

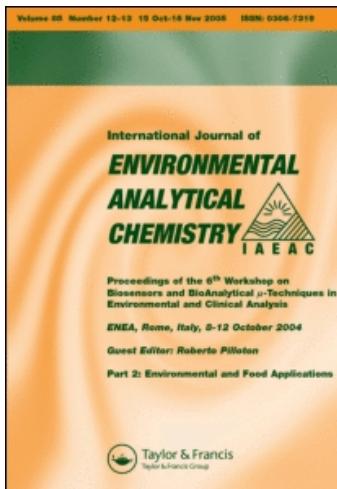
This article was downloaded by:

On: 18 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Analyse de Polluants Atmosphériques par Couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Absorption Atomique ou Thermodesorption-Chromatographie en Phase Gazeuse

P. Foster^a; M. Laffond^a; R. Perraud^a; P. Baussand^a; V. Jacob^a

^a G.R.E.C.A., I.U.T. de Chimie, Grenoble, France

To cite this Article Foster, P. , Laffond, M. , Perraud, R. , Baussand, P. and Jacob, V.(1987) 'Analyse de Polluants Atmosphériques par Couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Absorption Atomique ou Thermodesorption-Chromatographie en Phase Gazeuse', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 28: 1, 105 — 120

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318708078403

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318708078403>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Analyse de Polluants Atmosphériques par Couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Absorption Atomique ou Thermodesorption- Chromatographie en Phase Gazeuse[†]

P. FOSTER, M. LAFFOND, R. PERRAUD, P. BAUSSAND
et V. JACOB

*G.R.E.C.A., I.U.T. de Chimie, 1 rue François Raoult, 38000 Grenoble,
France*

(Received March 20, 1986; in final form June 12, 1986)

I. La technique de la chromatographie en phase gazeuse couplée à l'absorption atomique a été utilisée pour doser le plomb sous ses différentes formes organiques, minérales et organominérales dans l'atmosphère ou les eaux de ruissellement.

II. La technique du couplage de la thermodésorption avec la chromatographie sur colonne capillaire, elle-même couplée à la spectrométrie de masse a été utilisée pour résoudre le problème de l'analyse des aldéhydes présents dans l'atmosphère ou en enceinte de simulation, tant en phase gazeuse que déposés sur les poussières.

Nous décrivons ici les techniques employées et présentons nos premiers résultats.

[†]Presented at the 16th Symposium on the Analytical Chemistry of Pollutants, Lausanne, Switzerland, March 17-19, 1986.

I. LEAD ORGANIC POLLUTANTS ANALYSIS

We have perfected a specific and original analytical method suitable for organic and inorganic compounds using sampled run-off water collected nearby a filling station.

The dissolved lead species are volatilized by substituting the inorganic ligands with hydrogen, using sodium-borohydride in a suitable reaction medium (H_2O_2 , KOH). The volatile lead hydrides are then trapped on a gas chromatographic column filled with Chromosorb W impregnated with 2% of OV 275 and immersed in liquid nitrogen.

After desorption, the products are analysed by atomic absorption spectroscopy.

II. ALDEHYDES ANALYSIS

We have carried out the analysis of aldehydes mixtures, sampled from a smog chamber. They are trapped, at room temperature, in a glass column filled with Tenax. These pollutants are then heated at 250°C under a flow of nitrogen, and trapped again in a melted silica capillary column at -110°C. This trapping being over, the column is drastically heated at 200°C, which drives the products into the capillary column of a gas-chromatograph apparatus.

This method has also enabled us to carry out a direct analysis of these pollutants sorbed on particles which have been placed into the glass column.

III. EXTENSION

This thermodesorption-gas chromatography system, coupled with a mass-spectrometry apparatus, allows us to identify and analyse most atmospheric pollutants.

KEY WORDS: Aldehydes, lead compounds, thermodesorption, gas chromatography, atomic absorption.

I. DOSAGE SIMULTANE DE DIFFERENTS DERIVES ORGANIQUES ET MINERAUX DU PLOMB PAR COUPLAGE DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Le dosage du plomb dans l'environnement (atmosphère et eaux de ruissellement) reste une préoccupation majeure pour les analystes. Si le plomb est sous forme minérale, ce dosage ne présente plus guère de difficulté; pour ce qui concerne le plomb purement organique, le problème bien que plus ardu semble avoir été résolu.^{1, 2}

Par contre, si le plomb est présent à la fois sous forme de composés minéraux, organiques et organominéraux, il n'existe pas à notre connaissance de méthode performante permettant le dosage séparé et simultané de ces différents composés.

