

René FABRE et René TRUHAUT

## PROBLEMES d'ANALYSE TOXICOLOGIQUE d'ATMOSPHERES INDUSTRIELLES RENFERMANT PLUSIEURS SOLVANTS

*Etablissement de méthodes pour le dosage simultané 1. du benzène et du toluène; 2. de l'oxyde d'éthyle et de l'alcool éthylique*

Nous avons souligné l'intérêt que peut parfois présenter le dosage séparé de solvants appartenant à des groupes chimiques identiques ou voisins présents simultanément dans les atmosphères industrielles.

Dans une première série de recherches, nous avons envisagé deux exemples particulièrement significatifs: celui du benzène et du toluène d'une part; celui de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle d'autre part. Dans les deux cas, nous avons réussi à établir des méthodes permettant de résoudre de façon satisfaisante le problème du dosage simultané des composés à différencier.

Des problèmes du même type, toujours dans le groupe des solvants, font l'objet de nos préoccupations actuelles et nous pensons pouvoir bientôt apporter de nouvelles contributions aux problèmes posés par l'analyse toxicologique des atmosphères industrielles renfermant plusieurs solvants.

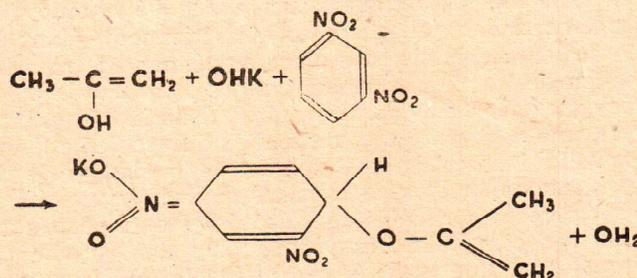
Parmi les composés toxiques susceptibles d'être rencontrés dans les atmosphères industrielles, les solvants tiennent, étant donné la fréquence de leurs emplois, une place extrêmement importante. La détermination de leur concentration se pose, par suite, très souvent aux toxicologues et aux hygiénistes. Mais, dans la très grande majorité des cas, une des principales difficultés du problème tient au fait que les solvants industriels sont souvent des mélanges de composés ayant des réactions analytiques voisines qu'il est, par suite, difficile de doser séparément. Or, ce dosage séparé présente parfois un grand intérêt, car des composés très voisins du point de vue chimique peuvent manifester une toxicité très différente (1). Un exemple particulièrement significatif à cet égard est celui du benzène et du toluène présents simultanément dans les atmosphères d'ateliers où sont utilisés des benzols (industrie du caoutchouc, fabrication et

emplois des colles, peinture au pistolet, héliogravure, etc.) C'est la raison pour laquelle, dans le cadre général de nos recherches sur la détermination quantitative des substances toxiques dans les atmosphères, nous nous sommes attachés à l'étude du dosage séparé de ces deux hydrocarbures aromatiques. L'exposé de la solution que nos recherches nous ont conduits à proposer constituera la première partie de cet article. Dans une seconde partie, nous envisagerons un problème également très délicat que pose l'analyse toxicologique des atmosphères de poudreries et de fabriques d'explosifs: celui du dosage simultané de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle.\*

#### I. METHODE POUR LE DOSAGE SIMULTANE DU BENZENE ET DU TOLUENE DANS LES ATMOSPHERES

Parmi les méthodes proposées jusqu'ici pour le dosage du benzène et du toluène, celles qui utilisent les réactions colorées fournies par les dérivés dinitrés en méta de ces hydrocarbures avec les substances à radical carbonyle en milieu alcalin constituent un groupe particulièrement important. Elles sont en effet sensibles, précises et, par ailleurs, relativement spécifiques et simples à mettre en oeuvre. Rappelons que la réaction de base a été indiquée pour la première fois, en 1891, par *Janovsky* (2), lequel montra que les dérivés dinitrés en méta de certains hydrocarbures aromatiques, benzène et toluène en particulier, fournissaient, avec l'acétone et une solution aqueuse à 10 p. 100 de potasse, des colorations violettes ou bleues, les dérivés mononitrés ne donnent pas la réaction. Un an plus tard, *Bela von Bitto* (3) appliqua cette réaction aux aldéhydes et cétones en général, en utilisant le méta-dinitrobenzène.

*Baernstein* (4) admet le mécanisme suivant dans le cas des cétones: ces dernières réagissant sous forme énolique se condenseraient en présence de l'alcali avec les dérivés méta-dinitrés pour donner, avec élimination d'eau, des composés de nature quinoïde qui seraient responsables des colorations. Avec l'acétone et le m. dinitro-benzène, on aurait ainsi:



\*) Ces recherches ont été effectuées avec la collaboration de *P. Cheramy* dans le cas de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle et de *M. Peron* dans le cas du benzène et du toluène.

On pouvait tout naturellement penser à appliquer une telle réaction colorée au dosage du benzène dans les atmosphères, après isolement et nitration convenables de l'hydrocarbure. C'est ce que réalisèrent, en 1933, *Peronnet et Truhaut* (5) en utilisant comme substance à groupe carbonyle un cétohexose: le lévulose. Deux ans plus tard, *Von Szecezyi Nagy* (6) proposa dans le même but l'emploi de l'acétone. Actuellement, on emploie à peu près exclusivement la butanone ou méthyléthylcétone,  $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$ , préconisée par *Schrenck, Pearce et Yant* (7), en Amérique et par *Fabre* (8) en France, ce réactif réalisant les meilleures conditions de précision et de simplicité.

Dans la technique classique, le benzène est nitré à basse température (mélange glace + sel) par action d'un mélange à volumes égaux d'acide sulfurique concentré ( $d = 1,83$ ) et d'acide nitrique fumant ( $d = 1,50$ ), le contact étant prolongé pendant une heure. C'est la technique qu'avaient proposée en 1933 *Peronnet et Truhaut* (5) et qui, par la suite, a été reprise par la plupart des auteurs. Dans ces conditions, la transformation du benzène en m. dinitrobenzène est sensiblement quantitative.

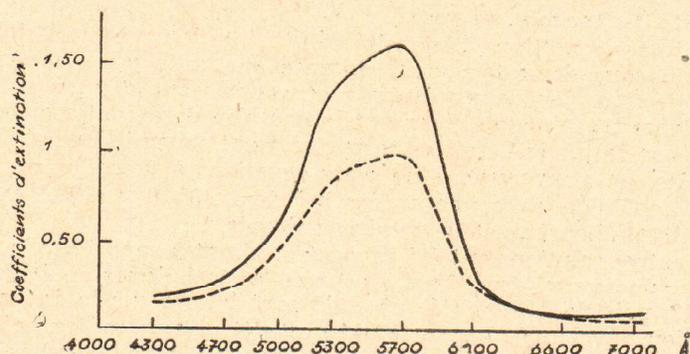


Fig. 1. — Courbes de coloration du benzène (en trait plein) et du toluène (en pointillé) établies avec les écrans colorés du photomètre de Pulfrich.

