

# Étude de stabilité de l'endrine et du DDT pour les méthodes d'analyse de l'eau potable avec un couplage Agilent GC 8890/MSD 5977B

## Auteur

Angela Smith Henry, Ph.D.  
Agilent Technologies, Inc.

## Introduction

L'endrine et le 4,4'-DDT, des pesticides organochlorés, peuvent être utilisés pour déterminer l'inertie et la propreté du circuit d'un système de chromatographie en phase gazeuse (GC). Les sites actifs, la matrice ou les particules de septum, ainsi que les températures élevées, surtout dans l'injecteur, peuvent entraîner la dégradation du 4,4'-DDT en 4,4'-DDE et en 4,4'-DDD. L'isomérisation de l'endrine en endrine cétone et en endrine aldéhyde peut également se produire dans ces conditions<sup>1,2,3</sup>. La décomposition du 4,4'-DDT se produit généralement lorsque ce composé est exposé à des surfaces actives, comme la matrice, des débris ou un métal non désactivé<sup>4</sup>. L'endrine est plus sensible à la température et peut s'isomériser avec ou sans un catalyseur<sup>5,6</sup>.

L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA) a développé des méthodes incorporant des tests avec de l'endrine et du 4,4'-DDT afin de vérifier l'inertie des instruments avant des analyses quantitatives. La méthode US EPA 525.2 définit une limite de 20 % au maximum pour la dégradation de l'endrine ou du 4,4'-DDT<sup>7</sup>. La méthode US EPA 525.3 impose la même limite de dégradation pour le 4,4'-DDT<sup>8</sup>. Les normes instaurées en République populaire de Chine avec la méthode HJ 699-2014<sup>9</sup> ont les mêmes limites pour l'endrine et le 4,4'-DDT. Si la limite est dépassée, le système doit subir une intervention de maintenance corrective avant de pouvoir être utilisé pour les analyses. Cette méthode a été utilisée dans des notes d'application précédentes pour vérifier les performances d'autres systèmes de GC Agilent<sup>10</sup>.

Cette note d'application démontre que le GC Agilent 8890 peut satisfaire aux critères de vérification des performances instrumentales tels qu'ils sont définis dans les méthodes US EPA 525.2 et 525.3, ainsi qu'avec d'autres étalons internes pour la qualité de l'eau potable.

## Données expérimentales

### Instrumentation et consommables

- GC Agilent 8890
- MSD Agilent 5977B avec source EI inerte
- Injecteur automatique d'échantillons liquides Agilent 7650A
- Colonne Agilent J&W DB-8270D 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (réf. 122-9732)
- Insert d'injection Ultra Inert, simple rétreint, sans division (réf. 5190-2292)
- Septum d'injecteur Agilent, Advanced Green, antiadhésif, 11 mm (réf. 5183-4759 pour paquet de 50)
- Seringue pour injecteur automatique d'échantillons liquides Agilent, gamme bleue, 10 µL, piston à embout en PTFE (réf. G4513-80203)
- Flacons à visser Agilent A-Line, certifiés, ambrés, 100/pqt (réf. 5190-9590)
- Inserts de flacons désactivés Agilent 5,6 × 30 mm, 250 µL, 100/pqt (réf. 5181-8872)
- Capsules à visser Agilent, septa en PTFE/silicone/PTFE, taille de capsule : 12 mm; 500/pqt (réf. 5185-5862)

Le tableau 1 présente les paramètres expérimentaux. Les paramètres du GC et du spectromètre de masse (MS) sont compatibles avec les recommandations de la méthode EPA 525.2 ainsi qu'avec HJ 699-2014 et la directive-cadre sur l'eau de l'Union européenne<sup>11</sup>.

### Préparation des échantillons

La solution de vérification des performances instrumentales (IPC, instrument performance check) a été préparée en diluant une solution étalon contenant du DFTPP, du 4,4'-DDT et de l'endrine (GCM-160A, Agilent, auparavant ULTRA Scientific) à une concentration finale de 5 ng/µL dans du chlorure de méthylène.

Tableau 1. Paramètres instrumentaux du GC et du MSD.

