



Chloroalcanes

Rapport final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
Direction de l'Eau
20, avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1

R. NGUYEN

*Unité « Chimie Analytique Environnementale »
Direction des Risques Chroniques*

FÉVRIER 2005

Chloroalcanes

Rapport final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
Direction de l'Eau
20, avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1

FÉVRIER 2005

Le présent document est constitué de trois rapports concernant l'analyse des chloroalcanes dans l'environnement.

Le premier rapport est une synthèse permettant de mettre en évidence les difficultés analytiques généralement rencontrées lors du dosage des chloroalcanes et d'expliquer l'approche expérimentale envisagée par l'INERIS pour lever une partie de ces difficultés.

Le deuxième rapport est un état de l'art sur l'analyse des chloroalcanes réalisé à partir de l'étude bibliographique des articles scientifiques traitant de ce sujet.

Enfin, le troisième rapport détaille l'approche expérimentale mise en œuvre au sein de l'INERIS afin de faciliter le développement d'une méthode analytique simple et applicable par le plus grand nombre de laboratoires.

Analyse des chloroalcanes

Synthèse

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
Direction de l'Eau
20, avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1

Février 2005

R. NGUYEN

*Unité « Chimie Analytique Environnementale »
Direction des Risques Chroniques*

Ce document comporte 15 pages

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	NGUYEN Régis	STRUB Marie-Pierre	MORIN Anne
Qualité	Ingénieur de la D R C	Ingénieur de la D R C	Responsable de l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »
Visa			

INERIS DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0111

TABLE DES MATIERES

1. GLOSSAIRE	3
2. INTRODUCTION	4
3. GENERALITES	5
4. PRINCIPALES TECHNIQUES ANALYTIQUES - LIMITES	7
4.1 Technique du squelette carboné avec détecteur par ionisation de flamme (FID) ...	8
4.2 Détecteur à capture d'électrons (ECD)	9
4.3 Détection par spectrométrie de masse (SM).....	10
4.4 Bilan	10
5. CHOIX DE L'ÉTALON	11
5.1 Importance du choix de l'étalon et approches utilisées.....	11
5.2 Méthodes envisagée par l'INERIS	12
5.2.1 Détermination du taux de chloration par spectrométrie de masse	12
5.2.2 Détermination du taux de chloration par l'étude du profil chromatographique	13
6. CONCLUSION	14
7. RÉFÉRENCES	15

1. GLOSSAIRE

CI	Ionisation chimique
CP	Paraffines chlorées
CG	Chromatographie en Phase Gazeuse
ECD	Détecteur à capture d'électron
ECNI	Ionisation chimique négative par capture d'électron
EI	Ionisation par impact électronique
FID	Détecteur par ionisation de flamme
LCCPs	Long chain chlorinated paraffins C ₂₀ -C ₃₀ : paraffines chlorées à longue chaîne
MCCPs	Medium chain chlorinated paraffins C ₁₄ -C ₁₇ : paraffines chlorées à chaîne moyennes
MEDD	Ministère de l'Ecologie et du Développement durable
PCA	Polychloroalcanes
PCB	Polychlorobiphényles
R	Rapport de l'aire de l'ion 70 sur l'aire à l'ion 71
SIM	Selected Ion Monitoring
SCCPs	Short Chain Chlorinated Paraffin C ₁₀ -C ₁₃ : paraffines chlorées à chaîne courte
SM	Spectromètre de masse
<i>T_r moyen</i>	Temps de rétention moyen du profil chromatographique

2. INTRODUCTION

Le 23 octobre 2000, le Parlement Européen et le conseil de l'Union Européenne ont adopté la directive 2000/60/CE¹ établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Son objectif est de réduire progressivement d'ici 2020, les rejets, les émissions, et les pertes de substances dites prioritaires.

Dans ce cadre, une action de recherche et de réduction des substances dangereuses dans l'eau (RSDE²) a été initiée par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) dans chaque région française. L'INERIS apporte son soutien technique au MEDD et aux comités de pilotage régionaux pour faciliter le suivi de ces actions, notamment lors de l'exploitation des résultats, et de l'élaboration des tableaux de bord nationaux (et éventuellement régionaux).

Parmi les 87 substances retenues pour cette opération, figurent les paraffines chlorées à chaînes courtes (SCCPs). Ces dernières sont produites depuis les années 90, et sont largement utilisées dans de nombreux secteurs d'activités (retardateur de flamme, composant d'huile de coupe, etc.), et notamment en remplacement des polychlorobiphényles (PCB) interdits en 1980³. De par leurs propriétés physico-chimiques, elles s'accumulent préférentiellement dans les sédiments, et les matières en suspension.

Depuis les années 1970, des équipes scientifiques nord américaines et européennes travaillent sur la mise au point d'une méthode analytique pour le dosage des SCCPs, mais aucune méthode de routine n'existe à ce jour. En effet, le choix de l'étalon de dosage approprié à l'échantillon à doser demeure problématique.

Au cours des travaux réalisés au sein de l'INERIS, nous avons montré que l'étude simple de deux paramètres peut faciliter la caractérisation des caractéristiques physico-chimiques des échantillons de SCCPs, et donc le choix de l'étalon de dosage.

3. GENERALITES

Les paraffines chlorées sont des hydrocarbures, principalement linéaires (90 %), contenant un nombre variable d'atomes de carbone (m) et de chlore (n) (Figure 1)³.

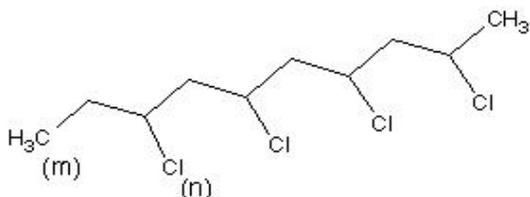


Figure 1 Formule développée des SCCPs

Les mélanges commerciaux de PCAs sont classés en trois catégories selon le nombre d'atomes de carbone que comporte la chaîne : C₁₀-C₁₃ (SCCPs), C₁₄-C₁₇ (MCCPs), C₂₀-C₃₀ (LCCPs). Ces mélanges sont ensuite classés en fonction du pourcentage massique de chlore qui peut varier de 20 à 80 % (Tableau 1).

<i>Appellation Commerciale</i>	<i>CP</i>	<i>% Cl</i>
Cereclor 70L [®]	C ₁₀ -C ₁₃	69
Hordalub 17 [®]	C ₁₀ -C ₁₃	49
Hordaflex SP [®]	C ₁₄ -C ₁₇	56
Cereclor S52 [®]	C ₁₄ -C ₁₇	52
Chloroparaffin 30fl [®]	C ₁₈ -C ₂₀	35

Tableau 1 Exemples de mélanges commerciaux de paraffines chlorées

Les paraffines chlorées sont produites par chloration directe de mélanges d'hydrocarbures avec du chlore moléculaire (Cl₂), à hautes températures. Aucun catalyseur n'est nécessaire, bien que la lumière visible soit souvent utilisée pour initier la réaction³. Ces produits ont été utilisés pour de nombreuses applications dans l'industrie, notamment comme composants d'huiles de coupes industrielles pour l'usinage de métaux, comme retardateurs de flamme ou additifs dans les caoutchoucs, les peintures et les mastics, et enfin, comme apprêts pour les produits en cuir et certains textiles.

En raison des procédés de fabrication, les SCCPs représentent une famille chimique complexe - longueur de chaîne et degré de chloration variables - comme l'illustre le tableau 2.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	total
m														
10	5	25	60	110	126	110	60	25	5	1	-	-	-	527
11	6	30	85	170	236	236	170	85	30	6	1	-	-	1055
12	6	36	110	255	396	472	396	255	110	36	7	1	-	2080
13	7	42	146	365	651	868	868	651	365	146	42	7	1	4166
														7828

Tableau 2 Nombre maximum d'isomères de position des SCCPs calculé selon l'hypothèse que chaque atome de carbone ne peut porter qu'un seul atome de chlore. Avec m et n respectivement nombre d'atomes de carbone et de chlore⁴

Cette complexité est à l'origine du fait qu'actuellement, il n'existe aucune méthode simple et applicable en routine, pour réaliser le dosage des SCCPs. En effet, le nombre de molécules à séparer est trop important pour réaliser un dosage de chacune d'entre elles, ou pour en choisir certaines comme représentatives du mélange comme dans le cas des PCBs.

4. PRINCIPALES TECHNIQUES ANALYTIQUES - LIMITES

Jusqu'à présent, les principales approches envisagées pour effectuer le dosage des SCCPs reposent toutes sur l'utilisation de la chromatographie associée à différents types de détecteurs (FID, ECD, détecteur de masse). La réponse de chacun de ces détecteurs est fonction des caractéristiques physico-chimiques des molécules à doser.

En règle générale, le dosage des composés par chromatographie est effectué en utilisant des solutions synthétiques de concentrations connues. L'analyse de ces dernières permet d'établir la courbe d'étalonnage qui définit la relation entre le signal mesuré par le détecteur et la concentration de la solution injectée.

Dans le cas des SCCPs, le taux de chloration et la distribution en chaînes carbonées sont les caractéristiques physico-chimiques qui vont affecter la réponse du détecteur. Ainsi, deux solutions de concentrations identiques n'engendreront pas obligatoirement le même signal si les SCCPs contenus ne possèdent pas le même taux de chloration et la même répartition en chaînes carbonées.

Il est donc primordial de caractériser au préalable l'échantillon à doser afin de choisir la solution synthétique la plus appropriée pour établir la courbe d'étalonnage.

Nous nous sommes intéressés aux différentes approches afin de résumer les informations qu'elles permettent d'obtenir ainsi que leurs limites.

Un rapide inventaire de toutes les approches envisagées en chromatographie en phase gazeuse nous a permis de mettre en évidence les difficultés récurrentes, rencontrées lors de l'analyse des SCCPs. Parmi elles, figurent le choix du détecteur, de la purification, mais nous avons plus particulièrement tenu à insister sur l'objet de notre étude, c'est à dire le choix de l'étalon de dosage.

4.1 TECHNIQUE DU SQUELETTE CARBONE AVEC DETECTEUR PAR IONISATION DE FLAMME (FID)

Le principe de cette méthode repose sur une déchloration préalable de l'échantillon de SCCPs à l'aide de H_2 , au niveau de l'injecteur de l'appareil, en présence d'un catalyseur au palladium. Un mélange de 4 hydrocarbures C_{10} , C_{11} , C_{12} , C_{13} correspondant aux différents groupes de congénères est ainsi obtenu puis analysé par GC/FID. Un exemple de chromatogramme est présenté à la figure 2.

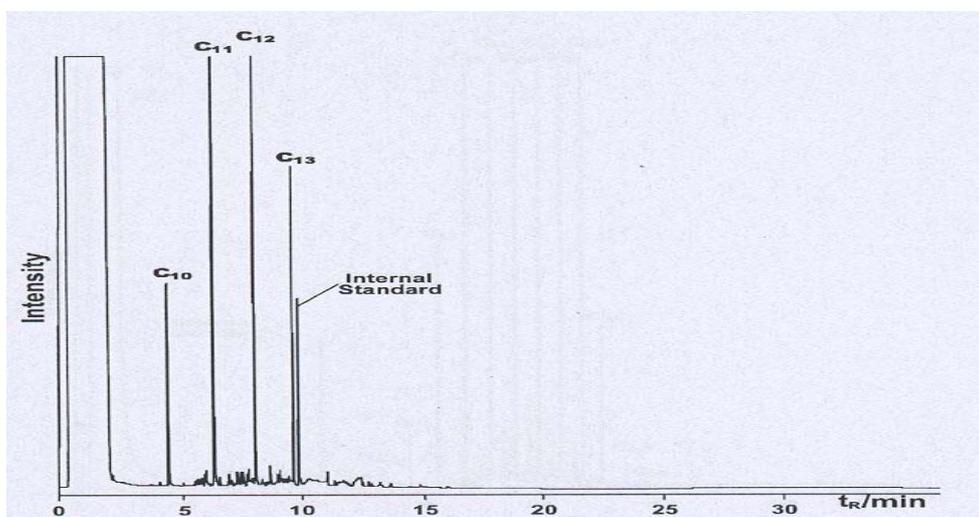


Figure 2 Analyse d'un mélange Hordalub 500® (C_{10} - C_{13} , 62%) à l'aide de la technique du squelette carbonée⁵.

Cette technique d'analyse permet de caractériser partiellement l'échantillon. En effet, elle permet de calculer la distribution en chaînes carbonées de l'échantillon, mais elle ne donne aucun renseignement sur son taux de chloration.

A l'heure actuelle, il est donc impossible de choisir correctement l'étalon de dosage en s'appuyant sur les résultats fournis par ce type d'analyse.

4.2 DETECTEUR A CAPTURE D'ELECTRONS (ECD)

Une autre méthode consiste à étudier les SCCPs par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur ECD, spécifique des composés halogénés. Les profils chromatographiques obtenus pour ce type de mélanges, sont généralement mal définis (figure 3).

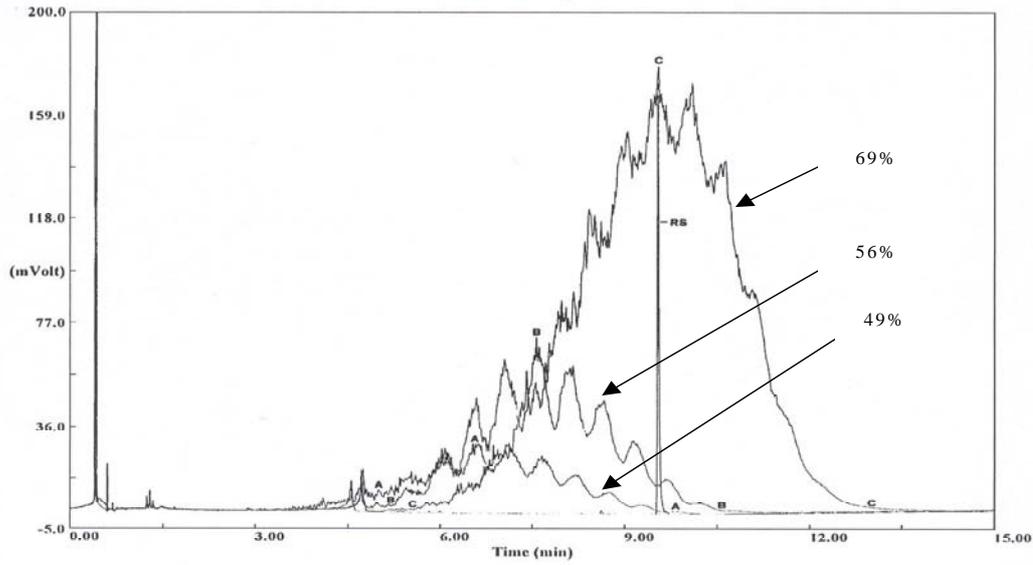


Figure 3 Chromatogrammes de solutions de SCCPs à divers degré de chloration analysés par CG/ECD (quantité injectée : 50ng)⁶

Chaque pic large représente un grand nombre de pics coélués, ce qui augmente l'incidence d'interférences avec d'autres composés halogénés, tels que les pesticides chlorés, PCB, MCCPs. Il est donc nécessaire de procéder à une purification adaptée avant l'injection pour s'affranchir de cette difficulté.

Nous pouvons également constater que l'intensité des signaux diffère de façon importante pour l'injection d'une même quantité d'échantillons SCCPs possédant des degrés de chloration différents. En effet, dans le cadre des détecteurs de type ECD, les facteurs de réponse varient en fonction du degré de chloration des molécules (figure 3).

Dans ce cas, il est impossible de déterminer le taux de chloration et la distribution en chaînes carbonées de l'échantillon et donc de le caractériser.

4.3 DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE (SM)

Dans le cas d'analyse de mélanges complexes tels que les SCCPs, le spectromètre de masse est à l'heure actuelle le détecteur le plus utilisé en raison de sa sensibilité et de sa capacité à faciliter l'identification des composés dosés^{7,8}.

Deux modes d'acquisition peuvent être employés, d'une part le mode FULL SCAN qui consiste à acquérir un spectre de masse complet et à identifier les composés, et d'autre part le mode SIM qui consiste à acquérir une sélection de fragments de masse m/z.

Afin de produire les fragments des composés à analyser, la CG/SM peut être utilisée avec deux types d'ionisation : l'impact électronique (EI) et l'ionisation chimique (CI)

A l'heure actuelle, quel que soit le mode d'utilisation de ce type de détecteur, il est extrêmement difficile de remonter au taux de chloration et à la distribution en chaînes carbonées de l'échantillon à analyser. En effet, cette détermination nécessiterait plusieurs analyses du même échantillon dont l'exploitation s'avèrerait généralement longue et difficile.

4.4 BILAN

La difficulté de l'analyse des SCCPs est étroitement liée au fait qu'ils se présentent sous forme de mélanges complexes comportant plusieurs milliers d'isomères de position qui ne peuvent être séparés par les techniques analytiques actuelles, notamment la chromatographie (cf : tableau 2).

Quel que soit la technique d'analyse employée, la caractérisation de l'échantillon à doser (taux de chloration et distribution en chaînes carbonées) n'est pas facilement réalisable, rendant le choix de l'étalon difficile voire même impossible.

Jusqu'à présent, les sujets concernant la préparation et la purification des extraits environnementaux sont régulièrement traités dans la littérature scientifique, alors que celui du choix de l'étalon n'est que très peu abordé. En effet, il est généralement reconnu comme facteur limitant, mais aucune étude n'a permis d'établir une méthode simple pour caractériser l'échantillon à doser. C'est pourquoi, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à la mise au point d'une telle méthode.

5. CHOIX DE L'ÉTALON

5.1 IMPORTANCE DU CHOIX DE L'ÉTALON ET APPROCHES UTILISEES

Afin d'illustrer l'importance que revêt le choix de l'étalon, nous avons fait figurer dans le tableau 3, les pourcentages d'erreurs théoriques pour l'estimation des concentrations de différents SCCPs (51,5 % ; 55,5 % et 63%) dues au mauvais choix de l'étalon de dosage. Dans chacun des cas, nous avons effectué le dosage de l'une des trois solutions synthétiques de SCCPs à 100 ng/mL, par rapport à un étalonnage réalisé avec chacune des trois solutions. Les analyses ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse utilisé en mode ECNI. Le signal qui a servi pour le calcul est la somme des aires des ions de masse $m/z = 70$ et $m/z = 71$, correspondant respectivement, aux fragments $[Cl_2]^-$ et $[HCl_2]^-$

SCCPs dosés	51,5	55,5	63
Etalons			
51,5	0	+101	+479
55,5	-12	0	+60
63	-75	-60	0

Tableau 3 Pourcentage d'erreur obtenu lors du dosage des SCCPs (51,5 % ; 55,5 % ; et 63 %) par des SCCPs (51,5 % ; 55,5 % ; et 63 %)

Les résultats du tableau 3 ont été calculés à partir de la formule suivante :

$$Erreur = \frac{\left(Aire_{\text{échantillon}} \times \frac{C_{\text{étalon}}}{Aire_{\text{étalon}}} \right) - C_{\text{échantillon}}}{C_{\text{échantillon}}} \times 100$$

Les valeurs ainsi obtenues mettent en évidence qu'une erreur dans le choix de l'étalon peut entraîner une sous-estimation ou une sur-estimation des résultats, selon les cas, pouvant aller jusqu'à plus de 400%. Afin de réduire cette erreur, l'étalon et l'échantillon doivent posséder une répartition en chaînes carbonées similaire et un pourcentage de chlore voisin. En effet, les deux détecteurs les plus adaptés pour le dosage des SCCPs (ECD et masse/ECNI) sont très sensibles à la teneur en chlore des composés.

5.2 METHODES ENVISAGEE PAR L'INERIS

Des études ont été réalisées au sein de l'INERIS afin de développer une méthode rapide qui permette de déterminer le taux de chloration d'un mélange de SCCPs.

5.2.1 Détermination du taux de chloration par spectrométrie de masse

Afin de déterminer quel paramètre suivre, nous nous sommes inspirés de la méthode utilisée par les producteurs pour suivre la chloration des paraffines. En effet, ces derniers arrêtent la réaction de chloration lorsque l'indice de réfraction du milieu réactionnel atteint la valeur correspondant aux taux de chloration souhaité. Cependant, ce paramètre ne peut être utilisé dans le traitement analytique d'échantillons environnementaux, car sa valeur dépend de la concentration en SCCPs recherchée dans l'échantillon. Nous avons donc entrepris d'identifier un nouveau paramètre permettant d'obtenir le même type d'information.

