



**HAL**  
open science

# Étude spectroscopique de la stabilité photochimique d'huiles de paraffine médicinales

Robert Schnurmann

► **To cite this version:**

Robert Schnurmann. Étude spectroscopique de la stabilité photochimique d'huiles de paraffine médicinales. *J. Phys. Radium*, 1954, 15 (6), pp.503-507. 10.1051/jphysrad:01954001506050300 . jpa-00234975

**HAL Id: jpa-00234975**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234975>**

Submitted on 1 Jan 1954

**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.

## ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA STABILITÉ PHOTOCHEMIQUE D'HUILES DE PARAFFINE MÉDICINALES

Par ROBERT SCHNURMANN,

Physics Department, Manchester Oil Refinery Limited,  
Manchester (Grande-Bretagne).

**Introduction.** — L'huile de paraffine médicinale est un dérivé du pétrole, dont le raffineur a enlevé tous les constituants non saturés. Le résidu de substances non saturées dans la paraffine est cause de la différence entre un produit stable et un autre instable.

Le spectre d'absorption ultraviolet de l'huile de paraffine médicinale permet seul la mesure de sa qualité et de sa stabilité, et un critère de stabilité [1] peut être fondé sur les valeurs des intensités d'absorption pour 2 710 et 2 490 Å.

Il est intéressant de déterminer le mécanisme par lequel l'huile de paraffine médicinale peut se détériorer sous l'action de la lumière du jour. On peut, à cet effet, accélérer le processus en irradiant la paraffine liquide contenue dans un récipient de quartz à la lumière ultraviolette. On multiplie ainsi par un facteur 100 environ la vitesse de la réaction chimique produite par la lumière du jour.

Alors que les spectres des huiles de paraffines stables restent inchangés quand ces substances sont exposées dans des bouteilles de verre, pendant plusieurs mois à la lumière d'un arc au mercure, cette même exposition produit des changements importants si cette même substance « stable » est contenue dans des récipients de quartz. Le principal accroissement d'absorption obtenu se situait toujours dans la région de 2 490 Å, avec un accroissement du même genre, mais plus lent, dans le voisinage de 2 710 Å.

Ces résultats suggèrent que la paraffine liquide contient un type de molécules particulièrement absorbantes dans la région de 2 710 Å. Ces molécules transmettent l'énergie de radiation, probablement par un processus de collision, à celles d'un autre type et celles-ci entrent alors en réaction. En fait, au cours de nos dernières expériences, deux groupes de composés, dits groupes A et B, ont été isolés à partir d'huiles de paraffine de la Pharmacopée britannique, et il semble que les composés du groupe B soient responsables de l'odeur et de la coloration qui se développent dans la paraffine [2].

Le critère spectrophotométrique de qualité et de stabilité que nous avons mis au point stipule que, pour que la substance soit stable, la concentration en composés du groupe B doit être inférieure à une certaine fraction de celle des composés du groupe A, cette dernière restant elle-même inférieure à une certaine limite. Cette liaison entre les concentrations est donnée par le rapport des intensités d'absorption pour 2 710 et 2 490 Å, qui doit être au moins égal à 2,0, pourvu que le taux d'énergie absorbée par

centimètre ( $E_{1\text{ cm}}^{1\text{ pour }100}$ ) soit inférieur ou au plus égal à 0,1 pour 100 à 2 710 Å.

La valeur de l'intensité d'absorption pour 2 710 Å est d'un intérêt particulier dans le cas des paraffines assez complètement débarrassées des composés des groupes A et B pour ne présenter dans leur spectre aucune structure de bande entre 2 400 et 2 800 Å. De telles substances, exposées à la lumière du jour dans des bouteilles de verre montrent une bonne stabilité pourvu que  $E_{1\text{ cm}}^{1\text{ pour }100} \leq 0,006$  pour 2 710 Å. Qualitativement, elles se comportent vis-à-vis de l'ultraviolet de la même manière que les autres huiles de paraffine « stables » dont le spectre d'absorption montre une structure de bandes. Quantitativement, le taux d'accroissement de l'intensité d'absorption produit par l'irradiation à l'ultraviolet est, aussi dans ces derniers cas, commandée par la valeur de l'intensité d'absorption du produit non exposé pour 2 710 Å, de sorte que les composés du groupe A, dont les spectres présentent une structure de bande avec un maximum à 2 710 Å et un minimum à 2 490 Å, apparaissent comme les absorbants primaires, même dans ces cas où leur concentration est comparativement faible.

