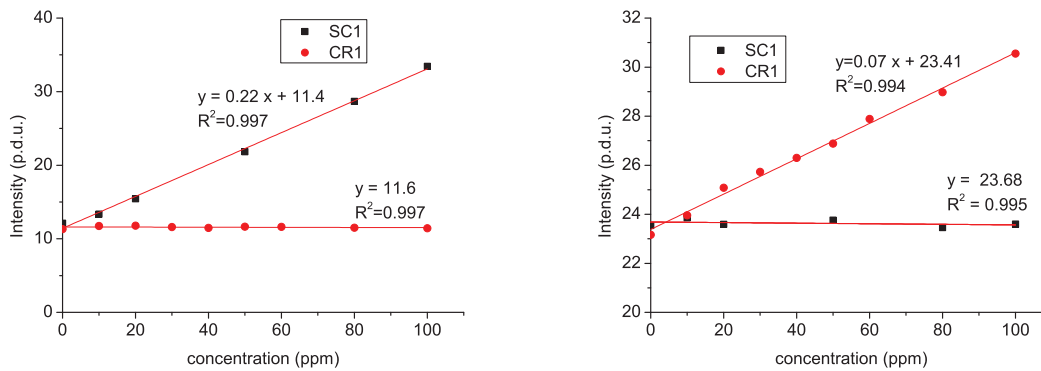


Figure 10: Double quantification scale – corrosion inhibitors. The condition a (left) influenced the TRF signal of SC1, and keeps constant the luminescence of revealing solution for CR1 increments; the condition b (right) unchanged the signal of CR1.

Conclusions

Time-resolved fluorescence detection has been applied for the quantification of scale and corrosion inhibitors in brine production waters. The procedure does not require any time-consuming pre-treatments, and the test sample – collected from site or directly on-line – is simple mixed with a revealing solution and analyzed by TRF apparatus. Lanthanide ions as Eu^{3+} and Tb^{3+} (the constituents of revealing solution) interact specifically with inhibitors chemicals and give TRF signal proportional to the concentration of additives. The quantification of single corrosion or scale inhibitors in brines needs one set of samples for the calibration whereas the double quantification requires two calibration curves under different conditions (*e.g.* revealing solutions, analysis parameters). The detection is done in less than 2 minutes, and in almost the totality of cases studied we obtained a linear proportion with the concentration in the range 0 - 100 ppm. The use of low-price disposable cells for measurements as well the availability of portable field apparatus (INIBOX) enhances the potentials of technique for any further offshore quantification. Excellent results were obtained with more than 20 commercial scale and corrosion inhibitors in both single and double quantification. A first industrial *on-site* test will be planned (March 2016) in Elgin field (North Sea) and some other collaborations will be launched soon.

Some features of technique are listed below:

- **timesaving:** 60 minutes for calibration curve preparation and extrapolation, 1 minute for quantification;
- **compact:** 1 m² for portable field apparatus and disposable materials;
- **simple:** sample preparation (test brine + revealing solution) and analysis (1-click device);
- **resolution:** sub-1 ppm limit of quantification (LOQ);
- **concentration range:** linearity in range 0 - 500 ppm;
- **robustness:** no interferences with oil, sand or salt contents;
- **versatility:** tested in a wide range of scale and corrosion inhibitors and ready for hydrate inhibitors and polyacrylamide polymer (Enhanced Oil Recovery).

References

- Agenet, N. Brichart, T. Martini, M. Crowther, N. Perriat, P. Tillement, O. Fluorescent Nanobeads: a First Step Toward Intelligent Water Tracers, Society of Petroleum Engineers, 2012.
- Boak L. S. and Sorbie K., New Development in the Analysis of Scale Inhibitors, SPE Production & Operations 25, 533, 2010.
- Brichart T., Moussaron A., Marais A., Martini M., Tillement O., Hurtevent C., Baraka-Lokmane S. 2014. The Use of Fluorescent Tracers for Inhibitor Concentration Monitoring Useful for Scale Inhibitor Squeeze Evaluation. Presented at 8th International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur 10-12 December 2014.
- Chilcott, N.P., Phillips, D.A., Sanders, M.G., Collins, I.R. and Gyani, A. 2000. The Development and Application of an Accurate Assay Technique for Sulphonated Polyacrylate Co-polymer Oilfield Scale Inhibitors. Presented at the International Symposium on Oilfield Scale, 26-27 January 2000. <http://dx.doi.org/10.2118/60194-MS>
- Collins, I. R. Jordan, M. M. Occurance Prediction And Prevention Of Zinc Sulfide Scale Within Gulf Coast And North Sea High Temperature/High Salinity Production Wells Society of Petroleum Engineers, 2001.
- Graham, G. M. Sorbie, K. S. Boak, L. S. Taylor, K. , Development and application of accurate detection and assay techniques for oilfield scale inhibitors in produced water samples, International Symposium on oilfield chemistry 1995, 543–557.
- Graham, G.M., Munro, I., Harvison, N., Marshall, K. and Kyle, M. 2010. Improved Scale Inhibitor Assay for Sulphonated Polymers in Oilfield Brines. Presented at the SPE International Conference on Oilfield Scale, 26-27 May 2010. <http://dx.doi.org/10.2118/131100-MS>
- Johnstone J. Toivonen S., Griffin R., O'Brien A. Mundill P., Siivonen J., Väisänen P., Tiittanen S., Lehmusto M., Härmä H., Hänninen P., Teimonen T., Novel Method for Real-Time Monitoring of Scale Control Products at the Site of Use, SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition held in Aberdeen, Scotland, UK, 14–15 May 2014.
- Jordan, M. M. Sjursæther, K. Edgerton, M. C. Bruce, R. Inhibition of Lead and Zinc Sulphide Scale Deposits Formed during Production from High Temperature Oil and Condensate Reservoirs. Society of Petroleum Engineers, 2000.
- Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2008.
- Liu, G. and Jacquier, B., Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials, 2005.
- Martini M., Brichart T., Marais A., Moussaron A., Tillement O., Hurtevent C., Baraka-Lokmane S., How to monitor scale inhibitor squeeze using simple TRF tracers, Society of Petroleum Engineers, 2015.

Annexe 13

Brevet 6

Formulation Nano Inhibitrices

Titre

Nano-Inhibiteurs

Inventeurs

*Hurtevent, C.
Baraka-Lokmane, S.
Ordonez-Varela, J
Tillment, O.
Marais, A.
Moussaron, A.*

Déposants

*Université Lyon 1
CNRS
Total SA*



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Accusé de réception

Par la présente, nous accusons réception de votre demande de traitement d'une demande internationale au titre du Traité de coopération en matière de brevets, comme suit:

Numéro de soumission	1000270463	
Numéro de demande PCT	PCT/FR2014/053342	
Date de réception	15 décembre 2014	
Office récepteur	Institut National de la Propriété Industrielle	
Votre référence	TOTAL0013 WO	
Demandeur	TOTAL SA	
Nombre de demandeurs	3	
Pays	FR	
Titre	NANO-INHIBITEURS	
Documents produits	eolf-pkda.xml eolf-appb.xml eolf-vlog.xml eolf-abst.txt eolf-othd-000002.zip	eolf-requ.xml eolf-fees.xml eolf-othd-000001.pdf (29 p.) eolf-appb-P000001.pdf (4 p.)
Effectué par	EMAIL=bourgarel@plass.com,CN=Denis BOURGAREL,O= CABINET PLASSERAUD,C=FR	
Méthode de soumission	En ligne	
Date et heure de réception	15 décembre 2014, 14:51:55 (CET)	
Digest	35:9E:BD:53:02:28:A9:5F:8E:C8:F7:50:EF:5F:89:D6:05:1A:32:25	

/INPI, section dépôt/

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

0	Réservé à l'office récepteur	
0-1	Demande internationale n°	
0-2	Date du dépôt international	
0-3	Nom de l'office récepteur et "Demande internationale PCT"	
0-4	Formulaire PCT/RO/101 - Requête PCT	
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.240e MT/FOP 20141031/0.20.5.20
0-5	Pétition Le soussigné requiert que la présente demande internationale soit traitée conformément au Traité de coopération en matière de brevets	
0-6	Office récepteur (choisi par le déposant)	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
0-7	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL0013 WO
I	Titre de l'invention	NANO-INHIBITEURS
II	Déposant	
II-1	Cette personne est :	Déposant seulement
II-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
II-4	Nom :	TOTAL SA
II-5	Adresse :	2 place Jean Millier La Défense 6 92400 COURBEVOIE France
II-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
II-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-1	Déposant et/ou inventeur	
III-1-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-1-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-1-4	Nom :	UNIVERSITE DE LYON 1
III-1-5	Adresse :	43 boulevard du 11 novembre 1918 69100 VILLEURBANNE France
III-1-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-1-7	Domicile (nom de l'État) :	FR

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-2	Déposant et/ou inventeur	
III-2-1	Cette personne est :	Déposant seulement
III-2-2	Déposant pour :	Tous les Etats désignés
III-2-4	Nom :	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -
III-2-5	Adresse :	3 rue Michel Ange 75016 PARIS France
III-2-6	Nationalité (nom de l'État) :	FR
III-2-7	Domicile (nom de l'État) :	FR
III-3	Déposant et/ou inventeur	
III-3-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-3-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-3-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	HURTEVENT, Christian
III-3-5	Adresse :	16 bis boulevard Hauterive 64000 PAU France
III-4	Déposant et/ou inventeur	
III-4-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-4-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-4-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	BARAKA-LOKMANE, Salima
III-4-5	Adresse :	5 rue des Hauts Champs de Trespoey 64000 PAU France
III-5	Déposant et/ou inventeur	
III-5-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-5-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-5-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	ORDONEZ-VARELA, John-Richard
III-5-5	Adresse :	5 avenue du Pivert 64140 LONS France
III-6	Déposant et/ou inventeur	
III-6-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-6-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-6-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	TILLEMENT, Olivier
III-6-5	Adresse :	305 rue des fours 69270 FONTAINES SAINT-MARTIN France

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

III-7	Déposant et/ou inventeur	
III-7-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-7-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-7-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MARAIS, Arthur
III-7-5	Adresse :	9 rue Léon Blum 56650 LOCHRIST France
III-8	Déposant et/ou inventeur	
III-8-1	Cette personne est :	Inventeur seulement
III-8-3	Inventeur pour :	Tous les Etats désignés
III-8-4	Nom (NOM DE FAMILLE, prénom) :	MOUSSARON, Albert
III-8-5	Adresse :	53, rue Anatole France 69100 VILLEURBANNE France
IV-1	Mandataire ou représentant commun; ou adresse pour la correspondance	
	La personne nommée ci-dessous est/a été désignée pour agir au nom du ou des déposants auprès des autorités internationales compétentes, comme	Mandataire
IV-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD
IV-1-2	Adresse :	235 cours Lafayette 69006 LYON France
IV-1-3	n° de téléphone :	+ 33 4 37 91 62 70
IV-1-4	n° de télécopieur :	+33 4 37 91 62 79
IV-1-5	Courrier électronique :	docket@plass.com
IV-1-5(a)	Autorisation de recourir au courrier électronique L'office récepteur, l'administration chargée de la recherche internationale, le Bureau international et l'administration chargée de l'examen préliminaire international sont autorisés à utiliser cette adresse électronique, si l'office ou l'administration le souhaite, pour envoyer les notifications établies en relation avec la présente demande internationale :	en tant que notifications préliminaires suivies de notifications sur papier
V	DÉSIGNATIONS	
V-1	Le dépôt de la présente requête vaut, selon la règle 4.9.a), désignation de tous les États contractants liés par le PCT à la date du dépôt international, aux fins de la délivrance de tout titre de protection disponible et, le cas échéant, aux fins de la délivrance à la fois de brevets régionaux et nationaux.	
VI-1	Revendication de priorité	NEANT
VII-1	Administration chargée de la recherche internationale choisie	Office européen des brevets (OEB) (ISA/EP)

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

VIII Déclarations		Nombre de déclarations			
VIII-1	Déclaration relative à l'identité de l'inventeur	-			
VIII-2	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de demander et d'obtenir un brevet	-			
VIII-3	Déclaration relative au droit du déposant, à la date du dépôt international, de revendiquer la priorité de la demande antérieure	-			
VIII-4	Déclaration relative à la qualité d'inventeur (seulement aux fins de la désignation des États-Unis d'Amérique)	-			
VIII-5	Déclaration relative à des divulgations non opposables ou à des exceptions au défaut de nouveauté	-			
IX Bordereau		Nombre de feuilles		Fichier(s) électronique(s) joint(s)	
IX-1	Requête (y compris les feuilles pour déclaration)	5		✓	
IX-2	Description	25		✓	
IX-3	Revendications	3		✓	
IX-4	Abrégé	1		✓	
IX-5	Dessins	4		✓	
IX-7	TOTAL	38			
Eléments joints		Document(s) papier joint(s)		Fichier(s) électronique(s) joint(s)	
IX-8	Feuille de calcul des taxes	-		✓	
IX-19	Autre	archive préalable à la conversion		✓	
IX-20	Figure des dessins qui doit accompagner l'abrégé				
IX-21	Langue de dépôt de la demande internationale	français			
X-1	Signature du déposant, du mandataire ou du représentant commun	(PKCS7 Signature Digital)			
X-1-1	Nom :	CABINET PLASSERAUD			
X-1-2	Nom du signataire	FR, CABINET PLASSERAUD, Denis BOURGAREL			
X-1-3	Qualité (si cela n'apparaît pas clairement à la lecture de la requête)	(Mandataire)			

REQUÊTE PCT

Imprimé (original sous forme électronique)

RÉSERVÉ À L'OFFICE RÉCEPTEUR

10-1	Date effective de réception des pièces supposées constituer la demande internationale	
10-2	Dessins :	
10-2-1	Reçus	
10-2-2	Non reçus	
10-3	Date effective de réception, rectifiée en raison de la réception ultérieure, mais dans les délais, de documents ou de dessins complétant ce qui est supposé constituer la demande internationale :	
10-4	Date de réception, dans les délais, des corrections demandées selon l'article 11.2) du PCT	
10-5	Administration chargée de la recherche internationale	ISA/EP
10-6	Transmission de la copie de recherche différée jusqu'au paiement de la taxe de recherche	

RÉSERVÉ AU BUREAU INTERNATIONAL

11-1	Date de réception de l'exemplaire original par le Bureau international	
------	--	--

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

0	Réservé à l'office récepteur			
0-1	Demande internationale n°			
0-2	Timbre à date de l'office récepteur			
0-4	Formulaire PCT/RO/101 (Annexe) Feuille de calcul des taxes PCT			
0-4-1	Préparée avec	PCT Online Filing Version 3.5.000.240e MT/FOP 20141031/0.20.5.20		
0-9	Référence du dossier du déposant ou du mandataire	TOTAL0013 WO		
2	Déposant	TOTAL SA		
12	Calcul des taxes prescrites	Montant de la taxe/ multiplicateur	Montant total (EUR)	
12-1	Taxe de transmission T	↔	60	
12-2-1	Taxe de recherche S	↔	1875	
12-2-2	Recherche internationale à effectuer par	EP		
12-3	Taxe internationale de dépôt (30 premières feuilles) i1	1084		
12-4	Feuilles suivantes 8			
12-5	Montant additionnel (X) 12			
12-6	Montant total additionnel i2	96		
12-7	i1 + i2 = i	1180		
12-12	Réduction dépôt électronique (images) R	-163		
12-13	Montant total de la taxe interna- tionale de dépôt (i-R) I	↔	1017	
12-14	Taxe afférente au document de priorité Nombre de documents de priorité demandés : 0			
12-15	Taxe par document (X) 15			
12-16	Montant total de la taxe afférente au document de priorité P	↔		
12-17	Taxe afférente à la restauration du droit de priorité RP Nombre de requêtes en restauration du droit de priorité 0			
	Montant total de la taxe afférente à la restauration du droit de priorité			
12-19	TOTAL DES TAXES DUES (T+S+I+P+RP)	↔	2952	

PCT (ANNEXE - FEUILLE DE CALCUL DES TAXES)

Imprimé (original sous forme électronique)

(Cette feuille ne fait pas partie de la demande internationale ni ne compte comme une feuille de celle-ci)

12-21	Mode de paiement	Autorisation de débiter un compte courant
12-22	Instructions concernant le compte courant L'office récepteur :	Institut national de la propriété industrielle (France) (RO/FR)
12-22-1	Autorisation de débiter le total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-22-2	Autorisation de débiter tout montant manquant - ou de créditer tout excédent - dans le paiement du total des taxes indiqué ci-dessus	✓
12-23	Numéro du compte courant	3200
12-24	Date	15 Decembre 2014 (15.12.2014)
12-25	Nom et signature	/CABINET PLASSERAUD/ , /CABINET PLASSERAUD/

NANO-INHIBITEURS

Domaine technique

- 5 L'invention concerne une nouvelle formulation avec nanoparticules d'inhibiteurs de dépôts minéraux. Ces solutions d'inhibiteurs sont employées pour empêcher ou du moins ralentir la formation de dépôts de minéraux dans un puits lors de l'extraction de gaz ou de pétrole, en particuliers les dépôts de sulfures, sulfates ou carbonates métalliques. L'invention vise également leur procédé d'obtention ainsi que leurs applications.

10

Arrière-plan technologique

- Lors de l'exploitation de champs pétroliers ou gaziers, la récupération de pétrole peut être améliorée par l'injection d'eau au sein du gisement exploité ceci via un puits d'injection et de manière à pousser le pétrole du gisement hors du sous-sol, par au moins un autre puits appelé puits de production. L'interaction de l'eau injectée avec le réservoir contenant le gaz, le pétrole et des eaux souterraines peut résulter en la formation d'espèces chimiques susceptibles d'entraîner des défauts de fonctionnement des installations. Des dépôts de sulfate de baryum sont tout particulièrement à craindre. D'autres types de dépôts par exemple de carbonate de calcium ou de sulfures de zinc et de plomb, peuvent se former aussi bien en présence d'eau d'injection qu'en son absence. Ces derniers sont notamment susceptibles de se former dans des conditions d'exploitation à haute pression et haute température ou lors de la mise en contact de la saumure injectée pour extraire le pétrole ou le gaz avec le sulfure d'hydrogène ou les ions contenus dans le réservoir. La production d'eau de réservoir ou d'aquifère simultanément avec le pétrole ou le gaz peut entraîner les mêmes phénomènes. Ces dépôts minéraux sont susceptibles d'obstruer les canaux d'écoulement dans la formation, de polluer les canalisations et les équipements de surface et de bloquer les systèmes de pompage et les vannes de sécurité. Plus généralement, des dépôts minéraux ou des phénomènes de corrosion peuvent apparaître dans différentes conditions d'exploitation.

- 30 Une solution couramment employée pour l'élimination de ces dépôts minéraux a consisté à effectuer des lavages acides répétés. Outre le problème de leur courte durée d'action, ces traitements ne sont pas sans risques pour les équipements comme pour les hommes, en particulier dans des conditions de haute pression et haute température.

- 35 Pour remédier à ce problème, il est possible d'inhiber la formation de ces dépôts par injection continue d'inhibiteurs en fond de puits quand des installations sont en place. La technique d'injection dite en « squeeze » constitue une alternative à l'injection continue.

Celle-ci consiste en l'injection d'une grande quantité de produit dans le réservoir pétrolier alors que la production est arrêtée. L'inhibiteur de dépôt une fois injecté au sein du réservoir doit s'adsorber sur la roche pour être par la suite relargué progressivement lors de la remise en production, ceci afin d'empêcher la formation des dépôts sur une longue
5 période de temps, pendant la production de l'eau de réservoir.

Les inhibiteurs moléculaires de dépôts minéraux classiquement utilisés dans l'art antérieur en injection « squeeze » incluent les phosphonates, les polymères de vinylsulfonate (PVS), les acides polycarboxyliques sulfonates (SPCA) ainsi que les acides polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonates (Kan et al. 2005, *Journal of*
10 *Colloid and Interface Science* **281** :275-284). Ces inhibiteurs sont cependant considérés comme étant peu thermostables, et certains, tels que les phosphonates sont gênants d'utilisation du fait des risques pour l'environnement qu'ils présentent. Il a toutefois été observé que les inhibiteurs de dépôts minéraux classiques n'étaient pas efficaces pour une utilisation dans des conditions de haute pression et haute température. Il a en outre été noté
15 que les inhibiteurs polymériques ne sont pas ou peu efficaces pour une utilisation en injection « squeeze ».

