

Congelación de tiempos de retención de pesticidas organoclorados en un 8860 utilizando el asistente de congelación de tiempos de retención de OpenLab

Autor

Ian Eisele

Resumen

Se utilizó el asistente de congelación de tiempos de retención (RTL) (una función de Agilent OpenLab CDS) para demostrar la estabilidad del tiempo de retención en un cromatógrafo de gases Agilent 8860. Utilizando heptacloroepóxido como compuesto de bloqueo, el análisis de un patrón con 20 pesticidas clorados mostró una excelente resolución de los picos y reproducibilidad del tiempo de retención antes y después de un evento de mantenimiento de la columna.

Introducción

Lograr unos tiempos de retención uniformes después del mantenimiento rutinario y en múltiples instrumentos es una forma sencilla de aumentar la productividad del laboratorio. Cuando los tiempos de retención son uniformes, no es necesario actualizar las tablas de calibración ni los eventos de integración. Los métodos también se pueden compartir entre varios instrumentos y sus resultados se pueden comparar más fácilmente.

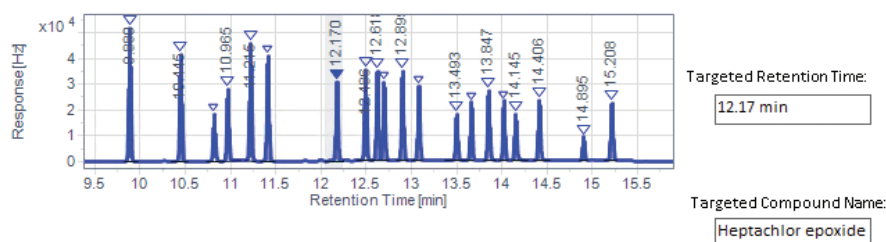
El asistente de RTL incluido en OpenLab CDS está diseñado para ayudar a guiar a los nuevos usuarios a través del proceso de bloqueo, pero sigue siendo lo suficientemente ágil para los usuarios experimentados. El asistente automatiza el proceso de bloqueo de un método mediante la realización de tres inyecciones de un patrón con presiones de inyector variables para establecer la calibración del tiempo de retención frente a la presión (TR frente a P). Esta calibración sólo hay que realizarla una vez y se utilizará para volver a congelar los tiempos de retención mediante el ajuste automático de la presión de entrada del método. Es posible que se necesite volver a bloquear un método después de reemplazar o recortar las columnas, pasar a un nuevo sistema o cambiar de un detector atmosférico a uno de vacío. El nuevo bloqueo de un método sólo hay que realizarlo una vez.

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.

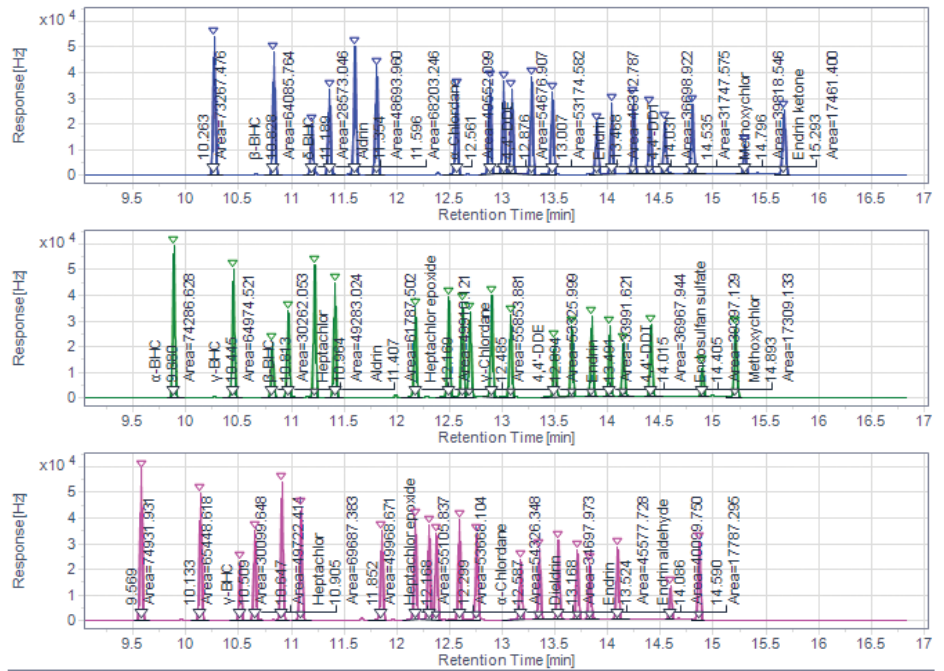


Peak Number	Compound Name	Retention Time	Area
5	6-BHC	11.2150	59668.5294
6	Aldrin	11.4081	56607.5475
7	Heptachlor epoxide	12.1704	42782.9757
8	γ-Chlordane	12.4861	50124.3991
9	α-Chlordane	12.6176	48888.6957
10	Endosulfan	13.2991	43845.8757

Figura 1. Pantalla de configuración del asistente de congelación de tiempos de retención.

