

CHROM. 6139

## APPLICATION DES CHROMATOGRAPHIES SUR COUCHE MINCE ET GAZ-LIQUIDE À L'ANALYSE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES ESTERS DE L'ACIDE PHTALIQUE

P. J. BLOOM\*

*Université de Liège, Laboratoire de Bromatologie, 151 Boulevard de la Constitution, 4000 Liège (Belgique)\*\**

(Reçu le 11 avril 1972)

## SUMMARY

*Application of thin-layer and gas-liquid chromatography to qualitative and quantitative analysis of phthalic esters*

Phthalic esters play an important part in the conversion of plastic materials. For this reason, we have contributed to the qualitative and quantitative analysis of twenty-seven plasticisers. Thin-layer chromatography is only a qualitative method and shows some deficiencies when there are several components present. On the other hand, for qualitative analysis of a plasticiser mixture, good resolution can be obtained with gas-liquid chromatography. Some separations are achieved by coupling gas and thin-layer chromatography. The use of the stationary phase QF<sub>1</sub> (trifluoropropyl methyl silicone) in the chromatography of a plasticiser mixture eliminates tailing. Quantitative analysis is possible with a 6- $\sigma$  resolution.

## INTRODUCTION

Les esters de l'acide phtalique occupent une place primordiale en tant que plastifiants dans la fabrication des matières plastiques.

La complexité des matières plastiques rend assez difficile la connaissance de leur composition par l'analyse.

On n'utilise pas souvent des adjuvants seuls, c'est pourquoi l'emploi des spectrométries vibrationnelles<sup>1,2</sup> ou de masse<sup>3</sup> manquent d'efficacité et ne sont guère utilisables que lorsque l'on a affaire à un plastifiant pur, tandis que les techniques chromatographiques ont l'avantage de résoudre qualitativement et quantitativement ce genre d'analyse.

Différents auteurs ont utilisé la chromatographie sur couche mince en combinaison avec la spectrométrie infrarouge<sup>4-6</sup> et d'autres se sont adressés à la chromatographie en phase gazeuse isotherme<sup>5-7</sup> ou en programmation linéaire de température<sup>8</sup>. Ces différents travaux se sont limités à l'aspect qualitatif du problème.

C'est pourquoi nous nous sommes attachés à établir une méthode à la fois

\* Chercheur à l'I.B.A.N.

\*\* Directeur: Professeur A. FOUASSIN.

qualitative et quantitative d'analyse de mélanges des esters phtaliques utilisés couramment dans l'industrie de transformation des hauts polymères.

Cette méthode nous était indispensable pour nos travaux sur la migration des plastifiants du chlorure de polyvinyle.

### Nomenclature

Dans un but de simplification dans le texte nous avons adopté un certain nombre de symboles pour désigner les esters étudiés.

Ils sont classés dans le Tableau I suivant l'ordre d'éluion en chromatographie en phase gazeuse dans les conditions adoptées. Cet ordre est approximativement le même que celui des poids moléculaires croissants.

TABLEAU I

#### NOMENCLATURE DES ESTERS DE L'ACIDE PHTALIQUE

Les esters sont classés dans l'ordre d'éluion en GLC dans les conditions adoptées.

No.	Nom chimique	Symbole dans le texte	Symbole dans les figures
1	Acide phtalique	H <sub>2</sub> P	●
2	Diméthyle phtalate	DMP	a
3	Diéthyle phtalate	DEP	b
4	Diisopropyle phtalate	DiPrP	c
5	Dipropyle phtalate	DPrP	d
6	Diisobutyle phtalate	DiBP	e
7	Dibutyle phtalate	DBP	f
8	Diméthoxyéthyle phtalate	DMEP	g
9	Di- <i>n</i> -pentyle phtalate	DnPP	h
10	Diéthoxyéthyle phtalate	DEEP	i
11	Di- <i>n</i> -hexyle phtalate	DnHP	j
12	Butyle benzyle phtalate	BBzP	k
13	Di(triméthyle-2,2,4 pentyle) phtalate	D224TMPP	l
14	Hexyle heptyle phtalate	HHpP	m
15	Butyle nonyle phtalate	BNP	m'
16	Dibutoxyéthyle phtalate	DBEP	n
17	Di(éthyle-2 hexyle) phtalate	D2EHP	o
18	Di- <i>n</i> -heptyle phtalate	DnHpP	p
19	Dicyclohexyle phtalate	DcHP	q
20	Di(triméthyle-3,5,5 hexyle) phtalate	D355TMHP	r
21	Diphényle phtalate	DPhP	s
22	Di- <i>n</i> -octyle phtalate	DnOP	t
23	Phtalate indéterminé-impureté du D355TMHP		r'
24	Di(triméthyle-3,3,5 cyclohexyle) phtalate	D335TMcHP	u
25	Di- <i>n</i> -nonyle phtalate	DnNP	v
26	Di- <i>n</i> -décyle phtalate	DnDP	w
27	Diphénoxyéthyle phtalate	DPhEP	x
28	Di- <i>n</i> -didodécyle phtalate	DnDdP	y

### Qualité des plastifiants

Les esters proviennent de chez Eastman Kodak Co., Fluka, et U.C.B., et sont de qualité "pour analyse", "purum", ou "practical".

Certains ont été préparés par nous-mêmes à partir des alcools normaux dont la pureté a été vérifiée par chromatographie sur colonne de QF<sub>1</sub> 1 % entre 80 et 140°C. Des esters normaux ou mixtes (DnHP, DnHpP, DnNP, D224TMPP, DPhEP,

HHpP, BNP) ont été synthétisés par chauffage à reflux de 8 h, en présence d'un peu d'acide sulfurique concentré et de gel de silice anhydre, d'un mélange d'acide phthalique et du ou des alcools désirés dans un rapport molaire de 1 à 10. On neutralise l'acide puis on extrait à l'hexane. Le solvant et l'alcool en excès sont éliminés par distillation sous vide.

#### CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE

Pour sa simplicité et sa haute résolution, la chromatographie sur couche mince a été utilisée avec succès par COPIUS PEERBOOM<sup>9</sup> et dans la suite par de nombreux auteurs<sup>10-15</sup>. Nous avons rassemblé dans le Tableau II les résultats obtenus par certains auteurs.

