

**DE LA CONCEPTION À LA PRODUCTION,
IMPORTANCE
DE L'INDUSTRIALISATION
DANS L'HORLOGERIE**



Matériaux organiques et COV dans les montres. Une application inédite de l'analyse de l'air

Dr Thierry Zesiger

Laboratoire Dubois SA, La Chaux-de-Fonds

Résumé

La présence de matériaux organiques dans les montres mécaniques est bien établie. Citons par exemple les joints d'étanchéité, les lubrifiants, les zapons, vernis ou encore les colles. Ces matières peuvent présenter, lors de leur mise en œuvre, ou ultérieurement lors de leur vieillissement, une propension à libérer des Composés Organiques Volatils (COV). Ce phénomène, communément appelé « dégazage », a été parfois documenté mais peu analysé de manière approfondie.

Dans la première partie de l'exposé, nous décrivons la démarche expérimentale mise au point pour l'analyse des COV présents dans l'atmosphère interne d'une boîte ou d'une tête de montre.

Dans la seconde partie, quelques exemples d'application sont décrits. Ils mettent en évidence qu'une corrélation chimique peut être établie entre contenu en COV et matériaux organiques à l'origine de leur libération. Cette application horlogère de l'analyse de l'air ouvre des possibilités originales d'étude de l'interaction des COV avec les composants présents ainsi qu'avec les lubrifiants. Avec l'objectif de comprendre leurs possibles effets sur les caractéristiques chronométriques du mouvement.

Introduction

L'intérieur d'une montre constitue un environnement particulier. Dans un très petit volume, en principe étanche, se retrouvent une multitude de composants et matériaux divers. Ceux-ci sont soumis à des températures variables, pouvant atteindre 50°C et plus, et des rayonnements UV intenses si la montre est placée au soleil.

Outre de l'air, donc de l'azote, de l'oxygène et divers autres gaz (gaz carbonique, argon, vapeur d'eau), ce milieu gazeux contient également diverses molécules organiques, des COV, pour Composés Organiques Volatiles. La notion de volatilité suggère que ces molécules sont suffisamment petites et légères pour passer d'un matériau à l'air confiné. Leur concentration dans l'air est liée à la température et à leurs affinités pour les différents matériaux présents. Ces affinités sont régies par des équilibres, les COV ne passent donc pas uniquement des matériaux vers l'air mais également de l'air aux autres matériaux.

Par opposition aux COV, des molécules plus lourdes, telles que les polymères ou les lubrifiants, auront une tension de vapeur si basse que la fraction pouvant se volatiliser dans l'air est pratiquement nulle. Il ne s'agit plus alors de COV mais plutôt de composés ou matériaux organiques non volatiles. Ces matériaux, présents dans le confinement de la boîte de montre, de par leur nature organique, donc leurs caractères plutôt apolaire et lipophile, ont la faculté de capter les COV, l'équilibre de répartition étant plutôt orienté vers une absorption que vers une diffusion. Autrement dit, si l'un des éléments de la montre émet des COV, et compte tenu des équilibres entre phases organiques et air, il est inévitable que ceux-ci migrent vers d'autres matériaux organiques présentant une affinité avec ces COV.

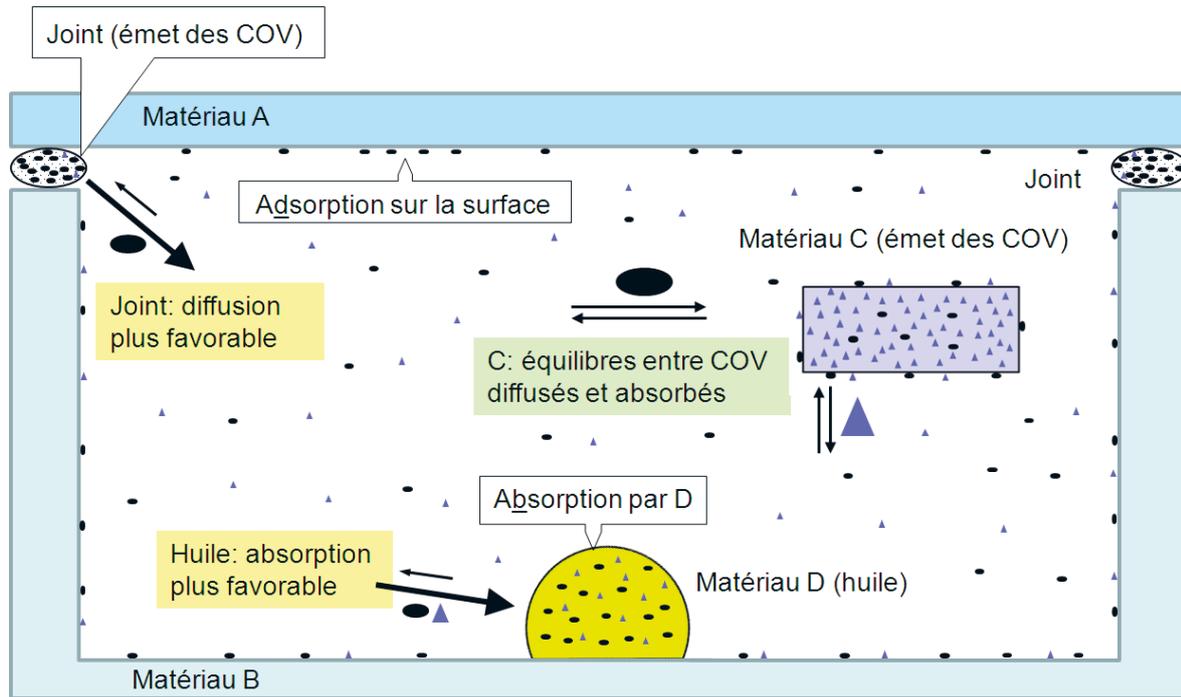


Fig. 1 : Schéma des flux de COV entre l'air et divers matériaux contenus dans une boîte de montre.

