

Analyse des composés organiques semi-volatils par chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse avec de l'hydrogène comme gaz vecteur et la source Agilent 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. Les récentes tensions sur le marché de l'hélium (He) ont poussé les entreprises à étudier activement l'hydrogène (H₂) comme gaz vecteur, mais la plupart des analyses GC/MS ont une sensibilité réduite et présentent une hydrogénation ou une déchloration des composés au sein des sources d'ionisation. Avec H₂ comme gaz vecteur, la source Agilent HydroInert conserve sa capacité à analyser une vaste gamme d'étalonnage (de 0,1 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

La GC/MS est considérée comme la technique analytique de choix pour l'analyse des composés organiques semi-volatils (COSV). Les organismes réglementaires gouvernementaux ont établi des méthodes et défini des critères de performance pour la mesure des COSV identifiés comme polluants dans les matrices environnementales et industrielles. Par exemple, la méthode 8270 (versions 8270D et 8270E) de l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA) contient une liste de plus de 200 composés pouvant être analysés par GC/MS dans les extraits de déchets solides, de sol, d'air et d'eau.^{1,2} La méthode 8270 contient des COSV appartenant à plusieurs classes de composés qui incluent des acides, des bases, des composés neutres et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Cette méthode comporte également des spécifications et des exigences détaillées pour l'analyse quantitative des COSV.

La disponibilité de l'hélium (He) est un sujet de préoccupation depuis plusieurs années, mais l'intérêt de passer à d'autres gaz vecteurs comme l'hydrogène (H₂) s'est grandement accru dernièrement. Cependant, les systèmes de MS existants posent des problèmes d'hydrogénation de certains groupements fonctionnels comme les composés nitrés, ou de déchloration des composés fortement chlorés ; ces phénomènes peuvent altérer le spectre de masse d'un pic sur le chromatogramme d'ions totaux (TIC) et provoquer une éventuelle erreur d'identification des composés. Une nouvelle source d'ions avec extracteur destinée aux systèmes de GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus s'attaque aux problèmes liés à H₂ et permet d'améliorer les performances des applications de GC/MS utilisant H₂ comme gaz vecteur. La source Agilent HydroInert avec H₂ comme gaz vecteur conserve la fidélité spectrale et permet aux utilisateurs de continuer à utiliser les bibliothèques de spectres de masse et les méthodes quantitatives existantes basées sur He.

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. De plus, 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 0,1 et 100 µg/mL, avec moins 20 % des composés nécessitant une courbe d'ajustement linéaire.

Données expérimentales

Un ensemble de solutions étalons mères contenant 119 composés cibles et substitués 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 constitué de six HAP deutérés (référence ISM-560) 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 substitués dans les mélanges étalons : 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 une 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 substitués, 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 obtenir les paramètres de l'étalonnage et du réglage du système de MS.

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

Méthodes instrumentales

Le système de GC Agilent 8890 a été configuré avec une colonne Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert (référence 121-5523UI) en interface avec un système de MS Agilent 5977B Inert Plus doté d'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 MSD (tableau 3) ont été optimisés pour obtenir une méthode de 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, comme la gamme et le taux de balayage.

Instruments

Tableau 2. Instruments et consommables GC et MSD.

Paramètre	Valeur
GC	Système de GC Agilent 8890
MS	GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus
Source	Source Agilent HydroInert avec lentille d'extraction HydroInert de 9 mm
Seringue	Seringue Gamme Bleue pour passeur automatique d'échantillons Agilent, 10 µL, piston à embout en PTFE (référence G4513-80203)
Colonne	Agilent DB-5ms Ultra Inert, 20 m × 0,18 mm, 0,36 µm (réf. 121-5523UI)
Insert d'injection	Insert d'injection Agilent Ultra Inert, avec division, 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	230 °C, avec division 10:1
Programme de température de colonne	40 °C (palier de 0 min), 30 °C/min jusqu'à 320 °C (palier de 2 min)
Gaz vecteur et débit	H ₂ , 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
Balayage	m/z 35 à 500
Réglage	Etune.u
Facteur de gain	0,5
Seuil	0
Échantillons A/N	4

Développement de méthodes

Passer de He à H₂ en guise de gaz vecteur a généré plusieurs difficultés pour les analyses selon la méthode EPA 8270 sur un instrument de GC/MS simple quadripôle. Il est nécessaire de trouver le juste équilibre entre sensibilité, pression et débit de l'injecteur, et capacité et dimensions de la colonne, pour atteindre la gamme d'étalonnage requise de 0,1 à 100 µg/mL pour la plupart des composés. Par exemple, si l'analyse typique de la méthode EPA 8270 effectuée avec He comme gaz vecteur et une colonne DB-5ms Ultra Inert de 30 m × 0,25 mm et 0,25 µm était modifiée pour utiliser sur une colonne DB-5ms Ultra Inert de 20 m × 0,18 mm et 0,18 µm avec H₂ comme gaz vecteur, cette colonne de 20 m aurait ~33 % de la capacité de colonne de 30 m, et nécessiterait donc une modification des paramètres d'injection pour éviter de saturer la colonne. Toutefois, des limitations en matière de sensibilité ont été observées lors de l'utilisation d'une injection avec division 20:1, avec des difficultés à atteindre une concentration injectée inférieure à 0,5 µg/mL (25 ng/mL sur la colonne), et recourir à Etune.u n'a pas permis de résoudre le problème. Une autre méthode étudiée : utilisait une colonne DB-5ms Ultra Inert de 30 m × 0,25 mm et 0,25 µm avec une injection pulsée sans division et un débit de 1,5 mL/min. Cette méthode a permis d'atteindre la concentration de la limite basse, égale à 0,1 µg/mL, pour la majeure partie des composés, mais a généré des pics fortement élargis sur l'avant au-dessus de ~ 75 µg/mL, indiquant une saturation et provoquant de plus en plus une hausse des ajustements linéaires. Une injection pulsée avec division 10:1 a été testée pour la méthode avec la colonne de 30 m avec un réglage effectué avec Atune.u, mais la plupart des composés n'ont pas été détectés à 0,1 µg/mL. Divers paramètres d'injection ont été testés pour la colonne utilisée (colonne DB-5ms Ultra Inert de 20 m × 0,18 mm et 0,36 µm), de même que les deux algorithmes Atune et Etune. Les paramètres de méthode finaux, figurant dans le tableau 3, ont permis d'obtenir le meilleur compromis entre capacité de colonne, sensibilité, et capacité à produire des résultats d'étalonnage dans la gamme de 0,1 à 100 µg/mL. Alors que l'algorithme atune serait préférable, la concentration la plus faible était vers 0,2 µg/mL pour la majorité des composés.

