

LE CLOROPARAFFINE E LA LORO DETERMINAZIONE ANALITICA

PARTE 2: ASPETTI ANALITICI

A cura del dr. Leopoldo Esposito - 30 Aprile 2026

Nell'ambito della determinazione nel cuoio delle classi di composti rappresentate da cloroparaffine a catena corta (SCCP), con molecole costituite da 10 a 13 atomi di carbonio, e cloroparaffine a catena media (MCCP), con molecole costituite da 14 a 17 atomi di carbonio, sono disponibili due metodi analitici basati su tecniche analitiche GC-MS e LC-MS/MS:

- UNI EN ISO 18219-1:2022 - Cuoio - Determinazione di idrocarburi clorurati nel cuoio - Parte 1: Metodo cromatografico per paraffine clorurate a catena corta
- UNI EN ISO 18219-2:2022 - Cuoio - Determinazione di idrocarburi clorurati nel cuoio - Parte 2: Metodo cromatografico per paraffine clorurate a catena media (MCCPs)

Questi metodi prevedono la possibilità di impiego, in maniera anche alternativa, di entrambe le tecniche analitiche (GC-MS, LC-MS/MS) per rilevare in maniera quanto più selettiva questa classe di idrocarburi clorurati rispetto a tutte le altre classi presenti.

Entrambe queste tecniche, dopo una separazione di tipo cromatografico, prevedono l'impiego della modalità di ionizzazione negativa, molto efficace nel caso di sostanze ad alta affinità elettronica come le cloroparaffine, in quanto discriminante rispetto a composti chimici che non presentano tale caratteristica

Questa, abbinata ai filtri di massa delle strumentazioni, permette di rilevare, mediante la selezione di masse di ioni molecolari caratteristici, solo determinate sottoclassi di composti, come riportato in Tabella 1, facilitandone l'identificazione e la quantificazione all'interno di un numero di composti ben più ampio.

Gruppo di cloroparaffine	Classi di sostanze	Ione quantificatore [m/z]	Ione di conferma [m/z]
SCCP	C ₁₀ Cl ₇	347	349
	C ₁₁ Cl ₇	361	363
	C ₁₂ Cl ₇	375	377
	C ₁₃ Cl ₇	389	391
MCCP	C ₁₄ Cl ₇	403	405
	C ₁₅ Cl ₇	417	419
	C ₁₆ Cl ₇	431	433
	C ₁₇ Cl ₇	445	447

Tabella 1. Masse molecolari per la quantificazione e conferma di classi di sostanze clorurate in GC-MS

Questo approccio permette di filtrare un segnale onnicomprensivo e troppo denso di informazioni, come visto nel caso del TIC in un Focus precedente, ed ottenere, anche con una sensibilità decisamente maggiore, gruppi di picchi che possono essere messi in relazione a classi di sostanze più omogenee, ad esempio quelle a numeri di atomi di carbonio e cloro definiti, indicati nella tabella 1 precedente.

La differenza dei segnali che si riesce ad ottenere in questo modo è illustrata negli spettri di massa della Figura 1 seguente.