Après dilution du mélange avec de l'eau distillée et neutralisation par la soude, le métadinitrobenzène est extrait par la butanone. La solution cétonique est séparée puis agitée avec une solution d'hydroxyde de sodium à 40 p. 100 en poids. Une teinte pourpre se développe; on l'apprécie au photomètre au bout d'une heure. On se reporte à une courbe d'étalonnage qui, pour des doses de benzène comprises entre 0 et 100  $\gamma$ , est une droite.

Dans les mêmes conditions, le toluène fournit une teinte très voisine de celle du benzène, possédant en particulier son maximum d'absorption dans la même zone de 5.700 Å, comme le montrent les courbes de coloration déterminées avec les écrans colorés du photo-

mètre de *Pulfrich*, (fig. I). Mais, à poids égaux, la teinte due toluène est 8 à 10 fois moins intense.

Les xylènes et les homologues supérieurs ne donnent pas de teinte appréciable, sauf pour de très fortes doses, avec lesquelles on observe une faible coloration violacée.

L'éthylbenzène donne une coloration violette seulement deux fois moins intense que celle du benzène, mais ce composé est très peu abondant dans les benzols\*.

Le toluène est donc pratiquement le seul homologue du benzène pouvant constituer une cause d'erreur lors de la détermination de celui-ci. — *R. et A. Fabre* (9) ont proposé une solution au problème de la détermination du benzène et du toluène dans un mélange de ces deux hydrocarbures: On réalise parallèlement deux déterminations, l'une suivant la technique habituelle, l'autre suivant une technique différant par deux points de la première:

a) — la nitration est effectuée non par mélange sulfonitrique, mais par l'acide nitrique fumant.

b) — l'alcali utilisé est, non pas une solution aqueuse de soude à 40 p. 100, mais une solution aqueuse de potasse à 50 p. 100 (les titres étant exprimés en poids).

Dans ces conditions, l'intensité de la teinte fournie par le toluène n'est plus que deux fois moins intense que celle due au benzène. En possession des deux résultats et connaissant d'autre part les coefficients d'extinction correspondant à des doses déterminées de benzène et de toluène traitées respectivement suivant l'une et l'autre méthodes, on a un système de deux équations à deux inconnues et on peut calculer, avec une erreur inférieure à 10 p. 100, les taux respectifs de benzène et de toluène présents.

D'autres solutions ont été proposées, visant à supprimer la cause d'erreur due au toluène. C'est ainsi que les techniques de *Dolin* (10) en 1943, puis de *Milton* (11) en 1945 sont basées sur le fait que la coloration développée par le toluène est détruite en milieu acétique, alors que la coloration due au benzène persiste dans les mêmes conditions. Ces techniques restent toutefois d'application délicate en raison du manque de stabilité des teintes développées. De plus, les réactions effectuées en phase homogène, grâce à l'addition d'une quantité assez importante d'alcool, sont beaucoup moins sensibles.

*Baernstein* (4) a proposé l'addition d'acide chromique au réactif nitrant: dans ces conditions, les dérivés nitrés des homologues du benzène sont oxydés dans la chaîne latérale en fournissant des acides aromatiques nitrés qui ne donnent plus la réaction colorée. C'est ainsi que le m. dinitrotoluène donne l'acide m. dinitrobenzoïque ne con-

\* D'après *Jacobs M. B.*: — »The analytical chemistry of industrial poisons, hazards and solvents, 2ème édit., Interscience Publishers, New-York, 1949. le phényléthylène ou styrène.  $C_6H_5-CH=CH_2$ , solvant de point d'ébullition 144—146°, très utilisé dans l'industrie des caoutchoucs synthétiques, fournit une coloration verte.

duisant à aucune coloration avec la butanone en milieu alcalin. Mais une telle méthode ne permet de doser que le benzène. Il n'est cependant pas totalement dénué d'intérêt de pouvoir doser simultanément le toluène. En effet, si ce composé, ainsi que nous l'avons antérieurement souligné (1), est infiniment moins dangereux que le benzène dans les conditions d'intoxication chronique qui intéressent le plus généralement l'hygiène industrielle, il possède en revanche, d'après *Lehmann* (13), une toxicité aiguë supérieure à celle du benzène.

Ces considérations nous ont incité à reprendre la question.

Nous avons commencé par étudier l'interférence du toluène dans le dosage du benzène, ce qui nous a conduit à mettre au point, une méthode simplifiée pour le dosage séparé des deux hydrocarbures mélangés. Nous avons envisagé ensuite l'interférence de substances autres que les homologues du benzène pouvant exister dans les atmosphères et nous avons réussi à éliminer la plupart des colorations parasites grâce à une technique d'extraction par l'éther. Nous basant sur les données ainsi établies, nous avons proposé une méthode originale pour le dosage simultané du benzène et du toluène dans les atmosphères.

#### I. PROBLEME DE L'INTERFERENCE DU TOLUENE DANS LE DOSAGE DU BENZENE DETERMINATION SIMULTANÉE DE CES DEUX HYDROCARBURES

Nous nous sommes orientés dans la voie déjà suivie par *R. et A. Fabre*. Nous avons étudié séparément l'influence sur l'intensité des colorations développées, d'une part du mode de nitration, d'autre part de la nature de l'agent alcalin utilisé.

##### 1) Influence du mode de nitration

Nous avons procédé à la nitration du benzène et du toluène:

1°) par le mélange sulfo-nitrique.

2°) par l'acide nitrique fumant.

Les dérivés nitrés formés dans l'un et l'autre cas sont mis en solution dans la butanone et traités par la potasse.

Le tableau ci-dessous indique les coefficients d'extinction correspondant aux colorations obtenues avec 100  $\gamma$  de chacun des hydrocarbures, déterminés dans les mêmes conditions (écran, volume de butanone, etc.).

	Benzène	Toluène
Nitration par $\text{NO}_3\text{H}$ fumant . . . . .	2,18	0,96
Nitration par le mélange sulfo-nitrique . . . . .	3,96	2,38

La nitration par l'acide nitrique fumant est donc incomplète aussi bien dans le cas du toluène que dans celui du benzène. Il apparaît ainsi préférable d'avoir recours uniquement au mélange sulfo-nitrique.

## 2) Influence de la nature de l'agent alcalin

Elle est encore plus intéressante à considérer. On peut mettre en évidence son rôle par l'expérience suivante, réalisée parallèlement avec le benzène et avec le toluène:

200  $\gamma$  d'hydrocarbure sont nitrés par le mélange sulfonitrique à froid et pendant une heure. Le dérivé m. dinitré est ensuite extrait par la butanone et la solution cétonique séparée en deux fractions égales correspondant chacune à 100  $\gamma$  d'hydrocarbure. L'une est traitée par la potasse et l'autre par la soude.