Nous avons tenté de résoudre ce problème en utilisant une technique connue par ailleurs et qui fait appel au couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie d'absorption atomique.

Nous avons déjà utilisé cette technique pour l'antimoine³ et elle avait permis de doser en une seule fois les dérivés $\text{Sb}^{3+}(\text{CH}_3)^{2+}$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_2^+$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$.

En ce qui concerne le plomb, nous avons d'abord mis au point une technique qui nous a permis de doser les espèces suivantes en solution aqueuse: Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ et $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Cette technique qui consiste à transformer en phase aqueuse les composés minéraux ou organominéraux du plomb en composés hydrogénés volatils tels que PbH_4 , $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{H}$, etc qui sont ensuite détectés par absorption atomique, a été améliorée par changement de nature du milieu réactionnel et nous a permis récemment de doser avec une plus grande sensibilité la gamme suivante de produits Pb^{2+} , $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{3+}$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^{2+}$, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ et $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

En effet, la technique consiste à transformer le plomb Pb^{2+} en plumbane PbH_4 . Il faut donc pour cela trouver une méthode d'oxydation du plomb Pb^{2+} en Pb^{4+} sans pour autant détruire le plomb organique. Dans les composés organominéraux du plomb tels $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, seule la réaction d'hydruration de $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ en $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ doit être réalisée.

Milieu réactionnel

La première technique d'hydruration utilisée consistait à traiter l'échantillon en milieu basique (KOH), par une solution de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, puis addition de NaBH_4 et acidification par de l'acide perchlorique (pH final 1,5),⁴ (oxydation de HPbO_2^- en PbO_3^{2-} par CrO_4^{2-} en milieu basique).

La sensibilité obtenue lors de l'oxydation de l'espèce $\text{Pb}^{2+}(\text{HPbO}_2^-)$ a pu être améliorée par une oxydation utilisant l'eau oxygénée en milieu basique.

Là encore, le milieu n'est pas suffisamment oxydant pour entraîner la destruction des liaisons Pb-R préexistantes et la transformation de HPbO_2^- en PbO_3^{2-} a été améliorée d'un facteur cent environ.

Expérience

Une recherche de l'optimisation des différents paramètres entrant dans la réaction d'hydruration des dérivés plombés a permis de fixer les conditions opératoires à des valeurs ci-après mentionnées:

- après introduction de l'échantillon en milieu potassique molaire, on injecte 1,5 ml de H_2O_2 à 80 volumes. Puis, après un temps de réaction de 55 secondes, on injecte 1,5 ml de $NaBH_4$ à 3%. Puis acidification du milieu par 5 ml d' $HClO_4$ à 10% (pH final 1,5), durée de l'opération 1 mn 30.
- le passage de l'hélium est alors maintenu pendant 4 mn; temps pendant lequel les produits volatils entraînés sont fixés sur la colonne chromatographique, chromosorb WHP 80-100 mesh imprégné à 5% d'OV 275, de 20 cm de long pour un diamètre intérieur de 6 mm. Cette colonne est plongée dans de l'azote liquide que l'on retire dès le temps de 4 minutes écoulé. La résistance entourant la colonne est alors chauffée (un variac permet de contrôler la puissance de chauffe) (schéma figure 1). Les composés élués sont entraînés par le gaz vecteur (He). La sortie du piège est connectée à un brûleur en quartz spécialement construit pour s'adapter sur un appareil de type Perkin Elmer 2380 ou 5000. La flamme est une flamme air hydrogène et les débits utilisés sont de 160 ml min^{-1} air 320 ml min^{-1} hydrogène

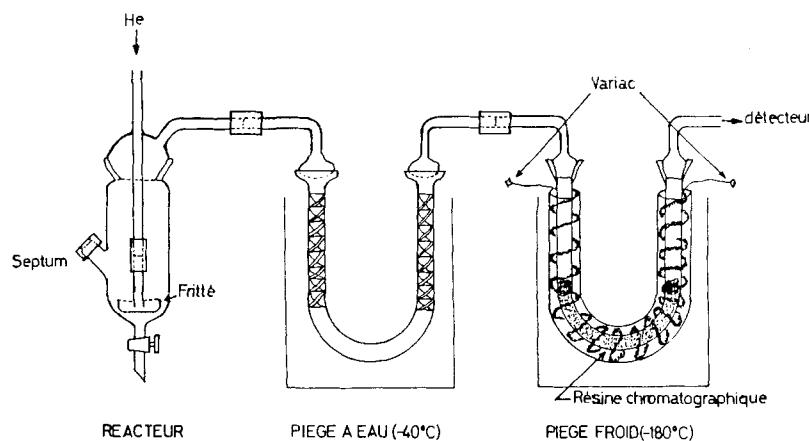


FIGURE 1 Schéma du dispositif utilisé pour l'analyse.

