

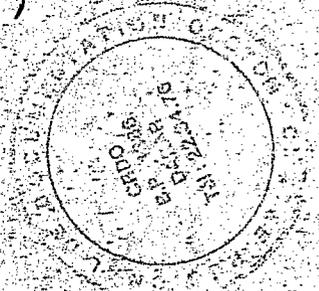
(N)

B
C

1/2

MARS 1989

PROBLEMES RENCONTRES LORS DES
DOSAGES DE TRACES DE DBCP
EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
(DETECTEUR A CAPTURE D'ELECTRONS)



JØ JACOB Y

JACOB Y
Laboratoire de Nématologie
ORSTOM - DAKAR

Fonds Documentaire ORSTOM



010015836

Fonds Documentaire ORSTOM

Cote: Bx 15836 Ex: 1

MARS 1989

PROBLEMES RENCONTRES LORS DES
DOSAGES DE TRACES DE DBCP
EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
(DETECTEUR A CAPTURE D'ELECTRONS)

JACOB Y
Laboratoire de Nématologie
ORSTOM - DAKAR

ORSTOM - DAKAR
12/21/91
787
EB20 JAC

PROBLEMES RENCONTRES LORS DES DOSAGES DE TRACES DE DBCP PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE (DETECTEUR A CAPTURE D'ELECTRONS).

Les analyses de DBCP ont débuté en mai 1988 au laboratoire de Nématologie de DAKAR. Un appareillage performant et une technique d'extraction simple permettent d'atteindre facilement une très grande sensibilité de détection (moins d'1 nanogramme. de matière active par ml. d'hexane).

Un bref rappel du protocole d'extraction et d'analyse s'avère nécessaire :

- **Extraction** : 10 g. de sol sont prélevés et pesés puis placés dans une fiole jaugée de 25 ml. fermée par un bouchon à vis avec joint Téflon.

On ajoute 5 ml. d'eau du robinet puis 10 ml. d'hexane et on agite fortement pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur-vibreux.

On complète la fiole avec de l'eau afin de faire monter la phase hexanique dans le col.

On prélève la phase hexanique à l'aide d'une pipette pasteur que l'on filtre sur Na_2SO_4 anhydre déposé dans un entonnoir bouché à la laine de verre.

L'extrait obtenu est analysé immédiatement et (ou) stocké au froid en tube pyrex de 10 ml. fermé par un bouchon à vis avec joint Téflon.

- **Analyse** : 1 microlitre de l'extrait obtenu est prélevé à la seringue et injecté dans le chromatographe.

La surface du pic obtenu est comparée aux surfaces des pics d'une gamme étalon préparée à partir de solutions de DBCP de concentrations connues. On aura soin de vérifier avant, en cours et après chaque série d'analyse, les valeurs caractéristiques d'intensité du détecteur (I_0 et I_{\max} pour un $I_{\text{réf}}$ donné) afin d'ajuster la sensibilité de la mesure et de déceler d'éventuelles variations dans la précision du dosage.

Il est également indispensable d'injecter la gamme étalon plusieurs fois en cours d'analyse pour avoir des valeurs ajustées aux conditions instantanées de mesure de l'appareil.

Dès le départ un certain nombre de problèmes se sont posés lors des dosages, rendant difficile, voire impossible l'interprétation correcte des résultats obtenus.

De très bons résultats ont été obtenus lors des différents étalonnages (coefficient de corrélation > 0.98). Des difficultés liées à la conservation de certaines solutions de la gamme étalon stockées au froid (4°C .) pendant 7 jours en fioles jaugées de 10 ml. ont été constatées. Ces problèmes étaient en relation avec le bouchage polypropylène des fioles et se traduisaient par une nette augmentation de la surface du pic correspondant au DBCP (Les fioles à bouchage verre ne présentaient pas cette augmentation). La droite d'étalonnage n'était donc plus utilisable pour les dosages (coefficient de corrélation < 0.76). Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées :

-Dégradation de la molécule de DBCP donnant un composé de même t_R que le DBCP avec un signal de plus grande amplitude.

-Différence d'étanchéité en relation avec le type de bouchage utilisé (évaporation du solvant?).

-Dégradation des bouchons polypropylène.

Ce problème, facilement résolu par l'emploi de bouchons identiques, illustre bien les difficultés que l'on rencontre dans la pratique des dosages de traces de DBCP au laboratoire.