Résultats et discussion

Fidélité spectrale

Une préoccupation majeure de l'utilisation de H₂ comme gaz vecteur est l'altération du spectre de masse des composés nitrés et des composés fortement halogénés. En présence de H₂, de surfaces métalliques et à haute température, les groupements fonctionnels nitrés sont hydrogénés en amines, et les composés fortement chlorés sont déchlorés ; et tous ces facteurs sont présents dans un spectromètre de masse. Voici un exemple des avantages qu'offre la source HydroInert pour le nitrobenzène. Dans une expérience réalisée avec une source d'ions avec extracteur dotée d'une lentille d'extraction de 3 mm, sur un mélange de composés comprenant entre autres du nitrobenzène (référence SVM-122-1), H₂ a été utilisé comme gaz vecteur. L'hydrogénation du nitrobenzène (m/z 123) produit de l'aniline (m/z 93). L'étude du spectre de masse correspondant au pic du chromatogramme d'ions totaux (TIC) avec la source d'ions avec extracteur et H₂ comme gaz vecteur a donné le spectre de masse de la figure 1A. On constate une forte abondance pour le rapport m/z 93 et une faible abondance pour le rapport m/z 123, ce qui indique la conversion du nitrobenzène en aniline dans la source ; l'occurrence de ce phénomène dans la source est confirmée par le fait que le spectre de masse est observé au temps de rétention du nitrobenzène, qui est bien séparé de celui de l'aniline. Comparativement, le même mélange contenant du nitrobenzène a été analysé avec une source HydroInert (équipée d'une lentille d'extraction de 9 mm) : dans ce cas, on observe sur le spectre de masse (figure 1B) la distribution attendue pour les rapports m/z 123 et 93, ce qui montre que le nitrobenzène est conservé dans la source sans être converti en aniline. Cette comparaison peut également être examinée sur les chromatogrammes d'ions extraits (EIC) présentés aux figures 2A (conversion dans la source d'ions avec extracteur) et 2B (avec la source HydroInert, rétention du nitrobenzène) : on observe une amélioration du rapport 123/93 avec la source HydroInert, tandis que la superposition des EIC avec la source avec extracteur indique une conversion significative vers m/z 93 et une traînée importante.

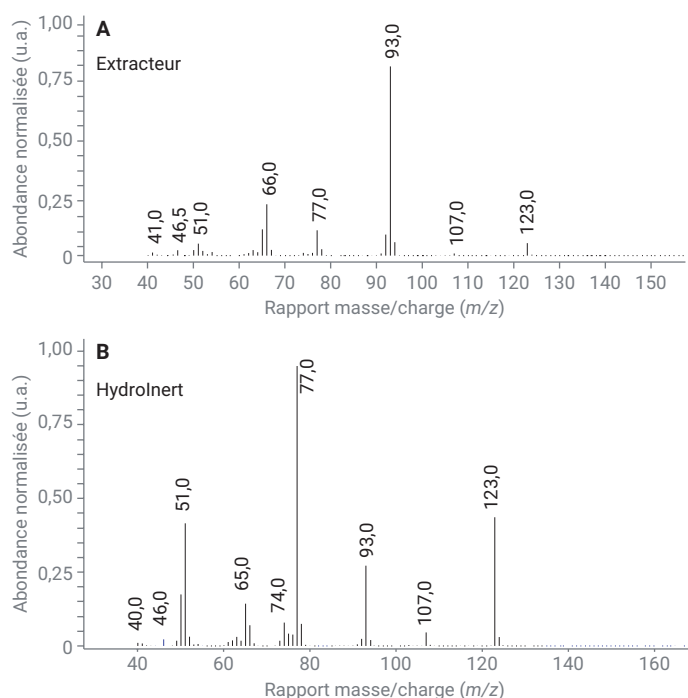


Figure 1. Spectres de masse du pic éluant au temps de rétention du nitrobenzène avec H₂ comme gaz vecteur dans (A) une source d'ions avec extracteur dotée d'une lentille d'extraction de 3 mm, montrant une hydrogénation en aniline avec l'ion de m/z 93 particulièrement abondant, et (B) une source Agilent HydroInert, montrant un spectre de masse amélioré corrélé avec le nitrobenzène.

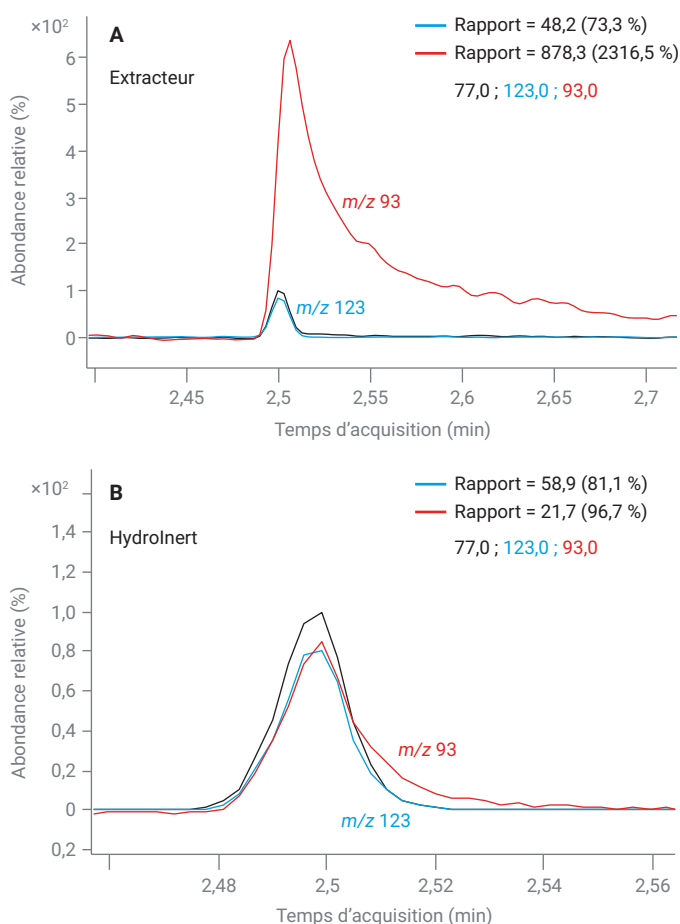


Figure 2. EIC du nitrobenzène avec H₂ comme gaz vecteur dans (A) une source d'ions avec extracteur dotée d'une lentille d'extraction de 3 mm, montrant une hydrogénation en aniline avec l'ion de m/z 93 particulièrement abondant, et (B) une source Agilent HydroInert, donnant un meilleur rapport m/z 123/93.

Mélange de réglage pour GC/MS

Un composant essentiel de la méthode EPA 8270 est le critère de réglage associé aux rapports d'intensité des ions de la DFTPP. Cette méthode a employé l'algorithme Etune pour le facteur d'augmentation du signal de 10, afin de contrebalancer l'injection avec division. Pour le système de GC/MS simple quadripôle, les critères concernant les rapports d'intensité des ions pour la DFTPP, issus du tableau 3 des méthodes EPA 8270E et 8270D, ont été utilisés pour tester la source HydroInert avec H₂ comme gaz vecteur.^{1,2} La méthode EPA 8270D contient davantage de critères relatifs aux rapports d'intensité des ions que l'EPA 8270E, qui reflète le tableau de critères de l'EPA 525. Le tableau 4 résume 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 étaient conformes aux critères. Toutes les abondances relatives mesurées se sont avérées conformes aux critères applicables aux rapports d'intensité des ions des méthodes EPA 8270E et 8270D.

Tableau 4. Ions de la DFTPP, critères applicables à l'abondance extraits des méthodes EPA 8270E et 8270E^{1,2}, abondance relative mesurée, et conformité/non-conformité de l'abondance relative.

Masse cible (m/z)	Critères relatifs à l'abondance des ions	Abondance relative mesurée	Conforme/ Non conforme
51	*10 à 80 % de m/z 198	38,5 %	Conforme
68	< 2 % de m/z 69	1,0 %	Conforme
69	Présent	36,5 %	Conforme
70	< 2 % de m/z 69	0,4 %	Conforme
127	*10 à 80 % de m/z 198	54,4 %	Conforme
197	< 2 % de m/z 198	0,0 %	Conforme
198	Pic de base ou présent *ou > 50 % de m/z 442	51,6 %	Conforme
199	5 à 9 % de m/z 198	5,0 %	Conforme
275	10 à 60 % de pic de base	30,4 %	Conforme
365	> 1 % de pic de base	4,9 %	Conforme
441	< 150 % de m/z 443 présent *mais < 24 % de 442	83,1 %, *15,7 %	Conforme
442	Pic de base ou présent *ou > 50 % de m/z 198	100 % (pic de base)	Conforme
443	15 à 24 % de m/z 442	18,9 %	Conforme

* Indique la différence entre les exigences de la méthode EPA 8270D et celles de l'EPA 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 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 de l'injecteur entre 230 et 250 °C, ou d'utiliser un injecteur à température programmable, comme l'injecteur multimode, afin de protéger les composés actifs tout en ayant la possibilité d'augmenter la température jusqu'à 320 °C pour chasser les HAP. Cette étude a été réalisée avec l'injecteur la plus répandu dans les laboratoires, autrement dit l'injecteur split/splitless (avec ou sans division), en le chauffant à 230 °C.