C'est ainsi que, par exemple, les lubrifiants peuvent se charger en substances organiques étrangères, donc se contaminer. Le problème de la contamination des huiles par les COV est bien connu des horlogers. A la fin du 19^e siècle, on avait déjà relevé que l'environnement d'un mouvement d'horlogerie avec certains matériaux pouvait être néfaste à la bonne marche du mouvement. En 1938, Paul Ditisheim [1] relate l'anecdote de la pendule Houriet réalisée en 1859 pour le compte de l'Observatoire de Neuchâtel qui a vu ses performances amoindries par « les émanations de son cabinet en chêne ». S'ensuivirent les études de Paul Woog [2] et Jean Givaudon [3], qui démontrèrent que les « émanations dégagées par certaines variétés de bois ou d'autres matériaux organiques », donc les COV, affectent différemment les lubrifiants en fonction de leur origine ou composition. On sait maintenant que les huiles utilisées à l'époque avaient tendance à se dégrader par oxydation et que certaines molécules organiques jouent un rôle de catalyseur. Les huiles modernes sont moins sensibles; elles contiennent des antioxydants ou sont faiblement oxydables de par leur nature minérale ou synthétique.

Bien que les COV confinés dans une montre-bracelet ne représentent que quelques nanogrammes, au plus microgrammes de matière, et que les huiles actuelles soient en principe mieux protégées de l'oxydation, il n'est pas exclu qu'elles aient à subir d'autres agressions de la part de contaminants organiques. Parmi eux, les additifs et résidus synthétiques présents notamment dans les élastomères et les polymères, semblent les plus risqués.

Selon les exemples cités précédemment, on constate qu'il n'est pas uniquement question de transfert ou d'absorption de COV par les matériaux lipophiles, mais que des réactions chimiques, voire des catalyses, pourraient en résulter. Pour ce dernier phénomène, les effets peuvent se faire sentir à des niveaux de concentration extrêmement faibles.

Afin de répondre à la demande de certains de nos clients et pour parfaire nos connaissances dans ce domaine, nous nous sommes penchés sur les possibilités de prélever et d'analyser les COV confinés dans de petits volumes comme par exemple une boîte de montre. Par ailleurs, moyennant certaines adaptations, nous avons développé une méthode pour l'analyse des COV émis par divers matériaux et composants.

Méthodologie

La méthode de choix pour l'analyse qualitative et quantitative des COV est la chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS). Cependant, les quantités de COV attendues étant très faibles, il n'est pas possible de les mesurer directement. On doit donc d'abord capter les COV avant de les analyser, on parle de pré-concentration. Plusieurs méthodes de pré-concentration sont disponibles, les plus performantes utilisent une extraction, ou plutôt

une micro-extraction, sur phase solide. Le procédé d'extraction est une combinaison d'absorption et d'adsorption dans des proportions variables selon les matériaux utilisés. Les phases les plus courantes sont le charbon actif (adsorption), le polydiméthyl siloxane (PDMS, absorption) et le Tenax® (surtout absorption).

Pré-concentration passive

La SPME, pour Solid Phase Micro-Extraction, est un dispositif de pré-concentration passive commercialisé depuis plusieurs dizaines d'années. La SPME a été notamment utilisée par des chercheurs de l'Institut de Police Scientifique de Lausanne pour la mesure des COV émis par des bracelets de montre dans le cadre d'une étude sur les contrefaçons [4].

Le dispositif SPME consiste en une fibre de 10mm de long et 0.3mm de diamètre pouvant coulisser dans une gaine protectrice en acier (fig. 2). Cette fibre est constituée d'un corps en silice fondue recouvert d'une phase adsorbante/absorbante. On parle de pré-concentration passive car la fibre est simplement mise en contact avec le milieu à analyser. Les quantités de COV ne sont alors liées qu'aux paramètres suivants: type de phase, température de l'échantillon et durée d'exposition. Pour effectuer l'analyse, le dispositif est introduit dans l'injecteur chauffé du chromatographe, les COV captés sont alors désorbés thermiquement et analysés.