Chao et al (2013, OTC 24252) ont suggéré l'utilisation d'une formulation d'agents inhibiteurs de type acides polycarboxyliques sulfonates (SPCA) couplés avec des nanoparticules d'alumines pour des injections en « squeeze ». Zhang et al (2010, SPE
20 130639) ont quant à eux également décrit des nanoparticules à base de silice comprenant l'association Zinc-phosphonates. Ghorbani et al (2012, SPE 156200) ont par ailleurs décrit l'utilisation d'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) sur une nanoparticule à base de carbone. La synthèse de ces nanoparticules est cependant délicate à mettre en œuvre et coûteuse, chaque nanoparticule ne contenant que peu d'inhibiteur par rapport aux
25 éléments structurant les nanoparticules proposées dans l'art antérieur.

Il subsiste donc le besoin de disposer d'un composé permettant d'inhiber ou de ralentir la formation de dépôts de minéraux ou de sulfures, qui soit stable à haute température et haute pression et/ou qui puisse être efficace pour une injection en squeeze. Il serait en outre souhaitable que ce composé puisse être libéré de manière prolongée, et
30 qu'il soit simple à produire et/ou peu coûteux. Enfin, il serait avantageux que ces composés soit rapidement biodégradables et peu toxiques pour l'environnement.

Les inventeurs ont démontré que ces besoins pouvaient être satisfaits en utilisant de nouvelles nanoparticules comprenant

- (i) une matrice de polyorganosiloxane (POS); éventuellement en enrobage d'un cœur en oxyde de lanthanide, et
- (ii) au moins un inhibiteur polymérique de dépôts.

5 RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet des nanoparticules caractérisées en ce qu'elles comprennent chacune

- (i) une matrice de polyorganosiloxane (POS); éventuellement en enrobage d'un cœur en oxyde de lanthanide,
- 10 (ii) au moins un inhibiteur polymérique de dépôts.

L'invention a également pour objet un procédé d'obtention de ces nanoparticules, et leurs utilisations pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts minéraux ou soufrés dans un puits lors de l'extraction de pétrole ou de gaz.

- De façon avantageuse, les inventeurs ont en effet montré que les nanoparticules selon la présente invention, aussi appelées ci-après « Nano-inhibiteurs », ont une efficacité au moins comparable aux inhibiteurs moléculaires conventionnelles, mais présentent une résistance remarquable à la dégradation à haute température. De plus, leur taille inférieure au micron et leur nature hydrophile permet d'envisager une interaction efficace avec la roche pour une utilisation en « squeeze », notamment dans des conditions de haute
- 20 température et/ou haute pression.

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION

Les nanoparticules selon la présente invention, ou « Nano-inhibiteurs » sont caractérisées en ce qu'elles comprennent chacune

- 25 (i) une matrice de polyorganosiloxane (POS); éventuellement en enrobage d'un cœur en oxyde de lanthanide,
- (ii) au moins un inhibiteur polymérique de dépôts.

- Ces Nano-inhibiteurs sont aptes à inhiber ou ralentir la formation de dépôts minéraux lors de l'extraction de gaz ou de pétrole, du fait de la présence d'au moins un inhibiteur
- 30 polymérique de dépôts en leur sein, associés à la matrice de polyorganosiloxane, de préférence par des liaisons non covalentes. La structure des nanoparticules selon l'invention, ou Nano-inhibiteurs, est ainsi constituée d'une partie centrale ou noyau, essentiellement à base de polyorganosiloxane et, le cas échéant, comprenant un cœur en

oxyde de lanthanide, et d'un enrobage du noyau, formé essentiellement d'inhibiteurs polymériques de dépôts, relié au noyau de préférence par des interactions non-covalentes, notamment des interactions électrostatiques.

Dans un mode de réalisation préféré, la masse des inhibiteurs de dépôts représente plus de
5 80% de la masse totale de chaque nanoparticule, de préférence plus de 90%, voire plus de 95%, 96%, 97%, 98% et même plus de 99%.

Le noyau à base de polyorganosiloxanes

Le noyau à base de polyorganosiloxane (POS) peut être synthétisé selon les techniques de
10 synthèse classiques connues de l'homme du métier. La voie dite « sol-gel » est par exemple couramment employée pour de telles structures. Dans un mode particulier de réalisation, le noyau est une nanoparticule hybride de type cœur/coquille, avec un cœur d'oxyde de lanthanide autour duquel est généré un enrobage de polyorganosiloxane. Dans un mode de réalisation spécifique, le cœur de nanoparticules à base d'oxydes de lanthanide
15 est entièrement dissout et la nanoparticule ne présente plus de cristaux d'oxydes de lanthanide, comme décrit par exemple dans la demande WO2011/135101.

Au sens de l'invention, les lanthanides sont les métaux de terres rares choisis parmi la série des éléments de numéros 57 (lanthane) à 71 (lutétium). On ajoutera à cette liste, l'yttrium, qui n'est pas réellement considéré comme un lanthanide mais qui est une terre rare de
20 chimie comparable, rendant cet élément également utilisable dans le cadre de la présente invention. Dans un mode de réalisation préféré, on utilisera l'oxyde de gadolinium. La matrice à base de polyorganosiloxane composant le noyau est formée quant à elle majoritairement de composés comprenant les éléments Si, C, H, O et N, base des silicones. La matrice de polyorganosiloxane peut être avantageusement fonctionnalisée par des
25 groupements -R, de préférence par covalence à base de liaison silanes Si-R en surface et issus de composés hydrophiles choisis parmi les dérivés d'amines, en particulier dans le groupe constitué par: aminopropyl, N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl ; Bis(2-hydroxyethyl)-3-Aminopropyl ; N-propyl-N, N, N-triméthylammonium ; N-Propyl-N, N, N-tri-n-butyl ammonium ; 11-amino-undecyl, N-(2-aminoethyl)-11 amino-undecyl.

30 Dans un mode de réalisation préféré, la matrice de polyorganosiloxane comprend des fonctions à charges positives, et de préférence des fonctions amines libres. Dans un mode préféré de réalisation, la matrice de polyorganosiloxane comprend un rapport mol/mol [groupement amine libre]/ [atome de silice] d'au moins 10% et de préférence d'au moins

30%. Les fonctions amines ou plus généralement, les fonctions à charge positive, présentent dans le noyau de la nanoparticule permettent l'interaction du noyau avec les inhibiteurs polymériques de dépôts, en général de charge négative.

Dans un autre mode de réalisation, le noyau à base de polyorganosiloxane est généré
5 directement à partir de noyaux de polysiloxanes, par exemple, issus de 3-Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES) et d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) comme décrit en Exemple. En particulier, au moins 10% d'APTES est mis à réagir avec du TEOS pour former le noyau à base de polyorganosiloxane.

En général, l'ensemble cœur + matrice de polyorganosiloxane qui forment le noyau des
10 Nano-inhibiteurs n'excède pas un diamètre moyen en volume de 10nm, de préférence le diamètre moyen est inférieur à 5nm pour l'ensemble cœur + matrice de polyorganosiloxane.

La distribution de taille des nanoparticules est par exemple mesurée à l'aide d'un granulomètre commercial, tel qu'un granulomètre Malvern Zéta sizer Nano-S basé sur la
15 PCS (Photon Correlation Spectroscopy). Cette distribution est caractérisée par un diamètre moyen et un indice de polydispersité.

Au sens de l'invention, par « diamètre moyen », on entend la moyenne harmonique des diamètres des particules. L'indice de polydispersité fait référence à la largeur de la distribution en taille dérivant de l'analyse des cumulants. Ces deux caractéristiques sont
20 décrites dans la norme ISO 13321 :1996.

Dans un autre mode de réalisation, le noyau à base de polyorganosiloxane est constitué essentiellement de polyorganosiloxanes, et le cas échéant d'oxyde de gadolinium. En particulier, dans un mode plus spécifique, le noyau est exempt d'alumines, de zircons, d'aluminates, d'aluminophosphates et/ou d'oxydes métalliques.

25

L'enrobage du noyau composé d'inhibiteurs polymériques de dépôts

Les Nano-inhibiteurs selon l'invention sont caractérisées en ce qu'ils comprennent un enrobage à base essentiellement d'inhibiteurs polymériques de dépôts minéraux ou de dépôts soufrés. Ces inhibiteurs présentent de préférence des charges négatives qui
30 permettent une interaction stable par des liaisons non covalentes au noyau de la nanoparticule comprenant la matrice de polyorganosiloxanes, qui elle, est chargée positivement dans les conditions normales d'utilisation.

Par "inhibiteur de dépôts minéraux", on entend un composé capable d'empêcher ou de ralentir la formation (c'est-à-dire la nucléation et/ou la croissance) de cristaux de sels minéraux choisis notamment parmi : le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le sulfate de baryum, le sulfate de strontium, les sulfures de zinc, de plomb et de fer et leurs mélanges.

Les inhibiteurs de dépôts minéraux utilisables selon l'invention peuvent être choisis parmi les inhibiteurs polymériques de dépôts de charge négative, de préférence parmi des polymères ou copolymères contenant au moins une des fonctions suivantes :

- les polyacides carboxyliques,
- 10 - les polymères d'acide sulfonique,
- les phosphates ou phosphonates,
- les acides polyphosphinocarboxyliques,
- des fonctions amides.

Ils sont encore plus spécifiquement choisis parmi :

- 15 - les polyphosphates, tels que le tripolyphosphate de sodium (STPP), l'hexaméthaphosphate de sodium (SHMP),
- les organophosphonates, tels que l'acide amino tri(méthylène phosphonique) ou AMP, l'acide 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique ou HEDP, l'acide éthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou EDTMP, l'acide hexaméthylènediamine tétra(méthylène phosphonique) ou HMTMP, l'acide diéthylènetriamine penta(méthylène phosphonique) ou DETMP, l'acide hydroxyéthylamino-di(méthylène phosphonique) (HEMPA),
- 20 - les polyacides carboxyliques tels que l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylique ou PBTC, le poly(acide acrylique) ou PAA, le poly(acide méthacrylique) ou PMAA, le poly(acide maléique) ou PMA,
- 25 - les polymères à fonction acide sulfonique, tels que les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide (poly)carboxylique, en particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, les copolymères d'acide styrène sulfonique et de (poly)amido-amine, les homo- et copolymères de vinylsulfonate, en particulier les copolymères de vinylsulfonate, de styrène et d'anhydride maléique, les alkyldiphényléther sulfonates et les copolymères d'acide acrylamidométhylpropane sulfonique (AMPS),
- 30 d'acide maléique et d'acide acrylique,
- l'acide polyphosphinocarboxylique (PPCA) éventuellement sulfonaté.

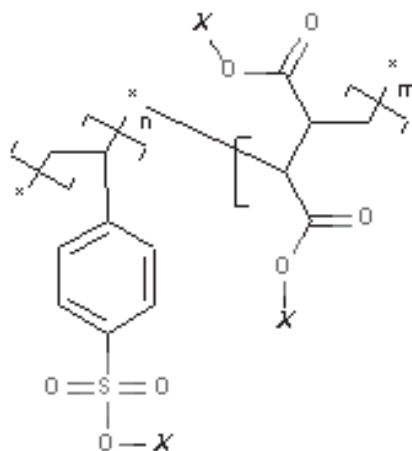
Par "inhibiteur de dépôts soufrés", on entend un composé capable de réduire ou ralentir la formation de dépôt de sulfure.

En particulier dans un mode de réalisation spécifique, un inhibiteur polymérique de dépôt soufrés est un copolymère constitué uniquement d'unités comprenant (et de préférence constituées par) un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé et d'unités renfermant (et de préférence constituées par) un motif acide (poly)carboxylique éventuellement neutralisé ou au moins un motif (poly)amido-amine. Par "motif acide (poly)carboxylique", on entend un motif portant une ou plusieurs fonctions acides carboxyliques. Ce motif est avantageusement obtenu à partir d'un monomère insaturé portant au moins une, et de préférence deux, fonctions acides carboxyliques, choisi par exemple parmi l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique, l'anhydride cis-1,2,3,6-tétrahydro-phthalique, l'acide maléique étant préféré. Ces motifs acides carboxyliques peuvent être neutralisés à l'aide de sels de sodium, de potassium ou d'ammonium, de préférence de sels de sodium. Le motif (poly)amido-amine peut être obtenu par réaction de tout ou partie des fonctions acides carboxyliques avec un composé, de préférence un polymère, portant au moins deux fonctions amines primaires ou secondaires, qui peut être choisi notamment parmi : les polyamines telles que la DETA (diéthylène triamine), la TETA (triéthylène tétramine), la TEPA (tétraéthylène pentamine), la dihexylène triamine et la polyéthylèneimine (PEI) ; les polymères siliconés, en particulier les polydiméthylsiloxanes, fonctionnalisés par des groupements amines ; les chitosans ; les polypeptides et protéines, de préférence la DETA et la PEI.

Dans un mode de réalisation plus spécifique, le pourcentage molaire, dans le copolymère selon l'invention, d'unités renfermant un motif acide styrène sulfonique éventuellement neutralisé soit compris entre 10 et 90%, de préférence entre 25 et 75% et, mieux, entre 50 et 70%. Ce copolymère peut renfermer au moins une autre unité chimiquement distincte de celles précitées et qui peut par exemple représenter au plus 20% mol et de préférence au plus 10% mol, par rapport au nombre de moles totales d'unités monomères dans ledit copolymère. Cette autre unité peut être choisie notamment parmi les (méth)acrylamides, les esters d'acide (méth)acrylique, l'acétate de vinyle, le styrène et le vinyltoluène.

30

Dans un autre mode de réalisation spécifique, l'inhibiteur polymérique utilisé dans les nanoparticules selon l'invention répond avantageusement à la formule suivante :



$X = \text{Na ou H}$

où $m/(m+n) = 0,1-0,9$ et $n/(m+n) = 0,9-0,1$, de préférence $m/(m+n) = 0,25-0,75$ et $n/(m+n) = 0,75-0,25$, et plus préférentiellement $m/(m+n) = 0,3-0,5$ et $n/(m+n) = 0,5-0,7$.

- Selon une forme d'exécution plus spécifique de l'invention, tout ou partie des fonctions acides carboxyliques du copolymère sont substituées par des fonctions amido-amines résultant, comme indiqué précédemment, de la réaction de ces fonctions acides carboxyliques avec au moins deux fonctions amines primaires ou secondaires portées par un composé qui est mis à réagir avec les unités renfermant au moins un motif acide (poly)carboxylique du copolymère. Il a en effet été observé que ces copolymères
- 5
- présentaient des propriétés améliorées d'inhibition de la formation de dépôts sulfures. On pense que ces copolymères permettent d'obtenir un effet inhibiteur prolongé, par hydrolyse progressive des fonctions amides, mais également une action plus efficace, dans la mesure où le doublet libre de l'atome d'azote des fonctions amines n'ayant pas participé aux liaisons amides est utile pour complexer les sites de surface des particules de sulfure de
- 10
- zinc et de plomb. Ces copolymères à fonctions amido-amines limitent également les interactions entre les unités acides (poly)carboxyliques et des dépôts de sulfate de baryum ou de carbonate de calcium, par exemple, ce qui peut permettre d'éviter que le copolymère réagisse exclusivement avec ces dépôts qui ont tendance, dans certaines conditions, à se former avant les dépôts de sulfures.
- 15
- Ce copolymère spécifique peut être obtenu suivant des procédés classiques de polymérisation radicalaire en voie aqueuse ou hydro-alcoolique et à pH acide. Il est
- 20

également disponible dans le commerce auprès des sociétés ALDRICH ou AKZO NOBEL.

Dans un autre mode de réalisation spécifique, les Nanoinhibiteurs sont caractérisés en ce qu'ils comprennent un inhibiteur polymérique de dépôts choisi parmi les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide (poly)carboxylique, en particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, et les copolymères d'acide styrène sulfonique et de (poly)amidoamine.

Dans un mode de réalisation spécifique, les Nano-inhibiteurs sont caractérisés en ce qu'ils comprennent un inhibiteur polymérique de dépôts d'une masse molaire d'au moins 10 kDa, de préférence supérieure à 20 kDa.

Typiquement, le diamètre moyen inférieur des Nano-inhibiteurs peut aller jusqu'à 2 μ m, par exemple compris entre 20 et 500nm, mais de préférence entre 20 et 200nm.

Outre les inhibiteurs polymériques de dépôt comme décrits ci-dessus, les Nanoinhibiteurs peuvent comprendre d'autres inhibiteurs de dépôts, et notamment des phosphonates.

15

Procédé d'obtention des Nano-inhibiteurs

L'invention concerne aussi un procédé d'obtention des Nano-inhibiteurs tels que décrits plus haut. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a. éventuellement synthèse d'un cœur à base d'oxyde de lanthanide, par exemple un cœur d'oxyde de gadolinium,
- b. enrobage des cœurs de l'étape (a) par du polyorganosiloxane (POS) ou préparation d'une nanoparticule de polyorganosiloxane, consistant essentiellement à mettre en œuvre une technique sol/gel d'hydrolyse-condensation d'espèces siliciques et d'alcoxysilanes, en présence d'une base ou d'un acide ;
- c. surenrobage des nanoparticules obtenues à l'étape (b) consistant essentiellement à mettre en présence ces cœurs enrobés ou nanoparticules de polyorganosiloxane de l'étape (b) avec une solution d'inhibiteurs polymériques de dépôts en présence de préférence d'un solvant aqueux ou alcoolique, par exemple les polyéthers, notamment le polyéthylène glycol;
- d. éventuellement purification des nanoparticules, de préférence par filtration tangentielle, dialyse et/ou par précipitation/ lavage ;
- e. éventuellement dissolution des cœurs d'oxydes de lanthanides des nanoparticules de l'étape (b) ou surenrobées de l'étape (c) consistant essentiellement à les mettre

en présence d'un agent modificateur du pH et/ou d'un chélatant apte à complexer tout ou partie des cations lanthanides, de sorte que le diamètre des nanoparticules sans le surenrobage est réduit à une valeur comprise entre 1 et 20 nm, de préférence entre 1 et 10 nm ;

- 5 f. les étapes (c), (d), et (e) pouvant être réalisées dans un ordre différent ou en même temps.

Dans un mode de réalisation spécifique, les étapes (a) et (b) consistent plus précisément à former une nanoparticule de type cœur-coquille avec un cœur d'oxyde de lanthanide (par exemple par voie polyol modifiée) et une coquille de polysiloxane (par exemple par voie
10 sol/gel), cet objet a par exemple une taille inférieure à 10nm (voire inférieure à 5nm). Un cœur d'oxyde de lanthanide de taille inférieure à 10nm peut être élaboré comme décrit en exemple ou par un des procédés décrits dans les publications suivantes : P. Perriat et al, *J. Coll Int. Sci.* 2004, 273, 191 ; O. Tillement et al. *J Am Chem Soc* 2007, 129, 5076 et P. Perriat et al., *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 4038. Ces cœurs peuvent être enrobés par une
15 couche de polysiloxane en suivant par exemple un protocole décrit dans les publications suivantes : C. Louis et al., *Chem Mat.* 2005, 17, 1673 et O. Tillement et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 5076.

A l'étape c), les nanoparticules obtenues à l'étape b) sont mises en présence d'une quantité suffisante d'une solution d'inhibiteurs polymériques de dépôts dans des conditions aptes à
20 permettre l'enrobage (ou surenrobage) des nanoparticules avec les inhibiteurs polymériques de dépôts comme décrit en exemple. Un ajout à vitesse relativement lente et bonne agitation est conseillé à ce niveau.

L'étape d), optionnelle, consiste à séparer les Nano-inhibiteurs des résidus de synthèse par exemple par une méthode de dialyse ou de filtration tangentielle, sur une membrane
25 comportant des pores de taille adaptée.

L'étape e), également optionnelle, permet d'obtenir des nanoparticules pour lesquelles le cœur à base d'oxyde de lanthanide est détruit par dissolution (par exemple en modifiant le pH ou en apportant des molécules complexantes dans la solution, comme décrit dans la demande WO2011/135101).

30

Produits dérivés des Nano-inhibiteurs

L'invention a également pour objet

- une suspension de Nano-inhibiteurs tels que décrit plus haut,

- une suspension de Nano-inhibiteurs tels qu'obtenus par le procédé décrit ci-dessus,
 - un liquide d'injection pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts lors de l'exploitation de gaz ou de pétrole, comprenant des Nano-inhibiteurs tels que définis ci-dessus et/ou, des Nano-inhibiteurs tels qu'obtenus par le procédé décrit
- 5 ci-dessus, et/ou la suspension de Nano-inhibiteurs susvisée.