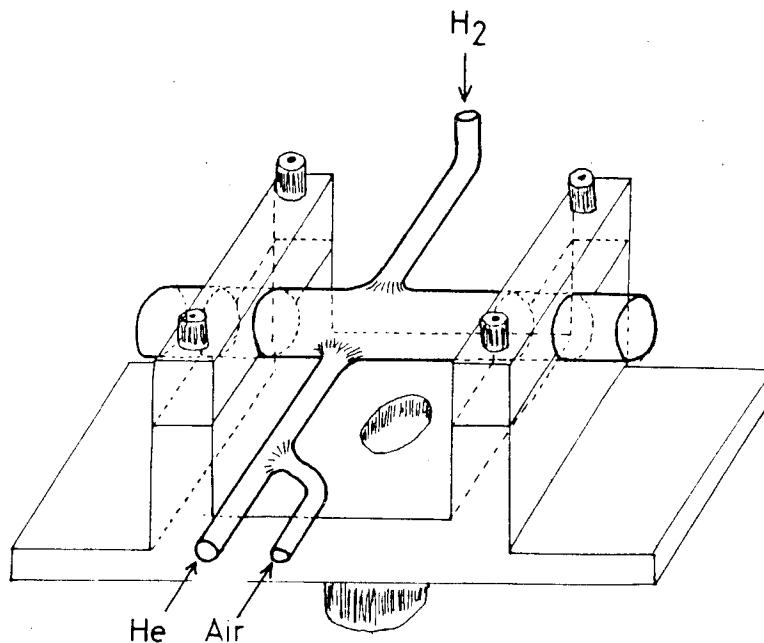


FIGURE 2 Brûleur.

et 100 ml min^{-1} hélium. Le brûleur est du type de celui mis au point par Andreae⁵ (schéma figure 2).

Résultats

Nous avons pu à partir d'un mélange synthétique, déceler et doser les espèces suivantes (figure 3):

PbH_4 , $\text{Pb(CH}_3)_3\text{H}$, $\text{Pb(C}_2\text{H}_5)\text{H}_3$, $\text{Pb(C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2$, $\text{Pb(C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$
et $\text{Pb(C}_2\text{H}_5)_4$.

Un prélèvement sur une eau de ruissellement au voisinage d'une station service (Grenoble), après une averse a permis de détecter et de doser PbH_4 , $\text{Pb(CH}_3)_4$ et $\text{Pb(C}_2\text{H}_5)_4$ dont les concentrations

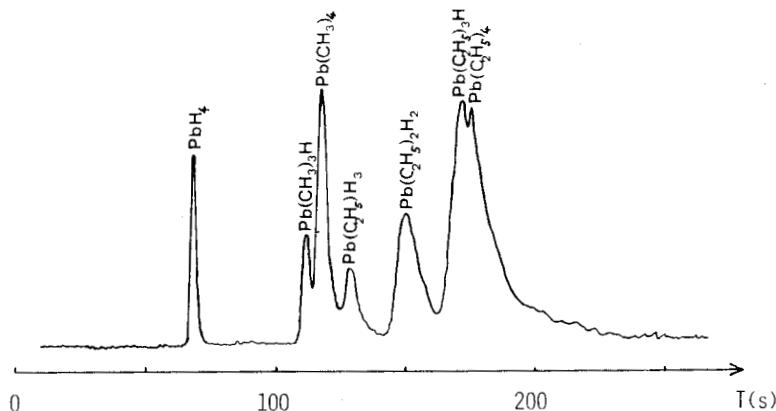


FIGURE 3 Chromatogramme d'un mélange de différentes espèces du Plomb.

