

Estudo de estabilidade de DDT e Endrin para métodos de água potável com um sistema combinado de GC Agilent 8890/GC/MSD 5977B

Autor

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

Introdução

Endrin e 4,4'-DDT, pesticidas organoclorados, podem ser usados para determinar a inércia e limpeza da trajetória de fluxo de um sistema de cromatografia gasosa (GC). Locais ativos, partículas na matriz ou no septo e altas temperaturas, especialmente no injetor, podem causar a degradação do 4,4'-DDT para 4,4'-DDE e 4,4'-DDD. A isomerização de endrin para endrin cetona e endrin aldeído também pode ocorrer nessas condições^{1,2,3}. A decomposição de 4,4'-DDT geralmente ocorre quando o composto é exposto a superfícies ativas, como matriz, detritos ou metal não desativado⁴. Endrin é mais sensível à temperatura e pode isomerizar com ou sem um catalisador^{5,6}.

Para verificar a inércia do instrumento antes da análise quantitativa, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) publicou métodos que incorporam testes de endrin e 4,4'-DDT. O método da US EPA 525.2 requer um limite de degradação não superior a 20% para a endrin ou 4,4'-DDT⁷. O método da US EPA 525.3 tem o mesmo limite de discriminação para 4,4'-DDT⁸. As normas aprovadas pela República Popular da China, Método HJ 699-2014⁹, têm os mesmos limites para endrin e 4,4'-DDT. Se o limite for excedido, a manutenção corretiva deve ser executada antes que o sistema possa ser usado para análise. Os informativos de aplicação anteriores usaram esse método para verificar o desempenho de outros sistemas de GC Agilent¹⁰.

Este Informativo de aplicação demonstra que o GC Agilent 8890 pode atender aos critérios de verificação de desempenho do instrumento estabelecidos pelos métodos da US EPA 525.2 e 525.3, bem como outros padrões internos para a qualidade da água potável.

Parte experimental

Instrumentação e consumíveis

- GC Agilent 8890
- MSD Agilent 5977B com fonte de EI inerte
- Amostrador automático de líquidos Agilent 7650A
- Coluna Agilent J&W DB-8270D 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (p/n 122-9732)
- Liner do injetor Ultra Inert Agilent, cone único, splitless (p/n 5190-2292)
- Septo para injetor Agilent, Advanced Green, antiaderente, 11 mm (p/n 5183-4759 para pacote com 50)
- Seringa de ALS Agilent, Blue Line, 10 µL, êmbolo com ponteira de PTFE (p/n G4513-80203)
- Vial rosqueável A-Line Agilent, certificado, âmbar; 100/pacote (p/n 5190-9590)
- Inserts para vial desativado Agilent, 5,6 × 30 mm, 250 µL; 100/pacote (p/n 5181-8872)
- Tampas rosqueáveis Agilent, PTFE/silicone/PTFE septa, tamanho da tampa: 12 mm; 500/pacote (p/n 5185-5862)

A Tabela 1 mostra os detalhes do parâmetro. Os parâmetros do GC e espectrômetro de massas (MS) são compatíveis com as diretrizes do método da EPA 525.2, bem como com o HJ 699-2014 e a Diretiva-quadro europeia relativa à água¹¹.

Preparo de amostras

A solução de verificação de desempenho do instrumento (IPC) foi desenvolvida através da diluição de uma solução padrão de DFTPP, 4,4'-DDT e endrin (GCM-160A, Agilent, anteriormente ULTRA Scientific) em uma concentração de 5 ng/µL em cloreto de metileno.

Tabela 1. Condições do instrumento de GC e MSD.

Parâmetro	Valor
Volume de injeção	1 µL
Injetor	Split/Splitless 200°C Splitless pulsado a 50 psi por 1 minuto Purga de 50 mL/min em 1 minuto Purga do septo padrão
Programa de temperatura da coluna	40°C (manter por 1 minuto), 25°C/min até 160°C (manter por 3 minutos), 6°C/min até 312°C
Taxa de fluxo e gás de arraste	Hélio a 1,2 mL/min, fluxo constante
Temperatura da linha de transferência	270°C
Temperatura da fonte de íons	300°C
Temperatura do quadrupolo	180°C

Resultados e discussão

Uma série de injeções foi feita com uma seção de repetição. Após uma injeção em branco de acetato de etila, foram executadas cinco injeções da solução IPC. Isto foi seguido por um conjunto repetitivo de amostras em branco e IPC: 10 injeções de acetato de etila em branco e três injeções de IPC foram repetidas até serem feitas 310 injeções em branco. A sequência terminou com cinco injeções da solução IPC, para um total de 412 injeções. Em cada injeção da solução IPC, o percentual de degradação foi calculado para 4,4'-DDT e endrin, conforme especificado no método 525.2. A estabilidade do tuning também foi avaliada para cada injeção da solução IPC, com base nos critérios da razão de íons do Método da EPA 525.2. Os critérios de tuning de DFTPP foram alcançados para cada injeção.

A Figura 1 mostra o percentual médio de degradação por número de injeções, com as barras de erros representando o desvio-padrão calculado. A degradação calculada para cada medição está significativamente abaixo do limite de 20% para ambos os compostos. As degradações médias percentuais, em todas as medições, foram de 5,95 e 0,54% para endrin e 4,4'-DDT, respectivamente, e uma degradação total média de 6,50%.

A Figura 2 ilustra a comparação entre as primeira e última injeções da solução de IPC. Os dois cromatogramas são semelhantes. A tentativa de identificação do pico aos 19,1 minutos foi de um produto da oxidação do DFTPP. DFTPP é mais estável em DCM que o acetato de etila⁸; o produto de oxidação de DFTPP pode ocorrer a partir de interações com solvente de lavagem residual (acetato de etila). Alternativamente, isso pode ocorrer pela exposição à luz e ao ar à temperatura ambiente durante a organização de amostras no amostrador automático.