Il en ressort que les séparations sont souvent loin d'être satisfaisantes et qu'elles ne s'adressent qu'à un nombre limité de produits.

C'est pourquoi nous nous sommes efforcés d'obtenir une meilleure résolution grâce à l'emploi d'un éluant à très faible constante diélectrique et présentant une structure similaire aux produits à chromatographier.

Nous avons obtenu avec le mélange iso-octane-acétate d'isoamyle (85:15) des conditions plus favorables et nos résultats sont consignés dans la dernière colonne du Tableau II.

#### Partie expérimentale

Nous avons utilisé des plaques préparées Merck du type F<sub>254</sub>, c'est à dire un mélange fluorescent de gel de silice et plâtre sur support en verre et d'épaisseur de 0.25 mm. Le milieu d'éluant, iso-octane-acétate d'isoamyle (85:15), est préparé dans la cuve 60 min avant la migration. Les plaques de gel de silice sont initialement

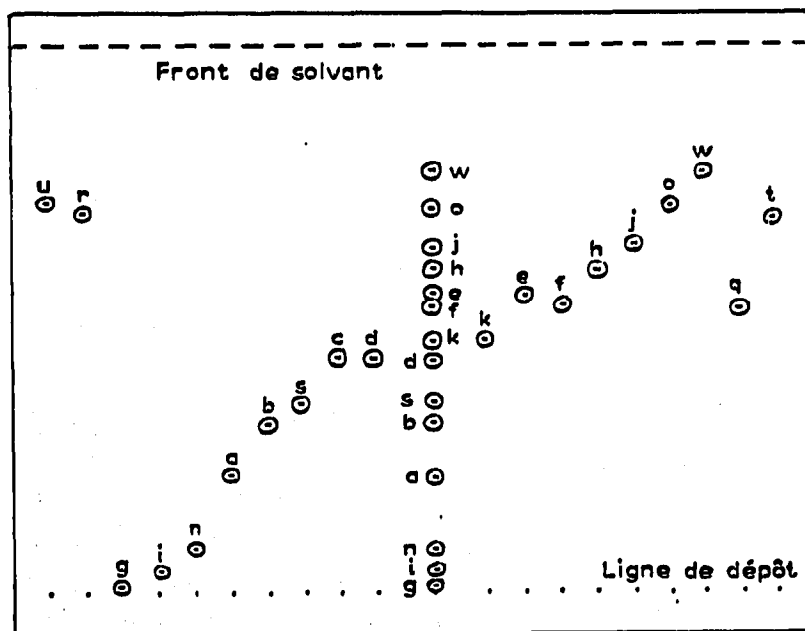


Fig. 1. Identification sous UV (254 nm). Plaque, Merck, de Gel de Silice F<sub>254</sub> (0.25 mm); éluant, iso-octane-acétate d'isoamyle (85:15).

TABLEAU II

VALEURS DES  $R_F$  ET  $R_S^*$ 

Milieu d'éluion: (I) dichlorométhane; (II) dibutyléther-hexane (80:20); (III) diisopropyléther-éther de pétrole (40/60) (30:70); (IV) diisopropyléther-éther de pétrole (40/60) (70:30); (V) diéthyléther-éther de pétrole (40/60) (20:80); (VI) isoocétane-acétate d'éthyle (90:10); (VII) isoocétane-acétate d'éthyle (85:15); (VIII) benzène-acétate d'éthyle (95:5); (IX) chloroforme-diéthylamine (90:10); (X) cyclohexane-diéthylamine (90:10); (XI) isoocétane-acétate d'isoamyle (85:15).

Ester	Milieu d'éluion															
	I <sup>A</sup>	I <sup>10</sup>	I <sup>15</sup>	I <sup>7</sup>	I <sup>19*</sup>	II <sup>7</sup>	III <sup>7</sup>	IV <sup>7</sup>	V <sup>15</sup>	VI <sup>19*</sup>	VII <sup>15</sup>	VIII <sup>15</sup>	VIII <sup>19*</sup>	IX <sup>14</sup>	X <sup>14</sup>	XI
DMP	0.37	0.38	0.32	0.46	—	0.19	0.21	0.43	0.20	—	0.20	—	—	0.71	0.38	0.20
DEP	0.38	—	0.35	0.49	0.60	0.28	0.34	0.58	0.30	0.51	0.30	—	0.79	0.71	0.38	0.30
DiPrP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.41
DPtP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.41
DiBP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.52
DBP	0.51	0.52	0.45	0.60	0.84	0.45	0.59	0.76	0.50	0.74	0.46	0.70	1.03	0.73	0.38	0.50
DMEP	0.09	0.10	—	0.15	—	—	0.03	0.09	—	—	—	—	—	—	—	0.008
DnPP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.56
DEEP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.038
DnHP	—	0.57	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.77	—	—	—	0.60
BBzP	0.53	0.53	0.52	0.67	—	0.48	0.48	0.70	0.40	—	0.40	—	—	0.73	0.42	0.45
HHpP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.61
BNP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.59
DBEP	0.18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.25	—	—	—	0.076
D <sub>2</sub> EHP	0.60	0.58	0.65	0.79	1.15	0.76	0.72	0.83	0.75	1.14	0.66	—	1.16	0.75	0.42	0.68
DnHpP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.63
DcHP	—	0.53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.75	0.40	0.50
D355TMHP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.67
DPfP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.79	0.39	0.33
DnOP	0.59	0.59	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.73	0.42	0.66
D335TMcHP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.69
DnNP	0.60	0.60	—	—	1.14	—	—	—	—	1.01	—	0.85	1.18	—	—	0.70
DnDP	0.65	0.63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.73	0.42	0.74
DnDdP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.79
DBS*	—	—	—	—	1.00	—	—	—	—	1.00	—	—	1.00	—	—	—

\* DBS = dibutyle sébacate.

activées à 105 °C pendant 30 min. Après refroidissement sous exsiccateur, nous déposons sous courant d'air chaud une prise d'essai de 1  $\mu$ l de la solution de plastifiant dans le CS<sub>2</sub> (à la concentration de 5  $\mu$ g/ $\mu$ l) à une distance de 1.5 cm du bord de la plaque. La migration est effectuée sur une distance de 18 cm pendant environ 4 h à la température de 23 °C.