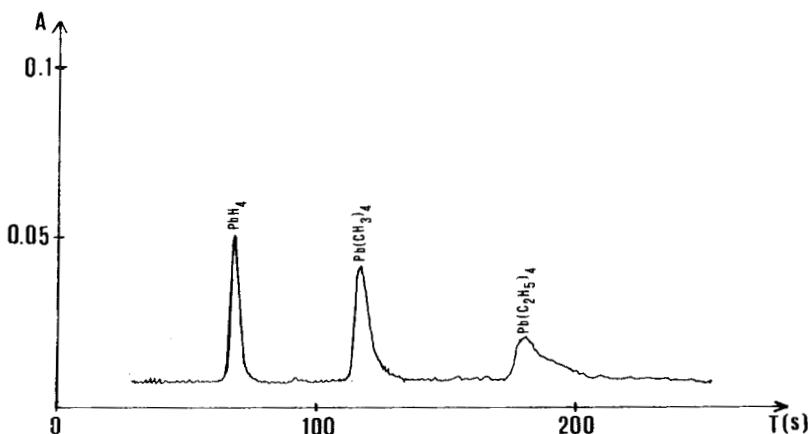


FIGURE 4 Chromatogramme sur prélèvement d'eau de ruissellement au voisinage d'une station service.

étaient de (figure 4):

$$\begin{aligned}
 & 20 \text{ ng ml}^{-1} \text{ pour } \text{Pb}^{2+}, \\
 & 3 \text{ ng ml}^{-1} \text{ pour } \text{Pb}(\text{CH}_3)_4, \\
 & 10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ pour } \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4.
 \end{aligned}$$

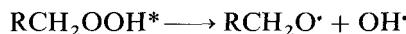
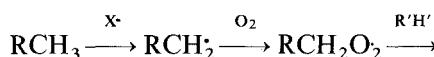
Les limites de détection sont:

	1 ng ml ⁻¹ pour Pb ²⁺
	100 pg ml ⁻¹ pour Pb(CH ₃) ₄
	200 pg ml ⁻¹ pour Pb(CH ₃) ₃ H
	500 pg ml ⁻¹ pour Pb(C ₂ H ₅) ₄
environ	1 ng ml ⁻¹ pour Pb(C ₂ H ₅) ₃ H
environ	1 ng ml ⁻¹ pour Pb(C ₂ H ₅) ₂ H ₂

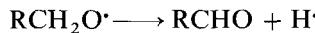
II. ANALYSE DES ALDEHYDES PRESENTS DANS UNE ATMOSPHERE URBAINE OU INDUSTRIELLE

Si les hydrocarbures ont fait l'objet de nombreuses études,⁶⁻⁹ les aldéhydes n'ont suscité un intérêt que plus récemment. Ces aldéhydes proviennent soit directement d'émissions dans l'atmosphère (industries, combustion, etc.), soit de l'interaction d'hydrocarbures avec différents sensibilisateurs d'oxydation (OH[·], ¹O₂, Cl[·], NO, NO_x, etc.) comme l'ont montré différents travaux.¹⁰⁻¹³

Des mécanismes de formation ont alors été proposés tels que:

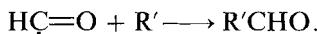


puis



Sous irradiation, en présence de radicaux R', peuvent également se

produire:



L'hydrocarbure de départ RH dans l'air, en présence d'un sensibilisateur et sous irradiation conduit en fait à un mélange très complexe comportant outre plusieurs aldéhydes, des composés du type ROH, ROOH, RCOR', ROR', comme nous avons pu le montrer.^{11,14}

Au cours de ces études, nous avons également pu suivre l'évolution de concentration de divers aldéhydes tels que l'acétaldéhyde, l'acroléine ou le benzaldéhyde, l'étude cinétique nous permettant parfois de conforter les mécanismes cités.

Mais si les mécanismes de formation des aldéhydes sont bien connus, il n'en est pas de même de leur réactivité, ainsi que des méthodes d'identification et de mesure, surtout si on s'intéresse à l'ensemble des aldéhydes fréquemment rencontrés dans l'atmosphère.

Or la participation des aldéhydes au niveau de la formation de PAN, de pluies acides ou de brouillards oxydants, nuisibles tant pour l'homme que pour son environnement, ont incité différentes instances à se pencher sur l'élaboration et sur la comparaison de techniques de prélèvement et d'analyse de ces aldéhydes.

En ce qui nous concerne, nous tentons de mettre au point une méthode fiable basée sur le piégeage sur support poreux: le Tenax, piégeage suivi soit de l'extraction (par solvant ou par ultra-sons), soit de thermodésorption avant analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire, la chromatographie étant éventuellement couplée à un spectromètre de masse.

