

CHROM. 7017

Note

Recherche et dosage du 4,6-dinitro-*o*-crésol dans l'eau

PAUL CHAMBON et RENÉE CHAMBON

Laboratoire de Toxicologie et Hygiène Industrielle, U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques, 8, Avenue Rockefeller, 69008 Lyon (France)

(Reçu le 9 juillet 1973)

Le 4,6-dinitro-*o*-crésol (DNOC), herbicide et fongicide, peut se retrouver, lors de pollutions accidentelles, dans l'eau des rivières ou des lacs et causer la mort de la faune aquatique avant de devenir un toxique potentiel pour l'homme. Les techniques actuelles, qui permettent sa mise en évidence, après extraction, font appel soit à la colorimétrie directe¹, soit à la séparation par chromatographie sur papier² ou sur couches minces en phase inversée³, soit à la chromatographie en phase gazeuse⁴⁻⁶.

La technique que nous proposons permet, après extraction, puis séparation sur couches minces, suivie d'éluion, un dosage colorimétrique avec une sensibilité voisine de 5 µg/l.

PARTIE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS

Matériel

Plaques chromatographiques de 20 × 20 cm sont employées, recouvertes de cellulose MN (Macherey, Nagel & Co., Düren, R.F.A.) sur 0.25 mm d'épaisseur, conservées à l'exsiccateur.

Réactifs

Les réactifs suivants sont employés : butanol saturé d'ammoniaque à 5% comme solvant de chromatographie; éther éthylique ordinaire; acide chlorhydrique concentré (pour analyses); acide acétique à 50% (pour analyses); hydroxyde de sodium à 80 g/l; méthanol; solution étalon de 4,6-dinitro-*o*-crésol à 1 mg/l dans le méthanol.

Extraction du DNOC

Le DNOC est peu soluble dans l'eau, sauf en milieu alcalin, mais il est très soluble dans la plupart des solvants organiques. Cette dernière propriété sera mise à profit pour l'extraire de l'eau dans laquelle on veut le doser. Sur un échantillon de 1 l, le DNOC sera extrait par 200 ml d'éther en milieu chlorhydrique (10 ml) après agitation vigoureuse de 15 min.

La couche éthérée, séparée et filtrée, est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide, à température ordinaire. Le résidu est additionné de quelques

grammes de sulfate de soude anhydre et repris par 5 ml d'éther. L'extrait étheré est décanté, puis évaporé sous un jet d'azote, dans un tube de 6 à 7 ml. Le résidu final, dissout dans 200 μ l de méthanol, est déposé en totalité sur le chromatogramme sous forme d'un trait de 3 cm en s'entourant de deux témoins de DNOC (10 μ g).

Séparation chromatographique

Après saturation de la cuve, pendant 2 h environ, avec le solvant indiqué, on effectue la séparation chromatographique sur couche mince de cellulose. Une migration de 14 cm nécessite 2 h environ. La révélation se fait spontanément, car dès l'introduction du chromatogramme dans la cuve, le spot déposé se colore en jaune vif par transformation en sel d'ammonium. La limite de détection observée est de l'ordre de 0.5 μ g. Le R_F du DNOC est de 0.75.

Élution et dosage

Principe. Après extraction du spot correspondant au DNOC à doser, par le méthanol en milieu acétique, le dosage est effectué en milieu alcalin par spectrophotométrie dans le visible.

Technique. A l'aide d'une spatule, les spots sont transvasés dans un tube à centrifuger avec bouchon rodé. Ajouter 0.05 ml d'acide acétique à 50% et 5 ml de méthanol. Homogénéiser avec un agitateur en écrasant la cellulose au fond du tube. Agiter puis centrifuger.

Prélever 4 ml du surnageant limpide et ajouter 0.5 ml de soude à 80 g/l. La coloration jaune se développe immédiatement et elle est très stable. Agiter, puis photométrer à 370 nm, en cuve de 10 mm (bibl. 7).

