

Analyse des composés organiques semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse triple quadripôle (GC/MS/MS) avec de l'hydrogène comme gaz vecteur et la source HydroInert

Auteur

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

La chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS) est une technique fondamentale pour l'analyse des composés organiques semi-volatils (COSV) dans les matrices environnementales. Certaines méthodes, nécessitant davantage d'instruments, sont basées sur la chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse triple quadripôle (GC/MS/MS), pour répondre aux besoins des utilisateurs à la recherche de limites de détection toujours plus faibles. Les récentes tensions sur le marché de l'hélium (He) ont poussé les organisations à étudier activement l'hydrogène (H₂) comme gaz vecteur, mais la plupart des analyses GC/MS et GC/MS/MS ont une sensibilité réduite et présentent une hydrogénation ou une déchloration des composés. De nouvelles avancées sur la conception des spectromètres de masse permettent de réduire les réactions d'hydrogénation et de déchloration dans la source. Avec H₂ comme gaz vecteur, la source Agilent HydroInert conserve sa capacité à analyser une vaste gamme d'étalonnage, allant pour certains composés de 0,02 à 100 µg/mL, et respecte les critères d'étalonnage de la méthode 8270 de l'Agence de protection de l'environnement (EPA) des États-Unis.

Introduction

Il a été montré que la GC/MS/MS convient à l'analyse d'extraits de déchets solides, de sol, d'air et d'eau conformément à la méthode EPA 8270 (version 8270E)^{1,2}. Des notes d'application précédentes ont étudié l'utilisation de He comme gaz vecteur en GC/MS/MS pour élargir la gamme d'étalonnage de la méthode EPA 8270 jusqu'à 0,02 µg/mL, tout en conservant la limite supérieure de la méthode fixée à 160 µg/mL³.

La disponibilité de l'hélium est un sujet de préoccupation depuis plusieurs années, mais l'intérêt de passer à d'autres gaz vecteurs s'est grandement accru dernièrement. Toutefois, les systèmes de spectrométrie de masse existants ont des problèmes d'hydrogénation de certains groupements fonctionnels, comme les groupements nitrés, ou de déchloration des composés fortement chlorés. Ces effets altèrent le spectre de masse d'un pic et peuvent potentiellement provoquer des erreurs d'identification des composés, voire l'absence d'identification de composés si le précurseur ou les ions fils sont affectés par les réactions se produisant dans la source avec H₂. Le nitrobenzène en est un exemple : avec l'exposition du H₂ comme gaz vecteur et du nitrobenzène à des surfaces métalliques et à de la chaleur, comme c'est le cas dans la source d'un spectromètre de masse, il se produit une hydrogénation du nitrobenzène (*m/z* 123) en aniline (*m/z* 93). Ce phénomène se traduit par l'identification de l'aniline au temps de rétention du nitrobenzène et une augmentation de l'intensité du fragment correspondant à *m/z* 93 par rapport à celui de *m/z* 123. Une nouvelle source d'ions avec extracteur appelée source HydroInert, destinée aux systèmes de GC/MS triple quadripôle Agilent 7000C/D/E Inert Plus, s'attaque aux problèmes liés à H₂ utilisé comme gaz vecteur et permet d'améliorer les performances des applications de GC/MS et de GC/MS/MS avec H₂ comme gaz vecteur, notamment l'analyse des COSY. La source HydroInert avec H₂ comme gaz vecteur conserve la fidélité spectrale et permet aux utilisateurs de continuer à utiliser les bibliothèques de spectres de masse, les méthodes quantitatives et les transitions MRM (multiple reaction monitoring) existantes basées sur l'hélium.

Cette note d'application démontre la capacité de la source HydroInert à fonctionner avec H₂ comme gaz vecteur, tout en conservant les groupements fonctionnels critiques, tels que les groupements nitro et les halogènes. La conservation de la fidélité spectrale est une véritable avancée pour l'utilisation de H₂ comme gaz vecteur sur les systèmes de GC/MS, en particulier pour les analyses environnementales selon les méthodes telles que l'EPA 8270. En outre, nous avons développé une méthode pour l'EPA 8270 qui conserve une sensibilité similaire à celle d'une analyse avec He comme gaz vecteur, et qui permet d'étalonner la plupart des composés entre 0,02 et 100 µg/mL, avec moins de 20 % des composés nécessitant une courbe d'ajustement linéaire ou quadratique.

Données expérimentales

Un ensemble de solutions étalons mères contenant 120 composés cibles et substituts a été choisi pour constituer un mélange représentatif d'acides, de bases et de composés neutres ainsi que différentes classes de composés, allant des nitrophénols aux HAP. Les neuf solutions mères étalons, de références SVM-160, SVM-121, SVM-122, SVM-123, SVM-124, SVM-125, SVM-126-1, SVM-127 et US-211, contenaient les analytes cibles à une concentration de 2 000 µg/mL. La pyridine a été diluée à 1 000 µg/mL à partir d'un étalon pur pour servir de solution étalon de travail. Le substitut d'étalon (référence ISM-332) contenait six composés à 2 000 µg/mL, comme indiqué dans le tableau 1. Un mélange d'étalons internes de six HAP deutérés a été utilisé pour le recouvrement et l'étalonnage. Les solutions mères étalons ont été mélangées et diluées dans du dichlorométhane pour préparer une solution étalon de travail à 200 µg/mL. La solution étalon de travail a ensuite été diluée pour obtenir les concentrations nominales suivantes de composés cibles et de substituts dans les mélanges étalons : 0,02 ; 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20 ; 35 ; 50 ; 75 et 100 µg/mL. Les étalons internes ont été ajoutés à chaque mélange étalon à un niveau de concentration de 40 µg/mL. Les composés utilisés dans cette étude sont indiqués dans le tableau 1. Les numéros des composés du tableau 1 ont été attribués en fonction de l'ordre de rétention des composés cibles et des substituts, les étalons internes apparaissant à la fin du tableau, indépendamment de l'ordre de rétention.

L'étalon de réglage (référence GCM-150), contenant un mélange de benzidine, de pentachlorophénol, de 4,4'-dichlorodiphényltrichloroéthane (4,4'-DDT) et de décafluorotriphénylphosphine (DFTPP), a été dilué à une concentration de 25 µg/mL et utilisé pour vérifier l'inertie du circuit de GC.

Un mélange composite de sols extraits au dichlorométhane a été préparé en vue d'une analyse selon la méthode EPA 8270. Le mélange était un résidu de matrice représentatif typiquement rencontré en laboratoire, et a été fourni par Pace Analytical (Mt. Juliet, TN).

Tableau 1. Composés cibles, substitués et étalons internes.

N°	Composé	N°	Composé	N°	Composé
1	N-Nitrosodiméthylamine (NDMA)	43	4-Chloro-3-méthylphénol	85	Pentachloronitrobenzène
2	Pyridine	44	2-méthylnaphtalène	86	4-Aminobiphényle
3	2-Picoline	45	1,2,4,5-tétrachlorobenzène	87	Propyzamide
4	N-Nitroso-N-méthyléthylamine	46	Hexachlorocyclopentadiène	88	Phénanthrène
5	Méthanesulfonate de méthyle	47	2,4,6-trichlorophénol	89	Dinosèbe
6	2-fluorophénol (substitué)	48	2,4,5-trichlorophénol	90	Disulfoton
7	N-Nitrosodiéthylamine	49	2-fluorobiphényle (substitué)	91	Anthracène
8	Méthanesulfonate d'éthyle	50	1-Chloronaphtalène	92	Parathion-méthyl
9	Phénol-d ₆ (substitué)	51	2-Chloronaphtalène	93	Phtalate de di-n-butyle
10	Phénol	52	2-Nitroaniline	94	4-Nitroquinoline-1-oxyle
11	Aniline	53	Phtalate de diméthyle	95	Parathion
12	Bis(2-chloroéthyl) éther	54	Acénaphthylène	96	Fluoranthène
13	2-Chlorophénol	55	2,6-Dinitrotoluène	97	Benzidine
14	1,3-Dichlorobenzène	56	3-Nitroaniline	98	Pyrène
15	1,4-Dichlorobenzène	57	Acénaphène	99	p-Terphényle-d ₁₄ (substitué)
16	Alcool benzylique	58	2,4-dinitrophénol	100	Aramite I
17	1,2-Dichlorobenzène	59	Pentachlorobenzène	101	Aramite II
18	2-Méthylphénol (o-crésol)	60	4-nitrophénol	102	4-Diméthylaminoazobenzène
19	Bis(2-chloro-1-méthyléthyl) éther	61	Dibenzofurane	103	Chlorobenzilate
20	4-Méthylphénol (p-crésol)	62	2,4-Dinitrotoluène	104	3,3'-Diméthylbenzidine
21	N-Nitrosopyrrolidine	63	1-naphtylamine	105	Famphur
22	Acétophénone	64	2,3,4,6-tétrachlorophénol	106	Phtalate de butyle et de benzyle
23	4-Nitrosomorpholine	65	2-naphtylamine	107	Benzo[a]anthracène
24	N-Nitrosodi-n-propylamine	66	Diéthylphtalate	108	3,3'-dichlorobenzidine
25	o-Toluidine	67	Fluorène	109	Chrysène
26	Hexachloroéthane	68	Thionazine	110	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)
27	Nitrobenzène-d ₅ (substitué)	69	5-Nitro-o-toluidine	111	Phtalate de di-n-octyle
28	Nitrobenzène	70	4-Chlorophényl phényl éther	112	Benzo[b]fluoranthène
29	N-Nitrosopipéridine	71	4-Nitroaniline	113	7,12-diméthylbenz(a)anthracène
30	Isophorone	72	2-Méthyl-4,6-dinitrophénol (DNOC)	114	Benzo(k)fluoranthène
31	2-nitrophénol	73	N-Nitrosodiphénylamine	115	Benzo[a]pyrène
32	2,4-Diméthylphénol (2,4-xylénol)	74	Diphénylamine	116	3-méthylcholanthrène
33	Acide benzoïque	75	Azobenzène	117	Dibenz(a,j)acridine
34	Bis(2-chloroéthoxy)méthane	76	2,4,6-tribromophénol (substitué)	118	Indéno[1,2,3-cd]pyrène
35	2,4-Dichlorophénol	77	Sulfotep	119	Dibenz[a,h]anthracène
36	1,2,4-trichlorobenzène	78	Diméthoate	120	Benzo[g,h,i]pérylène
37	Naphtalène	79	Diallate I	121	1,4-Dichlorobenzène-d ₄ (étalon interne)
38	4-Chloroaniline	80	Phorate	122	Naphtalène-d ₈ (étalon interne)
39	2,6-Dichlorophénol	81	Phénacétine	123	Acénaphthylène-d ₁₀ (étalon interne)
40	Hexachlorobutadiène	82	4-Bromophényl phényl éther	124	Phénanthrène-d ₁₀ (étalon interne)
41	p-Phénylènediamine	83	Hexachlorobenzène	125	Chrysène-d ₁₂ (étalon interne)
42	N-Nitrosodi-n-butylamine	84	Pentachlorophénol	126	Pérylène-d ₁₂ (étalon interne)

