

Travamento do Tempo de Retenção de Pesticidas Organoclorados em um 8860 usando o Assistente de Travamento do Tempo de Retenção do OpenLab

Autor

Ian Eisele

Resumo

O assistente de travamento do tempo de retenção (RTL) (um recurso do Agilent OpenLab CDS) foi usado para demonstrar a estabilidade do tempo de retenção em um cromatógrafo gasoso Agilent 8860. Utilizando heptacloro epóxido como composto de travamento, a análise de um padrão contendo 20 pesticidas clorados mostrou excelente resolução de picos e repetibilidade do tempo de retenção antes e após um evento de manutenção da coluna.

Introdução

A manutenção de tempos de retenção consistentes após a manutenção de rotina e em vários instrumentos é uma maneira simples de aumentar a produtividade do laboratório. Quando os tempos de retenção são consistentes, não há necessidade de atualizar tabelas de calibração e eventos de integração. Métodos também podem ser compartilhados entre múltiplos instrumentos, e seus resultados mais facilmente comparados.

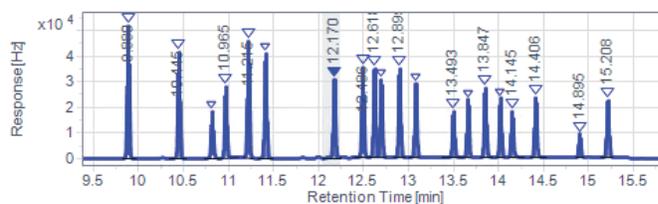
O assistente de RTL incluído no OpenLab CDS foi projetado para ajudar a orientar novos usuários durante um processo de travamento, mas ainda é otimizado o suficiente para usuários experientes. O assistente automatiza o processo de travamento de um método executando três injeções de um padrão com pressões de entrada variáveis para criar uma calibração de tempo de retenção versus pressão (RT versus P). Essa calibração só precisa ser executada uma vez e será usada para travar novamente os tempos de retenção, ajustando automaticamente a pressão de entrada do método. Um método pode precisar de um novo travamento após substituir ou cortar a coluna, mover para um novo sistema ou mudar de um detector atmosférico para um de vácuo. O novo travamento de um método requer apenas uma única corrida.

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:

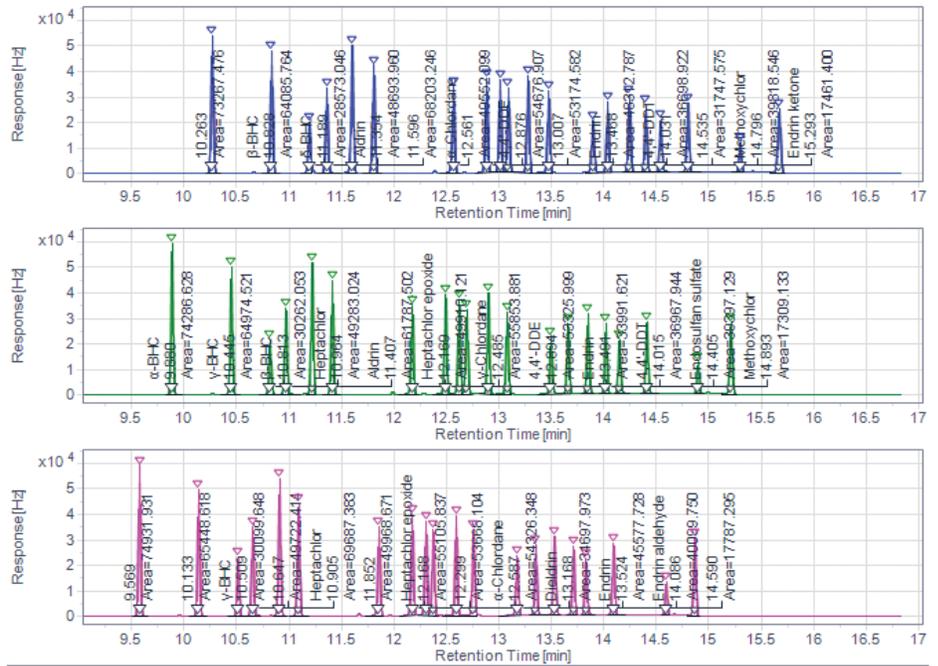
Targeted Compound Name:

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	12.8891	43845.8757

Figura 1. Tela de configuração do assistente de travamento do tempo de retenção.

