

# Studio di stabilità di endrin e DDT nei metodi per le acque potabili, con il sistema combinato Agilent GC 8890/5977B GC/MSD

## Autore

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

## Introduzione

Endrin e 4,4'-DDT sono pesticidi organoclorurati e possono essere usati per determinare l'inerzia e la pulizia del percorso di flusso di un sistema gascromatografico (GC). Siti attivi, matrice o particelle di setto e alte temperature, specialmente nell'iniettore, possono causare la degradazione del 4,4'-DDT a 4,4'-DDE e 4,4'-DDD. In queste condizioni può anche verificarsi l'isomerizzazione di endrin a endrin-chetone ed endrin-aldeide<sup>1,2,3</sup>. La decomposizione del 4,4'-DDT avviene tipicamente quando il composto è esposto a superfici attive, come matrice, detriti o metallo non deattivato<sup>4</sup>. L'endrin è più sensibile alla temperatura e può isomerizzare con o senza un catalizzatore<sup>5,6</sup>.

Per verificare l'inerzia dello strumento prima dell'analisi quantitativa, l'Agenzia per la protezione dell'ambiente statunitense (US EPA) ha redatto metodi che riguardano anche l'analisi di endrin e 4,4'-DDT. Il metodo US EPA 525.2 richiede che il limite di degradazione di endrin e 4,4'-DDT non superi il 20%<sup>7</sup>. Il metodo US EPA 525.3 ha lo stesso limite di degradazione per il 4,4'-DDT<sup>8</sup>. Gli standard introdotti dalla Repubblica popolare cinese, metodo HJ 699-2014<sup>9</sup>, indicano gli stessi limiti per l'endrin e il 4,4'-DDT. Se il limite viene superato, deve essere effettuata una manutenzione correttiva prima di poter utilizzare il sistema per l'analisi. Riassunti applicativi precedenti hanno utilizzato questo metodo per verificare le prestazioni di altri sistemi GC Agilent<sup>10</sup>.

Questo Riassunto applicativo dimostra che il GC Agilent 8890 può soddisfare i criteri di controllo delle prestazioni dello strumento stabiliti dal metodo US EPA 525.2 e dal metodo 525.3 oltre che da altri standard interni per la qualità dell'acqua potabile.

## Condizioni sperimentali

### Strumentazione e prodotti di consumo

- GC Agilent 8890
- MSD Agilent 5977B con sorgente EI inerte
- Campionatore automatico per liquidi Agilent 7650A
- Colonna Agilent J&W DB-8270D da 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (codice 122-9732)
- Liner per iniettore ultra Inert Agilent, single taper, splitless (codice 5190-2292)
- Setto per iniettore Agilent, tipo Advanced Green, non-stick, 11 mm (codice 5183-4759 per confezione da 50)
- Siringa per ALS Agilent, Blue Line, 10 µL, pistone con punta in PTFE (codice G4513-80203)
- Vial con tappo a vite Agilent A-Line, certificati, ambrati; 100/conf. (codice 5190-9590)
- Inserti deattivati per vial Agilent, 5,6 x 30 mm, 250 µL; 100/conf. (codice 5181-8872)
- Tappi a vite Agilent, setti in PTFE/silicone/PTFE, dimensioni del tappo: 12 mm; 500/conf. (codice 5185-5862)

La Tabella 1 mostra i dettagli dei parametri. I parametri del GC e dello spettrometro di massa (MS) sono compatibili con le linee guida del metodo EPA 525.2 oltre che con HJ 699-2014 e con la Direttiva quadro sulle acque dell'Unione europea<sup>11</sup>.

### Preparazione del campione

La soluzione per il controllo delle prestazioni dello strumento (IPC) è stata preparata diluendo una soluzione standard contenente DFTPP, 4,4'-DDT ed endrin (GCM-160A, Agilent, precedentemente ULTRA Scientific) a una concentrazione di 5 ng/µL in cloruro di metilene.

Tabella 1. Condizioni strumentali di GC e MSD.

