

Analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques réglementés par l'Union européenne (EUPAH) avec le GC Agilent 8890

Auteur

Abbey Fausett
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Cette note d'application décrit une méthode d'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par GC/MS. Les paires de HAP critiques ont pu être séparées avec une bonne résolution et un étalonnage reproductible a été effectué pour certains HAP. Un GC Agilent 8890A équipé d'une colonne Agilent J&W DB-EUPAH, un GC/MSD Agilent 5977 et un passeur automatique de liquides Agilent série 7693A ont été utilisés.

Introduction

La recherche de composés HAP dans des échantillons agricoles ou environnementaux est une analyse fréquemment réalisée dans de nombreux laboratoires. Les membres de cette classe de composés sont considérés comme dangereux pour la santé humaine. L'Union européenne (UE) a identifié 16 HAP prioritaires pour l'analyse réglementaire, lesquels sont répertoriés dans la liste EUPAH. L'analyse par GC de ces composés est difficile car la liste inclut plusieurs ensembles d'isomères de constitution. En plus des défis de séparation posés par ces isomères, les HAP ont tendance à s'adsorber sur les surfaces du circuit analytique du GC. Généralement, cet effet augmente avec la masse moléculaire du composé cible. En plus de ces défis relatifs à l'activité, les composés organiques de moindre volatilité peuvent poser un problème de discrimination de l'injecteur, entraînant un biais dans les résultats et affectant la reproductibilité de la méthode.

Agilent a introduit plusieurs améliorations pour réduire au minimum les effets de la discrimination de l'injecteur, diminuer la surface disponible pour l'adsorption des composés et transformer la maintenance afin d'anticiper les problèmes au lieu de les résoudre. Les inserts d'injection Ultra Inert sont conçus pour améliorer le transfert des composés actifs sur la colonne. Les améliorations apportées à la technologie des colonnes ont permis l'élaboration de phases spécifiques pour ces composés, comme la phase DB-EUPAH utilisée dans cette étude¹. Afin de compléter les options de consommables disponibles, le GC 8890A dispose de fonctionnalités de diagnostic embarquées et permet de définir et de contrôler des consignes. Des fichiers d'aide et de formation sont également disponibles par l'intermédiaire de l'interface de l'écran tactile capacitif et de l'interface utilisateur web, qui permettent la connexion sur site ou à distance.

Données expérimentales

Un GC 8890A configuré avec un injecteur multimode (MMI), un GC/MSD 5977A et un passeur automatique de liquides (ALS) Agilent série 7693A ont été utilisés pour le flux de tâches. Les données ont été traitées avec le logiciel GC/MS MassHunter d'Agilent. Un flacon de mélange étalon EUPAH a été dilué avec de l'isooctane (Sigma-Aldrich, qualité Chromosolv, > 99,5 %) afin de générer une plage d'étalonnage à huit points de 0,1 à 10 ppm. La source d'ions avec extracteur du MSD 5977 a été modifiée pour inclure une lentille d'extraction de 9 mm et le filtre de masse a été utilisé en mode surveillance d'ions uniques (SIM). Les consommables utilisés dans cette étude sont indiqués dans le Tableau 1.

Des tests expérimentaux ont mis en évidence, qu'une température de source plus élevée² et une lentille d'extracteur de plus grande ouverture³ contribuent grandement à la linéarité ainsi qu'à l'amélioration des performances de l'analyse des HAP, sans nuire à la sensibilité de façon importante. Lors du réglage des températures de la source et du quadripôle pour une méthode, l'attente pendant un délai suffisamment long pour la stabilisation thermique du MSD et la réalisation d'un autre réglage aux nouvelles consignes de température permettent d'éviter les retards et le manque d'homogénéité des résultats causés par les variations de la température. Les valeurs de consignes de la méthode sont indiquées dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 1. Consommables utilisés pour l'acquisition des données du mélange étalon EUPAH.