Applications

Les Nano-inhibiteurs selon l'invention ou leurs produits dérivés sont utiles pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts soufrés et/ou de minéraux lors de l'extraction de gaz ou de

10 pétrole.

Du fait de leur bonne tenue thermique, les Nano-inhibiteurs ou leurs produits dérivés peuvent être utilisés en particulier dans des puits pétroliers fonctionnant à haute pression, c'est-à-dire à plus de 10 MPa, par exemple de 20 à 150 MPa, et à haute température, c'est-à-dire de 150 à 250°C, par exemple de 200 à 230°C.

15 Ils sont également particulièrement appropriés pour une utilisation sous la forme d'une injection desdites nanoparticules en squeeze.

Dans un mode de réalisation, l'invention vise une méthode pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts minéraux ou de dépôts soufrés, lors de l'extraction de gaz ou de pétrole, ladite méthode comprenant l'injection, dans un puits de forage, une formation

20 souterraine, ou un puits de pétrole ou de gaz, d'un fluide contenant lesdits Nano-inhibiteurs.

Les Nano-inhibiteurs peuvent être injectés dans le puits sous forme d'additif dans un fluide d'injection. Ce fluide peut renfermer de 5 à 100.000 ppm du Nano-inhibiteur décrit précédemment. Pour des injections en continue, il est conseillé de choisir des teneurs de

25 l'ordre de 10 à 1000 ppm, pour des injections périodiques, en particulier de type squeeze, il est conseillé d'utiliser des concentrations supérieures à 1000 ppm.

En variante, les Nano-inhibiteurs décrits précédemment peuvent être injectés dans le puits en "squeeze", c'est-à-dire suivant un procédé consistant à rincer le puits à l'eau de mer, puis à injecter dans le puits un fluide contenant ce Nano-inhibiteur et à introduire à nouveau de

30 l'eau de mer dans le puits pour disperser le polymère dans le réservoir et lui permettre de s'adsorber sur les formations rocheuses souterraines. Lors de ce traitement, les opérations d'extraction de pétrole sont interrompues et, lorsqu'elles seront reprises, l'inhibiteur polymérique sera libéré progressivement des formations rocheuses pour empêcher ou

ralentir la formation des dépôts de sulfures. Dans cette variante, le fluide injecté peut renfermer de l'ordre de 10% en poids des Nano-inhibiteurs décrits ci-dessus.

Dans tous les cas, le fluide véhiculant les Nano-inhibiteurs peuvent en outre contenir d'autres additifs tels que des inhibiteurs de corrosion, des inhibiteurs de paraffines, des agents tensioactifs ou des agents émulsionnants, des agents dispersants, notamment des dispersants d'asphaltène, des agents moussants ou des agents anti-mousse, des agents biocides, des capteurs d'oxygène, des agents chélatants tels que l'EDTA et le DTPA, et leurs mélanges.

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples non limitatifs suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et n'ont pas pour but de limiter la portée de cette invention qui est définie par les revendications annexées.

LEGENDES DES FIGURES

Figure 1 : La figure 1 est un schéma représentant le dispositif Blocking-test.

Figure 2 : La figure 2 est un graphe représentant l'adsorption statique sur un échantillon de sable en fonction de la concentration initiale d'inhibiteur.

Figure 3 : La figure 3 est un graphe représentant (A) l'intensité de phosphorescence et (B) la concentration, obtenue avec l'inhibiteur polymérique seul (carré) ou sous la forme de nanoinhibiteurs (rond) en fonction du volume injecté.

Figure 4 : La figure 4 est un graphe représentant l'intensité de phosphorescence normalisée avec une formulation d'inhibiteur comportant des nanoparticules sans gadolinium (courbe du haut) et sans nanoparticules (courbe du bas) en sortie du dispositif de perméation simple.

Figure 5 : La figure 5 est un schéma représentant le principe des tests de perméation.

Figure 6 : La figure 6 est un graphe représentant la quantité d'inhibiteur mesurée en sortie du dispositif de perméation en fonction du volume injecté.

Figure 7 : La figure 7 est un graphe représentant l'analyse par DLS de la taille des nanoparticules de silice sans gadolinium.

30 EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation des petits cœurs en oxyde de gadolinium enrobés d'une couche de polysiloxane (ou PC4Si)

Un colloïde de Gd_2O_3 est préparé dans un réacteur de 10 L thermostaté et équipé d'un agitateur mécanique par dissolution de 167,3 g de chlorure de gadolinium hexahydraté dans 3 L de diéthylène glycol. Le mélange est alors chauffé à 140 °C et agité à environ 300 rpm pendant 2 à 3 heures, jusqu'à dissolution complète des cristaux.

- 5 Une fois que tous les cristaux de chlorure de gadolinium sont dissous, est ajouté goutte à goutte 44,55 mL de solution NaOH 10M. Le mélange est laissé sous agitation à environ 250 rpm à 180°C pendant 5 heures. Ce même mélange est ensuite laissé à refroidir à température ambiante (20 à 30 °C) sous une agitation à 200 rpm pendant au moins 12 heures.

- 10 La mesure de la taille moyenne des cœurs est réalisée par granulométrie laser directement dans le DEG sans dilution. Le diamètre moyen en volume est de $1,5 \pm 0,5$ nm avec moins de 5% de particules au-delà de 5 nm.

Autour de ces particules, une couche de polysiloxane fonctionnalisée est synthétisée par voie sol-gel. Pour ce fait, deux solutions S_1 et S_2 sont préparées de la façon suivante :

- 15 Pour la solution S_1 , un mélange homogénéisé d'APTES et de TEOS est préparé sous atmosphère inerte de la façon suivante : dans une bouteille de 2 L, mélanger 1,6 L de DEG, 51,42 mL de TEOS et 80,61 mL d'APTES mesurés à l'aide d'éprouvettes graduées de volume adapté.

- 20 Quant à la solution S_2 , mélanger 190 mL de DEG; 43,1 mL d'eau ultra pure et 6,94 mL de triéthylamine (TEA) dans une bouteille de 250 mL. Le volume de DEG est mesuré avec une éprouvette graduée de volume adapté et les volumes de TEA et d'eau ultra pure sont prélevés grâce à une pipette Eppendorf de volume adapté. Homogénéiser la solution.

- 25 Le colloïde est ensuite chauffé à 40 °C sous agitation à 250 rpm. A 40°C, la totalité de la solution S_1 est ajoutée soit (1732 mL), ceci à l'aide d'une pompe péristaltique sur une durée de 96 h. Cela correspond à un débit de 300 μ L/min. Une heure après le début de l'ajout de la solution S_1 184,3 mL de S_2 est ajouté à l'aide d'une pompe péristaltique sur une durée de 96 h. Cela correspond à un débit de 32 μ L/min.

Une fois les deux solutions ajoutées, la solution globale formée est maintenue sous agitation à environ 150 rpm à 40°C pendant 72 h.

- 30 La solution est ramenée à température ambiante (10 à 30°C) et laissée à reposer durant au minimum 12h.

A la fin de ces opérations, La mesure de la taille moyenne des particules est réalisée par granulométrie laser directement dans le DEG, sans dilution. Le diamètre moyen en volume est de $3,0 \pm 1,0$ nm avec moins de 5% de particules au-delà de 8 nm.

5 **Exemple 2 : Préparation d'une solution inhibitrice de sel de sodium de poly (acide 4-styrènesulfonique-co-acide maléique) (ou F11)**

Le polymère F11, acheté à Sigma Aldrich, (CAS : 68037-40-1 ; $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{R})]_x[\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})]_y$, R=H ou Na), possède une masse molaire de l'ordre de 20 kDa. Le polymère présente un ratio de trois fonctions acide styrene sulfonique pour une fonction acide maléique.

Cent grammes de F11 sont pesés dans un flacon de 1 L. 1 L d'eau ultra pure est ensuite ajouté et une agitation est maintenue jusqu'à dissolution totale.

15 **Exemple 3 : Préparation d'une solution de nano inhibiteurs de PC4Si et de sel de sodium de poly (acide 4-styrènesulfonique-co-acide maléique) (ou F11-PC4Si)**

Dans un flacon de 100 mL est mis à réagir 50 mL de la solution de F11, obtenue selon le protocole de l'exemple 2, avec 2,5 mL de la solution de PC4Si, obtenu selon l'exemple 1, et 47,5 mL de diéthylène glycol. Le tout est maintenu sous agitation laisser pendant 24h.

La mesure de la taille moyenne des particules est ensuite réalisée par granulométrie laser après dilution dix fois dans l'eau ultra pure. Le diamètre moyen en volume est de $55 \text{ nm} \pm 5,0 \text{ nm}$.

25 **Exemple 4 : Préparation des solutions de nano inhibiteurs de PC4Si et de sel de sodium de poly (acide 4-styrènesulfonique-co-acide maléique) (ou F11-PC4Si) à différentes concentrations en PC4Si**

Dans six flacons de 100 mL sont mis à réagir 50 mL de la solution de F11, obtenus selon l'exemple 2, avec respectivement, 0 mL, 0,1 mL, 0,5 mL, 1 mL, 5 mL et 10 mL de la solution de PC4Si obtenus selon l'exemple 1 et respectivement, 50 mL, 49,9 mL, 49,5 mL, 49 mL, 45 mL et 40 mL de diéthylène glycol et laisser agiter 24h.

30 La mesure des tailles moyenne des particules est réalisée par granulométrie laser après dilution par un facteur dix dans l'eau ultra pure. Les diamètres moyen en volume sont respectivement de $60 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, $65 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, $65 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, $15 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, $10 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ et $1 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$.

Exemple 5 : Préparation d'une solution inhibitrice de polymère d'acide 1,3-Benzenedicarboxylique avec 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, 2,5-furandione, acide hexanedioïque, 1,3-isobenzofurandione, 2,2'-oxybis(éthanol) et 1,2-propanediol (IDOS 150 ou BelasolS50)

- 5 Le polymère, nommé IDOS150 ou BelasolS50, est fourni par R.E.P. Recherche Exploitation Produits (CAS : 110152-61-9).

100 grammes d'IDOS150 sont pesés dans une fiole jaugée de 1 L. Le volume est ensuite ajusté à 1 L avec de l'eau ultra pure et la solution homogénéisée.

10 **Exemple 6 : Préparation des solutions inhibitrices d'IDOS150-PC4Si à différentes concentrations en PC4Si**

Dans quatre flacons de 100 mL sont mis à réagir 40 mL d'eau ultra pure, 5 mL de la solution d'IDOS150, obtenu selon l'exemple 5, avec respectivement, 0 mL, 0,05 mL, 0,1 mL et 0,25 mL de la solution de PC4Si obtenue selon l'exemple 1, et respectivement, 5 mL, 4,95 mL, 4,9 mL et 4,75 mL de diéthylène glycol. Les solutions sont ensuite placées sous agitation pendant 24h.

La mesure des tailles moyenne des particules est réalisée par granulométrie laser après dilution par un facteur dix dans l'eau ultra pure. Les diamètres moyen en volume sont respectivement de 450 nm \pm 10 nm, 350 nm \pm 10 nm, 400 nm \pm 10 nm et 300 nm \pm 10 nm.

Exemple 7 : Préparation d'une solution inhibitrice de terpolymère d'allyl sulfonate de sodium, d'anhydride malléique et d'acide 1-hydroxyethane 1,1-diphosphonique (TP8106G)

- 25 Le polymère, nommé TP8106G, est fourni par la société Clariant.

50 grammes de TP8106G sont pesés dans une fiole jaugée de 1 L. Le volume est ensuite ajusté à 1 L avec de l'eau ultra pure. La solution est homogénéisée.

Exemple 8 : Préparation d'une solution de nano inhibiteurs de TP8106G-PC4Si

- 30 Dans un flacon de 100 mL sont mis à réagir 50 mL de la solution de TP8106G, obtenu selon l'exemple 7, avec 0,5 mL de la solution de PC4Si, obtenue selon l'exemple 1, et 49,5 mL de diéthylène glycol et laisser sous agitation pendant 24h.

La mesure de la taille moyenne des particules est réalisée par granulométrie laser après dilution dix fois dans l'eau ultra pure. Le diamètre moyen en volume est de 30 nm \pm 5,0 nm.

5 **Exemple 9 : Evaluation de l'effet inhibiteur de Zns par le Tube Blocking Test des formulations FL1 et FL1-PC4S**

Evaluation avec le polymère FL1 seul

Deux solutions salines contenant respectivement des cations métalliques (A1) et l'élément soufre (B1) sont mélangées en proportions égales (voir tableau 1 pour composition chimique des solutions). Le mélange passe ensuite dans un tube dans lequel un dépôt de sels métalliques est susceptible de se former). Le tube est muni d'un filtre sur lequel le dépôt s'installe en priorité rendant difficile la circulation du fluide. La formation d'un dépôt s'accompagne ainsi d'une augmentation de la pression différentielle entre les extrémités du tube. L'inhibiteur est introduit via la solution A1 auquel il est ajouté en concentration variables. Une analyse ultérieure du filtre par les techniques de SEM et EDX permet d'obtenir des informations précises sur la quantité et la nature des dépôts formés.

Le dispositif utilisé est représenté à la Figure 1 annexée.

20

<i>ion</i>	<i>Solution A1 (mg/L)</i>	<i>Solution B1 (mg/L)</i>
Na	63310	117576
Ca	37318	0
Mg	511	0
K	0	0
Ba	0	0
Sr	0	0
SO ₄	0	0
Fe	0	0
Pb	0	0
Zn	300	0
S	0	10

25

Tableau 1

Composition des solutions utilisées pour le Tube Blocking Test

L'inhibiteur FL1 est ajouté à la solution A1 en quantités variables de manière à obtenir les concentrations du tableau 2 au sein du tube. Comme précisé précédemment ces solutions sont co-injectées avec la solution B1 (proportions 50/50 en volume) via un tube en alliage

30

spécifique (Ni72Cr16Fr8) de 1 mm de diamètre extérieur et de 0.8 mm de diamètre intérieur. Une fois intimement mélangées les deux solutions passent au travers d'un filtre d'une porosité de 7 μm . Les solutions sont injectées avec un débit de 10 ml/min à elles deux. Une mesure de la pression différentielle existant de part et d'autre du filtre est effectuée sur une durée d'une heure. Les tests sont effectués à une température de 125°C et sous une pression de 45 bars. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2 ci-dessous.

<i>concentration effective dans le tube (mg/L)</i>	<i>augmentation de pression sur une heure (psi)</i>	<i>dépôts observés</i>
filtre nu	N/A	aucun
FL1		
0	3.3	grande quantité de ZnS
5	1.2	faible quantité ZnS
10	1	traces ZnS
30	0	trace ZnS

15

Tableau 2

Résultats des Tubes blocking tests

Evaluation avec le polymère FL1-PC4Si

Deux solutions salines contenant respectivement des cations métalliques (A2) et l'élément soufre (B2) sont mélangées en proportions égales (voir tableau 3 pour composition chimique des solutions). Le mélange passe ensuite dans un tube dans lequel un dépôt de sels métalliques est susceptible de se former). Le tube est muni d'un filtre sur lequel le dépôt s'installe en priorité rendant difficile la circulation du fluide. La formation d'un dépôt s'accompagne ainsi d'une augmentation de la pression différentielle entre les extrémités du tube. L'inhibiteur est introduit via la solution A2 auquel il est ajouté en concentration variables. Une analyse ultérieure du filtre par les techniques de SEM et EDX permet d'obtenir des informations précises sur la quantité et la nature des dépôts formés.

30

5

10

15

20

<i>ion</i>	<i>Solution A2 (mg/L)</i>	<i>Solution B2 (mg/L)</i>
Na	29505	29500
Ca	7223	0
Mg	511	0
K	0	0
Ba	0	0
Sr	0	0
SO ₄	0	0
Fe	0	0
Pb	0	0
Zn	200	300
S	0	10
HCO ₃	0	0
Cl	55.5	45.4

Tableau 3

Composition des solutions utilisées pour le Tube Blocking Test

L'inhibiteur FL1-PC4Si est ajouté à la solution A2 en quantités variables de manière à obtenir les concentrations du tableau 2 au sein du tube. Comme précisé précédemment ces solutions sont co-injectées avec la solution B2 (proportions 50/50 en volume) via un tube en alliage spécifique (Ni72Cr16Fr8) de 1 mm de diamètre extérieur et de 0.8 mm de diamètre intérieur. Une fois intimement mélangées, les deux solutions passent au travers d'un filtre d'une porosité de 7 µm. Les solutions sont injectées avec un débit de 10 ml/min à elles deux. Une mesure de la pression différentielle existant de part et d'autre du filtre est effectuée sur une durée d'une heure. Les tests sont effectués à une température de 125°C et sous une pression de 45 bars. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4 ci-dessous.

25

30

	<i>concentration effective dans le tube (mg/L)</i>	<i>augmentation de pression sur une heure (psi)</i>	<i>dépôts observés</i>
5	filtre nu	N/A	aucun
	FL1-PC4Si		
	0	1.6	grande quantité de ZnS
	3	0.2	faible quantité Zns
	5	0.2	faible quantité Zns
10	10	0.2	trace ZnS

Tableau 4
Résultats des Tubes blocking tests

15 Les résultats démontrent une efficacité qui apparaît sensiblement égale en terme d'inhibition des deux formulations (avec et sans nanoparticules PC4Si).

Exemple 10 : Evaluation du vieillissement thermique des solutions inhibitrices

20 *Evaluation avec le polymère FL1 seul*

Un volume proche de 70mL de FL1, dans laquelle du diazote à préalablement bullé, est placé sous une pression de diazote de 1000psi. La température est alors élevée jusqu'à atteindre 225°C. De telles conditions anaérobiques sont maintenues pendant 5 jours.

Aucune augmentation significative de pression n'a pu être mesurée pendant les 5 jours de test comme cela aurait été attendu dans le cas d'une dégradation. Une augmentation du pH de 3 unités est observée. La couleur de la solution reste par ailleurs inchangée. Une analyse par CPV du produit avant et après vieillissement ne montre pas de différence significative (ni disparition ni apparition de pics).

30 *Evaluation avec le polymère FL1-PC4Si*

Un volume proche de 70mL de FL1-PC4Si, dans laquelle du diazote à préalablement bullé, est placé sous une pression de diazote de 1000psi. La température est alors élevée jusqu'à atteindre 225°C. De telles conditions anaérobiques sont maintenues pendant 5 jours.

Aucune augmentation significative de pression n'a pu être mesurée pendant les 5 jours de test comme cela aurait été attendu dans le cas d'une dégradation. Une diminution du pH de 3 unités est néanmoins observée ainsi qu'un noircissement de la solution. Une analyse par CPV du produit avant et après vieillissement ne montre pas de différence significative (ni disparition ni apparition de pics).

Exemple 11 : Evaluation de l'effet inhibiteur par le Tube Blocking Test après vieillissement thermique

Deux solutions salines contenant respectivement des cations métalliques (A2) et l'élément soufre (B2) sont mélangées en proportions égales (voir tableau 5 pour composition chimique des solutions). Le mélange passe ensuite dans un tube dans lequel un dépôt de sels métalliques est susceptible de se former). Le tube est muni d'un filtre sur lequel le dépôt s'installe en priorité rendant difficile la circulation du fluide. La formation d'un dépôt s'accompagne ainsi d'une augmentation de la pression différentielle entre les extrémités du tube. L'inhibiteur est introduit via la solution A2 auquel il est ajouté en concentration variables. Une analyse ultérieure du filtre par les techniques de SEM et EDX permet d'obtenir des informations précises sur la quantité et la nature des dépôts formés. Le dispositif utilisé est représenté à la Figure 1 annexée.

<i>ion</i>	<i>Solution A2 (mg/L)</i>	<i>Solution B2 (mg/L)</i>
Na	29505	29500
Ca	7223	0
Mg	511	0
K	0	0
Ba	0	0
Sr	0	0
SO ₄	0	0
Fe	0	0
Pb	0	0
Zn	200	300
S	0	10
HCO ₃	0	0
Cl	55.5	45.4

Tableau 5

Composition des solutions utilisées pour le Tube Blocking Test

L'inhibiteur FL1-PC4Si (ayant subi un vieillissement thermique ou non) est ajouté à la solution A2 en quantités variables de manière à obtenir au final les concentrations du tableau 6. Ces solutions sont alors co-injectées avec la solution B (proportions 50/50 en volume) via un tube en alliage spécifique (Ni72Cr16Fr8) de 1 mm de diamètre extérieur et de 0.8 mm de diamètre intérieur. Une fois intimement mélangées les deux solutions passent au travers d'un filtre d'une porosité de 7 µm. Les solutions sont injectées avec un débit de 10 ml/min à elles deux. Une mesure de la pression différentielle existant de part et d'autre du filtre est effectuée sur une durée d'une heure. Les tests sont effectués à une température de 125°C et sous une pression de 45 bars. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6 ci-dessous.