Voici les coefficients d'extinction observés au photomètre de Pulfrich, toutes conditions égales par ailleurs:

	Benzène	Toluène
Soude . . . . .	2,83	0,47
Potasse . . . . .	3,96	2,38

On voit que l'influence de la nature de l'alcali sur l'intensité des colorations développées est bien plus importante dans le cas du toluène que dans celui du benzène.

Par ailleurs, Schrenck (7) avait signalé, et nous avons confirmé ce fait, que des traces de sels (sulfate et nitrate de sodium formés lors de la neutralisation du mélange sulfonitrique) passant en solution dans la butanone en même temps que le dérivé nitré peuvent diminuer l'intensité de la coloration dans une proportion allant jusqu'à 10 p. 100; les sels agiraient en diminuant la solubilité de l'alcali dans la butanone.

Cet ensemble de constatations nous a suggéré l'hypothèse suivante: si la solution des dérivés nitrés dans la butanone est agitée, non plus avec de la soude à 40 p. 100, mais avec une solution de soude d'un titre plus faible additionnée d'un sel de sodium, l'intensité de la coloration développée par le m. dinitrobenzène sera certes diminuée, mais la teinte due aux dérivés nitrés du toluène diminuera bien plus rapidement et pourra même devenir négligeable.

C'est ce que l'expérience nous a permis de vérifier. Après plusieurs essais, nous nous sommes finalement arrêtés à un réactif dont la composition est la suivante:

Hydroxyde de sodium . . . . .	16 g
Chlorure de sodium sec . . . . .	12 g
Eau distillée q. s. p. . . . .	100 cm <sup>3</sup>

et que nous appelons réactif alcalino-salin.

Avec ce réactif, 100  $\gamma$  de benzène nous ont donné un coefficient d'extinction de 1,90, tandis que 100  $\gamma$  de toluène nous ont donné un coefficient d'extinction de l'ordre de 0,08, c'est-à-dire que, à poids égaux, le toluène fournit avec la butanone en présence de réactif alcalino-salin une teinte vingt-cinq fois moins intense que le benzène.

Sur un mélange à parties égales de benzène et de toluène, l'erreur que l'on commet en exprimant tout en benzène à la suite d'un seul dosage colorimétrique effectué dans ces conditions est donc de l'ordre de 4 p. 100 seulement.

Nous devons faire ici deux remarques:

1°) — La nature du sel de sodium a peu d'importance, son rôle étant vraisemblablement de relarguer la butanone qui retient d'autant moins d'hydroxyde de sodium qu'elle est moins hydratée. Cependant, dans le cas du nitrate et du sulfate, il faut utiliser, pour atteindre le but recherché, des concentrations salines entraînant des cristallisations au sein du milieu réactionnel.

2°) — Il est possible, en utilisant des réactifs plus concentrés en sel et moins riches en soude, de réduire encore l'erreur due au toluène. Cependant, la teinte développée par le m. dinitrobenzène devient elle-même très faible et la spécificité est donc obtenue au détriment de la précision de la méthode. Aussi, avons nous préféré effectuer une correction qui, de toute façon, devient nécessaire dans le cas de mélanges renfermant, à côté d'un faible taux de benzène, une quantité importante de toluène.

#### *Dosage du toluène*

##### *Correction du chiffre exprimant le taux de benzène*

Les produits résultant de la nitration du mélange benzène et toluène sont dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de butanone — 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sont agités avec le réactif alcalino-salin (tube I) et 10 autres avec la potasse à 50 p. 100 (tube II). Les colorations s'étant développées dans les deux tubes, on détermine les coefficients d'extinction  $K_1$  et  $K_2$ .

Les bases du calcul sont les suivantes:

1°) — Le benzène fournit avec le réactif alcalino-salin une teinte 25 à 30 fois plus intense que celle d'un poids égal de toluène, alors qu'avec la potasse, la teinte obtenue est seulement un peu plus de une fois et demie celle du toluène;

2°) — Pour des doses d'hydrocarbures comprises entre 0 et 100  $\gamma$ , les coefficients d'extinction observés sont fonction linéaire des quantités d'hydrocarbures présentes. La courbe d'étalonnage est donc une droite qui, lorsqu'on opère comme nous l'avons fait avec le photomètre de *Pulfrich*, passe par l'origine. Si l'on utilise comme photomètre un appareil ne comportant pas de cuve compensatrice (électrophotomètre de *P. Meunier*, photolorimètre absolu de *Bonnet-Maury*, etc.) il est nécessaire, pour conserver cette condition essentielle de retrancher des nombres obtenus celui correspondant à l'absorption par la butanone pure dans les mêmes conditions.

3°) — Dans le cas d'un mélange de benzène et de toluène, le coefficient d'extinction observé est égal à la somme des coefficients d'extinction des quantités correspondantes de chacun des deux hydrocarbures.

Nous pouvons ainsi écrire les équations suivantes:

$$K_1 = rb + r' t \quad (1)$$

$$K_2 = pb + p' t \quad (2)$$

où:

b = la quantité de benzène présente exprimée en  $\gamma$ ;

t = la quantité de toluène présente exprimée en  $\gamma$ ;

r = le coefficient d'extinction correspondant à 1  $\gamma$  de benzène avec le réactif alcalino-salin;

r' = le coefficient d'extinction correspondant à 1  $\gamma$  de toluène avec le réactif alcalino-salin;

p = le coefficient d'extinction correspondant à 1  $\gamma$  de benzène avec la potasse;

p' = le coefficient d'extinction correspondant à 1  $\gamma$  de toluène avec la potasse.

Nous tirons de ces deux équations:

$$b = \frac{K_1 - r' t}{r} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{p}{r} (K_1 - r' t) + p' t \quad (4)$$

d'où

$$t = \frac{K_2 - \frac{p}{r} K_1}{p' - \frac{pr'}{r}} \quad (5)$$

Voici, à titre d'exemple, les valeurs que nous avons obtenues avec nos réactifs

$$r = 0,0190; r' = 0,0008; p = 0,028; p' = 0,0162.$$

Notons bien que ces chiffres peuvent varier avec la composition des réactifs et particulièrement du réactif alcalino-salin et avec la qualité de la butanone utilisée. C'est-à-dire qu'ils doivent être déterminés par chaque expérimentateur avec les réactifs qu'il utilise. Soulignons, en outre, que la valeur r' est toujours assez approximative, étant donné que l'intensité à déterminer est extrêmement faible.

2. PROBLEME DE L'INTERFERENCE DE SUBSTANCES  
AUTRES QUE LES HOMOLOGUES DU BENZENE  
TECHNIQUE D'EXTRACTION PAR L'ETHER

Lorsqu'on effectue la réaction colorée sur les produits résultant de la nitration de solvants complexes, directement extraits par la butanone, on peut constater que certains composés existant dans ces solvants (alcools par exemple) sont susceptibles de provoquer l'apparition de teintes parasites jaunes ou brunes gênant la détermination.