Méthodes instrumentales

Le système de GC Agilent 8890B a été configuré avec un injecteur multimode (MMI) et une colonne GC Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert (référence 121-5522UI) en interface avec un système de GC/MS triple quadripôle Agilent 7000E Inert Plus et une source Agilent HydroInert. Le tableau 2 récapitule les instruments et consommables de GC/MS utilisés dans cette étude. Les paramètres de méthode des systèmes de GC et de MS/MS (tableau 3) ont été optimisés pour obtenir une méthode durant 12 minutes, tout en conservant la résolution exigée pour les paires d'isomères et en respectant les lignes directrices de la méthode EPA 8270 relatives aux paramètres de méthode. Le spectromètre de masse a été utilisé en mode d'ionisation par impact électronique et a été réglé avec l'algorithme Etune. La fonction Check Tune a été appliquée périodiquement pour vérifier que les rapports d'intensité des ions et la position des masses de l'étalon de réglage, de la perfluorotributylamine (PFTBA), se situaient dans les intervalles de tolérance. La méthode analytique employée utilisait un insert d'injection Agilent Ultra Inert à faible perte charge à injection avec division 20:1 et une colonne GC Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert de 20 m × 0,18 mm et 0,18 µm ; il est préférable de choisir cette colonne avec H₂ comme gaz vecteur afin de maintenir des pressions d'injecteur raisonnables, et de travailler avec une injection avec division pour éviter de saturer la colonne. En outre, l'injection avec division est plus adaptée à la GC/MS/MS, qui est couramment employée pour l'analyse d'analytes cibles à l'état de traces, dont la concentration est inférieure à 1 µg/mL. La division 20:1 fait chuter à 5 µg/mL la concentration de l'étalon le plus concentré (à 100 µg/mL) sur la colonne. Avec la rampe de température de l'injecteur, du H₂ comme gaz vecteur et du dichlorométhane comme solvant, il est critique de vérifier que les échantillons extraits ne contiennent pas d'eau ; les étapes d'extraction doivent inclure une étape visant à éliminer l'eau résiduelle afin de réduire le risque de génération d'acide chlorhydrique dans l'injecteur et de détérioration de l'instrument et des consommables. Les temps de rétention de la méthode d'acquisition ont été bloqués sur l'étalon interne, l'acénaphthène-d₁₀, pour conserver des temps de rétention uniformes et comparables malgré les changements de colonne et les instruments différents, ce qui est essentiel. Deux durées ont été testées pour le palier final de température du four : 2 minutes et 2,7 minutes ; le benzo[g,h,i]pérylène a élué à 10,13 minutes, et si le temps de cycle constitue un point d'attention, le palier final de 2 minutes donnerait un temps d'analyse pour la méthode de 11,3 minutes. Aucun gaz d'extinction n'est utilisé en présence de H₂ comme gaz vecteur, il convient donc de débrancher le tuyau de He de l'arrière du module de contrôle électronique des pressions. Les données ont été recueillies en mode MRM dynamique (dMRM) afin d'utiliser plus efficacement le temps d'analyse par GC/MS/MS.

Les transitions MRM extraites des notes d'application et des méthodes précédentes ont été mises à profit dans cette étude afin de réduire le développement de transitions MRM, mais les énergies de collision ont été ré-optimisées à l'aide du logiciel MassHunter Optimizer d'Agilent. De plus, certains composés n'étaient pas répertoriés dans les travaux antérieurs et MassHunter Optimizer a permis d'identifier les meilleures transitions MRM et les meilleures énergies de collision pour les composés suivants : le 2,6-dichlorophénol, la N-nitrosométhyléthylamine, et la N-nitrosomorpholine. Pour les analyses avec le mélange de réglage du système de GC/MS, une méthode d'acquisition en mode scan a été employée, car la DFTPP, le DDT et les produits de décomposition du DDT n'étaient pas couverts par la méthode d'acquisition MRM.

Instruments

Tableau 2. Instruments et consommables GC et MSD.

Paramètre	Valeur
GC	Système de GC Agilent 8890
MS	GC/MS triple quadripôle Agilent 7000E Inert Plus avec source Agilent HydroInert
Lentille d'extraction	9 mm, HydroInert
Seringue	Seringue Gamme Bleue pour passeur automatique d'échantillons Agilent, 10 µL, piston à embout en PTFE (réf. G4513-80203)
Colonne	Colonne GC Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert, 20 m × 0,18 mm, 0,18 µm (réf. 121-5522UI)
Insert d'injection	Insert d'injection Agilent Ultra Inert, à faible perte de charge, garni de laine de verre (réf. 5190-2295)

Paramètres de l'instrument

Tableau 3. Paramètres instrumentaux du GC et du MSD.

Paramètre	Valeur
Volume d'injection	1 µL
Injecteur multimode	Division 20:1 250 °C (palier de 0,3 min), rampe à 200 °C/min jusqu'à 350 °C (palier maintenu jusqu'à la fin de l'analyse) Postanalyse : 350 °C/min avec débit avec division de 100 mL/min
Programme de température de colonne	40 °C (palier de 0 min), rampe à 30 °C/min jusqu'à 320 °C (palier de 2 à 2,7 min*) Postanalyse : palier de 2 min à 320 °C
Gaz vecteur et débit	H ₂ à 1,2 mL/min**, débit constant
Température de la ligne de transfert	320 °C
Température de la source d'ionisation	300 °C
Température du quadripôle	150 °C
Gaz de collision et débit	Azote, 1,5 mL/min
Gaz d'extinction	Aucun gaz d'extinction utilisé en présence de H ₂ comme gaz vecteur
Mode EMV	Facteur de gain
Facteur de gain	1 (optimisé pour chaque système)
Type de balayage	dMRM

* Un palier du four de 2 minutes impliquerait un temps d'analyse de 11,3 minutes ; le benzo[g,h,i]pérylène a élué à 10,13 minutes.

** Le calage des TR peut générer des débits différents sur différents instruments.

Résultats et discussion

Mélange de réglage pour GC/MS

Même si le système de GC/MS/MS peut être réglé, et a été réglé, avec le réglage recommandé par le fabricant, qui est par défaut l'algorithme Etune pour les systèmes de GC/MS triple quadripôle de la série 7000 d'Agilent, les critères relatifs aux rapports d'intensité des ions pour la DFTPP, tirés du tableau 3 de la méthode EPA 8270E, ont été utilisés pour tester la source Hydrolnert en présence de H₂ comme gaz vecteur^{1,2}. Le tableau 4 récapitule les abondances relatives des rapports d'intensité des ions de la DFTPP à 25 µg/mL, les critères de la méthode, et si les abondances relatives mesurées respectaient les critères ; ici, toutes les abondances relatives mesurées se sont avérées conformes aux critères applicables aux rapports d'intensité des ions de la méthode 8270E.

