

CHROM. 20 622

Note

Chromatographie en phase gazeuse du dioxyde et du monoxyde de carbone

Choix d'un procédé d'étalonnage

D. PRADEAU

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Université Paris XI, 3, Rue J. B. Clément, F-92290 Chatenay Malabry et Laboratoire de Contrôle de Qualité, Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 7, Rue du Fer à Moulin, F-75005 Paris (France)

M. POSTAIRE

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Université Paris XI, 3, Rue J. B. Clément, F-92290 Chatenay Malabry (France)

E. POSTAIRE*

Laboratoire de Contrôle de Qualité, Pharmacie Centrale des Hopitaux de Paris, 7, Rue du Fer à Moulin, F-75005 Paris (France)

P. PROGNON

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Université Paris XI, 3, Rue J. B. Clément, F-92290 Chatenay Malabry et Laboratoire de Contrôle de Qualité, Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 7, Rue du Fer à Moulin, F-75005 Paris (France)

et

M. HAMON

Laboratoire de Chimie Analytique, Faculté de Pharmacie, Université Paris XI, 3, Rue J. B. Clément, F-92290 Chatenay Malabry (France)

(Reçu le 17 mars 1988; manuscrit modifié reçu le 2 mai 1988)

Une méthode de dosage du dioxyde de carbone, du formaldéhyde et du méthanol a récemment été mise au point, dans notre laboratoire, par chromatographie en phase gazeuse avec espace de tête. Dans le cas du méthanol ou du formaldéhyde, il est possible de faire appel à une détection classique par ionisation de flamme. En revanche, dans le cas du dioxyde de carbone nous avons eu recours à la réduction totale des composés élués en méthane par un four à méthanation avant de les détecter par ionisation de flamme¹. Les conditions opératoires décrites dans ce travail ont été reprises en partie et adaptées au dosage du monoxyde et du dioxyde de carbone.

En ce qui concerne l'étalonnage du dioxyde de carbone, l'hydrogénocarbonate de sodium peut être utilisé comme étalon primaire. L'étalonnage du monoxyde de carbone est plus complexe. Nous avons retrouvé dans la littérature des méthodes appliquées à la recherche et au dosage de ce dernier en toxicologie^{2–4}. Cependant, les techniques d'étalonnage mises en œuvre nécessitent l'emploi de monoxyde de carbone pur, ce qui alourdit la technique, rallonge la manipulation et entraîne une mauvaise reproductibilité [coefficient de variation (C.V.) \approx 10%]. Nous avons donc cherché une méthode d'étalonnage plus simple. Il fallait trouver un composé organique qui,

en se décomposant, libérait de manière reproductible et stoechiométrique du monoxyde de carbone. Seuls deux produits se comportent de cette façon: l'acide formique qui se transforme en milieu acide et à chaud^{5,6} en monoxyde de carbone et eau, et l'acide oxalique qui se décompose soit à sec, soit en présence d'acide sulfurique concentré à chaud en dioxyde de carbone, monoxyde de carbone et eau. Ce dernier représente l'étalon idéal dans la mesure où il donne la possibilité théorique d'un double étalonnage pour le monoxyde et le dioxyde de carbone. Il suffit alors de vérifier que la décomposition est équimolaire et de déterminer les conditions opératoires optimales.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Réactifs

Les réactifs suivants ont été utilisés: hydrogénocarbonate de sodium RP pour analyse; solutions d'hydrogénocarbonate de sodium à 25, 50, 100, 250; et 5000 $\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$, préparées dans de l'eau fraîchement bouillie; acide formique RP pour analyse; solutions d'acide formique à 25, 50, 100, 250 et 500 $\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$ préparées dans de l'eau distillée fraîchement bouillie; acide oxalique RP pour analyse; solutions d'acide oxalique à 25, 50, 100, 250 et 500 $\mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$ préparées dans de l'eau distillée fraîchement bouillie; acide sulfurique concentré à 95% pour analyse.

Appareillage

Le chromatographe en phase gazeuse Perkin-Elmer Sigma B utilisé comporte un injecteur pour espace de tête, un four à méthanation, un détecteur à ionisation de flamme (FID), une colonne inox (4 m \times 0.9 mm I.D.) remplie de Porapak Q 80–100 mesh.

Les analyses sont effectuées dans des flacons Pyrex type pénicilline de 5 ml contenant des petits tubes cylindriques à fond plat de 1 ml.

Conditions opératoires

Nous avons reproduit les conditions de dosage du dioxyde de carbone, du formaldéhyde et du méthanol¹.