Il est possible d'atténuer l'influence de ces colorations en utilisant, pour l'examen photométrique, un filtre approprié (filtre S 57 du photomètre de *Pulfrich* par exemple); la coloration due au benzène possède, en effet, comme il a été dit plus haut, son maximum d'absorption dans la zone de 5.700 Å, dans laquelle l'absorption due aux teintes parasites est faible.

Une certaine erreur subsiste toutefois. Nous avons pu la supprimer en procédant à une extraction préalable à l'éther des produits de nitration, reprenant là un principe appliqué par *Gadaskin* (13) dans le cas du dosage du benzène dans le sang.

Au lieu d'extraire directement par la butanone les produits résultant de l'attaque sulfonitrique du mélange renfermant benzène et toluène, on les extrait par l'éther; la solution étherée est séparée et évaporée à basse température. Finalement, le résidu est repris par la butanone.

Nous avons systématiquement essayé la méthode ainsi modifiée vis à vis de toute une série de solvants pouvant se trouver mélangés au benzène et au toluène dans les atmosphères industrielles (14); quelques uns seulement se sont révélés susceptibles de gêner la détermination:

a) — Parmi les homologues du benzène: l'éthylbenzène (coloration violette) et, à un degré beaucoup moindre, les xylènes.

b) — Parmi les composés autres que les homologues du benzène: les dérivés halogénés aromatiques dont le plus courant est le monochlorobenzène (coloration rouge vermillon), le nitrobenzène (coloration violette) et l'alcool benzylique (coloration violette).

3. TECHNIQUE DE DOSAGE DU BENZENE ET DU TOLUENE  
DANS LES ATMOSPHERES

a) — La nitration est effectuée par passage, à la vitesse d'une ou deux bulles par seconde, d'un volume déterminé d'atmosphère (1 ou 2 litres) dans un barboteur renfermant 5 cm<sup>3</sup> de mélange sulfonitrique:

Acide sulfurique pur pour toxicologie (d = 1,83)    { à volumes  
Acide nitrique fumant (d = 1,50) . . . . .    { égaux

et plongé dans la glace fondante.

Voici le schéma de l'appareillage utilisé dérivant de celui préconisé par R. Fabre (8) pour le dosage dans l'air des solvants volatils en général (Fig. 2).

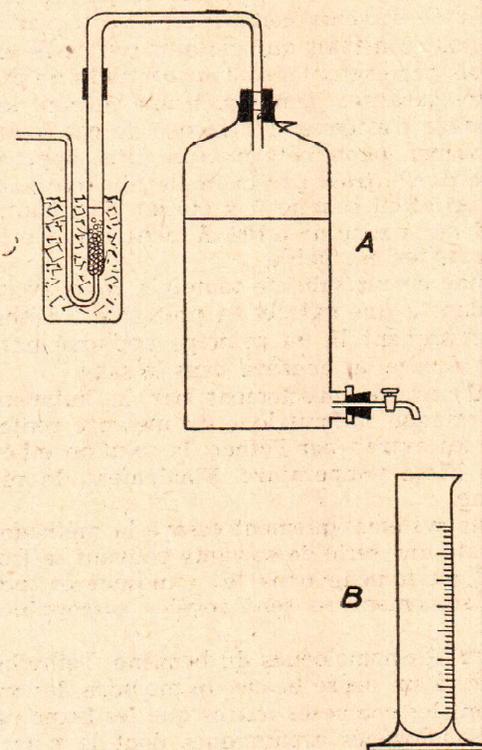


Fig. 2. L'eau du récipient A s'écoule goutte à goutte dans l'éprouvette graduée B. L'atmosphère se trouve ainsi aspirée et barbote dans le tube C dont une branche est capillaire et dont l'autre, garnie de perles de verre, reçoit 5 cm<sup>3</sup> de mélange sulfonitrique. Ce tube est refroidi dans de la glace fondante. On fait ainsi passer dans le barboteur un volume gazeux exactement déterminé par le volume de l'eau recueillie dans l'éprouvette (généralement 1 à 2 litres).

b) — *Neutralisation et extraction per la butanone*

Diluer le contenu du barboteur avec 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et, en refroidissant toujours dans la glace, neutraliser le liquide ainsi dilué à l'aide de 15 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 36° B; vérifier alors que la réaction est alcaline au tournesol. S'il n'en était pas, ainsi, verser encore 1 ou 2 cm<sup>3</sup> de soude.

Transvaser ensuite le contenu de la fiole dans une ampoule à décantation de 200 cm<sup>3</sup>. Rincer la fiole avec quelques cm<sup>3</sup> d'éther que l'on verse de même dans l'ampoule. Introduire alors 30 à 40 cm<sup>3</sup> d'éther; boucher et agiter vigoureusement. L'éther se sépare bientôt incolore ou très faiblement coloré en jaune. Lorsque la séparation des couches est complète, soutirer la couche inférieure et verser la couche étherée dans une capsule de pyrex. Rincer l'ampoule avec quelques cm<sup>3</sup> d'éther. Evaporer l'éther doucement afin d'éviter des pertes par projection et redissoudre le résidu jaune huileux dans 25 cm<sup>3</sup> de butanone.

c) — Développement des réactions colorées et dosage photométrique

Dans deux tubes bouchant à l'émeri, verser 10 cm<sup>3</sup> de cette solution; dans l'un des tubes, ajouter 2 cm<sup>3</sup> du réactif alcalino-salin.

Soude . . . . .	16
Chlorure de sodium sec . . . . .	12
Eau distillée q. s. p. . . . .	100 cm <sup>3</sup>

et dans l'autre, 2 cm<sup>3</sup> de solution à 50 p. 100 en poids d'hydroxide de potassium.

Hydroxyde de potassium . . . . .	} à 50 gr.
Eau distillée . . . . .	

Agiter les tubes pendant quelques minutes et laisser en contact une heure en agitant de temps en temps. On peut se servir avec avantage d'un agitateur mécanique, les tubes étant placés horizontalement et enveloppés dans du papier noir. Après une heure, verser la couche colorée dans la cuve du photomètre et effectuer la lecture (personnellement, nous avons utilisé le photomètre de Pulfrich avec la cuve de 10 mm et l'écran jaune S 57. La cuve témoin est remplie de butanone pure.)

Calculs

Utilisant les formules établies plus haut:

$$b = \frac{K - r't}{r}$$

et

$$t = \frac{K_2 - \frac{p}{r} K_1}{p' - \frac{pr'}{r}}$$

on peut calculer les quantités de benzène et de toluène, exprimées en  $\gamma$ .

Rappelons que les coefficients de ces formules doivent être établis par chaque expérimentateur avec les réactifs dont il dispose. Pour cela, utiliser par exemple des solutions de benzène et de toluène dans l'alcool à 95° renfermant exactement 5 g. d'hydrocarbure pour

100 cm<sup>3</sup> de solution; en prélever 1 cm<sup>3</sup> exactement mesuré dans un ballon jaugé de 100 cm<sup>3</sup> et compléter au trait avec de l'alcool à 95° à l'aide d'une pipette de précision graduée en centièmes de cm<sup>3</sup>; mesurer 0 cm<sup>3</sup> 5 de cette solution alcoolique finale renfermant 250 γ d'hydrocarbure et les introduire lentement dans 5 cm<sup>3</sup> de mélange sulfo-nitrique refroidi dans la glace fondante; continuer comme il a été indiqué plus haut. On obtient ainsi les coefficients d'extinction correspondant à 100 γ d'hydrocarbure. Le chiffre retenu est la moyenne de plusieurs déterminations.

