

Изучение устойчивости эндрина и ДДТ в методиках анализа питьевой воды с помощью системы ГХ-МС Agilent 8890/5977В

Автор

Angela Smith Henry (Энджела Смит Генри), Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Введение

Хлорорганические пестициды эндрин и 4,4'-ДДТ могут применяться для оценки инертности хроматографического тракта и чистоты системы газовой хроматографии. Активные участки, матрица, частицы септы и высокие температуры, особенно в испарителе, могут вызвать разложение 4,4'-ДДТ до 4,4'-ДДЭ и 4,4'-ДДД. В этих же условиях может проходить превращение эндрина в эндринкетон и эндринальдегид^{1,2,3}. Разложение 4,4'-ДДТ, как правило, происходит при его контакте с активными поверхностями, такими как матрица, остатки органических веществ и неактивированные металлические поверхности⁴. Эндрин еще более чувствителен к высоким температурам и может изомеризоваться даже в отсутствие катализатора^{5,6}.

Для проверки инертности прибора перед выполнением количественного анализа Министерство охраны окружающей среды США (EPA) выпустило методику, включающую анализ эндрина и 4,4'-ДДТ. Методика EPA 525.2 устанавливает предел в 20% на разложение эндрина и 4,4'-ДДТ⁷. Методика EPA 525.3 устанавливает тот же предел на разложение 4,4'-ДДТ⁸. Действующий в КНР стандарт, методика HJ 699-2014⁹, устанавливает такие же пределы на разложение эндрина и 4,4'-ДДТ. Если испытание покажет превышение любого из этих пределов, значит, система перед продолжением эксплуатации требует внепланового технического обслуживания. В предыдущих кратких методических обзорах этот метод применялся для оценки пригодности других системы ГХ компании Agilent¹⁰.

Данный краткий методический обзор демонстрирует, что ГХ Agilent 8890 соответствует критериям пригодности прибора, установленным методиками EPA 525.2 и 525.3, а также другими внутренними стандартами, для анализа питьевой воды.

Экспериментальная часть

Оборудование и расходные материалы

- Система ГХ Agilent 8890
- МСД Agilent 5977В с инертным источником ионизации
- Автосамплер Agilent 7650А
- Колонка Agilent J&W DB-8270D 30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм (кат. № 122-9732)
- Лайнер Ultra Inert с одним сужением, без деления потока (кат. № 5190-2292)
- Септа испарителя Agilent Advanced Green, непригорающая, 11 мм (кат. № 5183-4759, 50 шт/уп)
- Шприц Agilent ALS, Blue Line, 10 мкл, поршень с наконечником из ПТФЭ (кат. № G4513-80203)
- Виалы под навинчивающиеся колпачки Agilent A-Line, сертифицированные, янтарного стекла, 100 шт/уп (кат. № 5190-9590)
- Деактивированные вкладыши для виал Agilent, 5,6 × 30 мм, 250 мкл, 100 шт/уп (кат. № 5181-8872)
- Навинчивающиеся колпачки Agilent, септа ПТФЭ/силикон/ПТФЭ, размер 12 мм, 500 шт/уп (кат. № 5185-5862)

Параметры оборудования приведены в табл. 1. Параметры ГХ и МСД совместимы с рекомендуемыми методикой EPA 525.2, HJ 699-2014 и рамочной директивой ЕС по водным ресурсам ¹¹.

Пробоподготовка

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

Таблица. 1. Параметры приборов ГХ и МСД

Параметр	Значение
Объем вводимой пробы	1 мкл
Испаритель	С делением потока и без деления потока, 200 °С Пульсирующий без деления потока, 50 фунтов/кв. дюйм, 1 мин Продувка 50 мл/мин с 1 мин Продувка септы стандартная
Программа термостата	40 °С (1 мин), 25 °С/мин до 160 °С (3 мин), 6 °С/мин до 312 °С
Газ-носитель и расход	Гелий, постоянный поток с расходом 1,2 мл/мин
Температура транспортной линии	270 °С
Температура источника ионизации	300 °С
Температура квадруполя	180 °С

Результаты и их обсуждение

Выполнялось несколько серий анализов в следующем порядке. После холостого опыта с этилацетатом выполнялось пять опытов с раствором IPC. После этого несколько раз выполнялась следующая серия анализов. Серия из десяти холостых опытов с этилацетатом и трех опытов с раствором IPC повторялась до тех пор, пока не выполнялось 310 холостых опытов. После этого выполнялось еще пять опытов с раствором IPC до полного числа в 412 опытов. Для каждого опыта с раствором IPC рассчитывалась степень разложения 4,4'-ДДТ и эндрина в соответствии с методикой EPA 525.2. Стабильность настройки прибора оценивалась для каждого опыта с раствором IPC на основе изотопного соотношения в соответствии с методикой EPA 525.2. Для каждого опыта критерии настройки по декафтортрифенилфосфину выполнялись.

Рис. 1 демонстрирует среднюю степень разложения в зависимости от номера опыта с планками погрешности, равными расчетной величине стандартного отклонения. Рассчитанная степень разложения для всех опытов была значительно ниже предела в 20% для обоих соединений. Средняя степень разложения для всех опытов была 5,95% и 0,54% для эндрина и 4,4'-ДДТ соответственно, средняя полная степень разложения — 6,50%.

На рис. 2 показано сравнение первого и последнего опытов с раствором IPC. Две хроматограммы похожи друг на друга. Пик на отметке 19,1 мин был предварительно идентифицирован как продукт окисления декафтортрифенилфосфина. В дихлорметане декафтортрифенилфосфин устойчивей, чем в этилацетате ⁸, окисление декафтортрифенилфосфина могло быть результатом взаимодействия с остаточными количествами промывочного растворителя (этилацетата). Также на это могло повлиять воздействие света и воздуха при комнатной температуре, пока пробы ждали своей очереди на анализ в автосамплере.