Description	Référence Agilent
Étalon EUPAH certifié (250 µg/mL)	5190-0487
Seringue pour échantillonneurs automatiques (10 µL)	G4513-80203
Septa Agilent Advanced Green (vert)	5183-4761
Insert d'injection Ultra Inert, sans division, avec laine de verre	5190-2293
Colonne Agilent J&W DB-EUPAH (30 m × 250 µm, 0,25 µm)	122-9632
Lentille de grand diamètre pour source d'ions avec extracteur (9 mm)	G3870-20449

Tableau 2. Conditions de la méthode pour le mélange EUPAH avec le GC 8890.

Paramètre	Valeur
Taille de la seringue	10 µL
Volume d'injection	1 µL
Type d'injecteur	MMI
Mode de l'injecteur	Splitless pulsé
Température de l'injecteur	330 °C
Pression de l'impulsion	40 psi
Durée de l'impulsion	0,5 minute
Débit de purge	50 mL/min
Durée de la purge	0,9 minute
Purge de septum	3 mL/min
Gaz vecteur	Hélium
Colonne	DB-EUPAH, réf. 122-9632, 30 m × 0,25 mm, 0,25 µm
Stabilisation du four	1 minute
Programme du four	80 °C pendant 2 minutes, 40 °C/min jusqu'à 225 °C, palier de 6 minutes 2,5 °C/min jusqu'à 330 °C, palier de 4,5 minutes
Temps de cycle GC	58,25 minutes
Ligne de transfert du MSD	320 °C

Tableau 3. Conditions d'analyse du GC/MSD 5977 (extracteur) pour le mélange EUPAH.

Paramètre	Valeur
Source	Extracteur ; lentille de 9 mm
Pompe à vide poussé	Turbo
Mode	SIM
Réglage	etune
Température de la source	325 °C
Température du quad.	200 °C

Afin de réduire au minimum la discrimination de l'injecteur, des inserts Ultra Inert sans division contenant de la laine de verre ont été utilisés. Par ailleurs, une impulsion de pression a été appliquée pendant une brève durée après l'injection. Les techniques d'impulsion de pression sont souvent utilisées dans les analyses de traces afin de transférer plus efficacement les composants de l'injection sur la colonne. Cela peut également permettre un meilleur contrôle de l'expansion du solvant après la vaporisation dans l'insert d'injection du GC.

Résultats et discussion

La Figure 1 présente un exemple de chromatogramme et la Figure 2 montre des agrandissements de paires critiques avec les valeurs de résolution calculées.