#### Conclusions

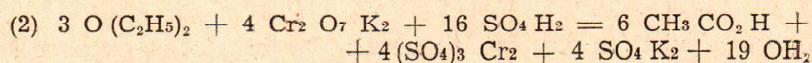
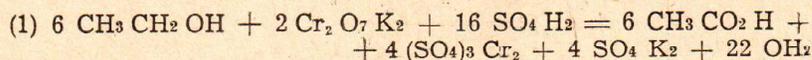
Pour résoudre le problème du dosage séparé du benzène et du toluène présents simultanément dans une atmosphère, nous avons fait appel aux réactions colorées fournies avec la butanone en milieu alcalin par les dérivés métadinitrés de ces hydrocarbures; réactions que *Schrenck, Yant et Pearce* avaient antérieurement appliquées pour leur détermination quantitative, sans toutefois envisager leur discrimination.

La technique du double dosage préconisée par R. et A. *Fabre* a été simplifiée par l'emploi d'un réactif alcalino-salin spécial qui permet la détermination séparée du benzène et du toluène avec une erreur inférieure à 5 p. 100, sans qu'il soit besoin de faire appel à une double nitration.

Grâce à l'extraction préalable par l'éther des produits résultant de la nitration, suivie de la reprise par la butanone du résidu d'évaporation de l'extractum étheré, on évite la plupart des colorations parasites dues aux composés pouvant accompagner le benzène ou le toluène.

#### II — METHODE POUR LE DOSAGE SIMULTANE DE L'ALCOOL ETHYLIQUE ET DE L'ETHER (OXYDE D'ETHYLE) DANS LES ATMOSPHERES

Le problème de dosage simultané de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle dans une atmosphère se pose fréquemment en hygiène industrielle (poudreries, fabriques d'explosifs, etc.). Or, ces deux composés possèdent des réactions analytiques voisines et sont en particulier oxydés simultanément en acide acétique par le réactif sulfo chromique préconisé par *Nicloux* (15 et 16).



qui ne saurait par suite, sans un artifice, servir au dosage séparé de l'un des deux solvants lorsqu'ils sont mélangés.

La plupart des auteurs qui se sont occupés de cette question se sont en réalité surtout attachés à l'élimination de l'alcool éthylique,

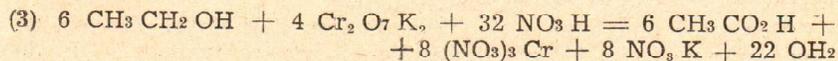
n'ayant en vue que le dosage de l'oxyde d'éthyle. C'est ainsi que *Lalande* (17) oxyde l'alcool par action d'une solution très fortement alcaline et concentrée de manganate de potassium qui ne met pas l'oxyde d'éthyle, celui-ci pouvant être ensuite dosé par chromométrie ou par combustion sur de l'oxyde de cuivre vers 600°.

*Nicloux* (18) a proposé une technique basée sur des différences de volatilité. L'alcool est retenu intégralement, selon cet auteur, par barbotage dans de l'eau distillée chauffée à 40°; l'oxyde d'éthyle est capté ensuite par une solution sulfurique de bichromate de potassium. Toutefois, cette méthode, par ailleurs extrêmement délicate à mettre en oeuvre (série de barboteurs, réglage de la vitesse du courant gazeux en fonction de la concentration des solvants, etc...), ne donne des résultats précis que dans des limites relativement étroites de dilution. Quant aux méthodes proposées par *Somogyi* (19) et par *Komar* et ses collaborateurs (20) qui captent l'alcool dans un premier réactif sulfochromique de faible concentration sulfurique (25 ou 28 p. 100 en volume) pour retenir ensuite l'oxyde d'éthyle dans un réactif plus concentré en acide (50 ou 60 p. 100 en volume), elles sont beaucoup trop imprécises.

Nous avons réussi à obtenir une séparation quantitative de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle pour toutes les dilutions et proportions couramment rencontrées, en faisant appel à l'action successive de deux réactifs oxydants convenablement choisis. Nous exposerons tout d'abord les constatations expérimentales qui nous ont conduit à adopter ces deux réactifs et nous décrirons ensuite en détail les conditions de leur application au dosage simultané de l'alcool et de l'oxyde d'éthyle dans les atmosphères.

#### 1) — Etude comparée de l'oxydation chromique de l'oxyde d'éthyle et de l'alcool éthylique

L'éther ordinaire ou oxyde d'éthyle  $C_2H_5OC_2H_5$  se montre assez résistant vis à vis des réactifs oxydants habituellement utilisés pour le dosage de l'alcool éthylique. C'est ainsi que le mélange sulfochromique nécessite un chauffage relativement prolongé qu'il faut, de préférence, effectuer en vase clos pour éviter toute perte d'oxyde d'éthyle ou de ses produits intermédiaires d'oxydation au cours de la manipulation. Le réactif nitro-chromique, proposé par *Cordebard* (21), qui permet à froid l'oxydation totale de l'alcool éthylique en acide acétique,



ne réagit que lentement dans ces conditions avec l'oxyde d'éthyle, ainsi que l'avait d'ailleurs indiqué *Cordebard* lui-même, qui précisait qu'après 1 minute de contact à la température du laboratoire, 6 p. 100 seulement de l'oxyde d'éthyle était oxydé en acide acétique. Nous avons vérifié que l'oxydation n'était pas quantitative même

après un temps de contact très prolongé. C'est ainsi qu'après un contact de 20 heures à 15° de 0 cm<sup>3</sup> 5 de solution aqueuse contenant 7 mg 2 d'oxyde d'éthyle avec 10 cm<sup>3</sup> de réactif nitro-chromique, le taux d'oxyde d'éthyle, calculé d'après la quantité de bichromate consommé dosé ensuite par iodométrie, a été de 6 mg 29.

Nous basant sur le pouvoir de dissolution bien connu que manifeste l'acide sulfurique (formation de sulfate acide d'éthyle ou acide sulfovinique) pour l'oxyde d'éthyle, nous avons pensé qu'en associant cet acide en proportion convenable au réactif oxydant nitro-chromique, il serait possible de réaliser une attaque suffisamment rapide et complète de l'oxyde d'éthyle pour permettre son dosage tout en opérant à froid.

Voici à titre d'exemple, les chiffres obtenus dans l'action sur une quantité connue d'éther, du réactif nitrochromique additionné de un ou deux volumes d'acide sulfurique.

