

GAZ D'ECHAPPEMENT ANALYSE QUANTITATIVE DES ALDEHYDES ET CETONES (PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE)

Page 1/11

SANS RESTRICTION D'UTILISATION

1.OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode a pour objet la description du mode opératoire permettant de doser quantitativement les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, isobutyraldéhyde, crotonaldéhyde, benzaldéhyde, para-tolualdéhyde) et cétones (acétone et méthyléthylcétone) dégagées dans les gaz d'échappement automobiles.

2.PRINCIPE

Le piégeage des aldéhydes et des cétones est obtenu par barbotage des gaz d'échappement (dilués dans un tunnel), dans deux barboteurs contenant de la Dinitro-2,4 phénylhydrazine (2,4-DNPH) en solution acide : HCl 2N.

L'échantillonnage a lieu en continu durant un cycle de conduite froid conformément à la procédure "FEDERAL TEST PROCEDURE 75" (FTP 75) (voir annexe 1).

Les aldéhydes et cétones réagissent avec la (2,4-DNPH) pour former leur dérivé phénylhydrazone respectif.

Après extraction au pentane, et dissolution dans un solvant approprié, les dérivés sont analysés par chromatographie gazeuse équipée soit d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) soit d'un détecteur spécifique azote phosphore (NPD).

Le choix du détecteur est déterminé par la quantité de produits analysés : dans le cas de quantité inférieure à 20 ppm, il est souhaitable d'employer un détecteur (NPD).

3.APPAREILLAGE ET REACTIFS

3.1.APPAREILLAGE POUR LE PRELEVEMENT DE L'ECHANTILLON

- Ligne chauffante : tuyau en polytétrafluoréthylène entouré d'une bande chauffante, le tout est recouvert d'une matière isolante, le chauffage est assuré par un boîtier de régulation couplé à un thermocouple fer-constantan monté au coeur de la ligne chauffante.
- Régulateur de température pour ligne chauffante.
- Electrovanne.
- Porte-filtre : Ø 47 mm.
- Filtre PALLFLEX, référence : T 60 A 20 Ø 47 mm.
- Barboteur 100 ml en verre inactinique.
- Tête de barbotage.
- Débitmètre, par exemple type BROOKS.
- Vanne de réglage du débit.
- Tube dessiccateur : cartouche de silicagel.
- Pompe RECIPROTOR : 5 l/min à vide.
- Compteur volumétrique (par exemple type SCHLUMBERGER).
- Thermomètre à alcool de 0 à 100 °C.
- Fiole de 500 ml.
- Eprouvette de 100 ml.
- Agitateur magnétique.

3.2.APPAREILLAGE POUR PREPARATION DE L'ECHANTILLON

- 1 trompe à eau.
- 2 filtres à plaque de verre fritté, porosité 10 à 20 μm .
- 2 fioles à vide.
- 6 erlenmeyers en verre avec bouchon rodé, capacité : 250 ml.
- 6 erlenmeyers en verre avec bouchon rodé, capacité : 500 ml.
- 1 agitateur à oscillations, par exemple type STUART.
- 3 ampoules à décanter, robinet téflon, capacité : 250 ml.
- 1 éprouvette graduée : 50 ml.
- 3 tubes centrifugeurs gradués : 50 ml.
- 3 fioles cylindro-coniques avec bouchon septum à capsule téflon, capacité : 1 ml, 3 ml et 5 ml.
- 1 bouteille d'hélium N55.
- 1 diffuseur de gaz, 6 postes, en acier inoxydable.
- Verrerie courante de laboratoire : béchers, tiges de verre, etc.
- 2 seringues, capacité : 250 μl et 500 μl .

3.3.APPAREILLAGE POUR L'ANALYSE DE L'ECHANTILLON

- 1 chromatographe en phase gazeuse, équipé d'un détecteur (FID) et d'un détecteur (NPD) avec programmation de température.
- 1 enregistreur-intégrateur pour le traitement des données.
- Seringues, capacité : 1 μl et 5 μl .
- 1 colonne en acier inoxydable, longueur 80 cm, diamètre intérieur 1/8 de pouce ; référence AFNOR Z6 CND 1712 (ou référence AISI 316), remplie de chromosorb GAW DMCS 80/100 mesh imprégné de 6,7 % DEXIL 300 GC.

3.4.REACTIFS

- Acide chlorhydrique 11N, qualité pour analyse.
- Pentane pour spectrographie UV.
- Dinitro-2,4 phénylhydrazine, qualité pour analyse.
- Anthracène, qualité pour analyse.
- Toluène, qualité pour analyse.
- Dichlorométhane pour spectrographie UV.
- Formaldéhyde, acétaldéhyde, isobutyraldéhyde, propionaldéhyde, acroléine, crotonaldéhyde, benzaldéhyde, para-tolualdéhyde, acétone, méthyléthylcétone : produits pour synthèse pour constitution des étalons.

4.MODE OPERATOIRE

4.1.ECHANTILLONNAGE

4.1.1.PREPARATION DE LA SOLUTION DE PIEGEAGE

- Pour préparer 500 ml de réactif : peser 1,25 g de (2,4-DNPH). Dans une fiole jaugée de 500 ml contenant environ 300 ml d'eau, ajouter 80 ml d'HCl 11N. Ajouter ensuite les 1,25 g de (2,4-DNPH) puis ajuster à 500 ml avec de l'eau bidistillée sur quartz. La dissolution de (2,4-DNPH) se fait par agitation magnétique ou dans un bain à ultrasons.
- La solution ne se conserve que quelques jours à 0 °C.