**Méthode expérimentale.** — Nous avons choisi, pour les exposer à l'ultraviolet plusieurs huiles de

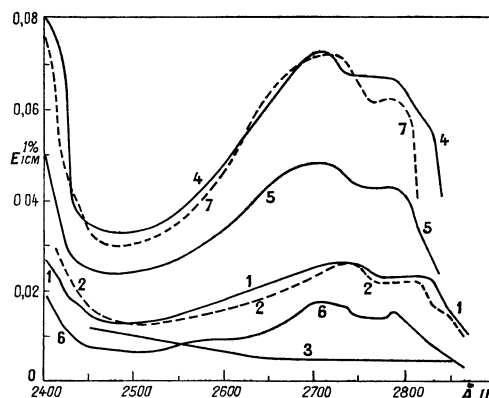


Fig. 1. — Absorption ultraviolette des échantillons d'huiles de paraffine avant irradiation.

paraffine préparées en Grande-Bretagne et aux États-Unis. Deux de ces substances (nos 1 et 2) avaient pratiquement des spectres d'absorption iden-

tiques (fig. 1). Le n° 6 avait un spectre très analogue, tandis que les spectres des nos 3, 4 et 5 différaient largement les uns des autres et aussi de ceux des nos 1, 2 et 6. En particulier, la substance n° 3 avait un spectre sans structure de bandes avec une intensité d'absorption pour  $2710 \text{ \AA}$ ,  $E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ p ur } 100} = 0,0058$ . On remplissait, avec chacune des huiles, un récipient en quartz de capacité 100 ml et de parois épaisses de 2 mm, et un récipient semblable en Pyrex. Les deux récipients étaient exposés côte à côte à 45 cm d'une lampe à vapeur de mercure « Philora » (M. B./V. 125 W) débarrassée de son enveloppe protectrice en verre.

TABLEAU I.

*Huiles de paraffine  
exposées aux radiations ultraviolettes.*

Huile n°	Pays de production.	Rapport d'absorption (entre les intensités d'absorption max. et min.).		$E_{1 \text{ cm}}^{1 \text{ p ur } 100}$ à $2710 \text{ \AA}$ .	Durée totale d'exposition (en h).	Heures des prélèvements d'échantillons
1...	G. B.	2,09	0,0268	0,0268	230	64 h 15 mn
						135 h 30 mn
2...	»	2,14	0,0266	0,0266	163	46
						163
3...	»	-	0,0058	0,0058	665	42
						88
						161
						257
						423
						665
4...	U. S. A.	2,15	0,0700	0,0700	1 200	72
						268
						700
						1200
5...	» (*)	2,04	0,049	0,049	575	75
						215
						383
						575
						168
						336
						504
						672
6...	G. B. (**)	2,66	0,0181	0,0181	1 604	840
						1008
						1268
						1436
						1604
						1604
7...	» (**)	2,33	0,0725	0,0725	66	66

(\*) Huile de paraffine légère.

(\*\*) Exposé dans un récipient en quartz de 300 ml.

A différents intervalles, on prélevait des échantillons de 10 ml (tableau I) de la substance irradiée pour les examiner et on remplissait les deux récipients avec du liquide non exposé. Pour les subs-

tances 6 et 7, certains essais ont été répétés avec un récipient en quartz de 300 ml et sans addition de substance fraîche après prélèvement des échantillons (les caractéristiques spectrales de l'huile n° 7 sont voisines de celles du n° 4).

Des essais d'exposition à la lumière ont été faits avec les huiles nos 3, 4 et 5, dont on a versé des échantillons dans des bouteilles de verre, exposées ensuite plusieurs milliers d'heures sur le toit du laboratoire. L'accroissement d'absorption  $\Delta E$  produit par cette longue exposition était très faible (tableau II), les taux d'absorption des huiles 4 et 5 étaient à peine modifiés (l'huile n° 3 ne présentait aucune structure de bande).