*Erlenmeyer A*

10 cm<sup>3</sup> de réactif nitrochromique.  
5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré.  
0 cm<sup>3</sup> 5 de solution aqueuse renfermant 7 mg 20 d'éther.

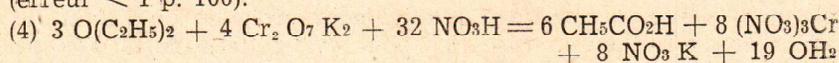
*Erlenmeyer B*

10 cm<sup>3</sup> de réactif nitrochromique.  
10 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré.  
0 cm<sup>3</sup> 5 de solution aqueuse renfermant 7 mg 20 d'éther.

Le dosage iodométrique, selon les indications de Cordebar, a donné:

A	6 mg 48
B	7 mg 15

Ainsi, le mélange à volume égal de réactif nitrochromique et d'acide sulfurique, oxyde quantitativement l'oxyde d'éthyle à froid permettant son dosage avec un rendement extrêmement satisfaisant (erreur < 1 p. 100).



Mais l'alcool est également oxydé de façon quantitative et, dans ces conditions, le mélange nitro-sulfo-chromique que nous proposons ne conduit pas davantage que le mélange sulfochromique classique à un dosage spécifique de l'oxyde d'éthyle.

Dans une deuxième série d'essais, nous basant sur l'oxydation beaucoup plus facile de l'alcool éthylique comparativement à l'oxyde d'éthyle, nous avons cherché à trouver un réactif susceptible dans des conditions déterminées, de retenir et d'oxyder l'alcool éthylique tout en restant sans action sensible sur l'oxyde d'éthyle.

Nous avons, dans ce but, tenu compte des indications de Postic, Courtois et Rabate (22), qui ont antérieurement montré que le

réactif nitrochromique dilué de son volume d'eau oxydait quantitativement l'alcool éthylique, à condition de réaliser un contact d'au moins 30 minutes. Ce même réactif assure la captation intégrale de l'alcool présent dans une atmosphère si le barbotage n'est pas trop rapide (*Leheuzey*) (23). Une série d'essais nous ont prouvé qu'à la température du laboratoire, il n'oxydait qu'une proportion insignifiante d'oxyde d'éthyle. Pour ne citer qu'un de nos résultats, si l'on fait agir 20 cm<sup>3</sup> de réactif nitrochromique dilué au 1/2 sur 0 cm<sup>3</sup> 5 de solution aqueuse renfermant 7 mg 20 d'oxyde d'éthyle pendant 20 heures à 15°, le dosage iodométrique du bichromate consommé donne un taux d'oxyde d'éthyle de 0 mg 46, c'est-à-dire qu'on ne retrouve que 6,4 p. 100 de l'oxyde d'éthyle mis en oeuvre. Dans le cas de mélanges d'air et d'oxyde d'éthyle que l'on fait traverser le réactif à une vitesse convenable, grâce à un dispositif d'aspiration, les quantités d'oxyde d'éthyle retrouvées sont sensiblement nulles. Les quantités de solvant retenues par le réactif sont en effet négligeables et cette absence de captation s'ajoute à la résistance à l'oxydation pour expliquer les résultats obtenus.

En résumé, si l'on fait passer une atmosphère renfermant à la fois de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle dans du réactif nitrochromique dilué au demi, on peut retenir et oxyder l'alcool selectivement; l'oxyde d'éthyle peut ensuite être capté et dosé grâce au réactif nitro-sulfochromique.

Sur les données ainsi établies repose la méthode que nous proposons pour le dosage simultané des deux solvants dans les atmosphères et les milieux biologiques.

#### 2°) — *Technique de dosage*

##### *Principe:*

Après absorption de l'alcool éthylique par barbotage dans le réactif nitro-chromique dilué au demi par l'eau distillée, on capte l'oxyde d'éthyle à l'aide du même réactif additionné de son volume d'acide sulfurique concentré. Le dosage final est effectué dans les deux cas par iodométrie.

##### *Réactifs:*

###### *Réactif nitro-chromique N/10 (I)*

Faire dissoudre 4 gr 90 de bichromate de potassium dans 1.000 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique (d = 1,39).

N'utiliser ce réactif que 24 heures après sa préparation et le conserver dans un flacon en verre jaune.

###### *Réactif nitro-chromique dilué (II)*

Mélanger, à volumes égaux, au moment du besoin:  
Réactif nitro-chromique (I) et eau bi-distillée.

### Réactif sulfo-nitro-chromique (III)

Mélanger à volumes égaux, au moment du besoin:  
Réactif nitro-chromique (I)  
et acide sulfurique officinal ( $d = 1,84$ , soit  $66^{\circ}$  B).

### Solution N/10 d'hyposulfite de sodium (IV)

#### Appareillage:

Il est essentiellement constitué par deux barboteurs montés en série, l'un destiné au mélange nitro-chromique dilué servant à l'absorption de l'alcool, l'autre destiné au mélange sulfo-nitro-chromique devant retenir l'oxyde d'éthyle.

Il est recommandé d'employer des barboteurs dont le tube d'accès dans les réactifs absorbants et oxydants est limité par une plaque en verre poreux de manière à diviser en fines bulles l'air à examiner et à favoriser ainsi le contact avec les réactifs. Pour éviter les pertes par absorption, diffusion ou condensation au niveau du caoutchouc, déjà signalées par *Leheuzey* dans le cas de l'alcool, les deux barboteurs ne comportent que des joints ou bouchons rodés.

On introduit dans le premier barboteur (A)  $10\text{ cm}^3$  de réactif nitro-chromique (réactif I) et  $10\text{ cm}^3$  d'eau bi-distillée et dans le second (B)  $10\text{ cm}^3$  de réactif nitro-chromique (réactif I) et  $10\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique officinal ( $d = 1,84$ ).

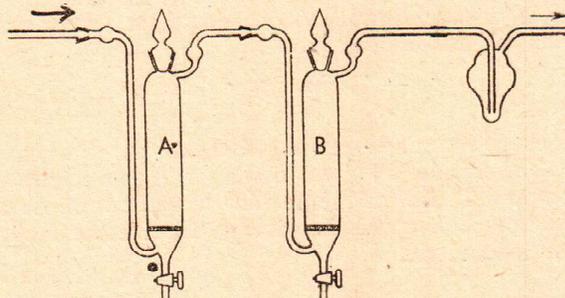


Fig. 3.

Appareillage pour le dosage simultané de l'alcool éthylique ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) et de l'oxyde d'éthyle ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ ) dans les atmosphères (R. Fabre et R. Truhaut).