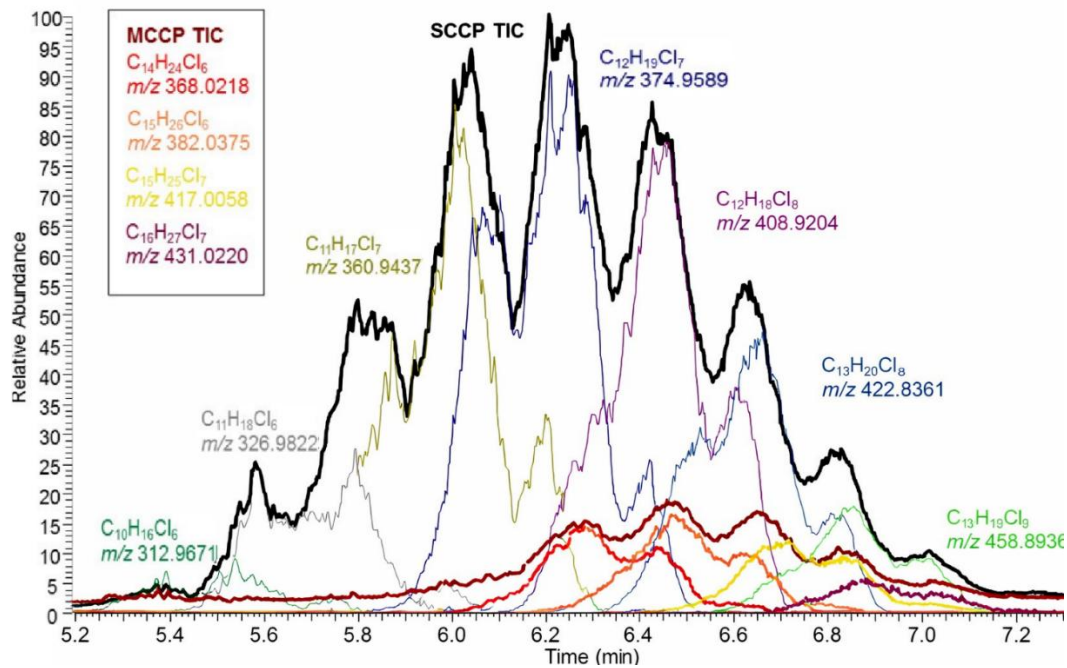
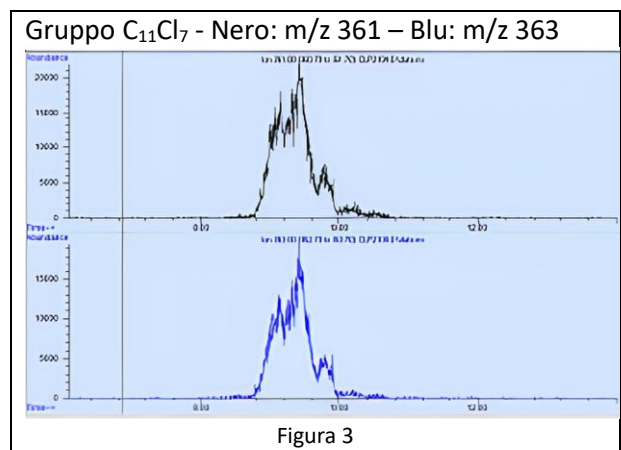
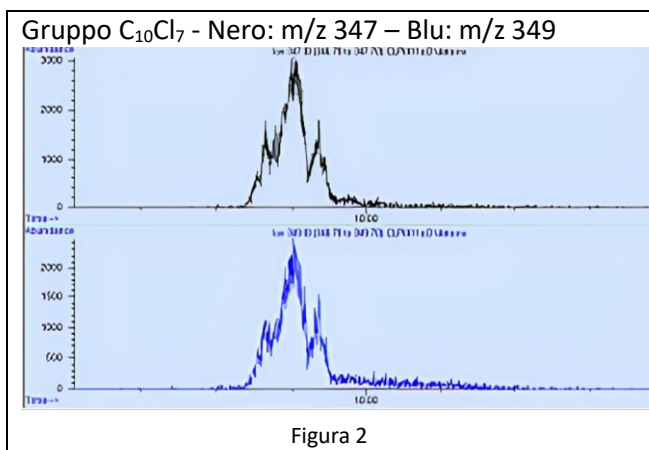


Figura 1. Sovrapposizione di spettri di massa in modalità TIC (linea nera) e SIM (linee colorate) di paraffine clorate

È evidente che in presenza di matrici complesse quale è il cuoio, questi picchi, sebbene derivanti dal segnale di masse molecolari ben definite possono provenire, integralmente o in maniera concomitante, anche da composti diversi dalle sostanze clorate ricercate e potrebbero essere conteggiati erroneamente come tali. Uno degli approcci per affrontare l'interpretazione di tali spettri di massa è la procedura definita Peak Shape Evaluation (PSE), descritta dettagliatamente nel seguito.