Les "spots" sont observés soit en lumière ultra-violette (UV) à la longueur d'onde de 254 nm, soit après révélation par pulvérisation d'une solution éthanolique de résorcinol à 20 % contenant un peu de ZnCl<sub>2</sub>, chauffer 10 min à 150 °C, pulvériser acide sulfurique 4 N, chauffer à nouveau à 150 °C pendant 20 min, puis pulvériser une solution aq. de KOH à 40 %<sup>9,11</sup>. Les spots observés sont rouge-orangé.

### Résultats

La phase mobile nous a permis d'obtenir une bonne résolution pour une dizaine des esters utilisés. Les séparations sont difficiles dans le cas des phtalates à haut poids moléculaire (Fig. 1 et Tableau II).

À elle seule, la chromatographie sur couche mince ne nous a pas permis d'obtenir une identification de tous les esters phtaliques envisagés.

De plus, c'est une méthode qualitative or il nous importe de pouvoir procéder à une analyse quantitative. C'est pourquoi nous nous sommes adressés à la chromatographie gaz-liquide et nous verrons que par la combinaison des deux méthodes, il nous sera pratiquement possible de résoudre tous les cas.

### CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

Avec la seule phase stationnaire silicone SE-30, COOK *et al.*<sup>10</sup>, ESPOSITO<sup>17</sup>, et surtout ZULAICA *et al.*<sup>18-20</sup> et JACQUE ET GUIOCHON<sup>21</sup> ont abordé l'analyse des esters de l'acide phtalique par chromatographie en phase gazeuse. De plus ils se sont peu attachés aux esters phtaliques à haut poids moléculaire qui sont cependant d'application fréquente. Ils n'ont d'ailleurs envisagé que l'aspect qualitatif du problème.

Nous avons pensé que d'autres phases stationnaires plus polaires que la silicone pourraient mieux convenir quand il s'agit de séparer des esters. C'est ainsi que nous avons constaté que la phase QF<sub>1</sub> (trifluoropropyl méthyl silicone) paraissait parfaitement adaptée à ce problème. Les séparations sont bonnes, les pics réguliers sans "tailing" comme on pourra le constater sur les Fig. 5-8.

### Partie expérimentale

*Appareil et méthode.* Nous avons utilisé un chromatographe Packard série 7400 à colonnes doubles et à détecteurs à ionisation de flamme.

Les colonnes spiralées en verre d'une longueur de 8 ft. et d'un diamètre intérieur de 1.8 mm sont remplies de Chromosorb Q (100-120 mesh) imprégné à 1 % de QF<sub>1</sub> (trifluoropropyl méthyl silicone) provenant d'Applied Science Laboratories.

Les conditions expérimentales sont les suivantes: Gaz vecteur, azote, débit de 20 ml/min; compacité de la colonne, pression de 30 p.s.i. à 160 °C pour un débit de 20 ml/min; débit air, 200 ml/min, débit hydrogène, 40 ml/min; potentiel aux électrodes, 200 V; atténuation à 10<sup>-10</sup> mA; enregistreur, Honeywell, de sensibilité 1 mV; déroulement du papier, 12 in./h; les injecteur et détecteur sont à température isotherme de 240 °C; température de la colonne, programmation de 3 °C/min entre 160 et 234 °C.

Le sulfure de carbone est le meilleur solvant car il produit un très faible signal qui ne gêne pas la détection des esters à faible poids moléculaire, nous libérant ainsi de la détection à capture d'électrons<sup>22</sup>.

*Étude de la colonne.* Les quantités injectées sont de l'ordre de 0.5  $\mu$ l contenant 4  $\mu$ g de phtalates afin d'éviter la surcharge de la colonne et de conserver son efficacité maximale.

La Fig. 2 montre les courbes de variation de la hauteur équivalente du plateau théorique (HEPT) en fonction du débit ( $F$ ) pour le di- $n$ -pentyle phtalate avant et après 400 h de travail.

L'efficacité maximale est obtenue pour un débit de gaz vecteur voisin de 20 ml/min et d'autre part la courbe de Van Deemter reste après un conditionnement de 24 h à 236°C sensiblement la même qu'après 400 h de travail.

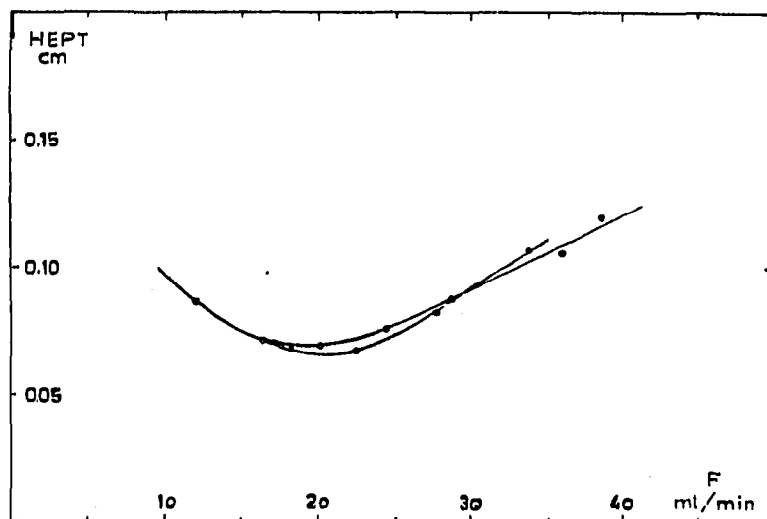


Fig. 2. Courbes de Van Deemter établies pour le DnPP à 200°C. ●, Après conditionnement de 24 h à 236°C; ○, après 400 h de travail.

