

# Estudio de estabilidad de la endrina y el DDT para métodos de agua potable con un sistema GC Agilent 8890 combinado con un sistema GC/MSD Agilent 5977B

## Autor

Dra. Angela Smith Henry.  
Agilent Technologies, Inc.

## Introducción

Los pesticidas organoclorados endrina y 4,4'-DDT pueden utilizarse para determinar el carácter inerte de la ruta de flujo y la limpieza de un sistema de cromatografía de gases (GC). Los puntos activos, la matriz, las partículas del séptum y las altas temperaturas, especialmente en la entrada, pueden provocar la degradación del 4,4'-DDT a 4,4'-DDE y 4,4'-DDD. En esas condiciones también puede producirse la isomerización de la endrina a endrina cetona y endrina aldehído<sup>1,2,3</sup>. La descomposición del 4,4'-DDT sucede normalmente cuando el compuesto se expone a superficies activas tales como matrices, restos o metales no desactivados<sup>4</sup>. La endrina es más sensible a la temperatura y puede isomerizarse con o sin catalizador<sup>5,6</sup>.

Para verificar el carácter inerte del instrumento antes del análisis cuantitativo, la Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE.UU. (US EPA) ha descrito métodos que incorporan pruebas de endrina y 4,4'-DDT. El método 525.2 de la EPA de los EE.UU. exige un límite de degradación no superior al 20 % para la descomposición de la endrina o el 4,4'-DDT<sup>7</sup>. El método 525.3 de la EPA de los EE.UU. tiene el mismo límite de descomposición para el 4,4'-DDT<sup>8</sup>. Las normas promulgadas por la República Popular China, Método HJ 699-2014<sup>9</sup>, tienen los mismos límites para la endrina y el 4,4'-DDT. Si se excede el límite, se debe realizar un mantenimiento correctivo antes de poder utilizar el sistema para el análisis. En anteriores informes de aplicación se ha utilizado este método para verificar el rendimiento de otros sistemas de GC de Agilent<sup>10</sup>.

Este informe de aplicación demuestra que el GC Agilent 8890 puede cumplir los criterios de comprobación del rendimiento del instrumento establecidos por los métodos 525.2 y 525.3 de la EPA de EE.UU., así como otras normas internas para la calidad del agua potable.

## Experimento

### Instrumentos y consumibles

- Sistema GC Agilent 8890
- Sistema MSD Agilent 5977B con fuente EI inerte
- Muestreador automático de líquidos Agilent 7650A
- Columna Agilent J&W DB-8270D de 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (ref. 122-9732)
- Liner Ultra Inert de inyector Agilent, de un estrechamiento, en modo splitless (ref. 5190-2292)
- Séptum de inyector Agilent, Advanced Green, antiadherente, 11 mm (ref. 5183-4759 para 50 paquetes).
- Jeringa Agilent para muestreador automático de líquidos, Blue Line, 10 µl, émbolo de punta de PTFE (ref. G4513-80203)
- Viales de rosca A-Line Agilent, certificados, ámbar; 100/paq. (ref. 5190-9590)
- Insertos de viales desactivados Agilent, 5,6 × 30 mm, 250 µl; 100/paq. (ref. 5181-8872)
- Tapones de rosca Agilent, séptum de PTFE/silicona/PTFE, tamaño de tapón: 12 mm; 500/paq. (ref. 5185-5862)

La Tabla 1 muestra los parámetros. Los parámetros del GC y del espectrómetro de masas (MS) son compatibles con las directrices del Método 525.2 de la EPA, así como con el HJ 699-2014 y la Directiva Marco del Agua de la Unión Europea<sup>11</sup>.

### Preparación de muestras

La solución de verificación del rendimiento del instrumento (IPC) se preparó mediante dilución de una solución de patrones de DFTPP, 4,4'-DDT y endrina (GCM-160A, Agilent, antes ULTRA Scientific) hasta una concentración de 5 ng/µl en cloruro de metileno.

Tabla 1. Condiciones de los instrumentos GC y MSD.

