

Retention Time Locking von Organochlorpestiziden auf einem 8860 GC-System mit dem OpenLab Retention Time Locking-Assistenten

Autor

Ian Eisele

Zusammenfassung

Der Retention Time Locking (RTL)-Assistent (eine Funktion von Agilent OpenLab CDS) wurde zum Nachweis der Stabilität der Retentionszeiten auf einem Agilent 8860 Gaschromatographen verwendet. Die Analyse eines Standards mit 20 chlorierten Pestiziden unter Verwendung von Heptachlorepoxyd als Locking-Verbindung zeigte eine hervorragende Peakauflösung und Retentionszeit-Reproduzierbarkeit vor und nach der Durchführung einer Säulen-Wartungsmaßnahme.

Einführung

Die Aufrechterhaltung konsistenter Retentionszeiten nach einer Routinewartung und über mehrere Geräte hinweg ist eine einfache Methode zur Steigerung der Produktivität im Labor. Bei konsistenten Retentionszeiten müssen Kalibrierungstabellen und Integrationsvorgänge nicht aktualisiert werden. Methoden können zudem auf mehreren Geräten verwendet und die Ergebnisse einfacher verglichen werden.

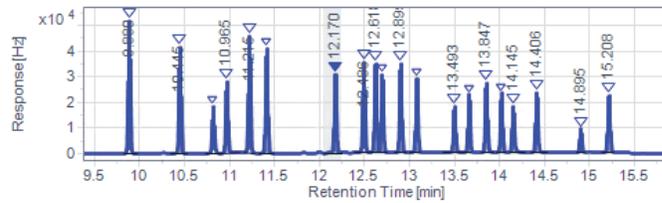
Der in OpenLab CDS enthaltene RTL-Assistent leitet neue Anwender durch den Locking-Prozess und ist zugleich gestrafft genug für erfahrene Anwender. Der Assistent automatisiert das Retention Time Locking für eine Methode, indem drei Injektionen eines Standards mit variierenden Einlassdrücken vorgenommen werden, um eine Retentionszeit versus Druck (RT versus P)-Kalibrierung zu erstellen. Diese Kalibrierung muss nur einmal durchgeführt werden und wird dann dazu verwendet, die Retentionszeiten durch automatische Anpassung des Methoden-Einlassdruckes erneut zu sperren. Retention Time Locking muss für eine Methode möglicherweise erneut durchgeführt werden, nachdem Säulen ausgewechselt oder gekürzt wurden, die Methode auf ein neues System verschoben wurde oder ein Atmosphärendruck- durch einen Vakuumdetektor ersetzt wurde. Für das erneute Locking einer Methode ist nur ein Lauf notwendig.

To complete the RTL calibration, the wizard will perform three runs. The first run is completed at a flow/pressure lower than the method setpoint, the second run is completed at the flow/pressure in the method, and the third run is completed at a higher flow/pressure than the method setpoint. Specify the pressure change for runs 1 and 3, and specify the sample vials for each of the runs. For liquid samples, this can be the same vial. For headspace samples, prepare three separate vials.

Run #	% Change in Pressure	Pressure	Vial Number
1	<input type="text" value="-15%"/>	<input type="text" value="8.1099 psi"/>	<input type="text" value="202"/>
2		<input type="text" value="9.5411 psi"/>	<input type="text" value="202"/>
3	<input type="text" value="+15%"/>	<input type="text" value="10.972 psi"/>	<input type="text" value="202"/>

Injection Source:

From the chromatogram or table below, please select the retention time of your locking compound. If you wish to set that retention time to a specific value, please enter that in the "Targeted Retention Time" box.



Targeted Retention Time:

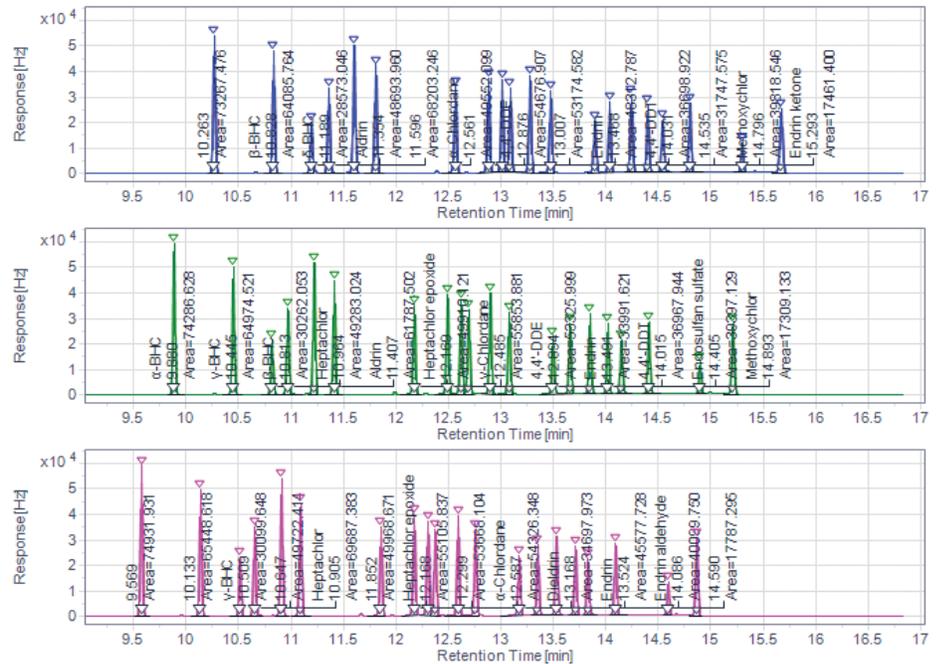
Targeted Compound Name:

Peak Number	Compound Name	Retention Time	Area
5	6-BHC	11.2150	59668.5294
6	Aldrin	11.4081	56607.5475
7	Heptachlor epoxide	12.1704	42782.9757
8	γ-Chlordane	12.4861	50124.3991
9	α-Chlordane	12.6176	48888.6957
10	Endosulfan	13.2991	43845.8757

Abbildung 1: Installationsbildschirm für den Retention Time Locking-Assistenten.

Nach dem Start des RTL-Assistenten, wird der Anwender aufgefordert, eine feststehende Methode für die Datenerfassung und -verarbeitung auszuwählen. Dann wählt der Anwender ein Chromatogramm von einem zuvor analysierten Standard sowie die Locking-Verbindung aus (Abbildung 1). Eine gute Locking-Verbindung hat einen leicht erkennbaren, gut aufgelösten Peak in einem wesentlichen Bereich des Chromatogramms. Dann kann der obere und untere Einlassdruck angepasst oder der Standarddruck verwendet werden. Der RTL-Assistent rechnet immer auf Basis des anfänglichen Einlassdruckes, unabhängig davon, ob der Säulen-Steuerungsmodus auf Fluss oder Druck eingestellt ist. Dann führt der RTL-Assistent die drei Injektionen durch und fordert den Anwender auf, die Locking-Verbindung in jedem erzeugten Chromatogramm zu identifizieren (Abbildung 2). Durch Speichern wird die Methode gesperrt.

For each of the completed RTL runs, select the peak you are locking



Retention Time for peak from Run 1:

Retention Time for peak from Run 2:

Retention Time for peak from Run 3:

Back

Next

Cancel

Abbildung 2: Auswahl von Zielsubstanzen aus Locking-Analysen.

Experimentelles

Der OpenLab RTL-Assistent wurde auf einem 8860 GC-System mit einem Split/Splitless-Einlass und einem Elektroneneinfangdetektor ausgeführt. Ein Standard mit 20 chlorierten Pestiziden wurde auf 2 ppm verdünnt und auf eine Agilent DB-CLP1-Säule (Best.-Nr. 123-8232) injiziert. Die Injektionen wurden unter den in Tabelle 1 aufgeführten Methodenparametern vorgenommen und die Retentionszeit-Reproduzierbarkeit über 10 Injektionen untersucht (Tabelle 2). Als Locking-Verbindung wurde Heptachlorepidoxid verwendet und der Einlassdruck um $\pm 15\%$ des Methodensollwerts variiert. Eine Säulenwartung wurde durch das Kürzen der Säule um ungefähr 50 cm am Einlassende simuliert. Der Standard wurde erneut injiziert und die Verschiebung der Retentionszeit nach dem Kürzen der Säule aufgezeichnet. Die Methode wurde mit dem RTL-Assistenten erneut gesperrt und eine weitere Analyse durchgeführt, um zu überprüfen, ob das Retention Time Locking erfolgreich war.

Tabelle 1: Methodenparameter.

