

NOTE SUR LE DOSAGE DES CHLOROALCANES A CHAINES COURTES

1 OBJET

Cette note a été rédigée dans le but de mettre en avant trois points importants concernant le dosage des chloroalcanes à chaînes courtes (PCAs) dans les eaux :

- 1) A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode suffisamment exacte, simple et de routine pour effectuer le dosage de ce type de composés, ni au niveau de la normalisation, ni dans la littérature scientifique.
- 2) En France, plusieurs laboratoires utilisent leur propre méthode de dosage - méthode interne développée par leurs soins. Il semble dangereux de considérer les résultats ainsi fournis comme absolument exacts étant donnée l'absence de méthode de référence. Afin d'illustrer ce deuxième point, une comparaison entre les différents processus analytiques appliqués par certains laboratoires français a été effectuée au sein de l'INERIS mettant en évidence une grande disparité des résultats obtenus ;
- 3) Dans le cadre de l'exercice de comparaison cité au point 2), une méthode développée au sein du Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement (UMR 6171 - Aix-Marseille)¹ a été testée. Les résultats se sont avérés très prometteurs.

2 DIFFICULTES LIEES AU DOSAGE DES PCAS

La difficulté de l'analyse des PCAs est étroitement liée au fait qu'ils se présentent sous forme de mélanges complexes comportant plusieurs milliers d'isomères qui ne peuvent être séparés par les techniques analytiques actuelles, notamment par chromatographie. Pour cette raison deux problèmes majeurs interviennent dans le dosage des PCAs² :

- Le choix de l'étalon qui doit posséder des caractéristiques physico-chimiques très similaires à celles des PCAs contenus dans l'échantillon. En effet, ceci lui confèrera un comportement analogue à celui de l'analyte tant au cours du processus d'extraction que lors de l'analyse.
- Le mode de détection qui doit être aussi spécifique que possible des PCAs et qui doit assurer une certaine homogénéité dans les facteurs de réponse des différents constituants du mélange de PCAs. En d'autres termes, 10 ng d'un mélange de PCAs à 51,5% de chlore doit avoir la même réponse que 10 ng de PCAs à 63% de chlore.

¹ Mise au point de l'analyse des paraffines chlorées à chaîne courte par CG/IE-SM et CG/IE-SM/SM pour application dans les milieux aquatiques, C. GUEYDON, Master de Chimie, Université de Droit d'économie et des Sciences d'Aix-Marseille, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jerôme, 2005

² Etat de l'art Chloro, C10-13, alcanes, INERIS-DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0076

Dans le processus analytique, l'étape de purification peut également être une source de variabilité sur le résultat d'analyse. Cependant, au cours de l'étude de comparaison présentée au paragraphe suivant nous nous sommes plus intéressés à l'impact du choix de l'étalon et au mode de détection utilisés.

3 COMPARAISON DES DIFFERENTES METHODES PRATIQUES PAR QUELQUES LABORATOIRES EN FRANCE

Lors de la mise en place de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE)³, certains laboratoires ont déclaré pouvoir effectuer le dosage des PCAs. Dans leur offre, ces laboratoires présentaient un descriptif sommaire de la méthode ou bien encore la référence de la norme dont découle leur protocole.

Après examen de ces dossiers, nous avons pu identifier deux grands types de méthodes analytiques dont les différences reposent essentiellement sur le mode de détection. A ces deux méthodes, nous avons souhaité ajouter la méthode développée au sein du Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement (UMR 6171 - Aix-Marseille)¹ :

Méthode	Selon la norme	Extraction	Détection
1	ISO 9377-2 ⁴	Hexane	Spectrométrie de masse par ionisation chimique négative
2	ISO 6468 ⁵	Hexane	Capture d'électrons
3	Méthode UMR 6171 ¹	Hexane	Spectrométrie de masse par impact électronique

Tableau 1 Méthodes analytiques généralement employées pour le dosage des PCAs par certains laboratoires participant à l'opération RSDE, ainsi que la méthode proposée par l'UMR 6171.

L'analyse d'une eau contenant des PCAs a donc été effectuée à l'aide de ces trois méthodes. Dans le but de limiter au maximum les variations étrangères au choix de l'étalon et au mode de détection, nous avons décidé de travailler :

- sur un échantillon d'eau osmosée. Cette « eau propre » permet d'éviter tout problème lié à la présence de matières en suspension lors de la phase d'extraction ;
- en utilisant un traceur étalon interne spécifique à chaque mode de détection.

