

Анализ стабильности эндрина и ДДТ в исследовании питьевой воды по методике EPA 525.2 с помощью системы Intuvo

Передовая технология: ГХ Agilent Intuvo 9000 с МСД

Введение

Хлорорганические пестициды эндрин и 4,4'-ДДТ часто используются для определения инертности и чистоты тракта газового хроматографа (ГХ). Незащищенные активные участки, остатки матрицы и септы при высоких температурах могут приводить к разложению 4,4'-ДДТ до 4,4'-дихлордифенилдихлорэтана (4,4'-ДДД) и 4,4'-дихлордифенилдихлорэтилена (4,4'-ДДЭ), а также к изомеризации эндрина в эндрин кетон и эндрин альдегид^{1,2,3}. Хотя ДДТ стабилен при температурах, обычно используемых для анализа объектов окружающей среды методами ГХ, наличие активных поверхностей, например матрицы или остатков органических соединений, может привести к протеканию каталитических реакций разложения с потерей хлора⁴. Изомеризация эндрина может протекать при высоких температурах даже в отсутствие катализаторов или остатков органики^{5,6}. Таким образом, определение эндрина с помощью ГХ Agilent 9000 Intuvo требует тщательного подбора подходящего чипа Guard Chip и температуры микрофлюидного чипа.

Из-за нестабильности эндрина и 4,4'-ДДТ несколько методик Агентства по охране окружающей среды США (EPA) используют эти вещества для проверки инертности системы перед выполнением количественного анализа. Например, методика определения органических соединений в питьевой воде EPA 525.2 требует, чтобы степень разложения каждого из соединений не превышала 20%. Если степень разложения превышает эту величину, система считается непригодной для анализа и требует внепланового техобслуживания⁷.

Это краткое исследование демонстрирует, что система ГХ Agilent 9000 Intuvo отвечает требованиям методики EPA 525.2.

Экспериментальная часть

Оборудование

- Система газовой хроматографии (ГХ) Agilent 9000 Intuvo
- МСД Agilent 5977 с инертным источником ионизации ЭУ
- Колонка Agilent DB-UI 8270D 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм (122-9732-INT)
- Лайнер Agilent Ultra Inert с двойным сужением, без деления потока (5190-4007)

Пробоподготовка

Раствор для проверки пригодности оборудования (IPC) готовился разбавлением стандартного раствора декафтортрифенилфосфина, 4,4'-ДДТ и эндрина (GCM-160A, ULTRA Scientific) дихлорметаном до концентрации 5 нг/мкл.

Результаты и их обсуждение

Выполнялась последовательная серия анализов, состоявшая из 3–5 анализов раствора IPC, за которыми следовали десять холостых анализов этилацетата, а затем 3–5 анализов раствора IPC. Данная серия повторялась до тех пор, пока не было выполнено 310 холостых анализов. Общее количество анализов составило 404. Для каждого анализа раствора IPC рассчитывалась степень разложения 4,4'-ДДТ и эндрина в соответствии с методикой EPA 525.2.

Рис. 1 демонстрирует среднюю степень разложения в зависимости от номера анализа с планками погрешности, равными одной величине стандартного отклонения. Рассчитанная степень разложения для всех анализов была значительно ниже предела в 20% для обоих тестовых соединений. Для всех анализов средняя степень разложения составила 0,91% и 3,71% для 4,4'-ДДТ и эндрина соответственно. Ключевым для достижения таких результатов было программирование чипа Guard Chip на поддержание температуры, равной температуре колонки (или использование режима следования за термостатом), и поддержание температуры микрофлюидного чипа между 245 и 270 °С.

Параметры оборудования

Параметр	Значение
Объем ввода	1 мкл
Ввод	С делением и без деления потока, 250 °С Пульсирующий без деления потока, 30 psi до 0,5 мин. Продувка 50 мл/мин с 0,5 мин. Продувка септы в режиме переключения потоков 3 мл/мин.
Температура чипа Guard Chip	40 °С в течение 1 минуты, 25 °С/мин до 160 °С, выдержка 3 минуты, 6 °С/мин до 260 °С
Температура колонки	40 °С в течение 1 минуты, 25 °С/мин до 160 °С, выдержка 3 минуты, 6 °С/мин до 260 °С
Температура микрофлюидного чипа	260 °С (по умолчанию)
Поток	Постоянный, 1,2 мл/мин
Температура в транспортной линии	260 °С
Пластина экстрактора	6 мм (опция)
Температура источника ионов	260 °С
Температура квадруполя	180 °С