L'injecteur et la colonne doivent être propres pour que la méthode EPA 8270 fonctionne, quel que soit le gaz vecteur ; le DDT, le pentachlorophénol et la benzidine sont ainsi utilisés pour surveiller la dégradation de l'injecteur et l'état général de la colonne. Une hausse de la décomposition du DDT signifie que l'injecteur requiert une opération de maintenance, et un accroissement des facteurs de traînée de la benzidine et du pentachlorophénol indique à l'utilisateur qu'il faut raccourcir la colonne ou la remplacer. Avec l'introduction de H₂ comme gaz vecteur, certains utilisateurs peuvent s'inquiéter de l'augmentation des réactions impliquant des composés actifs tels que le DDT dans l'injecteur ; il est donc recommandé d'abaisser la température entre 230 et 250 °C et d'utiliser un injecteur à température programmable, tels que le MMI, afin de protéger les composés actifs tout en ayant la possibilité d'augmenter la température jusqu'à 320 ou 350 °C pour chasser les HAP. Dans cette note, nous avons utilisé le MMI.

L'examen des résultats du mélange de réglage pour GC/MS afin d'étudier la décomposition du DDT et les facteurs de traînée des composés à partir d'une analyse en mode scan a montré que la décomposition du DDT (%) était de 1,4 %, que le facteur de traînée du pentachlorophénol était de 1,0, et que celui de la benzidine était de 1,4. Toutes les valeurs sont conformes aux critères de la méthode EPA 8270, à savoir une décomposition du DDT < 20 % et des facteurs de traînée < 2,0.

Étalonnage initial

La figure 1 présente un chromatogramme d'ions totaux (TIC) séparant 120 analytes cibles et six étalons internes. Une courbe d'étalonnage multi-point a été réalisée à l'aide de 15 niveaux de concentration différents allant de 0,02 à 100 µg/mL, puis le facteur de réponse relative (FR) a été déterminé pour chaque composé et chaque niveau d'étalonnage. Le FR moyen a été calculé pour la courbe d'étalonnage de chaque composé, de même que l'écart-type relatif (% RSD). Le critère de conformité préféré pour la méthode EPA 8270 est un % RSD du FR inférieur à 20 % ; si cette valeur ne peut être atteinte avec six niveaux d'étalonnage ou plus, un ajustement de courbe linéaire requiert une valeur R² supérieure ou égale à 0,990, tout comme un ajustement de courbe quadratique. L'exactitude du point de données le plus bas doit se trouver à plus ou moins 30 % de la concentration estimée.

Tableau 4. Ions pour la DFTPP, critères d'abondance extraits de la méthode EPA 8270E², abondance relative mesurée et conformité/non-conformité de l'abondance relative pour la source Agilent Hydrolnert sur un système de GC/MS/MS avec H₂ comme gaz vecteur.

Masse cible (m/z)	Critères relatifs à l'abondance des ions	Abondance relative mesurée	Conforme/ Non conforme
68	< 2 % de m/z 69	0 %	Conforme
69	Présent	36,4 %	Conforme
70	< 2 % de m/z 69	1,1 %	Conforme
197	< 2 % de m/z 198	0 %	Conforme
198	Pic de base ou présent	100 % (pic de base)	Conforme
199	5 à 9 % de m/z 198	7,0 %	Conforme
365	> 1 % de pic de base	1,8 %	Conforme
441	< 150 % de m/z 443	51,8 %	Conforme
442	Pic de base ou présent	46,7 % (pic de base)	Conforme
443	15 à 24 % de m/z 442	21,9 %	Conforme

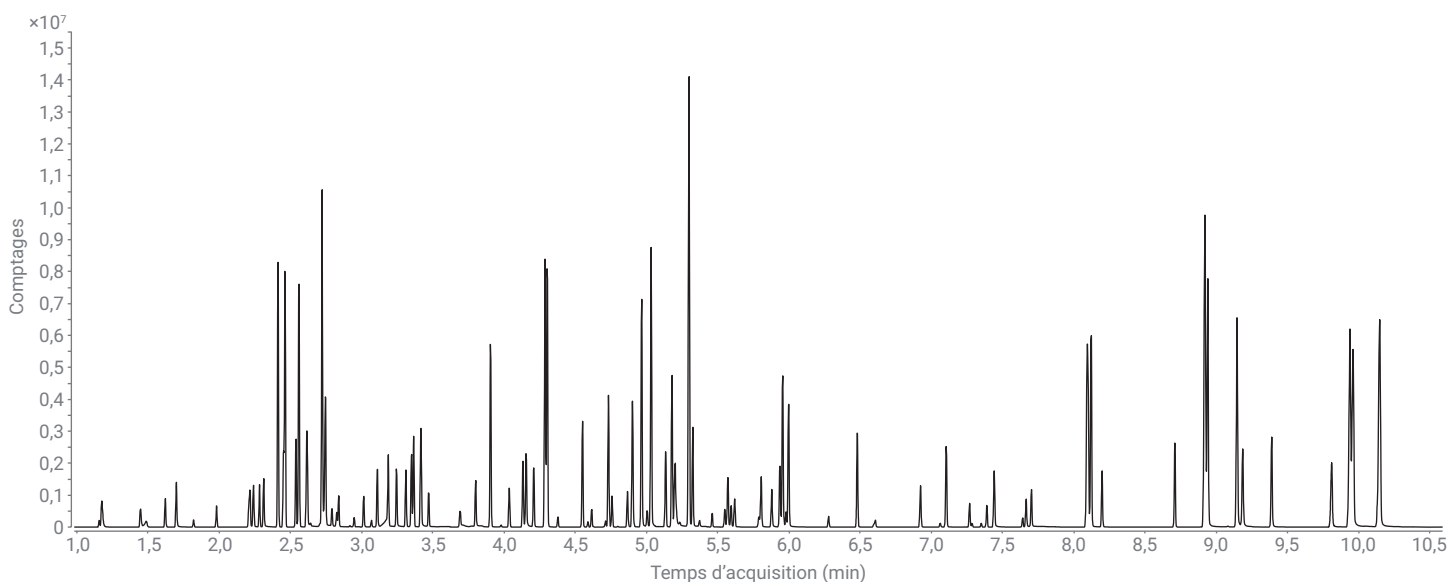


Figure 1. Chromatogramme d'ions totaux (TIC) du mélange étalon à 50 µg/mL montrant une séparation en moins de 10 minutes.

Résolution des paires critiques

Une résolution des paires critiques supérieure à 50 % a été vérifiée avec la méthode de durée plus courte et une colonne différente pour le phénanthrène et l'anthracène (transition MRM de m/z 178,1 et 152,1), le benz[a]anthracène et le chrysène (m/z 228,1 et 226,1), ainsi que le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène (m/z 252,1 et 250,1). Les trois paires d'isomères sont présentées à la figure 2 à une concentration intermédiaire de 5 µg/mL ; le phénanthrène et l'anthracène (figure 2A) sont résolus à la ligne de base, le benz[a]anthracène et le chrysène (figure 2B) sont quasiment résolus à la ligne de base, et le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène (figure 2C) sont résolus à ~ 70 %, ce qui satisfait les critères de la méthode EPA 8270.

Fidélité spectrale

Une inquiétude courante concernant l'utilisation de H₂ comme gaz vecteur est sa réactivité de H₂ au niveau des sites actifs, tels que les surfaces métalliques chaudes à l'intérieur de la source, qui peut provoquer des réactions d'hydrogénation et de déchloration. La transformation des composés, par exemple l'hydrogénation des groupements fonctionnels nitrés en groupements amine, est susceptible d'affaiblir, voire de supprimer totalement la réponse pour les transitions MRM qui ont été identifiées avec He comme gaz vecteur, et d'aboutir à l'absence d'identification ou à une erreur d'identification d'un composé dans un échantillon. Il est préférable de conserver les transitions MRM de la méthode existantes afin de réduire le travail de développement de méthodes.

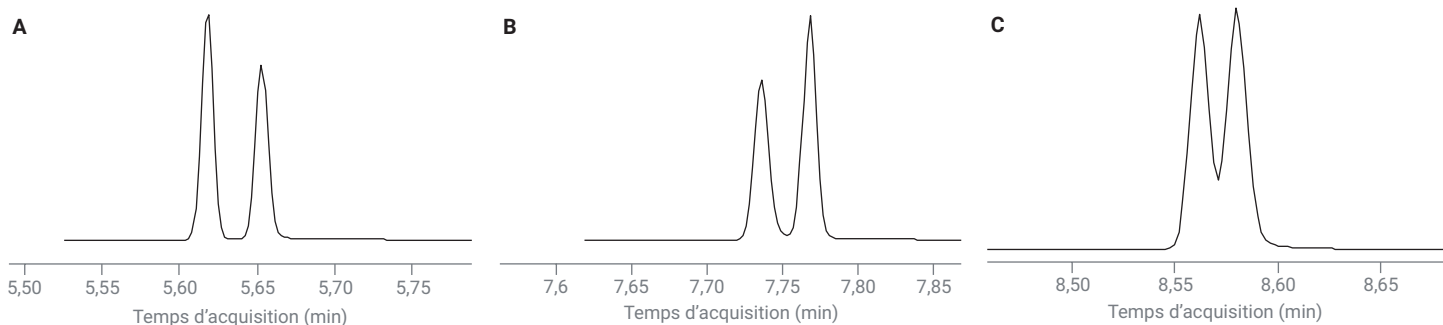


Figure 2. Chromatogrammes d'ions extraits (EIC) des transitions MRM d'un étalon intermédiaire (5 µg/mL) correspondant aux paires d'isomères critiques : (A) phénanthrène et anthracène (transition MRM de m/z 178,1 et 152,1) ; (B) benz[a]anthracène et chrysène (de m/z 228,1 et 226,1) ; (C) benzo[b]fluoranthène et benzo[k]fluoranthène (de m/z 252,1 et 250,1).