### Expression des résultats

Les volumes de rétention corrigés du facteur de JAMES-MARTIN<sup>23</sup> sont obtenus à partir de la formule donnée par LITTLEWOOD *et al.*<sup>24</sup>.

$$\log V_R = \log F + \log \frac{T}{T_0} + \log j + \log \frac{l - l_0}{s}$$

avec

$V_R$  = volume de rétention absolu ( $\text{cm}^3$ )

$F$  = débit du gaz vecteur (ml/min)

$T$  = température isotherme de la colonne ( $^{\circ}\text{K}$ )

$T_0$  = température ambiante isotherme ( $^{\circ}\text{K}$ )

$j$  = facteur de correction de JAMES-MARTIN

$l$  = distance entre l'injection et le sommet du pic élué (mm)

$l_0$  = distance entre l'injection et le sommet du pic des gaz non adsorbés (air) (mm)

$s$  = vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur (mm/min)

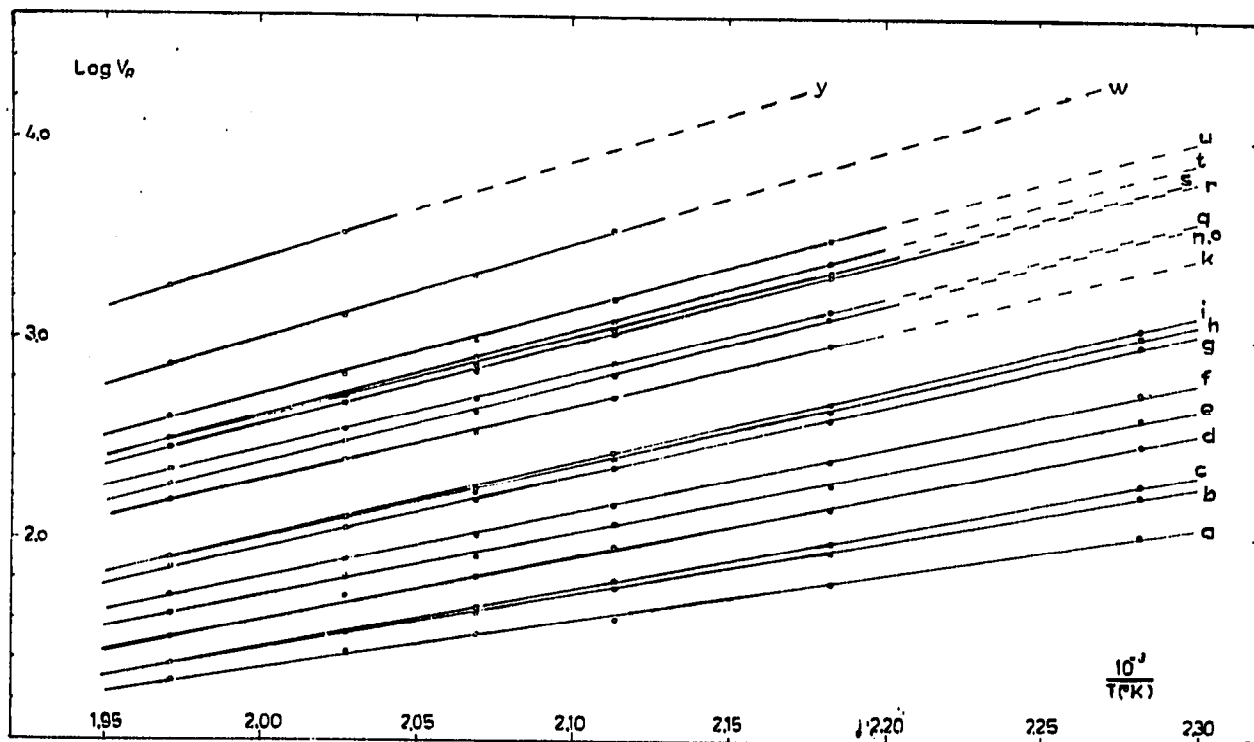


Fig. 3.  $\text{Log } V_R$  en fonction de  $10^{-3}/T(^{\circ}\text{K})$  pour les esters: a, b, c, d, e, f, g, h, i, k, n, o, q, r, s, t, u, w et y, aux températures isothermes de: 165, 185, 200, 210, 220 et 234  $^{\circ}\text{C}$ .

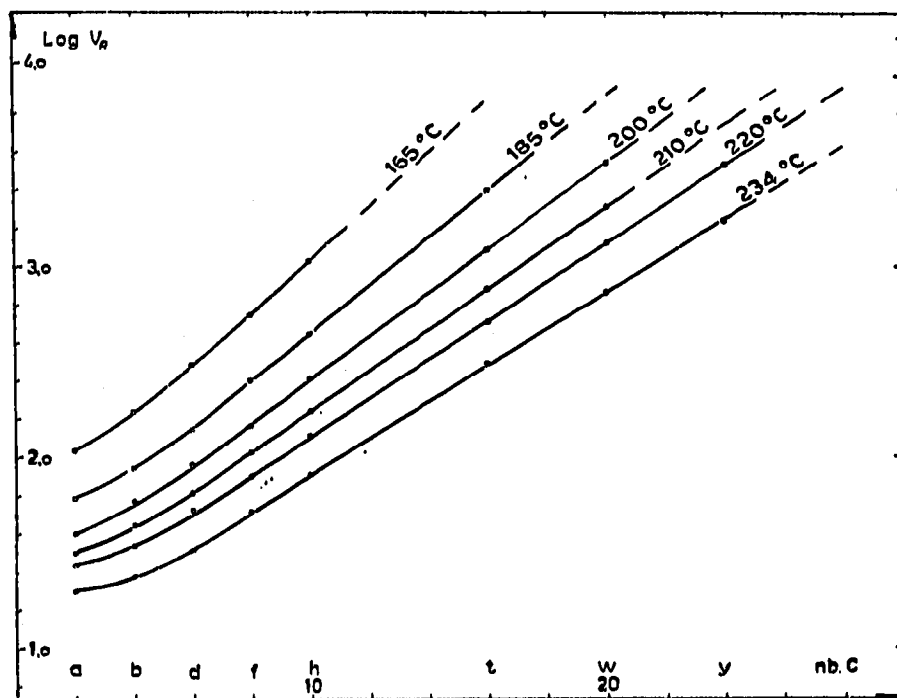


Fig. 4.  $\text{Log } V_R$  en fonction du nombre de carbones dans les chaînes alkyles normales des esters phtaliques a, b, d, f, h, t, w, y, aux isothermes de 165, 185, 200, 210, 220 et 234  $^{\circ}\text{C}$ .