#### Technique:

On fait passer l'atmosphère à examiner dans chacun des deux barboteurs successivement grâce à un système d'aspiration permettant la mesure du volume de prélèvement. La vitesse du courant gazeux doit être suffisamment lente, pas plus de  $100\text{ cm}^3$  par minute. On arrête le passage dès que la teinte de l'un des deux ou des deux

réactifs commence à se modifier. On abandonne alors pendant 30 minutes à la température du laboratoire pour que l'oxydation soit complète, puis le contenu de chacun des deux barboteurs est transvasé quantitativement dans des fioles d'une contenance d'environ 300 à 400 cm<sup>3</sup>. On dilue dans les deux cas avec 150 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et on ajoute environ 0 gr 50 d'iodure de potassium. On agite et, après une ou deux minutes, on titre l'iode libéré au moyen d'hyposulfite de sodium N/10, le virage étant indiqué par le passage du jaune au vert foncé.

On a deux chiffres:

n correspondant au premier barboteur et par suite à l'alcool;

n' correspondant au deuxième barboteur et par suite à l'oxyde d'éthyle.

En défalquant ces chiffres de ceux (N et N') obtenus dans les mêmes conditions lors des titrages à blanc effectués sur les mêmes quantités de réactifs que celles mises en oeuvre après dilution par 50 cm<sup>3</sup> d'eau distillée puis addition de 100 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse d'iodure de potassium à 5 grs par litre, on obtient, en correspondance d'iode N/10, les quantités de mélange oxydant consommées, soit par l'alcool (N—n), soit par l'oxyde d'éthyle (N'—n').

#### Calculs

D'après les équations relatives à l'oxydation en acide acétique de l'alcool éthylique et de l'éther, 1 cm<sup>3</sup> de liqueur oxydimétrique N/10 correspond à:

1 mg 15 d'alcool éthylique

et à:

0 mg 9256 d'oxyde d'éthyle.

Le taux d'alcool contenu dans le volume d'air examiné en mg sera donc:

$$(-N - n) \times 1,15$$

et celui de l'oxyde d'éthyle:

$$(N' - n') \times 0,9256$$

Dans le cas de très faibles doses d'alcool ou d'oxyde d'éthyle, on peut pratiquer un microdosage en utilisant des solutions oxydantes N/50 ou N/100, avec un temps de contact d'au moins 30 minutes et en effectuant le titrage de l'iode par l'hyposulfite N/100, en présence d'empois d'amidon, sous atmosphère d'anhydride carbonique, selon les indications de *Postic, Courtois et Rabate* (22).

Pour vérifier l'exactitude de notre méthode, nous avons effectué une série d'essais à l'aide d'un barboteur auxiliaire précédant les deux barboteurs d'absorption. Un volume exactement mesuré, en général 0 cm<sup>3</sup> 5 de solution aqueuse renfermant des doses connues d'alcool ou d'oxyde d'éthyle ou même des deux composés mélangés, y était introduit. Pour entraîner complètement les vapeurs de sol-

vants, nous avons fait appel au chauffage progressif (jusqu'à 80—90°) du barboteur à l'aide d'un bain-marie. Après le passage de deux litres d'air, dans les conditions déjà indiquées, et 30 minutes de repos, le dosage était effectué.

Voici un tableau rassemblant les chiffres trouvés dans une série d'essais, en regard des chiffres théoriques:

Essais	Alcool		Oxyde d'éthyle	
	Introduit	Retrouvé	Introduit	Retrouvé
1	2 mg 80	2 mg 75	0	0
2	2 mg 80	2 mg 85	7 mg 20	7 mg 17
3	0	0	7 mg 20	7 mg 15
4	3 mg	2 mg 99	2 mg 30	2 mg 31
5	6 mg 9	6 mg 85	7 mg 2	7 mg 13

A l'occasion de ces essais, nous avons fait deux remarques.

1°) — Dans l'espace nuisible qui se trouve au dessous de la plaque poreuse des barboteurs, les réactifs se chargent d'un excès de produit (alcool ou oxyde d'éthyle), qui risque ainsi de ne pas entrer en réaction avec l'oxydant. Il convient donc, lorsque l'on vide le barboteur en vue du dosage final, de mélanger très soigneusement.

2°) — Il faut éviter toute trace d'eau dans les tubulures d'arrivée de l'atmosphère à examiner, car celle-ci risquerait de fixer des quantités importantes de vapeurs d'alcool. Si des condensations se produisent malgré tout, il sera nécessaire de chauffer très légèrement avec la veilleuse d'un Bunsen pour les faire disparaître.

#### Conclusions

Nous avons pu résoudre le problème du dosage séparé de l'alcool éthylique et de l'oxyde d'éthyle présents simultanément dans une atmosphère, grâce à l'utilisation successive de deux réactifs oxydants à base d'acide chromique: (1) le réactif nitrochromique dilué au  $\frac{1}{2}$  avec de l'eau distillée qui, dans les conditions où nous nous sommes placés, retient et oxyde l'alcool éthylique, sans retenir ni attaquer l'oxyde d'éthyle (2) un réactif spécial sulfonitro-chromique permettant la captation et l'oxydation totales à froid de l'oxyde d'éthyle.