Cependant, le problème majeur demeure la présence d'un pic de même temps de rétention (t_R) que le DBCP dans un certain nombre d'extractions effectués à partir d'échantillons de sol n'ayant jamais été traités avec ce produit. Le même phénomène a été observé lors des dosages "témoins" réalisés à partir des extractions d'eau déionisée et d'eau distillée.

Afin de tenter de déterminer l'origine des pics correspondant au DBCP dans les extraits où la molécule devrait être absente, nous avons entrepris une série d'extractions simplifiées faisant intervenir tous les facteurs potentiellement contaminants.

Nous avons effectué les extractions suivantes :

- Solution de DBCP à 5 ng./ml.
- Solution de DBCP à 50 ng./ml.
- 10 ml. HEXANE
- 10 ml. HEXANE + 2g. de Na₂SO₄ anhydre
- 10 ml. HEXANE + 5g. de Na₂SO₄ anhydre
- 10 ml. HEXANE + laine de verre
- 10 ml. HEXANE + 50 ml. d'H₂O du robinet
- 10 ml. HEXANE + 50ml d'H₂O déionisée directement prélevée à la sortie du déioniseur
- 10 ml. HEXANE + 50ml d'H₂O ULTRAPURE directement prélevée à la sortie de l'unité de purification (ELGASTAT SPECTRUM).
- 10 ml. HEXANE + 50ml d'H₂O distillée directement prélevée à la sortie du distillateur.

Nous avons choisi un protocole simplifié d'extraction qui supprime l'étape de filtration et de séchage simultané sur Na₂SO₄ anhydre à travers le bouchon de laine de verre.

L'extrait est directement prélevé dans le col de la fiole jaugée puis immédiatement analysé.

Les conditions chromatographiques d'analyses sont les suivantes :

Pression d'entrée du gaz vecteur : 1,0 bar.

Température de l'injecteur : 180°C.

de la colonne : 110 °C.

du détecteur : 250 °C.

Quantité injectée : 1 microlitre.

$I_{réf} = 60 \%$

L'injection simultanée d'une gamme étalon (solutions hexaniques de DBCP de concentrations connues) est réalisée.

Le calcul de la teneur en DBCP (lorsque un pic est obtenu pour un temps de rétention : $326 < t_R < 329$) est effectué à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage obtenue par régression linéaire :

$$\text{CONCENTRATION} = \text{SURFACE} / 8723$$

(CONCENTRATION en nanogramme de DBCP par millilitre d'hexane).

Les chromatogrammes des différentes injections réalisées sont présentés en annexe dans les pages suivantes :

On constate la présence de pics (possédant le même t_R que le DBCP) dans l'eau déionisée et dans l'eau distillée.

Les extractions ont été réalisées dans de la verrerie neuve, rinçée à l'hexane et l'hypothèse d'une pollution par des traces de DBCP présentes dans le matériel d'extraction est totalement exclue.

Il s'agit donc :

Soit de la présence effective de traces de DBCP dans l'eau déionisée et l'eau distillée.

Soit de la présence d'une autre molécule possédant des caractéristiques de séparation par chromatographie en phase gazeuse sensiblement identiques à celles du DBCP.

Il faut noter que lors des précédentes séries d'analyse d'échantillons de sols effectuées par le laboratoire de BONDY, puis par la suite à DAKAR, des traces de DBCP ont parfois été trouvées dans des échantillons "témoins" (sols n'ayant jamais été traité au DBCP) ainsi que dans l'eau.

Des données bibliographiques relatent également des observations similaires : Un composé supposé naturel semblable au DBCP a été décelé dans des pêches provenant de vergers n'ayant jamais été traités au DBCP ainsi que dans des échantillons de pêches conservées depuis 1948 (récolte antérieure à la première commercialisation du DBCP), (CARTER, G.E., Jr. et RILEY, M.B., 1982) *.

L'hypothèse de l'existence d'une molécule autre que le DBCP présente dans l'eau, parfois dans les sols et interférant avec le nématicide lors de l'analyse des traces, nous semble donc la plus vraisemblable.

Seules des analyses fines effectuées par un laboratoire possédant l'équipement adéquat (couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse, chromatographie ionique,...) pourront déterminer la formule exacte du composé incriminé et résoudre ce problème .

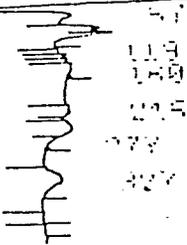
* "Residues of dibromochloropropane in fresh and preserved peaches"

CARTER, G.E. ,Jr. et RILEY, M.B.

Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol 30, n°4, 1982, p 647-649.

Etat Original (mul)

100389
143510
SQUATTON 8
5.0

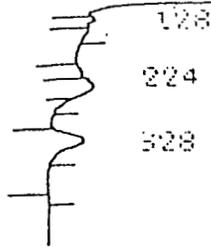


10 ml. HEXANE + 50 ml. d'H2O ULTRAPURE directement prélevée à la sortie de l'unité purification (ELGASTAT SPECTRUM)

207 4100001

PARAM	INTEG	1
TEMPS	SURFACE	CH
16	110698	T1
22	189856	Z1
57	35093	Z2
80	11512	Z3
88	10859	Z4
148	841	Z4
243	810	f1
252	719	T2
327	2987	f1

HTE 100389
 DATE 042557
 QUANTIFICATION 8
 PRESSE 5.0



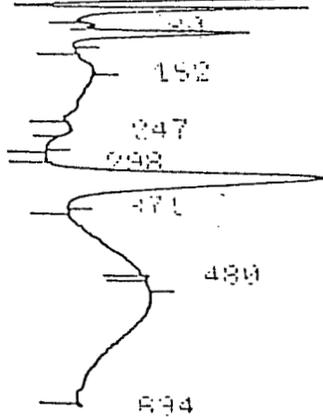
Pic à $t_R = 328$
 Surface du pic = 3957
 pic non significatif (< limite de détection).

10 ml. HEXANE + 50 ml. d'H2O du robinet

TEMP	INTEG	CH
15	73272	T1
26	154884	Z1
35	168888	Z2
55	179444	Z3
78	18345	Z4
94	170609	Z5
128	15051	Z6
144	8147	Z7
153	1026	Z8
224	1233	T1
238	3957	T2
328	5168	T1

(Etat original ml)

HTE 100389
 DATE 040429
 QUANTIFICATION 8
 PRESSE 5.0



Pic à $t_R = 328$
 Surface du pic = 38542
 [DBCP] = 4,42 ng./ml.d'hexane.
 = 0,88 ng./ml.d'eau.

10 ml. HEXANE + 50 ml. d'H2O distillée. prélevée dans une pissette.

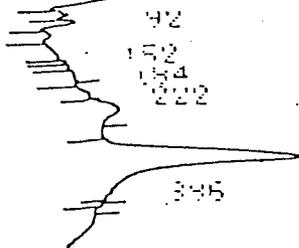
TEMP	INTEG	CH
15	7454	T1
26	111256	T2
27	151361	Z1
33	54785	Z2
56	44357	Z3
74	13218	Z4
95	22797	Z5
152	747	Z1
247	728	T1
298	38542	T2
328	38542	Z2

434749

TERMINATION

5.4

45



Pic à $t_R = 326$
 Surface du pic = 33524
 [DBCP] = 3,84 ng./ml.d'hexane.
 = 0,76 ng./ml.d'eau.

HEXANE + 50 ml. d'H2O distillée directement prélevée à la sortie du distillateur

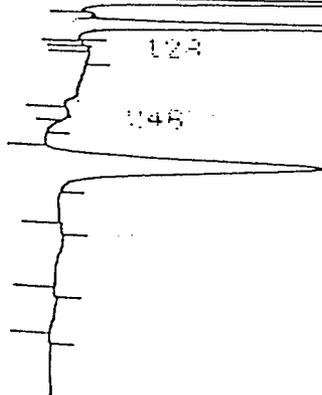
NI: 0001

PARAM	INTEG	1
TEMPS	SURFACE	CB
2	5575	T1
15	118922	T2
22	208741	-1
45	30840	Z1
78	34700	Z2
92	34878	Z3
110	23445	Z4
152	31237	Z5
154	4283	Z6
159	4881	Z7
164	3745	Z8
222	1010	Z1
245	4877	Z2
326	33524	CB

NI: 0001
 110384
 444448
 TERMINATION 8
 5.4

54

55



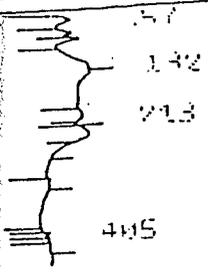
Pic à $t_R = 326$
 Surface du pic = 39615
 [DBCP] = 4,54 ng./ml.d'hexane.
 = 0,91 ng./ml.d'eau.

ml. HEXANE + 50 ml. d'H2O déionisée directement prélevée à la sortie du déioniseur

NI: 0001

PARAM	INTEG	1
TEMPS	SURFACE	CB
15	125332	T1
26	149459	Z1
35	80081	Z2
55	71875	Z3
78	13596	Z4
94	43888	Z5
152	787	Z8
245	813	T1
326	39615	Z1

DATE 140389
 TIME 032543
 EQUATION 8
 CASE 5.0



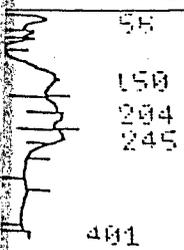
Absence de pic.