Avec la source HydroInert, les utilisateurs peuvent conserver avec H₂ comme gaz vecteur les mêmes transitions MRM que celles qu'ils ont développées avec les systèmes sous He. Les temps de rétention et les énergies de collision doivent être ré-évalués ; ceci est particulièrement vrai pour les temps de rétention lorsque les dimensions de la colonne et les rampes de température du four ont été modifiées. La liste des composés ci-dessus inclut plusieurs composés nitrés ou fortement chlorés susceptibles de réagir avec H₂ dans la source d'ions avec extracteur classique, notamment le nitrobenzène, le pentachlorophénol, l'hexachlorobenzène et le pentachloronitrobenzène. Il est possible d'observer la rétention des groupements fonctionnels en vérifiant l'existence des EIC des transitions MRM et les rapports attendus entre les transitions MRM des ions de quantification et de qualification. Si les rapports correspondant aux transitions qualifiantes (par rapport à la transition quantifiante) sont proches de 100 %, aucune réaction n'a lieu avec H₂. Des rapports de transition MRM manquants, très faibles ou très élevés indiquent une réaction avec H₂. La figure 3 présente des superpositions de transitions MRM pour le parathion (figure 3A), un composé contenant un groupement nitré, et l'hexachlorobenzène (figure 3B), un composé fortement chloré. Les pourcentages des rapports de transition des figures 3A et 3B sont donnés dans le coin en haut à gauche. Pour le parathion, si le groupement fonctionnel nitré a été hydrogéné en groupement amine, la transition 291 et 109 présente une abondance et un rapport plus faibles que la transition quantifiante, car la MW est alors *m/z* 259, au lieu de *m/z* 291. Comme le montre la figure 3A, les rapports des transitions étaient de 100 %, ce qui indique la rétention du groupement fonctionnel nitré. Pour l'hexachlorobenzène, une déchloration entraînerait une hausse de l'abondance de la transition 249 et 214 et une baisse de l'abondance de la transition 284 et 214 ; mais comme la figure 3B indique une conservation de 100 % du rapport attendu entre ces deux transitions, aucune déchloration ne s'est produite.

Données d'étalonnage

Sur 120 composés, six ont nécessité un ajustement linéaire et 10 un ajustement quadratique. Le tableau 5 récapitule les résultats d'étalonnage des 120 composés cibles et substitués avec le % RSD de leur facteur de réponse (FR) moyen, le type d'ajustement et la valeur R², si nécessaire, ainsi que le niveau de concentration le plus bas et le plus haut si les valeurs sont différentes de la gamme d'étalonnage étendue, allant de 0,02 à 100 µg/mL. Plus de 86 % des 120 composés se sont avérés conformes aux critères d'étalonnage avec un % RSD du FR moyen inférieur à 20 %. Sur les 120 composés, 13 (< 11 %) avaient une gamme d'étalonnage plus restreinte que la gamme normale de la méthode EPA 8270 (de 0,1 à 100 µg/mL), mais tous respectaient les critères de la méthode EPA 8270E avec au moins sept niveaux d'étalonnage ou plus. Dans le travail précédemment réalisé avec la méthode

EPA 8270E et un système de GC/MS/MS avec He comme gaz vecteur, huit composés avaient nécessité un ajustement de courbe pour être conforme aux critères d'étalonnage³. Un accroissement des ajustements linéaires et quadratiques était prévisible puisque H₂ est plus réactif que He. De plus, l'injecteur était initialement réglé à une température plus basse afin d'éviter la formation d'acide chlorhydrique en présence d'eau et de températures plus élevées dans l'injecteur, que cela soit lié au gaz vecteur ou à la procédure d'extraction d'échantillon. Pour les résultats obtenus avec H₂ et He comme gaz vecteur, le phtalate de bis(2-éthylhexyle) et le phtalate de di-n-octyle ont nécessité un ajustement quadratique pour respecter les critères d'étalonnage.

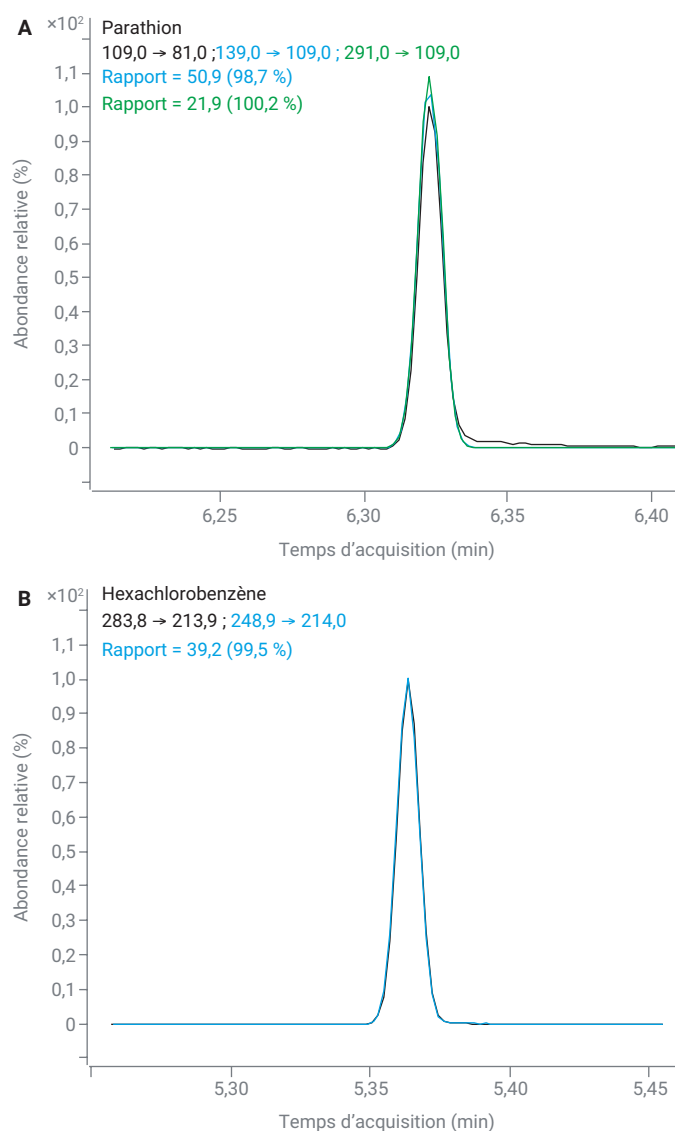


Figure 3. Superpositions d'EIC de transitions MRM pour (A) le parathion et (B) l'hexachlorobenzène, en utilisant H₂ comme gaz vecteur et la source Agilent HydroInert sur un système de GC/MS/MS, montrant la rétention des principaux groupements fonctionnels en présence de H₂.

Tableau 5. Résultats de l'étalonnage initial pour 120 composés cibles et substitués avec H₂ comme gaz vecteur et la source Agilent HydroInert sur un système de GC/MS/MS pour la méthode EPA 8270.

Nom	TR (min)	FR moy.	% RSD du FR moyen	R ² de l'ajustement de courbe	Ajustement de courbe	Étalon bas (µg/mL)	Étalon haut (µg/mL)
						de 0,02 à 100 µg/mL par défaut	
NDMA	1,1613	0,074	17,28			0,02	100
Pyridine	1,1832	0,487	16,17			0,05	100
2-Picoline	1,4508	0,154	11,23			0,05	100
N-Nitroso-N-méthyléthylamine	1,4893	0,101	13,58			0,02	100
Méthanesulfonate de méthyle	1,6215	0,385	6,18			0,02	100
2-fluorophénol (substitué)	1,6962	0,515	12,02			0,02	100
N-Nitrosodiéthylamine	1,8184	0,069	15,15			0,02	100
Méthanesulfonate d'éthyle	1,9794	0,307	7,28			0,02	100
Phénol-d ₆ (substitué)	2,2064	0,287	9,81			0,02	100
Phénol	2,2135	0,278	12,45			0,05	100
Aniline	2,2394	0,638	11,65			0,02	100
Bis(2-chloroéthyl) éther	2,2817	0,538	4,95			0,02	100
2-Chlorophénol	2,3106	0,536	11,28			0,02	100
1,3-Dichlorobenzène	2,413	0,922	2,68			0,02	100
1,4-Dichlorobenzidine-d ₄ (étalon interne)	2,450		3,46			0,02	100
1,4-Dichlorobenzène	2,461	0,917	3,36			0,02	100
Alcool benzylique	2,5379	0,388	14,57			0,02	100
1,2-Dichlorobenzène	2,5582	0,879	2,65			0,02	100
2-Méthylphénol (o-crésol)	2,6123	0,524	7,24			0,02	100
Bis(2-chloro-1-méthyléthyl) éther	2,639	0,031	7,60			0,02	100
N-Nitrosopyrrolidine	2,7006	0,029	14,89			0,05	100
4-Méthylphénol (p-crésol)	2,7173	0,738	8,05			0,02	100
Acétophénone	2,7202	0,971	7,46			0,05	100
N-Nitrosodi-n-propylamine	2,722	0,027		0,9951	Linéaire	0,1	100
4-Nitrosomorpholine	2,7331	0,097	16,61			0,02	100
o-Toluidine	2,741	0,735	9,62			0,02	100
Hexachloroéthane	2,7897	0,150	6,42			0,02	100
Nitrobenzène-d ₅ (substitué)	2,8228	0,074	11,46			0,02	100
Nitrobenzène	2,837	0,259	12,83			0,05	100
N-Nitrosopipéridine	2,9445	0,049	15,16			0,1	100
Isophorone	3,0114	0,251	9,29			0,02	100
2-nitrophénol	3,0661	0,067	16,02			0,02	100
2,4-Diméthylphénol (2,4-xylénol)	3,107	0,441	7,45			0,02	100
Acide benzoïque	3,1093	0,202		0,9965	Linéaire	2	100
Bis(2-chloroéthoxy)méthane	3,186	0,741	6,02			0,02	100
2,4-Dichlorophénol	3,2418	0,420	17,51			0,02	100
1,2,4-trichlorobenzène	3,3073	0,577	7,97			0,02	100
Naphtalène-d ₈ (étalon interne)	3,348		3,25			0,02	100
Naphtalène	3,3634	0,902	3,21			0,02	100
4-Chloroaniline	3,4127	0,558	5,69			0,02	100
2,6-Dichlorophénol	3,4162	0,353	15,57			0,02	100
Hexachlorobutadiène	3,4689	0,410	4,92			0,02	100

