

Untersuchung der Stabilität von Endrin und DDT für Methoden zur Trinkwasseranalyse mit einem kombinierten Agilent 8890 GC/5977B GC/MSD-System

Autor

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

Einführung

Die Organochlorpestizide Endrin und 4,4'-DDT können zur Bestimmung der Flussweginertheit und Reinheit eines Gaschromatographie (GC)-Systems verwendet werden. Aktive Stellen, Matrix oder Septumpartikel und hohe Temperaturen, insbesondere im Einlass, können zum Abbau von 4,4'-DDT zu 4,4'-DDE und 4,4'-DDD führen. Zudem kann unter diesen Bedingungen auch eine Isomerisierung von Endrin zu Endrington und Endrinaldehyd stattfinden^{1,2,3}. Die Zersetzung von 4,4'-DDT erfolgt typischerweise, wenn die Verbindung mit aktiven Oberflächen, wie z. B. Matrix, Ablagerungen oder nicht-deaktiviertem Metall, in Kontakt kommt⁴. Endrin ist temperaturempfindlicher und kann mit oder ohne einen Katalysator isomerisieren^{5,6}.

Zur Überprüfung der Inertheit eines Geräts vor der quantitativen Analyse hat die US-Umweltbehörde EPA (United States Environmental Protection Agency) Methoden dargelegt, die Tests mit Endrin und 4,4'-DDT einbeziehen. Die US EPA-Methode 525.2 erfordert für Endrin oder 4,4'-DDT einen Zersetzungsgrenzwert, der nicht über 20 % liegen darf⁷. Die US EPA-Methode 525.3 gibt denselben Grenzwert für den Abbau von 4,4'-DDT an⁸. Die von der Volksrepublik China erlassenen Standards, die Methode HJ 699-2014⁹, haben dieselben Grenzwerte für Endrin und 4,4'-DDT. Wenn die Grenzwerte überschritten werden, muss eine korrektive Wartung durchgeführt werden, bevor das System für die Analyse verwendet werden kann. Frühere Applikationsvorschriften haben diese Methode verwendet, um die Leistungsfähigkeit anderer GC-Systeme von Agilent zu überprüfen¹⁰.

Diese Applikationsvorschrift zeigt, dass das Agilent 8890 GC-System die von den US EPA Methoden 525.2 und 525.3 festgelegten Prüfkriterien für die Geräteleistung sowie andere interne Standards für die Trinkwasserqualität erfüllen kann.

Experimentelles

Geräte und Verbrauchsmaterialien

- Agilent 8890 GC
- Agilent 5977B MSD mit inerter Elektronenstoß-Ionisationsquelle
- Agilent 7650A Automatischer Flüssigprobengeber
- Agilent J&W DB-8270D
30 m × 0,25 mm × 0,25 µm Säule (Best.-Nr. 122-9732)
- Agilent Ultra Inert Einlass-Liner, einseitig konisch, splitlos (Best.-Nr. 5190-2292)
- Agilent Einlass-Septum, Advanced Green, antihaftend, 11 mm (Best.-Nr. 5183-4759 für 50/Pkg.)
- Agilent ALS-Spritze, Blue Line, 10 µl, PTFE-Spritzenkolben (Best.-Nr. G4513-80203)
- Agilent A-Line Schraubverschluss-Probenflaschen, zertifiziert, braun; 100/Pkg. (Best.-Nr. 5190-9590)
- Agilent Deaktivierte Probenflascheneinsätze, 5,6 × 30 mm, 250 µl; 100/Pkg. (p/n 5181-8872)
- Agilent Schraubverschlüsse, PTFE/Silikon/PTFE-Septen, Deckelgröße: 12 mm; 500/Pkg. (Best.-Nr. 5185-5862)

Tabelle 1 zeigt die Parameterinformationen. GC- und Massenspektrometer (MS)-Parameter sind mit den Richtlinien der EPA-Methode 525.2 und der Methode HJ 699-2014 sowie der Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union kompatibel¹¹.

Probenvorbereitung

Die Lösung zur Überprüfung der Geräteleistung (Instrument Performance Check, IPC) wurde hergestellt, indem eine Standardlösung mit DFTPP, 4,4'-DDT und Endrin (GCM-160A von Agilent, ehemals ULTRA Scientific) in Methylenchlorid auf eine Konzentration von 5 ng/µl verdünnt wurde.