Les analyses ont été effectuées à l'aide des trois étalons⁶ commercialement disponibles à ce jour, et ce, afin d'illustrer au mieux la problématique du choix de l'étalon de dosage. Ces étalons diffèrent essentiellement dans la proportion massique de chlore qu'ils contiennent (51,5 %; 55,5 %; 63 %).

³ <http://rsde.ineris.fr/index.html> (consulté le 04/12/05)

⁴ ISO 9377-2 Qualité de l'eau - Détermination de l'indice hydrocarbure - Partie 2 : méthode par extraction au solvant et chromatographie en phase gazeuse

⁵ ISO 6468 Qualité de l'eau. Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes. Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide.

⁶ Dr Ehrenstorfer PCAs (51,5%), PCAs (55,5%), PACs (63%)

Enfin, nous avons choisi d'utiliser un mélange de chloroalcane totalement indépendant des étalons de dosage pour doper les échantillons d'eau (fournisseur et taux de chloration différents)⁷. Les analyses ont été réalisées sur deux échantillons de concentrations identiques en chloroalcane (46,4 µg/L).

3.1 MODE OPERATOIRE

Les deux échantillons d'un litre d'eau contenant environ 40 µg de Chlorowax™ 500C ont été extraits deux fois consécutivement avec 40 mL de *n*-hexane. L'extrait obtenu a ensuite été séché sur du sulfate de sodium anhydre puis concentré jusqu'à 2 mL sous courant d'azote.

Cet extrait a finalement été analysé selon les trois modes de détection décrits dans le Tableau 1 à l'aide de trois appareils différents :

- un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à capture d'électrons (ECD) ;
- un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur de masse de type trappe à ions en mode impact électronique (EI) ;
- un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur de masse de type quadripolaire en mode ionisation chimique négative (ECNI).

Les détails des analyses sont donnés aux annexes 1, 2 et 3.

⁷ Chlorowax™ 500C - Mélange de PCAs (59%) provenant du fournisseur Accustandard.

3.2 RESULTATS

Mode de Détection	Etalon (% de chlore)	Résultats (µg/L)			Ecart Type (µg/L)	CV _R (%)	Ecart à la valeur attendue(%)
		Valeur cible 46,4 (µg/L)					
		Echantillon n° 1	Echantillon n° 2	Moyenne			
1/ECD	51,5	107,8	122,5	115.2	10,4	9,0	148
	55,5	62,9	71,1	67.0	5,8	8,7	44
	63	33,9	38,8	36.4	3,5	9,5	-22
2/ECNI	51,5	123,6	135,9	129.8	8,7	6,7	180
	55,5	56,4	61,3	58.9	3,5	5,9	27
	63	31,8	33,9	32.9	1,5	4,5	-29
3/EI	51,5	45,3	49,0	47.2	2,6	5,5	2
	55,5	41,2	44,3	42.8	2,2	5,1	-8
	63	46,9	50,7	48.8	2,7	5,5	5

Tableau 2 Résultats des analyses et écarts à la valeur attendue en fonction de la méthode d'analyse utilisée. La valeur cible est de 46,4 µg/L. Les résultats donnant un écart à la valeur ciblée inférieur à 15 % sont signalé en gris.

3.2.1 CAS DES METHODES UTILISANT LA MASSE EN MODE ECNI ET L'ECD COMME MODE DE DETECTION

Au cours de cette étude, nous pouvons remarquer que le choix de l'étalon de dosage affecte les résultats des analyses effectuées avec les méthodes utilisant soit la détection par spectrométrie de masse après ionisation chimique négative, soit la détection par capture d'électrons. En effet, les écarts à la valeur cible varient de - 20 % pour l'étalon possédant le plus fort taux de chloration à 180 % pour l'étalon possédant le plus faible taux de chloration.

Ces écarts peuvent être expliqués par les modes de détection employés, car ceux-ci sont très spécifiques des composés organohalogénés. Ainsi, une faible variation de la teneur en chlore du mélange entraînera une forte variation de la réponse (figure 1 et figure 2). C'est pourquoi, l'utilisation de l'étalon à 63 % sous-estime la valeur contenue dans l'échantillon alors que celle des étalons à 51,5 % et 55,5 % la surestime (tableau 2). Ces résultats sont en accord avec la teneur de 59 % de chlore dans l'échantillon à doser.