Laboratoire de Toxicologie  
de la Faculté de Pharmacie  
de Paris,  
Paris

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) — *Fabre (R)* et *Truhaut (R)*: — «Métabolisme des solvants». — *Ann. Med. lég.*; 1949; 29; p. 233—273.
- (2) — *Janovsky (J. V)*: — «Ueber eine Reaction der Dinitrokörper» — *Ber. d. chem. Ges.*; 1891; 24; p. 971—972.
- (3) — *Bela von Bitto*: — «Ueber eine Reaction der Aldehyde und Ketone mit arom. Nitroverbindungen» — *Ann. der Chem.*; 1892; 269; p. 377—382.
- (4) — *Baernstein (H. D)*: — «Photometric determination of benzene toluene, and their nitro derivatives» — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*; 1943; 15; p. 251—253.
- (5) — *Peronnet (M)* et *Truhaut (R)*: — «Sur les réactions de coloration fournies par le métadinitrobenzène en milieu alcalin. Application au dosage de vapeurs de benzène dans une atmosphère» — *Bull. Soc. Chim. de France*; 1933; 53; p. 1464—1474.
- (6) — *Von Szczenyi Nagy (L)*: — «Quantitative Benzolbestimmung mit Hilfe des Pulfrichschen Stufenphotometers» — *Biochem. Zeitschr.*; 1935; 281; p. 178—180.
- (7) — *Schrenck (H. H.)*, *Pearce (S. J)* et *Yant (W. P)*: — «A microcolorimetric method for the determination of benzene» — *U. S. Bureau of Mines Rpt. Invest.*; Octobre 1935, No 3287.
- (8) — *Fabre (R)*: — «Sur le dosage des solvants volatils dans l'air, le sang et les organes» — *Ann. pharm. franç.*; 1944; 2; p. 108—115.
- (9) — *Fabre (R)* et *Fabre (A)*: — «Sur le dosage du benzène et du toluène dans l'air des ateliers et dans le sang des ouvriers manipulant ces solvants» — *Arch. Mal. prof. Med. du Trav.*; 1948; 9; p. 97—103 — *Egalit. Fabre (A.)*: — «Métabolisme du benzène et du toluène dans l'organisme»; *Hermann et Cie*, Paris 1948.
- (10) — *Dolin (B. H)*: — «Determination of benzene. Detection and estimation of benzene in the presence of toluene, xylene and other substances». — *Ind. Engin. Chem. Anal. Ed.*; 1943; 15; p. 242—247.
- (11) — *Milton (R)*: — «An absorptiometric method for the estimation of atmosphere benzene (in the presence of xylene and toluene)». — *Brit. Journ. Ind. Med.*; 1945; 2; No 1.
- (12) — *Lehmann (K. B.)*, *Weisseberg*, *Wojcieszowski (A von)*, *Luig* et *Gundermann*: — «Experimentelle Studien über den Einfluss technisch. und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus. Die Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol, Leichtbenzin und Schwerbenzin»; *Arch. f. Hyg.*; 1912; 75; p. 1.119, cités par *A. Fabre (9)*.
- (13) — *Gadaskin (I. D)*: — «Ueber die Umwandlung des Benzols im Organismus und Methoden zur Bestimmung desselben» — *Biochem. Ztsch.* 1928; 198; p. 149—156.
- (14) — *Fabre (R)*, *Moureu (H)*, *Truhaut (R)*, *Chovin (P)*, *Truffert (L)*, *Peron (M)* et *Weber (S)*: — «Etat actuel des recherches en matière de normalisation des méthodes de dosage des hydrocarbures benzéniques dans les solvants complexes et les produits finis» — *Rapport présenté au Congrès technique national de sécurité et d'hygiène du travail d'Aix-les-Bains*; 5—8 Octobre 1950.
- (15) — *Nicloux (M)*: — «Dosage de l'alcool dans des solutions où cet alcool est dilué dans des proportions comprises entre 1/500 et 1/3000» — *C. R. Soc. Biol.*; 1896; 48; p. 841 et 1.126 — «Simplification de la méthode de dosage de l'alcool dans le sang et les tissus»; *Ibid.* 1906; 60; p. 1.034 — «Dosage de l'alcool dans des mélanges de vapeur d'alcool et d'air»; *Ibid.*, 1906; 61; p. 492—494 — «Microdosage de l'alcool éthylique»; *C. R. Soc. Biol.*; 1931; 107; p. 71—74 — «Recherches sur l'alcool éthylique: I — Microdosage»; *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1931; 13; 857—879. — «II Combustion dans l'organisme: a) — de l'homeotherme de petite taille. b) du poikilotherme à différentes températures»; *Ibid.*; 1931; 13; p. 857—879 et p. 880—918 — *Nicloux (M)*, *Le Breton*

(Melle E) et Dontcheff (Mme A): — »Microdosage dans le sang et les tissus de quantités d'alcool éthylique comprises entre 0 mg 1 et 0 mg 5«; Bull. Soc. Chim. Biol.; 1934; 16; p. 1314—1332.

(16) — Nicloux (M): — »Dosage de petites quantités d'éther (oxyde d'éthyle) pur«; C. R. Soc. Biol.; 1906; 61; p. 577—579.

(17) — Lalande (A): — »Dosage de l'éther en présence d'eau, d'alcool et d'aldéhyde«; Mémorial des poudres; 1932; 25; p. 104—108 et Bull. Soc. Chim. Fr.; 1932; 51; p. 916—921.

(18) — Nicloux (M): — »Remarques sur le dosage de l'éther par le bichromate, séparation quantitative et dosage simultané de petites quantités d'alcool éthylique et d'éther«; C. R. Soc. Biol.; 1906; 61; p. 665—668.

(19) — Somogyi (E. V): — Bestimmung von kleinen Mengen Alkohol und Aetherdampf nebeneinander; Ztsch. f. Angew. Chem.; 1926; 39; p. 280—281.

(20) — Komar (N. P), Sergounine (N. A) et Feinberg (P. B): — J. Prikl. Khim.; 1934; 7; p. 424—428, d'après Ann. Chim. Anal.; 1935; 17; p. 110.

(21) — Cordebard (H): — »L'oxydation chromique en analyse. Nouvelles applications titrimétriques«, Bull. Soc. Chim., 1938; 5; (5); p. 959 — »Le dosage titrimétrique des substances organiques par oxydation chromique, Emploi de liqueurs titrés stables: les solutions nitrochromiques«; J. Pharm. Chim.; 1939; 30; p. 263—272 — cf. égal.: »L'oxydation chromique en analyse quantitative« — Essais de généralisation des dosages chromométriques des substances organiques« — Thèse Doctorat en Pharmacie Nancy; 1941.

(22) — Postic (F), Courtois (J) et Rabate (J): — »Dosage de l'alcool dans le sang par la technique nitro-chromique de Cordebard«; J. Pharm. Chim.; 1940-41; 9ème série; 1; p. 526—540.

(23) — Leheuzey (P): — »Contribution à l'étude comparative du dosage de l'alcool dans le sang, la salive et l'air expiré«; Thèse Doctorat en Pharmacie; Paris 1943.

#### SADRŽAJ

#### PROBLEMI TOKSIKOLOŠKE ANALIZE ATMOSFERE. SIMULTANO ODREĐIVANJE 1) BENZENA I TOLUENA I 2) ETILNOG ALKOHOLA I ETILNOG ETERA.

1. Da bi se riješio problem određivanja benzena i toluena, ako se te tvari nalaze u atmosferi u isto vrijeme, autori su se poslužili obojenim reakcijama, koje daje butanon s metadinitro-derivatima tih ugljikovodika u alkalnom mediju; te reakcije su već prije primijenili Schrenck, Yant i Pearce, a da nisu shvatili mogućnost njihove primjene za simultano određivanje benzena i toluena.

Tehnika dvostrukog određivanja, koju su predložili R. i A. Fabre, pojednostavnjena je upotrebom naročitog »alkalno-solnog« reaktiva, koji omogućuje odvojeno određivanje benzena i toluena s pogreškom manjom od 5%, a da se pri tome ne treba primijeniti dvostruka nitracija.

Ako se produkti nitracije najprije ekstrahiraju eterom, eter ispari, a ispareni ostatak ekstrahira butanonom, mogu se izbjeći različita obojenja, što ih daju neka onečišćenja benzena i toluena.

2. Autori su također uspjeli da riješe problem odvojenog određivanja etilnog alkohola i etilnog etera, ako su zajedno prisutni u atmosferi. Metoda se osniva na sukcesivnoj upotrebi dvaju reaktiva, koji imaju oksidativno djelovanje, a glavni im je sastavni dio kromna kiselina. To su: 1) nitrokromni reaktiv razrijeđen s jednim volumenom destilirane vode, koji zadržava i oksidira u određenim uvjetima samo etilni alkohol, a da kod toga ni ne zadržava niti djeluje na etilni eter; 2) naročiti »sulfonitro-kromni reaktiv«, koji omogućuje hvatanje i oksidaciju etilnog etera u hladnom.

Toksikološki laboratorij  
Farmaceutskog fakulteta u Parizu,  
Pariz