TABLEAU II.

*Exposition à la lumière du jour  
dans des récipients en verre des huiles nos 3, 4 et 5.*

Huile n°	Temps d'exposition (en h).	$\Delta E$ pour		Rapport d'absorption	
		2 710 $\text{\AA}$ .	2 490 $\text{\AA}$ .	avant exposition au jour.	après exposition au jour.
3...	4 800	0,005	0,004	-	-
4...	2 112	0,015	0,01	2,15	2,15
5...	1 656	0,01	0,01	2,04	1,8

**Résultats.** — Les huiles de paraffine que l'examen spectrophotométrique indique stables, se sont montrées stables également si on les expose à l'ultraviolet au lieu de la lumière du jour. Mises en bouteilles de verre, on peut les irradier pendant des

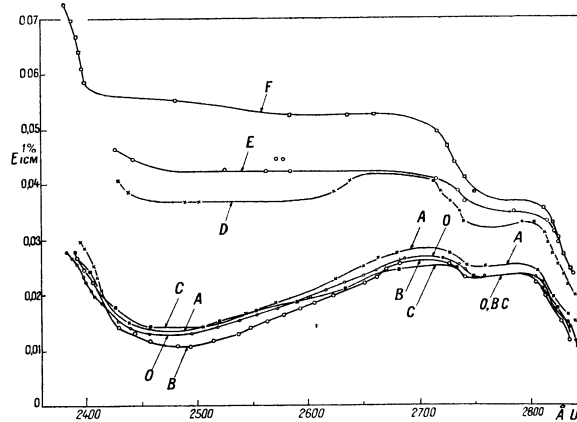


Fig. 2. — Irradiation ultraviolette à 45 cm d'une lampe à vapeur de mercure de 125 W. Substance initiale n° 1, courbe O. — Exposée dans un récipient de verre : 64 h 15 mn, courbe A; 135 h 30 mn, courbe B; 230 h, courbe C. Exposée dans un récipient de quartz : 64 h 15 mn, courbe D; 135 h 30 mn, courbe E; 230 h, courbe F.

semaines à la lumière d'une lampe à vapeur de mercure sans que leur spectre change de façon appréciable (fig. 2, 3, 4 et 5). Cependant, l'exposition simultanée à l'ultraviolet d'échantillons des mêmes huiles de paraffine dans des récipients en quartz amenait des changements notables dans la structure

de leurs spectres. L'intensité d'absorption augmentait entre 2400 et 2800 Å, et l'exposition faisait disparaître progressivement la brèche dans la région de 2490 Å, et la structure de bande était dissimulée (fig. 2, 3, 4, 5, 6 et 7). Un graphique de l'accroissement de l'intensité d'absorption en fonction de la longueur d'onde montre que, en pénétrant dans l'huile de paraffine, la lumière ultraviolette produit un accroissement d'intensité d'absorption maximum pour 2490 Å (fig. 8). Une relation quantitative existe entre l'accroissement de l'intensité d'absorption causé par la radiation ultraviolette et l'intensité d'absorption de l'échantillon avant son exposition, en particulier l'intensité d'absorption pour 2710 Å. Il apparaît, à première vue, qu'une valeur relativement grande de l'intensité d'absorption de la substance initiale à 2710 Å est la condition d'un changement relativement grand de l'intensité d'absorption par irradiation ultraviolette. Les substances n°s 4 et 7 étaient plus sensibles à la lumière ultraviolette que les substances n°s 1, 2 et 6, et la substance n° 3 était moins sensible (tableau III). Les effets de

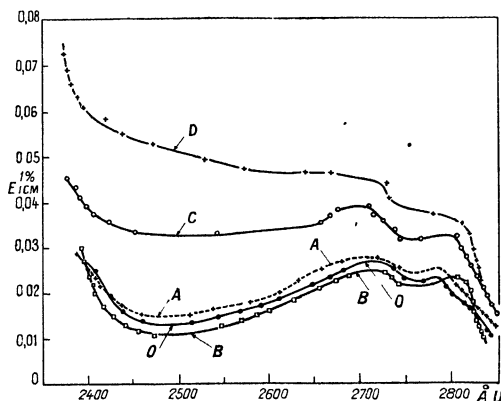


Fig. 3. — Irradiation ultraviolette à 45 cm d'une lampe à vapeur de mercure de 125 W. Substance initiale n° 2, courbe O. — Exposée dans un récipient de verre : 46 h, courbe A; 163 h, courbe B. Exposée dans un récipient de quartz : 46 h, courbe C; 163 h courbe D.