Após o início do assistente de RTL, o usuário é solicitado a selecionar um método de aquisição e processamento estabelecido. Em seguida, o usuário seleciona um cromatograma a partir de um padrão executado anteriormente e escolhe o composto de travamento (Figura 1). Um bom composto de travamento terá um pico facilmente identificável e bem resolvido em uma parte crítica do cromatograma. Então, as pressões de entrada superior e inferior podem ser ajustadas ou mantidas como padrão. Independentemente de o modo de controle de coluna estar definido como fluxo ou pressão, o assistente de RTL sempre calculará a partir da pressão de entrada inicial. O assistente de RTL executará então as três injeções e solicitará que o usuário identifique o composto de travamento em cada um dos cromatogramas resultantes (Figura 2). Ao salvar, o método está travado.

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. Seleção de composto-alvo de corridas de travamento.

Parte experimental

O assistente de RTL do OpenLab foi demonstrado em um GC 8860 equipado com um injetor split/splitless e um detector de captura de elétrons. Um padrão contendo 20 pesticidas clorados foi diluído para 2 ppm e injetado em uma coluna Agilent DB-CLP1 (p/n 123-8232). As injeções foram feitas sob as condições do método listadas na Tabela 1 e a repetibilidade do tempo de retenção foi testada em 10 injeções (Tabela 2). O heptacloro epóxido foi selecionado como o composto de travamento e a pressão de entrada foi variada em $\pm 15\%$ do ponto de ajuste do método. A manutenção da coluna foi simulada cortando aproximadamente 50 cm da extremidade de entrada da coluna. O padrão foi injetado novamente e a mudança no tempo de retenção após o corte da coluna foi registrada. O assistente de RTL foi executado para travar novamente o método e outra corrida foi feita para verificar se o travamento do tempo de retenção foi bem-sucedido.

Tabela 1. Parâmetros do método.

ALS	
Seringa	10 μ L
Volume de injeção	0,5 μ L
Injetor (SSL)	
Modo	Splitless pulsado
Aquecedor	Ligado, 250 °C
Pressão	9,5411 psi
Pressão de pulso da injeção	60 psi por 0,3 minutos
Fluxo de purga para split vent	75 mL/min em 0,5 minutos
Purga do septo	3 mL/min
Liner	Splitless, cone único, ultra inerte, (p/n 5190-2292)
Coluna	
Coluna	Agilent DB-CLP1, 30 m \times 320 μ m, 0,25 μ m (p/n 123-8232)
Gás de arraste	Hélio a 2 mL/min, fluxo constante
Forno	
	50 °C, 30 °C/min até 135 °C 15 °C/min até 300 °C, manter por dois minutos
Detector (ECD)	
Aquecedor	300 °C
Makeup	N ₂ a 60 mL/min

Tabela 2. Resultados da repetibilidade do tempo de retenção de 10 injeções.

Composto	%RSD	RT médio	RT após manutenção	Δ RT após manutenção	RT após retravamento	Δ RT após retravamento
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
Heptacloro epóxido	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
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
Dieldrina	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
Endrin aldeído	0,006	14,144	14,048	0,095	14,143	0,001
Sulfato de endosulfan	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
Endrin cetona	0,006	15,208	15,102	0,104	15,206	0,002

Resultados e discussão

Os 20 pesticidas organoclorados foram bem resolvidos pelo GC 8860 (Figura 3). A estabilidade do tempo de retenção também foi excelente, com todos os 20 compostos apresentando menos de 0,008% de RSD (Tabela 2). O assistente de RTL foi executado em pressões de entrada de 8,1; 9,5 e 10,9 psi. Os cromatogramas resultantes foram processados através do assistente de RTL e a calibração de RT versus P alcançou um R^2 de 0,999.

Depois de cortar a coluna para simular a manutenção, os picos eluíram aproximadamente 0,100 a 0,090 minutos mais cedo no cromatograma (Figura 4). Isso foi o suficiente para mover alguns picos das janelas do tempo de retenção padrão do OpenLab. Esse deslocamento de RT exigiria ajustes na tabela de calibração, mas, nesse caso, a corrida foi analisada pelo assistente de RTL. Usando a calibração de RT versus P, o assistente de RTL fez automaticamente o ajuste necessário para a pressão de entrada e aplicou o novo ponto de ajuste de 9,1 psi ao método. Uma corrida de confirmação com a nova pressão de entrada resultou em um deslocamento de apenas 0,001 a 0,003 minutos em relação aos tempos médios de retenção pré-manutenção. Todos os picos na corrida de confirmação foram identificados pelo método de processamento e não foram necessários ajustes dos tempos de retenção.