Paramètre	Valeur
Volume d'injection	1 µL
Injecteur	Split/splitless 200 °C, Mode sans division pulsé à 50 psi pendant 1 minute, Purge 50 mL/min à 1 minute, Purge de septum standard
Programme de température de la colonne	40 °C (palier de 1 minute), 25 °C/min jusqu'à 160 °C (palier de 3 minutes), 6 °C/min jusqu'à 312 °C
Gaz vecteur et débit	Hélium à 1,2 mL/min, débit constant
Température de la ligne de transfert	270 °C
Température de la source d'ionisation	300 °C
Température du quadripôle	180 °C

## Résultats et discussion

Une séquence comprenant plusieurs séries répétitives d'injections a été effectuée. Après l'injection d'un blanc d'acétate d'éthyle, cinq injections de la solution IPC ont été réalisées. Elles ont été suivies par une série répétitive de blancs et d'échantillons IPC : 10 injections de blanc d'acétate d'éthyle et 3 injections d'IPC ont été répétées jusqu'à un total de 310 injections de blancs. La séquence s'est terminée par 5 injections de solution IPC, pour un total de 412 injections. Pour chaque injection de la solution IPC, le pourcentage de dégradation du 4,4'-DDT et de l'endrine a été calculé, comme spécifié dans la méthode 525.2. La stabilité des réglages a également été évaluée selon les critères de rapports d'intensité des ions de la méthode EPA 525.2 pour chaque injection de solution IPC. Les critères de réglage relatifs au DFTPP ont été respectés pour chaque injection.

La figure 1 représente le pourcentage de dégradation moyen en fonction de la position de l'injection dans la séquence, avec des barres d'erreur montrant l'écart type calculé. Le pourcentage de dégradation calculé pour chaque mesure était sensiblement inférieur à la limite de 20 % pour les deux composés. Les pourcentages de dégradation moyens pour l'ensemble des mesures étaient de respectivement 5,95 % et 0,54 % pour l'endrine et le 4,4'-DDT et le pourcentage de dégradation total était de 6,50 %.

La figure 2 compare la première et la dernière injection de solution IPC. Les deux chromatogrammes sont similaires. Il est vraisemblable que le pic de faible intensité à 19,1 minutes corresponde à un produit d'oxydation du DFTPP. Le DFTPP est plus stable dans le chlorure de méthylène que dans l'acétate d'éthyle<sup>8</sup> ; l'oxydation du DFTPP pourrait provenir d'interactions avec du solvant de rinçage résiduel (l'acétate d'éthyle). Cette oxydation a pu également se produire lors de l'exposition prolongée du DFTPP à l'air et à la lumière à température ambiante dans la file d'attente des échantillons de l'injecteur automatique.

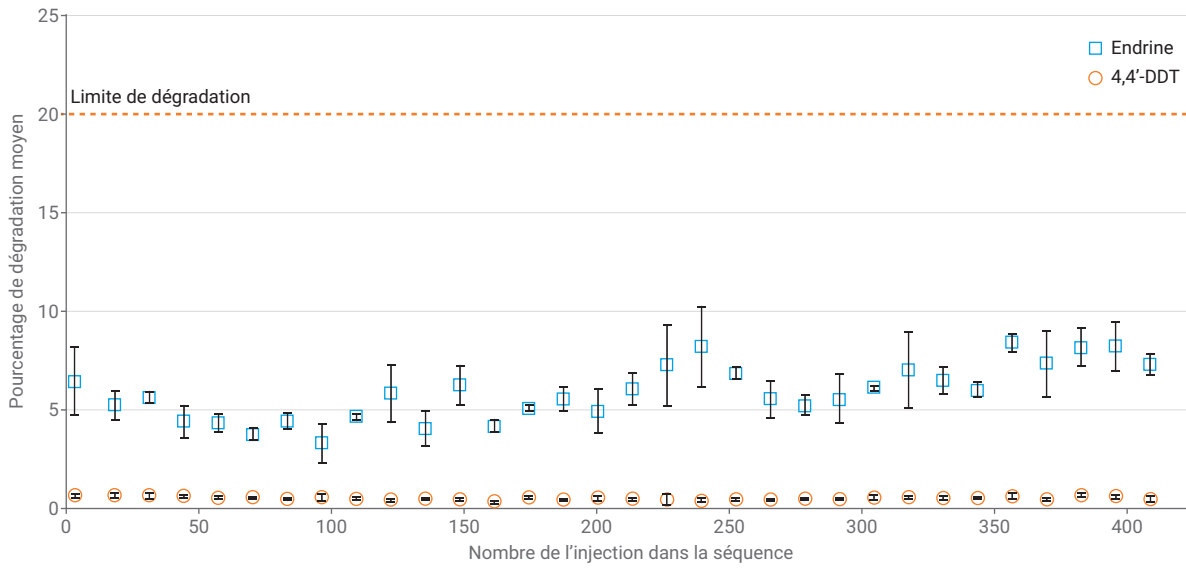


Figure 1. Mesures de la dégradation du 4,4'-DDT et de l'endrine.