L'ensemble de l'étude a été réalisée en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse utilisé en mode SIM sur les ions $[\text{HCl}_2]^-$ et $[\text{Cl}_2]^-$ obtenus par ionisation chimique négative. Les ions de masse $m/z = 70$ et 71 correspondant respectivement aux fragments $[\text{HCl}_2]^-$ et $[\text{Cl}_2]^-$ sont généralement utilisés pour réaliser le dosage des SCCPs. Ils possèdent la particularité d'être spécifiques des composés chlorés, sans être pour autant spécifiques d'une seule et unique molécule. Des études menées par Castells et *al.* ont montré que la formation de ces ions dépend de la structure des congénères⁷. Pour ces deux raisons, leurs abondances pourraient servir d'indicateurs du degré de chloration du mélange.

Afin de nous affranchir du problème de leur dépendance vis-à-vis de la concentration en SCCPs dans l'échantillon, nous avons finalement choisi d'étudier le rapport des aires de ces deux signaux.

$$R = \frac{A_{70}}{A_{71}}$$

En réalisant cette étude, nous avons mis en évidence une relation entre R et le pourcentage de chlore et entre R et la distribution en chaînes carbonées de l'échantillon de SCCPs.

En déterminant la distribution en chaînes carbonées à l'aide la technique du squelette carboné avec détecteur par ionisation de flamme, et en utilisant R , il est alors possible de caractériser complètement l'échantillon à doser, et donc de choisir l'étalon de dosage possédant les mêmes caractéristiques physico-chimiques.

5.2.2 Détermination du taux de chloration par l'étude du profil chromatographique

Une seconde étude réalisée au sein de l'INERIS a permis d'établir une relation entre le taux de chloration et le profil chromatographique obtenu lors de l'analyse. Ce travail a également été réalisé en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse utilisé en mode SIM sur les ions $[\text{HCl}_2]^-$ et $[\text{Cl}_2]^-$ obtenus par ionisation chimique négative.

Nous avons décidé de modéliser le profil chromatographique obtenu par une enveloppe dans le but de définir le temps de rétention moyen, $T_{r \text{ moyen}}$ pour lequel le maximum de l'enveloppe est atteint. Le modèle que nous avons retenu est celui de la parabole, en raison de sa bonne superposition avec le profil chromatographique des SCCPs, et de la simplicité des calculs qui en résulte.

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence une relation entre $T_{r \text{ moyen}}$, et le taux de chloration et la distribution en chaînes carbonées des SCCPs étudiés.

Tout comme dans l'étude précédente, l'utilisation de la technique du squelette carboné avec détecteur par ionisation de flamme permet de déterminer la distribution en chaînes carbonées. Cette information associée au taux de chloration déterminé à l'aide de $T_{r \text{ moyen}}$ permet de caractériser complètement l'échantillon à doser, et donc de choisir l'étalon de dosage possédant les mêmes propriétés physico-chimiques.

6. CONCLUSION

A l'heure actuelle, il n'existe aucune méthode simple et applicable en routine afin de doser les SCCPs dans l'environnement. Plusieurs approches reposant sur la chromatographie en phase gazeuse ont été envisagées mais chacune d'entre elles est limitée par le choix de l'étalon de dosage. Jusqu'à présent, aucune étude n'a permis de mettre au point une méthode simple afin de caractériser l'échantillon à doser dans le but de faciliter le choix de l'étalon de dosage.

Au cours de ce travail repris de façon plus exhaustive dans le rapport INERIS DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0112, nous avons défini deux paramètres R et T_r ayant chacun une relation avec le taux de chloration du mélange de SCCPs contenus dans l'échantillon doser.

La détermination du taux de chloration ainsi réalisée associée à la détermination de la distribution en chaînes carbonées pourra permettre d'éliminer la principale source d'erreur de dosage des SCCPs. Compte tenu de l'approche innovante envisagée, l'ensemble des travaux sera proposé pour une publication scientifique dans un journal spécialisé en chimie analytique.

7. REFERENCES

¹ Directive 200/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

Journal officiel des Communautés européennes (2000) L327/1-75

² <http://rsde.ineris.fr/>

³ EUR 19010 European Union Risk Assessment Report. Alkanes, C10-13, chloro-, volume 4 (2000) 166p.

⁴ Lepom P.

Methods for the Analysis of Short-Chain Chlorinated Paraffins – An Overview – International Workshop on the Analysis of Short-Chain Chlorinated Paraffins in the Aquatic Environment, Berlin, (2003) 27/28 November

⁵ Koh I.-O., Rotard W., Thiemann W. H.-P.

Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction gas chromatography

Chemosphere (2002) 47 : 219–227

⁶ Randegger-Vollrath

Determination of chlorinated paraffins in cutting fluids and lubricants

Fresenius J. Anal. Chem. (1998) 360 : 62-68

⁷ Castells P., Santos F. J., Galceran, M. T.

Evaluation of three ionisation modes for the analysis of chlorinated paraffins by gas chromatography/ion-trap mass spectrometry

Rapid Commun. Mass. Spectrom (2004) 18 : 529-536

⁸ Zencak Z., Reth M., Oehme M.

Dichloromethane-enhanced negative ion chemical ionization for the determination polychlorinated *n*-alkanes
Anal. Chem. (2003) 75 : 2487-2492

ETAT DE L'ART

chloro, C10-13, alcanes

Rapport final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
 Direction de l'Eau
 20, avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1

10 FÉVRIER 2005

Ce document comporte 23 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	NGUYEN Régis	STRUB Marie-Pierre	MORIN Anne
Qualité	Ingénieur de la DRC	Ingénieur de la DRC	Responsable de l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	3
2. GLOSSAIRE	4
3. INTRODUCTION	5
4. GENERALITES	6
4.1 Identification	6
4.2 Propriétés physico-chimiques	7
4.3 Production et utilisation	7
4.4 Sources de pollution.....	8
4.5 Etudes toxicologiques	8
5. METHODES ANALYTIQUES	10
5.1 Choix de l'étalon.....	10
5.2 Extraction.....	11
5.3 Purification.....	14
5.4 Séparation et quantification	14
6. CONCLUSION	20
6.1 Choix de l'étalon.....	20
6.2 Choix de la technique d'analyse	20
6.3 Amélioration de la purification.....	20
7. RÉFÉRENCES	21

1. RESUME

Les chloro, C₁₀-C₁₃, alcanes (SCCPs) sont des molécules produites depuis les années 1930, mais leur production a énormément augmenté lorsqu'elles ont remplacé les PCB après l'interdiction de leur utilisation dans les années 1980. Dans l'environnement, ces composés très hydrophobes se retrouvent essentiellement dans les sols, les sédiments et l'eau.

Plusieurs études ont montré qu'ils étaient toxiques pour les invertébrés aquatiques et d'autre part, l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC) a établi que les SCCPs possédant 12 atomes de carbones et un taux de chloration de 60% sont potentiellement carcinogènes pour l'homme (Groupe 2B). Dans le cadre de la directive 2000/60/EC, les SCCPs ont récemment été incluses dans la liste des substances dangereuses prioritaires établie lors de la décision N°2455/2001/CE du Parlement Européen et du Conseil. De ce fait, le développement de méthodes analytiques pour leur dosage est nécessaire.

L'analyse des SCCPs est extrêmement difficile, en raison du nombre important de congénères contenus dans les mélanges industriels. A l'heure actuelle, seules quelques approches sont disponibles. Elles reposent essentiellement sur la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur ECD ou à un détecteur de masse. Cependant, aucune méthode simple, peu onéreuse et permettant d'obtenir un résultat précis n'est disponible pour les laboratoires environnementaux.

2. GLOSSAIRE

ASE	Accelerated solvent extraction
CV _r	Coefficient de variation de répétabilité
CV _R	Coefficient de variation reproductibilité
ECB	Bureau Européen des Substances Chimiques
ECD	Détecteur par capture d'électrons
ECNI	Ionisation chimique négative par capture d'électron
EI	Ionisation par impact électronique
FID	Détecteur par ionisation de flamme
IARC	Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer
CL ₅₀	Concentration létale pour 50% de la population testée
LCCPs	Paraffines chlorées à chaînes longues (C ₂₀ -C ₃₀)
LD	Limite de détection
LLE	Extraction liquide/liquide
K _{ow}	Coefficient de partition octanol/eau
MCCPs	Paraffines chlorées à chaînes moyennes (C ₁₄ -C ₁₇)
PCI	Ionisation chimique positive
PDMS	Polydiméthylsiloxane
SCCPs	Paraffines chlorées à chaînes courtes (C ₁₀ -C ₁₃)
SIM	Selected Ion Monitoring
SPE	Extraction en phase solide
SPME	Micro-extraction en phase solide

3. INTRODUCTION

La directive européenne 2000/60/CE, adoptée le 22 décembre 2000 établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau¹. Elle vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement d'ici 2020, les rejets, les émissions et les pertes de substances dites prioritaires. Une première liste de 33 molécules, parmi lesquelles figurent les C10-13 chloroalcanes, a été établie lors de la décision N°2455/2001/CE du Parlement Européen et du Conseil².

Dans ce cadre, une action de recherche et de réduction des substances dangereuses a été initiée par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, dans chaque région française. L'INERIS apporte son soutien technique au MEDD et aux comités de pilotage régionaux pour faciliter le suivi de ces actions, notamment lors de l'exploitation des résultats, et de l'élaboration des tableaux de bord nationaux (et éventuellement régionaux).

Afin de réaliser ces études, il est nécessaire de déterminer les concentrations de ces molécules dans l'environnement. En ce qui concerne les SCCPs, il n'existe actuellement aucune méthode analytique simple qui puisse être appliquée par les laboratoires environnementaux. Le but principal de ce rapport est d'effectuer un inventaire des approches développées jusqu'à ce jour.

4. GENERALITES³

4.1 IDENTIFICATION

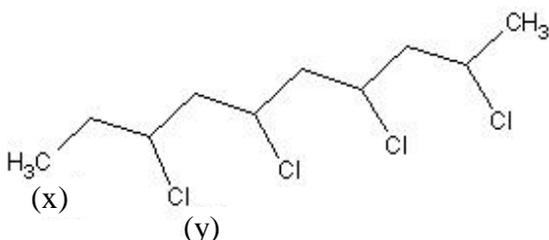


Figure 1. Formule générale des SCCPs

x : nombre d'atomes de chlore

y : nombre d'atomes de carbone

Numéro CAS :	85535-84-8
Numéro EINECS :	287-476-5
Nom IUPAC :	chloro, C10-13, alcanes
Formule moléculaire :	$C_xH_{(2x+2-y)}Cl_y$ avec $x=10-13$ et $y=1-13$
Masse moléculaire (g/mol) :	320-500

Il existe une large gamme de paraffines chlorées C₁₀₋₁₃. En règle générale, elles sont commercialisées sous forme de mélanges de chaînes carbonées de différentes longueurs ayant des taux de chloration pouvant varier de 30 % à 70 %.

Bien que ne faisant pas partie de cette étude, il est à noter qu'il existe dans le commerce deux autres types de paraffines chlorées : les chloro, C₁₄₋₁₇, alcanes dits « chaînes moyennes » et les chloro, C₂₀₋₃₀, alcanes dits « chaînes longues ».

4.2 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Quel que soit le taux de chloration, les SCCPs sont relativement stables vis-à-vis des attaques chimiques, de l'hydrolyse et des hautes températures (<200°C). Leurs propriétés physico-chimiques (tableau 1) sont directement fonction du pourcentage de chlore.

Tableau 1. Principales caractéristiques physico chimiques des SCCPs

<i>Propriétés</i>	<i>Taux de chloration</i>	<i>Valeur</i>
Masse molaire (g/mole)	49-70	320-500
Etat	49-70	Liquide incolore à jaune
Point d'ébullition (°C)	49-70	>200
Densité (g/cm ³) ⁴	49-70	1,2-1,6
Pression de vapeur (Pa)	50	0,021
Solubilité dans l'eau (mg/L)	59	0,15-0,47
Log K _{ow} ^{5,6}	49	4,39-6,93
	60	4,48-7,38
	63	5,47-7,30
	70	5,68-8,69
	71	5,37-8,01

Les SCCPs sont des composés peu volatils dont le coefficient de partition K_{ow} augmente avec le taux de chloration. Ils auront donc tendance à s'accumuler dans les matières en suspension, les sédiments et les sols.

4.3 PRODUCTION ET UTILISATION

En Europe, le niveau de production des SCCPs se situe pour l'année 1995 en dessous de 15 000 tonnes⁷, qui proviennent essentiellement de deux compagnies chimiques mais sous différentes appellations. Les SCCPs sont obtenues par chloration de paraffines à hautes températures (80-100°C), à l'aide de chlore gazeux en présence de lumière⁸. En fin de synthèse, des additifs, tels que des huiles végétales époxydées, sont ajoutés, afin d'accroître la stabilité des composés notamment vis-à-vis de la température et de la lumière.

De par l'étendue de leurs propriétés physico-chimiques, les SCCPs sont présents dans de nombreuses applications : en tant qu'additifs dans les fluides de coupes, dans les mastics, et également en tant que retardateurs de flamme pour les adhésifs et les textiles⁷.

4.4 SOURCES DE POLLUTION

La pollution de l'environnement liée aux SCCPs provient essentiellement d'émissions non contrôlées lors de leur production, de leur mise en œuvre, ou de la fin de vie des produits manufacturés qui en contiennent. Une étude réalisée sur les SCCPs par le Bureau Européen des Substances Chimiques (ECB), a permis d'estimer les quantités émises dans l'environnement à chacune de ces étapes. Les principaux résultats (tableau 2), montrent que la pollution provient en majorité de l'industrie métallurgique et qu'elle affecte surtout le milieu aquatique³.

Tableau 2. Principales sources de pollution en SCCPs

<i>Source de la pollution</i>	<i>Quantité relarguée en Europe (estimée)</i>	<i>Milieu concerné</i>
Production	<36,6 kg/an	aquatique
Industrie métallurgique	1 711 tonnes/an	aquatique
Travail du cuir	393,9 kg/an	air
	27,3 tonnes/an	aquatique

4.5 ÉTUDES TOXICOLOGIQUES

En tout premier lieu, il est important de signaler que très peu de données sont actuellement disponibles en ce qui concerne les effets toxiques des SCCPs chez l'être humain. Cependant, quelques études ont été réalisées chez les souris et les rats.

4.5.1 Effets aigus

Les quelques études réalisées ont montré que les SCCPs ne provoquaient que très peu d'effets aigus, telle qu'une irritation faible de la peau et moyenne des yeux pouvant provenir des additifs.⁹

Une étude, non publiée, réalisée en 1966 a montré que la CL₅₀ chez les rats était de 8,2 g/kg chez les rats¹⁰. Cependant, aucune donnée sur les longueurs de chaînes et les taux de chloration n'était fournie.

Lors d'une étude menée sur des groupes de 10 rats nourris avec des concentrations allant de 0,8 g/kg jusqu'à 13,6 g/kg de C₁₂ (60%), les animaux se sont montrés inactifs et ataxiques mais aucun décès n'a été observé¹¹.

4.5.2 Effets chroniques

Les effets chroniques engendrés par ces molécules consistent essentiellement, chez les souris et les rats, en une diminution globale de la masse corporelle et une augmentation de celle des reins^{11,12}.

4.5.3 Effets mutagènes¹¹

En raison de leur faible réactivité chimique, ces molécules ne semblent pas induire d'effets mutagènes chez les souris et les rats.

4.5.4 Effets carcinogènes¹¹

Des études menées sur des souris ont mis en évidence une augmentation du nombre d'adénomes et de carcinomes au niveau du foie et de la thyroïde en fonction de la dose de SCCPs administrée.

A l'heure actuelle aucune étude chez l'homme n'est disponible, mais l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC) a établi que les SCCPs de type C₁₂ possédant un taux de chloration de 60% sont potentiellement carcinogènes pour l'homme (Groupe 2B).

5. METHODES ANALYTIQUES

Les différentes approches étudiées pour l'analyse des SCCPs sont généralement constituées de quatre étapes successives :

- Le choix de l'étalon de dosage
- L'extraction
- La purification
- La quantification

5.1 CHOIX DE L'ETALON

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^{13,14} (tableau 3). Par chromatographie en phase gazeuse ou liquide, les profils obtenus sont mal définis (figure 2) et peuvent dissimuler des pics associés à une impureté qui peut entraîner des interférences.

Tableau 3. Nombre maximum d'isomères de position possibles pour un mélange de SCCPs
($C_xH_{2x+2-y}Cl_y$)¹⁴

y	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	S
x														
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

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.

5.1.1 Par comparaison des empreintes chromatographiques

Actuellement, la comparaison de l'empreinte chromatographique obtenue pour l'échantillon avec celles obtenues pour différents étalons, est l'une des méthodes employées pour choisir l'étalon qui servira à réaliser le dosage¹⁵. Cependant, ce choix est rendu difficile d'une part, en raison du devenir des SCCPs dans l'environnement qui peut entraîner une modification du pourcentage de chloration, et d'autre part, par son manque de précision dans l'attribution du taux de chloration. Des erreurs peuvent également être induites par la présence d'additifs (stabilisants) contenus dans les étalons vendus dans le commerce, et qui peuvent interférer lors de la détection.

5.1.2 Par l'étude de masses caractéristiques obtenues par spectrométrie de masse en ionisation chimique négative*

Des études en spectrométrie de masse par ionisation chimique négative portant sur les différentes classes de SCCPs ont montré que chaque pic large des chromatogrammes obtenus contenaient des masses spécifiques à des temps de rétention bien précis¹⁵.

Ces temps de rétention et ces masses spécifiques peuvent permettre d'établir à quelle famille appartient l'échantillon (SCCPs, MCCPs, ou LCCPs) et de préciser quel est son taux de chloration¹⁵.

Cependant, ces mêmes études ont également montré que des mélanges différents pouvaient avoir des caractéristiques identiques, ou bien encore que des mélanges identiques pouvaient avoir des caractéristiques différentes.

Bien que plusieurs approches aient été envisagées pour caractériser le taux de chloration des SCCPs, aucune ne s'est réellement montrée fiable et facile d'utilisation.

5.2 EXTRACTION

En raison de leurs propriétés physico-chimiques, notamment des coefficients de partition octanol-eau élevés ($4,39 < \log K_{ow} < 8,69$), les SCCPs sont très peu solubles dans l'eau (de 150 à 470 µg/L). Dans l'environnement, elles s'accumulent donc préférentiellement dans les sols, les sédiments ou bien encore dans la fraction lipidique des organismes. La majorité des études réalisées jusqu'à présent a essentiellement traité de l'optimisation de l'extraction dans ce type de matrices dites « solides », cependant quelques éléments dans le domaine de l'extraction de l'eau seront abordés.

En règle générale, les techniques d'extraction employées dans le cas des SCCPs sont en grande partie identiques à celles utilisées pour les autres polluants organochlorés comme l'extraction liquide-liquide (LLE), l'extraction en phase solide (SPE et SPME), l'extraction au soxhlet, et l'extraction par liquide pressurisé.

* voir paragraphe 5.4.2.3.2

5.2.1 Matrice eau

Dans le cas de l'eau, trois types d'extraction ont été étudiées : l'extraction liquide-liquide (LLE), l'extraction en phase solide (SPE) et la micro-extraction en phase solide (SPME).

5.2.1.1 Extraction liquide/liquide (LLE)

La technique la plus employée dans le domaine de l'eau demeure l'extraction liquide-liquide. Elle utilise un solvant peu polaire par exemple le dichlorométhane, ou l'hexane. Cette technique permet d'obtenir de très bons niveaux de pré-concentration allant jusqu'à 1 ng/L¹⁶. Cependant, cette technique est coûteuse, car elle nécessite l'utilisation de grands volumes de solvants, et peu sélective car il y a co-extraction de molécules apolaires non désirées.

Après l'extraction, une étape de purification est donc nécessaire pour séparer les SCCPs des autres molécules également extraites et qui peuvent interférer lors de la détection.

5.2.1.2 Extraction en phase solide (SPE)

Une alternative à l'extraction liquide/liquide, est l'extraction en phase solide. Cette technique, facilement automatisable permet de limiter l'utilisation de grands volumes de solvant. Les principaux supports d'adsorption qu'elle met en jeu sont greffés avec des chaînes de type C18 (voir tableau 4).

Tout comme l'extraction liquide/liquide, elle permet d'atteindre des niveaux de pré-concentration permettant l'analyse d'eaux propres ou d'eaux de rivières de concentrations de l'ordre de 1 ng/L¹⁶. Cependant, le manque de spécificité reste un inconvénient majeur et une purification ultérieure sera nécessaire.