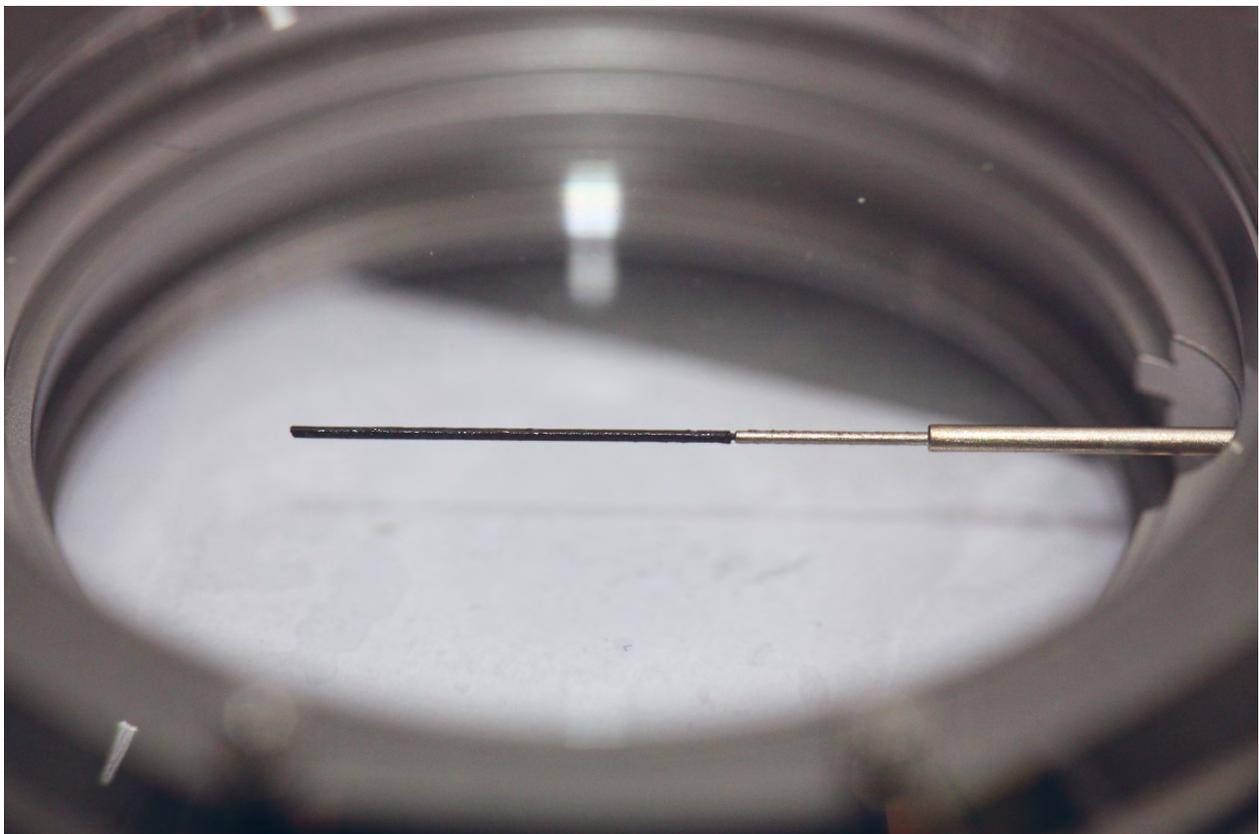


Fig. 2 : SPME avec fibre de charbon actif lors de la pré-concentration des COV contenus dans une boîte de montre.

Ce dispositif convient particulièrement bien pour la pré-concentration des COV contenus dans un petit volume. Il a par contre l'inconvénient d'être extrêmement fragile et de donner des rendements d'extraction, donc des résultats, variables selon le temps d'exposition aux COV. En effet, les molécules présentant la plus grande affinité avec la phase vont se concentrer plus efficacement, bloquant les sites actifs et entraînant la discrimination des autres molécules. L'usage de la pré-concentration passive pour les analyses quantitatives demande donc d'innombrables précautions et reste limité à des mélanges simples ou parfaitement connus.

Pré-concentration dynamique

Cet autre système de pré-concentration utilise une aiguille dont la pointe est partiellement remplie de particules d'une phase adsorbante/absorbante solide. Pour concentrer les COV, l'air chargé doit circuler au travers du lit de particules, as-

piré par une seringue ou une pompe. L'idéal, pour les volumes limités, serait d'effectuer des va-et-vient avec le piston d'une seringue. Ainsi, le volume d'air aspiré serait réinjecté dans l'échantillon une fois débarrassé de ses COV. Cette opération peut être réalisée facilement par un appareil d'injection automatique, c'est ce que nous avons utilisé pour l'analyse des joints présentée ci-après. Ce mode opératoire avec va-et-vient ne peut que difficilement être mis en place pour la mesure des COV d'une boîte de montre, on préférera une pré-concentration par aspiration constante.

L'analyse GC-MS est réalisée de façon similaire à la SPME, à savoir que les COV sont ici aussi libérés par désorption thermique directement dans l'injecteur du chromatographe. La seule différence réside dans le fait que, l'aiguille étant montée sur une seringue étanche, de l'air peut être poussé au travers de la phase solide pendant la désorption, permettant l'expulsion complète des COV désorbés vers l'injecteur.

Les aiguilles de pré-concentration dynamique, que nous appellerons INDEx, pour Inside Needle Dynamic Extraction, ont été développées dans les années 2000 dans le cadre d'un projet CTI dont faisaient partie l'Université de Neuchâtel et la Station de Recherche Agroscope de Liebefeld [4]. Le Laboratoire Dubois maîtrise le procédé de fabrication de ces aiguilles, ce qui lui permet de varier les phases et les quantités utilisées dans chaque dispositif.