Per applicarla, come previsto dai metodi normati, si procede al confronto di tali gruppi di picchi con quelli prodotti da miscele standard di paraffine clorate. Queste prevedono un mix di sostanze C10-C13 (SCCP) con una percentuale di clorurazione pari al 59% e un mix di sostanze C14-C17 (MCCP) con una percentuale di clorurazione pari al 55%.

Queste miscele standard danno gruppi di picchi, relativi ai segnali convenzionali degli ioni di massa molecolare di tabella 1, con un profilo ben definito con il quale vengono confrontati, in seguito, quelli ottenuti analizzando i campioni incogniti. Nelle quattro immagini seguenti, Figure 2÷5, sono riportati gli spettri di massa, dopo separazione gascromatografica, della miscela standard (clorurazione media al 59%) per le SCCP.



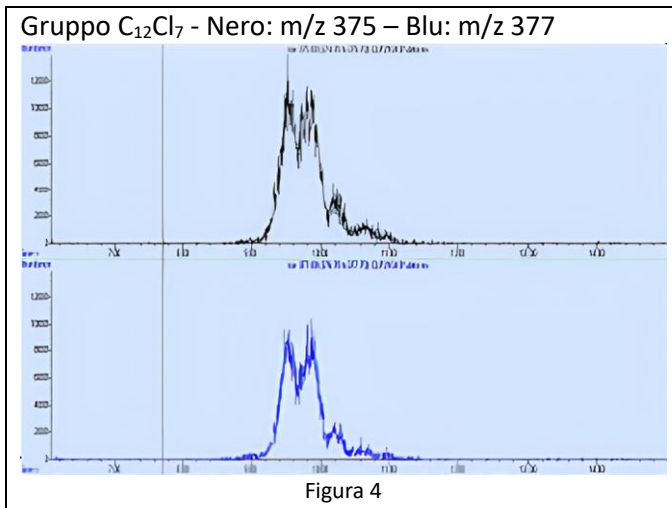


Figura 4

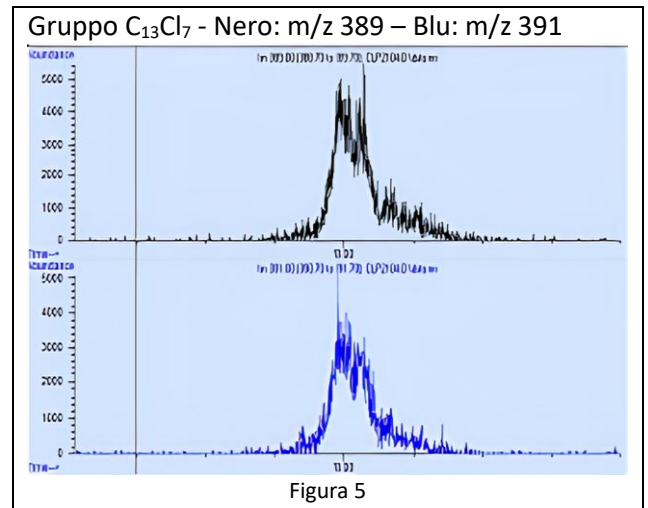


Figura 5

Figure 2-4. Spettri di massa di miscele standard di SCCP al 59% di clorurazione

Il successivo confronto dei picchi ottenuti sui campioni incogniti avviene secondo una procedura definita Peak Shape Evaluation (PSE). Questa prevede la contemporanea rispondenza dei picchi del campione e quelli dello standard a tre requisiti:

1. stesso tempo di ritenzione, o per meglio dire, stessa finestra di tempi di ritenzione
2. stessa forma del picco
3. rapporto area dei picchi quantificatore/qualificatore paragonabile (con una tolleranza del 30%).

I criteri utilizzati per l'identificazione dei picchi ed il successivo confronto quantitativo sono i seguenti:

- ⇒ La distribuzione dei massimi del picco e la forma complessiva vengono confrontate visivamente.
- ⇒ I picchi non corrispondenti devono essere completamente scartati.
- ⇒ I picchi parzialmente corrispondenti devono essere integrati esclusivamente nella porzione che presenta corrispondenza (vedi esempio per m/z 347 in figura 6).
- ⇒ I picchi corrispondenti vengono integrati lungo l'intero intervallo di tempo di ritenzione. Qualora siano evidenti sovrapposizioni o interferenze, queste devono essere escluse dall'integrazione per quanto possibile.
- ⇒ Se i picchi del campione mostrano una risposta debole tale da non consentire una valutazione affidabile della forma del picco, l'integrazione deve essere effettuata utilizzando l'intervallo di tempo di ritenzione del picco dello standard.