Tableau 4. Rendements d'extraction en SPE pour différents types de phases¹⁶

<i>Cartouche SPE</i>	<i>Moyenne des rendements (%)</i>	<i>CV_R (%)</i>
Bond Elut-C18	96	5
Discovery DSC-18	93	6
Supelclean ENVI-18	90	6
Discovery DSC-18LT	64	8

5.2.1.3 Micro-extraction en phase solide (SPME)

La dernière approche utilisée pour extraire les SCCPs de l'eau est la micro-extraction en phase solide (SPME). Les premières études réalisées sur des fibres polydiméthylsiloxane (PDMS), 100µm, montrent que les seuils de détections obtenus sont de 20 à 25 fois supérieurs à ceux obtenus en SPE (voir tableau 5). Les résultats de cette approche restent toutefois dépendants de la nature de la fibre employée.

Tableau 5. Limites de détection des SCCPs en SPE et SPME selon le type de matrice ¹⁶

<i>Type d'eau dopée</i>	<i>% CV_R (n=5)</i>		<i>LD (µg/L)</i>	
	<i>SPE</i>	<i>SPME</i>	<i>SPE</i>	<i>SPME</i>
Eau Milli-Q	8	19	0,005	0,1
Eau de distribution	8	18	0,005	0,1
Eau de rivière	9	21	0,02	0,5

5.2.2 Matrice solide (sol, sédiment, biota)

Quelle que soit la provenance de l'échantillon, deux techniques d'extraction sont généralement utilisées : l'extraction par soxhlet^{13,17} et l'extraction par liquide pressurisé (ASE)^{18,19}.

5.2.2.1 Extraction par soxhlet

Différents solvants ou mélanges de solvants ont été étudiés afin d'extraire les SCCPs des matrices solides :

- dichlorométhane
- *n*-hexane / dichlorométhane (1/1)
- *n*-hexane / éther diéthylique (9/1)

5.2.2.2 Extraction par ASE

Après optimisation des paramètres, cette technique permet d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus lors d'une extraction au soxhlet. De plus, elle nécessite un volume moins important en solvant, moins de temps et elle peut être automatisée. Les paramètres généralement programmés sont les suivants :

- Température (°C) : 100
- Pression (atm) : 136
- Temps (min) : 30

5.3 PURIFICATION

Quel que soit le type de matrice traitée, les étapes de purification ont pour objectif, d'une part de supprimer les interférences liées à la présence d'autres composés récupérés lors de l'extraction, et d'autre part de réduire au maximum le bruit de fond lors de l'analyse.

Parmi les principaux interférents rencontrés lors de l'analyse des SCCPs, on peut citer 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 purifications se font généralement par chromatographie sur gel de silice, sur florisil® en utilisant comme phase mobile des solvants ou des mélanges de solvants peu polaires (dichlorométhane, hexane) après un traitement à l'acide sulfurique pour séparer les lipides, le cas échéant. La chromatographie d'exclusion stérique (GPC) peut également être employée. Mais à ce jour, aucune purification simple ne permet d'isoler uniquement les SCCPs.

5.4 SEPARATION ET QUANTIFICATION

5.4.1 Séparation

Les différentes approches analytiques utilisées pour les SCCPs emploient essentiellement la chromatographie en phase gazeuse pour la séparation et la quantification. En raison du nombre important de molécules contenues dans les mélanges, il est impossible de réaliser la séparation complète des SCCPs. Le passage par un chromatographe en phase gazeuse permet uniquement de différencier des groupes de congénères et d'établir un profil pouvant aider à l'identification du mélange contenu dans l'échantillon (figure 2).

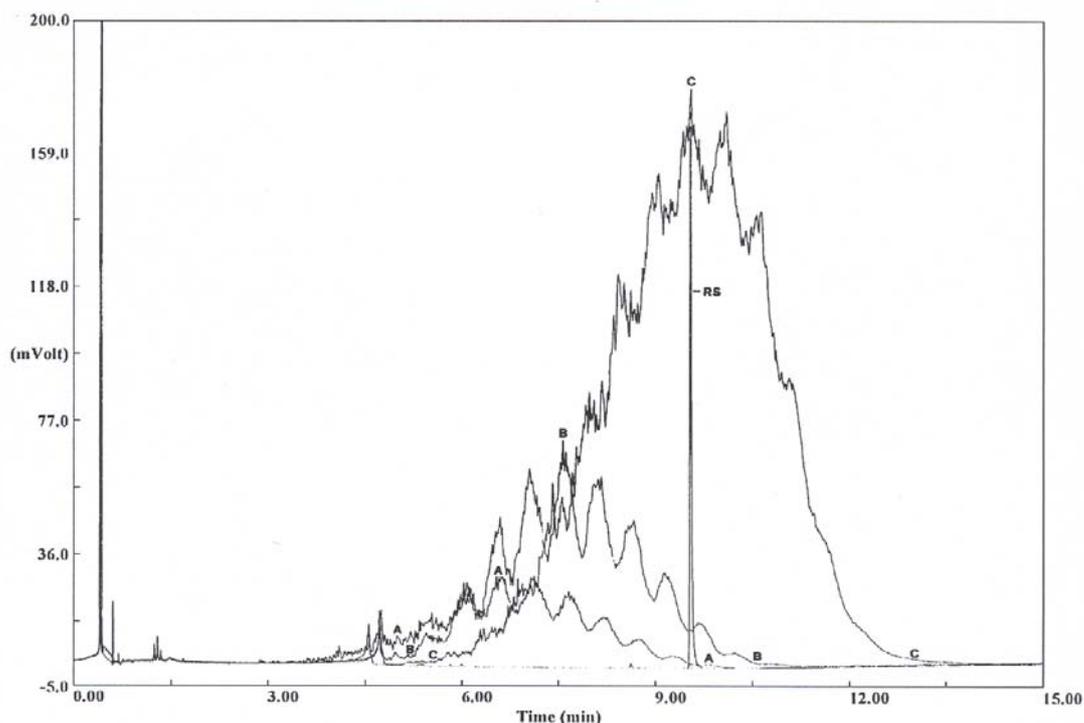


Figure 2. Chromatogrammes de différents SCCPs (taux de chloration A: 49%; B: 56%; C:69%) obtenus par GC/ECD. Quantité injectée : 50ng.¹⁵

Les colonnes couramment employées sont des colonnes capillaires très peu polaires de type DB-1 ou DB-5.

Les profils obtenus montrent que les temps de rétention augmentent en fonction du taux de chloration des composés.

5.4.2 Quantification

5.4.2.1 Par détecteur FID

L'une des méthodes décrites consiste à traiter les SCCPs contenus dans l'échantillon par hydrogénation catalytique sur du palladium avant le passage en chromatographie. Un mélange des 4 alcanes linéaires C₁₀; C₁₁; C₁₂; C₁₃ est ainsi obtenu puis quantifié par GC/FID²⁰.

L'information obtenue lors de cette analyse est la proportion de chacune des chaînes hydrocarbonées, en revanche, aucune indication sur le taux de chloration n'est disponible.

5.4.2.2 Par détecteur ECD

Le détecteur ECD peut également être employé dans la détection des SCCPs. Bien que très sensible et spécifique vis à vis des composés chlorés, il ne permet pas l'identification univoque des SCCPs, et ce, même en utilisant deux colonnes de polarité différente. Les limites de détection alors obtenues sont de l'ordre de $0,3\mu\text{g/L}^{21}$.

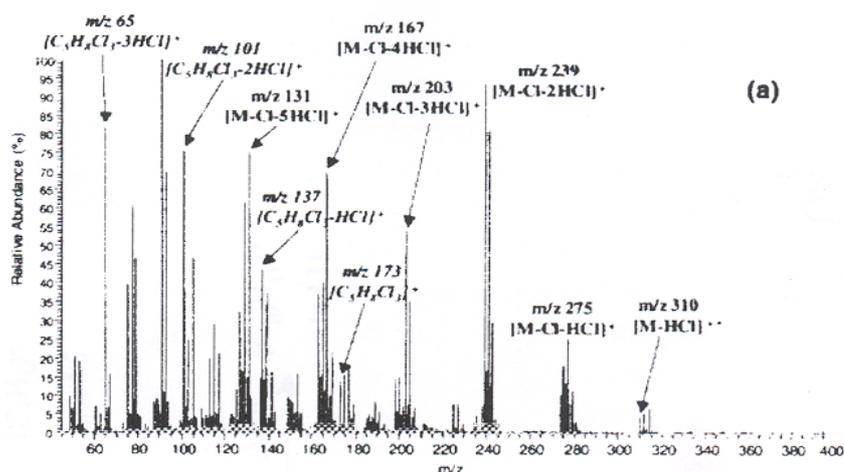
Cette méthode peut tout de même être utilisée dans le cas où l'échantillon a été parfaitement purifié, et où l'étalon adapté au dosage a été clairement identifié.

5.4.2.3 Par détecteur de masse.

5.4.2.3.1 Impact électronique et ionisation chimique positive.

Une étude comparative réalisée sur les différents modes d'ionisation susceptibles d'être utilisés pour l'analyse des SCCPs a montré que l'impact électronique et l'ionisation chimique positive n'étaient pas réellement appropriés²². En effet, dans ces deux cas, l'ionisation est trop énergétique ce qui se traduit au niveau du spectre de masse par l'absence d'ion moléculaire et par une fragmentation très importante (figure 3).

La sensibilité de la méthode s'en trouve diminuée et le choix des ions quantifiants devient alors problématique. C'est pourquoi les approches analytiques actuellement envisagées n'utilisent que très peu ces deux modes d'ionisation.



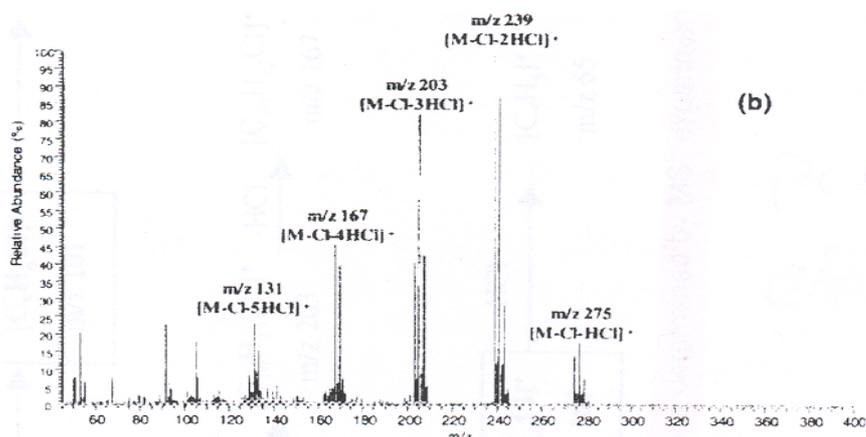


Figure 3. Spectre de masse du CP-5 PCA, (a) en impact électronique, (b) en ionisation chimique positive

5.4.2.3.2 Ionisation chimique négative.

Ce mode d'ionisation, moins énergétique que les deux précédents, permet d'obtenir des spectres de masse beaucoup moins complexes²². Pour un SCCP donné, apparaissent uniquement les pics correspondant aux ions $[M-Cl]^-$; $[M-HCl]^-$; $[M+Cl]^-$; $[Cl_2]^-$ et $[HCl_2]^-$ (figure 4).

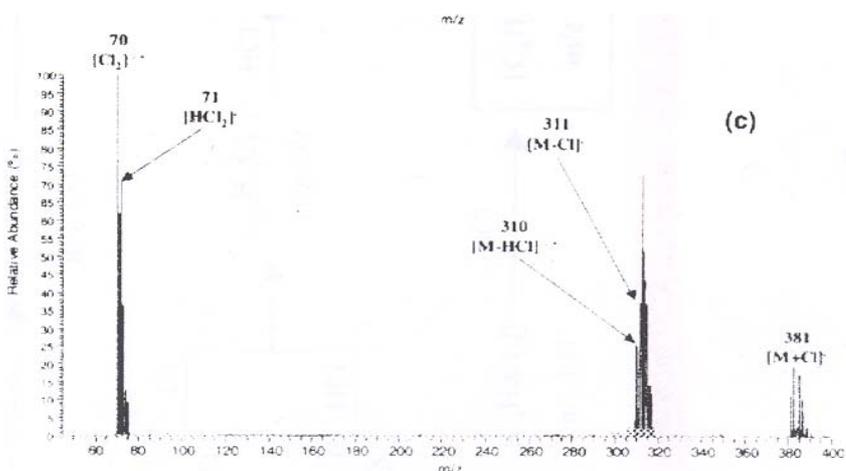


Figure 4. Spectre de masse du CP-5 PCA en ionisation chimique négative

Malgré la simplicité du spectre de masse obtenu pour un seul SCCP, le fait d'avoir un mélange complique l'analyse. Müller et Schmid²³ ont montré que la composition d'un mélange pouvait être prévue de façon qualitative à partir de l'équation 1.

Equation 1. Calcul du nombre moyen de chlore en fonction du pourcentage massique en chlore et de la longueur de la chaîne carbonée pour les SCCPs

$$z = c \times \frac{14x + 2}{35,5 - 34,5c}$$

- c* pourcentage massique en chlore
- z* nombre moyen d'atomes de chlore
- x* nombre d'atomes de carbone de la chaîne

Tableau 6. Masses moléculaires caractéristiques pour un mélange de SCCPs à 60%

<i>c</i>	<i>x</i>	<i>z</i>	<i>n</i>	<i>Masse moléculaire</i> (g/mol)
60%	10	5,76	5	346
			6	380
	11	6,32	5	326
			6	360
	12	6,89	7	394
			6	374
			7	408
			6	388
	13	7,46	7	422
			8	456

n nombre attendu d'atomes de chlore

Ainsi, dans un mélange à 60% (%M) en taux de chlore, il existe environ 10 masses différentes (tableau 6) .

5.4.2.3.2.1 Quantification sur la base des masses [M-Cl]

Le spectre de masse d'une quantité connue d'un étalon est enregistré en sélectionnant en mode SIM les ions les plus abondants et les plus caractéristiques. L'aire du signal ainsi obtenue est comparée à celle obtenue dans les mêmes conditions pour l'échantillon à doser²⁴. Cette méthode a ensuite été améliorée pour augmenter la sensibilité, en ne suivant que quelques ions sur des plages de temps bien spécifiques²⁵.

Cependant des interférences peuvent exister avec des composés chlorés dont les masses se rapprochent de celles des SCCPs, par exemple les « hauts » PCBs, le toxaphène, ou bien encore les dérivés du chlordan.

5.4.2.3.2.2 Quantification à partir des masses $[M-Cl]^-$ en haute résolution

L'utilisation de la spectrométrie de masse haute résolution ($R=12\ 000$) permet de différencier les ions provenant des interférants de ceux provenant des SCCPs¹³. L'acquisition est réalisée en enregistrant les deux ions les plus abondants pour chacun des groupes de masses caractéristiques $[M-Cl]^-$, l'un pour la quantification, l'autre pour la confirmation. Ceci est réalisé pour chaque groupe d'homologues C_{10} (Cl_5-Cl_{10}) ; C_{11} (Cl_5-Cl_{10}) ; C_{12} (Cl_6-Cl_{10}) ; et C_{13} (Cl_7-Cl_9). Dans cette méthode, l'inspection visuelle des profils d'abondance permet, d'une part, de choisir l'ion le plus abondant (correspondant à la formule des SCCPs les plus abondants) sur lequel s'appuiera la quantification, et d'autre part d'appliquer un facteur de correction pour les variations d'abondances entre l'étalon et l'échantillon.

Cette méthode permet de quantifier les SCCPs par rapport à chaque formule brute, et les profils d'abondance ainsi obtenus peuvent permettre de préciser la provenance de l'échantillon et son évolution dans le milieu. Les limites de détection obtenues sont de l'ordre de 20 ng/g.

Bien que cette méthode soit la plus précise, peu de laboratoires de routine sont équipés de cet appareillage et l'interprétation des spectres nécessite un certain savoir faire.

5.4.2.3.2.3 Quantification à partir de $[M+Cl]^-$ en basse résolution

L'utilisation du dichlorométhane en addition du gaz réactant lors de l'ionisation chimique négative permet de favoriser la formation des ions $[M+Cl]^-$ vis à vis de $[M-Cl]^-$; $[M-HCl]^-$; $[Cl_2]^-$ et $[HCl_2]^-$ entraînant une augmentation de la sensibilité et de la sélectivité²⁶. Les facteurs de réponse sont multipliés par 2 et les interférences provenant d'autres composés chlorés contenus dans l'échantillon, tels que les chlordanes et le toxaphène, ont été divisées par 5, voire plus.

5.4.2.3.2.4 Quantification à partir des ions $[Cl_2]^-$ et $[HCl_2]^-$

Une dernière approche consiste à réaliser la quantification en se servant uniquement des ions non caractéristiques $[Cl_2]^-$ et $[HCl_2]^-$ ²⁷. L'avantage principal de cette méthode est d'être beaucoup plus sensible que les précédentes en raison du faible nombre d'ions suivis ($LD = 0,1\mu\text{g/L}$). En revanche, d'autres molécules organochlorées peuvent engendrer ces deux ions lors de leur fragmentation comme par exemple le *p,p'*-DDT, le *p,p'*-DDE, le lindane, la dieldrine, l'aldrine et l'endrine. Il faut donc s'assurer que ces contaminants ont été préalablement éliminés lors de la purification pour éviter toute surestimation de la concentration en SCCPs. Par ailleurs, les ions $[Cl_2]^-$ et $[HCl_2]^-$ ne donnent aucune indication sur l'étalon à choisir pour le dosage.

6. CONCLUSION

Plusieurs approches ont été envisagées pour réaliser l'analyse des SCCPs. La majorité d'entre elles repose sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Cependant, en raison de la complexité des mélanges à doser, aucune méthode ne permet le dosage des SCCPs de façon simple et absolue.

Trois grands axes de progrès doivent encore être étudiés.

6.1 CHOIX DE L'ÉTALON

L'une des principales difficultés rencontrées lors du dosage des SCCPs, réside dans le choix de l'étalon. La caractérisation préalable de l'échantillon à étudier, notamment en ce qui concerne son taux de chloration, conditionne ce choix. Afin de minimiser les erreurs de mesure, il est souhaitable que l'étalon ait des caractéristiques similaires à celles de l'échantillon.

Cependant, selon leurs propriétés physico-chimiques, les SCCPs émis, migreront de façon différente vers les compartiments environnementaux (eau, matières en suspension, sédiment, sols, etc.). La répartition des SCCPs ne sera donc pas la même dans tous les compartiments du milieu environnemental. Le taux de chloration d'un échantillon environnemental ne correspondra donc pas rigoureusement à celui d'un étalon disponible dans le commerce.

6.2 CHOIX DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE

L'utilisation de la spectrométrie de masse avec ionisation chimique négative semble être la méthode la plus adaptée à l'analyse des SCCPs. Néanmoins, des incertitudes demeurent quant au choix des ions à quantifier :

- les quelques ions $[M-Cl]^-$ et $[M+Cl]^-$ sont les plus représentatifs, mais une erreur risque d'être commise en sous-estimant ou en surestimant la concentration en omettant certains SCCPs et en tenant compte de certaines impuretés.
- les ions $[Cl_2]^-$ et $[HCl_2]^-$ permettent de tenir compte de toutes les molécules des SCCPs mais également des impuretés chlorées présentes dans l'échantillon.

L'utilisation de la spectrométrie de masse haute résolution permettrait de pallier ces problèmes mais cette technique n'est disponible que dans peu de laboratoires de routine.

6.3 AMÉLIORATION DE LA PURIFICATION

Bien que certaines méthodes de purification aient été mises au point, elles demeurent difficiles à mettre en œuvre pour une analyse de routine et ne permettent pas d'isoler les SCCPs sans autre impureté. Il est donc nécessaire de réaliser un travail de simplification et d'amélioration de ces techniques.