<i>concentration effective dans le tube (mg/L)</i>	<i>augmentation de pression sur une heure (psi)</i>	<i>dépôts observés</i>
filtre nu	N/A	aucun
FL1-PC4Si non vieilli		
0	1.6	grande quantité de ZnS
3	0.2	faible quantité Zns
5	0.2	faible quantité Zns
10	0.2	trace ZnS
FL1-PC4Si vieilli		
0	1.7	grande quantité de ZnS
1	0.8	trace ZnS
3	0.2	trace ZnS
5	0.2	trace ZnS

Tableau 6

Résultats des Tubes blocking tests

Il ressort de cet exemple que le vieillissement thermique n'a pas affecté l'efficacité de l'inhibiteur de dépôt FL1-PC4Si.

Exemple 12 : Evaluation de l'effet inhibiteur de carbonate par le Tube Blocking Test des IDOS150 (Bellassol S50) et IDOS150-PC4Si

Afin de tester le pouvoir d'inhibition des deux formulations un test de blocage a été mis en place. Il consiste à mesurer le temps nécessaire pour qu'un blocage de filtre par dépôt de sels métalliques se produise.

- Il ressort de ce test qu'à des concentrations de 1ppm et de 5 ppm les deux formulations remplissent leurs rôles d'inhibiteur. On observe par ailleurs que les deux formulations sont proches en termes d'efficacité.

Exemple 13 Evaluation de l'absorption/désorption des inhibiteurs Belassol S50 (Water additives) et nanoBellassol S50-PC4Si sur un échantillon de sable

- 10 Il s'agit d'évaluer la capacité des formulations inhibitrices à s'adsorber physiquement ou chimiquement sur la surface minérale du milieu poreux modélisé par un échantillon de sable dans le cas présent. Cette adsorption peut être fonction de plusieurs variables (Concentrations, pH, température, etc...). L'inhibiteur est ensuite libéré par désorption. A l'équilibre, l'adsorption statique Γ (mg/g) est représentée par l'équation suivante :

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m}$$

- 15 Où C_0 est la concentration initiale de l'inhibiteur en mg/L. V est le volume de la solution d'inhibiteur en L. C_{eq} est la concentration de l'inhibiteur en équilibre en mg/L et m est la masse du milieu poreux.

- Une série d'expériences d'adsorption sur sable avec deux inhibiteurs a été réalisée. Les deux formulations testées sont celle d'IDOS 150 (Belassol S50) décrit en exemple 5 et 20 celle d'IDOS150-PC4Si décrit en exemple 6. Le diamètre moyen en volume mesuré par granulométrie laser est de 210 nm \pm 10 nm. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau 7 et la figure 2.

IDOS150		IDOS150-PC4Si		IDOS150		IDOS150-PC4Si	
C_0 (mg/L)	C_0 (mg/L) IDOS150	C_0 (mg/L) Si	C_{eq} (mg/L)	Γ (mg/g)	C_{eq} (mg/L)	Γ (mg/g)	Γ (mg/g)
0	0	0	0	0	0	0	0
250	250	7,5	121,5030565	0,192745415	113,1596752	0,205260487	
500	500	15	318,4133682	0,272379948	279,7862917	0,330320563	
12500	12500	150	205,6291528	18,44155627	1837,862013	15,99320698	
25000	25000	300	3470,889381	32,29366593	830,2890173	36,25456647	

Tableau 7

Les résultats indiquent que le nano-inhibiteur IDOS150-PC4Si s'adsorbe et se désorbe sur le sable de la même façon que l'inhibiteur seul IDOS150.

Exemple 14 : Test de perméation simple

- 5 Afin de tester l'affinité des inhibiteurs avec la roche, un test dit de "perméation simple" a été mis au point. Celui-ci consiste à injecter dans une cartouche de roche une solution d'eau de mer synthétique contenant l'inhibiteur en question. Une fois la cartouche remplie de la solution d'inhibiteur, de l'eau de mer seule est injectée et la sortie de l'inhibiteur est suivie. Le schéma du dispositif est donné en figure 5.
- 10 La cartouche en question est constituée d'une carotte de roche cylindrique enchâssée dans tube de PVC et lié à celui-ci par une résine epoxy. Les bases sont perforées de part et d'autre de la cartouche permettant à un système de pompe à double seringue d'assurer un flux continu à travers le système à un débit variable.
- La présence de l'inhibiteur en sortie est détectée par complexation d'ion terbium libre par celui-ci. Une fois chélatés, la phosphorescence des ions Terbium se trouve fortement exaltée.
- 15 La première étape consiste à réaliser la circulation d'eau de mer seule à hauteur d'environ 100 fois le volume poreux de la carotte de roche à travers (300mL/h). Une fois lavée de cette manière, la cartouche est prête à accueillir l'inhibiteur.
- 20 Un premier test à été réalisé à l'aide d'une solution de TP8106G à 1% massique en inhibiteur avec ou sans nanoparticules de silice sans gadolinium (il s'agit plus précisément d'une solution A/20 ; voir exemple 16 et 17 pour la synthèse des nanoparticules et la préparation de la formulation d'inhibiteur avec nanoparticules) Les solutions d'inhibiteurs sont injectées sous forme diluée dans de l'eau de mer (solution à 2% massique) : 5 fois le
- 25 volume poreux de cette solution sont passées à travers la roche (à un débit de 500mL/h). L'injection d'eau de mer seule est alors reprise (300mL/h) jusqu'à ne plus pouvoir détecter l'inhibiteur dans les échantillons prélevés de manière automatique à intervalle de temps réguliers en sortie de carotte. Les résultats sont visibles en figure 4. On observe une rétention plus importante pour la formulation nanoparticulaire de la solution inhibitrice
- 30 (carrés) que pour la formulation classique (cercles).
- Le même constat est établi pour une formulation avec PC4Si ou sans nanoparticules de l'inhibiteur IDOS 150 (figures 3A et 3B).

Exemple 15 : Test de perméation

Afin de tester l'affinité des différentes formulations d'inhibiteurs avec la roche, un test dit de "perméation" a été mis au point. Le schéma de principe est donné en figure 5. La différence avec le test de perméation simple de l'exemple 14 est une température maintenue ici à 195°C. La perméabilité du dispositif est comprise entre 400 et 700mD. Les résultats de ce test présentés en figure 6 montrent une délivrance plus importante d'inhibiteurs aux temps longs pour la formulation Nano-inhibiteur.

Exemple 16 : Synthèse de cœurs de silice sans gadolinium

La synthèse de nanoparticules de silice sans gadolinium est réalisée par simple mélange de précurseurs de type organosilanes : le (3-Aminopropyl)triéthoxysilane et l'orthosilicate de tétraéthyle (APTES et TEOS) dans l'eau. Le TEOS est ajouté sous forte agitation seul puis après 10 minutes environ l'APTES l'est aussi l'agitation étant maintenue. Les proportions des deux réactifs peuvent être variées. La solution est alors gardée sous agitation pendant une nuit. Aucune étape de purification n'est réalisée par la suite.

La figure 7 donne la signature en diffusion dynamique de la lumière (DLS) des nanoparticules en fin de synthèse pour des proportions 50/50 en masse d'APTES et de TEOS. La solution A (carrés) est obtenue en ajoutant 5mL de TEOS et 5mL d'APTES à 1L d'eau pure. La solution B (cercles) en ajoutant 1mL de TEOS et 1L d'APTES à 1L d'eau pure. Les tailles moyennes obtenues sont respectivement de 720nm et 190nm.

Exemple 17 : Préparation de solution de nano-inhibiteurs TP8106G avec nanoparticules sans gadolinium :

Les solutions A et B obtenues en exemple 16 sont diluées par un facteur de dilution donné et laissées sous agitation pendant une durée comprise entre 1h et 72h. Les solutions ainsi obtenues sont ensuite mélangés en proportions égales par une solution commerciale de TP8106G elle-même diluée par 2. Les solutions finalement obtenues sont laissées sous agitation pendant 24h puis analysées par DLS.

Ainsi le mélange 50/50 en volume de la solution A dilué par 100 et laissé mûri une heure avec la solution de TP8106G diluée par 2 donne une taille moyenne de 249nm après 24h de mélange.

Le mélange 50/50 en volume de la solution B dilué par 10 et laissé mûri une heure avec la solution de TP8106G diluée par 2 donne une taille moyenne de 491nm après 24h de mélange.

REVENDICATIONS

1. Nanoparticules caractérisées en ce qu'elles comprennent chacune
 - (i) une matrice de polyorganosiloxane (POS); éventuellement en enrobage d'un cœur en oxyde de lanthanide,
 - (ii) au moins un inhibiteur polymérique de dépôts lors de l'extraction de gaz ou de pétrole.
2. Nanoparticules selon la revendication 1, caractérisées en ce que la masse des inhibiteurs de dépôts représente plus de 80% de la masse totale de chaque nanoparticule, de préférence plus de 90%.
3. Nanoparticules selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce qu'elles comprennent un inhibiteur polymérique de dépôts d'une masse molaire d'au moins 10 kDa, voire d'au moins 20 kDa, de préférence comprise entre 10 et 50 kDa.
4. Nanoparticules selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que la matrice de polyorganosiloxane comprend au moins 10% (mol/mol) de groupements amine libres par atome de silice et de préférence au moins 30%.
5. Nanoparticules selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles comprennent un inhibiteur polymérique de dépôts de charge négative, de préférence choisi parmi des polymères ou copolymères contenant au moins une des fonctions suivantes :
 - les polyacides carboxyliques,
 - les polymères d'acide sulfonique,
 - les phosphates ou phosphonates,
 - les acides polyphosphinocarboxyliques,
 - des fonctions amides.
6. Nanoparticules selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles comprennent un inhibiteur polymérique de dépôts choisi parmi les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide (poly)carboxylique, en particulier les copolymères d'acide styrène sulfonique et d'acide maléique, et les copolymères d'acide styrène sulfonique et de (poly)amidoamine.

7. Nanoparticules selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles comprennent en outre des phosphonates.
- 5 8. Nanoparticules selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisées en ce qu'elles ont un diamètre moyen inférieur à $1\mu\text{m}$, par exemple compris entre 20 et 500nm, de préférence entre 20 et 200nm.
- 10 9. Nanoparticules selon l'une au moins des revendications précédentes, caractérisées en ce que la matrice de polyorganosiloxane est fonctionnalisée par des groupements -R, de préférence par covalence à base de liaison silanes Si-R en surface et issus de composés hydrophiles, par exemple choisis parmi: aminopropyl, N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl ; Bis(2-hydroxyethyl)-3-Aminopropyl ; N-propyl-N, N, N-triméthylammonium ; N-Propyl-N, N, N-tri-n-butyl ammonium ; et 11-amino-undecyl, N-(2-aminoethyl)-11 amino-undecyl.
- 15 10. Nanoparticules selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisées en ce qu'elles ne comprennent pas de cœur d'oxyde de lanthanide.
- 20 11. Nanoparticules selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisées en ce que les inhibiteurs de dépôts sont reliés à la matrice de polyorganosiloxane par des liaisons électrostatiques non-covalentes.
- 25 12. Procédé d'obtention des nanoparticules selon l'une au moins des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - a éventuellement synthèse d'un cœur à base d'oxyde de lanthanide,
 - b enrobage des cœurs de l'étape (a) par du polyorganosiloxane (POS) ou préparation d'une nanoparticule de polyorganosiloxane, consistant essentiellement à mettre en œuvre une technique sol/gel d'hydrolyse-condensation d'espèces siliciques et d'alcoxysilanes, en présence d'une base ou d'un acide ;
 - 30 c surenrobage des nanoparticules obtenues à l'étape (b) consistant essentiellement à mettre en présence ces cœurs enrobés ou nanoparticules de polyorganosiloxane de l'étape (b) avec une solution d'inhibiteurs polymériques de dépôts en présence d'un solvant non aqueux, par exemple les polyéthers, notamment le polyéthylène glycol;
 - 35 d éventuellement purification des nanoparticules, de préférence par filtration tangentielle, dialyse et/ou par précipitation/ lavage ;

- e éventuellement dissolution des cœurs d'oxydes de lanthanides des nanoparticules surenrobées de l'étape (c) consistant essentiellement à les mettre en présence d'un agent modificateur du pH et/ou d'un chélatant apte à complexer tout ou partie des cations lanthanides, de sorte que le diamètre d_0 des nanoparticules sans le surenrobage est réduit à une valeur comprise entre 1 et 20 nm, de préférence entre 1 et 10 nm ;

les étapes (c), (d), et (e) pouvant être réalisées dans un ordre différent ou en même temps.

- 10 **13.** Suspension de nanoparticules selon l'une au moins des revendications 1 à 11 et/ou obtenues par le procédé selon la revendication 12.
- 15 **14.** Liquide d'injection pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts lors de l'exploitation de gaz ou de pétrole, caractérisé en ce qu'il comprend des nanoparticules selon l'une au moins des revendications 1 à 11 et/ou, des nanoparticules obtenues par le procédé selon la revendication 12, et/ou la suspension de nanoparticules selon la revendication 13.
- 20 **15.** Utilisation de nanoparticules comme définies à l'une des revendications 1 à 11, et/ou obtenues par le procédé selon la revendication 12 et/ou d'une suspension selon la revendication 13, pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts soufrés et/ou de minéraux lors de l'extraction de gaz ou de pétrole.
- 25 **16.** Utilisation selon la revendication 15, pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts soufrés et/ou de minéraux lors de l'extraction dans un puits pétrolier fonctionnant à plus de 10 MPa, par exemple entre 20 et 150 MPa, et entre 150 et 250°C, de préférence entre 200 à 230°C.
- 30 **17.** Utilisation selon la revendication 15 ou 16, sous la forme d'une injection desdites nanoparticules en squeeze.

ABREGE**NANO-INHIBITEURS**

5 L'invention concerne de nouvelles nanoparticules hybrides, utiles pour inhiber ou ralentir la formation de dépôts soufrés ou de minéraux dans un puits lors de l'extraction de gaz ou de pétrole. Plus particulièrement, l'invention est relative à des nanoparticules caractérisées en ce qu'elles comprennent chacune

- (i) une matrice de polyorganosiloxane (POS); éventuellement en enrobage
- 10 d'un cœur en oxyde de lanthanide,
- (iii) au moins un inhibiteur polymérique de dépôts lors de l'extraction de gaz ou de pétrole.

L'invention vise également leur procédé d'obtention de ces nano-inhibiteurs et leurs applications.

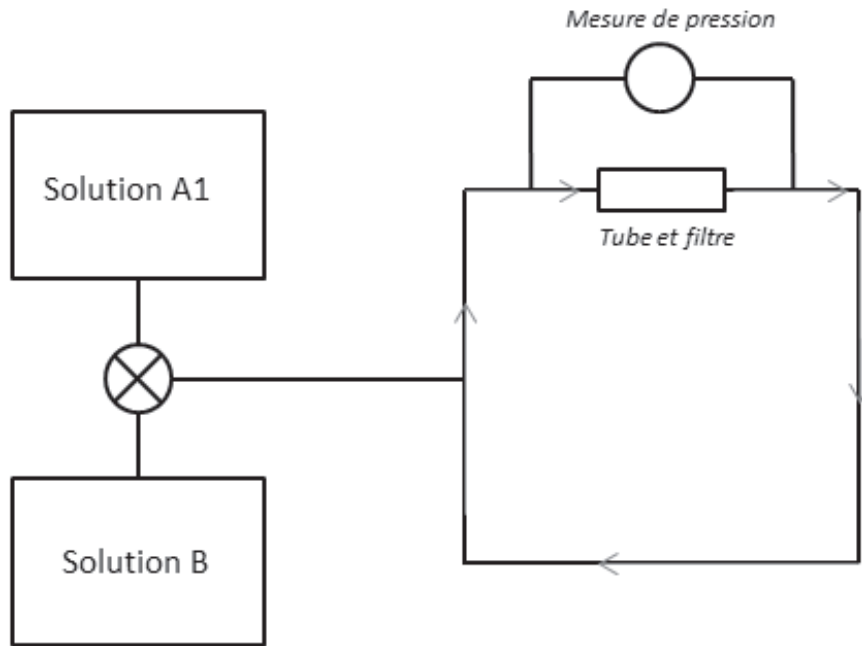


Figure 1

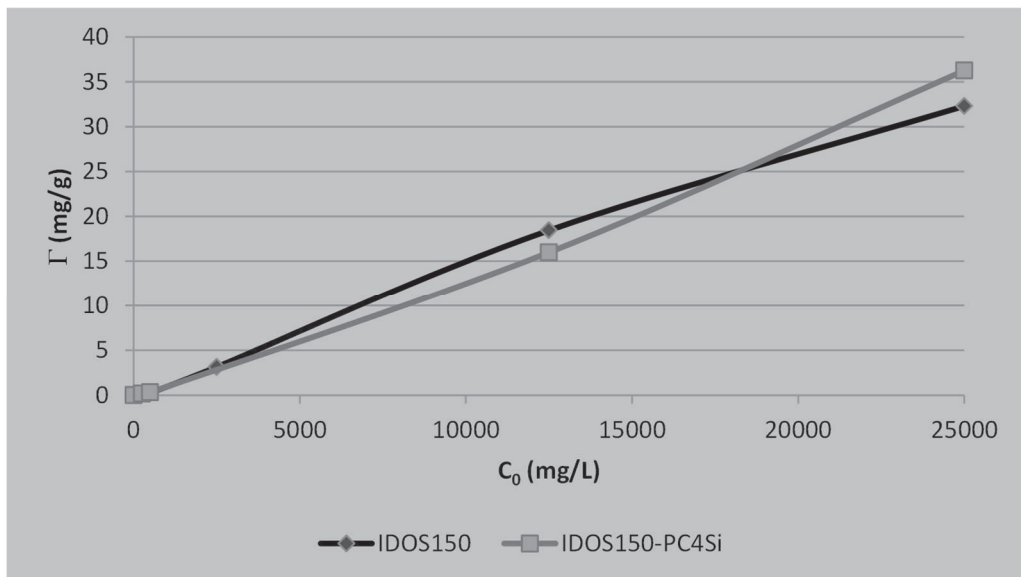
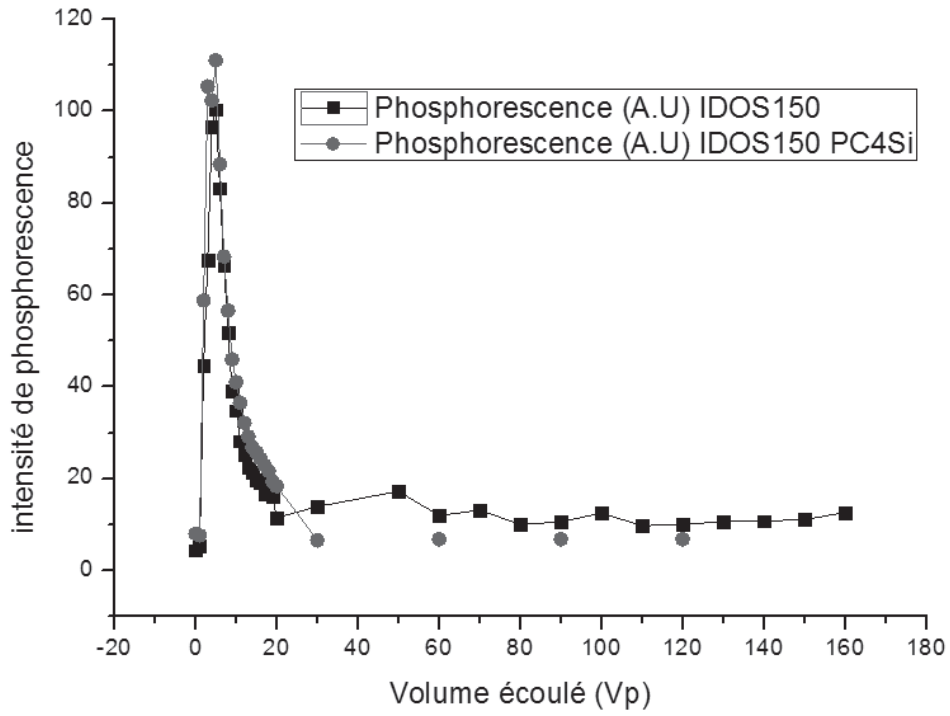