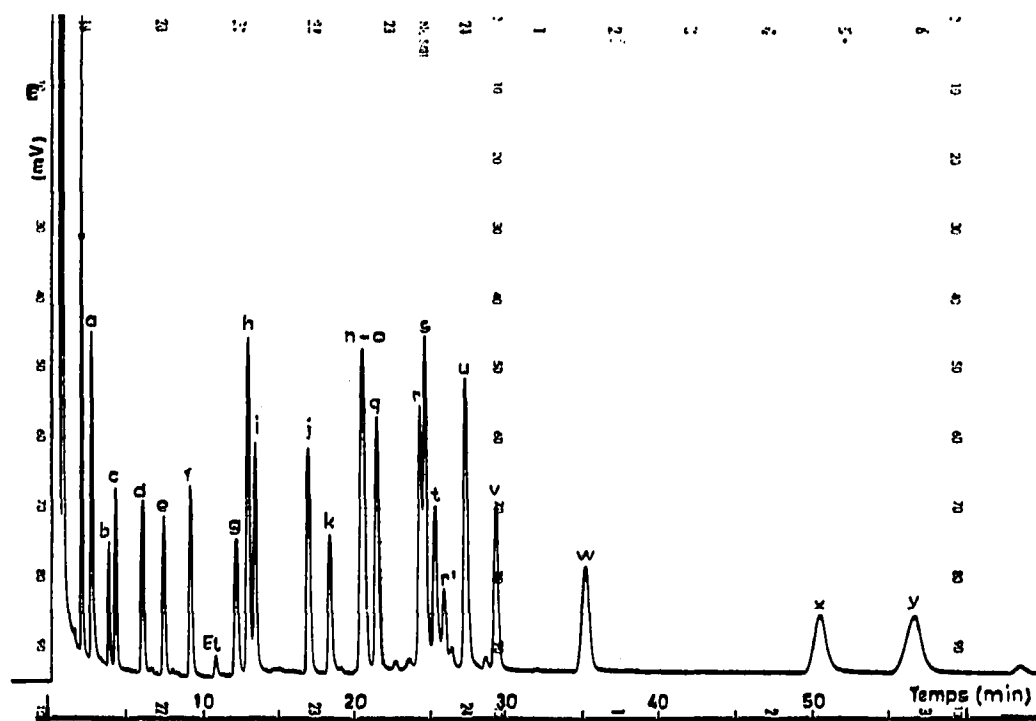


Fig. 5. Chromatogramme obtenu avec une colonne de 8 ft. de QF<sub>1</sub> 1% sur Chromosorb Q (100-120 mesh). Températures: injecteur, 240°C; détecteur, 240°C; programme de 3°C/min entre 160° et 234°C; quantité injectée: 0.5  $\mu$ l contenant 4  $\mu$ g de plastifiants; sensibilité: 10<sup>-10</sup> mA. Produits élués: ●, a, b, c, d, e, f, Et, g, h, i, j, k, n-o, q, r, s, t, r' u, v, w, x, y.

Simultanément nous établirons les valeurs, plus pratiques, des temps de rétention relatifs à l'arachidate de méthyle pris comme étalon interne.

Les résultats mentionnés dans les divers tableaux résultent de la moyenne d'au moins cinq mesures calculées.

La Fig. 3 présente les variations linéaires des volumes de rétention corrigés de divers phtalates en fonction de l'inverse de certaines isothermes (°K) soit 165°C, 185°C, 200°C, 210°C 220°C et 234°C (Tableau III).

Leur observation permet de déterminer les conditions optimales à la séparation des différents groupes des produits envisagés.

Cependant quelque soit l'isotherme, il existe des limites aux séparations. Avant de poursuivre plus avant, nous avons établi graphiquement (Fig. 4) la relation de  $\log V_R$  avec le nombre de carbones dans les chaînes alkyles normales. On observe une linéarité à partir du DPrP (d), et pour les phtalates à poids moléculaire plus faible un fléchissement en une courbe qui n'empêche pas d'identifier un ester phtalique indéterminé à chaînes alkyles normales.

### Résultats

L'examen des variations linéaires des volumes de rétention corrigés en fonction de l'inverse de certaines isothermes nous a permis de déterminer les conditions de programmation linéaire de température afin d'obtenir une séparation suffisante de l'ordre de 4  $\sigma$  ( $\sigma$  = demi largeur du pic à 0.6 h)<sup>25</sup>.

Nous avons obtenu le chromatogramme de la Fig. 5 après 60 min pour un débit de gaz vecteur de 20 ml/min sur une colonne de QF<sub>1-1</sub> % de 8-ft. de long en programmant à raison de 3°C/min à partir de 160°C jusqu'à 234°C.

Les temps de rétention relatifs à l'arachidate de méthyle (Tableau III) montrent la haute résolution obtenue.

#### DISCUSSION

Des vingt-quatre esters figurant sur le chromatogramme, une vingtaine sont dosables simultanément sans difficulté dans le mélange total (Fig. 5).

Toutefois une résolution à  $2\sigma$  entre D355TMHP (r)-DPhP (s) est insuffisante pour envisager le dosage des deux corps en présence l'un de l'autre. On y remédie soit en travaillant en isotherme à 234°C en l'absence du DnOP (t), soit par une séparation préliminaire par la chromatographie sur couche mince (Fig. 1, Tableau II).

En adoptant les mêmes conditions pour trois esters non mentionnés sur la Fig. 5, il est possible d'obtenir une séparation entre BBzP (k)-HHpP (m) ou entre D224TMPP (l)-HHpP (m) à condition que BBzP (k) et D224TMPP (l) ne figurent pas ensemble dans le mélange (Fig. 6 et 7, Tableau III).