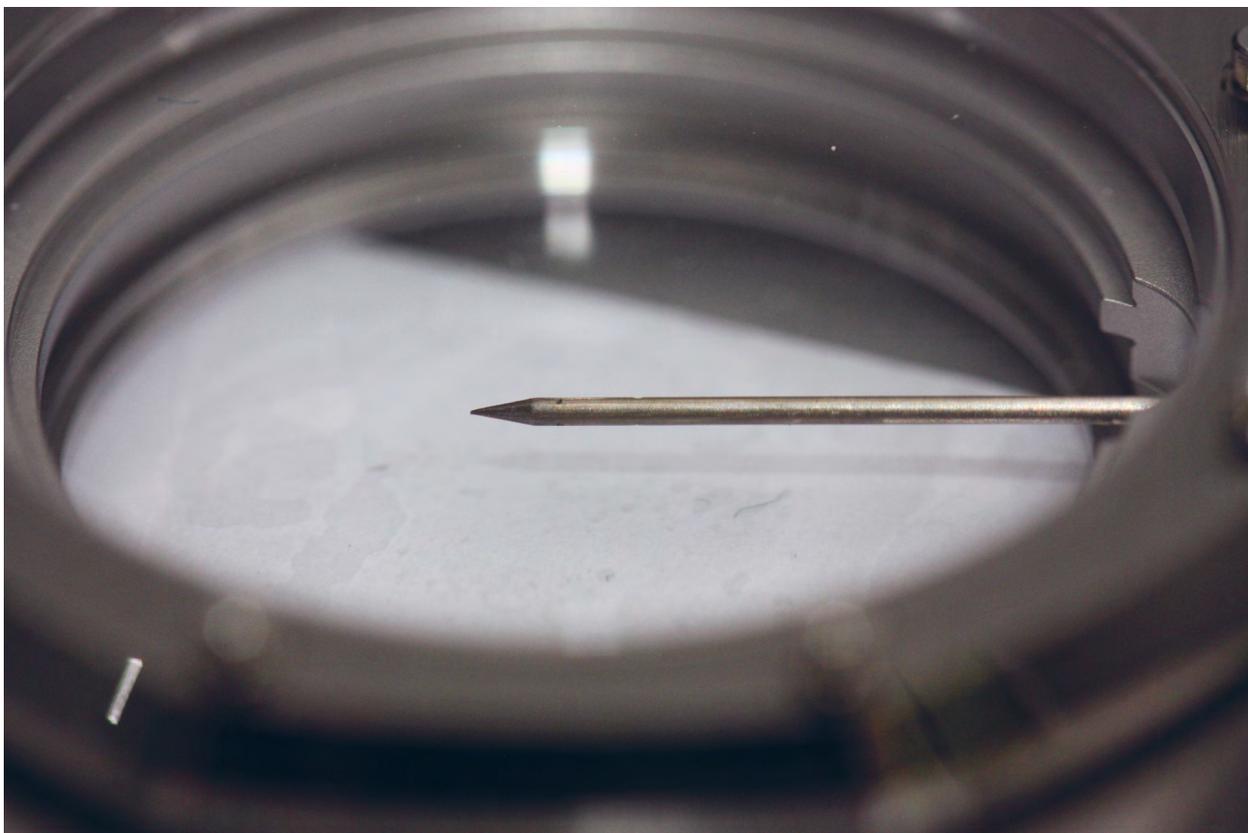


Fig. 3: Aiguille INDEx lors de la pré-concentration des COV d'une boîte de montre.

Contrairement à la SPME, le système de pré-concentration dynamique INDEx est très facile à utiliser pour les analyses quantitatives puisque le volume d'air échantillonné est mesurable. Les aiguilles ont en outre l'avantage d'être plus robustes que les fibres SPME.

Matériel et méthode

Pour notre étude, nous avons disposé d'échantillons réels aimablement transmis par notre clientèle. Nous reportons ci-après les résultats d'analyse de 8 joints o-ring d'environ 30mm de diamètre utilisés pour étanchéifier le fond d'une boîte de montre. 4 joints sont bruts, les autres ont subi un dégazage par chauffage sous vide. Nous avons ensuite étudié l'influence du dégazage de ces joints montés dans une boîte de montre sans mouvement. Finalement, nous mentionnons les résultats d'analyse de deux cadrans semblables, l'un étant bleu foncé, l'autre doré, nous les distinguerons par le fait qu'ils sont foncé ou clair.

Mode opératoire

Les joints sont scellés individuellement dans des flacons de 20ml en verre destinés à l'analyse d'espace de tête: verres et capsules à septum ont été préalablement chauffés à 120°C pour évacuer les éventuelles contaminations du flaconnage. La pré-concentration a été réalisée après 20 minutes d'incubation à 60°C au moyen d'une aiguille INDEx garnie de charbon actif.

Les cadrans ont été préparés et analysés de manière identique mais après une incubation de 20 minutes à 80°C.

Pour les boîtes, on retire la couronne pour y introduire une fibre SPME (Carboxen®/PDMS, de chez Supelco). Les boîtes sont alors placées individuellement dans une étuve chauffée à 60°C. Les COV sont analysés après 20 minutes d'exposition.

Les analyses GC-MS ont été effectuées sur un spectromètre DSQ II avec chromatographe Trace GC Ultra de chez Thermo Electron Corporation équipé d'une colonne de type PDMS contenant 5% de groupements phényl (longueur: 30m, 0.25mm ID, gaz porteur: hélium, 1.2ml/min.).

Conditions du chromatographe: injecteur chauffé à 260°C, mode splitless. Programme: 50°C pendant 2 ou 3 minutes, puis augmentation de 10°/min. jusqu'à 290°C ou 350°C selon les applications.

Spectromètre de masse: mode scan de 35 à 450 uma à 800 uma/s. Les spectres ont été identifiés à l'aide du programme et de la bibliothèque NIST Mass Spectral Search Program vers. 2.0.

Résultats

Joint bruts et joints dégazés

La figure 4 représente les chromatogrammes d'un joint non dégazé et d'un joint dégazé. On constate que certaines substances diminuent nettement suite au dégazage, alors que d'autres restent inchangées voire augmentent ou apparaissent. Les résultats détaillés incluant les pourcentages relatifs des principaux COV figurent dans le tableau 1.