Figure 2

A



B

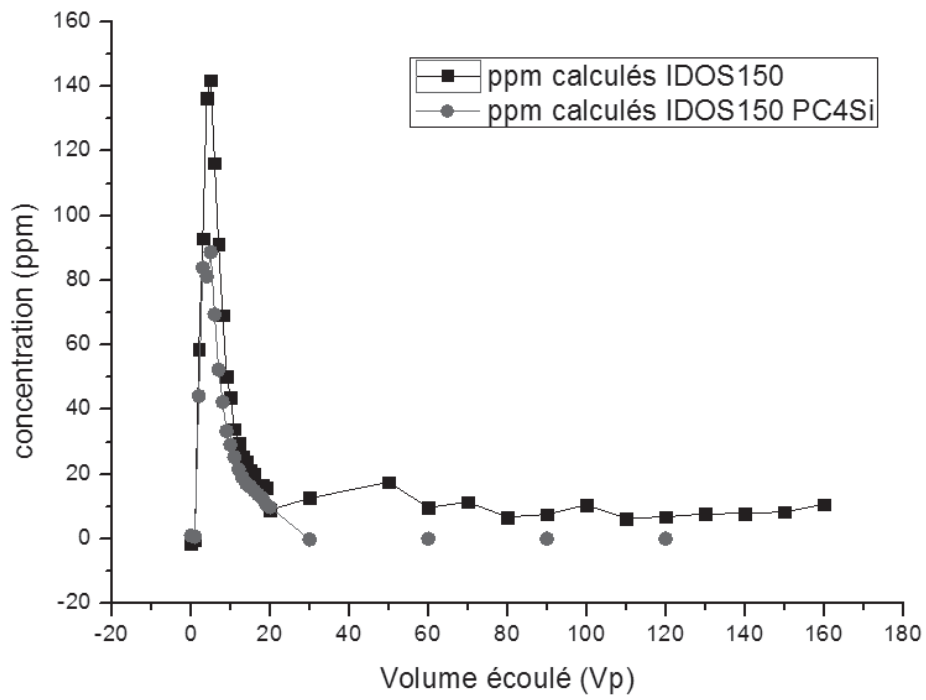


Figure 3

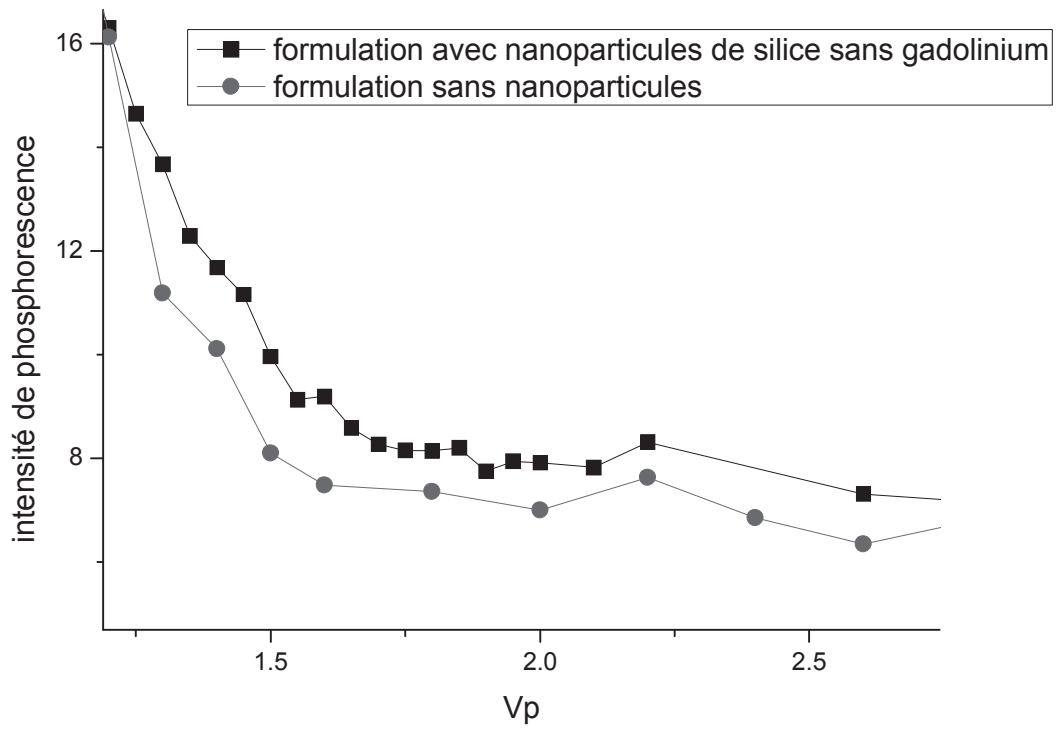


Figure 4

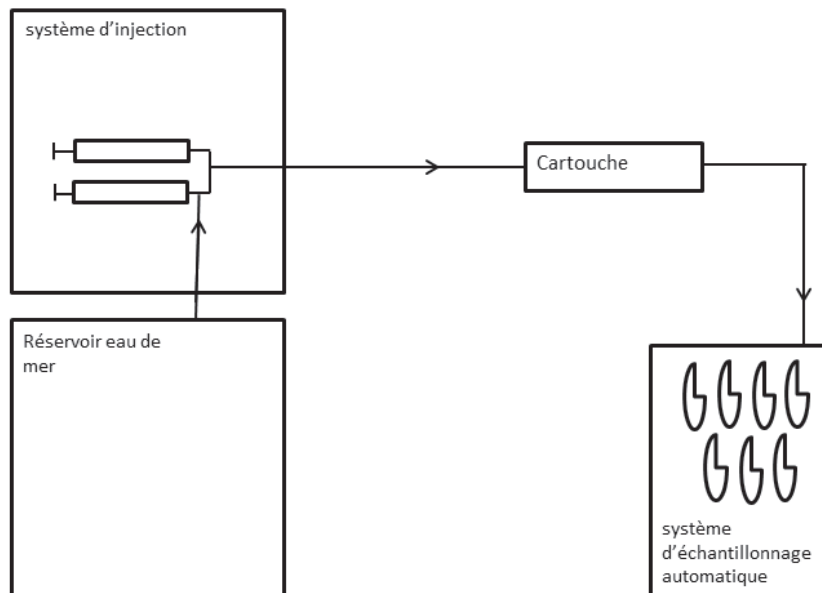
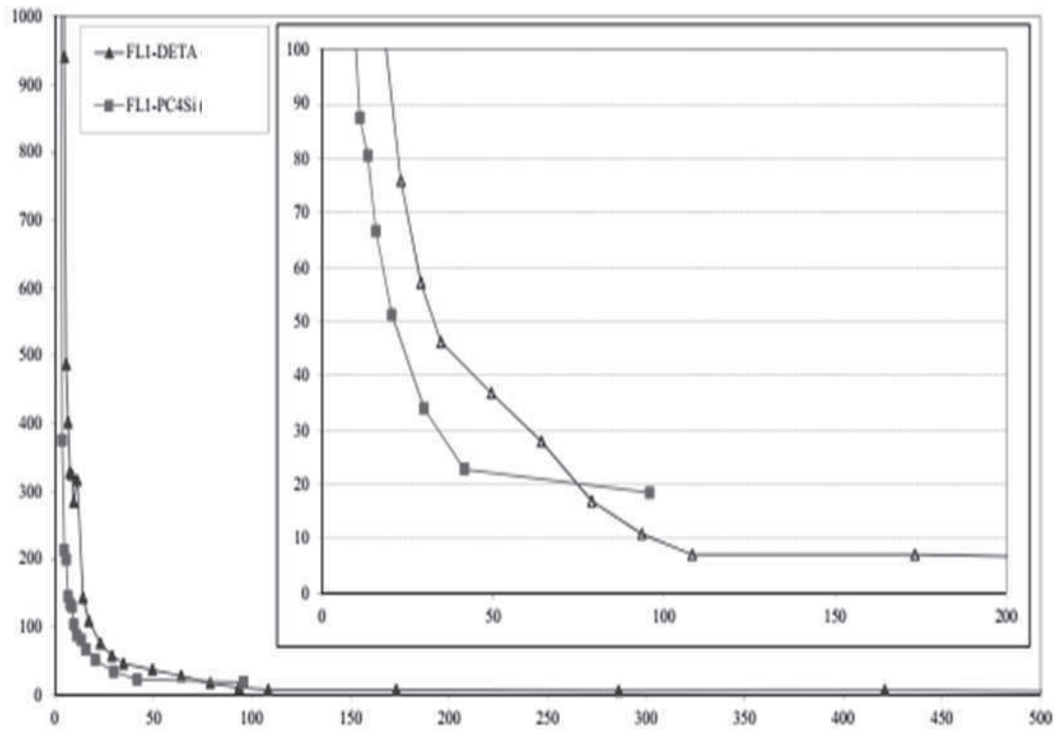


Figure 5

Concentration inhibiteur en mg/L



Volume poreux ayant circulés

Figure 6

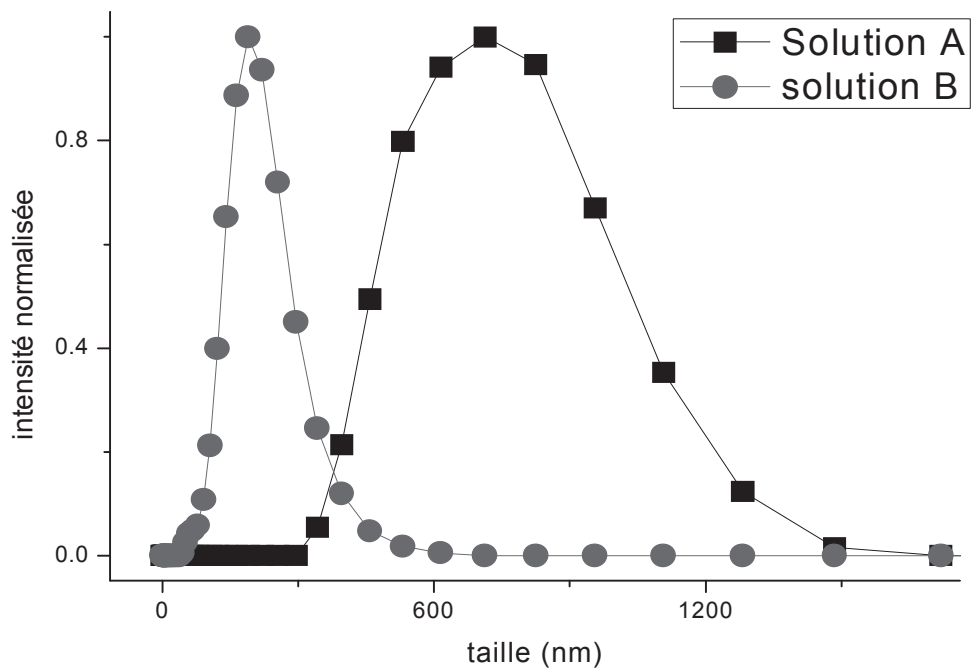


Figure 7

Annexe 14

Article 3

Formulation Nano-inhibitrice

Conférence

Society of Petroleum Engineers, Aberdeen (2016)

Titre

Design and Performance of Novel Sulphide Nanoparticle Scale Inhibitors for North Sea HP/HT Fields

Auteurs

Baraka-Lokmane, S.

Hurtevent, C.

Rossitier, M.

Bryce, F.

Lepoivre, F.

Marais, A.

Tillement, O.

Simpson, C.

Graham, G

All final manuscripts will be sent through an XML markup process that will alter the LAYOUT. This will NOT alter the content in any way.

SPE-179866



Society of Petroleum Engineers

Design and Performance of Novel Sulphide Nanoparticle Scale Inhibitors for North Sea HP/HT Fields

S. Baraka-Lokmane, C. Hurtevent, M. Rossiter, F. Bryce, Total; F. Lepoivre, A. Marais, O. Tillement, Université de Lyon; C. Simpson, G.M. Graham, Scaled Solutions Limited

Copyright 2016, Society of Petroleum Engineers

This paper was prepared for presentation at the SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition held in Aberdeen, Scotland, UK, 11–12 May 2016.

This paper was selected for presentation by an SPE program committee following review of information contained in an abstract submitted by the author(s). Contents of the paper have not been reviewed by the Society of Petroleum Engineers and are subject to correction by the author(s). The material does not necessarily reflect any position of the Society of Petroleum Engineers, its officers, or members. Electronic reproduction, distribution, or storage of any part of this paper without the written consent of the Society of Petroleum Engineers is prohibited. Permission to reproduce in print is restricted to an abstract of not more than 300 words; illustrations may not be copied. The abstract must contain conspicuous acknowledgment of SPE copyright.

Abstract

Numerous challenges exist in Total's Central Graben Area (CGA). The main reason being that they present extremely "hard" conditions: high temperature (with 195°C to 225°C due to reverse Joule Thomson effect), high pressure (with 1,100 bar), high salinity (with more than 250g/L in TDS, more than 20g/L in calcium and circa 450mg/L in iron) along with several scale types (with sodium chloride, calcium carbonate, zinc sulphide and lead sulphide).

In the wells of CGA fields, the highest scaling risk is the formation of sulphide scale in the subsurface safety valve region. Commercially available scale inhibitors have proven incapable to perform under such "hard conditions" (see SPE 173761).

This paper describes the design process of suitable new chemicals (scale inhibitors and nanoparticles scale inhibitors) for both downhole continuous injection and squeeze treatment applications.

Such compounds are based on cationic polymers and sulphonated anionic polymers. A chemical approach has been used for the synthesis of silica nanoparticles. The sol-gel method, in addition to its low cost, allows controlling both the size and morphology of the particles by varying certain parameters of the reaction. Extensive laboratory tests have been performed for the validation of these products; these tests include scale inhibitor/brine compatibility, static and dynamic tests, thermal ageing, post ageing analysis and performance tests as well as coreflood tests using real core from the CGA formations. These laboratory testing have allowed the tuning of the chemical design of these novel products in order to improve the performance and the thermal-stability.

This paper describes the considerable advancement in chemical performance under these extreme conditions, including specific test development for lead sulphide which has to date proven more difficult than other sulphide scales to assess under field representative conditions in the laboratory. The newly developed chemicals are now ready for trial on the field.

Introduction

The Elgin and Franklin fields are deep HP/HT (1,100 bars and 195°C to 225°C) gas condensate reservoirs situated in the CGA of the UKCS ~ 240 km East of Aberdeen (Figure 1). Elgin and Franklin production wells are at depth of between 2000 and 5400 m. The main reservoir is Upper Jurassic Fulmar Sandstone buried at more than 5km and containing a rich fluid in supercritical conditions (GOR between

500-1000 m³/m³). The fields have been on stream since 2001 with total production exceeding 600 Mboe at plateau rate of ~230Kboe/day. Production at the Elgin-Franklin hub is expected to continue for another 23 years (Patel et al., 2011). The HP/HT West Franklin satellite discovery to the original Elgin-Franklin development is located 6 km south of the Elgin facilities, to the west of the Franklin field. The discovery was made in 2003. Conditions on West Franklin notably exceed the extreme HP/HT conditions encountered on Elgin-Franklin (initial pressure of 1188 bars and temperature ~ 214°C) with fluids under hyper-critical conditions (GOR ~1200 m³/m³) (Patel et al., 2011).

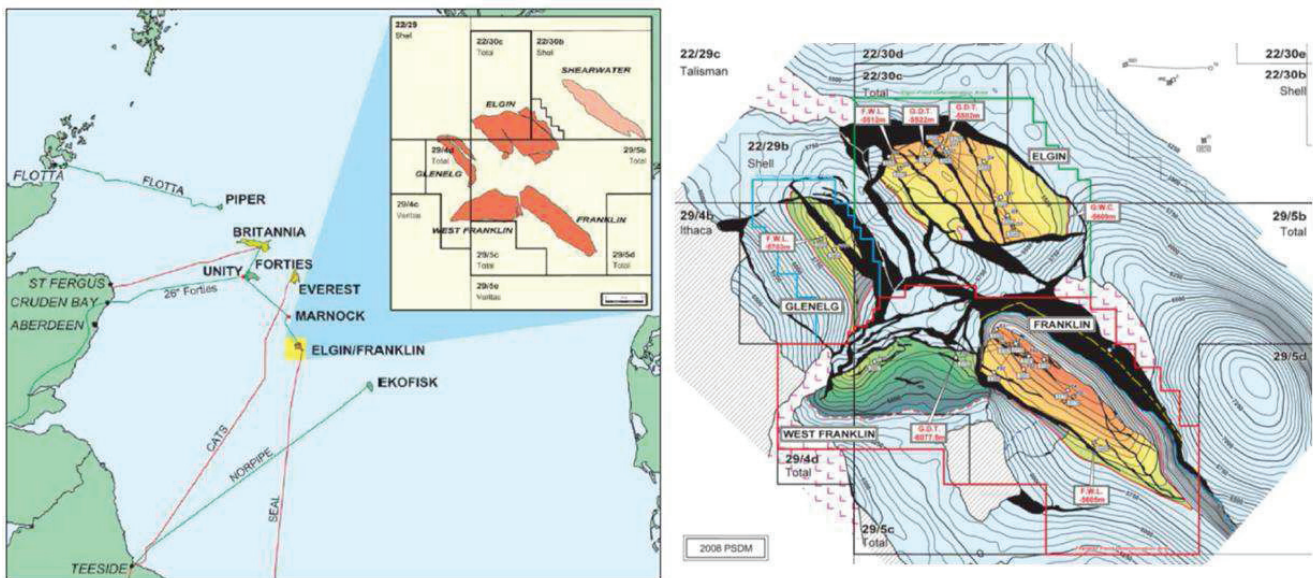


Figure 1: Central Graben fields location area

The wells were drilled prior to production to prevent architectural well depletion problems. The wells are sub-vertical to S-shaped. The reservoir has been drilled in an 8.5 inch hole which is cased and cemented with 7 inch 25% Cr liners. The wells are completed with 5 inch 25% CR tubing. The nature of the completions and the high downhole temperatures means that scale dissolver applications can be extremely challenging with respect to minimizing corrosion in the downhole tubulars. Only weak organic acid and not inorganic acids can be deployed (Fallal et al., 2005; Festa and Hansen, 2009). Most CGA wells only produce condensed water with no formation water production with the exception of two wells. The produced formation water has a high salinity (300,000mg/L).

Calcium carbonate and sodium chloride scales are seen to form downhole and in the production tubing. For wells where formation water is produced, sulphide scales are observed at the tubing retrievable surface controlled subsurface safety valve (TR-SCSSV) which is an essential safety device. The deposited scale causes the biggest risk to production, as a small amount of this scale will block the TR-SCSSV, scale can cause the flapper to get blocked in an open or a closed state; Figure 2 presents images showing the closure mechanism of the TR-SCSSV (Baraka-Lokmane et al., 2014 a, b; 2015).

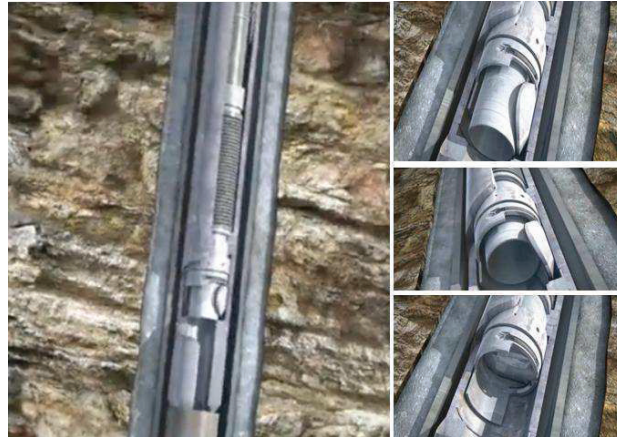


Figure 2: Images showing the closure mechanism of a TR-SCSSV (www.bakerhughes.com)

History of the Scale Management in Central Graben Fields

The first of the Elgin-Franklin wells to produce formation water began production in April 2006; first production of formation water was detected in August 2009. Interventions operations include one TR-SCSSV acid wash treatment in December 2009 followed by other acid washes in February 2010, November 2010, January 2011 and February 2011; as well as unsuccessful squeeze treatments in February, May and November 2010. The thermal degradation of the scale inhibitor used in the squeeze treatments are the cause of the failure of these treatments. By February 2011 the well was shut-in due to sulphide scaling rendering the TR-SCSSV inoperable. Attempts to repair the failed valve resulted in an “exercising” tool being stuck in the TR-SCSSV which rendered the well completely inoperable in February 2011.