Mode opératoire

Étalonnage du dosage du dioxyde de carbone par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Dans des flacons type pénicilline sont introduits successivement les solutions filles d'hydrogénocarbonate de sodium (20 μl) et l'acide sulfurique (500 μl). Ce dernier est introduit dans un tube cylindrique placé dans le flacon afin d'éviter le dégazage immédiat avant fermeture de ce dernier.

Étalonnage du dosage du monoxyde de carbone par une solution d'acide formique. Dans des flacons type pénicilline sont introduites successivement les solutions filles d'acide formique (20 μl) et l'acide sulfurique (500 μl).

Étalonnage du dosage simultané du dioxyde et du monoxyde de carbone par une solution d'acide oxalique. Dans des flacons type pénicilline sont introduites successivement les solutions filles d'acide oxalique (20 μl) et l'acide sulfurique concentré (500 μl).

Les flacons sont ensuite conditionnés sous atmosphère d'azote afin d'éliminer

le dioxyde de carbone présent dans l'air. Puis ils sont recouverts d'une pastille de PTFE, d'une bague et d'une capsule d'aluminium et sertis à la pince. Ils sont enfin agités pour mettre en contact l'acide sulfurique et le produit puis portés à l'étuve à 150°C pendant 30 min.

Pour chacun des deux gaz, le dosage est réalisé sans étalon interne, par comparaison de la surface des pics à ceux obtenus avec la gamme d'étalonnage d'acide oxalique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Étalonnage avec l'hydrogénocarbonate de sodium

Il ne peut être question de faire varier la température des gammes d'acide oxalique et formique. En revanche, l'étude de l'influence de la température peut être étudiée sur une gamme d'hydrogénocarbonate de sodium. Les résultats obtenus sur une gamme laissée 30 min à température ambiante ont été comparés à ceux d'une gamme portée à 100°C 30 min.

La linéarité des deux gammes est bonne. En revanche, la reproductibilité est meilleure à chaud qu'à température ambiante. Enfin, il existe une différence significative au test *t* de Student au seuil de 5% entre la reproductibilité sur le point 5 μmol à température ambiante et à chaud. Cette différence significative de la réponse peut être expliquée par une différence de la solubilité des gaz due à une modification de l'équilibre en faveur de la formation du dioxyde de carbone à chaud.

Étalonnage avec l'acide formique

L'optimum de libération du monoxyde de carbone en fonction de la température et du temps a été déterminé. Les cinétiques réactionnelles font apparaître un plateau de libération du monoxyde de carbone pour un temps de 45 min à partir de 75°C. En raison des problèmes d'étanchéité des flacons qui apparaissent à partir de 150°C pour un temps de 30 min pour l'acide oxalique, nous avons choisi de travailler à 100°C pendant 45 min.

Nous avons déterminé, dans ces conditions, la linéarité et la reproductibilité d'une gamme d'acide formique. La linéarité est bonne ($r = 0.9997$) et la reproductibilité sur dix analyses satisfaisante (C.V. = 5.6%).

Étalonnage mixte avec l'acide oxalique

Dans les conditions opératoires décrites, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont bien séparés avec des temps de rétention respectifs d'environ 1,2 et 2,1 min (Fig. 1).

L'air ambiant contient, au maximum, 50 ppm de monoxyde de carbone et 5000 ppm de dioxyde de carbone⁷. La teneur moyenne retrouvée, pour le dioxyde de carbone, est de 100 ppm⁸. Afin d'éliminer le risque d'interférence, nous avons fait barboter de l'azote dans tous les échantillons. Dans ces conditions, la quantité de monoxyde et de dioxyde de carbone résiduel devient négligeable.

L'acide sulfurique à chaud décompose, comme cela a été précisé précédemment, l'acide oxalique en monoxyde et dioxyde de carbone⁹. La cinétique de cette libération a été déterminée en utilisant comme traceur le dioxyde de carbone, en faisant varier le temps entre 5 et 30 min et la température entre 110°C et 160°C.

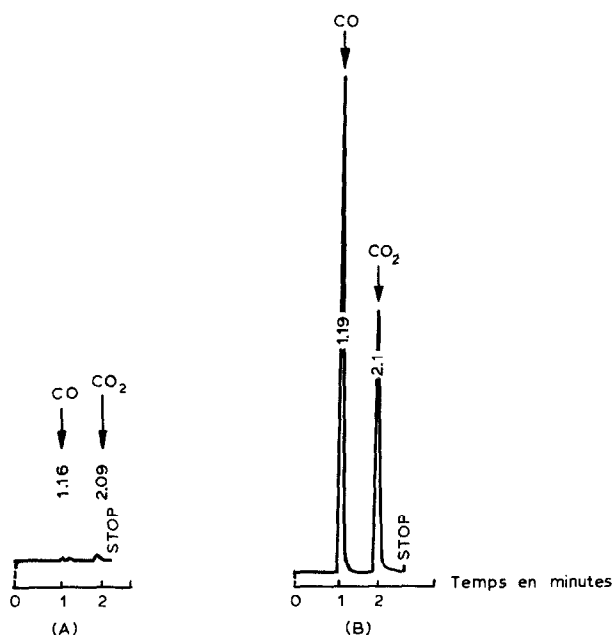


Fig. 1. Chromatogrammes obtenus à partir d'un blanc des réactifs (A) et d'une concentration ($5 \mu\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$) d'acide oxalique (B).