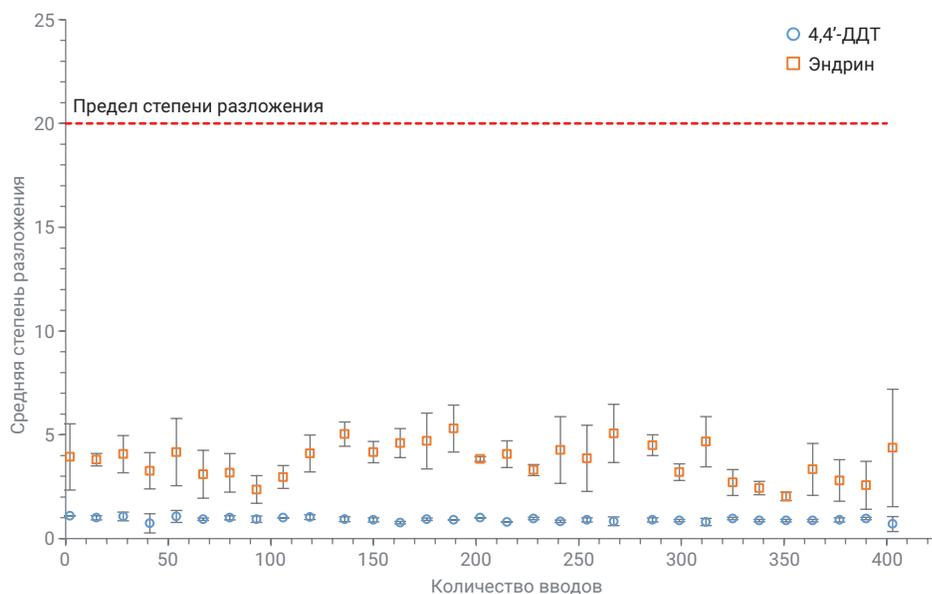


Рис. 1. Измерение степени разложения 4,4'-ДДТ и эндрина

На рис. 2 показано сравнение первого и последнего анализа раствора IPC. Разница между хроматограммами очень незначительна. Небольшой пик на отметке 18,5 мин на последней хроматограмме был предварительно идентифицирован как продукт окисления декафтортрифенилфосфина. Декафтортрифенилфосфин, вероятно, окислился в виале в ожидании очереди на анализ из-за продолжительного воздействия света и воздуха при температуре окружающей среды.

Помимо измерения инертности системы была проведена оценка стабильности калибровки масс-спектрометра с помощью критерия изотопного соотношения, определенного в методике EPA 525.2. Для каждого анализа раствора IPC был достигнут критерий точности калибровки по декафтортрифенилфосфину.

Выводы

По результатам измерения с помощью 4,4'-ДДТ и эндрина система ГХ Agilent 9000 Intuvo показала исключительную инертность от испарителя до детектора. Она полностью соответствует критерию инертности системы, приведенному в методике определения органических соединений в питьевой воде EPA 525.2.

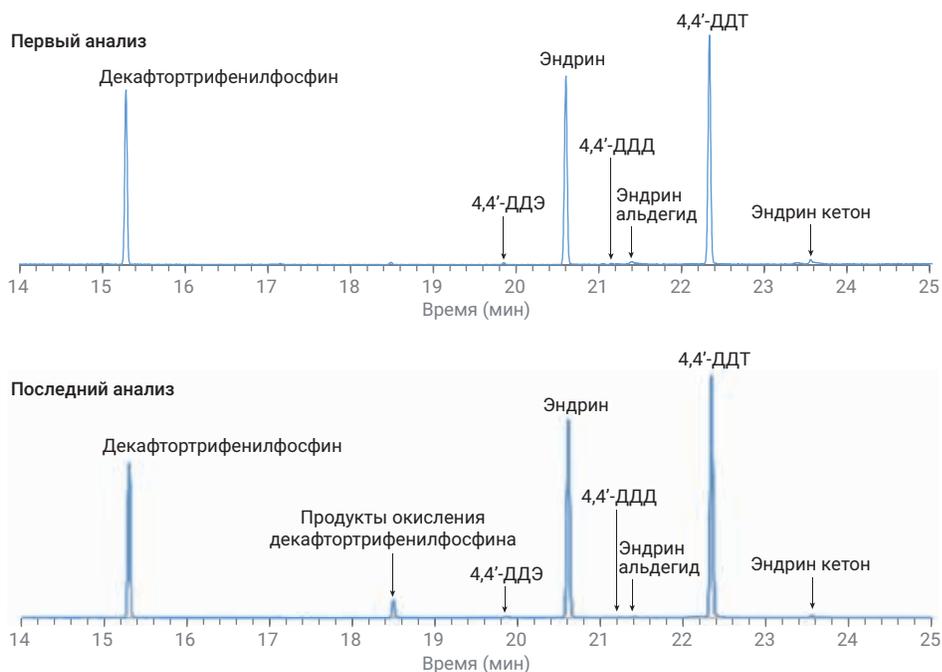


Рис. 2. Хроматограммы первого и последнего анализа раствора для проверки пригодности оборудования.

Литература

1. Grob, K. Split and Splitless Injections for Quantitative Gas Chromatography; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**; стр. 134.
2. Wylie, P. L.; *et al.* 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**.

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения

© Agilent Technologies, Inc., 2018.
Напечатано в США 16 апреля 2018 г.
5991-9277RU