Sulphide scales are extremely hard and dense materials that are not easily removed (Figures 3 and 4). Very low pH acidic cleaners could in theory remove zinc sulphide and lead sulphide scales; they would however liberate high levels of H_2S from the scale as well as being extremely corrosive to completion metallurgy. Milling operations of sulphide scales have proven to be slow and expensive with no guarantees of success. Therefore full well workover is the only means to regain control of TR-SCSSV and well.

A work over has recently been performed on the Elgin well, sulphide scale has been collected; the amount of scale debris is estimated to be equal to $2m^3$ or 13T. This scale debris has fractured off the tubing as it cooled and fell to the bottom of the well. The scale debris has been milled and recirculated to the drilling rig successfully (Figure 3). Figure 4 shows a topsides flowline with uniform layer of sulphide scale build-up. Table 1 shows the XRD analysis of the collected scale debris. The scale debris are NORM positive, they are constituted by predominately lead sulphide with lesser amounts of iron and zinc compounds, barium sulphate and calcite.



Figure 3: Sulphide scale collected from the Elgin well

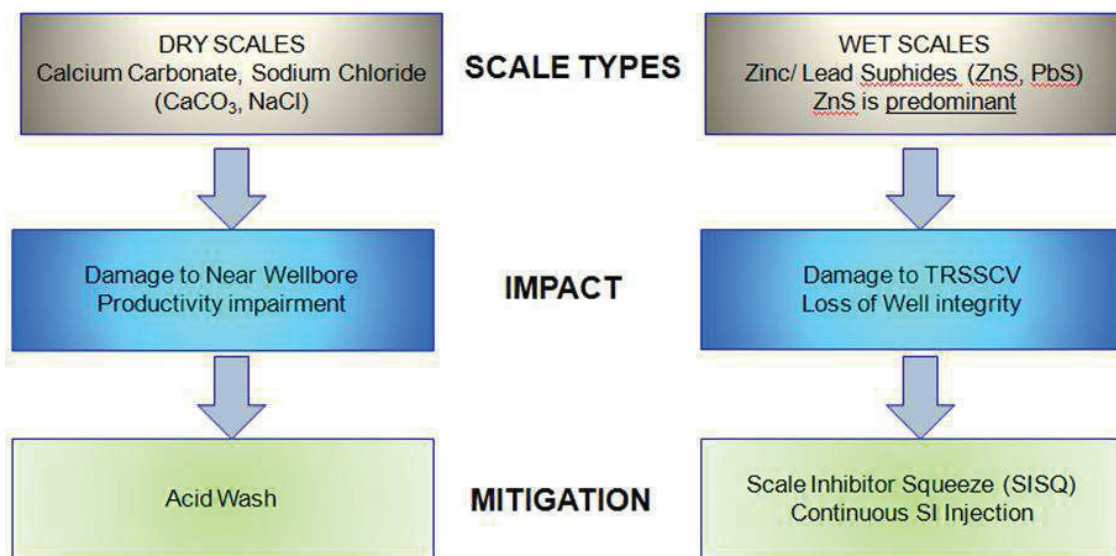


Figure 4: Sulphide scale in topsides flowline

Table 1: Results of the XRD analysis

Calculated bulk composition (weight %)						
Lead sulphide (PbS)	Zinc sulphide (ZnS)	Barium sulphate (BaSO ₄)	Calcium carbonate (CaCO ₃)	Iron oxide Hydroxide (α -FeO(OH))	Aluminium oxide hydroxide (γ -FeO(OH)) Boehmite	Silica (SiO ₂)
Galena	Sphalerite	Barite	Calcite	Goethite		Quartz
55.9	21.5	14.4	4.6	1.0	1.0	1.7

In Elgin Franklin wells, calcium carbonate and sodium chloride (dry scales) are the only scale deposits susceptible to precipitate at the bottomhole. The high salinity of water associated with a high temperature at bottomhole, as well as a stripping effect generates the precipitation of sodium chloride at perforation level. Due to the high temperature at the bottom, calcium carbonate precipitation occurs at the bottomhole inducing the loss of productivity. In terms of chronology, halite scale occurs first, followed by carbonate scale and finally formation of sulphide scale at lower temperature. From the TR-SCSSV to the surface facilities, with the reduction of temperature, there is reduction of solubility of zinc sulphide and lead sulphide. Figure 5 summarises the scale issue and management strategy for Central Graben wells.

**Figure 5: Scale issue and management strategy for Central Graben wells**

Extensive work has been conducted at Scaled Solutions Ltd with conventional scale inhibitors; however this showed that no chemicals were identified as being suitable for application with either: poor Ca²⁺ tolerance, poor thermal stability or poor ZnS or PbS inhibition. Several field trials were also conducted and the results broadly concurred with the lab results.

Development of novel sulphide scale inhibitors was vital as no available scale inhibitors were efficient against sulphide scales. The specifications for a new scale inhibitor are (i) efficiency against sulphide scales; (ii) efficiency at low dosage (MIC = few ppm), (iii) thermally stable at high temperature (195°C and 225°C); (iv) good adsorption and desorption property for squeeze treatment. The presence and/or the high levels of iron, zinc, lead and calcium in the Elgin formation water represent a challenge as it is

known that these ions reduce and hinder the capabilities of most scale inhibitor chemicals (Dyer et al., 1999; Graham et al., 2006).

Due to the difficulties in finding conventional scale inhibitors that were effective against sulphides, Total and the University of Lyon, France worked together on a collaborative project to develop novel scale inhibitor chemistries, designed to specifically target sulphide scale mitigation for downhole continuous injection. Paper SPE 173761 presented the performance of a new zinc and lead sulphide scale inhibitor. This chemical has been selected for downhole continuous injection in wells where injection facilities below the TR-SCSSV were included in the completion package. For CGA wells with no injection line, the only possible scale mitigation is the performance of squeeze treatment. Therefore it was necessary to develop a chemical with a better thermal stability; this could only be achieved with nanoparticles scale inhibitors. This paper presents the development and performance of novel nanoparticles scale inhibitors fabricated from the recently developed sulphides scale inhibitors; these nanoparticle scale inhibitors have been developed in order to improve the thermal stability and life time of squeeze treatment.

Mechanisms of Sulphide scale

PVT studies showed H_2S content at ~300ppm, with anticipated level of $[H_2S]$ (~ 55 ppm) during production being expected, although ~ 5ppm was measured from core barrels. Hydrogen sulphide may originate from three natural processes: bacterial sulphate reduction (BSR) that occur at low temperatures up to 80°C, thermal cracking of organic sulphur compounds prevailing at higher temperatures and thermochemical sulphate reduction (TSR) happening at temperatures exceeding 100°C (Mougin et al., 2007). The source of sulphide and metal ions can be traced in part to the cements in the reservoir rock structure obtained through core analysis. The main cements are quartz, carbonates (dolomite), sulphides (pyriteframboids, sometimes associated with minor amounts of sphalerite and galena). Metal sulphide scale deposition results when sour gas $[H_2S]$ reacts with Zn, Pb or Fe in the reservoir or production facilities as condition permit, under appropriate conditions, the reaction process and subsequent deposition is generally very fast compared to other inorganic scales (Rickard, 1995; Lewis, 2010; Okocha et al., 2014).

An important R&D program involving Universities (Heriot-Watt University, Leeds University and Lyon University) and an independent laboratory testing facility (Scaled Solutions Ltd) has helped to develop the understanding of the mechanism of sulphide scale formation in HP/HT gas condensate fields.

It is generally considered that FeS is very insoluble and hence is a common oilfield scale. However both ZnS and PbS have much lower solubility; at pH 5 the solubility of FeS is 65 mg/L whereas ZnS and PbS are 0.063 mg/L and 0.002 mg/L respectively. Depending on the exact brine conditions, the solubility of iron sulphide is between 30 and 100 times more soluble than the solubility of zinc sulphide which in turn is between 30 and 100 times more soluble than lead sulphide. ZnS and PbS scales are formed when mixing formation waters rich metal ions with H_2S gas within the wellbore and solubility declines during fluid extraction, Eqs 1 and 2. ZnS and PbS precipitates at the TR-SCSSV due to the reduction in their solubility because of the pH increase (as HS^{-1} and S^{-2} ions become more readily available) and decrease of pressure and temperature.



Our research showed that the solubility of ZnS and PbS increases with increasing brine salinity, temperature, pressure and falling of pH; with the production of formation water, pressure and temperature decrease in the well resulting in decreasing ZnS and PbS solubility, this will induce the formation of sulphide scale if no mitigation is put in place. Our findings showed that the zinc and lead sulphide precipitation depends at the first order on the pH and temperature.

The modelling results showed that due to relatively high concentrations of bicarbonates and relatively low concentrations of H₂S, the amount of precipitated carbonates are on average 10 times higher the amounts of precipitated zinc sulphide and lead sulphide. The precipitation of calcium carbonate occurs rather downhole while the precipitation of zinc and lead sulphides occurs at lower pressure and lower temperature. The precipitation of zinc sulphide and lead sulphide is extremely dependent on the precipitation of carbonates. Allowing the precipitation of calcium carbonate to occur will considerably reduce the risk of formation of sulphide deposits (Okocha and Sorbie, 2010, 2014; Baraka-Lokmane and Hurtevent, 2013; Okocha et al., 2014).

Unlike conventional scale (carbonate and sulphate) mineral fouling in sulphide environment seems to be mainly controlled by adhesion of scale that preliminary precipitated in the bulk solution (homogeneous nucleation). Hydrophobic surfaces perform generally well in sulphide scaling environment. For sulphide scale, surfaces exhibit a predominance of lead sulphide. Lead sulphide seems to have a faster kinetic of precipitation comparing to zinc sulphide (Charpentier et al., 2014; Baraka-Lokmane et al., 2014).

Development of Novel Nanoparticle Scale Inhibitors

Nanotechnology is emerging as an enabling technology in many fields; there has been research activity in the oil and gas sector and there is still enormous potential for it to be further exploited (Ghorbani et al., 2012). Nanotechnology provides opportunities to enhance the efficacy of current practices in the flow assurance such as squeeze treatments and development of functional nanoparticles for high pressure, high temperature conditions. In the squeeze process, where fluids are pushed through the formation, there is potential for nanotechnology to enhance the delivery of species (i.e. placement) and/or to assist in the “binding” of active species to the rock surfaces (Ghorbani et al., 2012).

It is possible to fabricate a nanofluid comprising of nanoparticles of Ca-DETPMP and place such novel nanomaterials into the formation matrix for the purpose of extending the squeeze life (Shen et al., 2008). Nanoparticles of Ca-DETPMP and zinc-DTPMP/BHPMP were used as transport vehicles to deliver inhibitors further away from the injection point and flow back at concentration required to inhibit scale formation for an extended period (Zhang et al., 2009).

In order to use scale inhibitor ‘P1’ in a squeeze treatment, an improved thermal stability over 200°C is required; nanoparticles scale inhibitors have been developed for this application. A chemical approach has been used for the synthesis of silica nanoparticles. The sol-gel method, in addition to its low cost, allows controlling both the size and morphology of the particles by varying certain parameters of the reaction. The processes of the sol gel method are described in Figure 6.

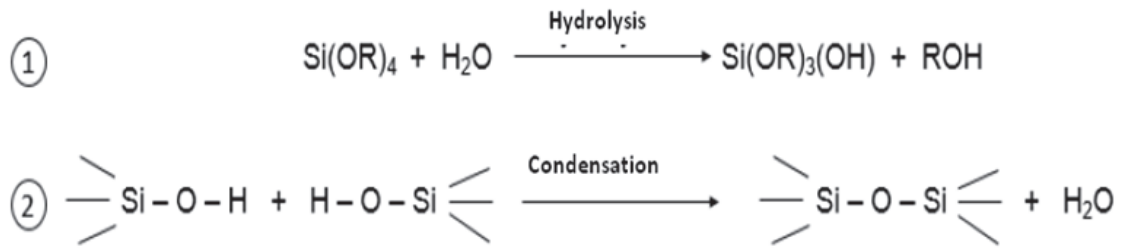


Figure 6: General mechanism of the sol-gel processes from the silicon alkoxide

The first step of this process is the hydrolysis of the alkoxide producing groups of silanols; this step is called nucleation. The second step is the condensation of the silanols groups creating a molecule of water and bridges of Si – O – Si which constitutes the final structure of polysiloxanes nanoparticles. This second step allows the formation of nucleate and the growing of particles.

Specific silane molecules can be used as precursors; it is then possible to easily tailor the hydrophilic nature of the surface and the surface charges. We have chosen the use of a proportion of APTES (Aminopropyltriethoxysilane) the nanoparticles thus synthesized have an affinity with the particular scale inhibitors that can be adsorbed / aggregate upon their surface.

Nano-inhibitors consist in this project of Nano-hybrid particles, based on inhibitor polymers structured around a polysiloxane core/matrix of few w%.

Figure 7 shows the synthesis of the nanoparticle scale inhibitors. In order to control the size of the synthesised nanoparticles, measurement by DLS (Dynamic Light Scattering) were performed. This technique is based on the Brownian motion of particles in solution which, depending on their size, will give a response. It is in this way possible to determine nanoparticles sizes and their distributions (Figure 8).

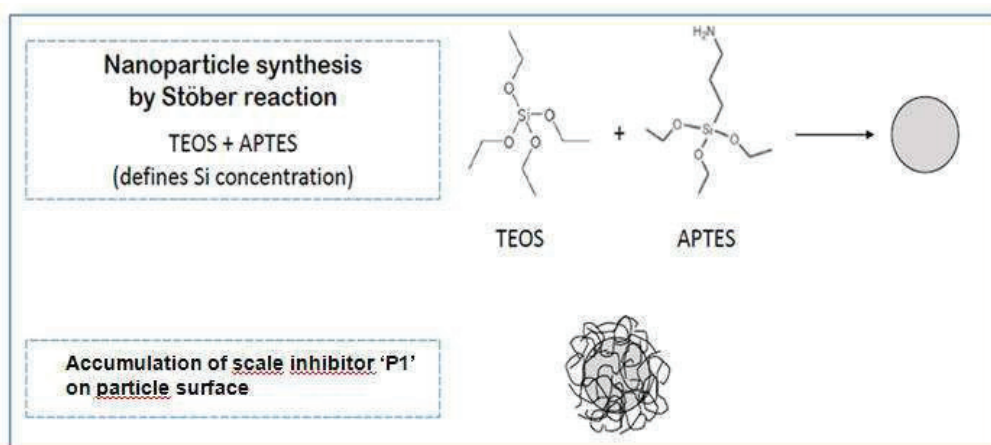


Figure 7: Nanoparticle scale inhibitor synthesis by Stober reaction (co-condensation of TEOS and APTES in Ethanol, which defines Si concentration)

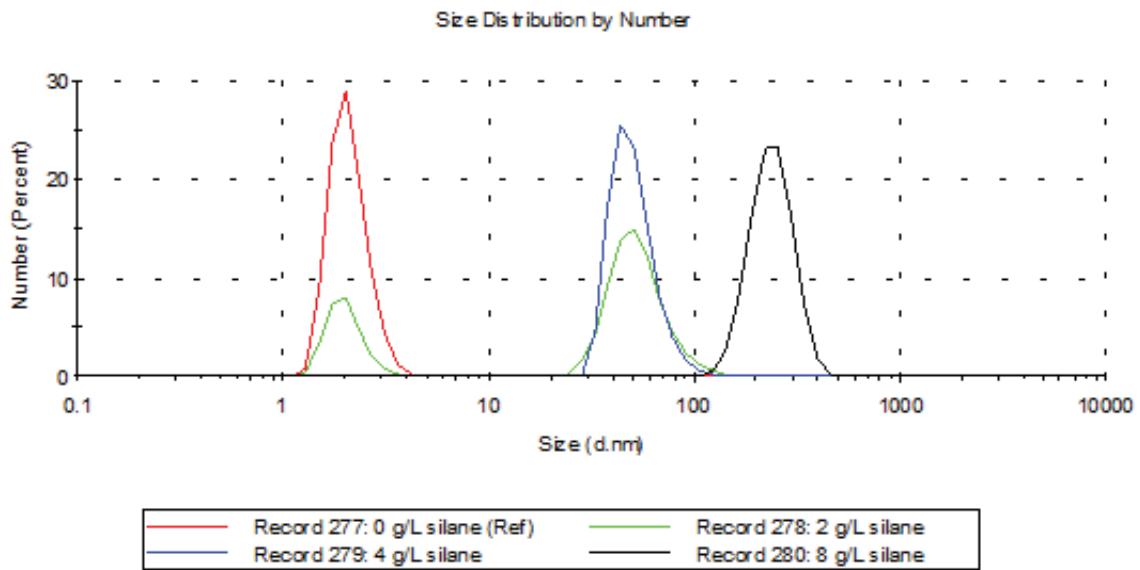


Figure 8: Size distribution of nanoparticles scale inhibitors, developed from different concentrations of silanes TEOS and APTES, with proportion 50:50 (0 – 2 – 4 – 8 g/L silane in total) in presence of fixed quantity of scale inhibitor P1 (220 g/L)

The tested nanoparticles scale inhibitors are NP1V1 and NP1V2; NP1V1 contains 2.5 g/L of silane (Si) and NP1V2 contains 5.0 g/L of silane.

Laboratory Testing of the Performance of Novel Nanoparticle Sulphide Scale Inhibitors

The performance of sulphide scale inhibitor (P1) is compared to two nanoparticles sulphide scale inhibitors (NPV1 and NPV2) (Table 2). Scale inhibitor and nanoparticle scale inhibitors/brine compatibility tests performed at two temperatures 120 and 215 °C showed good results. Dynamic zinc sulphide tests followed by dynamic lead sulphide tests have been performed.

Table 2: Tested scale inhibitor and nanoparticles scale inhibitors

Chemical Name	Composition of the scale inhibitors	Activity
P1	2/3 P1, 33% water, 1/3 DEG	22%
NP1V1	2/3 P1, 33% water, 1/3 DEG (1.75 g/L TEOS et 1.75g/L)	22%
NP1V2	2/3 P1, 33% water, 1/3 DEG (2.5 g/L TEOS et 2.5g/L)	22%

Dynamic Tube/ Filter Blocking Zinc Sulphide Tests Performed at Mild Conditions

Zinc sulphide scale inhibitor performance testing was conducted using low salinity and low calcium brine (Table 3) containing 100 mg/L Zn^{2+} and 5 mg/L S^{2-} . Tests were conducted using dynamic tube/filter blocking test apparatus, at the following conditions: 125 °C, 45 bar, 1m alloy coil, 7 micron filter (downstream of the coil) at pH 4.6. The results of these tests are reported in Figures 9 to 11. These showed that scale inhibitor P1 inhibited ZnS at 1 mg/L (active) and nanoparticles scale inhibitors NP1V1 and NP1V2 inhibited ZnS at 3 mg/L (active).