Parámetro	Valor
Volumen de inyección	1 µl
Inyector	Split/splitless: 200 °C Splitless pulsado a 50 psi durante 1 minuto Purga de 50 ml/min una vez transcurrido 1 minuto Purga del séptum estándar
Programa de temperatura de la columna	40 °C (mantener durante 1 minuto), 25 °C/min a 160 °C (mantener 3 minutos), 6 °C/min a 312 °C
Gas portador y velocidad de flujo	Helio, a un flujo constante de 1,2 ml/min
Temperatura de la línea de transferencia	270 °C
Temperatura de la fuente de iones	300 °C
Temperatura del cuadrupolo	180 °C

## Resultados y comentarios

Se realizó una serie de inyecciones con una sección de repetición. Después de una inyección de blanco de acetato de etilo, se analizaron cinco inyecciones de la solución IPC. A esto le siguió un conjunto repetitivo de blancos y muestras de IPC: Se repitieron 10 inyecciones de blanco de acetato de etilo y tres inyecciones de IPC hasta que se realizaron 310 inyecciones de blanco. La secuencia terminó con cinco inyecciones de la solución de IPC, para un total de 412 inyecciones. Para cada inyección de la solución IPC, se calculó el porcentaje de degradación para 4,4'-DDT y endrina, tal y como se especifica en el método 525.2. La estabilidad del ajuste también se evaluó para cada inyección de la solución IPC, en función de los criterios de relación iónica del método 525.2 de la EPA. Se cumplieron los criterios de ajuste del DFTPP para todas las inyecciones.

La Figura 1 muestra el porcentaje de degradación promedio por número de inyecciones, donde las barras de error representan la desviación estándar calculada. La degradación calculada para cada medida estuvo notablemente por debajo del límite del 20 % para ambos compuestos. Las degradaciones porcentuales medias, en todas las medidas, fueron de 5,95 y 0,54 % para la endrina y el 4,4'-DDT, respectivamente, y una degradación total media de 6,50 %.

La Figura 2 muestra la comparación entre la primera y la última inyección de la solución de IPC. Los dos cromatogramas son similares. El pico a los 19,1 minutos se identificó de manera provisional como subproducto de oxidación de DFTPP. El DFTPP es más estable en el DCM que el acetato de etilo<sup>8</sup>; el producto de oxidación del DFTPP podría producirse por interacciones con el disolvente de lavado residual (acetato de etilo). Por otra parte, esto podría ocurrir por exposición a la luz y al aire a temperatura ambiente durante la espera de las muestras en el muestreador automático.