Después de iniciar el asistente de RTL, se le pedirá al usuario que seleccione un método de adquisición y procesamiento establecido. A continuación, el usuario selecciona un cromatograma a partir de un patrón previamente utilizado y elige el compuesto de bloqueo (Figura 1). Un buen compuesto de bloqueo tendrá un pico fácilmente identificable y bien resuelto en una zona crítica del cromatograma. Entonces, las presiones de inyector superior e inferior pueden ajustarse o dejarse en sus valores por defecto. Tanto si el modo de control de columna está configurado para flujo como si lo está para presión, el asistente de RTL siempre calculará a partir de la presión de entrada inicial. El asistente de RTL realizará entonces las tres inyecciones y solicitará al usuario que identifique el compuesto de bloqueo en cada uno de los cromatogramas resultantes (Figura 2). Una vez guardado, el método se bloquea.

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:

Figura 2. Selección del compuesto diana de los análisis de bloqueo.

Experimento

El asistente de RTL de OpenLab se puso a prueba en un sistema GC 8860 equipado con un inyector split/splitless y un detector de captura de electrones. Se diluyó un patrón que contenía 20 pesticidas clorados a 2 ppm y se inyectó en una columna Agilent DB-CLP1 (ref. 123-8232). Las inyecciones se realizaron bajo las condiciones del método indicadas en la Tabla 1, y se comprobó la reproducibilidad del tiempo de retención a lo largo de 10 inyecciones (Tabla 2). Se seleccionó el heptacloroepóxido como compuesto de bloqueo, y la presión de entrada varió en $\pm 15\%$ respecto del valor programado del método. El mantenimiento de la columna se simuló cortando aproximadamente 50 cm desde el extremo del inyector de la columna. El patrón se inyectó de nuevo y se registró el cambio del tiempo de retención después del corte de la columna. Se ejecutó el asistente de RTL para volver a bloquear el método y se realizó otro análisis para verificar que la congelación de tiempos de retención se había realizado correctamente.

Tabla 1. Parámetros del método.

ALS	
Jeringa	10 μ l
Volumen de inyección	0,5 μ l
Inyector (SSL)	
Modo	Splitless pulsada
Calentador	Encendido, 250 °C
Presión	9,5411 psi
Presión del pulso de inyección	60 psi durante 0,3 minutos
Flujo de purga hacia el venteo de split	75 ml/min a los 0,5 minutos
Purga del séptum	3 ml/min
Liner	Splitless, una punta, ultrainerte (ref. 5190-2292)
Columna	
Columna	Agilent DB-CLP1, 30 m \times 320 μ m, 0,25 μ m (ref. 123-8232)
Gas portador	Helio, a un flujo constante de 2 ml/min
Horno	
	50 °C, 30 °C/min hasta 135 °C, 15 °C/min a 300 °C, mantener durante dos minutos
Detector (ECD)	
Calentador	300 °C
Auxiliar	N ₂ a 60 ml/min

Tabla 2. Resultados de la reproducibilidad del tiempo de retención de 10 inyecciones.

Compuesto	DER (%)	TR Media	TR Después del mantenimiento	Δ TR Después del mantenimiento	TR Después del rebloqueo	Δ TR Después del rebloqueo
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
Heptacloro	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
Aldrina	0,007	11,408	11,313	0,096	11,409	0,001
Heptacloroepóxido	0,005	12,170	12,076	0,094	12,170	0,000
γ -clordano	0,006	12,487	12,394	0,093	12,487	0,000
α -clordano	0,005	12,617	12,523	0,095	12,618	0,001
Endosulfán 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
Dieldrina	0,007	13,075	12,980	0,094	13,074	0,001
Endrina	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
Endosulfán 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
Endrina aldehído	0,006	14,144	14,048	0,095	14,143	0,001
Endosulfán sulfato	0,004	14,406	14,311	0,094	14,405	0,001
Metoxicloro	0,007	14,895	14,802	0,090	14,892	0,003
Endrina cetona	0,006	15,208	15,102	0,104	15,206	0,002

Resultados y comentarios

Los 20 pesticidas organoclorados se resolvieron bien en el sistema GC 8860 (Figura 3). La estabilidad del tiempo de retención también fue excelente, ya que los 20 compuestos mostraron una DER inferior al 0,008 % (Tabla 2). El asistente de RTL se ejecutó a presiones de entrada de 8,1, 9,5 y 10,9 psi. Los cromatogramas resultantes se procesaron por medio del asistente RTL y la calibración de RT frente a P alcanzó un R^2 de 0,999.