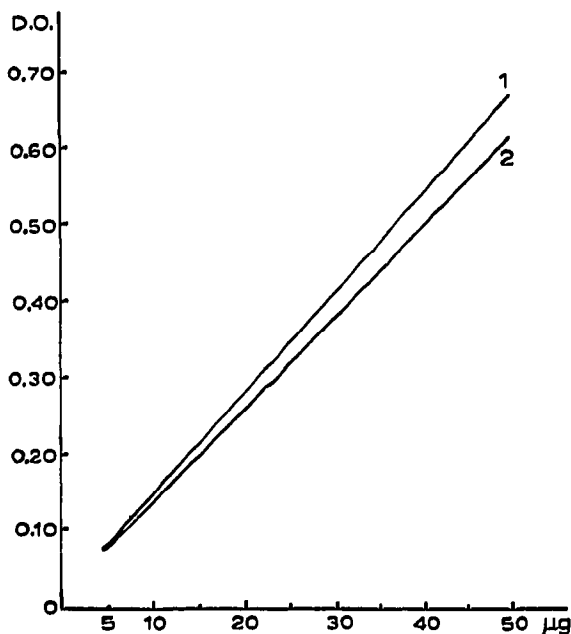


Fig. 1. Courbe d'étalonnage du 4,6-dinitro-*o*-crésol. (1) Courbe théorique; (2) courbe obtenue après élution.

Faire une gamme d'étalonnage dans les mêmes conditions, en partant de la solution étalon à 1 mg/l de 4,6-dinitro-*o*-crésol. Pour cela répartir, avec une seringue type Hamilton, des spots de 5, 10, 20, 30 et 50 μ l, sur couche mince de cellulose, puis procéder à l'élution et au dosage spectrophotométrique selon la technique indiquée précédemment.

Afin de connaître le rendement de l'élution, nous avons réalisé une autre gamme d'étalonnage, par colorimétrie directe de 5, 10, 20, 30 et 50 μ l de solution de DNOC, traités dans les mêmes conditions par l'acide acétique, le méthanol et la soude.

Nous obtenons ainsi deux courbes: la courbe théorique (par photométrie directe) et la courbe expérimentale (après élution d'un chromatogramme) (Fig. 1). Leur comparaison met en évidence des rendements d'élution très satisfaisants, pouvant atteindre 100% pour les plus faibles concentrations.

Spécificité de la méthode

Des essais réalisés avec l'*o*-crésol, le *m*-crésol, le *p*-crésol, l'*o*-nitrophénol, le *m*-nitrophénol et le *p*-nitrophénol, montrent qu'ils ont tous un R_F inférieur à celui du DNOC (0.75). Seul l'acide picrique a un R_F voisin (0.72), mais il présente la particularité de ne pas se décolorer en milieu acide. Cette propriété pourrait éventuellement être mise à profit lors d'un dosage différentiel.

CONCLUSION

La technique que nous avons mise au point permet un dosage spécifique de faibles quantités de 4,6-dinitro-*o*-crésol, dans l'eau en particulier, avec une limite de 5 μ g/l. La sensibilité peut, au besoin, être améliorée en partant d'un échantillon d'eau plus important.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Baltac, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 13 (1962) 376; *C.A.*, 58 (1963) 4992h.
- 2 M. Henneberg, *Acta Pol. Pharm.*, 21 (1964) 296; *C.A.*, 62 (1965) 16865c.
- 3 G. Yip and S. F. Howard, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 49 (1966) 1166.
- 4 D. R. Clifford and D. A. M. Watkins, *J. Chromatogr.*, 48 (1970) 523.
- 5 W. H. Gutenmann and D. J. Lisk, *J. Ass. Offic. Agr. Chem.*, 48 (1965) 1173.
- 6 S. F. Howard and G. Yip, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 54 (1971) 970.
- 7 E. G. C. Clarke, *Isolation and Identification of Drugs*, The Pharmaceutical Press, London, 1969, p. 312.