Tabelle 1: GC- und MSD-Gerätebedingungen.

Parameter	Wert
Injektionsvolumen	1 µl
Einlass	Split/Splitless 200 °C, Gepulst Splitless 50 psi für 1 Minute, Spülen 50 ml/min bei 1 Minute, Standard-Septumspülung
Säulentemperaturprogramm	40 °C (für 1 Minute halten), 25 °C/min bis 160 °C (für 3 Minuten halten), 6 °C/min bis 312 °C
Trärgas und Flussrate	Helium mit 1,2 ml/min, konstanter Fluss
Transferlinientemperatur	270 °C
Ionenquellentemperatur	300 °C
Quadrupoltemperatur	180 °C

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde eine Reihe von Injektionen mit einem Wiederholungsabschnitt durchgeführt. Nach einer Blindprobeninjektion von Ethylacetat wurden fünf Injektionen der IPC-Lösung gemessen. Im Anschluss wurde eine Wiederholungsreihe von Blindproben und IPC-Proben durchgeführt: Es wurden 10 Ethylacetat-Blindproben- und drei IPC-Injektionen wiederholt, bis 310 Blindprobeninjektionen erfolgt waren. Die Sequenz wurde mit fünf Injektionen der IPC-Lösung nach insgesamt 412 Injektionen abgeschlossen. Für jede Injektion der IPC-Lösung wurde der prozentuale Abbau für 4,4'-DDT und Endrin wie in Methode 525.2 angegeben berechnet. Zudem wurde die Tuningstabilität für jede Injektion der IPC-Lösung basierend auf den Ionenverhältniskriterien der EPA-Methode 525.2 evaluiert. Das DFTPP-Tuningkriterium wurde für jede Injektion erfüllt.

Abbildung 1 zeigt den durchschnittlichen prozentualen Abbau pro Injektionsnummer, wobei die Fehlerbalken die berechnete Standardabweichung darstellen. Der berechnete Abbau bei jeder Messung liegt bei beiden Verbindungen deutlich unter dem Grenzwert von 20 %. Der durchschnittliche prozentuale Abbau über alle Messungen hinweg lag bei 5,95 % bzw. 0,54 % für Endrin und 4,4'-DDT, mit einem durchschnittlichen Gesamtabbau von 6,50 %.

Abbildung 2 veranschaulicht den Vergleich zwischen der ersten und letzten Injektion der IPC-Lösung. Die beiden Chromatogramme sind ähnlich. Der Peak bei 19,1 Minuten wurde als mutmaßliches Oxidationsnebenprodukt von DFTPP identifiziert. DFTPP ist in DCM stabiler als in Ethylacetat⁸; das Oxidationsprodukt von DFTPP könnte von Wechselwirkungen mit Rückständen des Waschlösungsmittels (Ethylacetat) stammen. Alternativ könnte es die Folge von Licht- und Luftexposition bei Umgebungstemperatur während der Wartezeit im automatischen Probengeber sein.