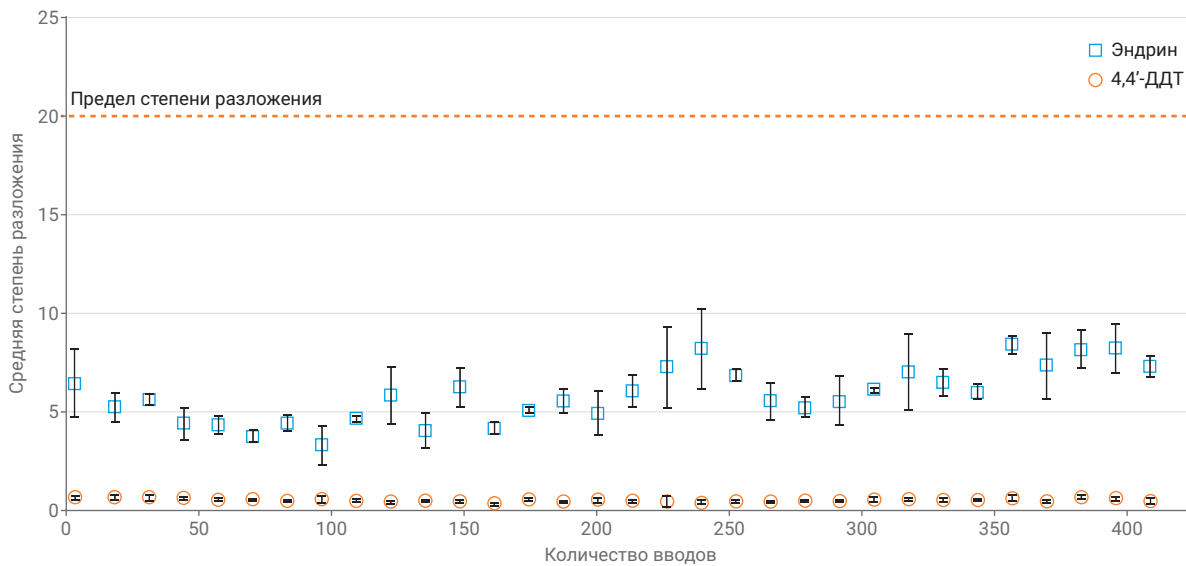


Рис. 1. Измерение степени разложения 4,4'-ДДТ и эндрина

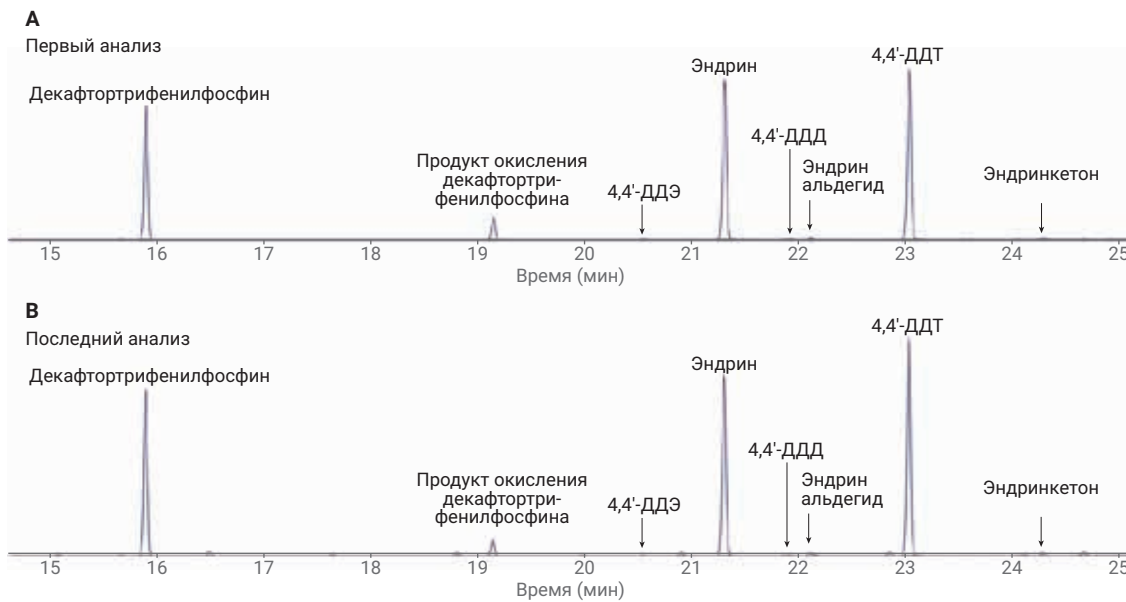


Рис. 2. Общая ионная хроматограмма первого и последнего опытов с раствором IPC

Выводы

ГХ 8890 показал высочайшую инертность хроматографического тракта по результатам испытания эндрином и 4,4'-ДДТ. Система продемонстрировала соответствие критериям инертности согласно следующим нормативам.

- Методика EPA 525.2.
- Методика EPA 525.3.
- Национальный стандарт защиты окружающей среды Китайской народной республики HJ 699-2014.
- Рамочная директива ЕС по водным ресурсам.

Литература

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. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Method EPA 525.2 on the Intuvo. *Краткий методический обзор Agilent Technologies*, номер публикации 5991-9277EN, **2018**.
11. Directive 2000/60/EC of the European Parliament. *Official Journal of the European Communities* **2000**.

www.agilent.com/chem

Информация в этом документе может быть изменена без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2018
Напечатано в США 19 декабря 2018 г.
5994-0444RU