

采用 Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD 组合系统对饮用水方法进行异狄氏剂 和 DDT 的稳定性研究

作者

Angela Smith Henry 博士
安捷伦科技有限公司

前言

有机氯农药异狄氏剂和 4,4'-DDT 可用于确定气相色谱 (GC) 系统的流路惰性和清洁度。活性位点、基质或隔垫碎屑的存在以及高温条件（尤其是进样口处的高温）都会导致 4,4'-DDT 分解为 4,4'-DDE 和 4,4'-DDD。在这些条件下，异狄氏剂也可异构化为异狄氏剂酮和异狄氏剂醛^{1,2,3}。4,4'-DDT 通常在暴露于活性表面（如基质、碎屑）或未去活金属时发生分解⁴。异狄氏剂对温度更为敏感，无论是否存在催化剂，都可能发生异构化^{5,6}。

为了能够在定量分析之前对仪器惰性进行验证，美国国家环境保护局 (US EPA) 编写了包括异狄氏剂和 4,4'-DDT 测试的方法。US EPA 方法 525.2 要求异狄氏剂或 4,4'-DDT 的分解限值不得超过 20%⁷。US EPA 方法 525.3 对 4,4'-DDT 规定了相同的分解限值⁸。中国实施的标准是方法 HJ 699-2014⁹，该方法对异狄氏剂和 4,4'-DDT 也规定了相同的分解限值。如果超出了该分解限值，需要对系统进行校正维护后方可用于分析。之前的应用简报已采用此方法来验证其他安捷伦气相色谱系统的性能¹⁰。

本应用简报表明，Agilent 8890 气相色谱系统能够满足 US EPA 方法 525.2、方法 525.3 以及其他饮用水质量内部标准中制定的仪器性能检测标准。

实验部分

仪器和消耗品

- Agilent 8890 GC
- 配备惰性 EI 源的 Agilent 5977B MSD
- Agilent 7650A 自动液体进样器
- Agilent J&W DB-8270D
30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 色谱柱
(部件号 122-9732)
- 安捷伦超高惰性进样口衬管, 单细径锥, 不分流 (部件号 5190-2292)
- 安捷伦高级进样口隔垫, 绿色, 不粘连, 11 mm (部件号 5183-4759, 50/包)
- 安捷伦 ALS 进样针, 蓝色系列, 10 μL, PTFE 头推杆 (部件号 G4513-80203)
- Agilent A-Line 螺口样品瓶, 经认证, 棕色; 100/包 (部件号 5190-9590)
- 安捷伦去活样品瓶内插管, 5.6 × 30 mm, 250 μL; 100/包 (部件号 5181-8872)
- 安捷伦螺口盖, PTFE/硅橡胶/PTFE 隔垫, 瓶盖尺寸: 12 mm; 500/包 (部件号 5185-5862)

表 1 示出了参数详情。气相色谱和质谱仪 (MS) 参数符合 EPA 方法 525.2 指南、HJ 699-2014 以及《欧盟水框架指令》的要求¹¹。

样品前处理

用二氯甲烷将 DFTPP、4,4'-DDT 和异狄氏剂 (GCM-160A, 安捷伦, 前 ULTRA Scientific) 的标准溶液稀释至 5 ng/μL 的浓度, 来配制仪器性能检测 (IPC) 溶液。

表 1. GC 和 MSD 仪器条件

参数	值
进样量	1 μL
进样口	分流/不分流 200 °C 脉冲不分流 50 psi 持续 1 min 1 min 时吹扫流速为 50 mL/min 标准隔垫吹扫
柱温程序	40 °C (保持 1 分钟), 以 25 °C/min 升至 160 °C (保持 3 分钟), 以 6 °C/min 升至 312 °C
载气和流速	氮气, 1.2 mL/min, 恒流
传输线温度	270 °C
离子源温度	300 °C
四极杆温度	180 °C

结果与讨论

重复进行一系列进样。进样乙酸乙酯空白后, 进样 IPC 溶液五次。随后重复进样一组空白和 IPC 样品: 10 次空白乙酸乙酯进样后进行 3 次 IPC 进样, 重复直至完成 310 次空白进样。完成上述序列后, 再进行 5 次 IPC 溶液进样, 使进样总次数达到 412 次。对于 IPC 溶液的每次进样, 按方法 525.2 的规定计算 4,4'-DDT 和异狄氏剂的分解百分比。还根据 EPA 方法 525.2 中的离子比标准评估了每次 IPC 溶液进样的调谐稳定性。每次进样均达到了 DFTPP 调谐标准。

图 1 显示了每次进样的平均分解百分比, 误差线表示标准偏差计算值。每次测量计算出的分解度远低于两个化合物的 20% 限值。在所有测量中, 测得异狄氏剂和 4,4'-DDT 的平均分解百分比分别为 5.95% 和 0.54%, 平均总分解百分比为 6.50%。

图 2 示出了第一次和最后一次 IPC 溶液进样的对比结果。两张色谱图较为相似。19.1 分钟处的峰初步鉴定为 DFTPP 的氧化副产物。DFTPP 在 DCM 中比在乙酸乙酯中更稳定⁸; DFTPP 氧化产物来自于 DFTPP 与残留清洗溶剂 (乙酸乙酯) 的相互作用。另外, 在室温下, DFTPP 也可因样品在自动进样器中排队时接触光和空气而氧化。