Nom	TR (min)	FR moy.	% RSD du FR moyen	R ² de l'ajustement de courbe	Ajustement de courbe	Étalon bas (µg/mL)	Étalon haut (µg/mL)
						de 0,02 à 100 µg/mL par défaut	
<i>p</i> -Phénylènediamine	3,6874	0,232	11,54			0,1	100
N-Nitrosodi- <i>n</i> -butylamine	3,6903	0,069	8,48			0,02	100
4-Chloro-3-méthylphénol	3,7999	0,372	11,05			0,02	100
2-méthylnaphtalène	3,9022	1,689	4,44			0,02	100
Hexachlorocyclopentadiène	4,0322	0,034	18,12			0,02	100
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	4,0348	0,230	6,13			0,02	100
2,4,6-trichlorophénol	4,1305	0,171	19,08			0,02	100
2,4,5-trichlorophénol	4,1537	0,255	15,58			0,02	100
2-fluorobiphényl (substitut)	4,2061	0,364	3,16			0,02	100
1-Chloronaphtalène	4,2848	0,810	4,80			0,02	100
2-Chloronaphtalène	4,2998	0,784	4,74			0,02	100
2-Nitroaniline	4,3763	0,060	15,70			0,02	100
Phtalate de diméthyle	4,5458	0,799	10,18			0,02	100
2,6-Dinitrotoluène	4,5829	0,034	9,97			0,02	100
Acénaphtylène	4,6136	0,146	7,06			0,02	100
3-Nitroaniline	4,7069	0,034	16,75			0,1	100
Acénaphène-d ₁₀ (étalon interne)	4,731		3,03			0,02	100
Acénaphène	4,7548	0,184	2,87			0,02	100
2,4-dinitrophénol	4,801	0,006		0,9988	Linéaire	1	100
Pentachlorobenzène	4,8623	0,149	4,46			0,02	100
4-nitrophénol	4,8639	0,055	15,34			0,1	100
Dibenzofurane	4,8969	1,389	4,27			0,02	100
2,4-Dinitrotoluène	4,9036	0,030	17,05			0,1	100
1-naphtylamine	4,9616	0,746	10,88			0,02	100
2,3,4,6-tétrachlorophénol	5,0024	0,066	18,19			0,1	75
2-naphtylamine	5,0276	0,906	7,70			0,02	100
Diéthylphtalate	5,1254	0,583	12,91			0,1	100
Fluorène	5,1741	1,433	4,42			0,02	100
Thionazine	5,1855	0,037		0,9992	Quadratique	0,05	100
5-Nitro- <i>o</i> -toluidine	5,1925	0,052	17,22			0,2	100
4-Chlorophényl phényl éther	5,1941	0,363	8,62			0,02	100
4-Nitroaniline	5,1986	0,111	15,16			0,1	100
2-Méthyl-4,6-dinitrophénol (DNOC)	5,2271	0,009		0,9992	Linéaire	0,2	75
N-Nitrosodiphénylamine	5,2922	2,207	5,19			0,02	100
Diphénylamine	5,2923	2,697	5,23			0,02	100
Azobenzène	5,3216	0,966	19,48			0,1	100
2,4,6-tribromophénol (substitut)	5,3661	0,048	18,64			0,05	100
Sulfotep	5,4547	0,046		1,0000	Quadratique	0,1	100
Diméthoate	5,4556	0,004		0,9996	Quadratique	0,1	100
Diallate I	5,5446	0,056		0,9995	Quadratique	0,2	100
Phorate	5,5454	0,112	19,23			0,05	50
Phénacétine	5,5584	0,395		0,9926	Linéaire	0,2	100
4-Bromophényl phényl éther	5,591	0,214	4,60			0,02	100
Hexachlorobenzène	5,6139	0,411	3,63			0,02	100
Pentachlorophénol	5,785	0,106		0,9996	Quadratique	0,5	100

Nom	TR (min)	FR moy.	% RSD du FR moyen	R ² de l'ajustement de courbe	Ajustement de courbe	Étalon bas (µg/mL)	Étalon haut (µg/mL)
						de 0,02 à 100 µg/mL par défaut	
Pentachloronitrobenzène	5,7933	0,053	17,34			0,02	100
4-Aminobiphényle	5,8011	0,415	7,12			0,02	100
Propyzamide	5,8731	0,228	18,96			0,1	75
Phénanthrène-d ₁₀ (étalon interne)	5,936		2,96			0,02	100
Phénanthrène	5,9516	1,117	6,24			0,02	100
Dinosèbe	5,9596	0,046	16,84			0,2	100
Disulfoton	5,9761	0,189		0,9999	Quadratique	0,05	100
Anthracène	5,9921	0,857	3,53			0,02	100
Parathion-méthyl	6,2746	0,068	18,32			0,02	100
Phtalate de di- <i>n</i> -butyle	6,4745	0,567	19,97			0,05	100
4-Nitroquinoline-1-oxyde	6,5908	0,011	19,12			0,2	75
Parathion	6,6037	0,032	16,40			0,05	100
Fluoranthène	6,9204	0,344	4,85			0,02	100
Benzidine	7,0591	0,029	17,04			0,1	100
Pyrène	7,1006	0,361	4,52			0,02	100
<i>p</i> -Terphényle-d ₁₄ (substitut)	7,2656	0,141	3,33			0,02	100
Aramite I	7,2822	0,014	12,68			0,02	100
Aramite II	7,3467	0,013	11,52			0,02	100
4-Diméthylaminoazobenzène	7,3855	0,053		0,9989	Quadratique	0,05	100
Chlorobenzilate	7,4376	0,171	19,35			0,02	75
Famphur	7,6348	0,061	11,33			0,02	50
3,3'-Diméthylbenzidine	7,6608	0,097	11,45			0,05	100
Phtalate de butyle et de benzyle	7,6991	0,155		0,9986	Quadratique	0,05	100
Benz[a]anthracène	8,0875	1,018	9,47			0,05	100
3,3'-dichlorobenzidine	8,0933	0,075	16,78			0,1	100
Chrysène-d ₁₂ (étalon interne)	8,100		3,61			0,02	100
Chrysène	8,1151	0,437	6,10			0,02	100
Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	8,1936	0,250		0,9992	Quadratique	0,05	100
Phtalate de di- <i>n</i> -octyle	8,7044	0,470		0,9991	Quadratique	0,05	100
Benzo[b]fluoranthène	8,9096	1,258	3,89			0,02	100
7,12-diméthylbenz(a)anthracène	8,9135	0,603	14,52			0,02	100
Benzo(k)fluoranthène	8,9307	1,258	4,48			0,02	100
Benzo[a]pyrène	9,1396	0,922	11,99			0,02	100
Pérylène-d ₁₂ (étalon interne)	9,183		5,97			0,02	100
3-méthylcholanthrène	9,3835	0,455	19,13			0,02	100
Dibenz(a,j)acridine	9,7986	0,375		0,9923	Linéaire	0,2	100
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	9,9277	0,961	12,31			0,02	100
Dibenz[a,h]anthracène	9,9494	0,140	10,41			0,02	100
Benzo[g,h,i]pérylène	10,133	1,265	4,92			0,02	100

Cependant, certains des composés requérant un ajustement de courbe étaient différents entre les deux jeux de données. Par exemple, la N-nitrosodipropylamine était conforme avec un % RSD du FR de 12,3 % pour les données avec He, mais a nécessité un ajustement linéaire avec H₂ comme gaz vecteur et la source HydroInert. La N-nitrosodiméthylamine (NDMA) a eu besoin d'un ajustement linéaire de 0,2 à 100 µg/mL pour les données générées avec He, mais était conforme aux critères d'étalonnage sur la totalité de la gamme par défaut de 0,02 à 100 µg/mL, avec un % RSD du FR de 17,3 %, avec H₂ comme gaz vecteur et la source HydroInert³. Des différences individuelles pour certains composés étaient à prévoir, car la méthode a été transférée d'un gaz inerte à un gaz plus réactif, et des modifications ont été apportées à l'injecteur et aux paramètres du four.