7. REFERENCES

- ¹ Directive 200/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
Journal officiel des Communautés européennes (2000) L327/1-75
- ² Décision n°2455/2001/CE du Parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant le directice 2000/60/CE
Journal officiel des Communautés européennes (2001) L331/1-5
- ³ EUR 19010 European Union Risk Assessment Report
Alkanes, C10-13, chloro-, volume 4 (2000) 166p.
- ⁴ Hoescht AG
Produktinformation chlorparaffine (1990)
- ⁵ Sijm D. T. H. M., Sinnige T. L.
Experimental octanol/water partition coefficients of chlorinated paraffins
Chemosphere (1995) 31 : 4427-4435
- ⁶ Renberg L., Sundström G., Sundh-Nygård K.
Partition coefficients of organic chemicals derived from reversed phase thin layer chromatography. Evaluation of methods and application on phosphate esters, polychlorinated paraffins and some PCB-substitues.
Chemosphere (1980) 9 : 683-691
- ⁷ Euro-Chlor
As reported in letter from ICI dated 12/7/1995
- ⁸ Ullman
Ullman's Encyclopaedia of Industrial Chemistry. (1986) Volume A6, Chlorinated Hydrocarbons.
VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim
- ⁹ English, J.S.C., I. Floulds, I.R. White, and R.J.G. Rycroft,
Allergic Contact Dermatitis from an Epoxy Compound in a Cutting Oil.
Br. J. Dermatol., (1986) 115 (Suppl. 30) : 33.
- ¹⁰ Unpublished Report 34,
Hoechst AG, 66.0053 (1966)
- ¹¹ Toxicology and carcinogenesis studies of chlorinated paraffins (C12, 60% chlorine) (CAS No. 63449-39-8) in F344/N rats and B6C3F1 mice (gavage studies)
National Toxicology Program, Technical Report Series, (1986) No 308
- ¹² Serrone D. M., Birtley R. D. N. et al.
Summaries of toxicological data. Toxicology of chlorinated paraffins.
Food Chem. Toxicol. (1987) 25(7) : 553-562
- ¹³ Tomy G. T., Stern G. A., Muir D. C. G., Fisk A. T., Cymbalisky C. D., Westmore J. B.
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

-
- 14 Lepom P.
Methods for the Analysis of Short-Chain Chlorinated Paraffins – An Overview –
International Workshop on the Analysis of Short-Chain Chlorinated Paraffins in the Aquatic
Environment, Berlin, (2003) 27/28 November
- 15 Randegger-Vollrath
Determination of chlorinated paraffins in cutting fluids and lubricants
Fresenius J. Anal. Chem. (1998) 360 : 62-68
- 16 Castells P., Santos F. J., Galceran, M. T.
Solid-phase extraction versus solid-phase microextraction for the determination of chlorinated
paraffins in water using gas chromatography-negative chemical ionisation mass spectrometry
Journal of Chromatography A (2004) 1025 : 157-162
- 17 Parera, J. Santos F. J. Galceran M. T.
Analysis of chlorinated paraffins in river sediments by GC-ECD
Organohalogen compounds (2002) 55 : 195-198
- 18 Marvin C. H., Painter S., Tomy G. T., Stern G. A., Braekevelt E., Muir D. C. G.
Spatial and temporal trends in short-chain chlorinated paraffins in lake Ontario sediments
Environ. Sci. Technol. (2003) 37 : 4561-4568
- 19 Tomy G. T., Stern G. A., Lockhart W. L., Muir D. C. G.
Occurrence of C10-C13 polychlorinated n-alkanes in Canadian midlatitude and Arctic lake
sediments
Environ. Sci. Technol. (1999) 33 : 2858-2863
- 20 Koh I.-O., Rotard W., Thiemann W. H.-P.
Analysis of chlorinated paraffins in cutting fluids and sealing materials by carbon skeleton reaction
gas chromatography
Chemosphere (2002) 47 : 219-227
- 21 Castells P., Santos F. J., Galceran, M. T.
Solid-phase microextraction for the analysis of short-chain chlorinated paraffins in water samples
Journal of Chromatography A (2003) 984 : 1-8
- 22 Castells P., Santos F. J., Galceran, M. T.
Evaluation of three ionisation modes for the analysis of chlorinated paraffins by gas
chromatography/ion-trap mass spectrometry
Rapid Commun. Mass. Spectrom (2004) 18 : 529-536
- 23 Müller M. D., Schmid P. P.
GC/MS Analysis of chlorinated paraffins with negative ion chemical ionization
Journal of High Resolution Chromatography (1984) 7 : 33-37
- 24 Schmid P. P., Müller M. D.
J. Assoc. Off. Anal. Chem. (1985) 68 : 427-430
- 25 Murray, T. M., Frankenberry D. H., Steele D. H., Heath R. G.
Chlorinated paraffins : a report on the findings from two filed studies, Sugar Creek, Ohio and Tikers
Creek, Ohio, Vol. 1 Technical Report, U.S. Environmental Protection Agency
EPA/560/5-87/012 (1988)
- 26 Zencak Z., Reth M., Oehme M.
Dichloromethane-enhanced negative ion chemical ionization for the determination polychlorinated
n-alkanes
Anal. Chem. (2003) 75 : 2487-2492

-
- ²⁷ Nicholls C. R., Allchin C. R., Law R. J.
Levels of short and medium chain length polychlorinated *n*-alkanes in environmental samples from selected industrial area in England and Wales
Environ. Pollut. (2001) 114 : 415-430

Analyse des chloroalcane par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de masse

Choix de l'étalon de dosage

Rapport final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable
 Direction de l'Eau
 20, avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1

FEVRIER 2005

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	NGUYEN Régis	STRUB Marie-Pierre	MORIN Anne
Qualité	Ingénieur de la DRC	Ingénieur de la DRC	Responsable de l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »
Visa			

TABLE DES MATIERES

1	RÉSUMÉ	3
2	GLOSSAIRE	4
3	INTRODUCTION	5
4	L'ANALYSE DES SCCPs, CHOIX DE L'ÉTALON	6
	4.1 Généralités ¹	6
	4.2 Principales techniques analytiques	7
	4.3 Limites des techniques analytiques étudiées	11
5	ETUDE DU RAPPORT R	13
	5.1 Etude sur les étalons de SCCPs	13
	5.2 Etude sur les MCCPs et les congénérés de SCCPs	15
	5.3 Vérification de la relation	19
	5.4 Etude de la relation entre R et le pourcentage de chlore	20
	5.5 Bilan de la méthode utilisant le rapport R	24
6	ETUDE DU PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE	25
	6.1 Objectif de l'étude	25
	6.2 Etude des SCCPs	26
	6.3 Etude des congénères	27
	6.4 Relation liant le temps de rétention moyen au taux de chloration	29
	6.5 Temps de rétention moyen des congénères du mélange de SCCPs	30
	6.6 Bilan de l'approche temps de rétention moyen	31
7	CONCLUSION	32
8	REFERENCES	33
9	LISTE DES ANNEXES	34

1 RESUME

Les paraffines chlorées à chaînes courtes (SCCPs) sont produites depuis les années 90, et sont largement utilisées dans de nombreux secteurs d'activités. De par leurs propriétés physico-chimiques, elles s'accumulent préférentiellement dans les sédiments, et les matières en suspension¹. En raison du risque qu'elles représentent pour l'environnement, les SCCPs font partie de la liste des 33 substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (2000)². Cependant, à ce jour, aucune méthode d'analyse simple n'existe pour doser ces molécules dans le milieu aquatique.

Dans un précédent rapport³, il avait été mis en évidence que l'une des principales difficultés rencontrées pour l'analyse des SCCPs était le choix de l'étalon de dosage. L'INERIS a donc cherché à développer une méthode permettant de faciliter ce choix.

Le présent document a pour but de présenter les premiers résultats obtenus pour les différentes approches envisagées, et les perspectives à envisager afin de finaliser l'étude.

2 GLOSSAIRE

A_x^n	Aire de l'ion n (70 ou 71) pour un CP_x à une concentration donnée
CI	Ionisation chimique
CP	Paraffines chlorées
CG	Chromatographie en Phase Gazeuse
ECD	Détecteur à capture d'électron
ECNI	Ionisation chimique négative par capture d'électron
EI	Ionisation par impact électronique
FID	Détecteur par ionisation de flamme
LCCPs	Long chain chlorinated paraffins C_{20} - C_{30} : paraffines chlorées à longue chaîne
MCCPs	Medium chain chlorinated paraffins C_{14} - C_{17} : paraffines chlorées à chaîne moyennes
MEDD	Ministère de l'Ecologie et du Développement durable
PBDE	Poly Bromo Diphenyl Ether
PCA	Polychloroalcanes
PCB	Polychlorobiphényles
PCI	Ionisation chimique positive
R	Rapport de l'aire de l'ion 70 sur l'aire à l'ion 71
SIM	Selected Ion Monitoring
SCCPs	Short Chain Chlorinated Paraffin C_{10} - C_{13} : paraffines chlorées à chaîne courte
SM	Spectromètre de masse
T_r	Temps de rétention moyen du profil chromatographique

3 INTRODUCTION

Le 23 octobre 2000, le Parlement Européen et le conseil de l'Union Européenne ont adopté la directive 2000/60/CE² établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Son objectif est de réduire progressivement d'ici 2020, les rejets, les émissions, et les pertes de substances dites prioritaires.

Dans ce cadre, une action de recherche et de réduction des substances dangereuses dans l'eau (RSDE) a été initiée par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) dans chaque région française. L'INERIS apporte son soutien technique au MEDD et aux comités de pilotage régionaux pour faciliter le suivi de ces actions, notamment lors de l'exploitation des résultats, et de l'élaboration des tableaux de bord nationaux (et éventuellement régionaux).

Parmi les 87 substances retenues pour cette opération, figurent les paraffines chlorées à chaînes courtes (SCCPs). Ces dernières sont produites depuis les années 90, et sont largement utilisées dans de nombreux secteurs d'activités (retardateur de flamme, composant d'huile de coupe, etc.), et notamment en remplacement des polychlorobiphényles (PCB) interdits en 1980. De par leurs propriétés physico-chimiques, elles s'accumulent préférentiellement dans les sédiments, et les matières en suspension.

Depuis les années 1970, des équipes scientifiques nord américaines et européennes travaillent sur la mise au point d'une méthode analytique pour le dosage des SCCPs, mais aucune méthode de routine n'existe à ce jour. En effet, le choix de l'étalon de dosage approprié à l'échantillon à doser demeure problématique.

Au cours des travaux réalisés au sein de l'INERIS, nous avons montré que l'étude simple de deux paramètres peut faciliter la caractérisation des propriétés physico-chimiques des échantillons de SCCPs, et donc le choix de l'étalon de dosage.

4 L'ANALYSE DES SCCPs, CHOIX DE L'ETALON

4.1 GENERALITES¹

Les paraffines chlorées sont des hydrocarbures, principalement linéaires (90 %), contenant un nombre variable d'atomes de carbone (m) et de chlore (n) (Figure 1).

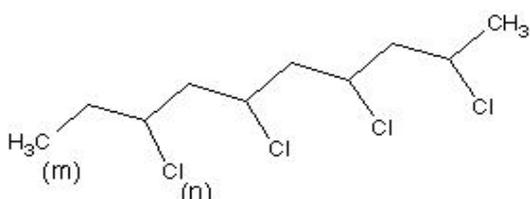


Figure 1 Formule développée des SCCPs

Les mélanges commerciaux de PCAs sont classés en trois catégories selon le nombre d'atomes de carbone que comporte la chaîne : C₁₀-C₁₃ (SCCPs), C₁₄-C₁₇ (MCCPs), C₂₀-C₃₀ (LCCPs). Ces mélanges sont ensuite classés en fonction du pourcentage massique de chlore qui peut varier de 20 à 80 % (Tableau 1).

<i>Appellation Commerciale</i>	<i>CP</i>	<i>% Cl</i>
Cereclor 70L [®]	C ₁₀ -C ₁₃	69
Hordalub 17 [®]	C ₁₀ -C ₁₃	49
Hordaflex SP [®]	C ₁₄ -C ₁₇	56
Cereclor S52 [®]	C ₁₄ -C ₁₇	52
Chloroparaffin 30fl [®]	C ₁₈ -C ₂₀	35

Tableau 1 Exemples de mélanges commerciaux de paraffines chlorées

Les paraffines chlorées sont produites par chloration directe de mélanges d'hydrocarbures avec du chlore moléculaire (Cl₂), à hautes températures. Aucun catalyseur n'est nécessaire, bien que la lumière visible soit souvent utilisée pour initier la réaction. Ces produits sont utilisés pour de nombreuses applications dans l'industrie, notamment comme composants d'huiles de coupes industrielles pour l'usinage de métaux, comme retardateurs de flamme ou additifs dans les caoutchoucs, les peintures et les mastics, et enfin, comme apprêts pour les produits en cuir et certains textiles.

En raison des procédés de fabrication, les SCCPs représentent une famille chimique complexe⁴ avec des longueurs de chaîne et un degré de chloration variable. Au tableau n°2 figure le nombre maximum de molécules contenues dans un mélange en prenant comme hypothèse que chaque atome de carbone ne porte qu'un seul atome de chlore.

n m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	total
10	5	25	60	110	126	110	60	25	5	1	-	-	-	527
11	6	30	85	170	236	236	170	85	30	6	1	-	-	1055
12	6	36	110	255	396	472	396	255	110	36	7	1	-	2080
13	7	42	146	365	651	868	868	651	365	146	42	7	1	4166
														7828

Tableau 2 Nombre maximum d'isomères de position des SCCPs avec m et n respectivement nombre d'atomes de carbone et de chlore⁵

Cette complexité est à l'origine de l'absence de méthode simple et applicable en routine, pour réaliser le dosage des SCCPs. Les quelques approches qui ont été envisagées, ainsi que leurs limites sont décrites dans le paragraphe suivant.

4.2 PRINCIPALES TECHNIQUES ANALYTIQUES

Un rapide inventaire de toutes les approches envisagées en chromatographie en phase gazeuse nous a permis de mettre en évidence les difficultés récurrentes, rencontrées lors de l'analyse des SCCPs. Parmi elles, figurent le choix du détecteur, de la purification, mais nous avons plus particulièrement tenu à insister sur l'objet de notre étude, c'est à dire le choix de l'étalon de dosage. Celui est utilisé afin d'établir la courbe d'étalonnage qui permet de quantifier les SCCPs contenus dans l'échantillon environnemental.

4.2.1 Technique du squelette carboné avec détecteur par ionisation de flamme (FID)

Le principe de cette méthode repose sur une déchloration préalable de l'échantillon de SCCPs à l'aide de H₂, au niveau de l'injecteur de l'appareil, en présence d'un catalyseur au palladium.^{6, 7} Un mélange de 4 hydrocarbures C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃ correspondant aux différents groupes de congénères est ainsi obtenu puis analysé par GC/FID. Un exemple de chromatogramme est présenté à la figure 2.

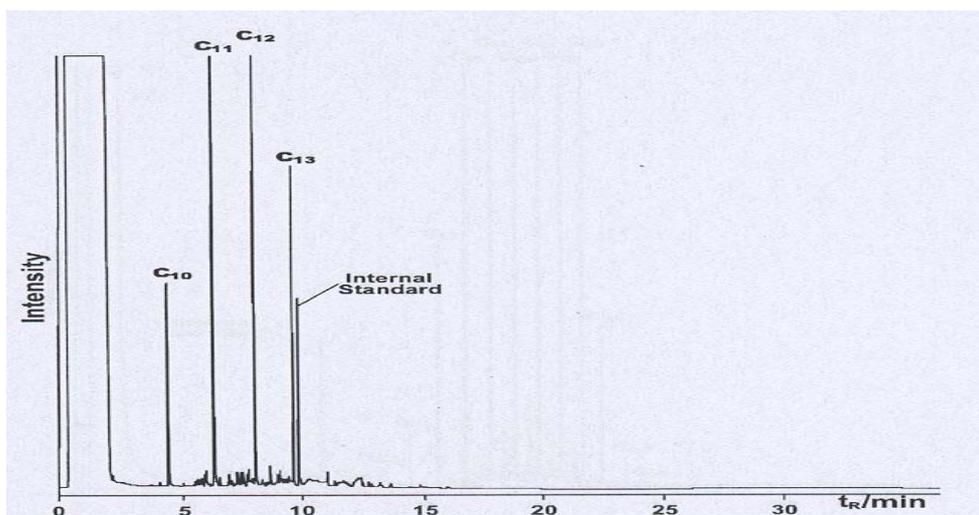


Figure 2 Analyse d'un mélange Hordalub 500[®] (C₁₀-C₁₃, 62% de chlore) à l'aide de la technique du squelette carbonée⁷.

Cette technique présente deux inconvénients majeurs, d'une part, un manque de sensibilité liée au détecteur employé, et d'autre part, l'absence d'information concernant le degré de chloration du mélange, facteur intervenant la toxicité de ce type de composés. Pour ces deux raisons, cette méthode n'est que très peu employée pour l'analyse des SCCPs.

4.2.2 Détecteur à capture d'électrons (ECD)

Une autre méthode consiste à étudier les SCCPs par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur ECD, spécifique des composés halogénés⁸. Les profils chromatographiques obtenus pour ce type de mélanges, sont généralement mal définis (figure 3).

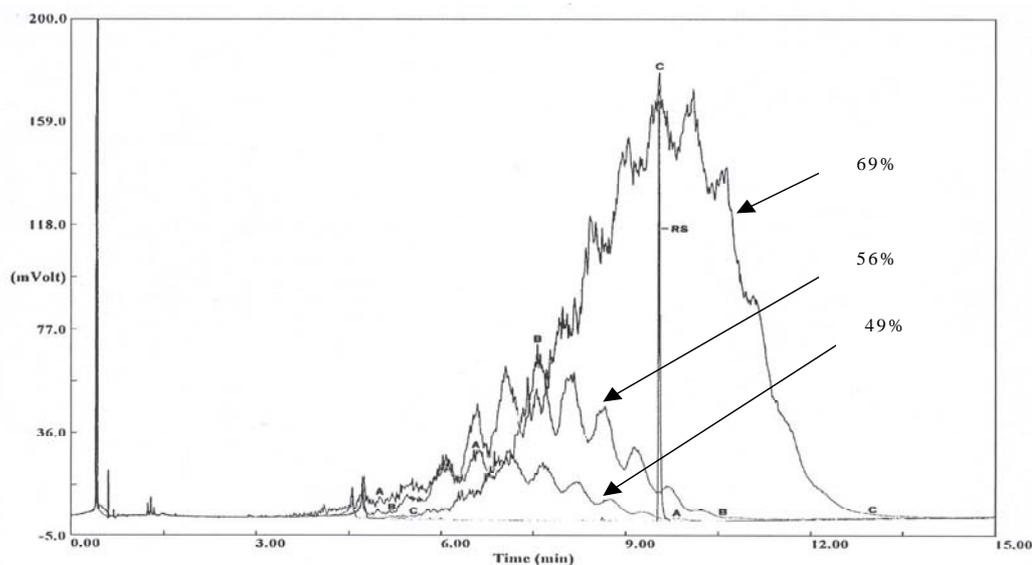


Figure 3 Chromatogrammes de solutions de SCCPs à divers degré de chloration analysées par CG/ECD (quantité injectée : 50ng)⁹

Chaque pic large représente un grand nombre de pics coélués, ce qui augmente les possibilités d'interférences avec d'autres composés halogénés, tels que les pesticides chlorés, PCB, MCCPs. Il est donc nécessaire de procéder à une purification adaptée avant l'injection pour s'affranchir de cette difficulté.

Nous pouvons également constater que l'intensité des signaux diffère de façon importante pour l'injection d'une même quantité d'échantillons SCCPs possédant des degrés de chloration différents. En effet, dans le cadre des détecteurs de type ECD, les facteurs de réponse varient en fonction du degré de chloration des SCCPs (figure 3). Il est donc important de choisir correctement l'étalon qui correspond le mieux, en terme de degré de chloration, à l'échantillon à doser pour minimiser les erreurs de mesure.

4.2.3 Détection par spectrométrie de masse (SM)

Dans le cas d'analyse de mélanges complexes tels que les SCCPs, le spectromètre de masse est à l'heure actuelle, le détecteur le plus utilisé en raison de sa sensibilité et de sa capacité à faciliter l'identification des composés dosés¹⁰⁻¹⁵.

Deux modes d'acquisition peuvent être employés, d'une part le mode FULL SCAN qui consiste à acquérir un spectre de masse complet et à identifier les composés, et d'autre part le mode SIM qui consiste à acquérir une sélection de fragments de masse m/z , tout en gagnant en sensibilité.

Afin de générer les fragments des composés à analyser, la GC/SM peut être utilisée avec deux types d'ionisation : l'impact électronique (EI) et l'ionisation chimique (CI)

4.2.3.1 Impact électronique (EI)

Généralement, les spectres de masse obtenus avec ce mode d'ionisation, à 70 eV, servent à identifier des composés par comparaison des fragments produits et de leur abondance relative avec ceux de molécules de référence, obtenus dans les mêmes conditions.