4.1.2.PIEGEAGE

- Le schéma (voir annexe 2) montre le dispositif de piégeage.
- Deux barboteurs en série, chacun contenant 40 ml de solution (2,4-DNPH) sont utilisés pour piéger les aldéhydes et cétones dans les gaz d'échappement. Les barboteurs sont maintenus à 0 °C dans un bain de glace fondante.
- Le débit de prélèvement est maintenu à 2 l/min durant le cycle et le volume total de gaz échantillonné est donné par un volumètre.
- La ligne de prélèvement est chauffée à 80 °C pour éviter la condensation des produits sur les parois.
- Les gaz passent au travers d'un filtre de porosité 1 μm , avant barbotage. Ce filtre n'est pas chauffé mais est monté juste en sortie de la ligne chauffante.

GAZ D'ECHAPPEMENT- ANALYSE DES ALDEHYDES	D70 5189	3/11
--	----------	------

- Un dessiccateur placé en série avec les barboteurs permet d'éviter la condensation dans la pompe, le débitmètre et le volucompteur.
- Un interrupteur commun permet simultanément d'ouvrir l'électrovanne et d'actionner la pompe au départ du cycle.
- A la fin du cycle, les barboteurs sont retirés du bain de glace fondante et laissés une heure à température ambiante, avant de procéder aux phases de préparation de l'échantillon.

4.2.PREPARATION DE L'ECHANTILLON

4.2.1.FILTRATION

- Dans le cas où l'on observe un précipité dans l'un ou l'autre des barboteurs, il faut procéder à une filtration.
- Verser les solutions de piégeage sur un filtre à plaque de verre fritté "porosité 10 à 20 μm ".
- Mettre le filtrat de côté pour l'extraction des dérivés solubles. Laver le précipité à l'acide HCl 2N, puis à l'eau. Le précipité est ensuite dissous par CH_2Cl_2 et gardé à part pendant la phase d'extraction.

4.2.2. EXTRACTION

- Dans le cas où l'on n'observe pas de précipité, la phase de filtration est omise et l'extraction des dérivés est faite directement.
- Le contenu de chaque barboteur ainsi que 40 ml de réactif (2,4-DNPH) vierge sont versés dans trois erlenmeyers contenant chacun 40 ml de pentane.
- Ceux-ci sont agités pendant environ une demi-heure au moyen d'un agitateur à oscillations.
- Transvaser ensuite le contenu des erlenmeyers dans trois ampoules à décanter. Laisser reposer.
- La phase (2,4-DNPH) inférieure est soumise de la même manière à une deuxième extraction.
- Les deux phases "pentane" supérieures obtenues des deux extractions précédentes sont versées dans trois tubes centrifugeurs de 50 ml ainsi que le dichlorométhane conservé au moment de la filtration.
- Laisser évaporer le pentane et le dichlorométhane sous atmosphère d'hélium (diffuser à six postes de gaz). Avant la fin de l'évaporation, on transvase le produit dans des récipients cylindro-coniques de 3 ml. Puis on évapore à sec le pentane seul ou le mélange pentane et dichlorométhane.
- Le résidu sec obtenu peut être conservé à 0 °C.

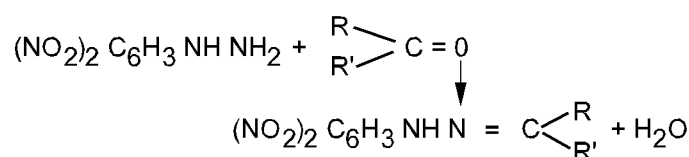
4.3. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

4.3.1. PRÉPARATION DES ÉTALONS

(voir annexe 3)

On procède de la façon suivante :

- Dans un erlenmeyer contenant 500 ml du réactif (2,4-DNPH) on ajoute à l'aide d'une seringue, une masse d'aldéhyde ou de cétone inférieure à la quantité stoechiométrique. On obtient le dérivé par la réaction suivante :



- Filtrer à l'aide d'un entonnoir BUCHNER (de porosité 10 à 20 µm) le précipité formé. On le lave à l'acide HCl 2N, puis à l'eau. Le précipité est enfin séché dans un dessiccateur à vide et conservé à l'abri de la lumière et à 0 °C.

Nota : Pas de problème pour les aliphatiques, mais pour les benzéniques, on obtient un précipité impur.

On doit dissoudre ce dernier dans du benzène, filtrer, puis évaporer le filtrat. On obtient alors un précipité pur.

Une solution-mère à 0,5 mg/ml de chaque dérivé est préparée en dissolvant le précipité dans le solvant ci-dessous :

- 200 µl toluène à 0,1 g d'anthracène/litre (utilisé comme étalon interne) pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur (FID),

- 200 µl toluène pur pour l'analyse C.G. en détection NPD.

Les solutions-mères sont gardées au frais et à l'abri de la lumière.

Une solution étalon à 50 ng/µl de chaque dérivé est préparée avant chaque analyse.