Les analyses précédentes avaient en effet été conduites sur colonnes chromatographiques à remplissage, beaucoup moins performantes. Les quantités de polluants prélevées étaient donc plus importantes, et se posait alors le problème de l'élution de certains composés retenus sur le support par d'autres polluants présents. D'où un manque de reproductibilité, et des fluctuations liées à la nature même du milieu étudié.

Nous nous sommes donc orientés vers des techniques d'analyse suffisamment sensibles pour nous permettre de prélever des quantités

de polluants aussi faibles que possible, sensibilité et fiabilité de la méthode devant aller de pair.

Différents aldéhydes ont ainsi été testés tels:

- l'acétaldéhyde,
- le crotonaldéhyde,
- le propionaldéhyde,
- le butyraldéhyde,
- l'hexanalaldéhyde,
- le benzaldéhyde,
- le tolualdéhyde.

A. Méthode expérimentale

Dans un premier temps, afin de mettre au point les techniques de piégeage, ces aldéhydes sont introduits séparément dans une enceinte réactionnelle de 200 litres où a été préalablement fait le vide. On introduit ensuite de l'air pur jusqu'à obtenir une pression de 1 atmosphère.

Après agitation, des prélèvements sont effectués sur une colonne spéciale en verre (diamètre = 0,6 cm, longeur = 15 cm), colonne garnie de Tenax. Le débit est réglé de façon à prélever 2 litres de mélange en 8 minutes. La quantité d'aldéhyde injectée étant 0,5 μ l, environ 4 μ g de polluants (densité 0,8) se trouvent ainsi adsorbés sur le Tenax.

On procède alors à l'analyse conduite grâce à un système de thermodésorption (système Chrompack) couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3 300 avec détecteur à ionisation de flamme) équipé d'une colonne capillaire (WCOT, CP SIL 5 CB, $L = 25$ m, $d = 0,22$ mm).

A cet effet la colonne de prélèvement est introduite dans le thermodésorbeur (figure 5) de façon à ce que le gaz vecteur le traverse dans le sens contraire du sens de passage des gaz lors de l'adsorption des polluants.

Le principe de l'appareil consiste à désorber thermiquement les polluants fixés sur le Tenax, à entraîner ces polluants désorbés dans un capillaire préalablement refroidi, et, par flash thermique de cette nouvelle zone de piégeage à injecter les polluants dans la colonne capillaire du chromatographe.

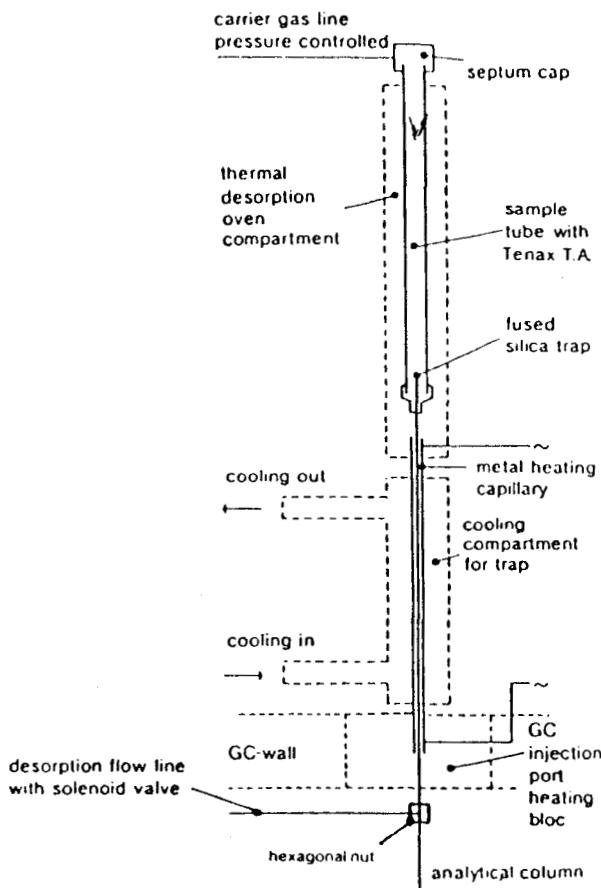


FIGURE 5 Schéma du système de thermodésorption.

La phase de thermodésorption, c'est à dire l'injection dans le chromatographe, se décompose donc en trois étapes successives:

1. Le prérefroidissement du capillaire de piégeage, assuré par le passage d'azote gazeux ayant barbotté dans de l'azote liquide; la température de ce piège passe alors de 20°C à -100°C en 5 minutes pendant lesquelles la colonne de prélèvement est mise en place.