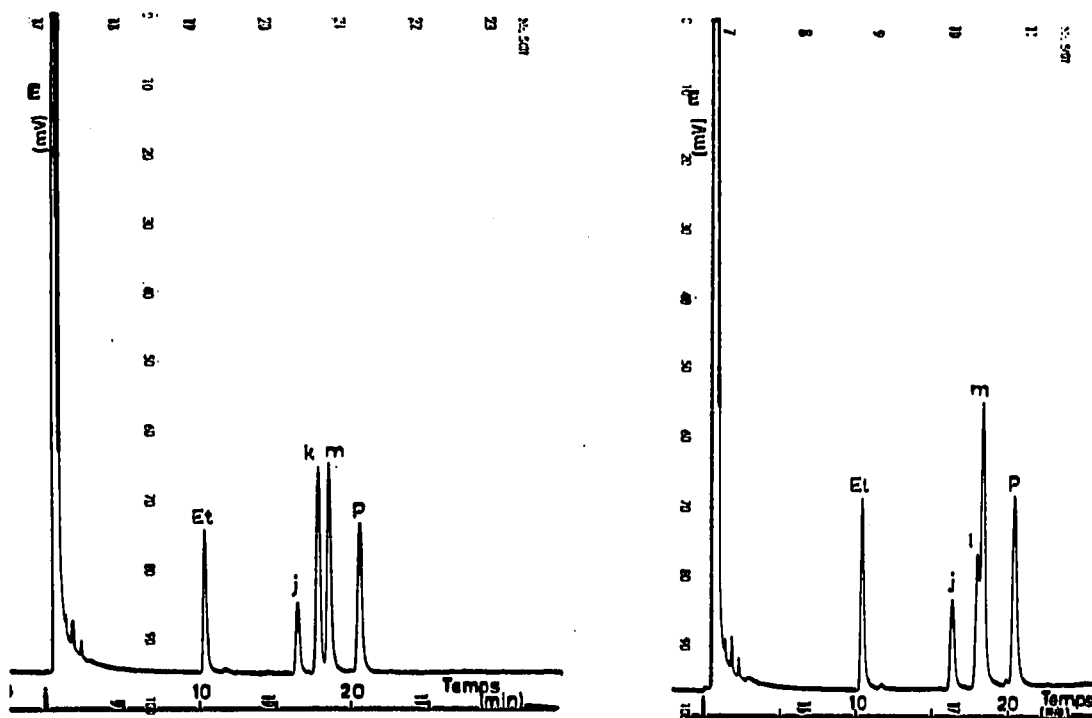


Fig. 6. Chromatogramme obtenu avec une colonne de 8 ft. de QF<sub>1</sub> 1% sur Chromosorb Q (100-120 mesh). Programme de 3°C/min entre 160 et 234°C; sensibilité, 10<sup>-10</sup> mA. Produits élués: Et, j, k, m, p.

Fig. 7. Chromatogramme obtenu avec une colonne de 8 ft. de QF<sub>1</sub> 1% sur Chromosorb Q (100-120 mesh). Programme de 3°C/min entre 160 et 234°C; sensibilité, 10<sup>-10</sup> mA. Produits élués: Et, j, l, m, p.

Il reste trois esters pour lesquels il faudra modifier les conditions opératoires. Pour obtenir une bonne séparation et obtenir un dosage de D<sub>2</sub>EHP (o)-D<sub>n</sub>HpP (p)-DcHP (q), il faudra interrompre la programmation à 3°C/min et la remplacer par un programme de 1.5°C/min entre 200°C et 234°C (Fig. 8, Tableau III).

Il ne nous a pas été possible de séparer les couples DBEP (n)-D<sub>2</sub>EHP (o) et HHpP (m)-BNP (m') par chromatographie en phase gazeuse mais ceux-ci sont identifiables par chromatographie sur couche mince (Tableau II).

#### ANALYSE QUANTITATIVE

Dans les conditions de température choisies, la limite de détection passe de 5 ng pour les composés élués rapidement à 100 ng pour ceux élués plus lentement.

Elle peut cependant être diminuée à près de 20 ng dans le cas de derniers élués si l'on travaille à plus haute température.

A la Fig. 9, nous avons reproduit les droites d'étalonnage du DPrP (produit à faible temps de rétention) et du D<sub>2</sub>EHP (produit à temps de rétention relativement élevé) pour des concentrations de 2-16 µg/µl en utilisant l'arachidate de méthyle comme étalon interne. Ces diagrammes sont établis en exprimant les rapports des aires des pics en fonction des rapports des concentrations de l'ester et de l'étalon.

Comme on le voit, ces déterminations ne sont entachées que d'une très faible erreur (3 %). Les chromatogrammes ont été réalisés en programmant à 3°C/min entre 160 et 234°C avec une sensibilité de 10<sup>-9</sup> mA.

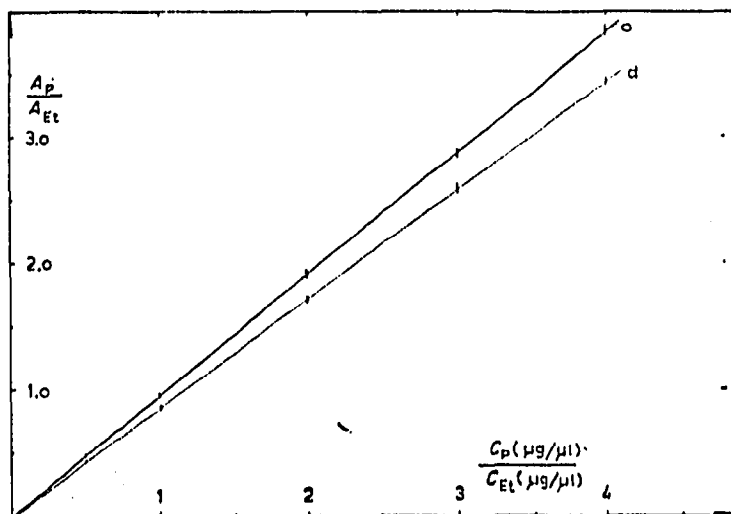
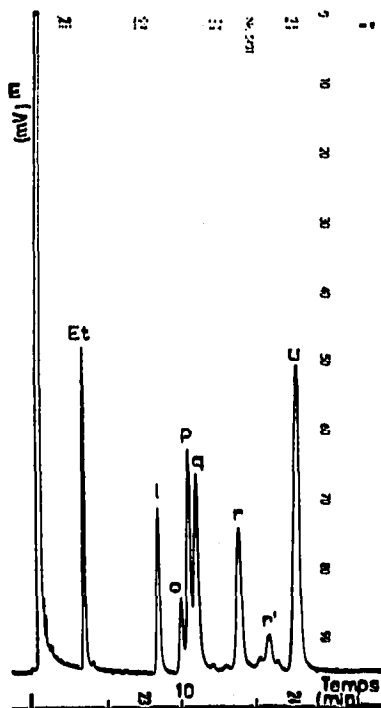


Fig. 8. Chromatogramme obtenu avec une colonne de 8 ft. de QF<sub>1</sub> 1% sur Chromosorb Q (100-120 mesh). Programme de 1.5°C/min entre 200 et 234°C; sensibilité, 10<sup>-10</sup> mA. Produits élués: Et, l, o, p, q, r, r', u.