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 a montré que la décomposition du DDT (%) était de 0,2 %, que le facteur de traînée du pentachlorophénol était de 1,2, et que celui de la benzidine était de 1,3. 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.

Critères d'étalonnage

Pour cette méthode d'une durée de 12 minutes, l'étalonnage initial consistait en 13 niveaux répartis sur la gamme de concentration allant de 0,1 à 100 µg/mL. La figure 3 représente un TIC des analytes cibles, des substituts et des étalons internes.

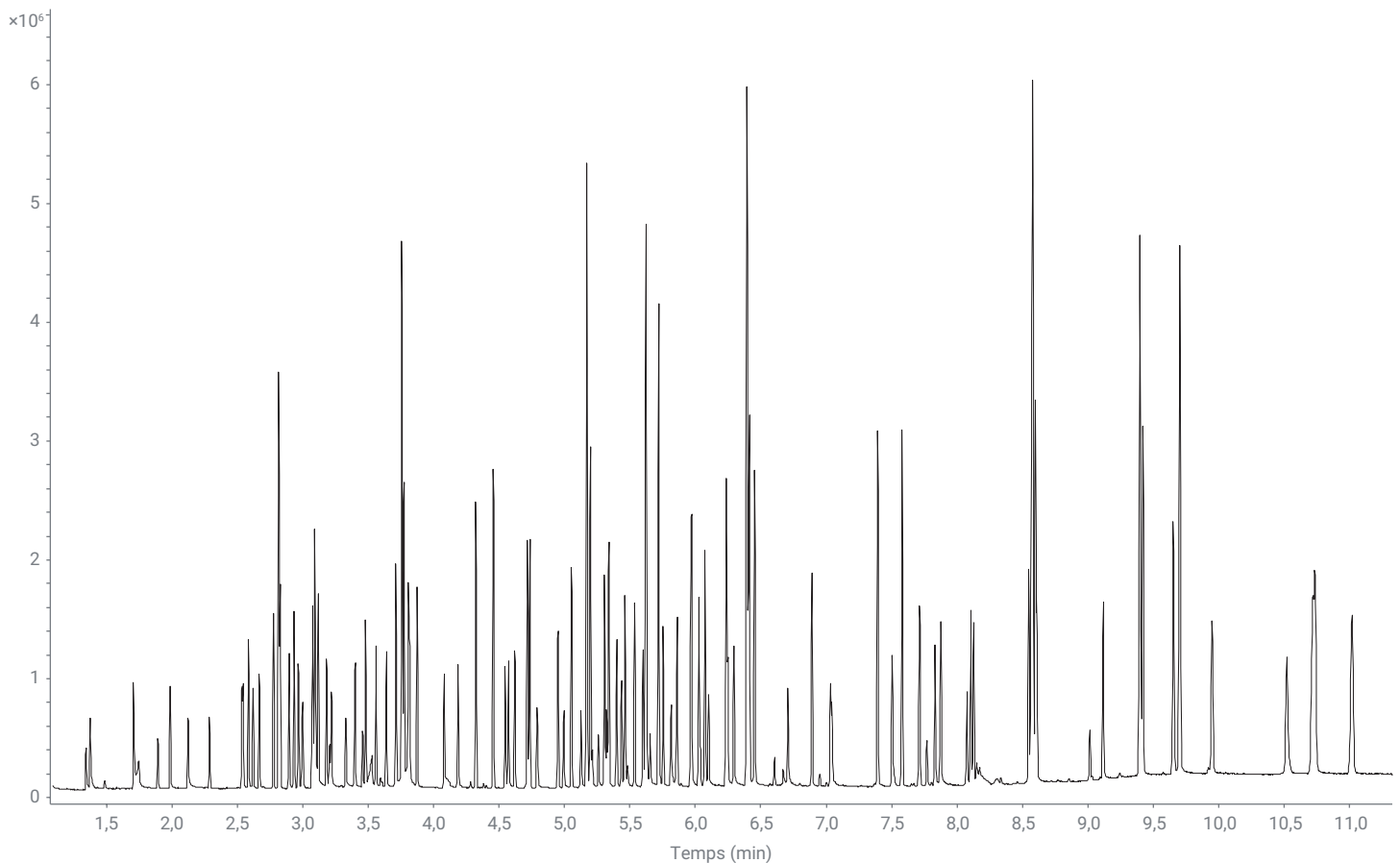


Figure 3. TIC du mélange étalon à 20 µg/mL contenant 119 analytes cibles et substitués ainsi que six étalons internes avec H₂ comme gaz vecteur et la source Agilent HydroInert.

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 (EIC de m/z 178), le benz[a]anthracène et le chrysène (EIC de m/z 228), ainsi que le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène (EIC de m/z 252). Les trois paires

d'isomères sont présentées à la figure 4 à une concentration intermédiaire de 5 µg/mL ; le phénanthrène et l'anthracène (figure 4A) sont résolus à la ligne de base, le benz[a]anthracène et le chrysène (figure 4B) sont quasiment résolus à la ligne de base, et le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène (figure 4C) sont résolus à plus de 50 %, ce qui satisfait les critères de la méthode EPA 8270.

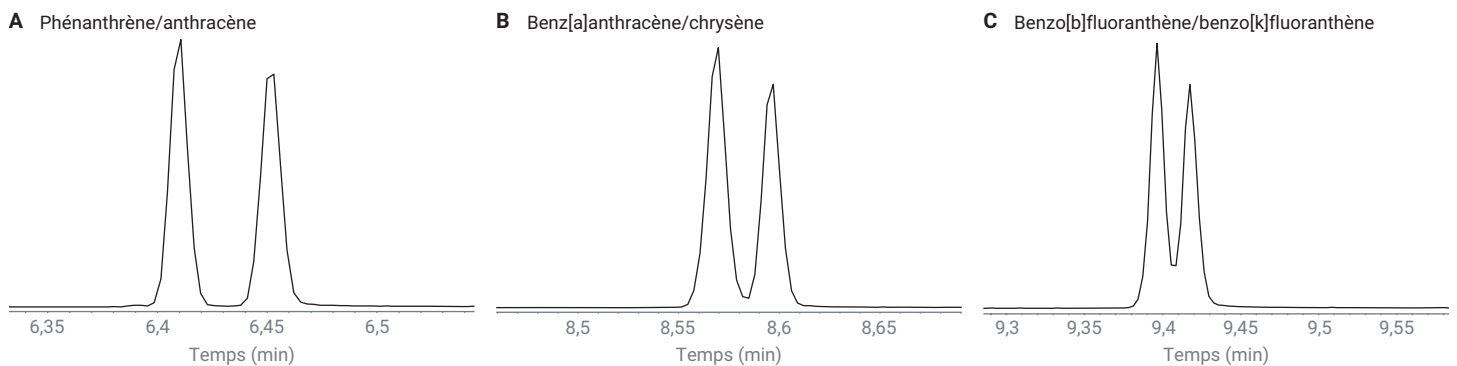


Figure 4. EIC d'un étalon intermédiaire (5 µg/mL) correspondant aux paires d'isomères critiques : (A) phénanthrène et anthracène (EIC de m/z 178) ; (B) benz[a]anthracène et chrysène (EIC de m/z 228) ; (C) benzo[b]fluoranthène et benzo[k]fluoranthène (EIC de m/z 252).