2. Le chauffage de cette colonne de prélèvement placée dans le four de thermodésorption est effectué à 240°C pendant 10 minutes. Durant cette phase le capillaire de piégeage est maintenu à -100°C et la colonne est traversée par un débit d'helium de 4 ml mn^{-1} , la vanne de fuite étant ouverte.
3. L'injection sur la colonne d'analyse: pour cela le capillaire de piégeage est porté de -100°C à 200°C en 30 secondes (vannes de fuite et d'arrivée d'azote refroidi fermées), la température de 200°C étant maintenue pendant 5 minutes.

L'analyse chromatographique démarre automatiquement dès le début de ce chauffage. Les conditions expérimentales sont les suivantes:

1. Colonne:
 - Gaz vecteur: Helium 1 ml mn^{-1} ,
 - Four: Programmation de température de 30°C à 200°C (5°C mn^{-1}).
2. FID:
 - Température: 300°C,
 - Helium: 30 ml mn^{-1} ,
 - Hydrogène: 30 ml mn^{-1} ,
 - Air: 300 ml mn^{-1} .

B. Résultats

1. *Efficacité du piégeage* Après avoir placé deux colonnes en série nous avons procédé à l'analyse des produits adsorbés. Nous avons ainsi constaté que la seconde colonne restait vierge de tout polluant, et vérifié par la même l'efficacité du dispositif de piégeage employé.

2. *Reproductibilité du piégeage* Des prélèvements successifs de même mélange réactionnel effectués dans les mêmes conditions opératoires ont conduit à des résultats concordants à 15% près.

3. *Limites de détection* Pour les aldéhydes testés ces limites sont de l'ordre de quelques ng à quelques dizaines de ng. Elles ont été principalement mesurées pour le benzaldéhyde (5 ng), l'hexanal-déhyde (5 ng), l'acétal-déhyde (environ 10 ng) et le butyral-déhyde (environ 15 ng).

4. Temps de rétention

- Propionaldéhyde: 5,80 mn,
- Butyraldéhyde: 6,21 mn,
- Crotonaldéhyde: 6,73 mn,
- Acétaldéhyde: 8,49 mn,
- Héxanaldéhyde: 8,66 mn,
- Benzaldéhyde: 12,19 mn,
- Tolualdéhyde: 13,51 mn.

Ces aldéhydes peuvent donc être facilement séparés, identifiés et dosés par le système thermodésorption-chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

La figure 6 reproduit un des chromatogrammes obtenus.

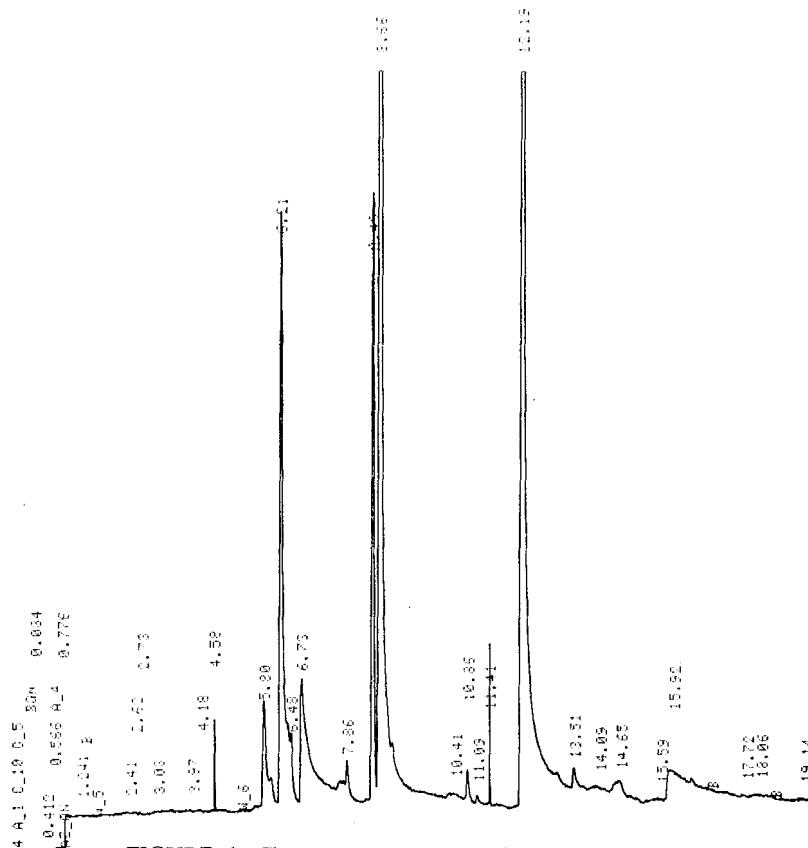


FIGURE 6 Chromatogramme d'un mélange d'aldéhydes.