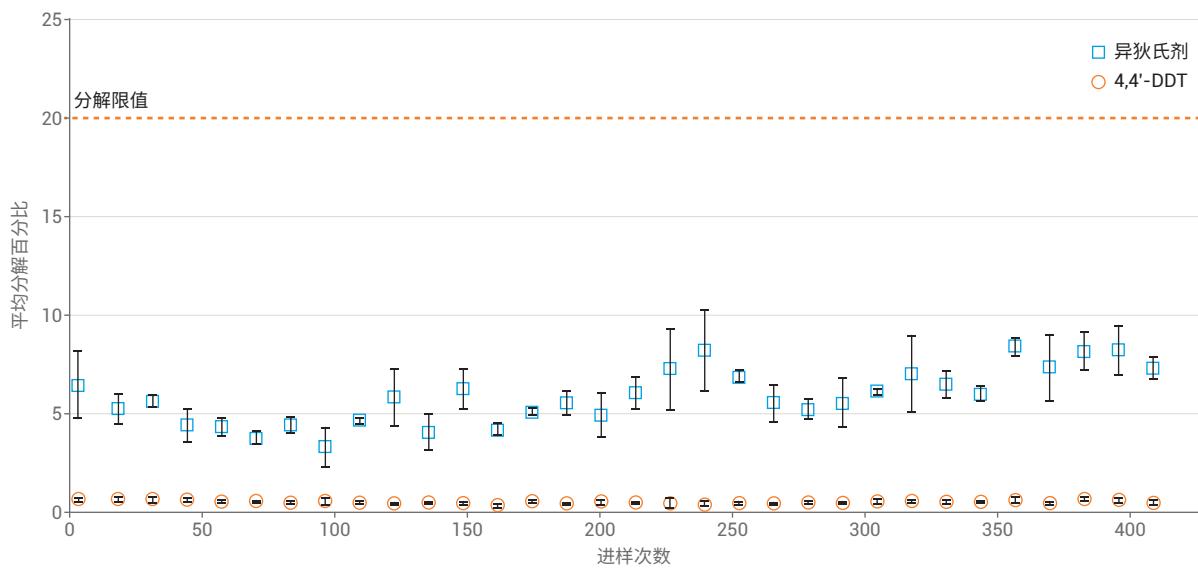


图1. 4,4'-DDT 和异狄氏剂的分解测定

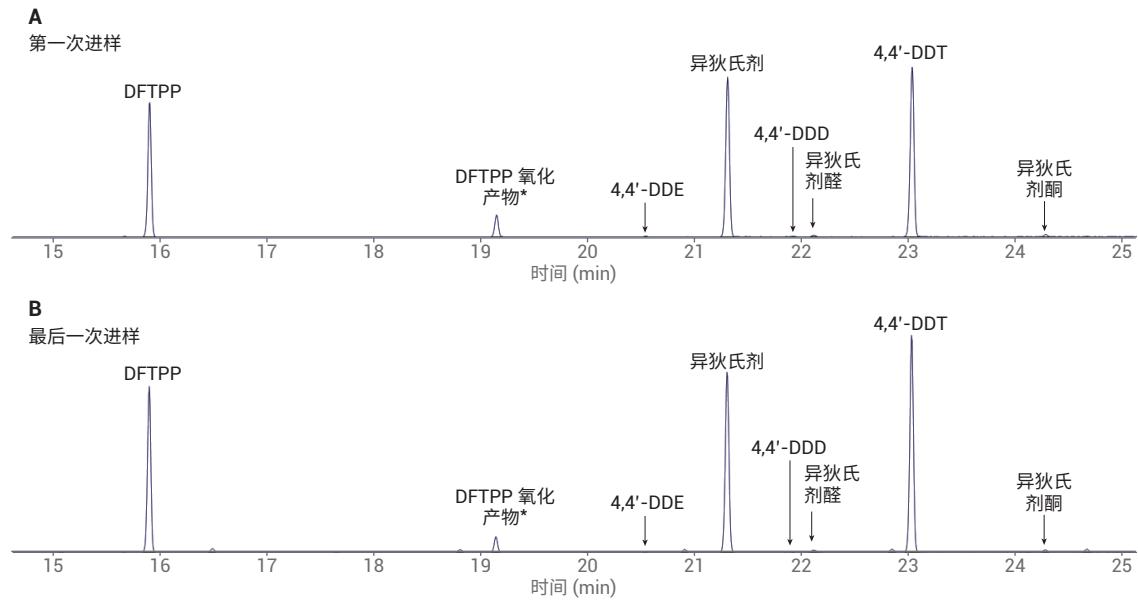


图2. ICP 溶液第一次进样和最后一次进样的总离子流色谱图

结论

在进行异狄氏剂和 4,4'-DDT 测试时，8890 GC 从进样口到检测器均表现出优异的流路惰性。系统轻松满足以下方法中规定的系统惰性标准：

- US EPA 方法 525.2
- US EPA 方法 525.3
- 中国国家环境保护标准 HJ 699-2014
- 《欧盟水框架指令》

参考文献

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. 采用饮用水方法 EPA 525.2 在 Intuvo 上进行异狄氏剂和 DDT 的稳定性研究。安捷伦科技公司应用简报，出版号 publication number 5991-9277ZHCN, **2018**
11. Directive 2000/60/EC of the European Parliament. *Official Journal of the European Communities* **2000**

查找当地的安捷伦客户中心：

www.agilent.com/chem/contactus-cn

免费专线：

800-820-3278, 400-820-3278 (手机用户)

联系我们：

LSCA-China_800@agilent.com

在线询价：

www.agilent.com/chem/erfq-cn

www.agilent.com

本文中的信息、说明和指标如有变更，恕不另行通知。