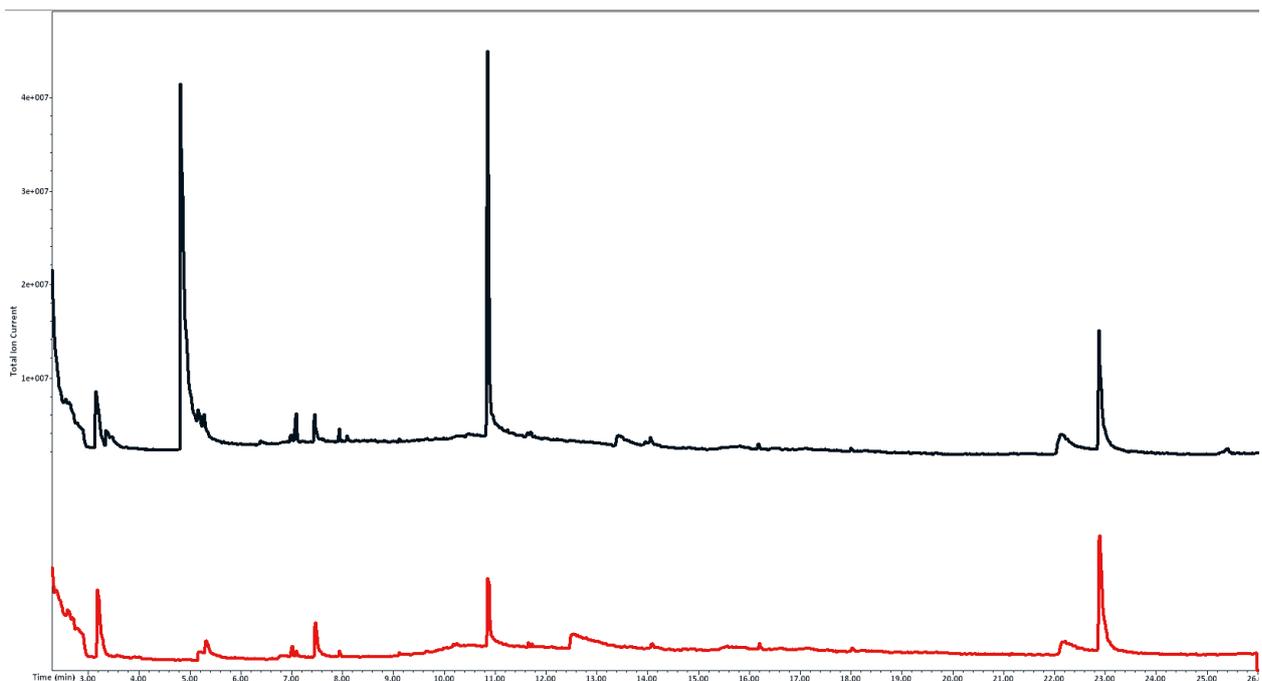


Fig. 4: COV dégazés d'un joint o-ring non dégazé (chromatogramme noir) et dégazé (chromatogramme rouge).

Parmi les composés principaux, on notera 3 dérivés de cyclohexane: l'isocyanato cyclohexane, l'isothiocyanato cyclohexane et la cyclohexanamine. Les deux premiers sont probablement des additifs utilisés lors de la polymérisation. Ces substances sont faiblement volatiles mais sensibles à l'humidité, elles s'hydrolysent pour former la cyclohexanamine. Cette amine est nettement plus volatile ce qui explique l'efficacité de dégazage pour ce COV. Puisque l'isocyanate et l'isothiocyanate de cyclohexane sont toujours présents, malgré leur sensibilité à l'humidité, nous supposons qu'ils diffusent continuellement de l'intérieur du joint où ils sont relativement protégés.

Le diacétate d'éthylène glycol n'est détecté que dans les joints dégazés, il s'agit sans doute d'une contamination.

Tab. 1: COV trouvés dans les joints non dégazés et dégazés et différences des concentrations calculées sur 4 paires de joints.

Temps de rétention (min.)	Nom	CAS# ou NIST#	Utilisation, source probable	Différences dues au dégazage (%)
2:00	CS ₂	75-15-0	résidu de vulcanisation	-16
2:32	butanol	71-36-3	solvant	-35
3:09	méthyl isobutyl cétone	108-10-1	solvant, précurseur d'anti-ozonant	-42
4:48	cyclohexanamine	108-91-8	hydrolyse d'un auxiliaire de polymérisation	-93
6:41	phénol	108-95-2	contaminant	14
6:57	isocyanato cyclohexane	3173-53-3	auxiliaire de polymérisation	-22
7:05	pentaméthyl heptène	123-48-8	additif pour préparation du polymère	-77
7:26	éthyl-2 hexanol	104-76-7	solvant	17
10:50	isothiocyanato cyclohexane	1122-82-3	auxiliaire de polymérisation	-78
11-12	dérivés fluorés, HC	-	résidus ou graisse fluorée	6
12:27	diacétate d'éthylène glycol	111-55-7	solvant, contaminant	∞
13:24	Surfinol 104	126-86-3	surfactant	-80
14:03	acétone anil	147-47-7	antioxydant	-74
22:12	tributyl aconinate	7568-58-3	plastifiant	-27
22:57	tributyl acéthyl citrate	77-90-7	plastifiant	7

Au passage, on relèvera que cette technique d'analyse procure des informations intéressantes sur la composition des joints.

Boîtes de montre contenant des joints dégazés ou non

De manière analogue aux joints, le chromatogramme de la boîte contenant des joints non dégazés est comparé à celui obtenu sur la boîte contenant les joints dégazés (fig. 5). Relevons tout d'abord qu'une majorité des COV trouvés dans les joints sont également trouvés dans les boîtes de montre.