Ce constat souligne l'importance du choix de l'étalon lors du dosage des PCAs lors de la détection par ECD ou par spectrométrie de masse en mode ECNI. Il est donc nécessaire de connaître au préalable la nature du mélange de PCAs à doser.

Les laboratoires participant à l'opération RSDE travaillant de façon quasi exclusive avec ces deux modes de détection, les résultats fournis dans ce cadre ne peuvent être considérés comme fiables en l'absence de certitudes concernant les étalons utilisés.

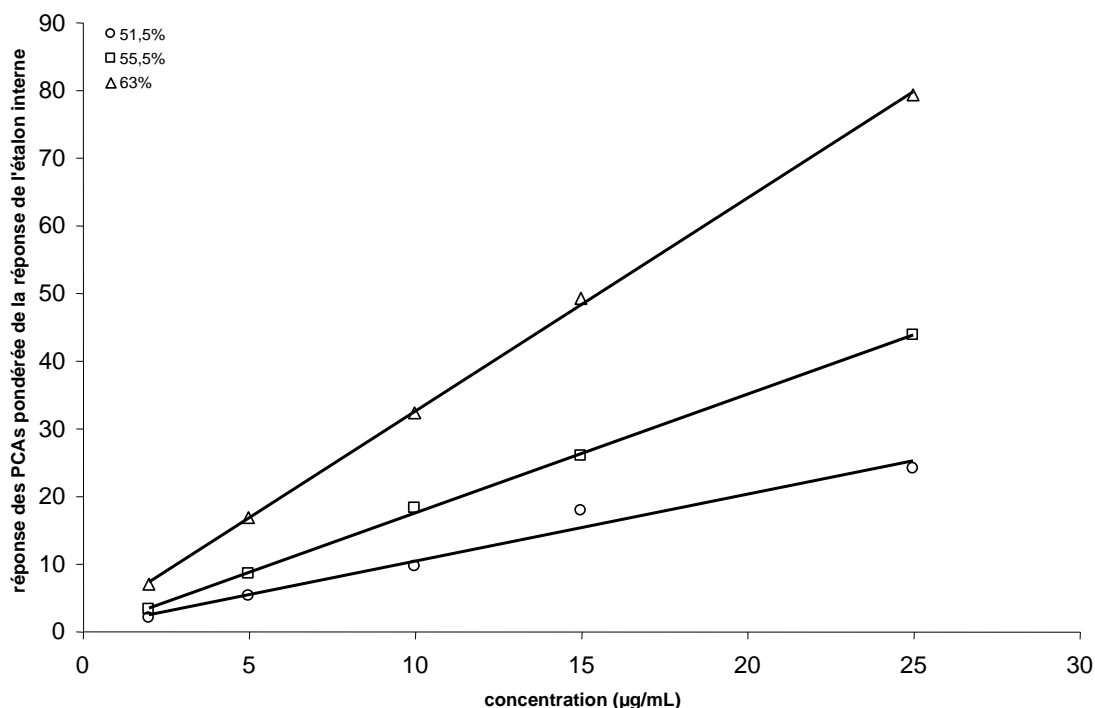


Figure 1 Comparaison de la réponse analytique des mélanges de PCAs en fonction du pourcentage de chlore dans le cas de la détection par ECD.