Table 3: Low Salinity/ Ca²⁺ brine composition

Ion	Low Ca ²⁺ Brine (mg/L)	Brine 1 (mg/L)	Brine 2 (mg/L)
Na ⁺	29,505	29,505	29,505
Ca ²⁺	3,611	7,222	0
Mg ²⁺	255	510	0
K ⁺	0	0	0
Ba ²⁺	0	0	0
Sr ²⁺	0	0	0
Fe ²⁺	0	0	0
Pb ²⁺	0	0	0
Zn ²⁺	100	200	0
SO ₄ ²⁻	0	0	0
S ²⁻	5	0	10
HCO ₃ ⁻	0	0	0
Cl ⁻	50,531	55,564	45,499

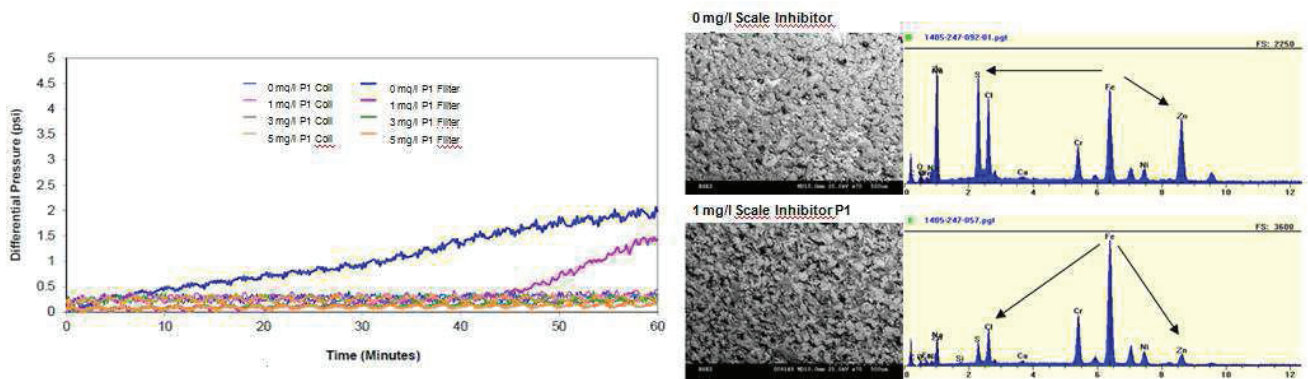


Figure 9: Dynamic ZnS tests at mild conditions, scale inhibitor P1

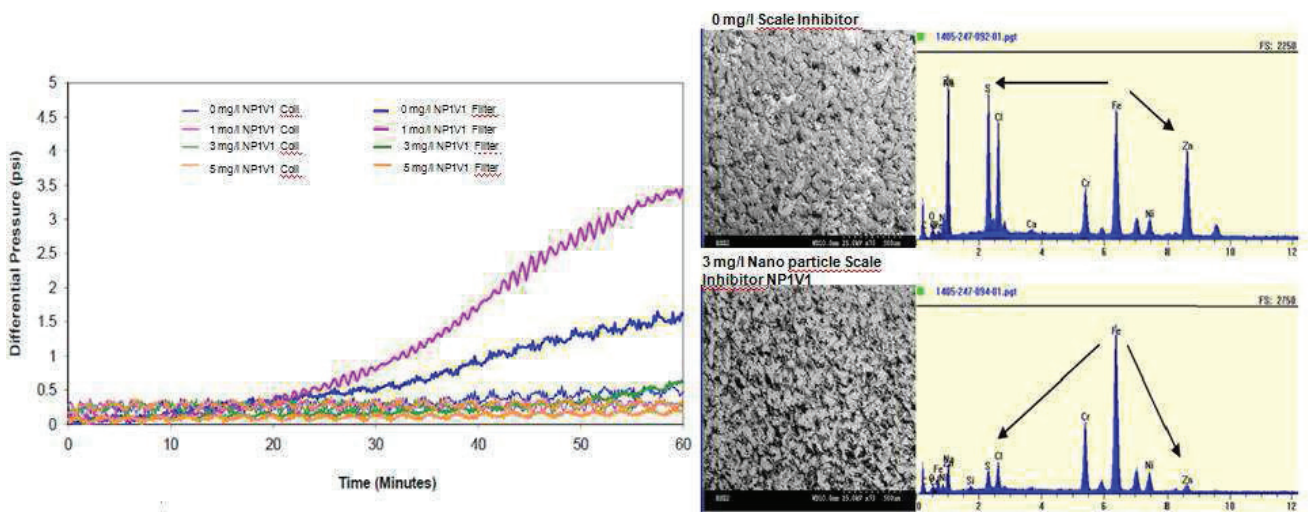


Figure 10: Dynamic ZnS tests at mild conditions, scale inhibitor NP1V1

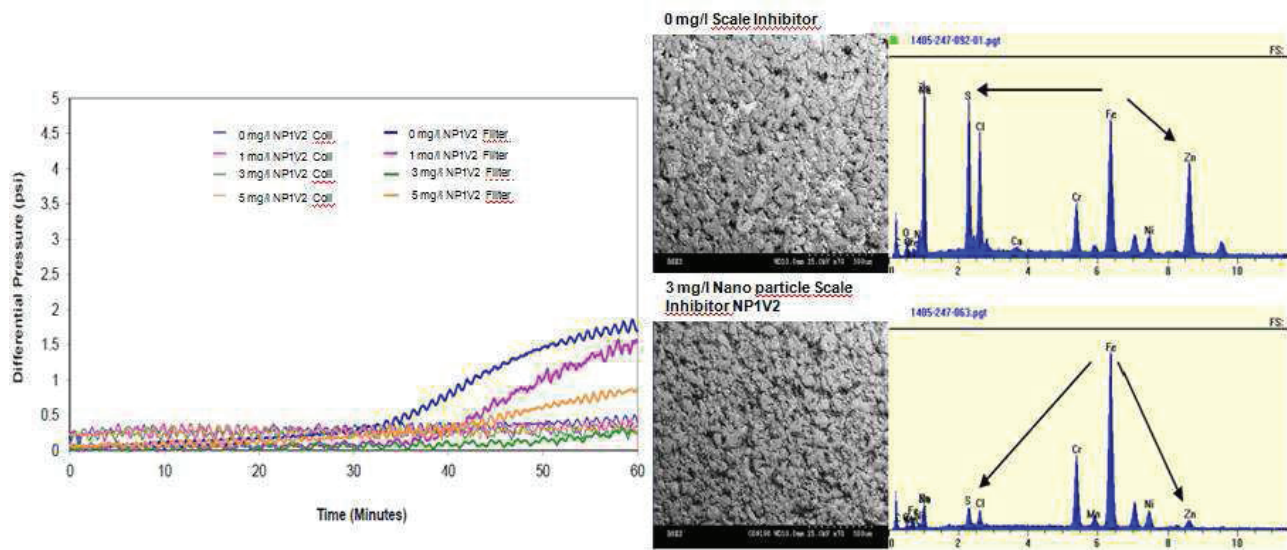


Figure 11: Dynamic ZnS tests at mild conditions, scale inhibitor NP1V2

Thermal Ageing and Post Aged Performance (215°C)

After ageing at 215°C for 5 days, in autoclave tests at 1000psi, no increase in pressure was recorded during the tests. The visual observations showed that prior to ageing all three chemicals were a hazy yellow liquid with fine suspended particulate. But after ageing, all of the chemicals darkened in colour. NP1V1 and NP1V2 both retained a small amount of solids in the bottom of the cell. Post Aged P1 contained a significant amount of yellow needle-like crystalline solids in the bottom of the cell. The aged and non-aged chemicals were screened by Hyamine and GPC. Hyamine analysis showed that for chemicals P1 and NP1V1 there bare no significant changes after ageing whilst, the concentration of NP1V2 decreased about 13%. The chromatography (GPC) analysis indicates that there is very little change in molecular weight distribution following thermal ageing suggesting that no, or very little, degradation has occurred.

Post Aged Inhibitor Performance Test

The ZnS inhibition performance of all three chemicals, was repeated under the mild tube/ filter blocking dynamic test procedure. The results concluded that the ZnS inhibition performance was not detrimentally affected by the chemical being aged at 215°C for 5 days (Figure 12).

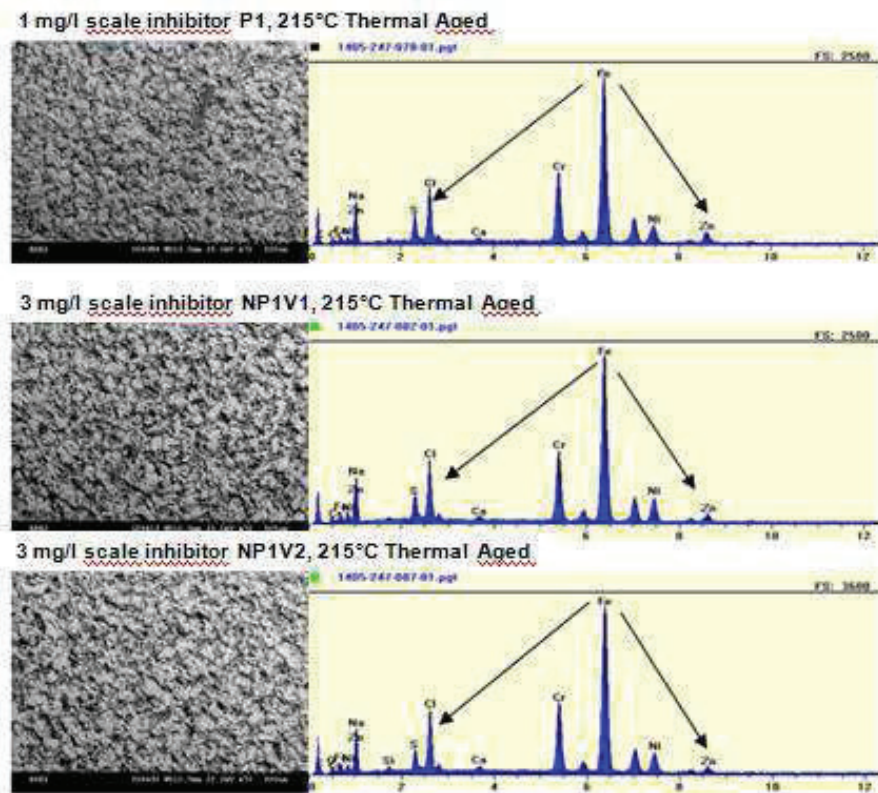


Figure 12: Results of post aged inhibitor performance test

Since post aged P1 precipitated significantly, and the concentration of chemical NP1V2 decreased about 13%, these chemicals were deselected and only nanoparticle scale inhibitor NP1V1 was taken forward for further testing.

Sulphide Dynamic Performance Tests - Elgin Franklin Condition

NP1V1 was then tested, using tube/ filter blocking test methods, under the more severe Elgin Franklin conditions, with the following conditions: (i) Elgin Franklin PW (ZnS only) conditions, Table 4; (ii) Elgin Franklin PW (PbS only) conditions ($Pb^{2+} = 25mg/L$), Table 5 and (iii) Full Elgin Franklin PW (reduced Pb^{2+} (20mg/L)) conditions, Table 6.

Table 4: Elgin production water composition (Zn only)

Ion	Elgin production water composition (mg/L)	Brine 1 (mg/L)	Brine 2 (mg/L)
Na ⁺	90,443	63,310	117,576
Ca ²⁺	18,659	37,318	0
Mg ²⁺	1,087	2,174	0
K ⁺	10,599	21,198	0
Ba ²⁺	2,473	4,946	0
Str ²⁺	2,240	4,480	0
Fe ^{2+*}	0	0	0
Pb ^{2+*}	0	0	0
Zn ²⁺	150	300	0
SO ₄ ^{2-*}	0	0	0
S ²⁻	5	0	10
HCO ₃	100	0	200

* Iron, lead and sulphate removed

Table 5: Elgin production water composition (Pb only)

Ion	Elgin production water composition (mg/L)	Brine 1 (mg/L)	Brine 2 (mg/L)
Na ⁺	90,443	63,310	117,576
Ca ²⁺	18,659	37,318	0
Mg ²⁺	1,087	2,174	0
K ⁺	10,599	21,198	0
Ba ²⁺	2,473	4,946	0
Sr ²⁺	2,240	4,480	0
Fe ^{2+*}	0	0	0
Pb ^{2+***}	25	50	0
Zn ²⁺	0	0	0
SO ₄ ^{2-*}	0	0	0
S ²⁻	5	0	0
HCO ₃	100	0	200

* Iron, zinc and sulphate removed

** Lead reduced to provide milder scaling conditions as optimised

Table 6: Full Elgin production water composition (reduced Pb (20mg/L))

Ion	Elgin production water composition (mg/L)	Brine 1 (mg/L)	Brine 2 (mg/L)
Na ⁺	90,443	63,310	117,576
Ca ²⁺	18,659	37,318	0
Mg ²⁺	1,087	2,174	0
K ⁺	10,599	21,198	0
Ba ²⁺	2,473	4,946	0
Sr ²⁺	2,240	4,480	0
Fe ²⁺	450	900	0
Pb ^{2+***}	20	40	0
Zn ²⁺	150	300	0
SO ₄ ^{2-*}	0	0	0
S ²⁻	5	0	0
HCO ₃	100	0	200

* Sulphate omitted for this testing

Elgin Franklin PW (ZnS Only) Condition

The tests performed with chemical NP1V1 under this condition (Elgin Franklin formation water and with ZnS only) showed that trace ZnS was observed in the SEM/EDX at 1, 3 and 5 mg/L (active) (Figure 13).

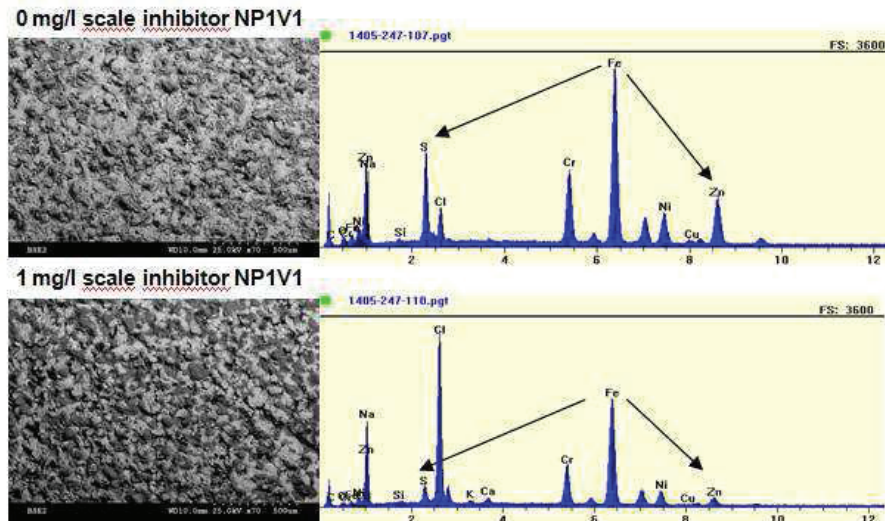


Figure 13: Dynamic ZnS tests at mild conditions, scale inhibitor NP1V1 (ZnS only condition)

Elgin Franklin G10Y PW (PbS only, Pb=25mg/L) Condition

The results of this test showed no PbS inhibition at up to 100mg/L (active) NP1V1, the maximum concentration tested, under the conditions/method tested (Figure 14).

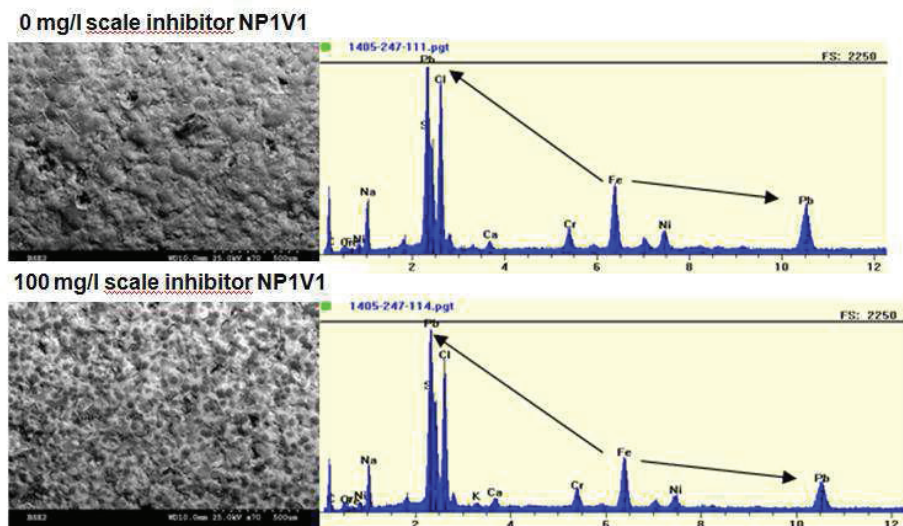


Figure 14: Dynamic PbS tests at mild conditions, scale inhibitor NP1V1 (PbS only, Pb=25mg/L condition)

Full Elgin Franklin PW (Reduced Pb, Pb=20mg/L) Condition

No PbS inhibition at up to 100mg/L (active) NP1V1, the maximum concentration tested, under the conditions/ method tested.

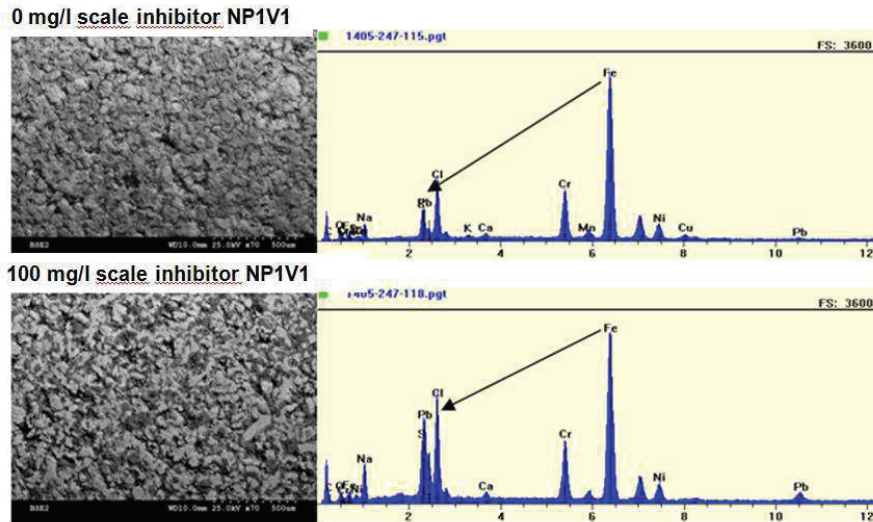


Figure 15: Dynamic PbS tests, scale inhibitor NP1V1 (*reduced Pb, Pb=20mg/L condition*)

Specific Test for PbS Elgin Franklin Conditions

It is recognised that the conditions were considerably exacerbated in the PbS scale tests such that the conditions are considered to be more severe than experienced in the field. Therefore additional milder PbS condition testing was undertaken, in case the test conditions or methods were too severe comparing to real conditions. The scope of these works was to determine milder PbS scaling conditions in which to test the performance of the selected chemical NP1V1. The test program for these works was split into two distinct parts: i) Static tests, sparging with 50ppm H₂S gas, and ii) lower S²⁻ concentration dynamic tests.

Static Testing Results (50ppm H₂S)

At pH 4.5 and 4.6, no PbS scale was formed, however at higher pH (pH ≥ pH5.4 at T =90°C), PbS scaling was observed. This shows that pH has a significant effect on PbS deposition. It is thought that this pH effect is due to the dissolution of H₂S into the brine and the conversion of H₂S to S²⁻.

The chemical performance of NP1V1 was tested at (an initial) pH 5.4, and demonstrates that under the conditions tested, up to a concentration of 100mg/L NP1V1 (active), the maximum concentration tested, did not inhibit PbS scale formation.

Dynamics Testing Results

These tests were run concurrently with the static tests. It was determined that no PbS was detected in dynamic testing conducted at reduced sulphide concentration (1 or 2 mg/L S²⁻ added as Na₂S.9H₂O) at pH 4.6, which is consistent with the static testing results. At 2mg/L S²⁻, pH 5.0 conditions, PbS was detected in the blank and this condition was selected for chemical performance testing.

NP1V1 was tested at 30mg/L (active) with 2mg/L S^{2-} , pH 5.0 conditions; reduced PbS deposition was observed, compared with the blank, but the chemical was not fully inhibiting.

Dynamic Coreflooding Testing and Squeeze Treatment Design, using scale inhibitor P1

Core flooding test has been performed for scale inhibitor P1 to assess its suitability for potential squeeze applications. A core from Elgin reservoir has been used in the test, it has a length of 102.17 mm and a width of 24.91 mm. Core Porosity at S_{or} is equal to 12.3 % and core pore volume at S_{or} is equal to 6.13%. Figure 16 shows that during main chemical application, there is a retardation of the scale inhibitor P1 against the inert lithium tracer. The core flooding experiment has been conducted at a temperature equal to 195°C. The flowrate is equal to 60 mL/hour. The pH of the solution is equal to 5.58 for the main treatment and to 4.5 for the post-flush. Figure 16 suggests modest retention of the scale inhibitor within the core matrix.