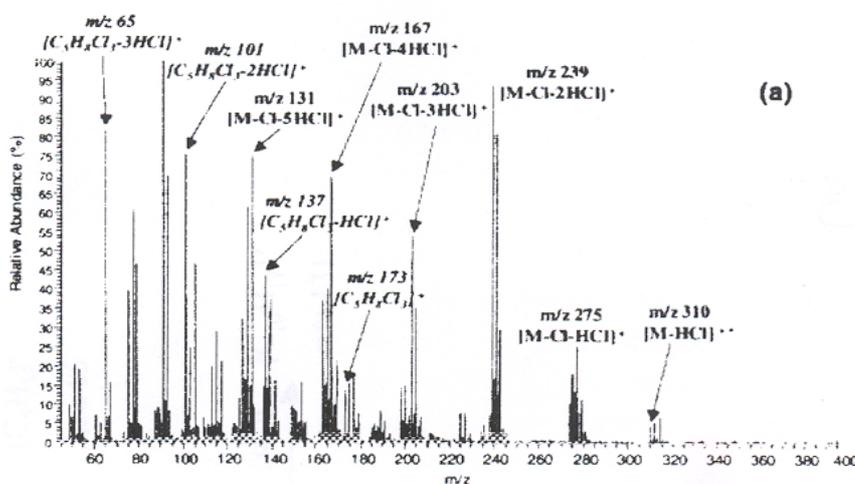


Figure 4 Spectre de masse du congénère CP-5 PCA ($C_{10}H_{16}Cl_6$) obtenu en GC/SM-EI¹⁰

Cependant, pour notre étude, l'utilisation de l'EI à 70 eV produit des spectres très complexes (figure 4). En effet, l'énergie des électrons engendre une fragmentation importante des SCCPs et ne permet pas d'obtenir les ions moléculaires (M^+) caractéristiques des molécules. Cette perte d'information, essentielle à l'identification, associée à la baisse de sensibilité due à une trop grande fragmentation, limite l'utilisation de l'impact électronique comme mode d'ionisation pour l'analyse des SCCPs.

4.2.3.2 L'ionisation Chimique (CI)

L'ionisation chimique est une méthode d'ionisation douce qui communique peu d'énergie aux molécules et donc réduit le nombre de fragments formés. Dans ce cas nous observons généralement des ions pseudo-moléculaires, $[M-Cl]^+$ en mode positif (PCI) ou $[M-Cl]^-$ en mode négatif (ECNI) à partir desquels, il est souvent possible de déterminer la masse moléculaire de la molécule. Lorsque l'analyte contient des atomes très électronégatifs (halogènes), comme c'est le cas dans notre étude, c'est l'ECNI qui est la plus employée. Le degré de fragmentation est alors beaucoup plus bas que ceux obtenus avec l'EI et la PCI, ce qui lui confère une plus grande sensibilité.

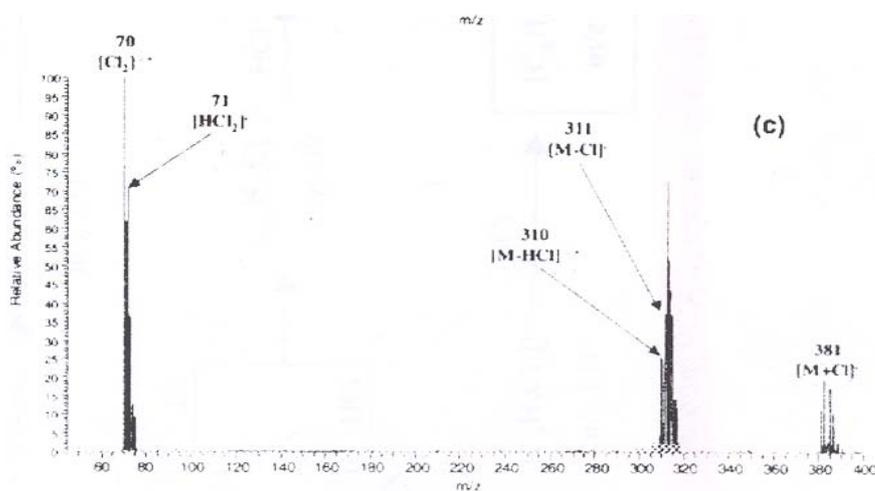


Figure 5 Spectre de masse du congénère CP-5 PCA ($C_{10}H_{16}Cl_6$) obtenu en GC/SM-ECNI

Le spectre de masse (figure 5) obtenu en ECNI permet d'observer uniquement les massifs des ions caractéristiques : $[M-Cl]^-$, $[M+Cl]^-$ et $[M-HCl]^-$ ainsi que ceux des ions non caractéristiques $[Cl_2]^-$ et $[HCl_2]^-$. Le nombre de fragments $[M-Cl]^-$, $[M+Cl]^-$ et $[M-HCl]^-$ à sélectionner dépend de la coupe de paraffines chlorées analysée¹⁰. Lors du dosage, il faudra donc choisir, l'étalon dont la répartition en chaînes carbonées et le degré de chlore sont similaires à ceux de l'échantillon étudié afin d'avoir les mêmes facteurs de réponses.

4.3 LIMITES DES TECHNIQUES ANALYTIQUES ETUDIÉES

La difficulté de l'analyse des SCCPs est étroitement liée au fait qu'ils se présentent sous forme de mélanges complexes comportant plusieurs milliers d'isomères de position qui ne peuvent être séparés par les techniques analytiques actuelles, notamment la chromatographie (cf. : tableau 2).

Quel que soit le type d'analyse employée, il subsiste deux problèmes majeurs :

- Le choix d'une purification efficace de l'échantillon, afin de s'affranchir des problèmes d'interférants. Les profils chromatographiques obtenus sont mal définis et peuvent donc dissimuler des pics associés à une impureté ou à d'autres molécules organohalogénées (MCCPs, PCB, PBDE, etc.)
- Le choix de l'étalon qui doit posséder des caractéristiques très similaires à celles de l'échantillon.

A l'heure actuelle, les sujets concernant la préparation et la purification sont régulièrement traités dans la littérature, alors que celui du choix de l'étalon n'est que succinctement évoqué. Nous nous sommes donc tout particulièrement intéressés au second point, c'est à dire à la mise au point d'une méthode permettant de caractériser l'échantillon à doser.

4.3.1 Choix de l'étalon

4.3.1.1 Importance du choix de l'étalon et approches utilisées

Afin d'illustrer l'importance que revêt le choix de l'étalon, nous avons fait figurer dans le tableau, les pourcentages d'erreurs théoriques pour l'estimation des concentrations de différents SCCPs (51,5 % ; 55,5 % et 63%) dues au mauvais choix de l'étalon de dosage. Dans chacun des cas, nous avons effectué le dosage de l'une des trois solutions synthétiques de SCCPs à 100 ng/mL, par rapport à un étalonnage réalisé avec chacune des trois solutions. Les analyses ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse utilisé en mode ECNI. Le signal qui a servi pour le calcul est la somme des aires des ions de masse $m/z = 70$ et $m/z = 71$, correspondant respectivement, aux fragments $[Cl_2]^+$ et $[HCl_2]^+$

SCCPs dosés	51,5	55,5	63
Etalons			
51,5	0	+101	+479
55,5	-12	0	+60
63	-75	-60	0

Tableau 3 Pourcentage d'erreur obtenu lors du dosage des SCCPs (51,5 % ; 55,5 % ; et 63 %) par des SCCPs (51,5 % ; 55,5 % ; et 63 %)

Les résultats du tableau 3 ont été calculés à partir de la formule suivante :

$$Erreur = \frac{\left(Aire_{\text{échantillon}} \times \frac{C_{\text{étalon}}}{Aire_{\text{étalon}}} \right) - C_{\text{échantillon}}}{C_{\text{échantillon}}} \times 100$$

Les valeurs ainsi obtenues mettent en évidence qu'une erreur dans le choix de l'étalon peut entraîner une sous-estimation ou une sur-estimation des résultats, selon les cas, pouvant aller jusqu'à plus de 400%. Afin de réduire cette erreur, l'étalon et l'échantillon doivent posséder une répartition en chaînes carbonées similaire et un pourcentage de chlore voisin. En effet, les deux détecteurs les plus adaptés pour le dosage des SCCPs (ECD et masse/ECNI) sont très sensibles à la teneur en chlore des composés.

Actuellement, deux approches sont généralement employées pour définir l'étalon le plus approprié pour le dosage des SCCPs.

4.3.1.2 Choix de l'étalon par comparaison des empreintes chromatographiques

La comparaison de l'empreinte chromatographique obtenue pour l'échantillon avec celles obtenues pour différents étalons, est l'une des méthodes utilisées pour choisir l'étalon qui servira à réaliser le dosage¹⁶. Cependant, ce choix est rendu difficile d'une part, en raison du devenir des SCCPs dans l'environnement qui peut entraîner une modification du pourcentage de chloration, et d'autre part, par son manque de précision dans l'attribution du taux de chloration. Des erreurs peuvent également être induites par la présence d'additifs (stabilisants) contenus dans les étalons vendus dans le commerce, et qui peuvent interférer lors de la détection.

4.3.1.3 Choix de l'étalon par l'étude de masses caractéristiques obtenues par spectrométrie de masse en ionisation chimique négative

Des études en spectrométrie de masse par ionisation chimique négative portant sur les différents SCCPs ont montré que chaque pic large de l'enveloppe chromatographique obtenue contenait des masses spécifiques à des temps de rétention bien précis. Ces temps de rétention et ces masses spécifiques peuvent permettre d'établir à quelle famille appartient l'échantillon (SCCPs, MCCPs, ou LCCPs) et de préciser quel est son taux de chloration. Cependant, ces mêmes études ont montré que des erreurs étaient tout de même commises¹⁷.

Aucune de ces méthodes ne donne de résultats satisfaisants car elles ne sont pas suffisamment précises.

Au cours de notre étude, nous avons mis en évidence deux relations, permettant chacune, de déterminer le taux de chloration moyen d'un mélange de SCCPs à partir des données issues du chromatogramme. La première d'entre elles, repose sur le rapport des aires associées aux ions $[\text{HCl}_2]^+$ et $[\text{Cl}_2]^+$, désigné dans la suite du document par R , alors que la seconde, s'appuie sur la détermination d'un temps de rétention moyen du mélange de SCCPs.

5 ETUDE DU RAPPORT R

Afin de déterminer quel paramètre suivre, nous nous sommes inspirés de la méthode utilisée par les industriels pour suivre la chloration des paraffines. En effet, ces derniers arrêtent la réaction de chloration lorsque l'indice de réfraction du milieu réactionnel atteint la valeur correspondant aux taux de chloration souhaité¹. Cependant, ce paramètre ne peut être utilisé dans le traitement analytique d'échantillons environnementaux, car sa valeur dépend de la concentration en SCCPs recherchée dans l'échantillon. Nous avons donc entrepris d'identifier un nouveau paramètre permettant d'obtenir le même type d'information.

Les ions 70 et 71 correspondant respectivement aux fragments $[\text{HCl}_2]^+$ et $[\text{Cl}_2]^+$ sont généralement utilisés pour réaliser le dosage des SCCPs. Ils possèdent la particularité d'être spécifiques des composés chlorés, sans être pour autant spécifiques d'une seule et unique molécule. Enfin, des études menées par Castells et al. ont montré que la formation de ces ions dépend de la structure des congénères¹⁰. Pour ces deux raisons, leurs abondances pourraient servir d'indicateurs du degré de chloration du mélange. Afin de nous affranchir du problème de leur dépendance vis-à-vis de la concentration en SCCPs dans l'échantillon, nous avons finalement choisi d'étudier le rapport des aires de ces deux signaux.

$$R = \frac{A_{70}}{A_{71}}$$

L'ensemble de cette étude a donc été réalisé en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse utilisé en mode SIM sur les ions $[\text{HCl}_2]^+$ et $[\text{Cl}_2]^+$ obtenus par ionisation chimique négative.

5.1 ETUDE SUR LES ETALONS DE SCCPs

La première partie de notre étude a consisté à travailler sur des solutions étalons de SCCPs de degré de chloration connu : 51,5 ; 55,5 et 63% provenant du fournisseur « Dr Ehrenstorfer ». Elles ont été analysées en mode SIM, et les aires des coupes correspondant respectivement aux fragments de masse $m/z = 70$ et $m/z = 71$, ont été mesurées. Les différents rapports R ont alors été calculés pour les différents étalons (figure 6).

Nous pouvons remarquer alors, que lorsque le pourcentage de chlore contenu dans le mélange augmente, le rapport R augmente. La régression linéaire semble être la plus appropriée pour caractériser cette relation. Cependant, le faible nombre de points étudiés (3) demeure insuffisant pour s'assurer du type réel de la régression. Par ailleurs, si cette relation était vérifiée, elle ne serait valable que sur un domaine bien défini de pourcentage de chlore. En effet, au-dessous de 46,2 % de chlore, l'interception de la droite avec l'axe des abscisses le rapport R deviendrait négatif, ce qui est impossible pour le mode de détection utilisé.

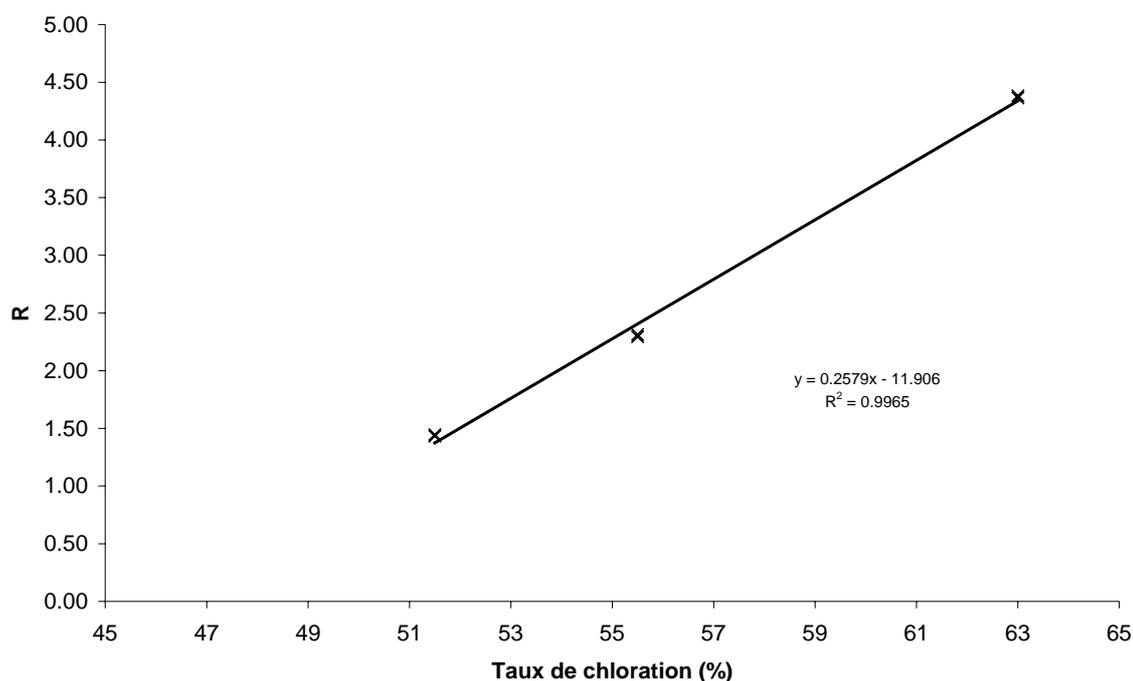


Figure 6 Evolution du rapport R en fonction du taux de chloration pour 3 mélanges de SCCPs (51,5 % ; 55,5 % ; 63%)

Cette première étude nous a donc permis de montrer qu'il était possible de caractériser le pourcentage de chlore contenu dans plusieurs échantillons de SCCPs, à partir du rapport de l'aire de l'ion $m/z = 70$ sur celle de l'ion $m/z = 71$, noté R .

Afin d'approfondir les premiers résultats obtenus, nous avons ensuite décidé d'étudier l'influence que pourrait avoir la longueur des chaînes carbonées contenues dans le mélange ainsi que sa répartition sur le rapport R . Ce travail a été réalisé à partir d'analyses de solutions synthétiques de MCCPs, et de mélanges de congénères, mélanges ne contenant qu'une seule famille de chaîne (C_{10} ou C_{11} ou C_{12} ou C_{13}).

5.2 ETUDE SUR LES MCCPS ET LES CONGENERES DE SCCPs

5.2.1 Etude sur les MCCPs

Deux solutions synthétiques de MCCPs contenant respectivement 42 et 52 % de chlore ont été analysées dans les mêmes conditions que celles appliquées pour l'étude des échantillons de SCCPs.

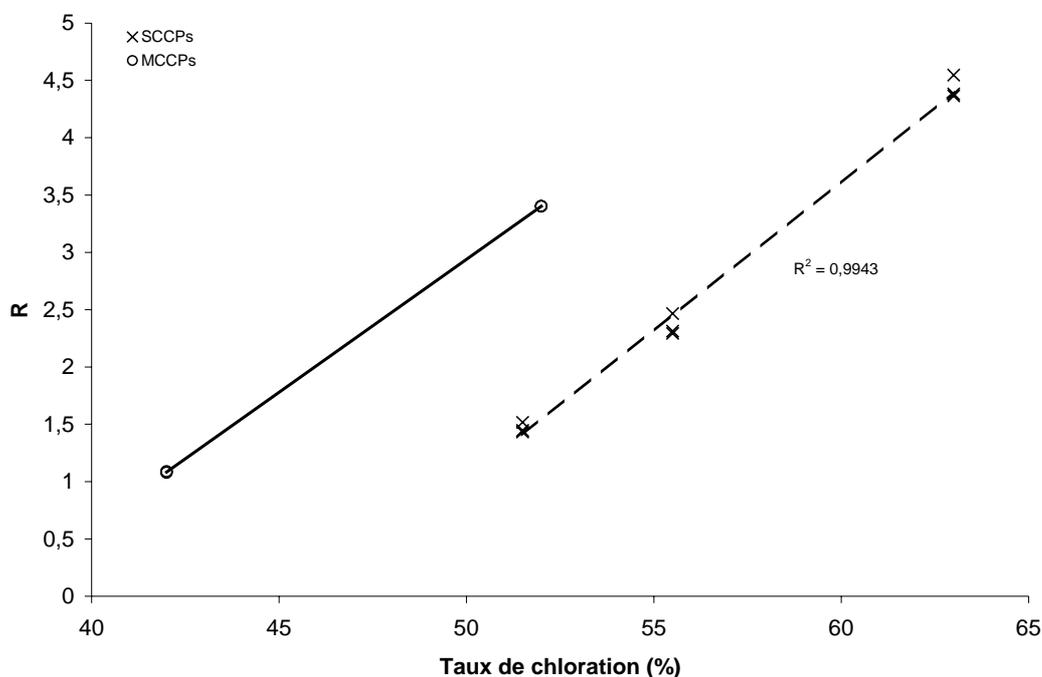


Figure 7 Comparaison des rapports R obtenus pour trois mélanges SCCPs (51,5% ; 55,5% ; et 63% en chlore), et pour deux mélanges MCCPs (42% et 52% en chlore)

Les résultats obtenus représentés à la figure 7, mettent en évidence qu'un même rapport R , peut correspondre aussi bien à un mélange de SCCPs qu'à un mélange de MCCPs, le pourcentage de chlore étant toujours plus élevé dans le cas des SCCPs. Il semble donc que R doit non seulement dépendre du pourcentage de chlore, mais aussi de la longueur des chaînes carbonées.

5.2.2 Etude sur les congénères de SCCPs

Afin de vérifier que R est à la fois une fonction du pourcentage de chlore et de la longueur des chaînes carbonées, plusieurs analyses ont été effectuées avec des mélanges de congénères, mélanges ne contenant qu'une seule longueur de chaîne. Ces échantillons, dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 4, proviennent de deux fournisseurs différents : « Dr Ehrenstorfer » et le laboratoire du Dr Coelhan de l'université allemande Technischen Universität München.