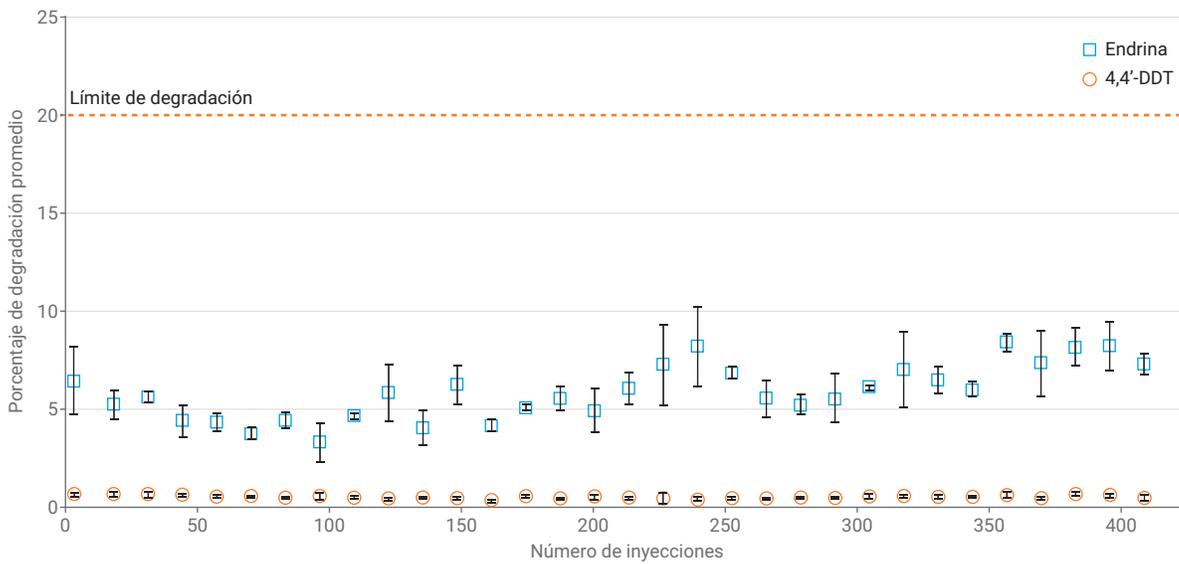


Figura 1. Medidas de degradación para 4,4'-DDT y endrina.

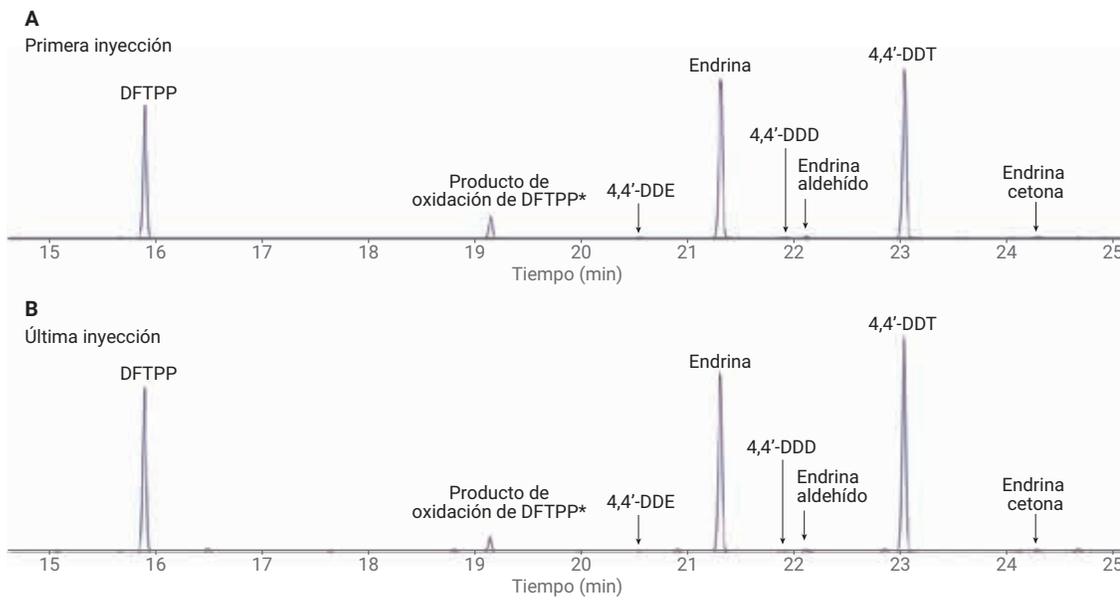


Figura 2. Cromatogramas de iones totales de la primera y última inyección de la solución IPC.

## Conclusión

El GC 8890 muestra un excelente carácter inerte en la ruta de flujo desde el inyector hasta el detector, sobre la base de los análisis de endrina y 4,4'-DDT. El sistema alcanza fácilmente los criterios de carácter inerte del sistema especificados en:

- Método US EPA 525.2
- Método US EPA 525.3
- Normas Nacionales de Protección Ambiental de la República Popular China HJ 699-2014
- La Directiva Marco del Agua de la Unión Europea

## Referencias

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. *Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos, Departamento del Agua*, **1995**.
8. Munch, J. W. y cols. Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column gas chromatography/mass spectrometry. *Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos*, **2012**.
9. Water quality-Determination of organochlorine pesticides and chlorobenzenes-gas chromatography mass spectrometry. Normas Nacionales de Protección Ambiental de la República Popular China: HJ699-2014, **2014**.
10. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Method EPA 525.2 on the Intuvo. *Informe de aplicación de Agilent Technologies*, número de publicación 5991-9277EN, **2018**.
11. Directiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo. *Diario Oficial de las Comunidades Europeas* **2000**.

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

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2018  
Impreso en EE. UU., 19 de diciembre de 2018  
5994-0444ES