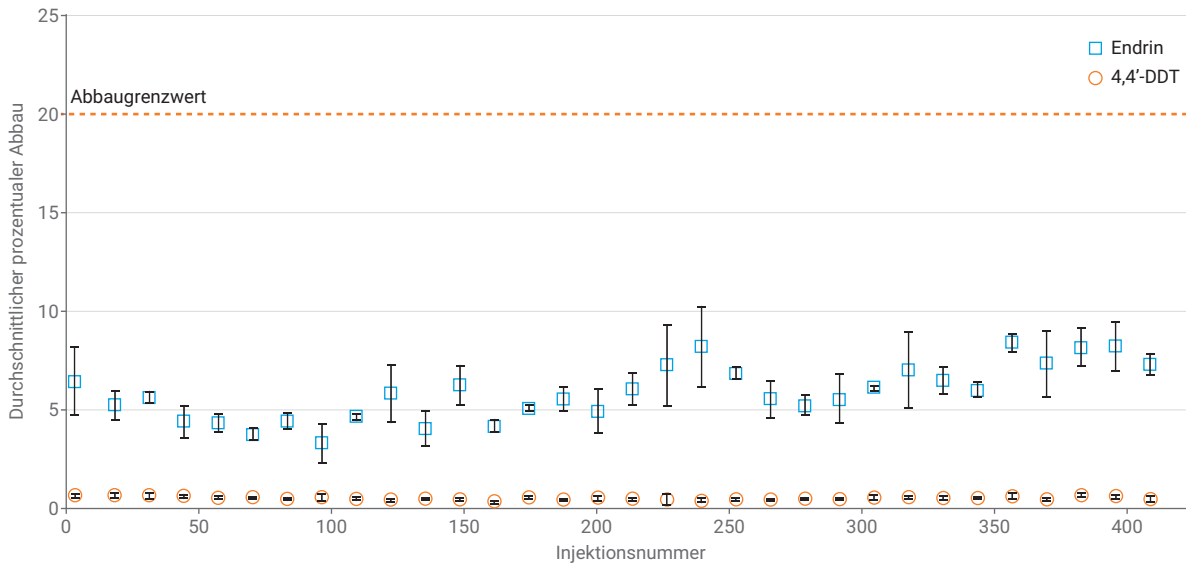


Abbildung 1: Messungen des Abbaus von 4,4'-DDT und Endrin.

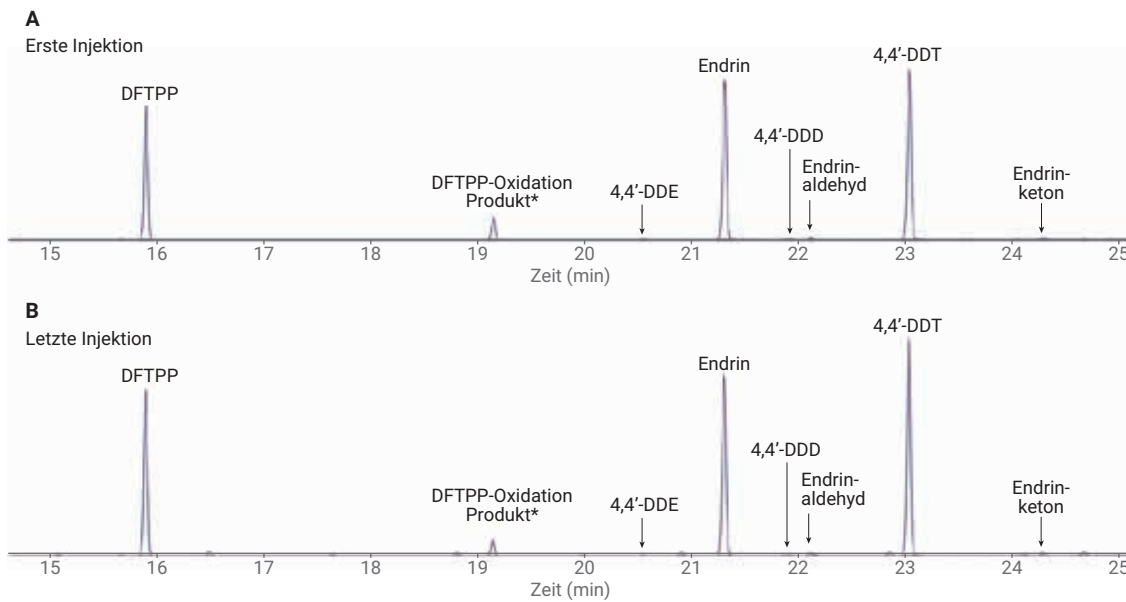


Abbildung 2: Totalionen-Chromatogramme von den ersten und letzten Injektionen der IPC-Lösung.

Abschließende Bemerkungen

Das 8890 GC-System zeigt basierend auf den Endrin- und 4,4'-DDT-Tests eine hervorragende Flusswegenertheit vom Einlass bis zum Detektor. Das System erfüllt problemlos die in den folgenden Methoden festgelegten Kriterien für die Systemenertheit:

- US EPA-Methode 525.2
- US EPA-Methode 525.3
- Nationale Umweltschutzstandards der Volksrepublik China HJ 699-2014
- Wasserrahmenrichtlinie der Europäischen Union

Literatur

1. Grob, K. Split and Splitless Injections for Quantitative Gas Chromatography; Wiley-VCH: Weinheim, **2003**, S. 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. 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. Nationale Umweltschutzstandards der Volksrepublik China: HJ699-2014, **2014**.
10. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Method EPA 525.2 on the Intuvo. *Agilent Technologies Applikationsvorschrift*, Publikationsnummer 5991-9277EN, **2018**.
11. Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments. *Official Journal of the European Communities* **2000**.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Gedruckt in den USA, 19. Dezember 2018
5994-0444DEE