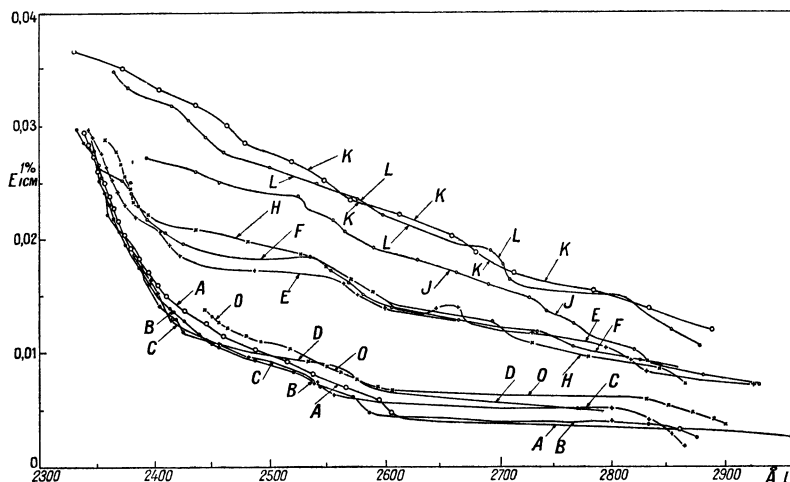


Fig. 4. — Irradiation ultraviolette à 45 cm d'une lampe à vapeur de mercure de 125 W. Substance initiale n° 3, courbe O. — Exposée dans un récipient de verre : 42 h, courbe A; 88 h, courbe B; 161 h, courbe C; 257 h, courbe D. Exposée dans un récipient de quartz : 42 h, courbe E; 88 h, courbe F; 161 h, courbe G; 257 h, courbe J; 423 h, courbe K; 665 h, courbe L.

TABLEAU III.

Sensibilité des huiles de paraffine à l'ultraviolet.

Huile n°	$E_{1\text{ cm}}^1$ pour 2710 Å avant irradiation	Valeur approchée de $\Delta E$ pour 2490 Å après 200 h d'irradiation.	Vitesse d'augmentation
			initiale de $E_{1\text{ cm}}^1$ pour 100 pour 2490 Å par irradiation à l'ultraviolet.
3....	0,0058	0,01	0,00015
1....	0,0268	0,04	0,00043
2....	0,0266	0,04	0,00043
6....	0,0181	0,036	0,00045
4....	0,0700	0,06	0,00053
7....	0,0725	-	0,00055
5....	0,049	0,085	0,00062

l'irradiation ultraviolette conduisent au même classement des échantillons d'huile de paraffine que les spectres de ces substances non irradiées, compte tenu de leur stabilité à la lumière du jour. La seule exception évidente est la substance n° 5 qui, en fait, est une huile légère de paraffine dont la viscosité à 21,1° C est environ six fois moindre que celle des autres.

La différence appréciable de sensibilité à l'ultraviolet entre la substance n° 3 d'une part et les substances 1, 2 et 6 d'autre part est intéressante si l'on tient compte de leur absorption analogue dans la région de 2490 Å. Cela contribue à rendre évident que l'action initiale de l'ultraviolet est son absorption