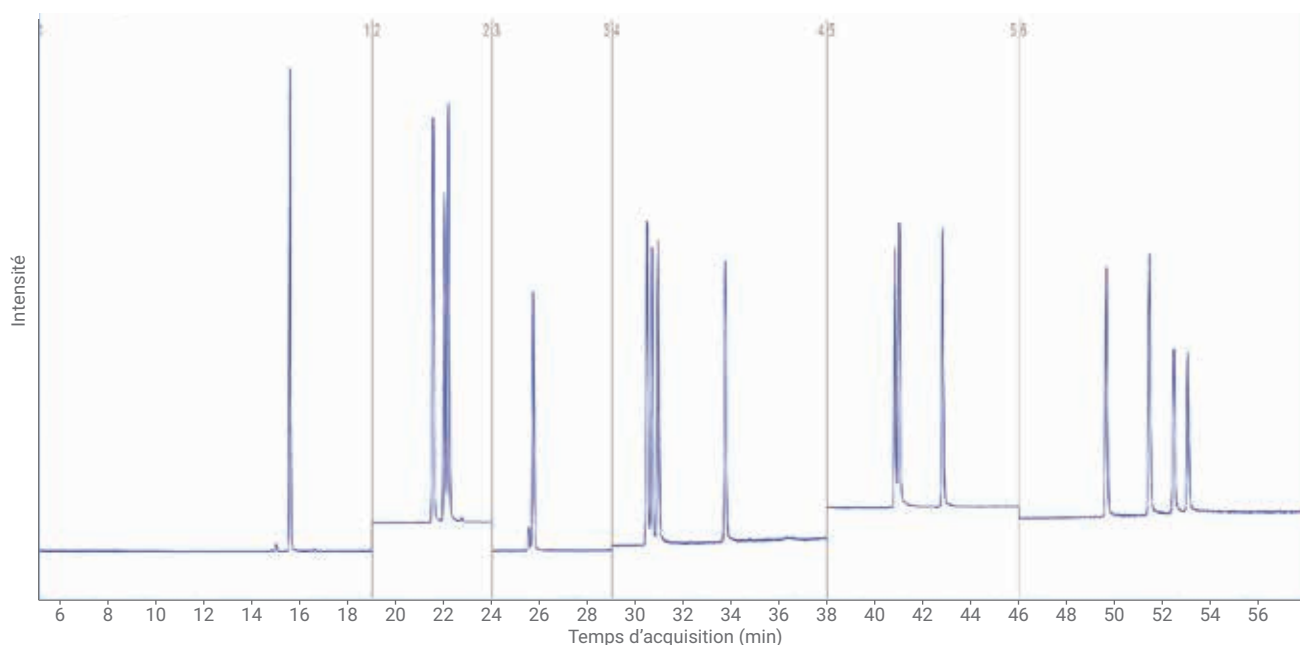


Figure 1. Chromatogramme SIM segmenté dans le temps du mélange étalon EUPAH (1 ppm).

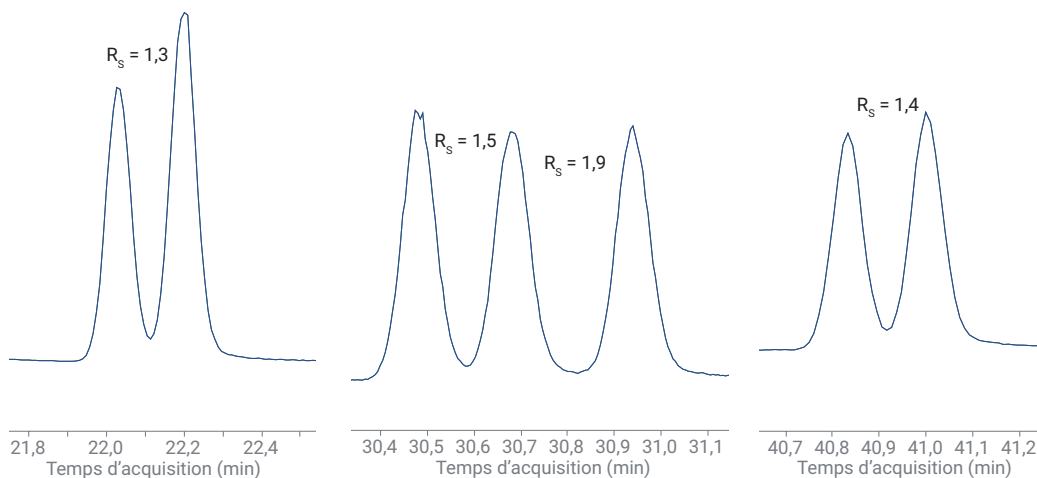


Figure 2. Valeurs de la résolution pour les paires critiques avec une injection de mélange étalon à 1 ppm. Les valeurs de la résolution ont été calculées à l'aide de la formule suivante : $R_s = 1,18[\Delta RT/(\Sigma PW_{50})]$.