Les tendances sont identiques pour la plupart des composés. Ainsi, les dérivés de cyclohexane et l'acétone anil sont clairement moins concentrés dans la boîte contenant les joints dégazés. Par contre, certaines substances trouvées dans les o-rings ne sont pas retrouvées dans les boîtes; il s'agit de la méthyl isobutyl cétone, le pentaméthyl heptène et le Surfinol 104. A l'inverse, le benzothiazole et ce qui semble être du cyclouron, molécules non décelées dans les joints analysés précédemment, montrent les mêmes taux de décroissance après dégazage. Nous en concluons que les joints analysés seuls et ceux montés dans les boîtes sont issus de lots différents.

L'alcool benzylique, absent des joints, est trouvé dans les mêmes proportions dans les deux boîtes. Ce solvant, utilisé dans certaines colles, a donc été introduit dans la boîte par un autre élément ou par contamination.

Quant au phénol et à l'éthyl-2 hexanol, dont les quantités restent pratiquement inchangées malgré le dégazage, nous ne sommes pas en mesure de leur attribuer une origine précise. Ces substances se retrouvent fréquemment dans bon nombre de produits, liés à l'horlogerie ou non.

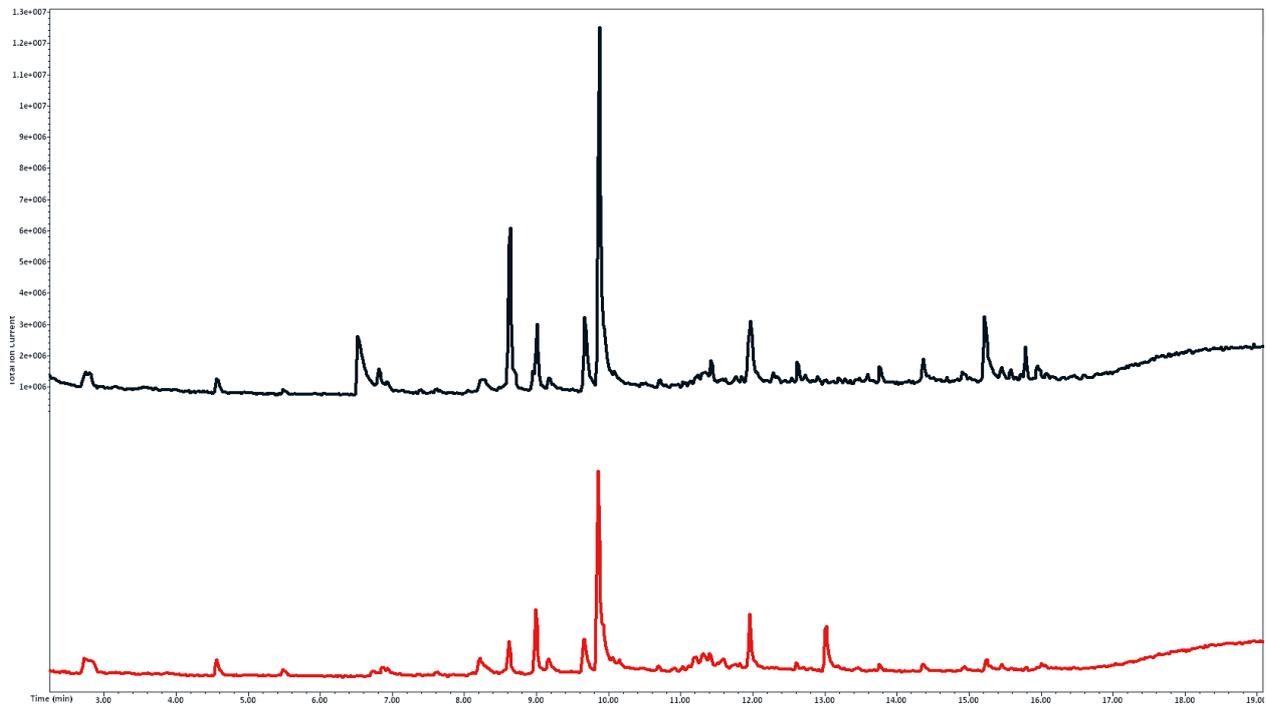


Fig. 5: COV trouvés dans des boîtes contenant des joints non dégazés (chromatogramme noir) et dégazés (chromatogramme rouge).

Tab. 2: COV trouvés dans les boîtes contenant des joints non dégazés et dégazés.

Temps de rétention (min.)	Nom	CAS# ou NIST#	Utilisation, source probable	Différences dues au dégazage (%)
4:35	hexanone-2	591-78-6	solvant	18
6:33	cyclohexanamine	108-91-8	hydrolyse d'un auxiliaire de polymérisation	-83
8:13	phénol	108-95-2	contaminant	27
8:37	isocyanato cyclohexane	3173-53-3	auxiliaire de polymérisation	-80
9:01	éthyl-2 hexanol	104-76-7	solvant	14
9:10	alcool benzylique	100-51-6	solvant	2
9:39	N-méthyl aniline	100-61-8	solvant	-43
9:53	acétate de 2-butoxyéthyle	112-07-2	solvant	-38
11-12	dérivés fluorés, HC	-	résidus ou graisse fluorée	55
11:57	isothiocyanato cyclohexane	1122-82-3	auxiliaire de polymérisation	-42
11:57	benzothiazole	95-16-9	résidu de vulcanisation	-74
14:20	acétone anil	147-47-7	antioxydant	-74
15:12	cyclouron	2163-69-1	notamment herbicide	-79

Cadrams

Par rapport aux joints, les cadrams dégagent moins de COV, c'est pourquoi les pré-concentrations ont été réalisées ici à 80°C au lieu de 60°C pour obtenir un signal plus intense.