C. Extension de l'étude

1 La méthode expérimentale ayant été testée et les temps de rétention et les limites de détection étant connus pour certains des aldéhydes les plus fréquemment rencontrés dans l'atmosphère, on peut alors passer à la détection et au suivi de l'évolution de ces aldéhydes soit lors d'études de mélanges réactionnels en enceinte de simulation, soit sur des prélèvements atmosphériques.

Notons que si nous voulons procéder à une étude analytique et semi-quantitative de l'ensemble des composés piégés (mélanges réactionnels complexes ou prélèvements atmosphériques), l'analyse est alors conduite grâce au dispositif expérimental précédemment décrit couplé à un spectromètre de masse (analyse alors réalisée au CEA.CENG).

Le recours à ce couplage supprime en effet l'énorme travail d'investigation préalable à toute identification chromatographique: plus besoin de déterminer, par injection des produits purs, les temps de rétention des différents polluants injectés dans l'enceinte réactionnelle ou émis dans l'atmosphère, ainsi que ceux des polluants secondaires susceptibles de se former.

Pour aider à identifier des pics chromatographiques "imprévus" nous effectuons donc certains de nos prélèvements en plusieurs exemplaires, dont un est analysé par couplage thermodesorption et chromatographie en phase gazeuse—spectrométrie de masse, les autres étant analysés par thermodesorption—chromatographie comme décrit plus haut. Un exemple de ce type d'analyse est donné sur les figures 7, 8 et 9.

2 Tout ce qui précède concerne l'analyse des polluants présents dans la phase gazeuse, mais le même type de travail peut parfaitement être conduit pour les mêmes polluants adsorbés sur des poussières. Il suffit alors d'introduire les particules collectées (dans l'atmosphère ou dans l'enceinte de simulation) directement dans la colonne de verre à la place du Tenax, et de procéder à la thermodesorption et à l'analyse comme indiqué plus haut.

CONCLUSION

La méthode de piégeage et d'analyse décrite ici se révèle donc très performante; elle permet en effet de prélever et d'analyser rapidement

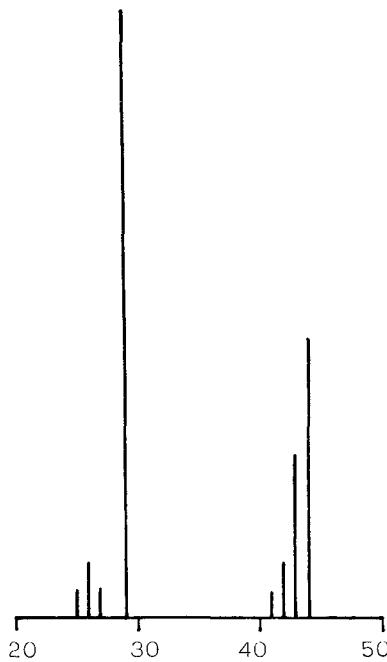


FIGURE 7 Spectre de masse de l'acétaldéhyde.

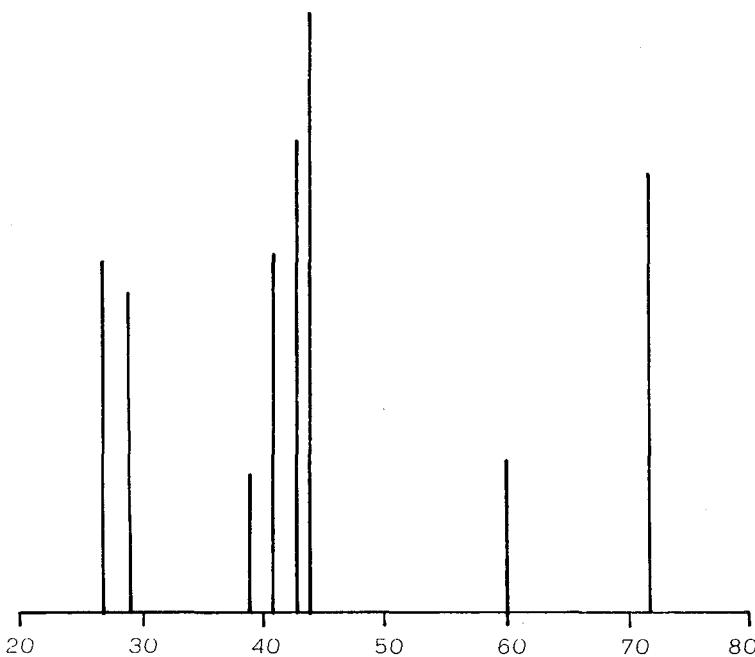


FIGURE 8 Spectra de masse du butyraldéhyde.