Fig. 9. Courbes d'étalonnage du DPrP (d) et du D<sub>2</sub>EHP (o). En abscisses: rapports des concentrations de l'ester de l'acide phtalique ( $C_p$ ) et de l'étalon interne ( $C_{Et}$ ); en ordonnées:  $A_p/A_{Et}$ , rapports des surfaces des pics du phtalate et de l'étalon interne.

Nous considérons qu'en restant dans ces limites de quantité, on se trouve dans des conditions optimales pour l'ensemble des esters. Il est évident que pour des produits à faible temps de rétention il est possible d'obtenir encore de bons résultats lorsque la concentration est nettement plus faible et voisine par exemple de  $0.1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ .

#### APPLICATIONS

Nous avons analysé trois produits industriels dont la composition se centrait sur l'ester phtalique à chaînes alkyles de huit carbones.

Les Fig. 10-12 se rapportent successivement au phtalate de linevol 79 (U.C.B.-ftal), au Garbeflex 16 à chaînes alkyles linéaires (Melle-Bezons), et au Fliximel MP 25 à chaînes alkyles ramifiées (Melle-Bezons).

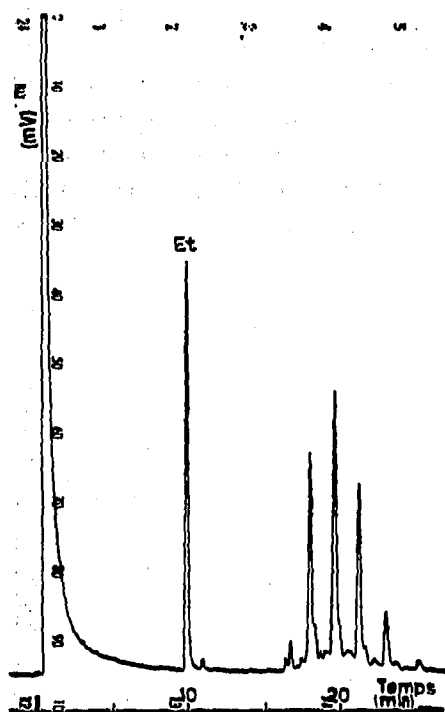


Fig. 10. Chromatogramme de phtalate de linevol 79 (origine: U.C.B.-ftal).

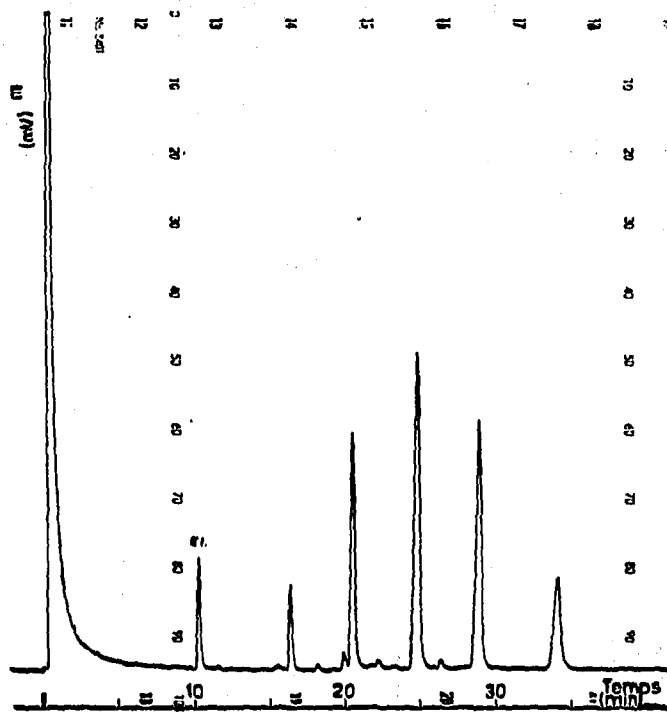


Fig. 11. Chromatogramme de Garbeflex 16 (origine: Melle-Bezons).

Les chromatogrammes obtenus ont été réalisés dans les conditions énoncées précédemment de programmation à  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $160^\circ$ – $234^\circ\text{C}$ . Dans chacun des cas, la résolution est suffisante et permet un dosage des pics principaux.

L'analyse qualitative se réalise sans difficulté comme nous le constatons dans le Tableau IV.

Dans le phtalate de linevol 79, pour le pic ayant un  $t_R$  de 2. 18, nous avons calculé son  $\log V_R$ . Cette dernière valeur portée en fonction du nombre d'atomes de carbone nous conduit à la valeur quinze carbones pour les deux chaînes alkyles.

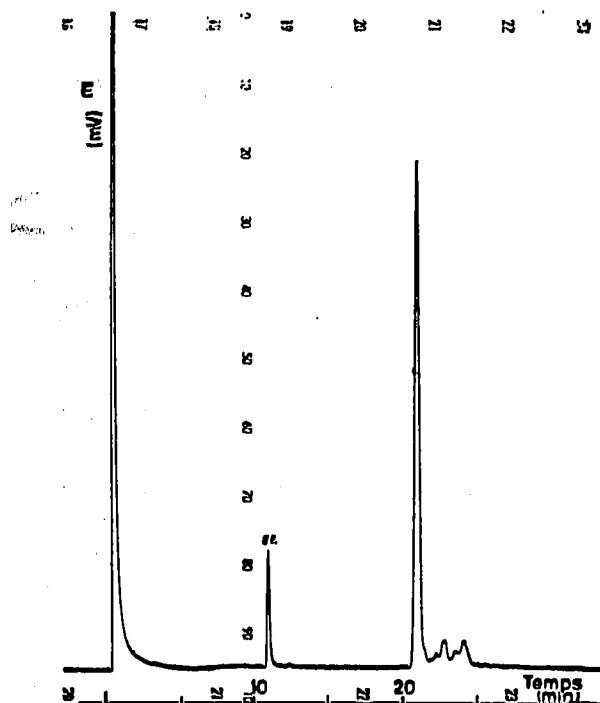


Fig. 12. Chromatogramme de Fliximel MP 25 (origine: Melle-Bezons).

