

Chloroalcanes à chaîne courte

Méthode d'analyse dans les eaux douces et souterraines- phase dissoute

Références de la méthode

| | |
|--|--|
| La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante | |
| Norme dont est tirée la méthode | Projet de Norme ISO/CD12010 (27/08/2008) - Qualité de l'eau - Détermination des chloroalcanes à chaîne courte dans l'eau - Méthode utilisant la chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (CPG/SM) et l'ionisation chimique négative par attachement électronique. |
| Niveau de validation selon Norman | Niveau 1. |
| Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation) | |

Généralités

| | |
|--|--|
| Nom de la famille de substances | Chloroalcanes à chaîne courte (C ₁₀ -C ₁₃) - <i>Short Chain Chlorinated Paraffin</i> (SCCP). |
| Nom des substances individuelles | Le SCCP se présentent sous la forme de mélanges complexes comportant plusieurs milliers d'isomères de position. |
| Code(s) SANDRE des substances individuelles | SCCP(C ₁₀ -C ₁₃) : 1955 |
| Matrice analysée | Eau douce de surface. Eau souterraine. |
| Acronyme | ELL / CPG / SM. |
| Principe de la méthode | Extraction liquide-liquide (ELL) des SCCP par de l'hexane. Après concentration, analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de masse en mode d'ionisation par attachement électronique (ECNI, <i>Electron-Capture Negative Ionisation</i>). |

| | |
|---|---|
| Domaine d'application | Concentration en SCCP : 0,1 à 1 µg/L. Pourcentage massique en chlore : 49 à 67 %. |
| Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse | MES (matières en suspension). |
| Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode | Les SCCP sont photodégradables. Prendre les mesures adéquates pour protéger les échantillons et les extraits de la lumière au cours des opérations de laboratoire et pendant le stockage. |

AVERTISSEMENT : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.

Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate.

Protocole analytique

Prétraitement

| | |
|---|--|
| Fraction analysée : | Phase dissoute (MES < 0,05 g/L). |
| Conditionnement et conservation des échantillons | |
| - Protocole : | |
| - Nature du contenant de stockage : | Flacon de 1 L en verre ambré ou protégé de la lumière, avec membrane en aluminium ou PTFE. |
| - Lavage du contenant : | Flacons calcinés 8 heures à 500 °C. |
| - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) : | Durée de stabilité de 14 jours pour des échantillons conservés à l'abri de la lumière et à + 4 °C. |
| Filtration : | Aucune dans le cas où les MES < 0,05 g/L. |
| - Type de filtre et méthode de nettoyage : | Filtre en fibre de verre de porosité 0,7 µm. |
| - Type de support de filtration : | En verre. |
| Pré-traitement des échantillons liquide ou solide | Aucun. |

Analyse

| | |
|---|---|
| Volume ou masse de la prise d'essai (mL ou mg selon la phase analysée) | Eau douce de surface : 1000 mL. Eau souterraine : 1000 mL. |
| Dérivation | Sans objet. |
| - Conditions (réactifs, solvants, pH, température et durée) | |

Extraction

Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant)

- Extraction
 - Solvant : Hexane,
 - Volume : 1 x 40 mL,
 - Durée d'extraction : 2h.
- Concentration
 - Séchage de l'extrait par élimination de l'eau résiduelle par congélation,
 - Concentration de l'extrait par turbo-évaporateur (léger flux d'azote, 40 °C).

Purification

(type de purification, paramètres de purification, méthode de concentration)

Sans objet.

Conservation de l'extrait

Minéralisation

Type d'appareil utilisé
Durée et température et de minéralisation :
Réactifs utilisés :

Sans objet.

Volume ou masse finale avant analyse :

0,5 mL (hexane).

Méthode analytique utilisée

Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection)
Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation

- Conditions chromatographiques :
 - Colonne : DB5 MS polysiloxane (5 % diphenyl et 95 % diméthyl) de longueur : 15 m, de diamètre interne : 0,25 mm et d'épaisseur de phase stationnaire : 0,25 µm.
 - Gaz vecteur : Hélium.
 - Débit : 1,3 mL/min.
 - Volume injecté : 3 µL.
 - Température de l'injecteur : 275 °C.
 - Programmation en température du four :

| Température (°C) | Rampes (°C/min.) | Paliers (min.) |
|------------------|------------------|----------------|
| 100 | - | 2 |
| 280 | 70 | 2,5 |
| 320 | 70 | 7 |

- Conditions spectrométriques :
 - Température de la source : 150 °C.
 - Température du quadripôle : 106 °C.
 - Courant d'ionisation : 50 µA.
 - Energie d'électrons : 150 eV.
 - Gaz de thermalisation : CH₄.
 - Mode d'acquisition : SIM (*Selected Ion Monitoring*)

| Composé(s) | Ions quantifiants (u.m.a.) | Ions qualifiants (u.m.a.) |
|--|----------------------------|---------------------------|
| SCCP | 327 ; 423 | 375 ; 409 |
| ¹³ C ₁₀ -trans Chlordane | 384 | 386 |

- La quantification est réalisée en combinant les aires relatives aux ions 327 et 423.

