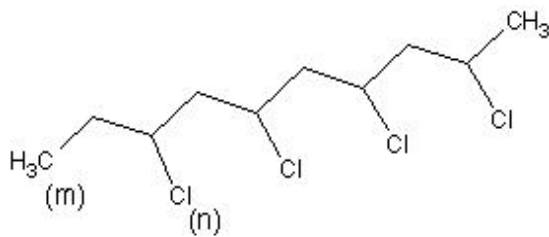


ANALYSE DES CHLOROALCANES DE TYPE C10-C13

1. Généralités

Les chloroalcanes C10-C13 ou SCCPs sont des chaînes aliphatiques linéaires de type C10-C13 possédant plusieurs atomes de chlore.

En règle générale, ils sont commercialisés sous forme de mélanges dont les taux de chloration peuvent varier de 30% à 70%. Dans ce type de mélanges, il peut exister plusieurs milliers d'isomères (tableau 1).



n : nombre d'atomes de chlore	
m : nombre d'atomes de carbone	
Numéro CAS :	85535-84-8
Numéro EINECS :	287-476-5
Nom IUPAC :	chloro,C10-13,alcané
Formule moléculaire :	$C_xH_{(2x+2-y)}Cl_y$ (x=10-13, y=1-13)
Masse moléculaire (g/mol) :	320-500

De par l'étendue de leurs propriétés physico-chimiques, les SCCPs sont présents dans de nombreuses applications : en tant que composants dans les fluides de coupe, dans les mastics, et également en tant que retardateurs de flamme pour les adhésifs et les textiles. Leur production a énormément augmenté lorsqu'ils ont remplacé les PCBs.

2. Difficultés analytiques

Actuellement, il n'existe aucune méthode analytique de routine pour réaliser le dosage des SCCPs dans les différentes matrices environnementales. Seules quelques approches ont été envisagées, essentiellement fondées sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur ECD ou à un détecteur de masse.

Cette difficulté d'analyse peut s'expliquer d'une part, par la complexité des mélanges à doser et d'autre part, par le choix de l'étalon.

2.1. Difficultés liées à la complexité des mélanges à doser

La difficulté de l'analyse des SCCPs est étroitement liée au fait qu'ils se présentent sous la forme de mélanges complexes qui comportent quelques milliers d'isomères de position (tableau 1). Ainsi, par chromatographie en phase gazeuse ou liquide, il est impossible de séparer chacun des composés. Les profils obtenus sont souvent mal définis (figure 1) et peuvent dissimuler des pics associés à des impuretés.

Tableau 1. Nombre maximum d'isomères possibles pour un mélange de SCCPs ($C_nH_{2n+2-z}Cl_z$)^{1,2}

z n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	S
10	5	25	60	110	126	110	60	25	5	1	-	-	-	527
11	6	30	85	170	236	236	170	85	30	6	1	-	-	1 055
12	6	36	110	255	396	472	396	255	110	36	7	1	-	2 080
13	7	42	146	365	651	868	868	651	365	146	42	7	1	4 166
														7 828

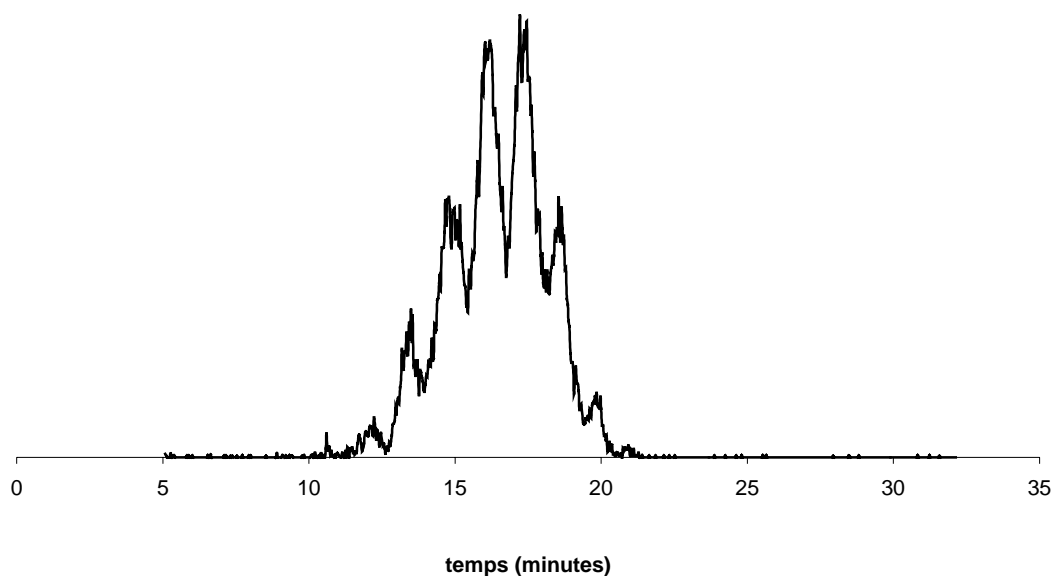


Figure 1. Chromatogramme d'une solution de SCCPs à 55,5% de chlore obtenu en GC/ECNI-MS