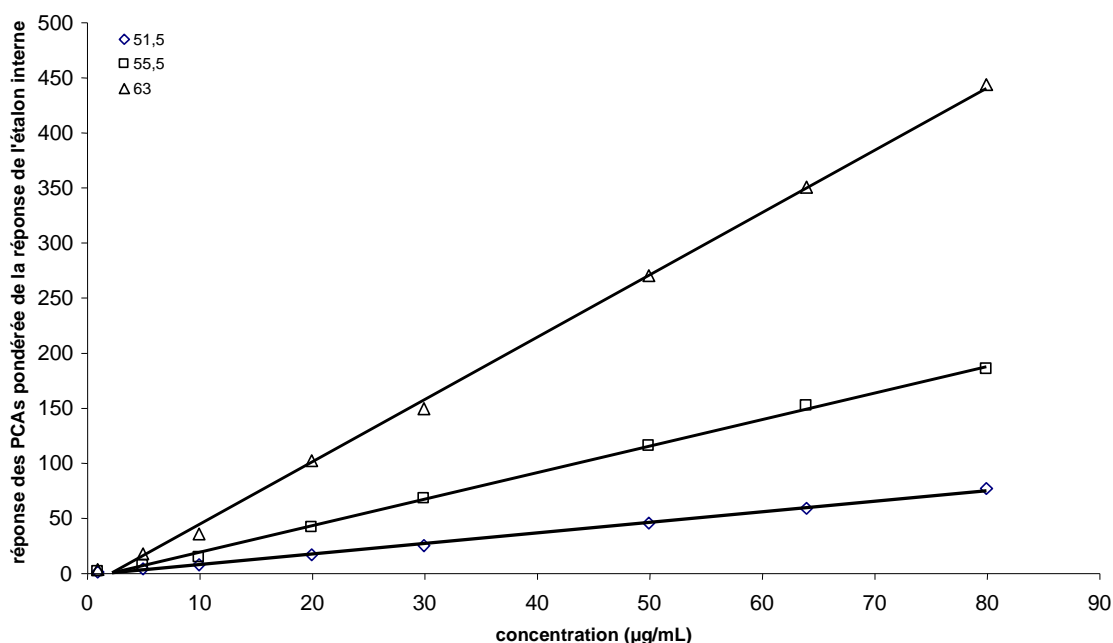


Figure 2 Comparaison de la réponse analytique des mélanges de PCAs en fonction du pourcentage de chlore dans le cas de la détection par ECNI/MS.

3.2.2 CAS DE LA METHODE UTILISANT LA MASSE EN MODE EI COMME MODE DE DETECTION

Contrairement aux deux cas précédents, quel que soit l'étalon de dosage choisi, les résultats obtenus pour cette méthode montrent peu d'écart (entre - 10 % et + 10 %) vis-à-vis de la valeur cible.

Dans ce cas, le choix de la spectrométrie de masse après impact électronique comme mode de détection minimise l'influence du pourcentage de chlore contenu dans le mélange de PCAs. En effet, ce mode de détection n'est pas spécifique des composés organohalogénés comme dans le cas de la détection par spectrométrie de masse après ionisation chimique négative et par ECD.

Cependant, cette caractéristique ne permet pas d'expliquer à elle seule une telle homogénéité des facteurs de réponses. Pour cela, le Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement de l'UMR 6171 a étudié l'ensemble des ions issus de la fragmentation des PCAs par impact électronique afin de choisir, quel que soit le pourcentage de chlore, ceux qui étaient les plus fréquemment rencontrés et dont la réponse ne dépendait pas du taux de chloration.

Ainsi, comme cela est illustré à la Figure 3, le faisceau des trois droites d'étalonnage est très étroit, ce qui limite les écarts sur l'évaluation de la concentration de l'échantillon quel que soit le taux de chloration de l'étalon choisi.