Équipement¹ (modèles utilisés) :

Chromatographe : Agilent 6890N.
Spectromètre de masse : Agilent 5973N (Simple quadripôle).

Type d'étalonnage

Interne.

Modèle utilisé

Régression linéaire multiple.

Somme des SCCP ($\mu\text{g/ml}$) = $b_1 (A_1/\text{AIS}) + b_2 (A_2/\text{AIS})$

b_1, b_2 : coefficients de régression,

A_1, A_2 : surface de la coupe de SCCP (m/z 327, m/z 423),

AIS : surface du pic de l'étalon interne (m/z 384).

La modélisation de la fonction d'étalonnage nécessite les recours à un logiciel de traitement de données. **STATISTICA[®]**, dont une version de démonstration peut être obtenue à l'adresse www.statsoft.fr, répond au besoin.

Étalons / Traceurs utilisés

- Étalons : SCCP (C_{10} - C_{13} , 49, 56 et 67 % de chlore) reconstitués à partir de chloroalcanes en C_{10} , C_{11} , C_{12} et C_{13} selon le protocole décrit ci-dessous :

| Longueur de la chaîne | % en chlore | SCCP (49 %) | SCCP (65 %) | SCCP (67 %) |
|-----------------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| C10 | 44,82 | 50 μL | | |
| C10 | 50,18 | 50 μL | 50 μL | |
| C10 | 55,00 | | 50 μL | |
| C10 | 65,02 | | | 200 μL |
| C11 | 45,50 | 120 μL | | |
| C11 | 50,21 | 260 μL | 50 μL | |
| C11 | 55,20 | | 200 μL | |
| C11 | 60,53 | | 190 μL | |
| C11 | 65,25 | | | 32 μL |
| C12 | 45,32 | 100 μL | | |
| C12 | 50,18 | 240 μL | 50 μL | |
| C12 | 55,00 | | 250 μL | |
| C12 | 65,08 | | 20 μL | |
| C12 | 69,98 | | | 310 μL |
| C13 | 50,23 | 180 μL | | |
| C13 | 55,03 | | 100 μL | |
| C13 | 59,98 | | 40 μL | |
| C13 | 65,18 | | | 170 μL |

- Étalon interne : Trans-Chlordane marqué $^{13}\text{C}_{10}$.

Domaine de concentration

De 0,1 à 1 $\mu\text{g/L}$.

Méthode de calcul des résultats

Rendement

Étalonnage en matrice.

Blancs

Appareillage : Inférieur à la LD,

Réactifs : Inférieur à la LD,

Méthode : Inférieur à la LD,

Matrice (eau d'Evian) : Inférieur à la LD,

¹ Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

Paramètres de validation de la méthode

| | |
|--|--|
| Norme utilisée | PR NF T90-210 (2008). |
| Modèle utilisé | Linéaire. |
| Domaine de validation | Concentration en SCCP : 0,1 à 1 µg/L. Pourcentage massique en chlore : 49 à 67 %. |
| Matériaux de référence certifiés utilisés | Aucun matériel de référence n'est disponible pour les SCCP. |
| Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable) | Inférieurs à 0,03 µg/L (LD). |
| Rendement - <i>par type de matrice</i> - <i>par niveau de concentration</i> - <i>par molécule</i> (si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type) | Eau de source (Evian). Eau de source dopée à 0,1 µg/L par le chlorowax 500 (mélange commercial de SCCP contenant 59 % de chlore). Rendement = 105,90 ; Répétition = 10 ; Ecart-type = 0,01. |
| Limite de détection (LD) Limite de quantification (LQ) (indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée) | Seuils (réalisés par ajout d'une quantité connue des SCCP dans de l'eau de source, extraction liquide-liquide, concentration puis analyse). Détermination du niveau de dopage pour lequel l'exactitude relative avec un facteur d'élargissement $k = 2$ est inférieure à 60 % relatifs sur 10 mesures. LQ = 0,1 µg/L LD = $1/3 \times LQ = 0,03$ µg/L. |
| Spécificité de la méthode (préciser la matrice) | Interférents identifiés : MCCP (Medium Chain Chlorinated Paraffin, C ₁₄ -C ₁₇). La spécificité de la méthode a été étudiée en utilisant une eau de source (Evian) préalablement dopées par le chlorowax 500 (SCCP à 59 % de chlore) à 0,6 µg/L. Cette eau est ensuite dopée à différentes concentrations par les MCCP. La méthode reste spécifique pour des concentrations inférieures à 1 µg/L en MCCP. |
| Incertitudes (%) sur les résultats - <i>par type de matrice</i> - <i>par niveau de concentration</i> - <i>par molécule</i> (reproductibilité avec méthode de détermination) | Méthode d'évaluation : Facteur d'élargissement : $k = 2$ En cours. |

Contacts

| | |
|----------------------|-----------------------------------|
| Auteurs | O. AGUERRE-CHARIOL |
| Institut | INERIS |
| Adresses mail | olivier.aguerre-chariol@ineris.fr |