Durant le développement de méthodes, plusieurs températures de départ du MMI ont été testées afin d'obtenir les meilleurs résultats sur le temps d'analyse global. Dans cette méthode, les meilleurs résultats ont été générés avec une rampe de 250 à 350 °C pour le MMI. La température de l'injecteur a aussi été étudiée, en commençant à une température plus faible de 230 °C, qui a donné de meilleurs résultats pour certains des composés sensibles éluant en premier, comme l'acide benzoïque, mais les HAP éluant en dernier ne se sont pas comportés aussi bien en ce qui concerne les plages linéaires, avec un certain risque d'effet mémoire. Il convient que l'utilisateur optimise les paramètres spécifiques à l'injecteur pour qu'ils répondent aux besoins de son analyse.

La perte de sensibilité due à l'utilisation de H₂ comme gaz vecteur et aux systèmes de spectrométrie de masse existants a clairement été établie. C'est pour cette raison qu'une attention particulière a été portée à la gamme d'étalonnage et à la vérification que la plupart des composés pouvaient atteindre la même gamme d'étalonnage que dans les analyses précédentes avec He. Concernant la sensibilité, 77 composés ont été analysés dans une application précédente selon la méthode EPA 8270 avec du He comme gaz vecteur et un système de GC/MS/MS³. Après comparaison de ces composés avec la même configuration en utilisant la source HydroInert et du H₂ comme gaz vecteur (par GC/MS/MS aussi), seuls 8 composés supplémentaires ont nécessité un ajustement linéaire ou quadratique par rapport aux données avec He. L'acide benzoïque a nécessité un ajustement linéaire avec une gamme d'étalonnage allant de 2 à 100 µg/mL, ce qui est normal, l'ajustement de courbe et la gamme d'étalonnage étant les mêmes entre les données

avec He et les données avec H₂. Pour le 2,4-dinitrophénol, les deux analyses ont eu besoin d'un ajustement linéaire, mais les données obtenues avec H₂ présentaient une gamme plus étroite commençant à 1 µg/mL, au lieu de 0,5 µg/mL pour He. Avec une température d'injecteur partant de 230 °C, la gamme d'étalonnage du 2,4-dinitrophénol débutait à 0,5 µg/mL ; si la limite de détection du 2,4-dinitrophénol est un élément crucial, il est conseillé de développer la méthode pour ce composé particulièrement sensible. Le pentachlorophénol avait le même ajustement de courbe, autrement dit quadratique, et une gamme d'étalonnage allant de 0,5 à 100 µg/mL aussi bien pour les résultats avec H₂ et la source HydroInert que pour les résultats avec He. De son côté, le 4-nitrophénol a respecté les critères d'étalonnage avec un % RSD du FR de 15,34 % avec une gamme de 0,1 à 100 µg/mL pour l'analyse en présence de H₂, tandis que les résultats obtenus avec He ont nécessité un ajustement linéaire de 5 à 160 µg/mL. En outre, la benzidine a pu être identifiée en routine dans toutes les analyses avec H₂ et la source HydroInert en GC/MS/MS ; dans cette méthode spécifique, le % RSD du FR moyen était de 17,5 % pour la totalité de la gamme d'étalonnage étendue allant de 0,02 à 100 µg/mL, alors que les résultats obtenus avec He ne contenaient aucune donnée sur la benzidine. Deux autres exemples de gamme d'étalonnage étendue avec H₂ et la source HydroInert sont le phtalate de bis(2-éthylhexyle) et le phtalate de di-*n*-octyle. Ces deux composés phtalates présentaient une gamme d'étalonnage plus large, allant de 0,05 à 100 µg/mL, avec un ajustement quadratique pour les données obtenues avec H₂, comparativement à l'ajustement quadratique avec He qui allait de 0,5 à 100 µg/mL. Après examen des étalons internes, les % RSD des FR étaient tous inférieurs à 6 %, ce qui indique des performances uniformes pour le H₂ utilisé comme gaz vecteur, la source HydroInert et le système de GC/MS/MS, et aucun problème d'hydrogénation des composés deutérés. Les composés de substitution deutérés, c'est-à-dire le nitrobenzène-d₅, le phénol-d₆ et le *p*-terphényle-d₁₄, ont également confirmé la rétention des liaisons deutérées avec des % RSD de FR moyen inférieurs à 12 % pour les courbes d'étalonnage étendu. Sur les 77 composés entre les données obtenues avec H₂ et celles obtenues avec He, 80 % (60 composés) présentaient une gamme d'étalonnage similaire et plus vaste avec H₂ et la source HydroInert. Utiliser H₂ comme gaz vecteur avec la source HydroInert permet de conserver la sensibilité pour la majeure partie des composés, comparativement aux données obtenues avec He.

Comparaison des facteurs de réponse (FR)

Lorsque l'on fait passer une analyse de He à H₂ comme gaz vecteur, la sensibilité et la conservation des facteurs de réponse (FR) pour les systèmes simple quadripôle et triple quadripôle sont toujours source de préoccupation. Le tableau 6 liste les FR extraits des critères recommandés de la méthode EPA 8270E (tableau 4), les FR d'une analyse par GC/MS avec He comme gaz vecteur, et les FR d'une analyse par GC/MS/MS avec la source HydroInert et H₂ comme gaz vecteur. Tous les systèmes testés contenaient des lentilles d'extraction de 9 mm adaptées au type de source employé (par exemple, la source HydroInert incluait une lentille d'extraction de 9 mm HydroInert). Les FR du tableau 4 de la méthode EPA 8270E sont des critères recommandés et non des exigences pour se conformer à la méthode. Toutefois, idéalement, il est préférable que les FR

soient similaires à ces valeurs recommandées. Pour l'analyse par GC/MS avec He, deux composés ont donné un FR inférieur aux critères recommandés : l'hexachloroéthane et la N-nitroso-di-*n*-propylamine. Pour l'analyse par GC/MS/MS avec H₂ et la source HydroInert, il y a eu 14 composés supplémentaires ayant une valeur de FR inférieure au critère recommandé et à la valeur obtenue avec le système de GC/MS avec He, mais la GC/MS/MS offre aussi la possibilité d'analyser des niveaux de concentration plus bas allant jusqu'à 20 ng/mL, alors que la gamme d'étalonnage normale s'étend de 100 ng/mL à 100 µg/µL. Sept de ces composés à faible FR se trouvaient à maximum 0,2 unités de la valeur de FR suggérée. Il est difficile de déterminer l'importance de cette différence, car les valeurs de FR de référence sont des données générées sur des systèmes de GC/MS simple quadripôle avec He comme gaz vecteur.

Tableau 6. FR de certains composés (classés par ordre alphabétique en anglais) tirés de la méthode EPA 8270E (tableau 4)⁴, analyse par GC/MS simple quadripôle avec He comme gaz vecteur, et analyse par GC/MS/MS triple quadripôle avec la source Agilent HydroInert et H₂ comme gaz vecteur.

Composé	FR tiré de l'EPA 8270E ⁴	FR GC/MS He	FR GC/MS/MS H ₂ et HydroInert
Acénaphène	0,9	1,3	0,2
Acénaphylène	0,9	1,9	0,1
Acétophénone	0,01	1,2	1,0
Anthracène	0,7	1,1	0,9
Benzo[a]anthracène	0,8	1,4	1,0
Benzo(a)pyrène	0,7	1,2	1,0
Benzo(b)fluoranthène	0,7	1,4	1,2
Benzo[g,h,i]pérylène	0,5	1,1	1,3
Benzo[k]fluoranthène	0,7	1,2	1,3
Bis(2-chloroéthoxy)méthane	0,3	0,4	0,7
Bis(2-chloroéthyl) éther	0,7	0,8	0,5
Phtalate de bis-(2-éthylhexyle)	0,01	0,8	0,2
4-Bromophényl-phényl éther	0,1	0,3	0,2
Phtalate de butyle et de benzyle	0,01	0,6	0,1
4-Chloroaniline	0,01	0,4	0,6
4-Chloro-3-méthylphénol	0,2	0,3	0,4
2-Chloronaphtalène	0,8	2,4	0,7
2-Chlorophénol	0,8	0,8	0,5
4-Chlorophényl-phényl éther	0,4	0,7	0,3
Chrysène	0,7	1,2	0,4
Dibenz(a,h)anthracène	0,4	1,1	0,2
Dibenzofurane	0,8	1,7	1,4
Phtalate de di- <i>n</i> -butyle	0,01	1,3	0,5
3,3'-dichlorobenzidine	0,01	0,5	0,1
2,4-Dichlorophénol	0,2	0,3	0,4
Diéthylphtalate	0,01	1,4	0,6
Phtalate de diméthyle	0,01	1,4	0,8
2,4-Diméthylphénol	0,2	0,3	0,4
4,6-Dinitro-2-méthylphénol	0,01	0,2	0,01
2,4-dinitrophénol	0,01	0,2	0,01