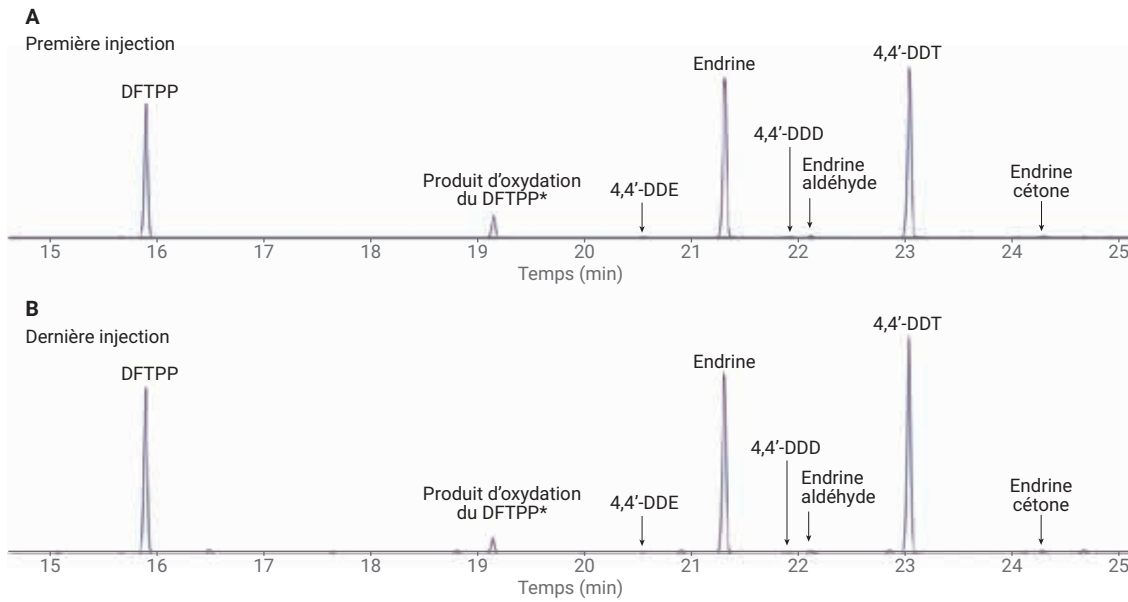


Figure 2. Chromatogrammes d'ions totaux pour la première et la dernière injection de la solution IPC.

## Conclusion

Les tests de l'endrine et du 4,4'-DDT démontrent l'excellente inertie du circuit, de l'injecteur au détecteur, du GC 8890. Ce système respecte pleinement les critères d'inertie spécifiés dans :

- la méthode US EPA 525.2 ;
- la méthode US EPA 525.3 ;
- les normes nationales de protection de l'environnement de la République populaire de Chine HJ 699-2014 ;
- la directive-cadre sur l'eau de l'Union européenne.

## Références

1. Grob, K. Split and Splitless Injections for Quantitative Gas Chromatography; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**, p. 134.
2. Wylie, P. L. Using Electronic Pressure Programming to Reduce the Decomposition of Labile Compounds During Splitless Injection, *HRC J. High Resolut. Chromatogr.* **1992**, *15*, 763-768.
3. Westland, J.; Organtini, K.; Dorman, F. L. Evaluation of Lifetime and Analytical Performance of Gas Chromatographic Inlet Septa for Analysis of Reactive Semivolatile Organic Compounds. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1239*, 72-77.
4. Gryglewicz, S.; Piechocki, W. Conversion Pathways of DDT and Its Derivatives during Catalytic Hydrodechlorination. *Polish J. of Environ. Stud.* **2010**, *19(4)*, 715-721.
5. Phillips, D. D.; *et al.* Thermal Isomerization of Endrin and Its Behavior in Gas Chromatography; *J. Agric. Food Chem.* **1962**, *10(3)*, 217-221.
6. Fukunaga, T.; Clement, R. A. Thermal and Base-Catalyzed Isomerization of Birdcage and Half-Cage Compounds, *J. Org. Chem.* **1997**, *42(2)*, 270-274.
7. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *United States Environmental Protection Agency, Department of Water*, **1995**.
8. Munch, J. W.; *et al.* Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column gas chromatography/mass spectrometry. *United States Environmental Protection Agency*, **2012**.
9. Water quality-Determination of organochlorine pesticides and chlorobenzenes-gas chromatography mass spectrometry. National Environmental Protection Standards of the People's Republic of China: HJ699-2014, **2014**.
10. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Method EPA 525.2 on the Intuvo. *Note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5991-9277EN, **2018**.
11. Directive 2000/60/CE du Parlement européen. *Journal officiel de l'Union européenne* **2000**.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2018  
Imprimé aux États-Unis, le 19 décembre 2018  
5994-0444FR