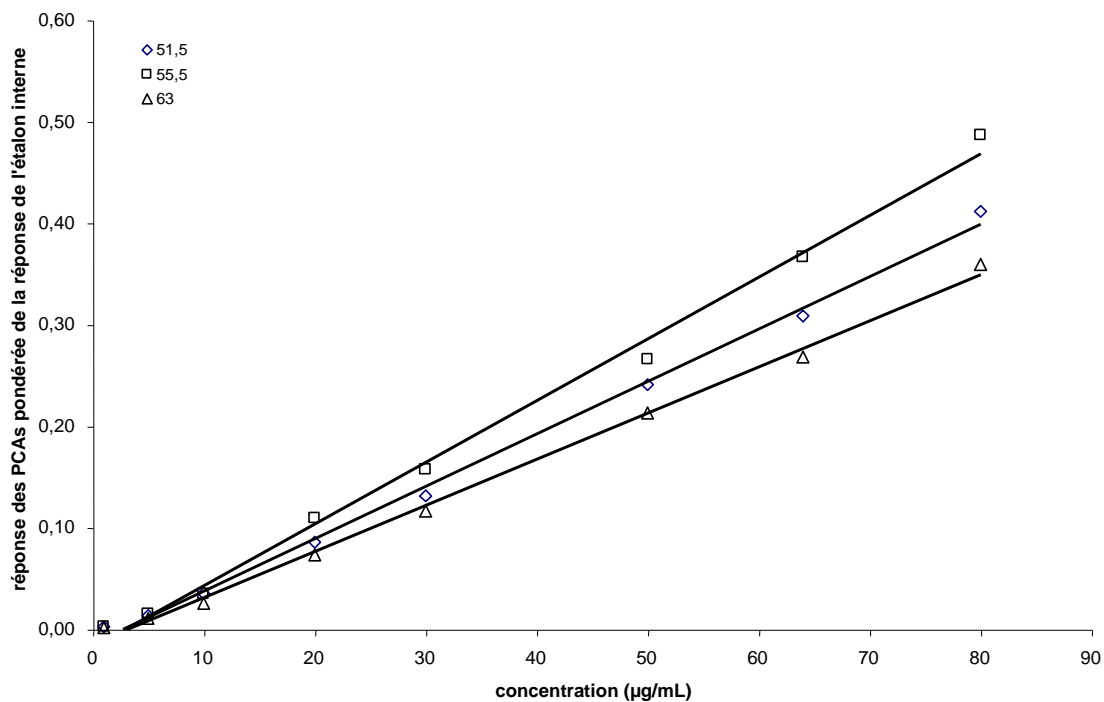


Figure 3 Comparaison de la réponse analytique des mélanges de PCAs en fonction du pourcentage de chlore dans le cas de la détection par EI/MS.

4 BILAN

L'essai de comparaison que nous avons mis en œuvre a permis de mettre en évidence les trois points suivants :

- dans le cas des modes de détection par spectrométrie de masse après ionisation chimique négative et par ECD, le choix de l'étalon est un élément crucial de la méthode analytique. Pour cette raison et étant donnée l'étendue des écarts observés, les résultats rendus par les laboratoires pratiquant ce type de méthode doivent être considérés avec circonspection.
- la méthode développée par le Laboratoire de Chimie Analytique de l'Environnement de l'UMR 6171 permet, au vu des résultats prometteurs obtenus, de s'affranchir de la contrainte du choix de l'étalon. Des études complémentaires devraient être menées afin de tester cette méthode sur d'autres mélanges de PCAs.
- Une méthode « indiciaire » pourrait également être proposée pour évaluer aussi fidèlement que possible les teneurs en PCAs, mais surtout pour atteindre un objectif de comparabilité des données issues des laboratoires qui pratiqueraient donc la même méthode.

annexe 1

Méthode chromatographique avec détection par capture d'électrons (ECD) :

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire VF-5ms (50 m ; 0,25mm ; 0,25 µm) couplé à un détecteur de type ECD selon la méthode suivante :

- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur : 300°C
- Gaz vecteur : He
- Débit : mode pression constante 25 psi
- Volume injecté : 1 µL
- Programmation en température :

Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)	Temps total (min)
90	0,0	1,00	1,0
150	8,0	0,00	8,5
300	25,0	20,00	34,5

Tableau 3 programmation en température de la colonne

annexe 2

Méthode chromatographique avec détection par masse en mode ionisation chimique négative (ECNI) :

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire DB-5ms (30 m ; 0,25mm ; 0,25 µm) couplé à un détecteur de masse type quadripolaire selon la méthode suivante :

- Température de la source : 250°C
- Température du quadripôle : 150°C
- Courant d'ionisation : 49,4 µA
- Pression en gaz réactant (CH₄) : 40 % ($2,5 \cdot 10^{-4}$ Torr)
- Mode SIM (Single Ion Monitoring) sur les ions de masse m/z = 70 ; 71 ; 214 ; 216
- Gaz vecteur : He
- Débit : 1 mL/min
- Volume injecté : 1 µL
- Température de l'injecteur : 250°C
- Programmation en température :

Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)	Temps total (min)
35	0,0	1,00	1,0
150	8,0	0,00	15,4
300	25,0	20,00	34,5

Tableau 4 programmation en température de la colonne

annexe 3

Méthode chromatographique avec détection par masse en mode impact électronique :

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire AT5-MS (30 m ; 0,25mm ; 0,25 µm) couplé à un détecteur de masse de type trappe à ions selon la méthode suivante :

- Température de la trappe : 180°C
- Courant d'ionisation : 12 µA
- Mode SIS (Selected Ion Storage) sur les ions de masse m/z = 139 ; 101 ; 91 ; 77 ; 65
- Gaz vecteur : He
- Débit : 1 mL/min
- Volume injecté : 1 µL
- Température de l'injecteur : 250°C
- Programmation en température :

Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)	Temps total (min)
90	0,0	1,00	1,0
150	8,0	0,00	8,5
300	25,0	10,00	24,5

Tableau 5 programmation en température de la colonne