- 10 ml. HEXANE

TIME	NI:0001
PARAM	INTEG 1
TEMPS	SURFACE CB
15	88891 T1
26	200659 Z1
57	32355 Z2
78	18223 Z3
88	15563 Z4

Etat original mp

DATE 140389
 TIME 034112
 EQUATION 8
 CASE 5.0

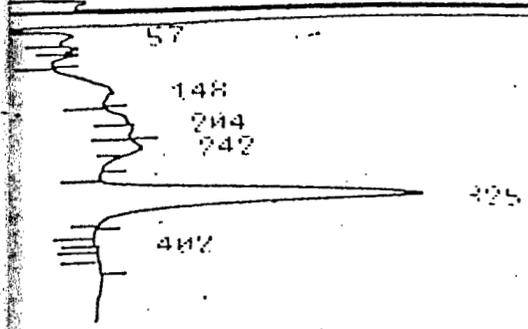


Absence de pic.

ml. HEXANE + 2 g. de Na2SO4 anhydre

TIME	NI:0001
PARAM	INTEG 1
TEMPS	SURFACE CB
1	4359 T1
15	107298 T2
26	193375 Z1
56	33950 Z2
78	8596 Z3
88	7026 Z4
150	3739 Z1
155	2382 Z2
204	1286 Z1
212	1135 Z2
245	2253 T1
415	850 -2

L000003
 PE 051722
 DURATION 8
 SE 5.0



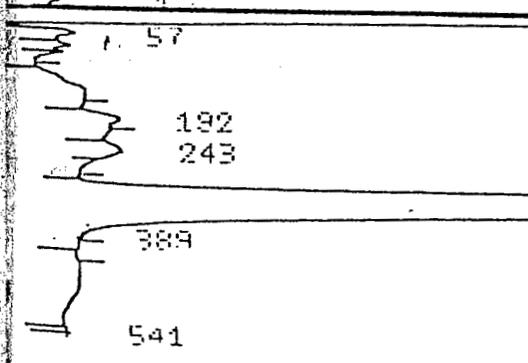
DBCP ($t_R = 325$)
 Surface du pic = 47977
 [DBCP] = 5,50 ng./ml.

on de DBCP à 5 ng./ml.

NI:0001

RAM	INTEG	1
EMPS	SURFACE	CB
	10146	T1
15	102742	T2
22	195721	Z1
57	28959	Z2
78	14323	Z3
88	7616	Z4
148	3674	Z1
155	1006	Z2
164	900	Z3
204	1638	Z1
214	985	Z2
242	883	T1
250	906	T2
325	47977	T1

100389
 042749
 DURATION 8
 SE 5.0



DBCP ($t_R = 325$)
 Surface du pic = 437998
 [DBCP] = 50,21 ng./ml.

de DBCP à 50 ng./ml.

NI:0001

RAM	INTEG	1
EMPS	SURFACE	CB
	8103	T1
	104635	T2
	223244	Z1
	30347	Z2
	17926	Z3
	7737	Z4
	2784	Z1
	3047	T1
	437988	S0

140389

033424

QUANTUM 8

5.0

56

113

147

198

248

Absence de pic.

ml. HEXANE + 5 g. de Na2SO4 anhydre

NI:0001

RAM	INTEG 1
MPS	SURFACE CB
15	88729 T1
26	200754 Z1
56	30418 Z2
78	8406 Z3
88	7548 Z4
147	5613 Z2
198	1261 T1
205	774 T2
215	2502 T3
248	5507 T4

140389

034836

QUANTUM 8

5.0

78

151

206

248

285

332

401

439

Absence de pic.

ml. HEXANE + laine de verre

NI:0001

RAM	INTEG 1
MPS	SURFACE CB
16	145502 T1
27	196883 Z1
57	37134 Z2
78	23425 Z3
112	22854 Z4
151	10918 Z5
158	25033 Z6
172	5279 Z7
206	817 Z8
215	2602 T1
248	2710 T2
254	4370 T3
332	3692 T4
401	1283 T1