TABLEAU IV

## ANALYSE DE PRODUITS INDUSTRIELS

Produit commercial	Numéro des pics <sup>a</sup>	$t_R^b$	Attributions
Phtalate de linevol 79 origine: U.C.B.-ftal	1	1.71	BBzP
	2	1.81	HHpP
	3	2.02	DnHpP
	4	2.18	HpOP
	5	2.36	DnOP
	Et	1.00	-
Garbeflex 16 origine: Melle-Bezons	1	1.58	DnHP
	2	1.93	DzEHP
	3	2.00	DnHpP
	4	2.38	DnOP
	5	2.77	DnNP
	6	3.31	DnDP
Fliximel MP 25 origine: Melle-Bezons	Et	1.00	-
	1	1.94	DzEHP
	(2)	2.12	indéterminé
	(3)	2.26	D355TMHP
	Et	1.00	-

<sup>a</sup> Pics principaux.<sup>b</sup> Relatif à l'arachidate de méthyle = 1.00.

Dès lors, de part la présence de DnHpP-DnOP nous pouvons supposer l'existence d'un ester mixte HpOP.

Pour les produits Melle-Bezons, nous n'avons pas rencontré de difficulté si ce n'est la présence d'un phtalate indéterminé dans l'un des deux.

## CONCLUSIONS

Les colonnes réalisées avec du trifluoropropyl méthyl silicone (QF<sub>1</sub>) se sont montrées efficaces tant pour l'analyse chromatographique gaz-liquide des produits légers que des constituants lourds.

Nous avons observé une dispersion linéaire des volumes de rétention en fonction du nombre de carbones des phtalates à chaînes normales tant symétriques que mixtes. Par contre l'apparition de groupements méthyles sur la chaîne droite alkyle conduit à une diminution de la température d'ébullition et par conséquent à une élution plus rapide.

Nous avons ainsi analysé en relativement peu de temps tant qualitativement que quantitativement par une méthode directe plus d'une vingtaine d'esters de l'acide phtalique en mélange.

À elle seule, la chromatographie gaz-liquide en programmation linéaire de température a apporté un maximum de renseignements. Dans les quelques cas où la séparation n'a pas été réalisable, la chromatographie sur couche mince nous a permis de lever les dernières difficultés.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier l'Institut Belge de l'Alimentation et de la Nutrition (I.B.A.N.) pour son appui financier.

## RÉSUMÉ

Les esters de l'acide phtalique jouent un rôle important dans la transformation des matières plastiques. Nous avons contribué à l'analyse qualitative et quantitative de vingt-sept plastifiants. La chromatographie sur couche mince reste une méthode qualitative qui est limitée en présence de nombreux constituants, malgré les bonnes séparations obtenues avec le milieu d'élution, isooctane-acétate d'isoamyle (85:15). D'autre part, la chromatographie gaz-liquide réalise avec une meilleure résolution l'analyse qualitative d'un mélange de plastifiants. Cependant, certaines identifications résultent de la combinaison des deux techniques chromatographiques précédentes. L'utilisation de la phase stationnaire QF<sub>1</sub> (trifluoropropyl methyl silicone fluid) permet de chromatographier les différents esters sans "tailings". L'analyse quantitative est ainsi possible lorsque la résolution est de 6  $\sigma$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. HUMMEL, *Kunststoffe*, 55 (1965) 102.
- 2 J. OGURA ET S. KAWAWATA, *Euka. Binûra. Toporima*, 9 (1969) 18.
- 3 J. C. TOU, *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1381.
- 4 H. HAASE, *Kaut. Gummi*, 21 (1968) 9.
- 5 M. GILLIO-TOS ET A. VIMERCATI, *Kunststoffe*, 56 (1966) 409.
- 6 H. HAASE, *Kaut. Gummi*, 20 (1967) 501.
- 7 M. WANDEL ET H. TENGLER, *Kunststoffe*, 55 (1965) 655.
- 8 L. VERES, *Kunststoffe*, 59 (1969) 241.
- 9 J. W. COPIUS PERREBOOM, *J. Chromatogr.*, 3 (1960) 323.
- 10 D. BRAUN, *Kunststoffe*, 52 (1962) 2.
- 11 D. BRAUN, *Chimia (Aarau)*, 19 (1965) 77.

- 12 F. NAGY, *Z. Lebensm. -Unters.-Forsch.*, 126 (1965) 282.
- 13 M. SWIATECKA ET H. ZOWALL, *Polimery*, 14 (1969) 165.
- 14 D. A. NELSON, *Anal. Biochem.*, 29 (1969) 171.
- 15 G. B. CAMPBELL, A. A. FOXTON ET R. L. WORSDALL, *Lab. Pract.*, 19 (1970) 369.
- 16 C. D. COOK, E. J. ELGOOD, G. C. SHAW ET D. H. SOLOMON, *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1177.
- 17 G. G. ESPOSITO, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1439.
- 18 J. ZULAICA, G. GUIOCHON ET C. LANDAULT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 1294.
- 19 J. ZULAICA ET G. GUIOCHON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1242.
- 20 J. ZULAICA ET G. GUIOCHON, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1724.
- 21 L. JACQUE ET G. GUIOCHON, *Chim. Anal. (Paris)*, 49 (1967) 3.
- 22 W. BUNTING ET E. A. WALKER, *Analyst (London)*, 92 (1967) 575.
- 23 R. T. JAMES ET A. J. P. MARTIN, *Biochem. J.*, 50 (1952) 679.
- 24 A. B. LITTLEWOOD, C. S. G. PHILLIPS ET D. T. PRICE, *J. Chem. Soc.*, (1955) 1480.
- 25 H. STRICKLER ET E. KOVÁTS, *J. Chromatogr.*, 8 (1962) 289.

*J. Chromatogr.*, 72 (1972) 35-49