

CHROM. 6208

Étude des hydrocarbures polycycliques de l'atmosphère

II. Application du couplage chromatographie en phase gazeuse-chromatographie sur couches minces au dosage des arènes polynucléaires

Dans une précédente communication¹, un couplage chromatographie sur couches minces-chromatographie en phase gazeuse a été mis au point dans le but d'étudier la composition en hydrocarbures aromatiques polycycliques des atmosphères polluées. Il a été montré: d'une part que ce couplage est réalisable à condition de n'employer que des adsorbants et solvants chimiquement purs, et que d'autre part il présente un intérêt certain dans l'analyse de ces polluants atmosphériques puisqu'il permet en trois opérations rapides (extraction des poussières atmosphériques, 30 min; purification de la fraction aromatique polycyclique par chromatographie sur couches minces, 6 h; chromatographie en phase gazeuse de cette fraction, 2 h) de suivre l'évolution de la pollution de l'air pour un site donné.

Cependant, ce couplage n'a de valeur que dans l'analyse de routine car il ne peut intervenir qu'après l'identification systématique de chaque pic du chromatogramme par les techniques classiques de spectrographie ultraviolette et de fluorescence. Toutefois, si le couplage n'a qu'un intérêt restreint dans l'analyse qualitative des hydrocarbures atmosphériques, il nous a semblé, en revanche, que la chromatographie en phase gazeuse, en raison de sa grande sensibilité, pourrait se présenter comme un excellent moyen de dosage des arènes polynucléaires atmosphériques préalablement séparés par chromatographie sur couches minces.

Les modalités de cette nouvelle technique de dosage des arènes aromatiques font l'objet de ce présent mémoire.

Matériel et techniques

Les poussières atmosphériques proviennent d'un lot, prélevé dans la région de Lyon à l'aide d'un collecteur sélectif mis au point par l'un de nous². Elles sont utilisées à l'état lyophilisé.

Les solvants pentane, éthanol, toluène, benzène, éther éthylique, dichlorométhane (Prolabo, Paris) ont subi une distillation préalable et leur pureté a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse.

Extraction des poussières atmosphériques est faite dans un appareil générateur d'ultra-sons (Sonic Oscillator Raytheon, Modèle DF-101, 200 W, 10 kc) muni d'un dispositif de refroidissement, selon une technique précédemment mise au point³. L'extraction a lieu dans le dichlorométhane à partir de 100 mg de poussières lyophilisées. La séparation des fractions minérale et organique obtenues est réalisée sur filtre de porosité 4. La fraction organique totale est alors évaporée jusqu'à un volume d'environ 0.5 ml.

Technique de chromatographie sur couches minces

L'oxyde d'Aluminium G (type E) pour la chromatographie sur couches minces était obtenu de E. Merck AG, Darmstadt, la MN Cellulose pulver 300 Ac de Macherey, Nagel and Co. et le Gel de Silice G selon Stahl pour la chromatographie sur couches minces de E. Merck AG, Darmstadt.

Des fractions de 20 g d'alumine et de gel de silice ont été lavées deux fois sous agitation magnétique de la façon suivante: par 500 ml de benzène pendant 12 h et puis 500 ml d'acétone pendant 12 h. Les fractions de cellulose acétylée, de 10 g, ont été lavées sous agitation magnétique, quatre fois 12 h, par le méthanol. Le séchage de ces adsorbants a été effectué par aspiration sous vide pendant 24 h.

Des plaques standards de 200 × 200 mm ont été utilisées. L'homogénéisation de 30 g d'adsorbants (20 g d'alumine + 10 g de cellulose acétylée ou 30 g de gel de silice) a été réalisée avec 80 ml d'eau dans un homogénéiseur Jouan type H 451 pendant 1 min. L'épaisseur de la couche d'adsorbants a été fixée à 350 μ .