Composé	FR tiré de l'EPA 8270E ⁴	FR GC/MS He	FR GC/MS/MS H ₂ et HydroInert
2,4-Dinitrotoluène	0,2	0,4	0,02
2,6-Dinitrotoluène	0,2	0,3	0,03
Phtalate de di- <i>n</i> -octyle	0,01	1,3	0,4
Fluoranthène	0,6	1,2	0,4
Fluorène	0,9	1,3	1,4
Hexachlorobenzène	0,1	0,3	0,4
Hexachlorobutadiène	0,01	0,2	0,4
Hexachlorocyclopentadiène	0,05	0,3	0,03
Hexachloroéthane	0,3	0,2	0,1
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,5	1,2	1,1
Isophorone	0,4	0,6	0,3
2-méthylnaphtalène	0,4	0,7	1,7
2-Méthylphénol	0,7	0,7	0,6
4-Méthylphénol	0,6	1,0	0,7
Naphtalène	0,7	1,1	0,9
2-Nitroaniline	0,01	0,4	0,05
3-Nitroaniline	0,01	0,3	0,02
4-Nitroaniline	0,01	0,3	0,1
Nitrobenzène	0,2	0,3	0,3
2-nitrophénol	0,1	0,2	0,1
4-nitrophénol	0,01	0,2	0,05
N-Nitroso-di- <i>n</i> -propylamine	0,5	0,4	0,03
N-Nitrosodiphénylamine	0,01	2,1	2,9
2,2'-Oxybis-(1-chloropropane)	0,01	0,5	0,03
Pentachlorophénol	0,05	0,2	0,1
Phénanthrène	0,7	1,2	1,1
Phénol	0,8	0,9	0,3
Pyrène	0,6	1,3	0,3
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	0,01	0,4	0,2
2,3,4,6-tétrachlorophénol	0,01	0,4	0,07
2,4,5-trichlorophénol	0,2	0,3	0,2
2,4,6-trichlorophénol	0,2	0,3	0,2

Reproductibilité dans la matrice

Le grand mélange de composés de la méthode EPA 8270 a aussi été dilué à une concentration de 0,4 µg/mL pour servir d'étalon de vérification de l'étalonnage, puisque 0,4 µg/mL n'était pas un point d'étalonnage spécifique. Afin de tester la reproductibilité de la source HydroInert en GC/MS/MS avec H₂ comme gaz vecteur, l'étalon a été injecté en sandwich avec 1 µL d'une matrice de sol composite afin de simuler un échantillon de matrice dopé. Cette injection a été répétée 10 fois afin de comprendre la robustesse de la méthode, et de rechercher une intensification, une suppression ou une éventuelle contamination due à la matrice de sol. Le tableau 7 contient les données suivantes pour chaque composé : concentration calculée de la vérification de l'étalonnage à 0,4 µg/mL dans le solvant, concentration moyenne des 10 répliques de la vérification de l'étalonnage à 0,4 µg/mL dans la matrice de sol, % RSD des 10 répliques d'injection dans la matrice de sol, et pourcentage de recouvrement comparant les concentrations dans la matrice de sol et dans le solvant.

Les composés dont la gamme d'étalonnage n'incluait pas 0,2 µg/mL ou un niveau plus bas ont été exclus du tableau. Pour l'étalon à 0,4 µg/mL dans le solvant, seuls cinq composés étaient en dehors de la fenêtre de vérification de l'étalonnage de ± 20 % : le sulfotep, le diméthoate, le diallate I, l'aramite I et le 7,12-diméthylbenz[a]anthracène. Les trois premiers composés ont tous été étalonnés avec un ajustement quadratique, et cette concentration de vérification est basse, ce qui pourrait expliquer les valeurs élevées. En règle générale, l'étalon de vérification de l'étalonnage est plus proche du point intermédiaire de la courbe d'étalonnage, mais cette étude s'intéressait aux limites basses avec une concentration dans la colonne de 0,02 µg/mL. L'aramite I était juste au-dessus de la limite

de 20 % à 0,481 µg/mL, tandis que le 7,12-diméthylbenz[a]anthracène était à peu près à la moitié de la concentration attendue à 0,22 µg/mL. Tous les autres composés à proximité du 7,12-benz[a]anthracène étaient dans la limite des 20 % ; on ne sait pas pourquoi ce résultat en particulier était si bas. Pour les répliques d'injection dans le sol, tous les composés à l'exception de deux molécules ont donné un % RSD inférieur à 10 %, ce qui montre la robustesse de la méthode, même lors de l'analyse d'échantillons dans la matrice.

Concernant les concentrations moyennes dans la matrice, 17 composés sont ressortis en dehors de la limite de ± 20 % ; 5 de ces composés ont donné une concentration juste au-dessus de 0,48 µg/mL (moins de 0,49 µg/mL), ce qui peut indiquer une augmentation mineure du signal due à la matrice. Dix de ces composés se trouvaient à moins de 140 % de la concentration attendue de 0,4 µg/mL ; en outre, en calculant le pourcentage de recouvrement en comparant la concentration dans le sol à la concentration dans le solvant, seuls six composés étaient en dehors d'une plage de rendement de ± 20 %, ce qui suggère à nouveau une augmentation du signal. La concentration moyenne signalée pour le phtalate de bis(2-éthylhexyle) était de 0,89 µg/mL, suggérant la présence de phtalate de bis(2-éthylhexyle) dans la matrice de sol. D'un autre côté, il semble que le famphur ait subi une suppression due à la matrice, car sa concentration moyenne dans la matrice était de 0,272 µg/mL, contre 0,402 µg/mL dans le solvant. En résumé, dans le cadre des tests sur la matrice de sol, il a été facile de détecter de manière répétable l'étalon de vérification de l'étalonnage à 0,4 µg/mL dans la matrice, avec plus de 85 % des composés ressortant dans les limites de ± 20 % de la gamme d'étalonnage. En général, la vérification de l'étalonnage se fait dans un solvant, auquel cas plus de 95 % des composés étaient dans les limites de ± 20 % de la gamme d'étalonnage.

Tableau 7. Comparaison de la concentration calculée dans le solvant de l'étalon de vérification de l'étalonnage à 0,4 µg/mL, de la concentration moyenne (10 répliques d'injection) de l'étalon à 0,4 µg/mL dans la matrice de sol, % RSD des 10 répliques d'injection, et pourcentage de recouvrement de l'étalon à 0,4 µg/mL dans la matrice par rapport au recouvrement dans le solvant.

N°	Nom	Concentration calculée (0,4 µg/mL dans le solvant)	Concentration moyenne dans la matrice du dopage à 0,4 µg/mL	% RSD des 10 répliques	Recouvrement dans la matrice
1	NDMA	0,45	0,47	1,95 %	104 %
2	Pyridine	0,46	0,45	2,68 %	97 %
3	2-Picoline	0,45	0,45	2,54 %	100 %
4	N-Nitroso-N-méthyléthylamine	0,44	0,46	1,75 %	106 %
5	Méthanesulfonate de méthyle	0,47	0,46	0,31 %	99 %
6	2-Fluorophénol	0,46	0,45	0,94 %	99 %
7	N-Nitroso-N-diéthylamine	0,46	0,46	1,37 %	100 %
8	Méthanesulfonate d'éthyle	0,45	0,45	0,68 %	99 %
9	Phénol-d ₆	0,46	0,45	0,67 %	99 %
10	Phénol	0,46	0,44	1,73 %	96 %
11	Aniline	0,46	0,46	1,51 %	100 %
12	Bis(2-chloroéthyl) éther	0,46	0,45	0,87 %	99 %
13	2-Chlorophénol	0,44	0,45	1,28 %	101 %