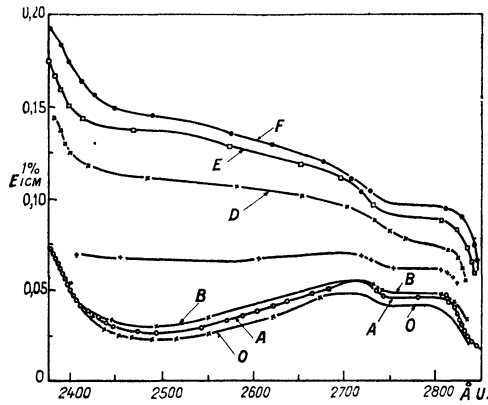


Fig. 5. — Irradiation ultraviolette à 45 cm d'une lampe à vapeur de mercure de 125 W. Substance initiale n° 5, courbe O. — Exposée dans un récipient de verre : 215 h, courbe A; 575 h, courbe B. Exposée dans un récipient de quartz : 75 h, courbe C; 215 h, courbe D; 383 h, courbe E; 575 h, courbe F.

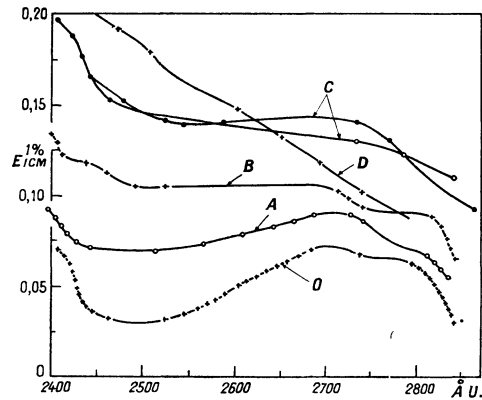


Fig. 6. — Irradiation ultraviolette à 45 cm d'une lampe à vapeur de mercure de 125 W. Substance initiale n° 4, courbe O. — Exposée dans un récipient de quartz : 72 h, courbe A; 268 h, courbe B; 700 h, courbe C; 1200 h, courbe D.

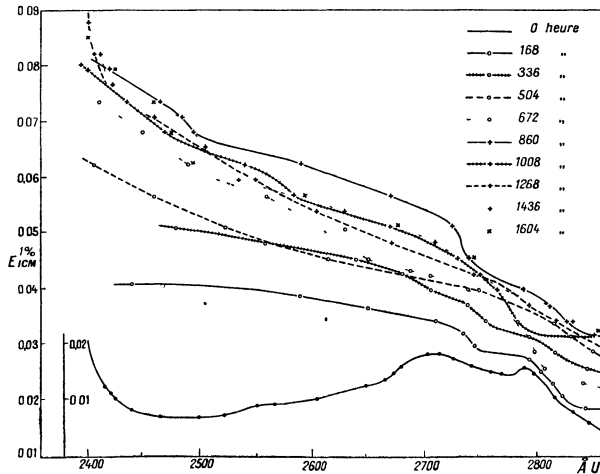


Fig. 7. — Modifications du spectre de l'huile n° 6 après irradiation à l'ultraviolet durant jusqu'à 1604 h.

par les composés du groupe A plutôt que par ceux du groupe B.

L'irradiation à l'ultraviolet n'accroît pas indéfiniment l'intensité d'absorption. La figure 9 montre

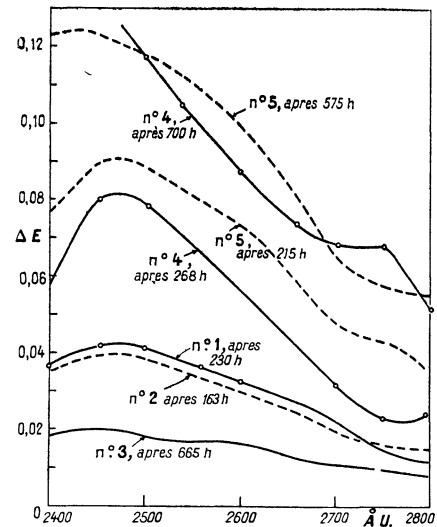


Fig. 8. — Modification de l'absorption ultraviolette des huiles n° 1, 2, 3, 4 et 5 due à l'irradiation par une lampe à vapeur de mercure, dans un récipient en quartz.