Les systèmes chromatographiques préalablement décrits^{8,9} sont les suivants: Système No. 1—chromatographie préparative (adsorbant: gel de silice; solvant: benzène). Système No. 2—chromatographie bidimensionnelle (adsorbant: alumine-cellulose acétylée, 2:1; solvant première dimension: pentane-éther, 98.5:1.5; solvant deuxième dimension: éthanol-toluène-eau, 17:4:4). Avant utilisation la plaque est activée à 130° pendant 45 min.

La zone fluorescente du premier système chromatographique correspondant aux hydrocarbures aromatiques est raclée, éluée par le benzène et redéposée sur le deuxième système. Les spots individualisés sur ce deuxième système seront raclés séparément et élués par le benzène. Cet éluat, ramené à un volume connu, sera injecté dans le chromatographe en phase gazeuse.

Technique de chromatographie en phase gazeuse

On utilise le Modèle 2500 R de Mikrotek muni de deux colonnes identiques et d'un double détecteur à ionisation de flamme.

Le support est constitué par du Chromosorb G (DMCS). La phase stationnaire dissoute dans le chloroforme est constituée par du SE-52. L'imprégnation est réalisée par évaporation de la solution chloroformique de phase, à température ambiante,

TABLEAU I

IDENTIFICATION ET DOSAGE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES SUR PLAQUE ET EN PHASE GAZEUSE

| Spot | Hydrocarbure présent | Température de rétention (°C) | Poids en microgrammes par gramme de poussières | |
|------|----------------------|-------------------------------|--|----------|
| | | | CPG | UV |
| 1 | Pyrène | 208 | 48 | 51 |
| | Fluoranthène | 202 | 38 | 39 |
| 2 | Benz[a]anthracène | 230 | | 20 |
| | Triphénylène | 230 | 22 | 0 |
| 3 | Chrysène | 253 | 80 | 80 |
| 4 | Benzo[e]pyrène | 250 | 80 | 78 |
| | Benzo[k]fluoranthène | 250 | 10 | 10 |
| 5 | Benzo[l]fluoranthène | 250 | 25 | non dosé |
| 6 | Benzo[b]fluoranthène | 250 | 260 | 252 |
| | Benzo[a]pyrène | 253 | 40 | 42 |
| 7 | Benzo[g,h,i]pérylène | 272 | 66 | 65 |
| 8 | o-Phénylène pyrène | 268 | 92 | 90 |
| 9 | Coronène | 284 | 12 | 13 |

sous vide. Le taux d'imprégnation est de 4.5 % en poids par rapport au support sec. Le remplissage a lieu dans des colonnes de 1/8 de pouce et de 2 m de long.

Les conditions de chromatographie sont les suivantes: température initiale 100° (maintenue pendant 3 min puis la montée en température est affichée à raison de 3°/min); température finale, 290°; gaz vecteur, azote; débit, 60 ml/min; température du bloc d'injection, 250° et température du bloc de sortie, 290°.

Résultats et discussion

Le couplage chromatographie sur couches minces—chromatographie en phase gazeuse, tel que nous l'avons défini, nous permet actuellement de doser rapidement soit la totalité de la fraction aromatique, soit l'un des treize hydrocarbures que nous avons préalablement identifiés en UV (Tableau I). Cette méthode semble donc présenter un intérêt certain dans l'analyse quantitative des polluants atmosphériques puisque actuellement, hormis le cas du benzo[*a*]pyrène⁴ peu de techniques de routine permettent le dosage d'un quelconque arène polynucléaire.

Cependant un certain nombre de difficultés s'opposaient primitivement à ce dosage. Elles ont été résolues par l'emploi de techniques préalablement décrites¹.