¹ Peter Lepom, International Workshop on the Analysis of Short-Chain Chlorinated Paraffins in the Aquatic Environment, Berlin, 27/28 November **2003**

² Tomy,G.,Stern,G.;Muir,D.;Fisk,A.;Cymbalisky,C. Westmore,J., « Quantifying C10-C13 polychloroalkanes in environmental samples by high-resolution gas chromatography/Electron capture negative ion high resolution mass spectrometry. » Anal.Chem **1997**,69, 2762-2771

2.2. Difficultés liées au choix des étalons

Contrairement au cas des PCBs et des HAPs, il n'existe pas de molécules individuelles caractéristiques pour les SCCPs. Afin de réaliser l'analyse la plus exacte, il est donc important de choisir l'étalon correspondant au mélange de SCCPs contenu dans l'échantillon à doser, c'est à dire, celui qui possède le même taux de chloration.

Actuellement, la comparaison de l'empreinte chromatographique obtenue pour l'échantillon avec celles obtenues pour différents standards, est la méthode la plus couramment employée pour choisir l'étalon qui servira à réaliser le dosage. Cependant, ce choix est rendu difficile en raison du devenir des SCCPs dans l'environnement qui peut entraîner une modification du pourcentage de chloration.

D'autre part des erreurs peuvent être induites par la présence d'additifs (stabilisants) contenus dans les étalons vendus dans le commerce, et qui peuvent interférer lors de la détection.

2.3. Difficultés liées à la purification

Un grand nombre de molécules peuvent interférer lors de l'analyse des SCCPs, on peut citer entre autres les PCBs, les pesticides chlorés tels que le 4,4'-DDE, le toxaphène, le *cis* et *trans*-chlordane ainsi que d'autres composés plus polaires comme l'heptachlore époxyde, et la dieldrine.

Les échantillons sont généralement purifiés par chromatographie sur gel de silice, sur Florisil® en utilisant comme phase mobile des solvants ou des mélanges de solvants peu polaires (dichlorométhane, hexane). La chromatographie d'exclusion stérique (GPC) peut également être employée.

Mais à ce jour, aucune purification simple ne permet d'isoler uniquement les SCCPs.

3. Approches analytiques actuellement étudiées

3.1. Dosage par GC/ECD :

Lorsque le choix de l'étalon a été effectué, le dosage est obtenu en intégrant l'aire totale du chromatogramme obtenu. Ceci ne peut être réalisé que si l'échantillon a été auparavant parfaitement purifié, et l'étalon bien choisi.

3.2. Dosage par GC/MS en mode ECNI (ionisation chimique négative par capture d'électrons) :

3.2.1. Utilisation des ions $[Cl_2^-]$ et $[HCl_2^-]$

Cette approche utilise les ions 70-72-74 correspondant à $[Cl_2^-]$ et 71-73-75 correspondant à $[HCl_2^-]$ comme ions cibles. Le dosage est réalisé en considérant l'aire correspondant à la somme des contributions de chacun des ions.

Dans ce cas, il est nécessaire d'avoir choisi l'étalon adéquat pour avoir les mêmes facteurs de réponses et d'avoir parfaitement purifié l'échantillon, car d'autres molécules chlorées peuvent donner la fragmentation $[Cl_2^-]$ et $[HCl_2^-]$.

3.2.2. Utilisation des ions $[M-Cl]^-$, $[M+Cl]^-$, $[M-HCl]^-$

Cette approche utilise les ions spécifiques : $[M-Cl]^-$, $[M+Cl]^-$, $[M-HCl]^-$ comme ions cibles. Les masses M considérées correspondent alors aux molécules majoritaires dans l'échantillon.

Cette technique peut s'avérer plus lourde que les précédentes, car elle nécessite l'identification des masses majoritaires M.

Comme dans les deux cas précédents, il est nécessaire d'avoir l'étalon le plus adapté, et d'avoir correctement purifié l'échantillon.

4. Principaux fournisseurs de SCCPs

Dr Ehrenstorfer et ses différents revendeurs.

SCCPs (51,5%) 100ng/ μ L dans 10 mL de cyclohexane. Réf. :X2310500CY environ 60€

SCCPs (55,5%) 100ng/ μ L dans 10 mL de cyclohexane. Réf. :X2310550CY environ 60€

SCCPs (63%) 100ng/ μ L dans 10 mL de cyclohexane. Réf. :X2310630CY environ 60€

Quelques références utiles :

Castells, P. S., F.; Galceran, M.

« Evaluation of Three Ionisation Modes for the Analysis of Chlorinated Paraffins by Gas Chromatography/Ion-Trap Mass Spectrometry »

Rapid communications in mass spectrometry **2004**, *18*, 529-536.

Tomy, G. W., J.; Stern, G.; Muir, D.; Fisk, A.

« Interlaboratory Study on Quantitative Methods of Analysis of C10-C13 Polychloro-*n*-alkanes »

Analytical Chemistry **1999**, *71*, 446-451.

Contact :

Régis NGUYEN

Tél. : 03-44-55-68-09

Email : regis.nguyen@ineris.fr