Después de recortar la columna para simular el mantenimiento, los picos en el cromatograma eluyeron aproximadamente entre 0,100 y 0,090 minutos antes (Figura 4). Este fue un cambio suficiente para eliminar algunos picos de las ventanas de tiempo de retención por defecto de OpenLab. Este cambio de TR habría requerido ajustes en la tabla de calibración, pero, en este caso, la ejecución se analizó mediante el asistente de RTL. Al usar la calibración de TR frente a P, el asistente de RTL hizo automáticamente el ajuste necesario a la presión de entrada y aplicó el nuevo valor programado de 9,1 psi al método. Un análisis de confirmación con la nueva presión de entrada dio como resultado un cambio de sólo 0,001 a 0,003 minutos de los tiempos de retención medios del mantenimiento previo. Todos los picos en el análisis de confirmación se identificaron mediante el método de procesamiento y no fue necesario ajustar los tiempos de retención.

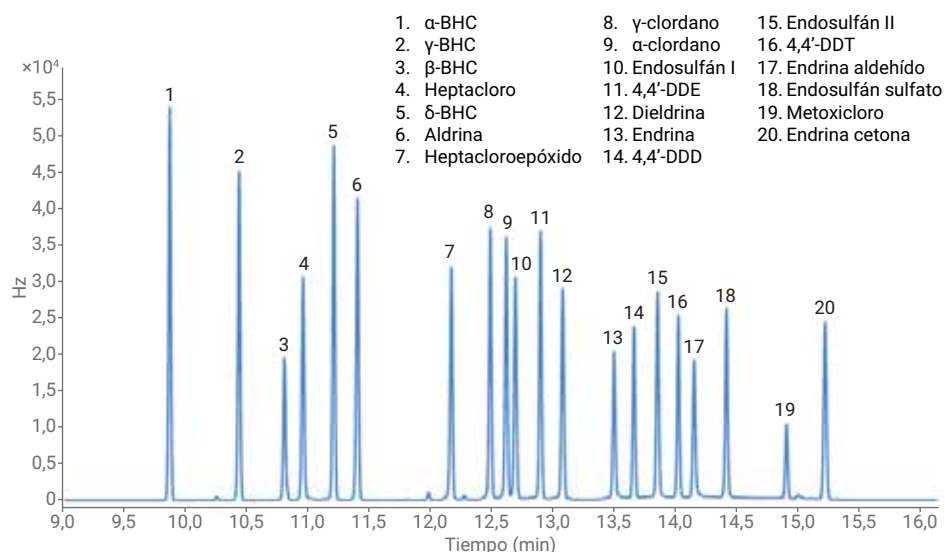


Figura 3. Veinte pesticidas clorados separados en una columna DB-CLP1.

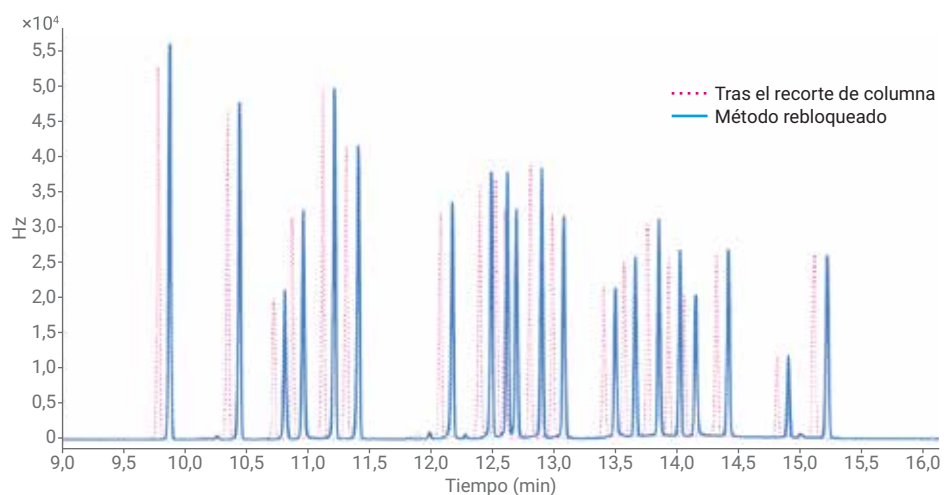


Figura 4. Cambio del tiempo de retención después del mantenimiento de la columna.

Conclusiones

La combinación del sistema GC 8860 con el asistente de congelación de tiempos de retención demostró ser una forma sencilla de mantener los tiempos de retención una vez finalizado el mantenimiento de la columna. Los tiempos de retención se volvieron a bloquear y se ajustaron según los tiempos de mantenimiento previo a 0,003 minutos sin necesidad de realizar más ajustes en el método.

Referencias

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

www.agilent.com/chem

Esta información está sujeta a cambios sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impreso en EE. UU., 7 de enero de 2019
5994-0551ES