Des étalons ont été analysés pour créer une courbe d'étalonnage à huit points, avec un encadrement par des blancs afin d'évaluer l'effet mémoire. Dans cette plage de concentration, aucun effet mémoire n'a été observé. Afin de vérifier la précision de la courbe d'étalonnage, deux étalons de vérification de l'étalonnage ont été analysés immédiatement après les blancs post-étalonnage. La courbe d'étalonnage a été créée à l'aide d'une régression linéaire avec pondération inverse et les coefficients de sa détermination sont indiqués dans le Tableau 4. La comparaison de la quantité calculée après étalonnage avec la quantité cible de chaque étalon a permis d'obtenir une exactitude de $\pm 5\%$ pour chaque niveau d'étalonnage et chaque composé du mélange.

Tableau 4. Régression linéaire des courbes d'étalonnage avec pondération inverse.

Composé	R ²
Benzo[c]fluorène	0,9999
Benzo[a]anthracène	0,9998
Cyclopenta[c,d]pyrène	0,9999
Chrysène	0,9998
5-méthylchrysène	0,9999
Benzo[b]fluoranthène	0,9997
Benzo[k]fluoranthène	0,9997
Benzo[j]fluoranthène	0,9999
Benzo[a]pyrène	0,9997
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	0,9990
Dibenzo[a,h]anthracène	0,9997
Benzo[g,h,i]pérylène	0,9999
Dibenzo[a,i]pyrène	0,9994
Dibenzo[a,e]pyrène	0,9997
Dibenzo[a,i]pyrène	0,9992
Dibenzo[a,h]pyrène	0,9994

Le temps de cycle GC a pu être diminué en optimisant le profil de température du four. Le même résultat peut être obtenu en adaptant ce jeu de paramètres à une colonne de plus faible diamètre⁴ à l'aide des outils disponibles, tels que le convertisseur de méthodes d'Agilent. Cet outil logiciel est intégré au pilote du GC pour les utilisateurs des systèmes de données d'Agilent et est disponible comme outil autonome avec la documentation utilisateur. Des vidéos sur la façon d'utiliser cet outil sont disponibles sur la chaîne YouTube d'Agilent⁵. Une bonne pratique d'amélioration du temps de cycle consiste à démarrer avec une série d'analyses prolongées et d'obtenir une bonne résolution entre les composés cibles avant d'accélérer le processus d'acquisition. Les analyses prolongées doivent aussi être évaluées avec la matrice pour déterminer si les composants additionnels de l'échantillon affectent la qualité de la séparation chromatographique.

Conclusion

Cette note d'application décrit une méthode qui sépare les paires de HAP critiques dans le mélange étalon EUPAH analysé et qui permet l'étalonnage précis des HAP présents. Agilent a créé une gamme de produits en constante évolution pour aider ses clients à développer des procédures analytiques robustes tout en gardant la souplesse nécessaire pour s'adapter aux différents degrés de complexité des échantillons, aux exigences réglementaires et au niveau d'expérience des utilisateurs. Le GC 8890A est la dernière addition à notre gamme d'options. Avec ses fonctionnalités de diagnostic embarquées, les fichiers d'aide et de formation intégrés, les compteurs de maintenance et un ensemble de

compléments compatibles, le GC 8890 associe d'anciennes fonctionnalités éprouvées avec de nouvelles améliorations ingénieuses pour augmenter la productivité du laboratoire.

Références

1. Smith, D.; Lynam, K. GC/MS Analysis of European Union (EU) Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using an Agilent J&W DB-EUPAH GC Column with a Column Performance Comparison. *Note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5990-4883EN, **2010**.
2. Prest, H.; Thomson, C. The 5973N Inert MSD: Using Higher Ion Source Temperatures. *Note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5989-0678EN, **2004**.
3. PAH Analysis in Palm Oil. *Note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5991-7520EN, **2016**.
4. Lynam, K. PAH Analyses with High Efficiency GC Columns: Column Selection and Best Practices. *Note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5990-5872EN, **2010**.
5. Chaîne YouTube d'Agilent, Method Translator Education Series (Série de formations sur le convertisseur de méthodes), <https://www.youtube.com/watch?v=Q-359Q4qD-Q>.