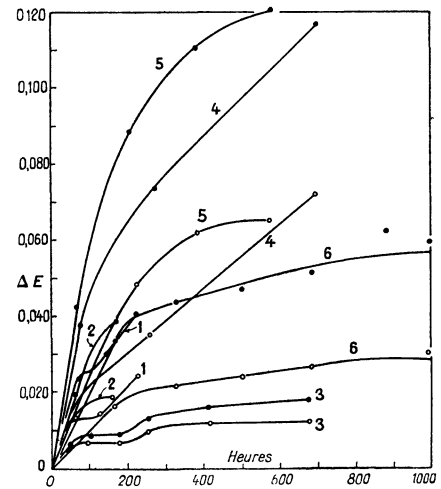


Fig. 9. — Augmentation de l'intensité d'absorption  $\Delta E$  avec la durée de l'irradiation ultraviolette. Les croix indiquent les valeurs de  $\Delta E$  de chacune des six huiles à 2490 Å et les points les valeurs correspondantes à 2710 Å.

que la vitesse d'accroissement diminue notablement après 200 h et une irradiation de 800 h environ à 45 cm de la source conduit pratiquement à saturation. Les diagrammes montrent que pour chaque type d'huile de paraffine le genre de la courbe donnant  $\Delta E$  en fonction du temps d'exposition est très analogue, que les valeurs de  $\Delta E$  soient prises pour 2490 ou pour 2710 Å. Cela confirme l'hypo-

thèse que c'est bien l'un des deux groupes qui conditionne l'effet de l'ultraviolet sur l'autre.

L'ensemble des faits expérimentaux semble suggérer que les composés du « groupe A », qui sont du type benzénoïde, absorbent la radiation ultraviolette et en transfèrent ensuite l'énergie aux composés du « groupe B », qui subissent alors une certaine modification.

TABLEAU IV.

*Évaluation de la limite supérieure des pourcentages des composés des groupes A et B.*

Huile n°	Limite supérieure du pourcentage des composés		Évaluation des valeurs de $\Delta E_{\text{sat}}$ d'après la figure 9.
	A	B.	
3.....	0,04	0,004	0,012
4.....	0,18	0,02	0,05
2.....	0,18	0,02	0,05
6... ..	0,12	0,02	0,06
4. . . .	0,49	0,05	0,13
7. . . .	0,49	0,05	-
5... ..	0,33	0,04	0,12

Il est possible d'apprécier des limites supérieures des pourcentages des composés du groupe A et du groupe B dans les différentes huiles de paraffine

et de montrer leur corrélation avec les valeurs de saturation de  $\Delta E$ , que l'on peut déduire de la figure 9. Les valeurs données dans le tableau IV sont obtenues en admettant pour le groupe A une valeur de  $E_{1\text{ cm}}^{1\text{ pour }100}$  voisine de 15 à 2 710 Å et, pour le groupe B, une valeur de  $E_{1\text{ cm}}^{1\text{ pour }100}$  voisine de 52 dans la région de 2490 Å.

**Discussion.** — Si l'absorption des rayons ultraviolets par les composés du groupe A de l'huile de paraffine médicinale est à l'origine d'une modification chimique de ceux du groupe B, la vitesse du changement décroît avec la quantité de composés B intacts disponibles. La comparaison entre le comportement de la substance n° 5 et celui des autres suggère que la vitesse de réaction est plus grande pour les substances les moins visqueuses (la viscosité de l'huile n° 5 est environ 1/6<sup>e</sup> de celle des autres à 21,1° C). Cette observation pourrait indiquer un transfert d'énergie par collision entre les composés excités du groupe A et les composés du groupe B, ces derniers subissant une transformation chimique sans être les absorbants initiaux de la radiation.

Je suis heureux de remercier ici mes collaborateurs Francis Smith (<sup>1</sup>), B. Sc., et Ronald Mayoh, B. Sc. pour la part qu'ils ont prise à ce travail.

(<sup>1</sup>) Actuellement à la C<sup>o</sup> Ferodo Ltd., Chapel-en-le-Frith, près Stockport.

## BIBLIOGRAPHIE.

[1] SCHNURMANN R., MARTIN P. M. et MADDAMS W. F. — *J. Pharmacy and Pharmacology*, 1951, **3**, 298.

[2] MARTIN P. M. — La signification physique du test acide de la Pharmacopée britannique. *Thèse de M. Sc.*, Université de Londres, 1951.