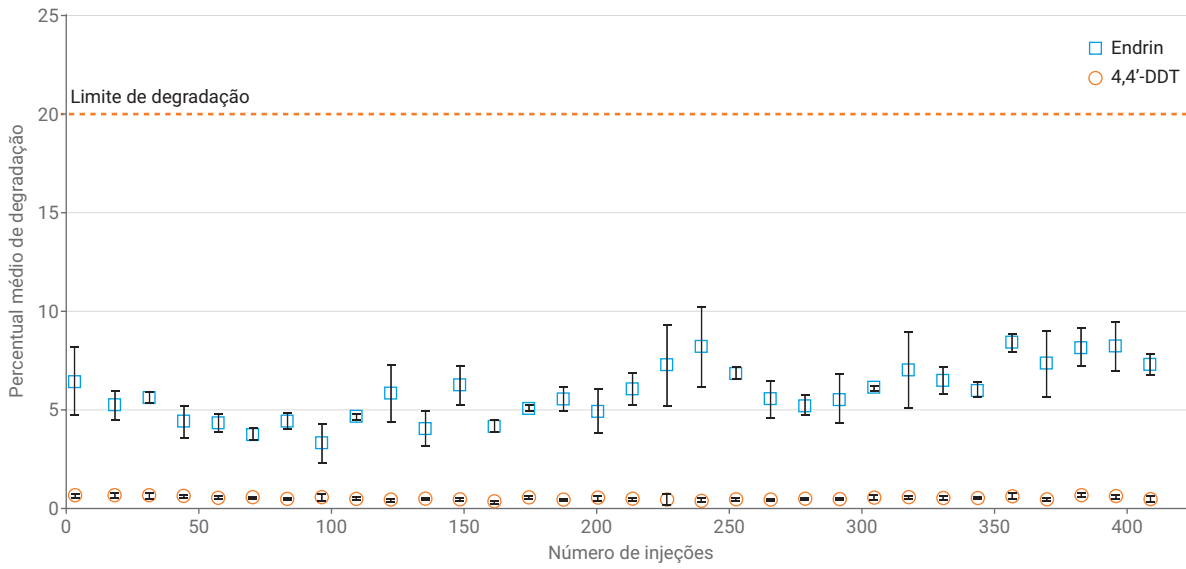


Figura 1. Medições de degradação para 4,4'-DDT e endrin.

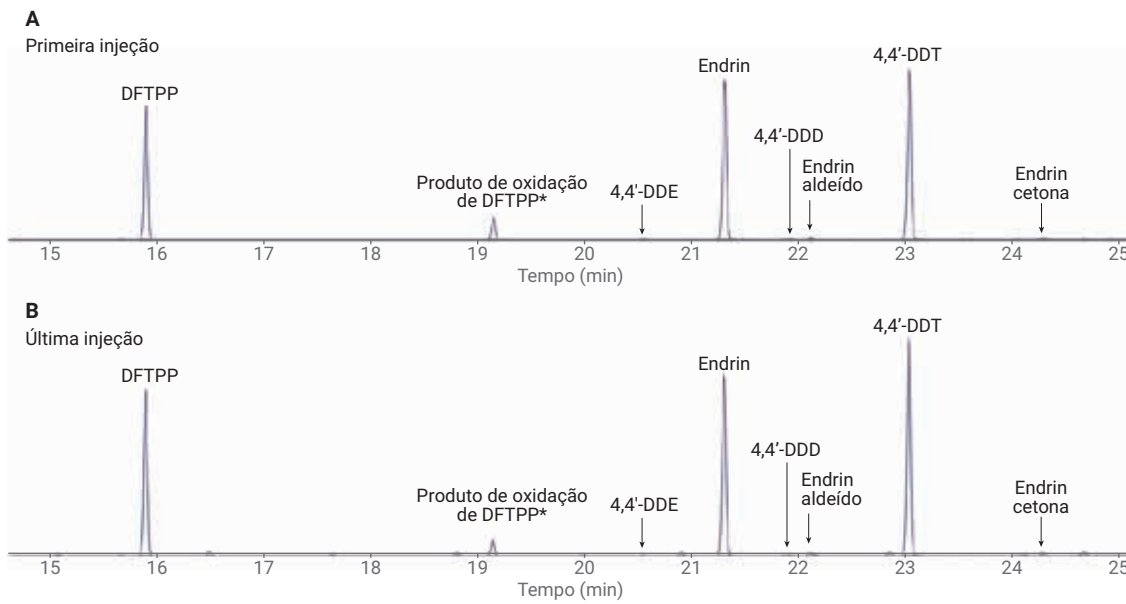


Figura 2. Cromatogramas de íons totais da primeira e última injeções da solução de IPC.

Conclusão

O GC 8890 demonstra uma excelente inércia na trajetória de fluxo desde o injetor até o detector, com base nos testes de endrin e 4,4'-DDT. O sistema alcança facilmente os critérios de inércia do sistema especificados em:

- Método da US EPA 525.2
- Método da US EPA 525.3
- Padrões nacionais de proteção ambiental da República Popular da China HJ 699-2014
- A diretiva-quadro europeia relativa à água

Referências

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. Estudo de estabilidade com endrin e DDT para método de água potável da EPA 525.2 no Intuvo. *Informativo de aplicação da Agilent Technologies*, número de publicação 5991-9277EN, **2018**.
11. Diretiva 2000/60/CE do Parlamento Europeu. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* **2000**.

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.