ALS	
Spritze	10 μ l
Injektionsvolumen	0,5 μ l
Einlass (SSL)	
Modus	Pulsed Splitless
Heizung	An, 250 °C
Druck	9,5411 psi
Injektions-Impulsdruck	60 psi über 0,3 Minuten
Spülfluss zur Splitentlüftung	75 ml/min nach 0,5 Minuten
Septumpülung	3 ml/min
Liner	Splitless, einseitig konisch, Ultra Inert (Best.-Nr. 5190-2292)
Säule	
Säule	Agilent DB-CLP1, 30 m \times 320 μ m, 0,25 μ m (Best.-Nr. 123-8232)
Trägergas	Helium, 2 ml/min, konstanter Fluss
Ofen	
	50 °C, 30 °C/min bis 135 °C, 15 °C/min bis 300 °C, halten für zwei Minuten
Detektor(ECD)	
Heizung	300 °C
Make up-Gas	N ₂ bei 60 ml/min

Tabelle 2: Ergebnisse für die Retentionszeit-Reproduzierbarkeit von 10 Injektionen.

Verbindung	% RSD	RT Durchschnitt	RT Nachher Wartung	Δ RT Nachher Wartung	RT Nachher erneut gesperrt	Δ RT Nachher erneut gesperrt
α -BHC	0,005	9,881	9,790	0,094	9,884	0,003
γ -BHC	0,007	10,445	10,354	0,094	10,448	0,003
β -BHC	0,008	10,814	10,724	0,092	10,816	0,002
Heptachlor	0,005	10,965	10,873	0,093	10,966	0,001
δ -BHC	0,007	11,216	11,124	0,092	11,216	0,000
Aldrin	0,007	11,408	11,313	0,096	11,409	0,001
Heptachlorepidoxid	0,005	12,170	12,076	0,094	12,170	0,000
γ -Chlordan	0,006	12,487	12,394	0,093	12,487	0,000
α -Chlordan	0,005	12,617	12,523	0,095	12,618	0,001
Endosulfan I	0,007	12,690	12,595	0,097	12,692	0,002
4,4'-DDE	0,006	12,895	12,803	0,092	12,895	0,000
Dieldrin	0,007	13,075	12,980	0,094	13,074	0,001
Endrin	0,004	13,493	13,397	0,096	13,493	0,000
4,4'-DDD	0,005	13,655	13,563	0,091	13,654	0,001
Endosulfan II	0,004	13,847	13,750	0,096	13,846	0,001
4,4'-DDT	0,006	14,016	13,923	0,091	14,014	0,002
Endrinaldehyd	0,006	14,144	14,048	0,095	14,143	0,001
Endosulfansulfat	0,004	14,406	14,311	0,094	14,405	0,001
Methoxychlor	0,007	14,895	14,802	0,090	14,892	0,003
Endrinkeeton	0,006	15,208	15,102	0,104	15,206	0,002

Ergebnisse und Diskussion

Die 20 Organochlorpestizide wurden vom 8860 GC-System gut aufgelöst (Abbildung 3). Die Stabilität der Retentionszeit war mit einer relativen Standardabweichung von unter 0,008 % für alle 20 Verbindungen ebenfalls hervorragend (Tabelle 2). Der RTL-Assistent wurde bei Einlassdrücken von 8,1, 9,5 und 10,9 psi ausgeführt. Die resultierenden Chromatogramme wurden mit dem RTL-Assistenten verarbeitet; die RT versus P-Kalibrierung erzielte ein R^2 -Wert von 0,999.

Nach dem Kürzen der Säule zur Simulation einer Wartung eluierten die Peaks im Chromatogramm ungefähr 0,100 bis 0,090 Minuten früher (Abbildung 4). Die Verschiebung war gerade so groß, dass einige Peaks außerhalb der voreingestellten Retentionszeit-Fenster von OpenLab fielen. Diese RT-Verschiebung hätte eine Anpassung der Kalibrierungstabelle erfordert, doch in diesem Fall wurde der Lauf durch den RTL-Assistenten analysiert. Unter Verwendung der RT versus P-Kalibrierung hat der RTL-Assistent automatisch die notwendige Anpassung des Einlassdruckes vorgenommen und den neuen Sollwert von 9,1 psi auf die Methode angewendet. Ein Bestätigungslauf mit dem neuen Einlassdruck führte zu einer Verschiebung von nur 0,001 bis 0,003 Minuten gegenüber den durchschnittlichen Retentionszeiten vor der Wartung. Alle Peaks im Bestätigungslauf wurden durch die Verarbeitungsmethode identifiziert, und es mussten keine Retentionszeiten angepasst werden.