<i>Mélanges</i>	Pourcentage de chlore (M/M)	
	Dr Ehrenstorfer	Dr Coelhan
CP ₁₀	44,82 ; 50,18 ; 55,00 ; 60,09 ; 65,02	50 ; 60 ; 70
CP ₁₁	45,50 ; 50,21 ; 55,20 ; 60,53 ; 65,25	50 ; 60 ; 70
CP ₁₂	45,32 ; 50,18 ; 55,00 ; 60,08 ; 69,98	50 ; 60 ; 70
CP ₁₃	44,90 ; 50,23 ; 55,03 ; 59,96 ; 65,02	50 ; 60 ; 70

Tableau 4 Caractéristiques et provenance des mélanges de congénères étudiés

La figure 8 représente l'évolution du rapport R en fonction de la longueur de la chaîne carbonée, pour un taux de chloration donné. Quel que soit le pourcentage de chlore considéré, le rapport R varie linéairement avec le nombre d'atomes de carbone contenus dans la chaîne. Le coefficient de détermination associé à chacune des droites modèles est supérieur à 0,95. Nous constatons également que les valeurs de R obtenues pour des échantillons de provenances différentes mais de caractéristiques identiques, sont semblables. Cependant, les valeurs de R obtenus pour les congénères possédant un taux de chloration de 70 %, sont plus faibles que celles obtenues pour les congénères à 65 %. Cette sous évaluation pourrait être expliquée par le mode de fabrication des congénères à 70 %. En effet, il faut rappeler qu'ils sont fabriqués dans un laboratoire de recherche, et qu'aucune donnée précise ne nous a été fournie quant à l'exactitude et la précision du pourcentage de chlore.

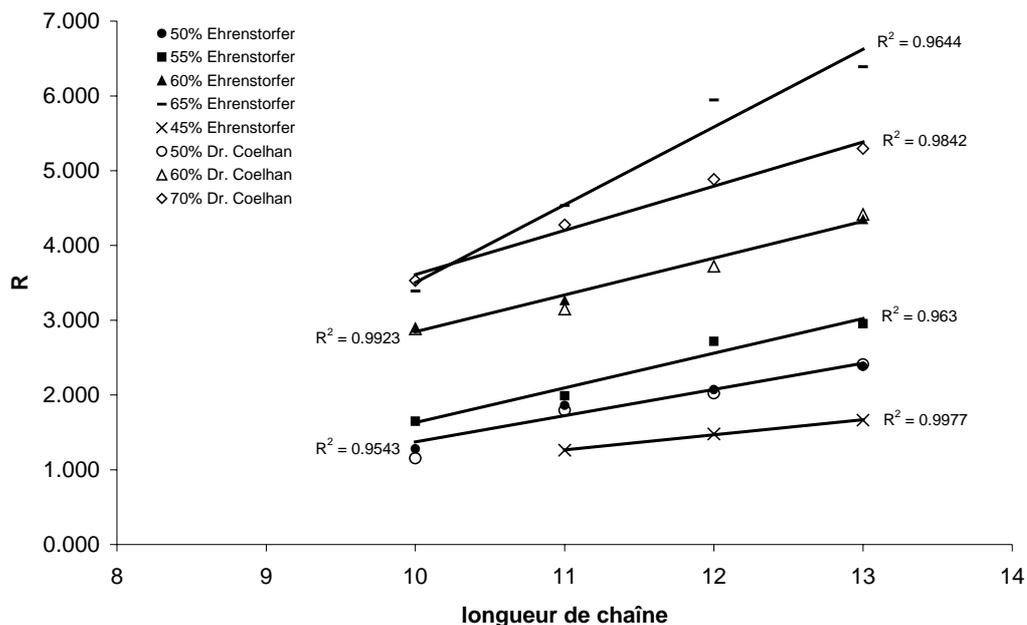


Figure 8 Evolution du rapport R en fonction de la longueur de la chaîne carbonée, pour un taux de chloration donné. Concentration à 10 ng/ μ L.

Les différentes évolutions du rapport R en fonction du pourcentage de chlore pour un type de congénères donné sont représentées à la figure 9. Comme précédemment, R augmente, lorsque le pourcentage de chlore augmente. En revanche, la régression linéaire ne semble plus être le modèle le plus adapté pour caractériser cette évolution. Une approche, que nous utiliserons tout au long du rapport, consiste à utiliser le modèle exponentiel sur toute la gamme du pourcentage de chlore.(figure 9)

Cette approche semble en adéquation avec les premiers résultats présentés en 5.1. En effet, le modèle linéaire décrit lors de cette section était limité à une gamme définie de pourcentages en chlore. En utilisant le modèle exponentiel, des pourcentages plus faibles en chlore sont envisageables.

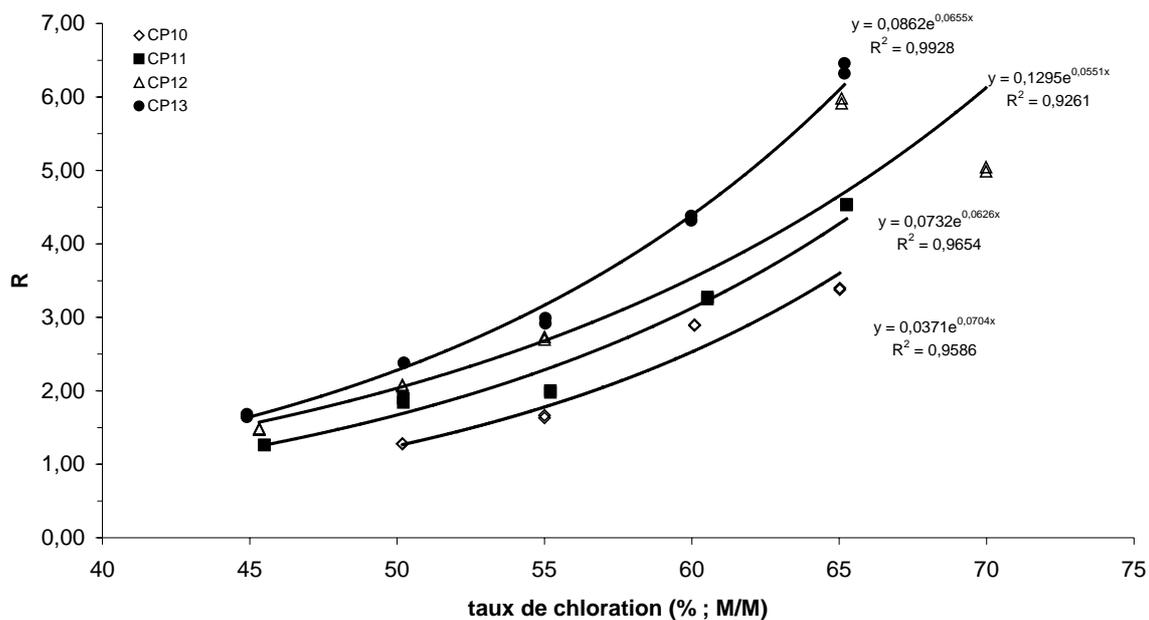


Figure 9 Evolution du rapport R en fonction du taux de chloration, pour différentes longueurs de chaîne carbonée. Concentration à 10 ng/μL.

Nous avons également tracé l'évolution des aires m/z = 70 et m/z = 71 en fonction du pourcentage de chlore pour chaque congénère (figures 10 et 11).

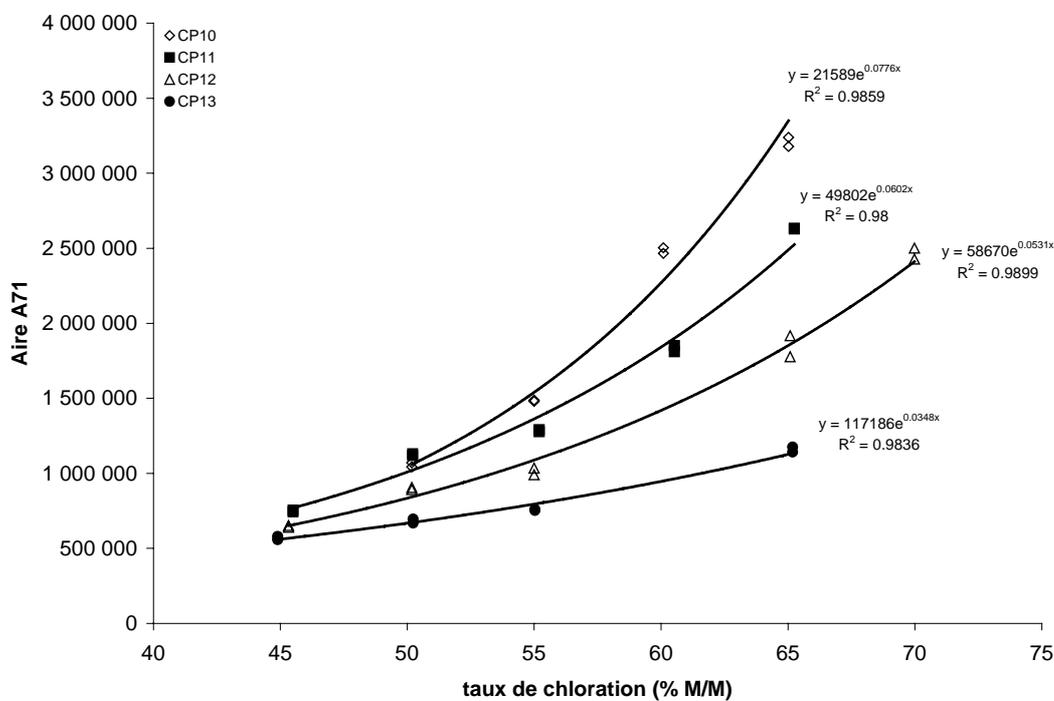


Figure 10. Evolution de l'aire de l'ion 71 en fonction du taux de chloration pour différents congénères. Concentration à 10 ng/μL.

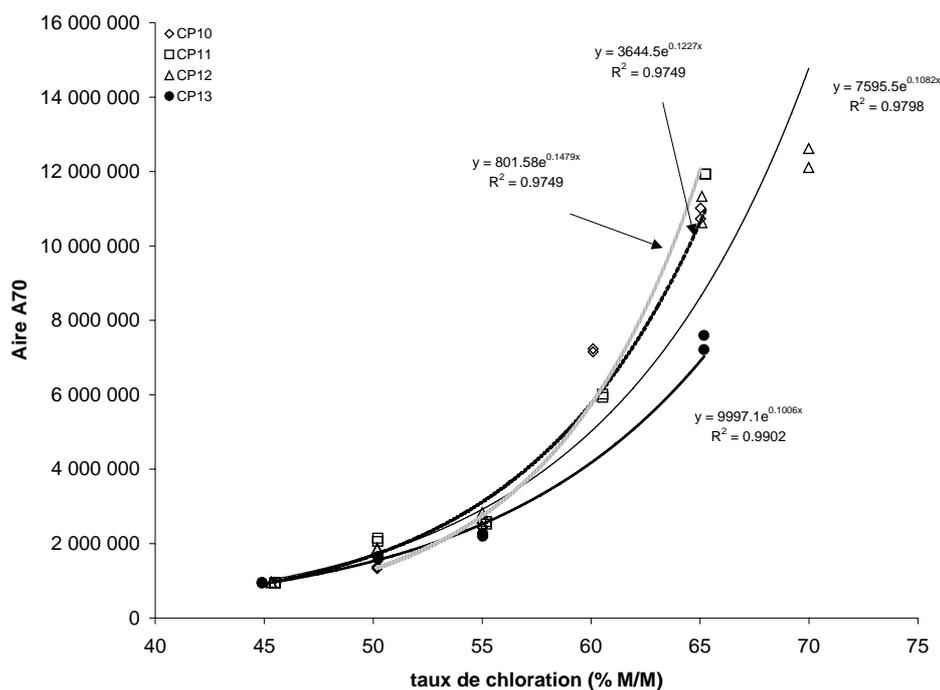


Figure 11 Evolution de l'aire de l'ion 70 en fonction du taux de chloration pour différents congénères. Concentration à 10 ng/μL.

En dépit de deux points aberrants correspondant aux congénères CP₁₀ (45,5%) et CP₁₂ (65%), non représentés sur les graphes, les courbes obtenues peuvent être modélisées par des exponentielles, ce qui tend à confirmer le choix du modèle exponentiel pour interpréter les différentes données obtenues. En effet, le rapport R est alors dans ce cas le rapport de deux courbes exponentielles aboutissant à une courbe exponentielle.

5.3 VERIFICATION DE LA RELATION

Notre travail a consisté à mettre en place une méthode simple, efficace et rapide pour déterminer le pourcentage de chlore moyen dans un échantillon inconnu afin de choisir l'étalon de dosage le plus adéquat.

Pour les SCCPs la relation $R = f(\%Cl_{moy})$ mise en évidence dans le paragraphe 5.1. semble répondre aux critères recherchés. En effet, pour un rapport donné, il est possible de déterminer le taux de chloration du mélange de SCCPs analysé.

Afin de confirmer la validité de cette relation et d'étendre son application à divers échantillons, nous avons entrepris de recalculer les 3 rapports R des SCCPs 51,5; 55,5; 63 % Cl à partir des données obtenues lors de l'analyse des congénères et de données issues de la littérature.

Lorsqu'un échantillon de SCCPs est analysé par chromatographie en phase gazeuse, le calcul de R correspond à la formule suivante :

$$R = \frac{(aA_{10}^{70} + bA_{11}^{70} + cA_{12}^{70} + dA_{13}^{70})}{(aA_{10}^{71} + bA_{11}^{71} + cA_{12}^{71} + dA_{13}^{71})}$$

où a , b , c , et d représentent les contributions massiques normalisées de chacune des chaînes dans un mélange donné de SCCPs et A_x^n est l'aire de l'ion n (70 ou 71) pour un CP_x à une concentration donnée.

Cette formule représente bien le rapport de la totalité du signal provenant des ions de masse $m/z = 70$ issus de toutes les chaînes sur la totalité du signal provenant des ions de masse $m/z = 71$ également issus de toutes les chaînes.

5.4 ETUDE DE LA RELATION ENTRE R ET LE POURCENTAGE DE CHLORE

Zencak et *al.* ont étudié des échantillons de SCCPs à 51,5 ; 55,5 ; et 63 % provenant également de chez Dr Ehrenstorfer¹⁴. Lors de leurs travaux, du dichlorométhane gazeux était ajouté au gaz réactant dans le détecteur de masse afin d'obtenir majoritairement les fragments $[M+Cl]^+$, ce qui facilite l'interprétation des spectres. Les données fournies nous ont permis de calculer le taux de chloration réel de chacun des mélanges SCCPs (tableau 6). Le détail du calcul est entièrement repris en annexe.

Ces mêmes données nous ont également permis d'accéder à deux informations importantes, d'une part, la valeur des contributions a , b , c , et d , de chacun des congénères constituant chaque mélange (tableau 5), et d'autre part leur taux de chloration (tableau 6). Nous constatons que les contributions des congénères C_{10} , C_{11} , C_{12} et C_{13} sont relativement constantes d'un étalon à l'autre, démontrant qu'ils sont synthétisés par ce fournisseur à partir d'une coupe bien précise de paraffines.

		<i>Pourcentage de chlore des SCCPs</i>			
		(51,5 % Cl)	(55,5 % Cl)	(63 % Cl)	Moyenne des contributions
<i>Contributions massiques</i>	a (CP₁₀)	8	10	10	9
	b (CP₁₁)	38	37	35	37
	c (CP₁₂)	35	35	38	36
	d (CP₁₃)	18	17	18	18

Tableau 5 Contributions des différentes chaînes carbonées pour les trois SCCPs de chez Dr Ehrenstorfer. Calculs réalisés à partir de la réf.¹⁴

	SCCPs 51,5 (52,05%)	SCCPs 55,5 (54,56%)	SCCPs 63 (60,83%)
% Cl (CP ₁₀)	55,41	56,71	62,93
% Cl (CP ₁₁)	52,73	55,19	61,26
% Cl (CP ₁₂)	51,40	54,01	60,46
% Cl (CP ₁₃)	50,34	53,03	59,68

Tableau 6 Taux de chloration réels des échantillons SCCPs étudiés par Zencak et al et des congénères qui les composent¹⁴

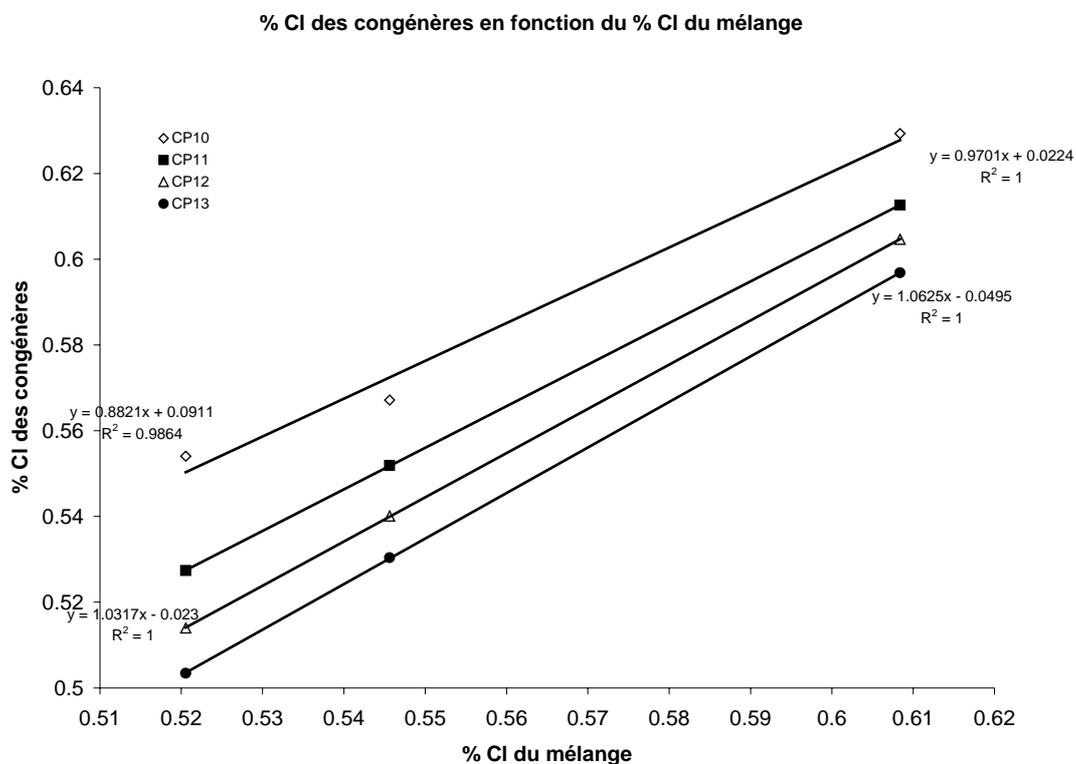


Figure 12 Graphe permettant de relier le taux de chloration moyen des 4 familles de congénères (CP₁₀, CP₁₁, CP₁₂, CP₁₃) au taux de chloration du mélange SCCPs qu'elles constituent

Le tableau 6 et le graphe représenté à la figure 12 permettent de déterminer le pourcentage de chlore de chacun des congénères contenus dans le mélange à partir du pourcentage global de ce dernier. En effet, il existe une relation linéaire entre ces deux paramètres dont le coefficient de détermination r^2 associé est supérieur à 0,98. Les valeurs ainsi obtenues sont indiquées dans le tableau 7.

	SCCPs 51,5	SCCPs 55,5	SCCPs 63
% Cl (CP ₁₀)	54,5	58,1	64,7
% Cl (CP ₁₁)	52,5	56,1	63,4
% Cl (CP ₁₂)	50,8	55,0	62,7
% Cl (CP ₁₃)	49,8	54,0	62,0

Tableau 7 Taux de chloration moyen des différentes familles de congénères constituant les 3 mélanges SCCPs de chez Dr Ehrenstorfer. Calculs réalisés à partir de la figure.

Les pourcentages ainsi obtenus pour chaque famille de congénères permettent de déterminer les rapports *R* correspondants, à partir du graphe représenté à la figure 9. Les résultats sont résumés dans le tableau 8.

	SCCPs 51,5	SCCPs 55,5	SCCPs 63
R (CP ₁₀)	1,72	2,21	3,52
R (CP ₁₁)	1,96	2,45	3,86
R (CP ₁₂)	2,13	2,68	4,10
R (CP ₁₃)	2,36	3,13	5,32

Tableau 8 Rapports *R* pour chacune des différentes familles de congénères constituant les 3 mélanges SCCPs de chez Dr Ehrenstorfer

Ces mêmes pourcentages nous permettent également de déterminer l'aire de l'ion de masse $m/z = 71$ pour une concentration fixée à 10 ng/μL dans notre cas, à partir du graphe représenté à la figure 10 (tableau 9).