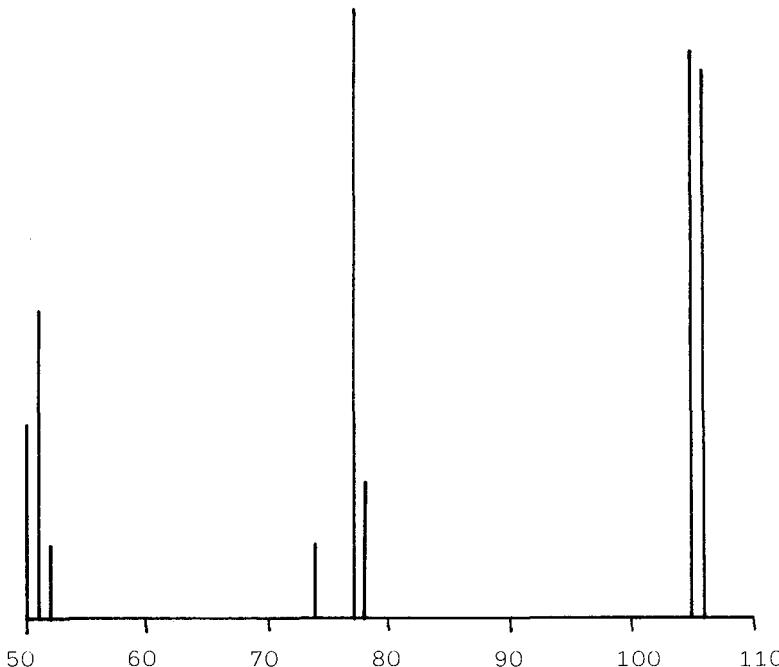


FIGURE 9 Spectre de masse du benzaldéhyde.

et sans difficulté une large gamme de polluants, tant sur la phase particulaire que dans la phase gazeuse, en particulier certains aldéhydes préjudiciables à notre environnement.

Bibliographie

1. W. R. A. De Jonghe, P. Chakraborti et F. C. Adams, *Anal. Chem.* **52**, 1974 (1980).
2. E. Rohbock, H. W. Georg II et V. Muller, *Atmos. Environ.* **14**, 89 (1980).
3. M. O. Andreae, J. F. Asmode, P. Foster et L. Vant Dack, *Anal. Chem.* **53**, 1766 (1981).
4. P. Baussand, P. Foster, V. Besson, O. Meinrat et M. O. Andreae, *Analusis* **13**(2), 53 (1985).
5. M. O. Andreae, *Anal. Chem.* **49**, 820 (1977).
6. H. Akimoto, H. Bandon, F. Sakamaki, G. Inque, M. Hoshino et M. Okuda, *Environ. Sci. Technol.* **14**, 172 (1980).
7. A. M. Mohan Rao, A. J. Netravalkar, P. K. Arora and K. G. Vohra, *Atmos. Environ.* **17**, 1093 (1983).

8. A. C. Lloyd, R. Atkinson, F. W. Lurmann and B. Nitta, *Atmos. Environ.* **17**, 1931 (1983).
9. V. A. Isidorov, J. G. Zenkevich and B. Ioffe, *Atmos. Environ.* **17**, 1347 (1983).
10. C. GU, C. M. Rynard, D. G. Hendry and T. Mill, *Environ. Sci. Technol.* **19**, 151 (1985).
11. M. Laffond, P. Foster, P. Massot and R. Perraud, *Atmos. Environ.* **19**, 1277 (1985).
12. P. Foster, M. Laffond, R. Perraud et R. Massot, *Analusis* **13**, 356 (1985).
13. T. E. Kleindienst, G. W. Harris and J. N. Pitts, *Environ. Sci. Technol.* **16**, 844 (1982).
14. P. L. Hanst and B. W. Gay, *Atmos. Environ.* **17**, 2259 (1983).