Comparaison des facteurs de réponse entre l'hydrogène et l'hélium utilisés comme gaz vecteur

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 sont toujours source de préoccupation. Le tableau 5 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 avec une injection sans division, puis avec une injection pulsée avec division, et les FR d'une analyse par GC/MS avec la source Hydrolnert et H₂ comme gaz vecteur. Comme la méthode avec H₂ repose sur une injection avec division, l'injection pulsée avec division utilisant He fournit une bonne comparaison, les données sans division avec He représentant l'analyse traditionnelle. Les FR de la méthode EPA 8270E (tableau 4) 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 (injection sans division), deux composés ont donné un FR inférieur aux critères recommandés : l'hexachloroéthane et la N-nitroso-di-*n*-propylamine ; les FR de ces composés étaient également faibles pour les résultats avec la source Hydrolnert et H₂. Pour l'analyse par GC/MS avec source Hydrolnert et H₂, cinq composés supplémentaires ont donné un FR inférieur aux critères recommandés, dont quatre à plus ou moins 0,1 point. Par exemple, les critères recommandés pour le FR pour le bis(2-chloroéthyl)éther est de 0,7 et le FR par GC/MS avec H₂ et la source Hydrolnert était de 0,6. Pour les résultats de GC/MS avec He et injection pulsée avec division, tous les FR obtenus étaient égaux ou supérieurs aux valeurs recommandées par l'EPA, mais ce jeu de données ne contenait pas de FR pour les sept composés figurant dans le tableau 5. Au total, seuls sept composés sur les 72 listés au tableau 5 avaient un FR inférieur à la valeur recommandée par l'EPA pour les résultats de GC/MS avec H₂ et la source Hydrolnert ; cinq d'entre eux se trouvaient à 0,1 point de la valeur de FR recommandée, et les deux autres valeurs de FR se trouvaient au maximum à 0,3 point de la valeur recommandée.

Tableau 5. FR de certains composés tirés de la méthode EPA 8270E (tableau 4 dans la méthode EPA)², analyse par GC/MS simple quadripôle avec He comme gaz vecteur³, analyse par GC/MS simple quadripôle avec He et injection pulsée avec division⁴, et analyse par GC/MS simple quadripôle avec la source Agilent Hydrolnert et H₂ comme gaz vecteur.

Composé	Facteurs de réponse			
	Tirés de l'EPA 8270E	GC/MS He ³	GC/MS He, division pulsée ⁴	GC/MS H ₂ Hydrolnert
Acénaphène	0,9	1,3	1,1	1,1
Acénaphylène	0,9	1,9	2,0	1,4
Acétophénone	0,01	1,2	--	0,4
Anthracène	0,7	1,1	1,1	1,0
Benzo[a]anthracène	0,8	1,4	1,3	1,5
Benzo(a)pyrène	0,7	1,2	1,0	0,9
Benzo(b)fluoranthène	0,7	1,4	1,0	1,2
Benzo[g,h,i]pérylène	0,5	1,1	1,1	1,0
Benzo[k]fluoranthène	0,7	1,2	1,1	1,2
Bis(2-chloroéthoxy)méthane	0,3	0,4	0,4	0,3
Bis(2-chloroéthyl) éther	0,7	0,8	1,1	0,6
Phtalate de bis-(2-éthylhexyle)	0,01	0,8	0,5	0,5
4-Bromophényl-phényl éther	0,1	0,3	0,2	0,2
Phtalate de butyle et de benzyle	0,01	0,6	0,5	0,3
4-Chloroaniline	0,01	0,4	0,4	0,4
4-Chloro-3-méthylphénol	0,2	0,3	0,2	0,2
2-Chloronaphtalène	0,8	2,4	1,2	1,0
2-Chlorophénol	0,8	0,8	1,2	0,7
4-Chlorophényl-phényl éther	0,4	0,7	0,6	0,5
Chrysène	0,7	1,2	1,2	1,1
Dibenz(a,h)anthracène	0,4	1,1	1,0	1,0
Dibenzofurane	0,8	1,7	1,7	1,5
Phtalate de di- <i>n</i> -butyle	0,01	1,3	1,2	0,8
3,3'-dichlorobenzidine	0,01	0,5	--	0,4
2,4-Dichlorophénol	0,2	0,3	0,3	0,2
Diéthylphtalate	0,01	1,4	1,3	1,0
Phtalate de diméthyle	0,01	1,4	1,3	1,0
2,4-Diméthylphénol	0,2	0,3	0,3	0,3
4,6-Dinitro-2-méthylphénol	0,01	0,2	--	0,1
2,4-dinitrophénol	0,01	0,2	--	0,1
2,4-Dinitrotoluène	0,2	0,4	0,3	0,2
2,6-Dinitrotoluène	0,2	0,3	0,3	0,2
Phtalate de di- <i>n</i> -octyle	0,01	1,3	1,4	0,8
Fluoranthène	0,6	1,2	1,2	1,2
Fluorène	0,9	1,3	1,3	1,2
Hexachlorobenzène	0,1	0,3	0,3	0,3
Hexachlorobutadiène	0,01	0,2	0,2	0,2
Hexachlorocyclopentadiène	0,05	0,3	0,4	0,1
Hexachloroéthane	0,3	0,2	0,5	0,1
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,5	1,2	1,0	1,2
Isophorone	0,4	0,6	0,5	0,4

Composé	Facteurs de réponse			
	Tirés de l'EPA 8270E	GC/MS He ³	GC/MS He, division pulsée ⁴	GC/MS H ₂ Hydrolnert
2-méthylnaphtalène	0,4	0,7	0,7	0,7
2-Méthylphénol	0,7	0,7	1,0	0,6
4-Méthylphénol	0,6	1,0	1,1	0,3
Naphtalène	0,7	1,1	1,0	1,0
2-Nitroaniline	0,01	0,4	0,3	0,2
3-Nitroaniline	0,01	0,3	0,3	0,2
4-Nitroaniline	0,01	0,3	0,3	0,2
Nitrobenzène	0,2	0,3	0,3	0,2
2-nitrophénol	0,1	0,2	0,2	0,1
4-nitrophénol	0,01	0,2	--	0,1
N-Nitroso-di-n-propylamine	0,5	0,4	0,7	0,4
N-Nitrosodiphénylamine	0,01	2,1	0,6	0,9
2,2'-Oxybis-(1-chloropropane)	0,01	0,5	1,1	0,5
Pentachlorophénol	0,05	0,2	--	0,1
Phénanthrène	0,7	1,2	1,1	1,1
Phénol	0,8	0,9	1,4	0,7
Pyrène	0,6	1,3	1,3	1,2
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	0,01	0,4	--	0,3
2,3,4,6-tétrachlorophénol	0,01	0,4	0,3	0,2
2,4,5-trichlorophénol	0,2	0,3	0,4	0,3
2,4,6-trichlorophénol	0,2	0,3	0,4	0,2

Résultats d'étalonnage

Un étalonnage multi-point a été réalisé avec un maximum de 13 niveaux de concentration, puis le FR relatif a été déterminé pour chaque composé et chaque niveau d'étalonnage. Le FR moyen a été calculé afin de construire la courbe d'étalonnage de chaque composé, de même que l'écart-type relatif (RSD). Le % RSD du FR moyen doit être < 20 %, ce qui correspond au critère de conformité préféré ; si cette valeur ne peut être atteinte avec six niveaux d'étalonnage ou plus, une valeur $R^2 > 0,990$ est requise pour un ajustement de courbe linéaire, mais il est également possible d'utiliser un ajustement quadratique. L'exactitude du point de données le plus bas doit se trouver dans les 30 % de la concentration estimée, avec un minimum de six points pour l'ajustement de courbe. Les résultats de l'étalonnage initial avec H₂ comme gaz vecteur et la source Hydrolnert sont disponibles dans le tableau 6.