	SCCPs 51,5	SCCPs 55,5	SCCPs 63
A ₇₁ (CP ₁₀)	1 174 320	1 601 739	2 866 494
A ₇₁ (CP ₁₁)	1 105 834	1 406 916	2 209 795
A ₇₁ (CP ₁₂)	903 773	1 117 644	1 664 414
A ₇₁ (CP ₁₃)	703 426	808 485	1 049 598

Tableau 9 Aires de l'ion 71 pour chacune des différentes familles de congénères constituant les 3 mélanges SCCPs de chez Dr Ehrenstorfer. (concentration 10 ng/μL)

R et l'aire de l'ion de $m/z = 71$, ainsi connus, nous pouvons calculer l'aire de l'ion de masse $m/z = 70$ pour la même concentration, en utilisant la définition de R (tableau 10).

	SCCPs 51,5	SCCPs 55,5	SCCPs 63
A_{70} (CP ₁₀)	2 024 785	3 543 374	10 098 868
A_{70} (CP ₁₁)	2 165 259	3 446 806	8 539 274
A_{70} (CP ₁₂)	1 926 070	2 990 513	6 822 110
A_{70} (CP ₁₃)	1 660 016	2 531 095	5 578 902

Tableau 10 Aires de l'ion 70 pour chacune des différentes familles de congénères constituant les 3 mélanges SCCPs de chez Dr Ehrenstorfer. (concentration 10 ng/μL)

A partir de cette série de calculs, nous avons réussi à déterminer l'ensemble des inconnues que nous pouvons injecter dans l'équation du rapport R . En réitérant ce calcul pour tous les mélanges de SCCPs, nous obtenons les R théoriques pour chacun des étalons (tableau 11).

$$R = \frac{(aA_{10}^{70} + bA_{11}^{70} + cA_{12}^{70} + dA_{13}^{70})}{(aA_{10}^{71} + bA_{11}^{71} + cA_{12}^{71} + dA_{13}^{71})}$$

	R « théorique »	R expérimental	Erreur (%)
SCCPs 51,5	2,04	1,44	+42
SCCPs 55,5	2,58	2,30	+12
SCCPs 63	4,04	4,37	- 8

Tableau 11 Comparaison des R obtenus par le calcul à ceux obtenus expérimentalement

Nous pouvons constater que les valeurs recalculées sont assez proches des valeurs expérimentales. En renouvelant ce raisonnement pour une gamme de SCCPs allant de 45 % à 70 %, nous pouvons alors établir la relation entre le taux de chloration global et R selon un modèle de type exponentiel (figure 13). Cependant, une erreur de l'ordre de 40 % est commise pour le mélange dont le taux de chloration est de 51,5 %. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cet écart important.

Il faut tout d'abord noter que pour un pourcentage de chlore compris entre 45 et 55% de chlore, une forte variation de celui-ci n'induit pas une forte variation du rapport R . En effet, c'est la partie « plane » de la fonction exponentielle et cet écrasement a pour effet d'augmenter les erreurs sur les mesures.

Une deuxième hypothèse consiste à remettre en question la valeur du pourcentage du mélange de SCCPs à 51,5%.

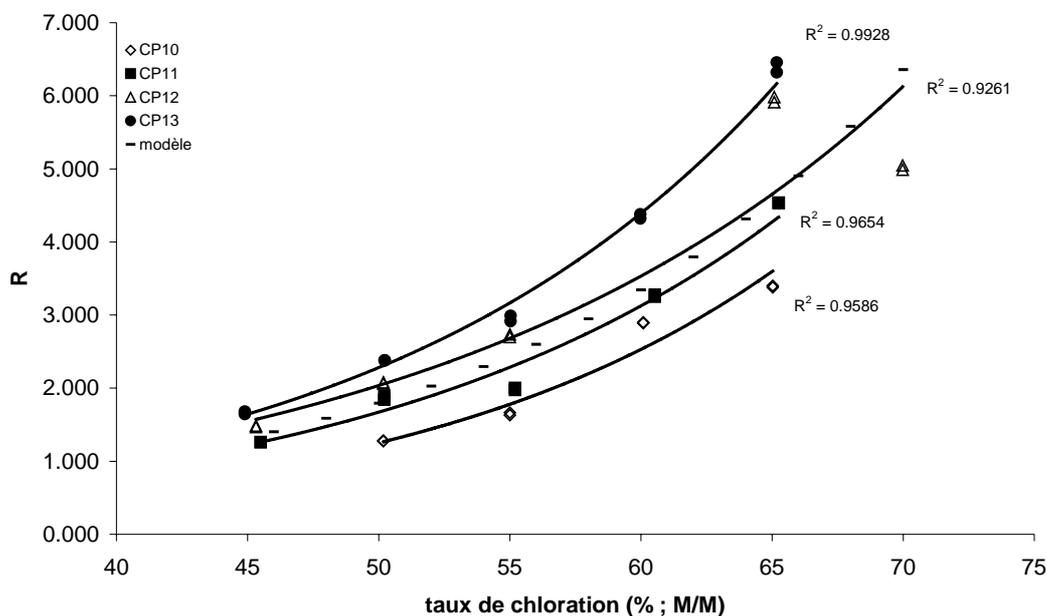


Figure 13 Comparaison du résultat du modèle avec les points expérimentaux obtenus pour les 3 mélanges de SCCPs (51,5% ; 55,5% et 63%) de chez Ehrenstorfer

5.5 BILAN DE LA METHODE UTILISANT LE RAPPORT R

Dans cette partie, nous avons décidé d'étudier le rapport R de l'aire correspondant à l'ion 70 sur l'aire correspondant à l'ion 71.

Nous avons mis en évidence que R variait en fonction du taux de chloration et de la longueur des chaînes carbonées du mélange de SCCPs. Il nous a ainsi été possible de définir une équation reliant le rapport R au pourcentage de chlore moyen du mélange. Les R correspondant aux solutions synthétiques de SCCPs (51,5% ; 55,5% et 63%) de chez Ehrenstorfer ont ensuite été calculés de façon expérimentale, d'une part, et en utilisant l'équation précédente, d'autre part.

Les valeurs obtenues par le calcul sont proches des valeurs expérimentales, les écarts observés sont de l'ordre de 10 à 40 %.

6 ETUDE DU PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE

6.1 OBJECTIF DE L'ETUDE

A partir de l'ensemble des chromatogrammes obtenus lors de l'étude précédente, nous avons décidé de nous intéresser à leur enveloppe, ainsi qu'à un moyen de les modéliser pour en tirer une information sur le taux de chloration contenu dans les échantillons.

Les composés peuvent généralement être caractérisés par leur temps de rétention, or dans le cas des SCCPs, il est difficile de définir un temps de rétention, étant donnée la complexité du chromatogramme qui leur est associé. Certains groupes de recherche ont donc préféré étudier la qualité de la superposition du chromatogramme obtenu pour l'échantillon à analyser avec ceux obtenus pour des étalons de dosage. Cependant, ces différents travaux ont montré que ce critère ne permettait pas d'obtenir des résultats satisfaisants.

En nous inspirant de ces différentes études, et en y ajoutant la notion de temps de rétention moyen, nous avons décidé de modéliser le profil chromatographique obtenu par une enveloppe, non pas dans le but d'étudier une éventuelle superposition, mais afin de définir le temps de rétention moyen, T_r pour lequel le maximum de l'enveloppe est atteint. Le modèle que nous avons retenu est celui de la parabole, en raison de sa bonne superposition avec le profil chromatographique des SCCPs, et de la simplicité des calculs qui en résulte. Nous avons ensuite cherché à établir une relation entre T_r , et le taux de chloration du mélange.

6.1.1 Principe d'établissement de l'enveloppe

Le profil chromatographique des paraffines chlorées a largement été décrit dans la littérature comme une succession de larges pics contenant un très grand nombre de congénères. Dans notre étude, nous avons relevé la valeur du maximum de chacun de ces pics ainsi que leur temps de rétention associé. Un graphe modélisant le profil chromatographique est alors obtenu en traçant la hauteur maximale de chacun des pics en fonction de leur temps de rétention (figure 14). Nous constatons que les profils chromatographiques peuvent être modélisés par des équations du second degré.

6.1.2 Calcul du temps de rétention moyen

Le calcul du temps de rétention moyen associé à chacun des profils chromatographiques consiste à déterminer le maximum de la parabole « modèle ». Ce maximum est calculé en annulant la dérivée de l'équation du second degré. (figure 14).

6.2 ETUDE DES SCCPs

Une première étape a consisté à étudier les trois solutions synthétiques de SCCPs (51,5 % ; 55,5 % ; 63 %) afin de d'établir une relation entre le temps de rétention moyen et le taux de chloration.

Dans un premier temps, nous avons donc tracé la parabole associée à chacun des mélanges en utilisant la méthode décrite auparavant et dans un deuxième temps, nous avons déterminé le temps de rétention moyen T_r pour chacun des SCCPs (51,5 % ; 55,5 % ; 63 %) en utilisant le principe de calcul présenté au paragraphe 6.1.2.

A partir des résultats ainsi obtenus, nous avons finalement tracé la variation de T_r en fonction du pourcentage de chlore (figure 15). Nous pouvons constater que T_r semble varier linéairement en fonction du taux de chloration. Deux séries d'expériences ont été réalisées, et pour chacune d'elles, le coefficient de détermination r^2 calculé est supérieur à 0,98.

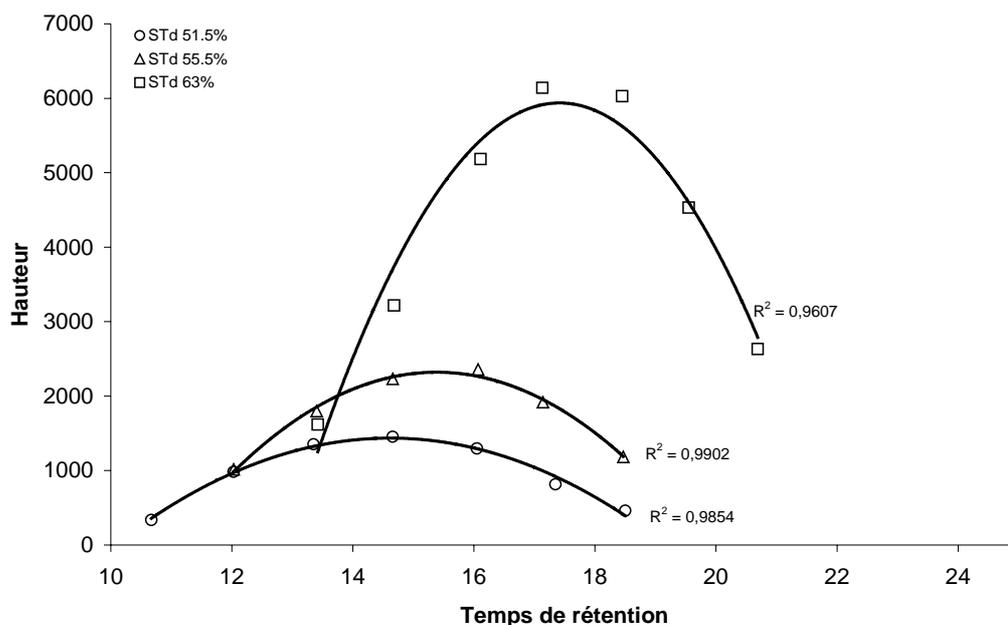


Figure 14 Paraboles modélisant le profil chromatographique pour les 3 mélanges SCCPs (51,5% ; 55,5% ; et 63%) de chez Dr Ehrenstorfer

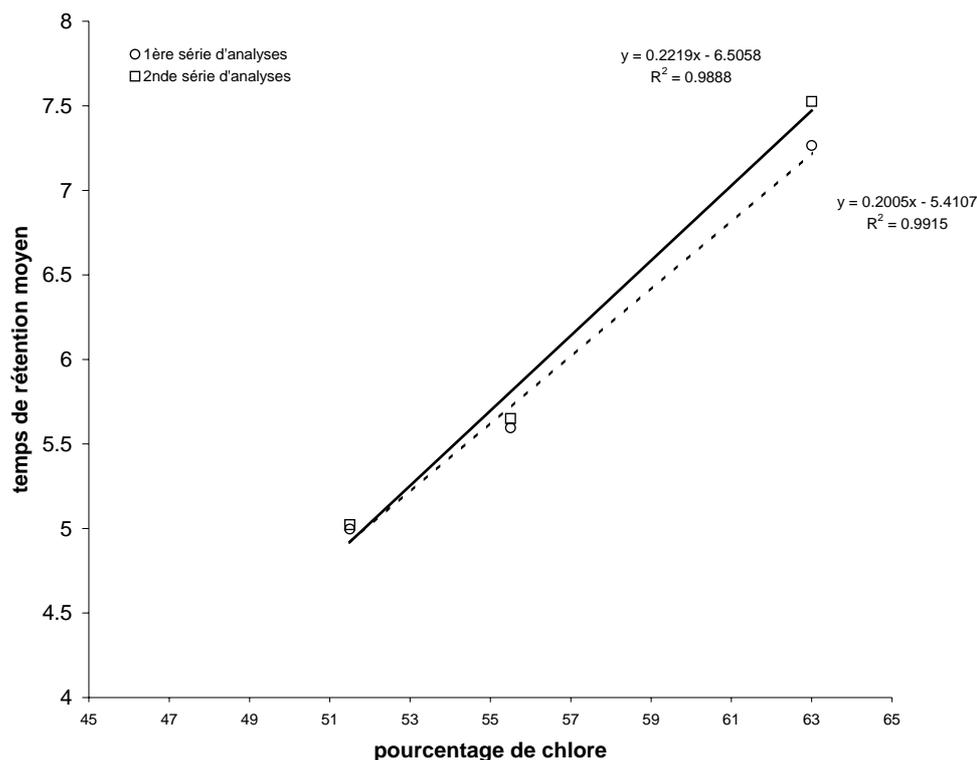


Figure 15 Evolution du temps de rétention moyen en fonction du pourcentage de chlore pour les 3 mélanges SCCPs (51,5% ; 55,5% ; et 63%) de chez Dr Ehrenstorfer

Nous avons donc mis en évidence le fait que le temps de rétention moyen, T_r , peut être une fonction linéaire du pourcentage de chlore du mélange. Cependant, afin de confirmer cette hypothèse et d'étudier l'influence que pourrait avoir la longueur des chaînes carbonées sur T_r , nous avons décidé de compléter notre travail, en analysant les différents congénères mis à notre disposition.

6.3 ETUDE DES CONGENERES

Les congénères étudiés sont les mêmes que ceux qui ont été utilisés pour la méthode fondée sur le rapport $R = \frac{A_{70}}{A_{71}}$ dans la partie 5. (tableau 12).

Mélanges	Pourcentage de chlore (M/M)	
	Dr Ehrenstorfer	Dr Coelhan
CP ₁₀	44,82 ; 50,18 ; 55,00 ; 60,09 ; 65,02	50 ; 60 ; 70
CP ₁₁	45,50 ; 50,21 ; 55,20 ; 60,53 ; 65,25	50 ; 60 ; 70
CP ₁₂	45,32 ; 50,18 ; 55,00 ; 60,08 ; 69,98	50 ; 60 ; 70
CP ₁₃	44,90 ; 50,23 ; 55,03 ; 59,96 ; 65,02	50 ; 60 ; 70

Tableau 12 Caractéristiques et provenance des mélanges de congénères étudiés

Pour chacun de ces congénères, nous avons déterminé le temps de rétention moyen T_r pour chaque taux de chloration disponible. Nous avons ensuite représenté la variation de T_r en fonction du pourcentage de chlore contenu dans le mélange et ce, pour chaque famille de longueur de chaîne carbonée (figure 16). Sur ce même graphe, nous avons représenté à la fois les points issus des étalons provenant de chez Dr Ehrenstorfer ainsi que ceux provenant du laboratoire du Dr Coelhan. Le graphe ne comporte pas le point correspondant à CP₁₂ (65 %) jugé aberrant.

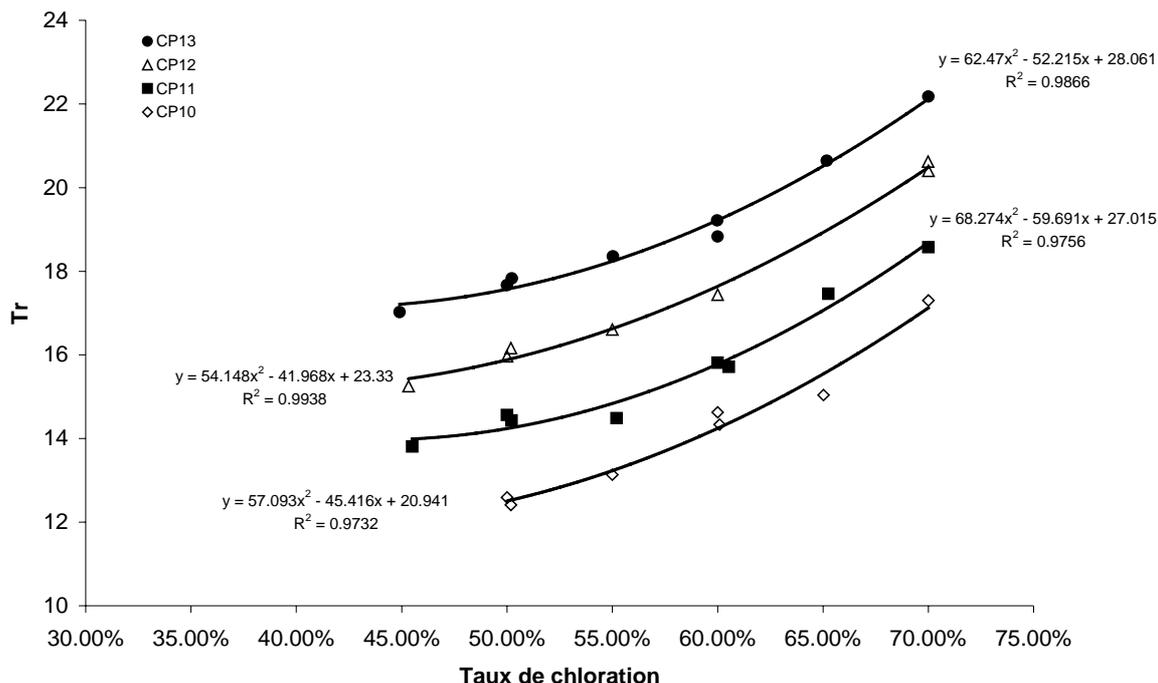


Figure 16 Variation de T_r en fonction du pourcentage de chlore contenu dans le mélange et pour chaque famille de longueur de chaîne carbonée

Nous pouvons constater que le temps de rétention moyen augmente en fonction du pourcentage de chlore contenu dans le mélange et que cette variation peut être approchée de façon satisfaisante par une fonction du second degré pour le domaine compris entre 45 % et 70 % de chlore. Les coefficients de détermination r^2 obtenus pour les courbes sont tous supérieurs à 0,97.

Par ailleurs, pour un même pourcentage de chlore, plus le nombre d'atomes de carbone augmente dans l'échantillon, plus le temps de rétention augmente.

Ces deux comportements peuvent être expliqués par l'augmentation de la température d'ébullition des mélanges quand le nombre d'atomes de carbone et de chlore croît, ce qui a pour effet d'augmenter les temps de rétention.

6.4 RELATION LIANT LE TEMPS DE RETENTION MOYEN AU TAUX DE CHLORATION

L'objectif de cette étude est d'établir une relation entre le temps de rétention moyen et le taux de chloration des SCCPs. Le principe repose sur l'exploitation des analyses réalisées et des données disponibles dans la littérature. L'établissement de la relation s'est déroulé en plusieurs étapes.

6.4.1 Taux de chloration et contribution des congénères dans un mélange

Tout comme dans l'étude du rapport $R = A_{70}/A_{71}$, nous avons de nouveau repris les travaux réalisés par l'équipe de Zencak et al. Les valeurs sont résumées dans les tableaux.

Grâce aux valeurs du tableau 13, nous pouvons définir quel est le taux de chloration des différents congénères dans un mélange de SCCPs dont le pourcentage de chlore est connu.

	SCCPs 51,5	SCCPs 55,5	SCCPs 63
% Cl (CP ₁₀)	54,5	58,1	64,7
% Cl (CP ₁₁)	52,5	56,1	63,4
% Cl (CP ₁₂)	50,8	55,0	62,7
% Cl (CP ₁₃)	49,8	54,0	62,0

Tableau 13 Taux de chloration moyen des différentes familles de congénères constituant les 3 mélanges SCCPs de chez Dr Ehrenstorfer.