Gli esempi seguenti illustrano l'applicazione della procedura PSE a campioni reali.

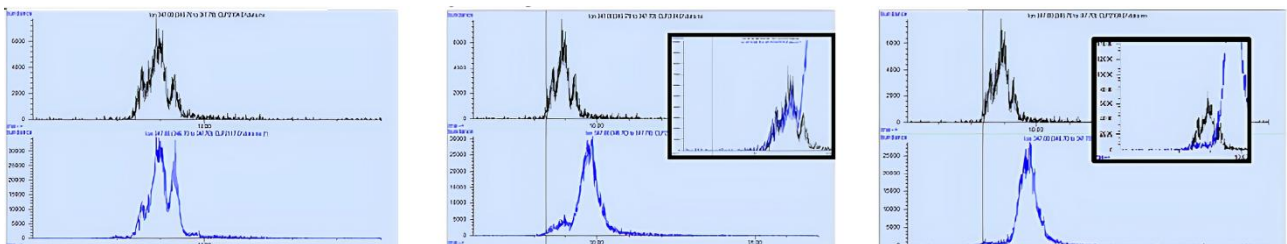


Figura 6. Confronto tra m/z 347 di standard (tracce nere) e campioni (tracce blu)

In figura 6 vengono riportati tre casi, limitandosi solo ai picchi derivanti da m/z 347, ma il procedimento sarebbe lo stesso per tutti i rapporti m/z definiti in Tabella 1.

Le tracce spettrali di colore nero sono relative al segnale ottenuto dall'analisi della miscela standard e che viene presa, pertanto, come riferimento; le tracce blu sono quelle ottenute dall'analisi di tre diversi campioni reali.

Nella immagine a sinistra c'è piena concordanza sia della forma dei picchi (in particolare dei diversi massimi relativi) che della finestra dei tempi di ritenzione cromatografica tra la miscela standard ed il campione. In questo caso il picco con m/z 347 del campione può essere associato pienamente a composti SCCP di formula generale $C_{10}Cl_7$.

Nell'immagine centrale il segnale del campione può essere interpretato come una doppia serie di picchi delle quali solo la prima (magnificata nel riquadro) ha concordanza di tempo di ritenzione e forma con quella dello standard. Quindi solo l'area sottostante questo gruppo di picchi può essere ascritta a ioni con m/z 347.

Nell'immagine di destra è evidente che il segnale del campione ha un range di tempo di ritenzione ed una forma nettamente diversi da quella dello standard; quindi, tutto il segnale non deve essere associato a ioni con m/z 347.

Prima di procedere alla quantificazione delle sostanze $C_{10}Cl_7$ dell'esempio appena riportato, mediante rapporto relativo con l'area sottostante i picchi della miscela standard di cui conosciamo la concentrazione, è necessario soddisfare anche il citato criterio del rapporto tra ioni quantificatori e qualificatori. Infatti, il rapporto tra le aree dei picchi relativi ai due ioni deve rispettare, con una tolleranza da norma del 30%, quello riscontrato nell'analisi delle miscele standard. Se il criterio non è rispettato non è possibile attribuire pienamente i segnali ai composti $C_{10}Cl_7$.

Conclusioni

In conclusione, le cloroparaffine rappresentano una criticità rilevante per il settore conciario, sia per l'evoluzione normativa sempre più restrittiva sia per le problematiche ambientali associate. La loro natura complessa rende la determinazione analitica particolarmente impegnativa, richiedendo metodologie avanzate e un'attenta interpretazione dei dati.

In questo contesto, il controllo analitico e la ricerca di alternative più sostenibili diventano elementi chiave per garantire la conformità normativa e la competitività del settore nel lungo periodo.