Sur 119 composés, 14 ont nécessité un ajustement linéaire et a nécessité un ajustement quadratique. Le tableau 6 récapitule les résultats d'étalonnage des 119 composés cibles et substituts avec le % RSD de leur FR moyen, ainsi que le niveau de concentration le plus bas et le plus haut si les valeurs sont différentes de la gamme d'étalonnage complète (de 0,1 à 100 µg/mL). Plus de 87 % des composés se sont avérés conformes aux critères d'étalonnage avec un % RSD du FR moyen inférieur à 20 %. Une augmentation du nombre de composés nécessitant un ajustement linéaire était prévisible, puisque H₂ est plus réactif que He, et puisque l'injecteur était réglé sur une température plus basse afin d'éviter la formation d'acide chlorhydrique en présence de températures plus élevées et d'eau dans l'injecteur. Recourir à un injecteur multimode peut donner de meilleurs résultats avec les HAP et les phtalates lourds.

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, 96 composés ont été analysés dans une application précédente selon la méthode EPA 8270 avec du He comme gaz vecteur et un système de GC/MS³. Après comparaison de ces composés avec la même configuration en utilisant la source Hydrolnert et H₂ comme gaz vecteur (par GC/MS également), 15 composés présentaient une gamme d'étalonnage plus restreinte, la gamme de six composés étant plus restreinte d'un niveau de concentration seulement, commençant à 200 ng/mL au lieu de 100 ng/mL, et quatre composés commençant à 500 ng/mL. Pour l'acide benzoïque, la source Hydrolnert et H₂ ont donné la même gamme d'étalonnage de 0,8 à 100 µg/mL, comme ce que l'on a pu observer avec He comme gaz vecteur sur un système de GC/MS ; le 2,4-dinitrophénol a respecté les critères d'étalonnage concernant le FR moyen sur la gamme de 0,5 à 100 µg/mL avec H₂ et la source Hydrolnert, tandis que les données recueillies avec de l'hélium ont nécessité un ajustement linéaire sur cette même gamme d'étalonnage. Le pentachlorophénol présentait aussi la même gamme d'étalonnage entre les résultats avec He et H₂, allant de 0,5 à 100 µg/mL, mais les données recueillies avec H₂ ont nécessité un ajustement linéaire. Point positif, certains composés ont donné une gamme d'étalonnage plus large avec H₂ et la source Hydrolnert, comme le 4-nitrophénol et le 2-méthyl-4,6-dinitrophénol, comprenant chacun un niveau d'étalonnage supplémentaire de 100 et 200 ng/mL respectivement. De plus, ces deux composés n'ont pas nécessité d'ajustement de courbe linéaire, mais étaient conformes aux critères d'étalonnage avec un % RSD du FR moyen de 18,7 % pour le 4-nitrophénol et de 19,7 % pour le 2-méthyl-4,6 dinitrophénol. Au total, 24 composés sur 119 ont donné une gamme d'étalonnage plus restreinte que la gamme par défaut de 0,1 à 100 µg/mL. L'utilisation de H₂ comme gaz vecteur et de la source Hydrolnert a permis de conserver la gamme de sensibilité pour plus de 84 % des 96 COSV précédemment testés.

Tableau 6. Résultats de l'étalonnage initial pour 119 composés cibles et substitués avec H₂ comme gaz vecteur et la source Agilent HydroInert pour la méthode EPA 8270.

Nom	Temps de rétention (min)	FR moyen	% RSD du FR moyen	R ² de l'ajustement de courbe	Ajustement de courbe	Étalon bas (µg/mL)	Étalon haut (µg/mL)
						de 0,1 à 100 µg/mL par défaut	
N-Nitrosodiméthylamine	1,339	0,273	7,41				
Pyridine	1,372	0,459	15,39			0,5	
2-Picoline	1,705	0,561	5,89				
N-Nitroso-N-méthyléthylamine	1,741	0,232	7,23				
Méthanesulfonate de méthyle	1,890	0,256	15,04				
2-Fluorophénol	1,983	0,568	5,20				
N-Nitroso-N-diéthylamine	2,120	0,258	7,13				
Méthanesulfonate d'éthyle	2,286	0,374	13,02				
Phénol-d ₆	2,532	0,667	4,93				
Phénol	2,541	0,664	6,32				
Aniline	2,583	0,968	7,50				
Bis(2-chloroéthyl) éther	2,617	0,616	10,72				
2-Chlorophénol	2,665	0,661	8,50				
1,3-Dichlorobenzène	2,774	0,773	6,96				
1,4-Dichlorobenzène	2,825	0,804	7,53				
Alcool benzylique	2,892	0,442	12,90				
1,2-Dichlorobenzène	2,931	0,756	7,53				
2-Méthylphénol (o-crésol)	2,965	0,559	9,73				
Bis(2-chloro-1-méthyléthyl) éther	2,998	0,545	11,21				
1-Nitrosopyrrolidine	3,068	0,260	6,02				
p-Crésol	3,074	0,333	7,00				
N-Nitrosodi-n-propylamine	3,089	0,370	12,94				
Acétophénone	3,092	0,445	6,48				
4-Nitrosomorpholine	3,095	0,107	8,43				
o-Toluidine	3,116	0,487	8,39				
Hexachloroéthane	3,180	0,112	8,62				
Nitrobenzène-d ₅	3,201	0,097	10,05				
Nitrobenzène	3,216	0,197	6,59				
Nitrosopipéridine	3,325	0,132	8,87				
Isophorone	3,395	0,433	7,86				
2-nitrophénol	3,455	0,112	11,43				
2,4-Diméthylphénol	3,480	0,295	6,34				
Acide benzoïque	3,519	0,117		0,9946	Linéaire	0,8	
Bis(2-chloroéthoxy)méthane	3,558	0,345	8,69				
2,4-Dichlorophénol	3,637	0,243	13,22				
1,2,4-trichlorobenzène	3,710	0,356	10,34				
Naphtalène	3,773	0,978	8,27				
a,a-Diméthylphénéthylamine	3,782	0,360		0,9976	Linéaire	0,2	
4-Chloroaniline	3,807	0,401	8,01				
2,6-Dichlorophénol	3,816	0,232	16,62				
Hexachlorobutadiène	3,873	0,177	19,36				