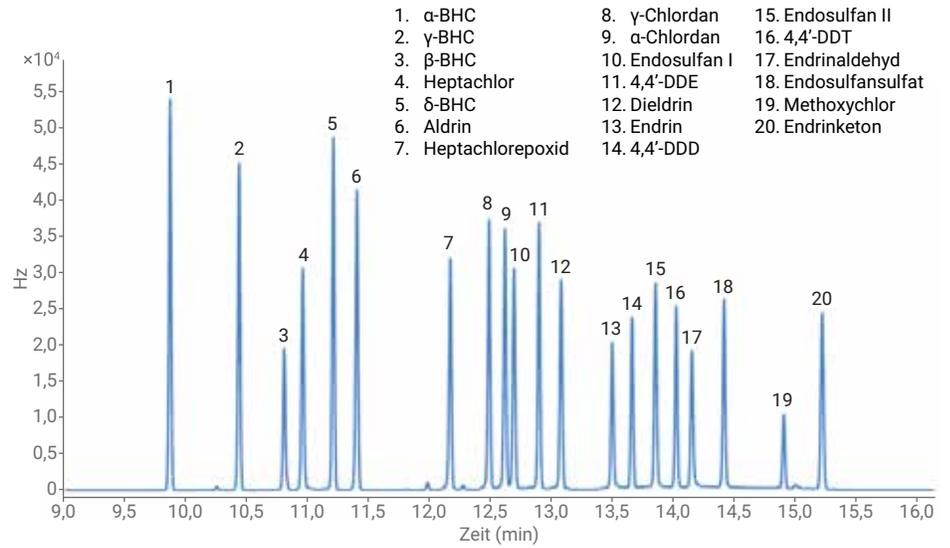


Abbildung 3: Zwanzig auf einer DB-CLP1-Säule getrennte chlorierte Pestizide.

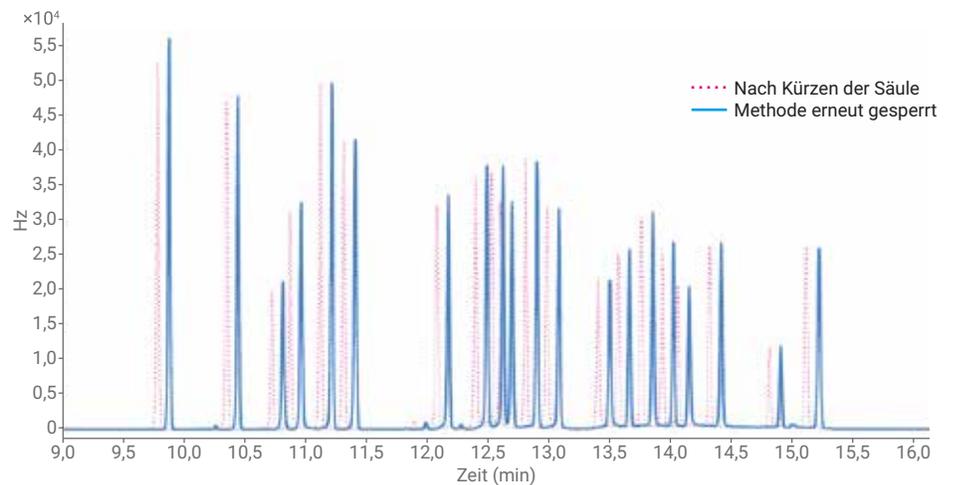


Abbildung 4: Verschiebung der Retentionszeit nach der Säulenwartung.

Schlussfolgerungen

Die Kombination des 8860 GC-Systems mit dem Retention Time Locking-Assistenten hat sich als eine einfache Methode erwiesen, die Retentionszeiten nach einer Säulenwartung aufrechtzuerhalten. Die Retentionszeiten wurden erneut gesperrt und stimmten innerhalb von 0,003 Minuten mit den Zeiten vor der Wartung überein, ohne dass weitere Anpassungen der Methode erforderlich waren.

Literatur

1. Organochlorine Pesticide Analysis Using an Agilent Intuvo 9000 Dual ECD GC System. *Agilent Technologies*, Veröffentlichungsnummer 5991-9000EN, Februar **2018**.
2. Giarrocco, V.; Quimby, B.; Klee, M. Retention Time Locking: Concepts and Applications. *Agilent Technologies*, Veröffentlichungsnummer 5966-2469E, Dezember **1997**.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Gedruckt in den USA, 7. Januar 2019
5994-0551DEE