Parametro	Valore
Volume di iniezione	1 µL
Iniettore	Split/Splitless 200 °C, Splitless pulsato 50 psi per 1 minuto, Spurgo 50 mL/min a 1 minuto, Spurgo del setto standard
Programma di temperatura della colonna	40 °C (isoterma 1 minuto), 25 °C/min fino a 160 °C (isoterma 3 minuti), 6 °C/min fino a 312 °C
Gas di trasporto e velocità di flusso	Elio a 1,2 mL/min, flusso costante
Temperatura della transfer line	270 °C
Temperatura della sorgente ionica	300 °C
Temperatura del quadrupolo	180 °C

## Risultati e discussione

È stata effettuata una serie di iniezioni con una sezione ripetuta. Dopo l'iniezione di un bianco di etilacetato, sono state eseguite cinque iniezioni della soluzione IPC, seguite da una serie ripetuta di iniezioni di bianchi e di campioni IPC: 10 bianchi di etilacetato e tre iniezioni di IPC sono state ripetute fino a un totale di 310 iniezioni di bianchi. La sequenza è terminata con cinque iniezioni della soluzione IPC, per un totale di 412 iniezioni. Per ogni iniezione della soluzione di IPC è stata calcolata la degradazione percentuale per 4,4'-DDT e endrin, come indicato nel metodo 525.2. La stabilità del tuning è stata valutata per ogni iniezione della soluzione di IPC, in base ai criteri di rapporto ionico del metodo EPA 525.2. Per ogni iniezione sono stati raggiunti i criteri di calibrazione del DFTPP.

La Figura 1 mostra la degradazione percentuale media per numero di iniezioni con barre di errore che rappresentano la deviazione standard calcolata. La degradazione calcolata per ogni misura è stata ben al di sotto del limite del 20% per entrambi i composti. Le degradazioni percentuali medie, in tutte le misure, sono state del 5,95% e dello 0,54% rispettivamente per endrin e 4,4'-DDT e la degradazione totale media è stata del 6,50%.

La Figura 2 mostra il confronto tra la prima e l'ultima iniezione di soluzione di IPC. I due cromatogrammi sono simili. Il picco a 19,1 minuti è stato identificato ipoteticamente come un sottoprodotto di ossidazione del DFTPP. Il DFTPP è più stabile in DCM che in etilacetato<sup>8</sup>; il prodotto di ossidazione del DFTPP può essersi formato per interazione con il solvente di lavaggio residuo (etilacetato). In alternativa, può essersi formato per esposizione alla luce e all'aria a temperatura ambiente durante l'attesa dei campioni nell'autocampionatore.