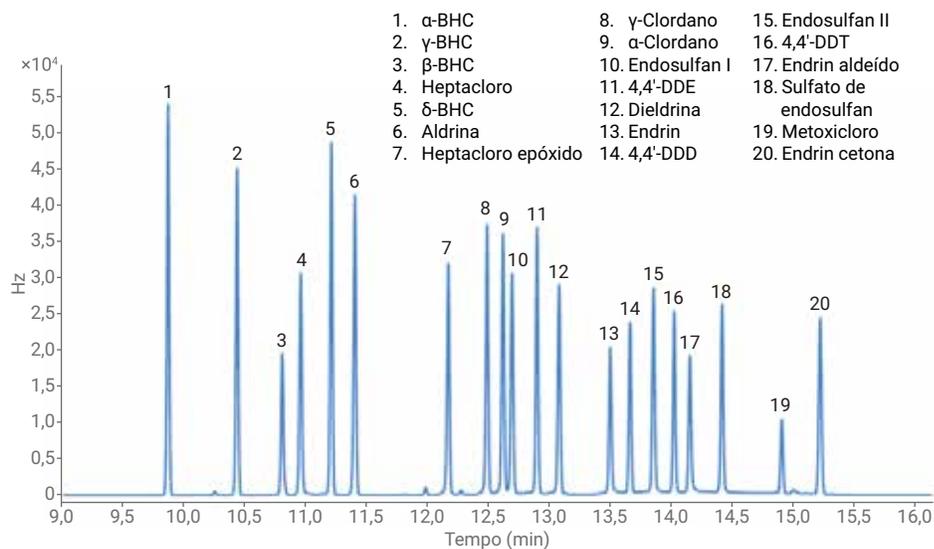


Figura 3. Vinte pesticidas clorados separados em uma coluna DB-CLP1.

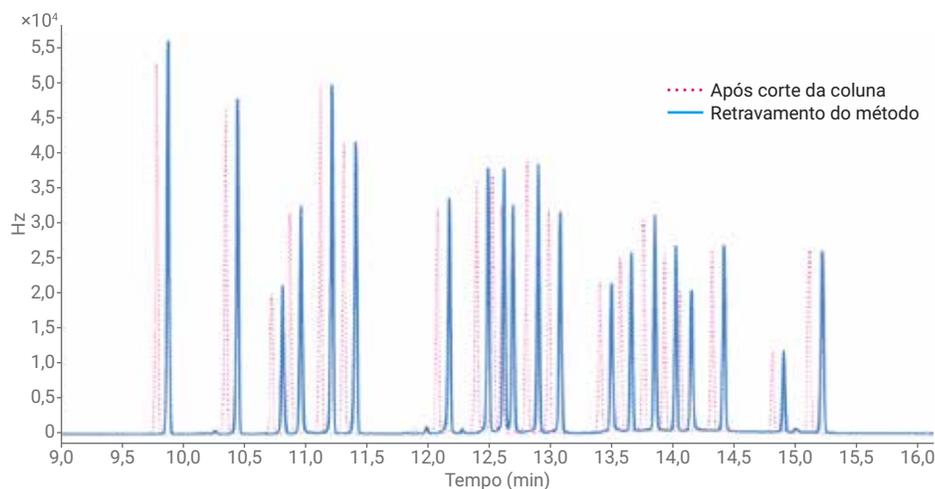


Figura 4. Mudança no tempo de retenção após a manutenção da coluna.

Conclusões

A combinação do GC 8860 com o assistente de travamento do tempo de retenção provou ser uma maneira simples de manter os tempos de retenção após a manutenção da coluna. Os tempos de retenção foram travados novamente e os tempos de manutenção foram correspondidos em até 0,003 minutos, sem necessidade de ajustes adicionais no método.

Referências

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

www.agilent.com/chem

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Impresso nos EUA, 7 de janeiro de 2019
5994-0551PTBR