A partir du tableau 14, nous connaissons la contribution massique de chaque famille de congénères contenus dans ce même mélange.

		Pourcentage de chlore des SCCPs			
		(51,5 % Cl)	(55,5 % Cl)	(63 % Cl)	Moyenne des contributions
Contributions massiques	a (CP ₁₀)	8	10	10	9
	b (CP ₁₁)	38	37	35	37
	c (CP ₁₂)	35	35	38	36
	d (CP ₁₃)	18	17	18	18

Tableau 14 Contributions des différentes chaînes carbonées pour les trois SCCPs de chez Dr Ehrenstorfer.

6.5 TEMPS DE RETENTION MOYEN DES CONGENERES DU MELANGE DE SCCPs

D'après l'étude menée sur les congénères au paragraphe 6.3. , nous avons établi quatre équations du second degré permettant de déterminer le temps de rétention moyen de chacun des mélanges de congénères en fonction de leur pourcentage de chlore.

$$CP10 : T_r = 57,093x(\%Cl)^2 - 45,416x(\%Cl) + 20,941$$

$$CP11 : T_r = 68,274x(\%Cl)^2 - 59,691x(\%Cl) + 27,015$$

$$CP12 : T_r = 54,148x(\%Cl)^2 - 41,968x(\%Cl) + 23,33$$

$$CP13 : T_r = 62,47x(\%Cl)^2 - 52,215x(\%Cl) + 28,061$$

A la fin de cette étape, nous pouvons donc connaître le temps de rétention moyen des congénères pour un mélange de SCCPs dont le taux de chloration est connu.

6.5.1 Temps de rétention moyen du mélange de SCCPs

La dernière étape consiste à pondérer les temps de rétention moyen des congénères par leur contribution massique, afin de déterminer le temps de rétention moyen de l'ensemble du mélange de SCCPs.

$$T_r = \frac{aT_r^{(CP10)} + bT_r^{(CP11)} + cT_r^{(CP12)} + dT_r^{(CP13)}}{a + b + c + d}$$

Sur la figure 17 sont représentées les différentes courbes modélisant les mélanges de congénères, les valeurs expérimentales pour les trois SCCPs contenant respectivement 51,5%, 55,5% et 63% de chlore, et le modèle du temps de rétention moyen du mélange de SCCPs.

Nous constatons que les temps de rétention calculés à l'aide de l'équation sont très proches des temps de rétention mesurés expérimentalement. Cependant, tout comme dans le cas du rapport $R = A_{70}/A_{71}$, le plus gros écart entre le calcul et la mesure, est observé pour le mélange à 51,5%. Cet écart peut être expliqué par les causes suivantes :

- Le point se situe dans la gamme de taux de chloration où il y a peu de variations sur le temps de rétention
- Le mélange à 51,5% n'est pas effectivement à 51,5% en chlore
- Le mélange n'a pas la même distribution en chaînes que ceux à 55,5% et 63%

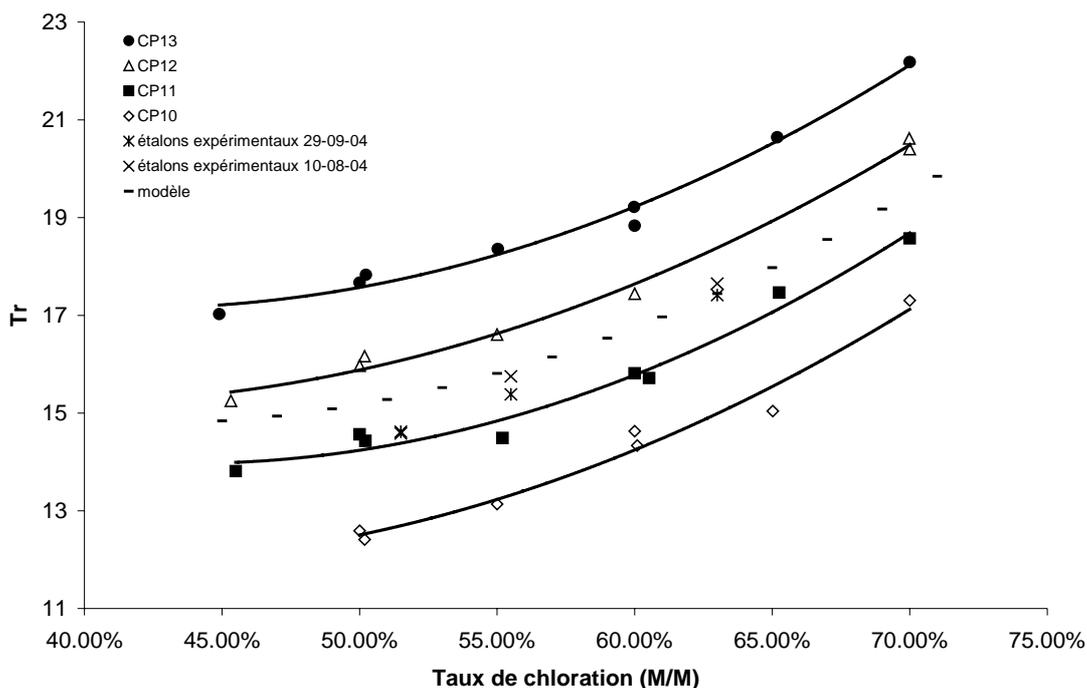


Figure 17 Comparaison du résultat du modèle avec les points expérimentaux obtenus pour les 3 mélanges de SCCPs (51,5% ; 55,5% et 63%) de chez Ehrenstorfer

6.6 BILAN DE L'APPROCHE TEMPS DE RETENTION MOYEN

Dans cette partie, nous avons choisi de modéliser le profil chromatographique obtenu pour les SCCPs par une parabole. Cette dernière nous permet de définir un temps de rétention moyen T_r de la coupe étudiée.

Nous avons mis en évidence que T_r variait en fonction du taux de chloration et de la longueur des chaînes carbonées du mélange de SCCPs. En calculant les T_r de plusieurs congénères différents, nous avons établi une relation entre T_r et le pourcentage de chlore du mélange de SCCPs de composition en chaînes carbonées connue.

Les valeurs obtenues par le calcul, pour les solutions synthétiques de SCCPs (51,5% ; 55,5% et 63%) de chez Dr Ehrenstorfer, sont très proches des valeurs expérimentales (recouvrement supérieur à 90 %).

7 CONCLUSION

Les SCCPs sont classées parmi les 33 substances prioritaires de la Directive Européenne Cadre sur l'Eau 2000/60/CE et l'INERIS a apporté l'appui au MEDD pour faciliter sa surveillance dans l'environnement. Dans ce contexte, notre étude a consisté à travailler sur le développement d'une méthode permettant de caractériser le taux de chloration des échantillons de SCCPs par GC/SM.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence que le taux de chloration moyen d'un mélange de SCCPs donné pouvait être aussi bien corrélé avec le temps de rétention moyen de son profil chromatographique T_r , qu'avec le rapport R défini par le rapport de l'aire de l'ion 70 sur l'aire de l'ion 71. Les solutions synthétiques de SCCPs à 55,5% et 63% sont relativement bien caractérisées par ces deux approches. Seule la solution à 51,5% conduit à des écarts importants, de 10 à 40 % selon la méthode employée.

Cet écart peut être expliqué par des erreurs de mesures plus importantes dans les domaines de faibles taux de chloration. Cependant, il est tout aussi envisageable que le pourcentage de chlore réel de ce mélange, et sa répartition en longueur de chaînes carbonées ne correspond pas aux spécifications avancées par le fournisseur.

Dans le cadre de la fabrication de solutions synthétiques, les fournisseurs s'attachent à travailler sur des coupes de paraffines bien définies, c'est à dire avec la même proportion en C_{10} , C_{11} , C_{12} et C_{13} d'une solution à l'autre. L'étude est fondée sur cette hypothèse, cependant, dans l'environnement, les proportions seront différentes du fait de la variété des sources de contamination. Ceci entraînera des contributions différentes. Afin d'appliquer l'une ou l'autre des méthodes présentées, il est impératif, de les connaître. Pour ce faire, il serait intéressant d'utiliser la méthode dite du squelette carboné présentée au paragraphe 4.2.1., qui permet de déterminer les concentrations en C_{10} , C_{11} , C_{12} et C_{13} du mélange par GC/FID. Des travaux expérimentaux supplémentaires pourraient permettre de mettre en pratique cette complémentarité.

Enfin, pour réaliser l'ensemble de ces travaux, nous avons travaillé sur de solutions synthétiques, et sur des échantillons ne contenant qu'une seule famille de paraffines chlorées (MCCPs ou SCCPS), ceci nous permettant de nous affranchir des problèmes liés à ces interférences. Dans les cas d'analyses environnementales, il faudra purifier l'échantillon à analyser afin de ne travailler que sur des SCCPs purs. Cette problématique est un axe de progrès reste encore à approfondir et à améliorer.

8 REFERENCES

- (1) Report, E. E. U. R. A. **2000**, 4, 166p.
- (2) *Journal officiel des Communautés européennes* **2000**, L327.
- (3) Durnez, C. ; Nguyen, R. *Etat de l'Art Chloro, C10-13, alcanes INERIS DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0112* **2004**.
- (4) Tomy, G. S., G.; Muir, D.;Fisk, A.;Cymbalisky, C.;Westmore, J. *Analytical Chemistry* **1997**, 69, 2762-2771.
- (5) Lepom, P. **2003**. Methods for the analysis of short chain chlorinated paraffins-an overview. *International workshop on the analysis of SCCPs in the aquatic environment. Berlin*.
- (6) Beroza, M. S., R. *Analytical Chemistry* **1963**, 35, 1353-1357.
- (7) Cooke, M. R., D. *Journal of chromatography* **1980**, 193, 437-443.
- (8) de Boer, J. *Journal of chromatography A* **1999**, 843, 179-198.
- (9) Koh, I.-O. R., W.;Thiemann,W. *Chemosphere* **2002**, 47, 219-227.
- (10) Castells, P. S., F.;Galceran,M. *Rapid communications in mass spectrometry* **2004**, 18, 529-536.
- (11) Müller, M. S., P. *Journal of high Resolution chromatography and chromatography communication* **1984**, 7, 33-37.
- (12) Reth, M. O., M. **2003**. Different possibilities for the quantification of polychlorinated *n*-alkanes. *International workshop on the analysis of SCCPs in the aquatic environment. Berlin*.
- (13) Reth, M. O., M. *Analytical Bioanalytical Chemistry* **2004**, 378, 1741-1747.
- (14) Zencak, Z. R., M.;Oehme,M. *Analytical Chemistry* **2003**, 75, 2487-2492.
- (15) Zencak, Z. O., M. **2003**.CH₄/CH₂Cl₂ and EI-MS/MS : alternatives to ECNI-MS for the analysis of polychlorinated *n*-alkanes. *International workshop on the analysis of SCCPs in the aquatic environment. Berlin*.
- (16) Randegger-Vollrath, A. *Fresenius Journal Analytical Chemistry* **1998**, 360, 62-68.
- (17) Tomy, G. S., G.;Lockhart,L.;Muir,D. *Environmental Sciences technology* **1999**, 33, 2858-2863.

9 LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nbre Pages
ANNEXE 1	Calcul théorique de R dans le cas de l'étude du rapport $R = A_{70}/A_{71}$	5
ANNEXE 2	Calcul théorique de T_r dans le cas de l'étude du temps de rétention moyen	3

ANNEXE 1. Calcul théorique de R dans le cas de l'étude du rapport $R = A_{70}/A_{71}$

% (Cl) SCCPs	% (Cl) CP10	% (Cl) CP11	% (Cl) CP12	% (Cl) CP13
30	31,83	30,93	29,13	26,55
32	33,95	32,99	31,07	28,32
34	36,08	35,05	33,01	30,08
36	38,20	37,12	34,95	31,85
38	40,33	39,18	36,89	33,61
40	42,45	41,25	38,83	35,38
42	44,58	43,31	40,77	37,14
44	46,70	45,37	42,71	38,90
46	48,83	47,44	44,65	40,67
48	50,95	49,50	46,59	42,43
50	53,08	51,56	48,53	44,20
52	55,20	53,63	50,47	45,96
54	57,33	55,69	52,41	47,72
56	59,45	57,75	54,35	49,49
58	61,58	59,82	56,29	51,25
60	63,70	61,88	58,23	53,02
62	65,83	63,94	60,17	54,78
64	67,95	66,01	62,11	56,55
66	70,08	68,07	64,05	58,31
68	72,20	70,13	65,99	60,07
70	74,33	72,20	67,93	61,84

Tableau 15. Pourcentage de chlore pour chaque congénère contenu dans un mélange de SCCPs. Calcul réalisé à partir des équations de la figure 12.

% (Cl) SCCPs	R_{CP10}	R_{CP11}	R_{CP12}	R_{CP13}
30	0,35	0,51	0,64	0,50
32	0,40	0,58	0,72	0,57
34	0,47	0,66	0,80	0,64
36	0,55	0,75	0,89	0,72
38	0,63	0,85	0,99	0,81
40	0,74	0,97	1,10	0,91
42	0,86	1,10	1,22	1,02
44	0,99	1,25	1,36	1,15
46	1,15	1,43	1,52	1,29
48	1,34	1,62	1,69	1,45
50	1,56	1,85	1,88	1,63
52	1,81	2,10	2,09	1,83
54	2,10	2,39	2,32	2,06
56	2,44	2,72	2,59	2,32
58	2,83	3,10	2,88	2,60
60	3,29	3,52	3,20	2,93
62	3,82	4,01	3,57	3,29
64	4,44	4,56	3,97	3,70
66	5,15	5,19	4,42	4,16
68	5,98	5,90	4,91	4,68
70	6,95	6,72	5,47	5,27

Tableau 16. Rapport R, chaque congénère contenu dans un mélange de SCCPs. Calcul réalisé à partir des équations de la figure 9.

% (CI) SCCPs	A71 _{CP10}	A71 _{CP11}	A71 _{CP12}	A71 _{CP13}
30	255 148	320 512	275 472	295 257
32	300 889	362 904	305 366	313 952
34	354 831	410 902	338 504	333 831
36	418 444	465 248	375 238	354 968
38	493 460	526 782	415 959	377 444
40	581 926	596 455	461 098	401 343
42	686 251	675 343	511 136	426 755
44	809 278	764 665	566 603	453 776
46	954 362	865 800	628 090	482 508
48	1 125 455	980 312	696 250	513 060
50	1 327 221	1 109 969	771 806	545 546
52	1 565 159	1 256 775	855 562	580 089
54	1 845 753	1 422 998	948 406	616 819
56	2 176 651	1 611 205	1 051 326	655 874
58	2 566 870	1 824 305	1 165 414	697 403
60	3 027 047	2 065 590	1 291 884	741 561
62	3 569 721	2 338 787	1 432 077	788 515
64	4 209 683	2 648 118	1 587 484	838 442
66	4 964 375	2 998 361	1 759 756	891 531
68	5 854 364	3 394 927	1 950 722	947 981
70	6 903 907	3 843 945	2 162 412	1 008 005

Tableau 17. Aire correspondant à l'ion de masse $m/z = 71$, pour chaque congénère contenu dans un mélange de SCCPs à une concentration de 10 ng/μL. Calcul réalisé à partir des équations de la figure 10.

% (CI) SCCPs	A70_{CP10}	A70_{CP11}	A70_{CP12}	A70_{CP13}
30	88 963	162 626	177 545	148 801
32	121 841	209 524	219 018	177 918
34	166 871	269 947	270 178	212 732
36	228 542	347 794	333 289	254 359
38	313 005	448 091	411 143	304 132
40	428 684	577 311	507 182	363 644
42	587 114	743 796	625 656	434 801
44	804 097	958 292	771 803	519 882
46	1 101 270	1 234 644	952 090	621 612
48	1 508 272	1 590 690	1 174 490	743 247
50	2 065 690	2 049 413	1 448 840	888 684
52	2 829 116	2 640 423	1 787 277	1 062 581
54	3 874 685	3 401 868	2 204 769	1 270 504
56	5 306 669	4 382 898	2 719 784	1 519 114
58	7 267 878	5 646 838	3 355 102	1 816 371
60	9 953 899	7 275 272	4 138 824	2 171 796
62	13 632 605	9 373 314	5 105 617	2 596 768
64	18 670 866	12 076 389	6 298 245	3 104 899
66	25 571 139	15 558 977	7 769 460	3 712 460
68	35 021 576	20 045 873	9 584 338	4 438 907
70	47 964 653	25 826 699	11 823 155	5 307 503

Tableau 18. Aire correspondant à l'ion de masse $m/z = 70$, pour chaque congénère contenu dans un mélange de SCCPs à une concentration de 10 ng/μL. Calcul réalisé à partir de la formule $R = A_{70}/A_{71}$.

% (Cl) _{SCCPs}	R _{SCCPs}
30	0,54
32	0,61
34	0,68
36	0,77
38	0,87
40	0,98
42	1,10
44	1,24
46	1,40
48	1,59
50	1,79
52	2,03
54	2,30
56	2,60
58	2,95
60	3,34
62	3,80
64	4,31
66	4,90
68	5,58
70	6,36

Tableau 19. Rapport R calculé à partir des aires correspondant aux ions de masse $m/z = 70$ et $m/z = 71$.

ANNEXE 2. Calcul théorique de T_r dans le cas de l'étude du temps de rétention moyen

	% (Cl) SCCPs	% (Cl) CP10	% (Cl) CP11	% (Cl) CP12	% (Cl) CP13
31	32,89	31,96	30,10	27,44	
33	35,01	34,02	32,04	29,20	
35	37,14	36,09	33,98	30,96	
37	39,26	38,15	35,92	32,73	
39	41,39	40,21	37,86	34,49	
41	43,51	42,28	39,80	36,26	
43	45,64	44,34	41,74	38,02	
45	47,76	46,40	43,68	39,79	
47	49,89	48,47	45,62	41,55	
49	52,01	50,53	47,56	43,31	
51	54,14	52,59	49,50	45,08	
53	56,26	54,66	51,44	46,84	
55	58,39	56,72	53,38	48,61	
57	60,51	58,78	55,32	50,37	
59	62,64	60,85	57,26	52,14	
61	64,76	62,91	59,20	53,90	
63	66,89	64,97	61,14	55,66	
65	69,01	67,04	63,08	57,43	
67	71,14	69,10	65,02	59,19	
69	73,26	71,16	66,96	60,96	
71	75,39	73,23	68,90	62,72	

Tableau 20. Pourcentage de chlore pour chaque congénère contenu dans un mélange de SCCPs. Calcul réalisé à partir des équations de la figure 12.

%	(CI)	T _{r CP10}	T _{r CP 11}	T _{r CP 12}	T _{r CP 13}
	31	12,18	14,91	15,60	18,44
	33	12,04	14,61	15,44	18,14
	35	11,95	14,37	15,32	17,88
	37	11,91	14,18	15,24	17,66
	39	11,92	14,05	15,20	17,48
	41	11,99	13,98	15,20	17,34
	43	12,11	13,97	15,25	17,24
	45	12,27	14,02	15,33	17,18
	47	12,49	14,12	15,45	17,15
	49	12,76	14,29	15,62	17,16
	51	13,09	14,51	15,82	17,22
	53	13,46	14,79	16,07	17,31
	55	13,89	15,12	16,36	17,44
	57	14,36	15,52	16,68	17,61
	59	14,89	15,97	17,05	17,82
	61	15,47	16,48	17,46	18,07
	63	16,11	17,05	17,91	18,35
	65	16,79	17,68	18,40	18,68
	67	17,53	18,37	18,93	19,04
	69	18,31	19,11	19,51	19,44
	71	19,15	19,92	20,12	19,89

Tableau 21. Temps de rétention moyen pour chaque congénère contenu dans un mélange de SCCPs. Calcul réalisé à partir des équations de la figure 16.

<u>% (Cl)</u>	<u>SCCPs</u>	<u>Tr</u>
31		15,48
33		15,24
35		15,06
37		14,92
39		14,83
41		14,78
43		14,79
45		14,84
47		14,94
49		15,08
51		15,28
53		15,52
55		15,81
57		16,15
59		16,53
61		16,97
63		17,45
65		17,98
67		18,55
69		19,17
71		19,85

Tableau 22. Temps de rétention moyen théorique pour différents SCCPs. Calcul réalisé à partir de la formule du paragraphe 6.5.1.