La figure 6 montre les chromatogrammes totaux (TIC, de l'anglais « Total Ionic Current ») des cadrams foncé et clair, et, pour le cadran foncé uniquement, les chromatogrammes reconstitués sur la base du signal de certains ions spécifiques. Ainsi la courbe rouge met en évidence les silicones (ion 73 uma), la bleue les acides gras (60 uma), la verte, peu spécifique, les composés fluorés et certains hydrocarbures aliphatiques (69 uma) et la bleue claire les phtalates (149 uma) abondants dans cet échantillon. Sans l'extraction de l'ion 60, la présence d'une série d'acides gras allant de 4 à 11 atomes de carbone serait difficilement décelable. Ces acides gras sont caractéristiques de la dégradation des corps gras d'origine végétale ou animale. Certains additifs, comme des plastifiants, des agents de polymérisation et des stabilisants, confirment la présence de polymères, soit sur le cadran, soit à proximité, pour autant que ces substances aient pu être captées par des corps gras par exemple.

Les résultats d'analyse des cadrams figurent dans les tableaux 3 et 4. La composition du cadran clair est presque identique au foncé, à part qu'il contient de nombreux aldéhydes en plus des acides gras et que l'étocrylène, un anti UV, y est nettement plus abondant. La présence d'aldéhydes et d'acides carboxyliques, au lieu d'acides uniquement, indique une oxydation incomplète des substances émises par le cadran clair. Nous n'avons analysé que ces deux cadrams, il serait donc imprudent de tirer des conclusions sans vérification statistique, mais il paraît évident qu'une surface claire ou foncée subira l'exposition à la lumière de manière différente. Le fait que l'anti UV trouvé soit plus abondant sur le cadran clair peut expliquer également cette oxydation incomplète. Nous ignorons par contre si l'anti UV a été dosé différemment ou s'il s'est plus fortement dégradé sur le cadran foncé.

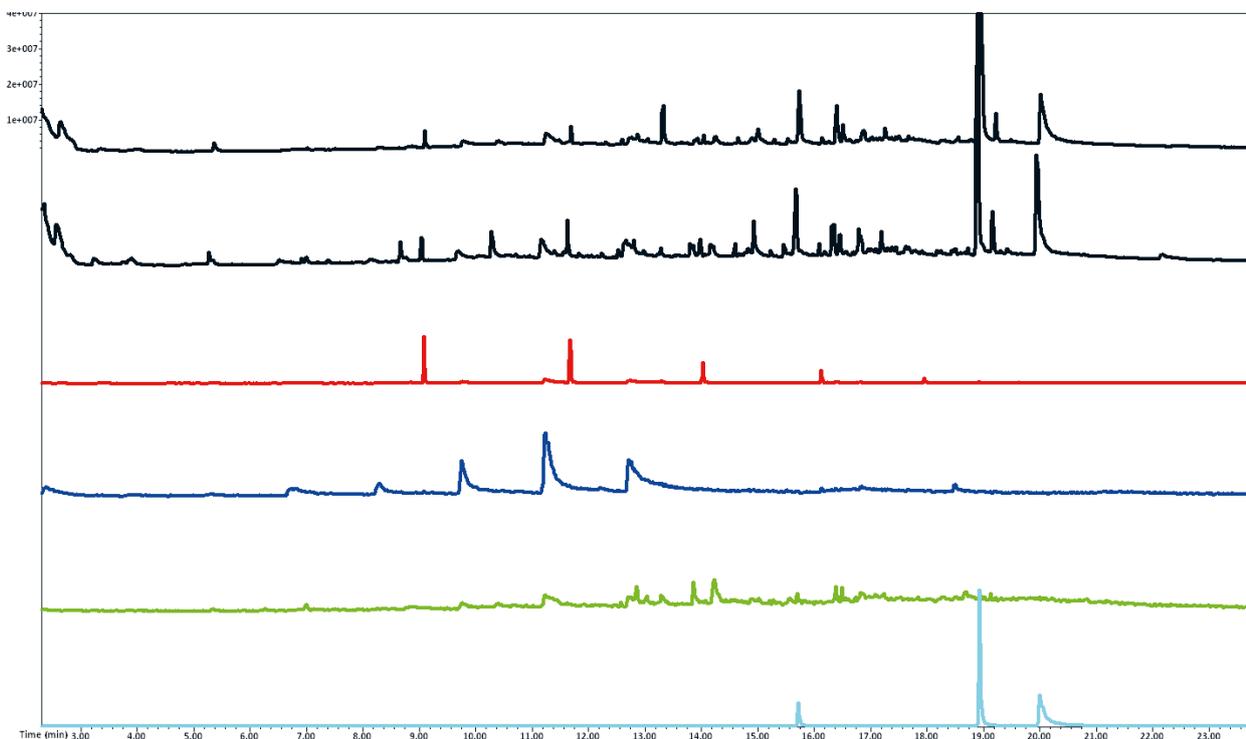


Fig. 6: En noir: COV dégagés par les cadrams foncé et clair (TIC). Les chromatogrammes de couleur représentent des ions spécifiques extraits des données du cadran foncé: rouge pour les silicones, bleu pour les acides gras, vert pour les composés fluorés et les hydrocarbures et bleu clair pour les phtalates.