Nom	Temps de rétention (min)	FR moyen	% RSD du FR moyen	R ² de l'ajustement de courbe	Ajustement de courbe	Étalons (µg/mL)	
						Étalon bas (µg/mL)	Étalon haut (µg/mL)
						de 0,1 à 100 µg/mL par défaut	
N-Nitrosobutylamine	4,079	0,172	9,34			0,2	
4-Chloro-3-méthylphénol	4,185	0,204	10,56				
2-méthylnaphtalène	4,321	0,656	6,20				
Hexachlorocyclopentadiène	4,455	0,136		0,9928	Linéaire		
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	4,458	0,308	19,22				
2,4,6-trichlorophénol	4,545	0,241	13,05				
2,4,5-trichlorophénol	4,570	0,288	13,13				
2-Fluorobiphényle	4,618	0,613	9,30				
1-Chloronaphtalène	4,715	1,018	9,32				
2-Chloronaphtalène	4,733	1,003	9,15				
2-Nitroaniline	4,791	0,226	14,72				
Phtalate de diméthyle	4,948	1,005	10,34				
2,6-Dinitrotoluène	4,994	0,153	17,84			0,2	
Acénaphthylène	5,051	1,362	9,04				
m-Nitroaniline	5,124	0,178	10,30				
Acénaphène	5,196	1,083	9,75				
2,4-dinitrophénol	5,212	0,074	15,34		Linéaire	0,5	
4-nitrophénol	5,260	0,143	18,74				
Pentachlorobenzène	5,305	0,428	14,62				
2,4-Dinitrotoluène	5,321	0,200	16,37				75
Dibenzofurane	5,339	1,486	9,57				
1-naphtylamine	5,396	0,655	19,57				
2,3,4,6-tétrachlorophénol	5,436	0,177		0,9912	Linéaire	0,5	
2-naphtylamine	5,463	0,908	8,77				
Diéthylphtalate	5,536	0,978	12,37			0,2	
Thionazine	5,599	0,142	16,65				
Fluorène	5,620	1,242	9,88				
5-Nitro-o-toluidine	5,623	0,209	19,75				
4-Chlorophényl phényl éther	5,623	0,530	15,50				
4-Nitroaniline	5,626	0,206		0,9943	Linéaire	0,2	
2-Méthyl 4,6-dinitrophénol	5,654	0,098	19,68			0,2	
Diphénylamine	5,717	0,943	9,95				
Azobenzène	5,754	0,397	5,84				
2,4,6-Tribromophénol	5,814	0,083	19,91				
Sulfotep	5,863	0,082		0,9976	Quadratique	0,2	
Diallate I	5,963	0,144	7,38				
Phorate	5,969	0,210	11,43				
Phénacétine	5,972	0,224	12,11				
4-Bromophényl phényl éther	6,026	0,197	8,23				
Diallate II	6,038	0,050	10,31				
Hexachlorobenzène	6,072	0,245	16,95				
Diméthoate	6,099	0,141	16,58				
4-Aminobiphényle	6,235	0,611	10,94				

Nom	Temps de rétention (min)	FR moyen	% RSD du FR moyen	R ² de l'ajustement de courbe	Ajustement de courbe	Étalon bas (µg/mL)	Étalon haut (µg/mL)
						de 0,1 à 100 µg/mL par défaut	
Pentachlorophénol	6,235	0,101		0,9911	Linéaire	0,5	
Pentachloronitrobenzène	6,247	0,054	19,27			0,5	
Propyzamide	6,293	0,204	14,45				
Dinosèbe	6,390	0,089	19,44				
Disulfoton	6,402	0,317		0,9966	Linéaire	0,5	
Phénanthrène	6,411	1,091	14,31				
Anthracène	6,453	1,009	11,90				
Méthyl parathion	6,708	0,124	10,22				
Phtalate de dibutyle	6,889	0,840	16,44				
Parathion	7,032	0,089	12,62				
4-Nitroquinoline-1-oxyde	7,044	0,064	19,82				
Fluoranthène	7,395	1,188	8,54				
Benzidine	7,504	0,544	9,47				
Pyrène	7,580	1,207	8,59				
Aramite	7,710	0,044	18,03			0,2	
<i>p</i> -Terphényle-d ₁₄	7,716	0,422	14,16				
Aramite II	7,770	0,044	12,41			0,2	
<i>p</i> -(Diméthylamino)azobenzène	7,834	0,195		0,9919	Linéaire	0,5	
Chlorobenzilate	7,876	0,294	10,53				
3,3'-diméthylbenzidine	8,107	0,466	17,39				
Phtalate de benzylbutyle	8,128	0,343		0,9926	Linéaire	0,5	
3,3'-dichlorobenzidine	8,549	0,364		0,9939	Linéaire	0,5	
Benz[a]anthracène	8,570	1,443		0,9985	Linéaire	0,2	
Chrysène	8,600	1,047	11,58				
Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	8,612	0,502	17,43				
Phtalate de di- <i>n</i> -octyle	9,118	0,832	16,61				
7,12-diméthylbenz(a)anthracène	9,397	0,376		0,9947	Linéaire	0,8	
Benzo[b]fluoranthène	9,400	1,198	17,62				
Benzo(k)fluoranthène	9,421	1,170	16,60				
Benzo[a]pyrène	9,657	0,874	17,50				
3-méthylcholanthrène	9,954	0,328		0,9905	Linéaire	0,8	
Dibenz(a,j)acridine	10,523	0,594		0,9908	Linéaire	0,8	
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	10,720	1,210	19,76				
Dibenz[a,h]anthracène	10,738	1,016	19,11				
Benzo(g,h,i)pérylène	11,020	1,024	17,29				

À titre d'exemple de rétention de la totalité de la gamme d'étalonnage, la figure 5 compare la plage linéaire du nitrobenzène dans du He comme gaz vecteur (figure 5A,) et dans du H₂ comme gaz vecteur avec la source HydroInert (figure 5B). Les % RSD des FR moyens sont remarquablement similaires entre les résultats avec He comme gaz vecteur et H₂ comme gaz vecteur avec la source HydroInert, avec un RSD de 6,33 % pour He comme gaz vecteur et de 6,59 % pour H₂ comme gaz vecteur avec la source HydroInert. Les ions de qualification et le spectre brut du nitrobenzène dans ce jeu de données peuvent être examinés pour vérifier l'obtention de spectres de masse et de rapports de fragments d'ions cohérents pour la source HydroInert avec H₂ comme gaz vecteur. La figure 6 montre (A) l'EIC du pic de base du nitrobenzène, (B) une superposition des EIC du pic de

base et de l'ion de qualification, et (C) le spectre de masse brut, au niveau d'étalonnage 8 (10 µg/mL). Sur la figure 6B, l'échelle des EIC des ions de qualification est adaptée de façon à atteindre des hauteurs égales, mais les rapports entre l'ion de qualification et le pic de base sont indiqués en haut à droite de la figure, de même que l'exactitude du rapport comparativement aux rapports de référence de la méthode quantitative. Le rapport de référence de *m/z* 93 à 77 pour cette méthode quantitative est de 31 ; le rapport de 93/77 sur la figure 6B est de 35,1, ce qui est dans les 20 % du rapport attendu, et aucune conversion significative du nitrobenzène en aniline n'est observée. La rétention du nitrobenzène et l'absence d'hydrogénation sont également visibles dans le spectre brut de la figure 6C, où le pic de *m/z* 93 n'est pas plus haut que ceux de *m/z* 123 et 77.