L'hydrogénocarbonate de sodium a été choisi comme étalon primaire, la décomposition de ce dernier en dioxyde de carbone et en eau étant total en milieu acide. L'aire du pic de dioxyde de carbone libéré par l'acide oxalique a ainsi été comparée, pour une même concentration, à celle du pic de dioxyde de carbone libéré par l'hydrogénocarbonate de sodium. Les cinétiques réactionnelles de libération du dioxyde de carbone en fonction du temps et de la température mettent en évidence un optimum pour une température de 150°C à 30 min.

Les conditions opératoires optimum pour la décomposition de l'acide oxalique étant déterminées, nous avons vérifié la linéarité et la reproductibilité de la méthode. La linéarité est satisfaisante ($r_{\text{CO}} = 0.9987$, $r_{\text{CO}_2} = 0.9995$). En ce qui concerne la reproductibilité, les coefficients de variation déterminés à partir de dix analyses sont, pour le monoxyde et le dioxyde de carboxyde voisins de 4%.

D'autre part, il a été vérifié que la libération du monoxyde de carbone, à l'intérieur du flacon, n'est pas modifiée par celle du dioxyde de carbone, et vice versa. La comparaison des aires de monoxyde de carbone entre l'acide formique et l'acide oxalique met en évidence une bonne corrélation ($p < 0.05$). Il en est de même des aires de dioxyde de carbone entre l'hydrogénocarbonate de sodium et l'acide oxalique ($p < 0.05$). Il est donc possible de conclure qu'il n'y a pas d'influence: (1) des gaz l'un sur l'autre en mélange; (2) de la différence de température de décomposition entre les étalons (100°C pour l'acide formique et le bicarbonate, et 150°C pour l'acide oxalique).

Nous avons vérifié sur 5 jours l'évolution, dans le temps, des solutions d'acides oxalique, formique et d'hydrogénocarbonate de sodium. Cette étude a été réalisée en

comparant les pourcentages de monoxyde et/ou de dioxyde de carbone d'une solution fraîchement préparée et d'une solution préparée à l'avance. Il ressort de cette étude que les solutions d'étalonnage ne sont pas stables plus de 24 h. Il est donc nécessaire de les réaliser extemporanément.

CONCLUSION

La mise au point d'une méthode de dosage simultané du dioxyde et du monoxyde de carbone en solution aqueuse doit trouver un domaine d'application très large qui reste à explorer:

- En analyse toxicologique: dosage du monoxyde de carbone plasmatique;
- en analyse pharmaceutique: dosage du dioxyde de carbone dissous dans des solutions bicarbonatées;
- en analyse organique: dosage du monoxyde et du dioxyde de carbone lors de l'étude de réactions de type oxydatif conduisant à la formation de ces composés;
- en analyse biologique: dosage de ces deux gaz dans l'espace de tête de milieux de culture contenant des germes anaérobies.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 E. Postaire, J. E. Hila, A. Assamoi, D. Pradeau, C. Dauphin et M. Hamon, *Analisis*, 13 (1985) 463–468.
- 2 A. G. Constantino, J. Park et Y. H. Caplan, *J. Anal. Toxicol.*, 10 (1986) 190–193.
- 3 B. R. Griffin, *J. Anal. Toxicol.*, 108 (1986) 6229–6234.
- 4 J. G. Guillot, J. P. Weber et J. Y. Savoie, *J. Anal. Toxicol.*, 5 (1981) 264–266.
- 5 R. Dolique, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2 (1935) 1489–1491.
- 6 R. Truchet dans V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin (Rédacteurs), *Traité de Chimie Organique*, Masson, Paris, Tome IX, 1939, p. 163.
- 7 N. Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Van Nostrand Reinhold, New York, 6e éd., 1984, pp. 640 et 643.
- 8 Th. R. Thusse, *Atmos Environ.*, 12 (1978) 2001–2003.
- 9 H. J. Goudet, R. Padova et F. Salmon-Legagneur dans V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin (Rédacteurs), *Traité de Chimie Organique*, Tome X, Masson, Paris, 1939, pp. 165–172.