N°	Nom	Concentration calculée (0,4 µg/mL dans le solvant)	Concentration moyenne dans la matrice du dopage à 0,4 µg/mL	% RSD des 10 répliques	Recouvrement dans la matrice
14	1,3-Dichlorobenzène	0,46	0,46	0,56 %	100 %
15	1,4-Dichlorobenzène	0,47	0,46	0,57 %	98 %
16	Alcool benzylique	0,42	0,45	2,08 %	108 %
17	1,2-Dichlorobenzène	0,47	0,46	0,87 %	99 %
18	2-Méthylphénol (o-crésol)	0,44	0,44	1,50 %	99 %
19	Bis(2-chloro-1-méthyléthyl) éther	0,47	0,46	4,86 %	97 %
20	N-Nitrosopyrrolidine	0,45	0,47	3,45 %	103 %
21	4-Méthylphénol (p-crésol)	0,40	0,42	1,65 %	104 %
22	Acétophénone	0,45	0,45	1,71 %	100 %
23	N-Nitrosodi-n-propylamine	0,42	0,43	5,84 %	103 %
24	4-Nitrosomorpholine	0,42	0,45	3,11 %	107 %
25	o-Toluidine	0,47	0,47	1,44 %	99 %
26	Hexachloroéthane	0,44	0,48	2,32 %	109 %
27	Nitrobenzène-d ₅	0,43	0,49	2,66 %	112 %
28	Nitrobenzène	0,43	0,48	3,02 %	110 %
29	N-Nitrosopiperidine	0,42	0,43	2,72 %	104 %
30	Isophorone	0,43	0,44	1,53 %	103 %
31	2-nitrophénol	0,46	0,49	2,06 %	106 %
32	2,4-Diméthylphénol	0,43	0,43	1,30 %	100 %
33	Bis(2-chloroéthoxy)méthane	0,44	0,44	0,54 %	101 %
34	2,4-Dichlorophénol	0,40	0,43	0,92 %	106 %
35	1,2,4-trichlorobenzène	0,46	0,46	0,56 %	100 %
37	Naphtalène	0,47	0,46	0,66 %	98 %
38	4-Chloroaniline	0,45	0,46	1,13 %	102 %
39	2,6-Dichlorophénol	0,41	0,44	1,32 %	106 %
40	Hexachlorobutadiène	0,46	0,46	0,52 %	100 %
41	p-Phénylènediamine	0,45	0,44	3,75 %	97 %
42	N-Nitrosodi-n-butylamine	0,42	0,44	1,67 %	104 %
43	4-Chloro-3-méthylphénol	0,43	0,43	1,45 %	101 %
44	2-méthylnaphtalène	0,47	0,47	0,60 %	99 %
45	Hexachlorocyclopentadiène	0,41	0,40	3,72 %	96 %
46	1,2,4,5-tétrachlorobenzène	0,47	0,47	1,39 %	99 %
47	2,4,6-trichlorophénol	0,42	0,43	1,47 %	103 %
48	2,4,5-trichlorophénol	0,41	0,39	4,58 %	97 %
49	2-Fluorobiphényle	0,47	0,46	0,74 %	99 %
50	1-Chloronaphtalène	0,47	0,46	0,78 %	98 %
51	2-Chloronaphtalène	0,47	0,46	1,55 %	98 %
52	2-Nitroaniline	0,44	0,53	0,90 %	120 %
53	Phtalate de diméthyle	0,42	0,44	0,92 %	106 %
54	2,6-Dinitrotoluène	0,44	0,47	2,90 %	106 %
55	Acénaphtylène	0,44	0,43	2,28 %	99 %
56	m-Nitroaniline	0,39	0,43	4,35 %	112 %
57	Acénaphène	0,48	0,46	1,14 %	95 %
59	Pentachlorobenzène	0,46	0,45	1,85 %	98 %
60	4-nitrophénol	0,37	0,44	3,35 %	120 %
61	Dibenzofurane	0,47	0,46	0,58 %	99 %

N°	Nom	Concentration calculée (0,4 µg/mL dans le solvant)	Concentration moyenne dans la matrice du dopage à 0,4 µg/mL	% RSD des 10 répliques	Recouvrement dans la matrice
62	2,4-Dinitrotoluène	0,42	0,44	3,98 %	105 %
63	1-naphtylamine	0,37	0,47	1,19 %	126 %
64	2,3,4,6-tétrachlorophénol	0,40	0,42	1,79 %	106 %
65	2-naphtylamine	0,40	0,44	1,66 %	110 %
66	Diéthylphtalate	0,41	0,45	1,02 %	111 %
67	Fluorène	0,47	0,47	0,82 %	101 %
68	Thionazine	0,42	0,46	2,38 %	109 %
69	5-Nitro- <i>o</i> -toluidine	0,40	0,45	8,22 %	114 %
70	4-Chlorophényl phényl éther	0,48	0,46	1,00 %	96 %
71	4-Nitroaniline	0,43	0,38	7,92 %	88 %
72	2-Méthyl-4,6-dinitrophénol (DNOC)	0,46	0,52	5,22 %	112 %
73	N-Nitrosodiphénylamine	0,46	0,46	0,97 %	101 %
74	Diphénylamine	0,45	0,47	0,94 %	104 %
75	Azobenzène	0,47	0,50	2,62 %	107 %
76	2,4,6-Tribromophénol	0,42	0,43	3,11 %	104 %
77	Sulfotep	0,53	0,52	4,03 %	97 %
78	Diméthoate	0,64	0,52	12,70 %	81 %
79	Diallate I	2,70	0,53	2,91 %	102 %
80	Phorate	0,47	0,53	2,47 %	111 %
81	Phénacétine	0,42	0,44	1,40 %	105 %
82	4-Bromophényl phényl éther	0,45	0,44	2,94 %	98 %
83	Hexachlorobenzène	0,46	0,46	1,43 %	100 %
85	Pentachloronitrobenzène	0,41	0,46	3,62 %	111 %
86	4-Aminobiphényle	0,44	0,45	1,56 %	103 %
87	Propyzamide	0,40	0,43	1,92 %	107 %
88	Phénanthrène	0,48	0,48	0,67 %	101 %
89	Dinosébe	0,42	0,43	3,59 %	103 %
90	Disulfoton	0,43	0,48	2,15 %	111 %
91	Anthracène	0,44	0,46	1,26 %	104 %
92	Parathion-méthyl	0,42	0,40	1,25 %	94 %
93	Phtalate de di- <i>n</i> -butyle	0,38	0,41	1,25 %	106 %
94	4-Nitroquinoline-1-oxyde	0,42	0,41	11,49 %	97 %
95	Parathion	0,41	0,45	2,50 %	112 %
96	Fluoranthène	0,47	0,47	0,79 %	100 %
97	Benzidine	0,42	0,45	7,96 %	105 %
98	Pyrène	0,47	0,48	0,38 %	101 %
99	<i>p</i> -Terphényle- <i>d</i> ₁₄	0,46	0,46	0,82 %	101 %
100	Aramite I	0,48	0,51	2,28 %	106 %
101	Aramite II	0,48	0,50	2,85 %	105 %
102	<i>p</i> -(Diméthylamino)azobenzène	0,47	0,51	2,10 %	108 %
103	Chlorobenzilate	0,41	0,45	1,07 %	108 %
104	Famphur	0,40	0,27	3,75 %	68 %
105	3,3'-diméthylbenzidine	0,46	0,47	2,96 %	101 %
106	Phtalate de butyle et de benzyle	0,40	0,43	1,32 %	109 %
107	Benz[a]anthracène	0,44	0,45	0,31 %	101 %
108	3,3'-dichlorobenzidine	0,41	0,43	2,23 %	105 %

N°	Nom	Concentration calculée (0,4 µg/mL dans le solvant)	Concentration moyenne dans la matrice du dopage à 0,4 µg/mL	% RSD des 10 répliques	Recouvrement dans la matrice
109	Chrysène	0,47	0,47	0,62 %	99 %
110	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	0,44	0,89	1,80 %	205 %
111	Phtalate de di-n-octyle	0,43	0,45	1,37 %	104 %
112	Benzo[b]fluoranthène	0,44	0,46	1,25 %	105 %
113	7,12-diméthylbenz(a)anthracène	0,22	0,40	1,83 %	182 %
114	Benzo(k)fluoranthène	0,46	0,43	2,74 %	94 %
115	Benzo[a]pyrène	0,41	0,42	2,09 %	103 %
116	3-méthylcholanthrène	0,40	0,41	1,34 %	104 %
117	Dibenz(a,j)acridine	0,44	0,46	1,56 %	104 %
118	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0,41	0,42	1,01 %	104 %
119	Dibenz[a,h]anthracène	0,43	0,44	3,11 %	103 %
120	Benzo[g,h,i]pérylène	0,43	0,44	1,87 %	104 %

Conclusion

En raison de la grande sensibilité atteinte en mode MRM et de l'inertie de la source Agilent HydroInert en présence de H₂ comme gaz vecteur, 92,5 % des 120 composés testés ont pu être détectés et étalonnés dans la gamme d'étalonnage normale de la méthode EPA 8270E allant de 0,1 à 100 µg/mL, et 77 composés ont atteint la gamme d'étalonnage étendue de 0,02 à 100 µg/mL. De plus, seuls 16 composés ont nécessité un ajustement de courbe pour respecter les critères d'étalonnage de la méthode EPA 8270E. Les critères de la méthode EPA 8270E ont été satisfaits pour un étalonnage initial sur une gamme de travail allant de 0,02 à 100 µg/mL en une seule et même analyse d'une durée de 12 minutes avec H₂ comme gaz vecteur et la source HydroInert, tout en conservant la fidélité spectrale et les transitions MRM existantes pour les composés sensibles à la réactivité de H₂.

Références

1. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D. *Agence de protection de l'environnement des États-Unis*, révision 4, février **2007**.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E. *Agence de protection de l'environnement des États-Unis*, révision 4, juin **2018**.
3. Churley, M.; Quimby, B.; Andrianova, A. A Fast Method for EPA 8270 in MRM Mode Using the 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS, *note d'application Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-0691EN, **2019**.

www.agilent.com

DE73549906

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Imprimé aux États-Unis, le 27 mai 2022
5994-4891FR