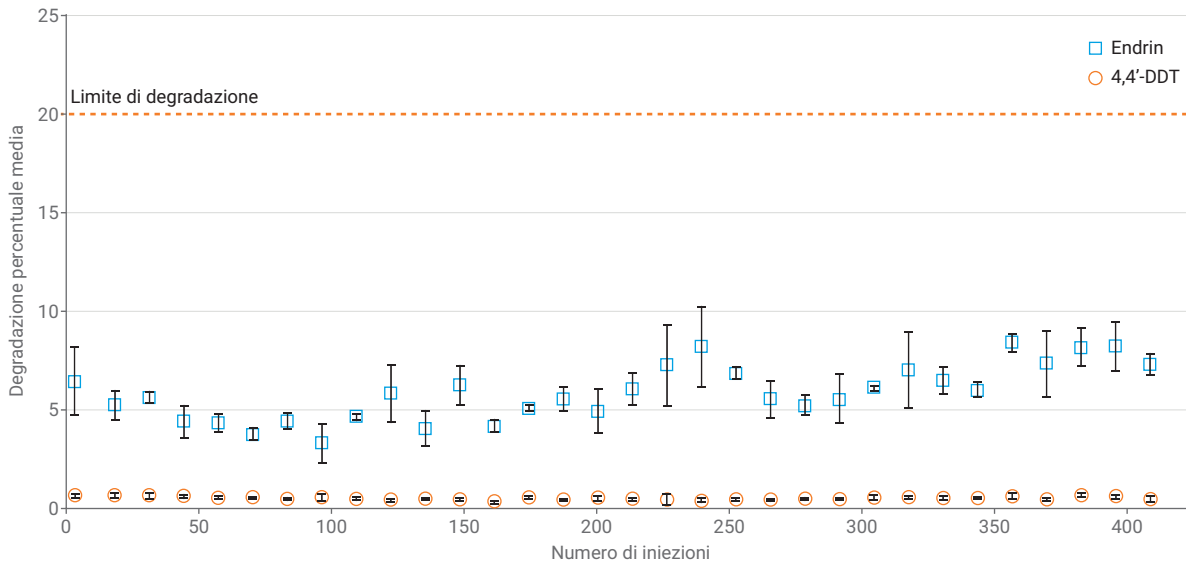


Figura 1. Misure della degradazione di 4,4'-DDT ed endrin.

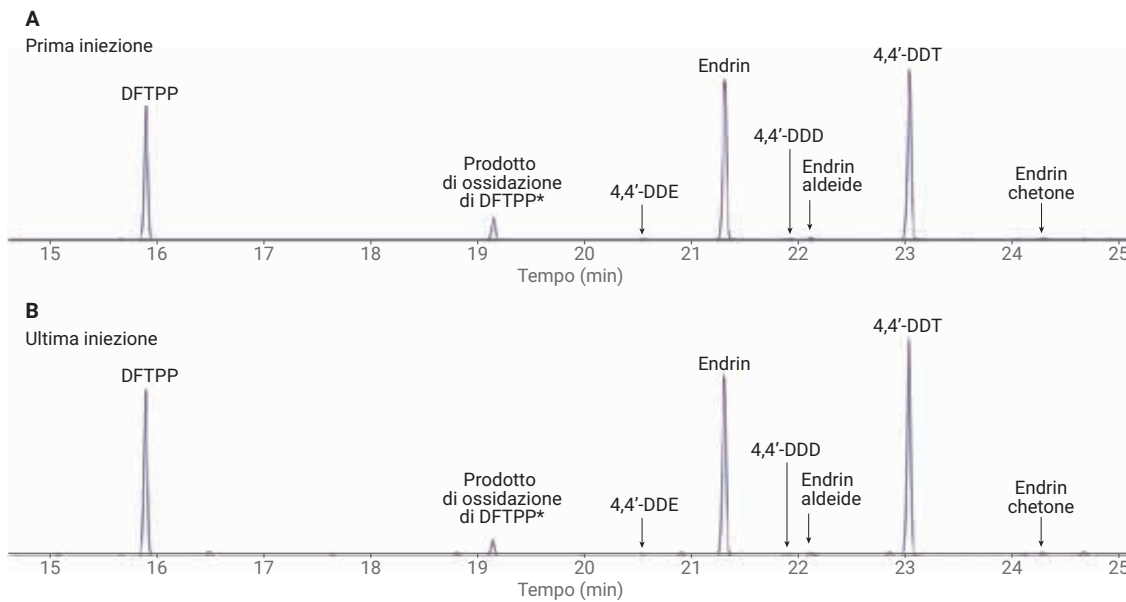


Figura 2. Cromatogrammi ionici totali per la prima e l'ultima iniezione della soluzione di IPC.

## Conclusione

Il GC 8890 dimostra un'eccellente inerzia del percorso di flusso dall'iniettore al rivelatore, in base all'analisi di endrin e 4,4'-DDT. Il sistema soddisfa facilmente i criteri di inerzia del sistema specificati in:

- Metodo US EPA 525.2
- Metodo US EPA 525.3
- Standard nazionali di protezione ambientale della Repubblica popolare cinese HJ 699-2014
- Direttiva quadro sulle acque dell'Unione europea

## Bibliografia

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. Studio di stabilità su endrin e DDT nell'acqua potabile, metodo EPA 525.2 su sistema Intuvo. *Agilent Technologies Riepilogo delle applicazioni*, pubblicazione numero 5991-9277ITE, **2018**.
11. Directive 2000/60/EC of the European Parliament. *Official Journal of the European Communities* **2000**.

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

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2018  
Stampato negli Stati Uniti, 19 dicembre 2018  
5994-0444ITE