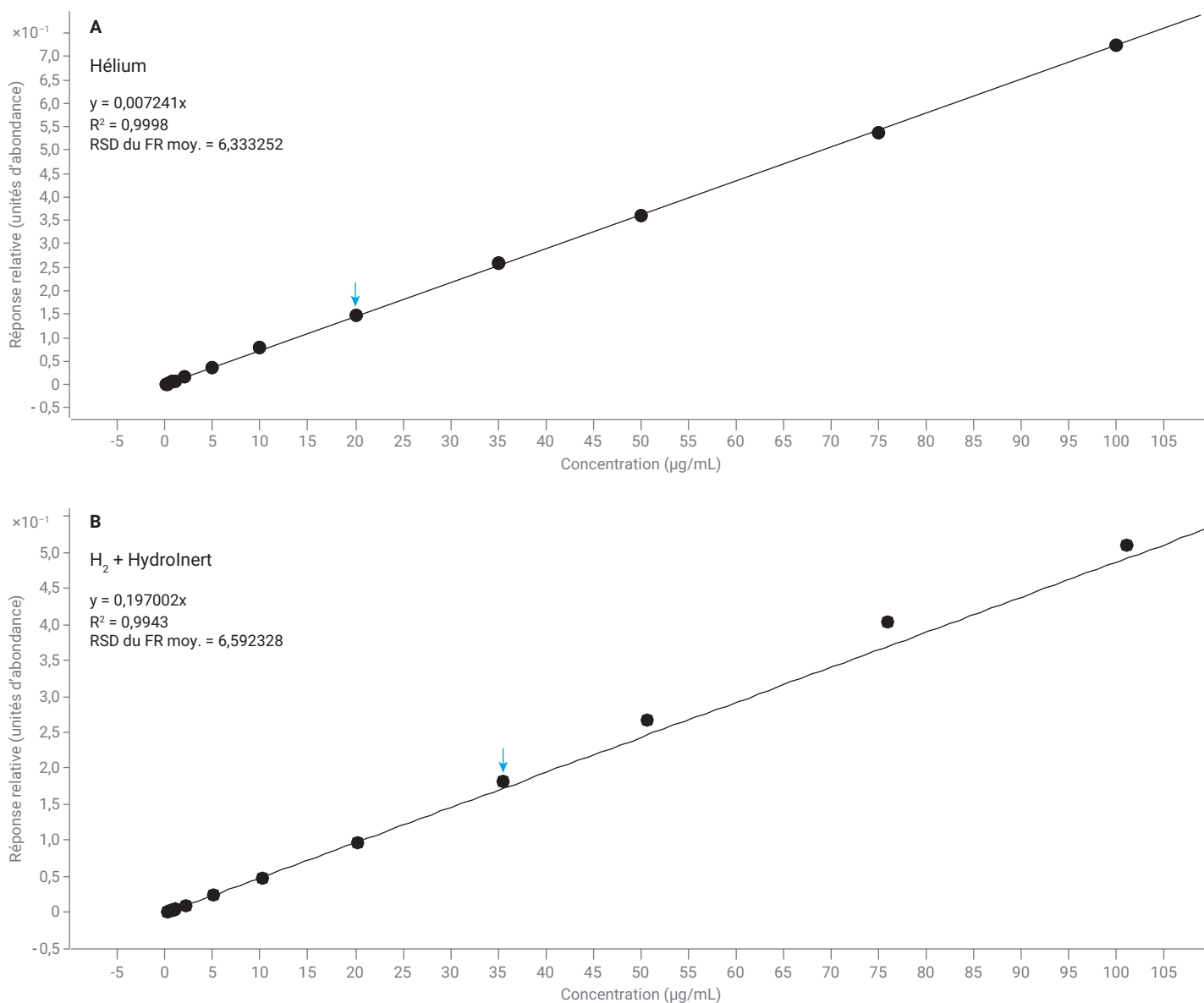


Figure 5. Plage linéaire du nitrobenzène (de 0,1 à 100 µg/mL) obtenue sur un système de GC/MS avec (A) He et (B) H₂ comme gaz vecteur, et la source Agilent HydroInert.

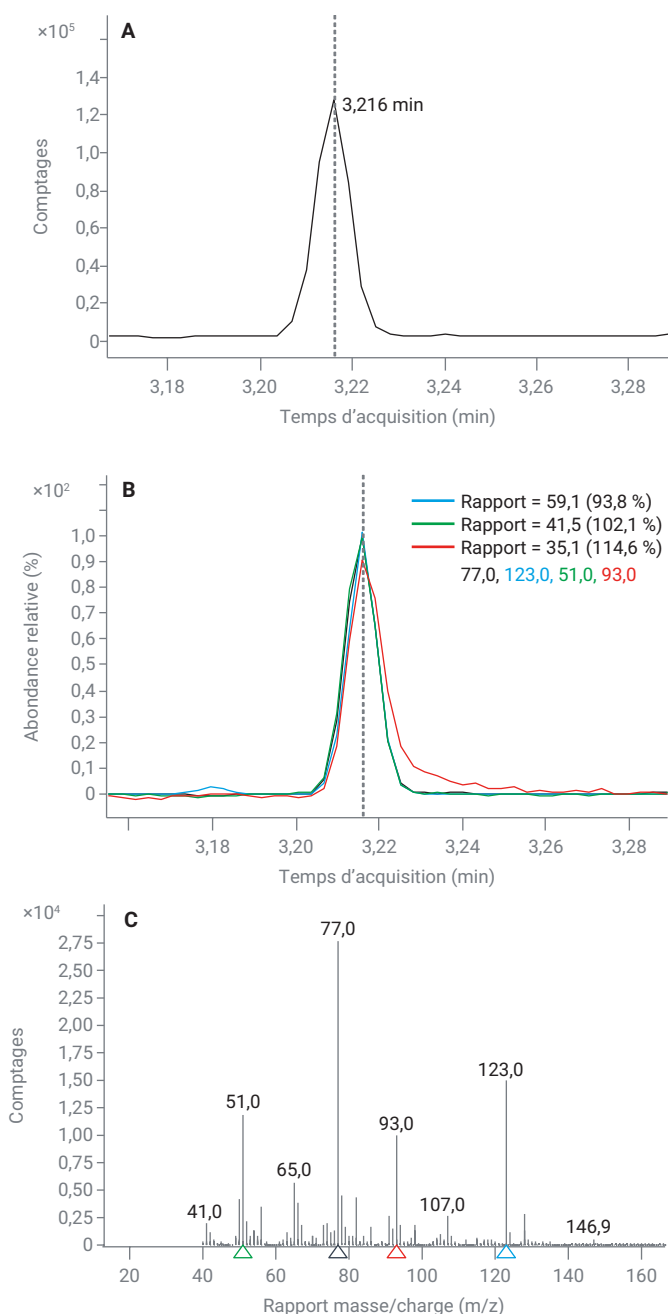


Figure 6. Informations concernant le composé nitrobenzène pour l'étalon à 10 µg/mL ; (A) chromatogramme d'ions extraits (EIC m/z 77) du pic de base ; (B) superposition des EIC du pic de base (m/z 77) et des trois principaux ions de qualification (m/z 123, 51 et 93) ; (C) spectre de masse brut correspondant au pic du nitrobenzène à 3,216 minutes.

Reproductibilité dans la matrice de sol

Le grand mélange de composés de la méthode EPA 8270 a aussi été dilué à une concentration de 15 µg/mL pour servir d'étalon de vérification de l'étalonnage, puisque 15 µg/mL n'était pas un point d'étalonnage. Afin de tester la reproductibilité de la source HydroInert en GC/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 neuf fois. Le tableau 7 contient les données suivantes pour chaque composé : concentration calculée moyenne des neuf répliques de la vérification de l'étalonnage à 15 µg/mL dans la matrice de sol, et % RSD des neuf répliques d'injection dans la matrice de sol. Concernant la concentration calculée moyenne de l'échantillon à 15 µg/mL dans la matrice, seuls deux composés sont identifiés en dehors de la gamme de ± 20 % pour une vérification de l'étalonnage, qui sont tous deux signalés comme concentrations les plus basses : la 5-nitro-*o*-toluidine et le phtalate de dibutyle. Ces deux composés se trouvent à maximum 25 % de la valeur de dopage de 15 µg/mL, et il se peut que la matrice provoque une légère suppression du signal. Le % RSD des répliques d'injection dans la matrice de sol sont tous inférieurs à 7 % RSD, ce qui montre la robustesse et la répétabilité de la méthode.

Tableau 7. Concentration moyenne (sur neuf répliques d'injection) de l'étalon de vérification de l'étalonnage à 15 µg/mL dans la matrice de sol et % RSD des neuf répliques d'injection.