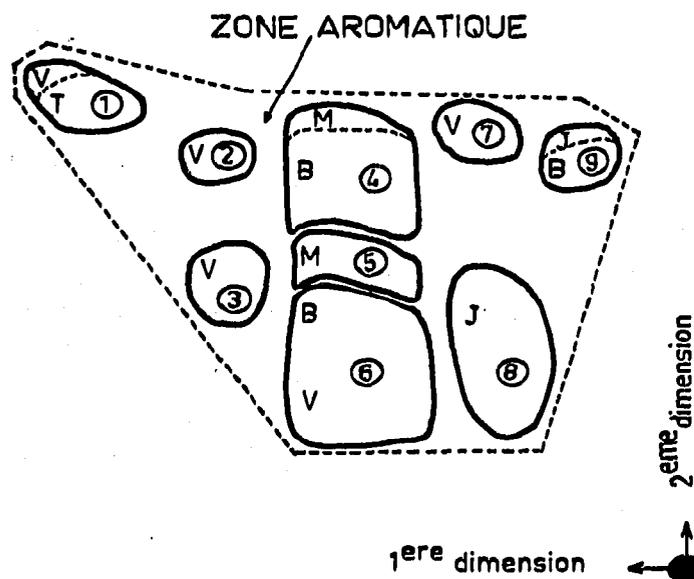


Fig. 1. Chromatogramme de la fraction aromatique polycyclique sur couches minces. B = bleu; J = jaune; M = marron; T = turquoise; V = violet.

Dans le cas d'un dosage total, la zone aromatique délimitée sur la Fig. 1 est éluée par le benzène et injectée en phase gazeuse en même temps qu'une quantité connue d'un étalon R. Nous obtenons alors le chromatogramme de la Fig. 2.

Dans le cas du dosage d'un hydrocarbure bien déterminé, la même technique est adoptée mais l'éluion et l'injection se feront à partir d'un des neuf spots visualisés sur Fig. 1. Chacun de ces spots contient un ou plusieurs hydrocarbures préalablement identifiés (Tableau I).

Pour chaque hydrocarbure, il a été déterminé sa température de rétention en chromatographie en phase gazeuse et nous constatons que lorsqu'un même spot