Tab. 3: COV dégagés du cadran foncé

Temps de rétention (min.)	Nom	CAS# ou NIST#	Utilisation, source probable
2:37	butanol	71-36-3	solvant
6:50	acide hexanoïque	142-62-1	produit d'oxydation de graisses
8:16	acide heptanoïque	111-14-8	produit d'oxydation de graisses
9:46	acide octanoïque	124-07-2	produit d'oxydation de graisses
10:15	acide nonanoïque	112-05-0	produit d'oxydation de graisses
12:44	acide décanoïque	334-48-5	produit d'oxydation de graisses
13:19	DIPPI, diisopropyl phényl isocyanate	123-48-8	dégradation de polyuréthanes
14:39	tributyl phosphate	126-73-8	retardateur de flamme, agent anti-mousse
15:00	maléate de dibutyle	105-76-0	plastifiant
15:17	1,6-dioxacyclododecane-7,12-dione	777-95-7	produit de dégradation de polymères
15:32	diisobutyl ester d'acide glutarique	358250	plastifiant
15:44	phtalate de diéthyle	84-66-2	plastifiant
17-19	dérivés de naphthalène		solvant, contaminant
18:57	DIBP	84-69-5	plastifiant
19:13	Irgacure 651, Photocure 51, DMPA	24650-42-8	accélérateur de polymérisation, photo initiateur
20:01	DBP	84-74-2	plastifiant
22:13	étocrylène, Uvinul N35	84-74-2	anti UV

Tab. 4: COV dégagés du cadran clair

Temps de rétention (min.)	Nom	CAS# ou NIST#	Utilisation, source probable
2:37	butanol	71-36-3	solvant
3:13	acide isobutyrique	79-31-2	produit d'oxydation de graisses
3:55	hexanal	66-25-1	produit d'oxydation de graisses
6:50	acide hexanoïque	142-62-1	produit d'oxydation de graisses
6:56	isocyanato cyclohexane	3173-53-3	auxiliaire de polymérisation
7:02	octanal	124-13-0	produit d'oxydation de graisses
7:25	éthyl-2 hexanol	104-76-7	solvant
8:16	acide heptanoïque	111-14-8	produit d'oxydation de graisses
8:42	nonanal	124-19-6	produit d'oxydation de graisses
9:46	acide octanoïque	124-07-2	produit d'oxydation de graisses
10:15	acide nonanoïque	112-05-0	produit d'oxydation de graisses
10:19	décanal	112-31-2	produit d'oxydation de graisses
12:44	acide décanoïque	334-48-5	produit d'oxydation de graisses
13:19	DIPPI, diisopropyl phényl isocyanate	123-48-8	dégradation de polyuréthanes
14:39	tributyl phosphate	126-73-8	retardateur de flamme, agent anti-mousse
15:00	maléate de dibutyle	105-76-0	plastifiant
15:17	1,6-dioxacyclododecane-7,12-dione	777-95-7	produit de dégradation de polymères
15:32	diisobutyl ester d'acide glutarique	358250	plastifiant
15:44	phtalate de diéthyle	84-66-2	plastifiant
17-19	dérivés de naphthalène		solvant, contaminant
18:57	DIBP	84-69-5	plastifiant
19:13	Irgacure 651, Photocure 51, DMPA	24650-42-8	accélérateur de polymérisation, photo initiateur
20:01	DBP	84-74-2	plastifiant
22:13	étocrylène, Uvinul N35	84-74-2	absorbeur UV

Discussion et perspectives

Cette étude préliminaire nous permet d'associer la présence de COV dans l'air de la montre avec les composants dont ils sont issus.

La perspective qui nous semble la plus intéressante serait de comprendre les échanges qui ont lieu au sein de cet espace confiné, en particulier l'absorption possible de certains de ces COV par les lubrifiants. Nous savons que ceux-ci peuvent avoir des effets négatifs ou positifs. Nous n'avons pas encore identifié formellement les molécules à risque et leur mécanisme d'action. L'objectif étant de corrélérer les variations de propriétés des lubrifiants en fonction des COV absorbés.

Par ailleurs, la sensibilité de la méthode peut être mise à profit pour valider des composants ou des procédés de fabrication. Ainsi, le comportement d'antioxydants ou de molécules anti UV peut être évalué, de même que l'efficacité d'un nettoyage ou d'un dégazage.

Références

- [1] R. DITISHEIM, «Influence exercée par des émanations sur la marche d'une horloge astronomique», *14^e Bulletin Annuel de la SSC & LSRH*, 1938, p. 41-44.
- [2] P. WOOG (Ecole Nationale Supérieure du Pétrole), «Etude sur la stabilisation des huiles pour l'horlogerie», *Annales Françaises Micro. & Chrono.* 1931/1, 2, 3, 4, p. 111-115.
- [3] P. WOOG, J. GIVAUDON (Laboratoire Central de la Compagnie Française de Raffinage), «Influence de certaines émanations sur l'altérabilité des lubrifiants», *Annales Françaises Micro. & Chrono.* 1938/1, 2, 3, 4, p. 85-94.
- [4] E. ERNE, M. MICHELET, Q. ROSSY, P. ESSEVA, O. DELÉMONT, «Analyse de montres contrefaites possédant un bracelet parfumé: démarche de détection des composés volatils et vecteur d'information sur le phénomène», *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique*, 01/2014, p. 98-118.
- [5] S. AMPUERO, S. BOGDANOV, J.-O. BOSSET, «Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling modes: SHS, SPME and INDEX», *European Food Research and Technology*, Janvier 2004, Vol. 218, issue 2, p. 198-207.