Nom	Concentration moyenne calculée dans la matrice du dopage à 15 µg/mL	% RSD des neuf répliques
N-Nitrosodiméthylamine	15,6	2,21 %
Pyridine	17,6	3,16 %
2-Picoline	14,9	1,35 %
N-Nitroso-N-méthyléthylamine	15,8	1,26 %
Méthanesulfonate de méthyle	15,0	2,05 %
2-Fluorophénol	15,9	1,82 %
N-Nitroso-N-diéthylamine	15,6	2,53 %
Méthanesulfonate d'éthyle	15,0	2,14 %
Phénol-d ₆	15,6	1,91 %
Phénol	15,1	1,00 %
Aniline	15,7	1,62 %
Bis(2-chloroéthyl) éther	15,0	1,49 %
2-Chlorophénol	15,1	1,54 %
1,3-dichlorobenzène	15,0	1,11 %
1,4-dichlorobenzène	14,4	1,31 %
Alcool benzylique	15,2	2,39 %
1,2-dichlorobenzène	15,3	1,86 %
2-Méthylphénol (<i>o</i> -crésol)	15,6	1,43 %
Bis(2-chloro-1-méthyléthyl) éther	14,4	1,91 %
1-Nitrosopyrrolidine	14,9	2,73 %
<i>p</i> -Crésol	14,2	1,08 %
N-Nitrosodi- <i>n</i> -propylamine	14,6	2,71 %
Acétophénone	14,7	2,35 %

Nom	Concentration moyenne calculée dans la matrice du dopage à 15 µg/mL	% RSD des neuf répliques
4-Nitrosomorpholine	14,4	2,40 %
o-Toluidine	14,4	1,26 %
Hexachloroéthane	15,0	4,80 %
Nitrobenzène-d ₅	15,0	1,53 %
Nitrobenzène	14,8	1,87 %
Nitrosopipéridine	14,5	2,32 %
Isophorone	14,7	2,52 %
2-Nitrophénol	15,4	3,43 %
2,4-Diméthylphénol	14,3	1,79 %
Acide benzoïque	14,3	6,81 %
Bis(2-chloroéthoxy)méthane	14,8	1,73 %
2,4-Dichlorophénol	14,9	1,64 %
1,2,4-trichlorobenzène	15,0	1,31 %
Naphtalène	14,4	1,50 %
a,a-Diméthylphénéthylamine	14,0	2,25 %
4-Chloroaniline	15,5	1,80 %
2,6-Dichlorophénol	17,9	1,34 %
Hexachlorobutadiène	13,5	3,66 %
N-Nitrosobutylamine	14,2	2,45 %
4-Chloro-3-méthylphénol	15,1	2,29 %
2-Méthylnaphtalène	14,7	1,59 %
Hexachlorocyclopentadiène	12,6	3,44 %
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	14,9	2,77 %
2,4,6-Trichlorophénol	15,3	1,92 %
2,4,5-Trichlorophénol	15,3	1,91 %
2-Fluorobiphényle	15,5	1,47 %
1-Chloronaphtalène	14,9	1,65 %
2-Chloronaphtalène	15,3	1,64 %
2-Nitroaniline	15,4	1,75 %
Phtalate de diméthyle	15,8	1,42 %
2,6-Dinitrotoluène	13,1	3,81 %
Acénaphtylène	15,0	1,03 %
m-Nitroaniline	12,4	2,93 %
Acénaptène	14,5	1,52 %
2,4-Dinitrophénol	12,3	5,97 %
4-Nitrophénol	12,8	2,57 %
Pentachlorobenzène	16,2	1,84 %
2,4-Dinitrotoluène	15,6	2,45 %
Dibenzofurane	14,9	1,23 %
1-naphtylamine	14,1	1,28 %
2,3,4,6-Tétrachlorophénol	12,7	3,86 %
2-naphtylamine	14,7	1,26 %
Diéthylphtalate	14,4	2,21 %
Thionazine	14,0	2,99 %
Fluorène	14,2	1,72 %
4-Chlorophényl phényl éther	14,4	2,41 %
5-Nitro-o-toluidine	11,4	4,16 %
4-Nitroaniline	14,9	3,37 %

Nom	Concentration moyenne calculée dans la matrice du dopage à 15 µg/mL	% RSD des neuf répliques
2-Méthyl 4,6-dinitrophénol	13,6	2,93 %
Diphénylamine	15,2	0,66 %
Azobenzène	14,8	2,76 %
2,4,6-Tribromophénol	15,5	3,74 %
Sulfotep	13,1	4,28 %
Diallate I	15,6	3,38 %
Phorate	14,9	2,14 %
Phénacétine	16,1	2,66 %
4-Bromophényl phényl éther	14,8	2,08 %
Diallate II	14,9	3,70 %
Hexachlorobenzène	16,9	2,73 %
Diméthoate	12,7	2,42 %
Pentachlorophénol	13,4	4,84 %
4-Aminobiphényle	16,0	2,40 %
Pentachloronitrobenzène	16,7	6,40 %
Propyzamide	15,2	2,86 %
Dinosèbe	13,0	3,24 %
Disulfoton	14,2	4,39 %
Phénanthrène	14,5	0,88 %
Anthracène	15,0	2,01 %
Méthyl parathion	15,5	3,70 %
Phtalate de dibutyle	11,5	3,70 %
Parathion	15,7	2,21 %
4-Nitroquinoline-1-oxyde	16,9	2,04 %
Fluoranthène	15,0	0,95 %
Benzidine	14,0	2,76 %
Aramite	13,9	3,71 %
Aramite II	13,3	3,59 %
Pyrène	14,8	1,62 %
p-Terphényle-d ₄	15,3	1,98 %
p-(Diméthylamino)azobenzène	14,0	2,05 %
Chlorobenzilate	14,9	1,92 %
3,3'-Diméthylbenzidine	14,6	2,11 %
Phtalate de benzylbutyle	13,8	2,51 %
3,3'-dichlorobenzidine	15,8	1,90 %
Benz[a]anthracène	13,7	0,98 %
Chrysène	14,5	1,31 %
Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	15,2	1,89 %
Phtalate de di-n-octyle	14,3	1,30 %
7,12-diméthylbenz[a]anthracène	12,2	1,40 %
Benzo[b]fluoranthène	14,7	1,50 %
Benzo[k]fluoranthène	15,4	2,94 %
Benzo[a]pyrène	15,4	2,07 %
3-Méthylcholanthrène	14,6	2,77 %
Dibenz[a,j]acridine	13,0	1,58 %
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	15,8	1,44 %
Dibenz[a,h]anthracène	15,5	2,18 %
Benzo[g,h,i]pérylène	15,5	1,56 %

Conclusion

Une méthode d'analyse des COSV avec H₂ comme gaz vecteur et la source Agilent HydroInert, empêchant l'hydrogénation et la déchloration des analytes cibles, a été développée pour le GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus. Les critères des méthodes EPA 8270D/E sont satisfaits pour le mélange de réglage pour GC/MS, les critères de réglage relatifs à la DFTPP, et l'étalonnage initial sur la gamme de travail normale de 0,1 à 100 µg/mL en une seule analyse de 12 minutes, avec moins de 15 composés sur les 119 testés nécessitant un ajustement de courbe linéaire. 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.

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. Smith Henry, A. Analysis of Semivolatile Organic Compounds with Agilent Sintered Frit Liner by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *note d'application Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-0953EN, **2019**.
4. Ciotti, R. EPA 8270E with Pulsed Split Injection and Retention Time Locking on an 8890GC with a 5977 Series MSD, *note d'application Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-1500EN, **2020**.

www.agilent.com

DE83360322

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Imprimé aux États-Unis, le 23 juin 2022
5994-4890FR