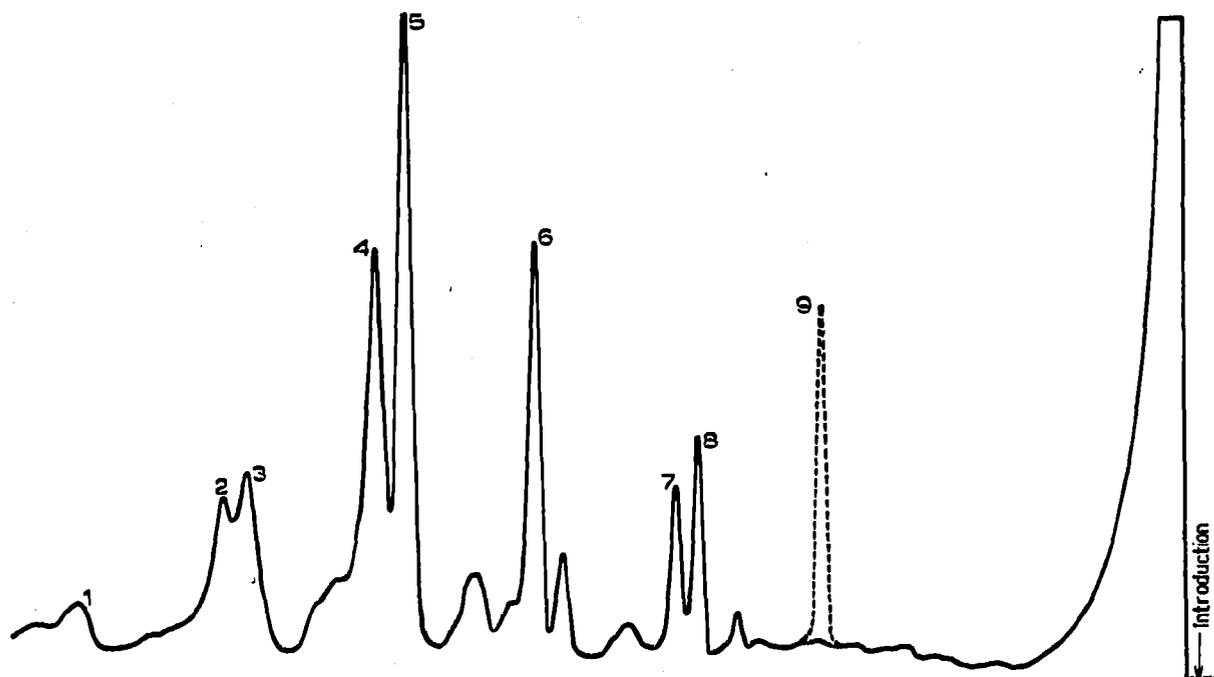


Fig. 2. Chromatogramme de la fraction aromatique polycyclique en phase gazeuse. 1 = Coronène; 2 = benzo[*g,h,i*]pérylène; 3 = dibenzanthracènes et *o*-phénylène pyrène; 4 = benzo[*a*][*e*]pyrènes; 5 = benzo[*b*][*l*][*k*]fluoranthènes; 6 = chrysène, benz[*a*]anthracène et triphénylène; 7 = pyrène; 8 = fluoranthène; 9 = étalon interne.

contient deux hydrocarbures aromatiques, leur temps de rétention permet de les séparer (sauf pour le couple benz[*a*]anthracène-triphénylène). Leur dosage est donc possible de façon simultanée.

Dans tous les cas, il a été réalisé par la technique de l'étalon interne¹⁰, le coefficient de réponse relatif des arènes polycycliques ne variant que de $\pm 5\%$ par rapport à l'unité.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau I.

En ce qui concerne la fraction aromatique totale, les résultats acquis montrent qu'il y a environ 1,000 μg d'arènes polynucléaires par gramme de poussières atmosphériques dans l'échantillon étudié.

Nous remercions P. OBATON pour la collaboration technique.

Ce travail a bénéficié d'une aide de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

Centre de Recherches du Service de Santé des Armées,
Division de Microbiologie,
108, Boulevard Pinel, (69) Lyon 3^e (France)

G. CHATOT
R. DANGY-CAYE
R. FONTANGES

- 1 G. CHATOT, W. JECQUIER, M. JAY ET R. FONTANGES, *J. Chromatogr.*, 45 (1969) 415.
- 2 R. FONTANGES, P. ISOARD ET G. CHATOT, *Lyon Pharm.*, 23 (1972) 253.
- 3 G. CHATOT, M. CASTEGNARO, J. L. ROCHE ET R. FONTANGES, *Anal. Chim. Acta*, 53 (1971) 259.
- 4 A. KLING ET M. HEROS, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 209 (1939) 2075.
- 5 E. SAWICKI, T. N. STANLEY, T. R. HAUSER, H. JOHNSON ET N. ELBERT, *Int. J. Air Water Pollut.*, 7 (1963) 57.

- 6 E. SAWICKI, T. N. STANLEY, N. C. ELBERT, J. MEECKER ET MCPHERSON, *Atmos. Environ.*, 1 (1967) 131.
- 7 R. SCHAAD ET A. GILGEN, *Atmos. Environ.*, 4 (1970) 489.
- 8 G. CHATOT, M. CASTEGNARO, J. L. ROCHE ET R. FONTANGES, *Chromatographia*, 3 (1970) 507.
- 9 G. CHATOT, M. JAY, W. JECQUIER ET R. FONTANGES, *Chim. Anal.*, 52 (1970) 1264.
- 10 J. R. WILMSHURST, *J. Chromatogr.*, 17 (1965) 50.

Reçu le 19 mai 1972; manuscrit modifié reçu le 15 juin 1972

J. Chromatogr., 72 (1972) 202-206