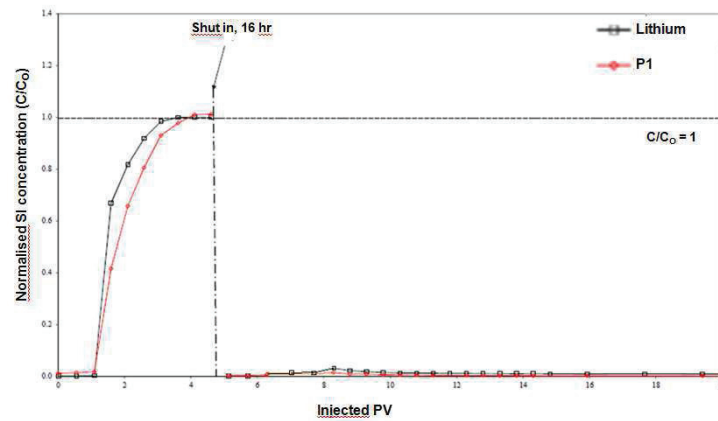


Figure 16: Normalised Li concentration vs. injection PV recorded during main chemical application and early post-flush

Figure 17 shows the scale inhibitor concentration versus post-flush. The scale inhibitor concentration measured with hyamine method reached 10mg/L by about 95 pore volumes (PV) of post-flush brine throughput. By the end of the post-flush the SI concentration had reached about 5 mg/L after about 230 pore volumes of throughput. Between 230 PV and 780 PV (4ppm), the scale inhibitor concentration decreases very gradually showing that P1 is retained strongly at the low concentrations.

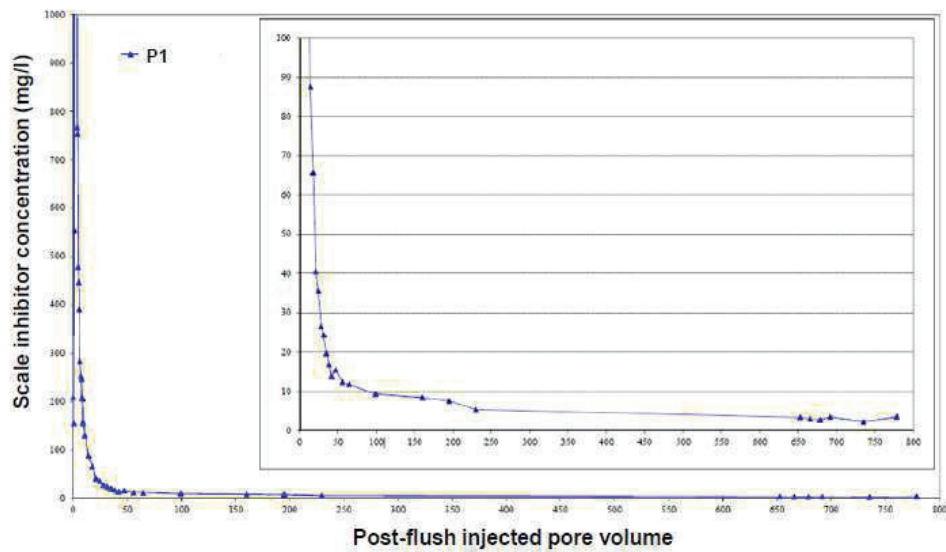


Figure 17: SI concentration vs. post-flush. Injected PV recorded during post-flush

Figure 18 presents the derived isotherm for scale inhibitor P1 using software Squeeze 8 developed by Heriot-Watt University. This software has been used to derive adsorption isotherms from the scale inhibitor effluents results from corefloods performed in the laboratory. The isotherm describes the retention of the scale inhibitor by the rock substrate at the temperature and pressure conditions of the coreflood. This “completes the cycle” since, where the model calculations match the coreflood calculated concentrations, and then isotherm is essentially validated at those conditions.

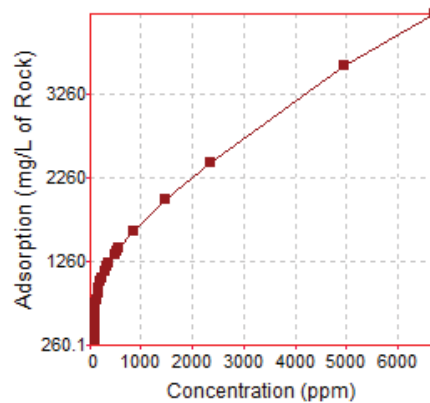


Figure 18: Derived isotherm for scale inhibitor P1 using Squeeze 8

Figure 19 presents the modelling results for coreflood performed with scale inhibitor P1; this figure shows a good match between modeling and laboratory results (points = experimental results, and solid line = modeling results). The scale inhibitor return curves were modeled very accurately using an adsorption isotherm (Figure 18) which appears to provide an excellent description of the scale inhibitor/rock interaction.

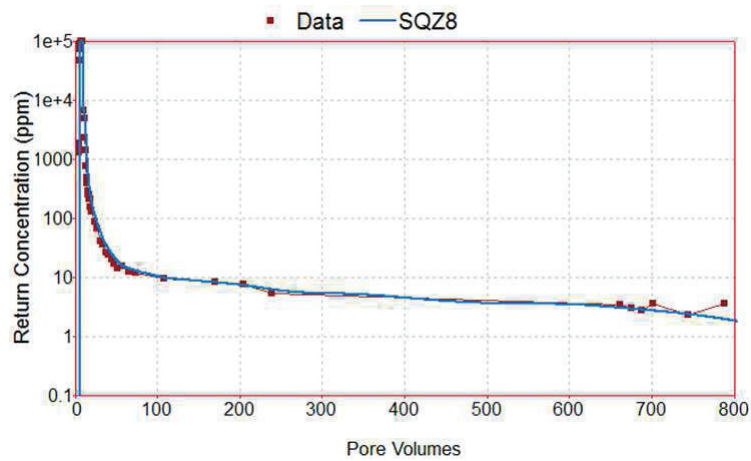


Figure 19: Modelling result for coreflood performed with scale inhibitor P1

Table 7 shows the data used for the design of the squeeze treatments. Table 8 presents the design for a squeeze treatment for a production flowrate of 433 m³/day. Figure 20 shows the predicted field returns of the scale inhibitor using this design for 1 year.

Table 7: Data used for the design of the squeeze treatments for Elgin well

Perfo	length (m)	Porosity (%)	Permeability (mD)
1	28.3	16	27.22
2	2.5	13	48.94
3	10	23	231.94
4	29.80	20	11.74

Table 8 Design for a squeeze treatment using scale inhibitor P1

Stages	Injected chemicals	Flow (m ³ /min)	Times	Vol (m ³)
Preflush	200ppm of scale inhibitor P1	0.8	0.21 hours	10
Flush	10% of scale inhibitor P1	0.8	0.83 hours	40
Overflush		0.8	1.04 hours	50
Shut-in			12 hours	
Production		433 m ³ /day	367days	1.59e5

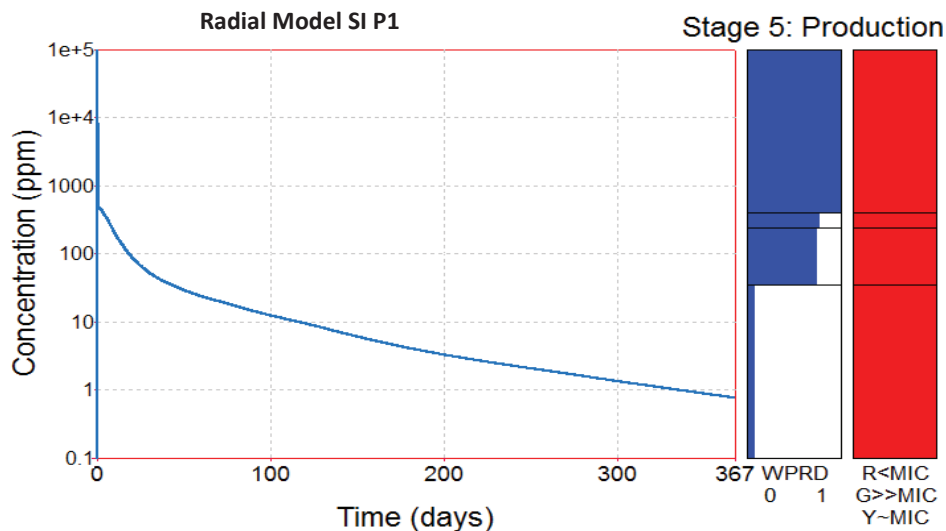


Figure 20: Predicted field returns of scale inhibitor P1 using the squeeze design described in Table 6

The coreflood results suggest modest retention of the scale inhibitor within the core matrix, however the scale inhibitor P1 is retaining quite strongly at the low concentrations. The coreflood results have been used to derive the adsorption isotherm with the help of the software Squeeze 8 developed by Heriot-Watt University. The adsorption isotherm describes the retention of the scale inhibitor by the rock substrate at the temperature and pressure conditions of the coreflood. The scale inhibitor return curves were modeled very accurately using the adsorption isotherm which appears to provide an excellent description of the scale inhibitor/rock interaction. The squeeze treatment design has been performed, using the water production flowrate of 433 m³/day. Long squeeze life times (1 year) are obtained. This squeeze treatment design for Elgin well using scale inhibitor P1 could be used as a reference for other Elgin and West Franklin squeeze treatments.

Dynamic Coreflooding experiment, using scale inhibitor P1 and nanoparticles scale inhibitors NP1V1, NP1V2 and NP1V3

The adsorption and desorption performance of nanoparticles scale inhibitors (NP1V1, NP1V2 and NP1V3) have been compared to the performance of the scale inhibitor P1, with the help of bench coreflooding experiments. NP1V1 to NP1V3 contain respectively 2.5 g/L, 5.0 g/L and 7.0 g/L of silane (Si). Figure 21 shows the adsorption of the chemicals during the main treatment and desorption of the chemicals can be observed in Figures 21 and 22.

Figure 22 shows that the nanoparticle NP1V1 shows the best adsorption comparing to the others three chemicals.

Figure 22 shows that the nanoparticles NP1V1, NP1V2 and NP1V3 show best adsorption comparing to the scale inhibitor P1; NP1V1 chemical shows the best adsorption comparing to the others nanoparticles (NP1V2 and NP1V3). These first promising results will be verified with a dynamic coreflood experiment performed at real Elgin Franklin conditions.

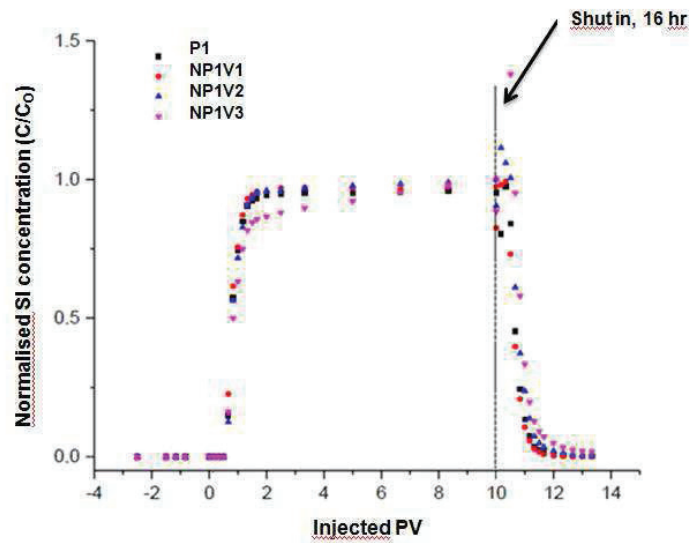


Figure 21: Normalised Li concentration vs. injection PV recorded during main chemical application and early post-flush

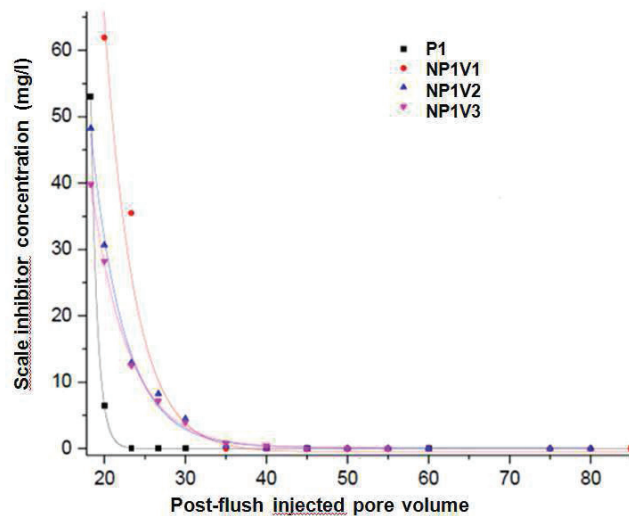


Figure 22: SI concentration vs. post-flush. Injected PV recorded during post-flush

Summary and Conclusions

- In Elgin Franklin well calcium carbonate and sodium chloride scales are seen to form downhole and in the production tubing. For wells where formation water is produced, sulphide scales are observed at the downhole safety valve (TR-SCSSV).
- New scale inhibitor P1 a sulphonated anionic polymer, has been developed by Total in collaboration with University of Lyon, France and evaluated at Scaled Solutions Ltd under Elgin Franklin conditions.

-
- The performance of scale inhibitor P1, which have been conducted at two temperatures (120 and 215 °C), has been validated for downhole continuous injection for Elgin Franklin wells.
 - In order to use scale inhibitor P1 in a squeeze treatment in the highest reservoir temperature (225 °C), an improved thermal stability chemical is required, for this purpose nanoparticles scale inhibitors have been developed.
 - A chemical approach (a sol-gel method) has been used for the synthesis of silica nanoparticles.
 - The performance of the two nanoparticles sulphide scale inhibitors (NP1V1 and NP1V2) have been compared to the performance of the sulphide scale inhibitor P1.
 - Scale inhibitor and nanoparticle scale inhibitors/brine compatibility tests performed at two temperatures 120°C and 215°C showed good results.
 - Dynamic Zn sulphide tests at mild conditions showed that scale inhibitor P1 inhibited ZnS at 1 mg/L (active) and nanoparticles NP1V1 and NP1V2 inhibited ZnS at 3mg/L (active).
 - The ZnS inhibition performance of all three chemicals, under the conditions tested was not detrimentally affected by the chemical being aged at 215°C for 5 days. However the hyamine analysis showed that the concentration of chemical NP1V2 decreased about 13%. These results conducted to select the nanoparticle scale inhibitor NP1V1 for further testing.
 - For Elgin/Franklin PW (ZnS only) condition, results showed that trace ZnS was observed in the SEM/EDX at 1, 3 and 5 mg/L (active) NP1V1.
 - For Elgin/Franklin PW (PbS only, Pb=25mg/L) condition, results showed no PbS inhibition at up to 100mg/L (active) NP1V1.
 - For Full Elgin Franklin PW (reduced Pb, Pb=20mg/L) condition, results showed no PbS inhibition at up to 100mg/L (active) NP1V1.
 - Specific method has been developed for PbS Elgin/Franklin conditions. A dynamic testing conducted at 2 mg/L S^{2-} (added as $Na_2S \cdot 9H_2O$) at pH 5.0, with 30 mg/L (active) showed that chemical NP1V1 did reduce the PbS deposition on the filter compared with the blank, as shown by SEM/EDX, however PbS scaling was not fully inhibited.
 - It is recognised that the test conditions and methods used were severe in comparison to the field, with respect to PbS scaling.
 - A coreflooding experiment performed at a temperature of 195°C and a squeeze design (performed with software Squeeze 8 developed by Heriot-Watt University) using scale inhibitor P1 showed that long squeeze life times (1 year) are obtained. The scale inhibitor is retaining quite strongly at low concentrations. This squeeze treatment design could be used as a reference for other Elgin and West Franklin squeeze treatments.

-
- Bench coreflood experiments showed that nanoparticle NP1V1 presents a better adsorption comparing to scale inhibitor P1. These first promising results will be verified with a dynamic coreflood experiment performed at real Elgin Franklin conditions.

Acknowledgements

The authors would like to thank Total E&P UK plc, Total S.A., University of Lyon, France and Scaled Solutions Ltd, for permission to publish this paper.

References

S. Baraka-Lokmane; C. Hurtevent: “Scale Deposits in HP/HT & Ultra HP/HT Wells TOTAL Experience”, SPE ATW, 8 – 9 May 2013, Rome, Italy.

S. Baraka-Lokmane, C. Hurtevent, H. Zhou, J.L. Carmona, N. Tots, B. Hall-Thompson, P. SAHA, F. RIEU: “TOTAL’s Experience on the Development and Implementation of a Scale Management Strategy in Central Graben Fields”, SPE 169757, 14-15 May 2014, Oilfield scale conference, Aberdeen, Scotland.

S. Baraka-Lokmane, T. V. J. Charpentier, A. Neville, C. Hurtevent, J-R. Ordonez-Varela, F. Møller Nielsen, V. Eroini, J. H. Olsen, J. A. Ellingsen, Ø. Bache “Comparison of Characteristic of Anti-Scaling Coatings for Subsurface Safety Valve for Use in Oil and Gas Industry”, IPTC 17933, 12 – 12 December 2014, International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia

S. Baraka-Lokmane, C. Hurtevent, O. Tillement, C. Simpson, G. M. Graham: “Development and Quantification of New Zinc and Lead Sulphide Scale Inhibitors for Application under Harsh Conditions”, SPE 173761, 13-15 April 2015, International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA.

T. V. J. Charpentier, A. Neville, S. Baraka-Lokmane, C. Hurtevent, J-R. Ordonez-Varela, F. Møller Nielsen, V. Eroini, J. H. Olsen, J. A. Ellingsen, Ø. Bache “Evaluation of Anti-fouling Surfaces for Prevention of Mineral Scaling in Sub-surface Safety Valves”, SPE 169750, 14-15 May 2014, Oilfield scale conference, Aberdeen, Scotland.

S. J. Dyer, G. M. Graham, K. S. Sorbie: “Factors Affecting the Thermal Stability of Conventional Scale Inhibitors for Application in High Pressure/High Temperature Reservoirs”, SPE 50717, 16 – 19 February 1999, International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, US.

M. Falla, K. Orski, D. M. Frigo, J. S. James, G. M. Graham, S. Heath, C. Strachan, C. McPherson: “Design and Laboratory Testing of Scale Inhibitor Squeeze Packages for HP/HT Gas- Condensate Reservoirs”, SPE 94865, 2005, proceedings of the 7th SPE International Symposium on Oilfield Scale, Scotland.

E. Festa, O.P. Hansen: “Elgin/Franklin: What Could We Have Done Differently?”, SPE 123681, 8 – 11 September 2009, Offshore Europe, Aberdeen, Scotland.

N. Ghorbani, M. Wilson, N. Kapur, N. Fleming, A. Neville “Using Nanoscale Dispersed Particles to Assist in the Retention of Polyphosphinocarboxylic Acid (PPCA) Scale Inhibitor on Rock”, SPE 156200, 12-14 June 2012, Oilfield Nanotechnology conference, Noordwijk, The Netherlands.

G. M. Graham, G. C. Graham, M. M. Jordan, K. S. Sorbie, P. Hill, S. J. Dyer, I. Littlehales: “The Influence of High Temperature and High Salinity Conditions on the Testing and Potential Application of Scale Inhibitors Under Harsh HP/HT Reservoir Conditions”, 1997, 8th NIF Oil Field Chemistry Symposium, Geilo, Norway.

A. E. Lewis (2010): “Review of metal sulphide precipitation”, *Hydrometallurgy* (104): 222-234.

P. Mougín, V. Lamoureux-Var, A. Bariteau, Y. Huc (2007): “Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction”. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 58, 413-427.

C. Okocha, K.S. Sorbie: “Sulphide Scale Co-Precipitation with Calcium Carbonate”, SPE 168182, 26 – 28 February 2014, International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Lafayette, Louisiana, USA.

C. Okocha, K. S. Sorbie: “Effects of Sulphide Scales (PbS, ZnS & FeS) on BaSO₄ Crystal Growth and Dissolution”, SPE 130391, 26 – 27 May 2010, International Conference on Oilfield Scale. Aberdeen, Scotland.

C. Okocha, K. S. Sorbie, C. Hurtevent, S. Baraka-Lokmane: “Formation and Inhibition Tests for a Gas Condensate Field with Severe Scaling Conditions”, SPE 169798, 14-15 May 2014, Oilfield scale conference, Aberdeen, Scotland.

D. Rickard (1995): "Kinetics of FeS precipitation: part 1. Competing reaction mechanisms", *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59: 4367-4379.

D. Shen, P. Zhang, A. T. Kan, G. Fu, J. Farrel, M. B. Tomson: "Control Placement of Scale Inhibitors in the Formation With Stable Ca-DTPMP Nanoparticle Suspension and its Transport in Porous Media", SPE 114063, 28-29 May 2008, Oilfield scale conference, Aberdeen, Scotland.

P. Zhang, D. Shen, C. Fan, A. T. Kan, M. B. Tomson: "Surfactant-Assisted Synthesis of Metal-Phosphonate Inhibitor Nanoparticles and its Transport in Porous Media", SPE 121552, 20-22 April 2009, International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA.