

Analyse des composés organiques semi-volatils dans l'eau potable à l'aide du GC Agilent 8890 et du GC/MSD 5977 avec une plage d'étalonnage étendue

Auteur

Angela Smith Henry, Ph.D.
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

Dans cette note d'application, un GC Agilent 8890 a été associé à un MSD Agilent 5977 afin d'analyser les composés organiques semi-volatils dans des sources d'eau potable conformément avec la méthode 525 de l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA). Les résultats obtenus au cours de cette étude répondaient aux critères d'étalonnage de la méthode EPA 525 et ont permis de démontrer que ce système est suffisamment sensible pour détecter la plupart des étalons de faible concentration analysés.

Introduction

Certaines agences gouvernementales ont introduit des directives pour la surveillance des contaminants organiques dans l'eau potable. Dotée d'une grande sensibilité et sélectivité, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection de masse (GC/MSD) est une technique essentielle pour la quantification de beaucoup de ces contaminants¹. Aux États-Unis, la méthode EPA 525 (versions 525.2 et 525.3) décrit des procédures d'extraction et d'analyse de plus de 100 composés organiques de différentes sortes. Ces composés incluent des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des pesticides organochlorés, des pesticides azotés et phosphorés, certains polychlorobiphényles et d'autres composés organiques semi-volatils.^{2,3} Les méthodes peuvent être appliquées aux analyses multicomposés telles que les analyses de toxaphène, d'aroclor et de chlordane technique. Les composés cités dans les méthodes EPA présentent un large éventail de polarité, volatilité et stabilité et peuvent constituer des défis de séparation.

Les versions 525.2 et 525.3 de la méthode EPA spécifient des plages d'étalonnage de respectivement 0,1 à 10 ng/μL et 0,1 à 5 ng/μL. Certains agences des différents états des États-Unis ont encore abaissé les seuils de déclaration, exigeant que les laboratoires élargissent l'intervalle d'étalonnage en incluant 0,02 ng/μL comme étalon de basse concentration⁴. En raison de la large gamme dynamique (0,02 à 15 ng/μL), il peut être difficile d'atteindre la linéarité pour certains composés et l'étalonnage sur un intervalle plus étendue est rarement tenté. Si la concentration de certains échantillons est au-delà de la plage d'étalonnage, une nouvelle analyse peut être nécessaire, surtout pour les systèmes utilisés pour l'analyse d'échantillons autres que l'eau potable traitée. Dans une étude précédente menée avec un GC Agilent Intuvo 9000 et un MSD Agilent 5977, les effets du diamètre du disque d'extraction sur les composés de la méthode EPA 525 et la plage linéaire étendue ont été évalués⁵.

Dans cette note d'application, la capacité d'étalonnage du GC Agilent 8890 couplé à un MSD 5977 a été testée sur une plage de 0,02 à 15 ng/μL. Les résultats démontrent que la plage linéaire peut être étendue pour tous les composés étudiés, tout en maintenant une sensibilité suffisante pour permettre la détection de la plupart des étalons de faible concentration et satisfaire aux exigences d'étalonnage spécifiées dans les méthodes d'analyse de l'eau potable.

Données expérimentales

Préparation des échantillons

Trois étalons multicomposés à des concentrations de 100 ng/μL de composés semi-volatils (SVM-525), de pesticides organochlorés (PPM-525E) et de pesticides azotés/phosphorés (NPM-525C) ont été achetés chez Agilent (anciennement Ultra Scientific) et mélangés afin de préparer une solution mère. Des aliquotes de cette solution mère ont été diluées dans l'acétate d'éthyle pour préparer des mélanges étalon à 0,02, 0,05, 0,10, 0,20, 0,50, 1,0, 2,53, 5,0, 10 et 15,3 ng/μL pour la plupart des composés (Tableau A1 en annexe). Les isomères *cis* et *trans* de la perméthrine étaient présents à une concentration globale de 200 ng/μL dans les étalons de pesticides organochlorés. Le mélange était présumé équimolaire, avec des concentrations proches de celles indiquées précédemment. Le pentachlorophénol était

présent à une concentration quatre fois plus élevée dans les mélanges de composés semi-volatils. Dans l'étalon de pesticides azotés/phosphorés, le MGK-264 était présent en tant que mélange d'isomères, dans lequel deux isomères prédominants ont été identifiés, avec une concentration totale de 100 ng/μL. Les deux isomères prédominants ont été quantifiés séparément avec une concentration hypothétique égale à la moitié des niveaux de concentration indiqués ci-dessus. L'alachlore et l'atrazine étant présents dans deux mélanges (les pesticides organochlorés et les pesticides azotés/phosphorés), leur concentration était deux fois plus élevée dans les mélanges étalon à chaque niveau d'étalonnage. Pour obtenir une concentration de 5 ng/μL à chaque niveau, des étalons internes et des substituts d'étalons (ISM-510) ont été ajoutés à chaque mélange étalon.

Une étude précédente sur l'application de la méthode EPA 525 avec le GC/MSD Intuvo 9000C a évalué différentes tailles de disques d'extraction : 3, 6 et 9 mm. Elle a montré que le disque d'extraction de 9 mm est plus adapté que celui de 3 mm, l'augmentation du diamètre permettant d'obtenir de meilleurs résultats sur une gamme dynamique plus large⁵. En se basant sur ces résultats, cette note d'application a porté sur l'utilisation du disque d'extraction de 9 mm.

Instruments

Tableau 1. Instruments et consommables GC et MSD.

Paramètre	Valeur
GC	GC 8890
MS	GC/MSD 5977 avec source EI inerte
Disque d'extraction	9 mm (réf. G3870-20449)
Colonne	Agilent DB-8270D Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm (réf. 122-9732)
Insert	Insert simple rétreint splitless Ultra Inert d'Agilent avec laine de verre (réf. 5190-2293)
Septum d'injection	Septum Agilent Advanced Green, antiadhérent, 11 mm (réf. 5183-4759 pour paquet de 50)
Passeur automatique d'échantillons	Injecteur automatique d'échantillons liquides Agilent 7650A
Flacons	Flacons Agilent A-Line certifiés, ambrés (à visser) ; 100/pqt (réf. 5190-9590)
Inserts de flacons	Inserts de flacons désactivés Agilent ; 100/pqt (réf. 5181-8872)
Capsules à visser pour flacons	Capsules à visser Agilent, septa en PTFE/silicone/PTFE, taille de capsule : 12 mm ; 500/pqt (réf. 5185-5862)

Résultats et discussion

Vérification des performances de l'instrument

Selon la méthode EPA 525, le GC/MS doit réussir les tests de conformité de l'instrument avant de pouvoir être utilisé pour l'analyse des échantillons. Cette série de tests comprend l'étalon de vérification des performances instrumentales (IPC) qui contient du DFTPP, de l'endrine et du 4,4'-DDT afin de valider les réglages du MSD et l'inertie du circuit du système. Les versions 525.2 et 525.3 exigent que les tests de contrôle des réglages avec le DFTPP soient réussis et que la dégradation du 4,4'-DDT soit inférieure à 20 %.

La méthode 525.2 précise également que la dégradation de l'endrine doit être inférieure à 20 % pour que le système soit déclaré conforme^{2,3}. Les résultats des mesures réalisées sur le GC 8890 et le MSD 5977 avec l'étalon IPC ont déjà été publiés⁶.

La Figure 1 montre la séparation des composés cibles, des substituts d'étalons et des étalons internes avec la méthode de 35 minutes. Dans la méthode EPA 525.2, la résolution chromatographique doit être démontrée pour deux paires d'isomères, à savoir l'anthracène et le phénanthrène ainsi que le benz[a]anthracène et le chrysène. L'anthracène et le phénanthrène doivent être séparés à la ligne de base, tandis que le benz[a]anthracène et le chrysène doivent avoir une résolution minimale de 25 %.

La résolution est donnée par le rapport entre la hauteur de la vallée entre les pics et la moyenne des hauteurs des pics des deux composés pour un niveau de concentration moyen. La Figure 1 présente la séparation obtenue pour tous les composés cibles à la concentration intermédiaire de 2,5 ng/μL, ainsi que pour les étalons internes et les substituts d'étalons à 5 ng/μL. La Figure 2A présente un chromatogramme d'ions extraits (EIC) pour le phénanthrène et l'anthracène (*m/z* 178). Un EIC de la paire benz[a]anthracène/chrysène (*m/z* 228) à 1,0 ng/μL est représenté dans la Figure 2B. La paire d'isomères phénanthrène/anthracène est résolue à la ligne de base, tandis que la paire benz[a]anthracène/chrysène est pratiquement séparée à la ligne de base. Les deux paires d'isomères satisfont aux critères de la méthode.

Conditions relatives aux instruments

Tableau 2. Paramètres instrumentaux du GC et du MSD.

Paramètre	Valeur
Volume d'injection	1 μL
Injecteur	Split/splitless 250 °C, Splitless pulsé à 50 psi jusqu'à une minute, Purge 50 mL/min à une minute, Purge de septum en mode débit inversé
Programme de température de la colonne	40 °C (palier d'une minute), 25 °C/min jusqu'à 160 °C (palier de trois minutes), 6 °C/min jusqu'à 312 °C
Gaz vecteur et débit	Hélium à 1,2 mL/min, débit constant
Température de la ligne de transfert	270 °C
Température de la source d'ionisation	320 °C
Température du quadripôle	200 °C

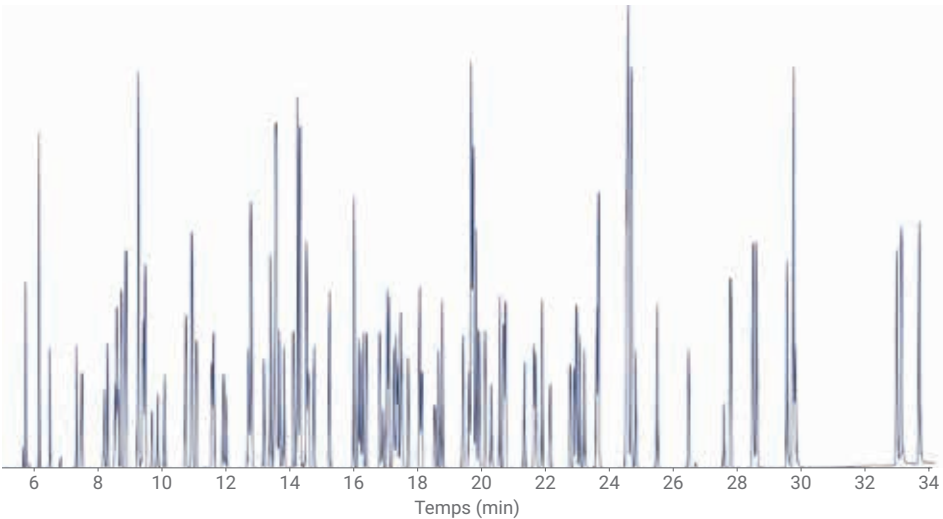


Figure 1. Chromatogramme d'ions totaux (TIC) montrant la séparation des composés cibles (2,5 ng/μL), des étalons internes et des substituts d'étalons (5 ng/μL pour les étalons internes et les substituts d'étalons). Les niveaux de concentration réels étaient différents de 2,5 ng/μL pour certains composés cibles, comme indiqué dans la section sur la préparation des échantillons.

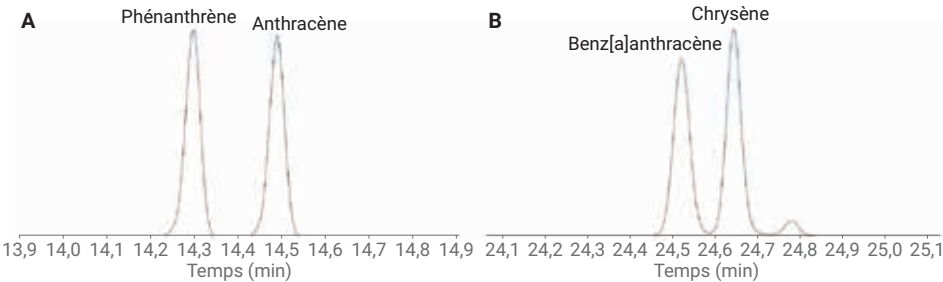


Figure 2. Chromatogrammes d'ions extraits (EIC) illustrant la résolution à la ligne de base du phénanthrène et de l'anthracène (A) et la presque résolution à ligne de base du benz[a]anthracène et du chrysène (B).

Plage d'étalonnage linéaire étendue

Une plage d'étalonnage étendue de 0,02 à 15 ng/μL a été comparée aux étalonnages de 0,1 à 10 ng/μL, comme spécifié dans la méthode EPA 525.2, et de 0,1 à 5 ng/μL, comme spécifié dans la méthode EPA 525.3, pour l'ensemble des 102 composés cibles. Les calculs des courbes d'étalonnage ont été réalisés conformément aux exigences de la méthode et à l'approche typiquement suivie dans les laboratoires environnementaux. L'étalonnage a d'abord été tenté à l'aide de l'ensemble des 10 niveaux d'étalonnage en se basant sur un facteur de réponse (FR) moyen. Selon la méthode 525.2, l'étalonnage par l'intermédiaire d'un facteur de réponse moyen ou d'une régression est acceptable si les critères d'acceptation sont respectés.

- Si la RSD du facteur de réponse moyen était inférieure à 30 %, la concentration calculée pour chaque niveau était contrôlée pour s'assurer qu'elle ne différait pas de plus de 30 % de la valeur réelle.
- Si la concentration calculée s'écartait de cette limite de 30 % ou si la RSD dépassait 30 %, alors les niveaux d'étalonnage les plus faibles étaient supprimés jusqu'au respect de ces critères.

- Si le nombre minimal de cinq points d'étalonnage ne pouvait être obtenu après la suppression de ces niveaux, alors une régression linéaire pondérée était utilisée. Les deux méthodes d'étalonnage, c'est-à-dire la régression linéaire ou les facteurs de réponses moyens, exigent que la concentration calculée de tous les niveaux ne diffère pas de plus de 30 % de la valeur réelle.

La Figure 3 présente une comparaison des RSD en fonction du facteur de réponse moyen pour chacune des trois plages d'étalonnage et pour tous les composés cibles à l'exception du chlorothalonil, de l'endosulfan I et du sulfate d'endosulfan. Ces trois composés ont requis l'utilisation d'une régression linéaire pondérée pour la plage d'étalonnage étendue (0,02–15 ng/μL), comme indiqué dans le Tableau A2 en annexe. Lors de l'évaluation des plages d'étalonnage des méthodes EPA 525.2 et 525.3, la RSD du facteur de réponse moyen était inférieure à 30 % pour tous les composés et les concentrations calculées ne s'écartaient pas de plus de 30 % des valeurs réelles pour tous les composés cibles. La moyenne et l'écart

type de la RSD sont indiqués dans le Tableau 3 pour tous les composés cibles et chacune des plages d'étalonnage. La distribution des RSD pour les étalonnages de 0,1 ng/μL à 5 et à 10 ng/μL est quasi identique, tandis que la RSD moyenne est plus importante pour la plage d'étalonnage étendue, qui inclut deux concentrations plus faibles et une concentration plus élevée que dans la méthode EPA 525.2. Les facteurs de réponse pour les substituts d'étalons, qui ont été maintenus à 5 ng/μL pour l'ensemble des 10 niveaux de concentration des composés cibles, ont également été déterminés et sont indiqués dans le Tableau A3 en annexe. Ces facteurs de réponse n'ont pas été inclus dans les calculs présentés dans le Tableau 3. L'augmentation pour la plage étendue s'explique par sa gamme dynamique plus large et par ses plus faibles concentrations pour un MSD simple quadripôle. Dans les trois cas de plages d'étalonnage, l'étalonnage a été réussi en respectant les critères de la méthode (les facteurs de réponse sont indiqués dans le Tableau A1 en annexe pour tous les composés ciblés).

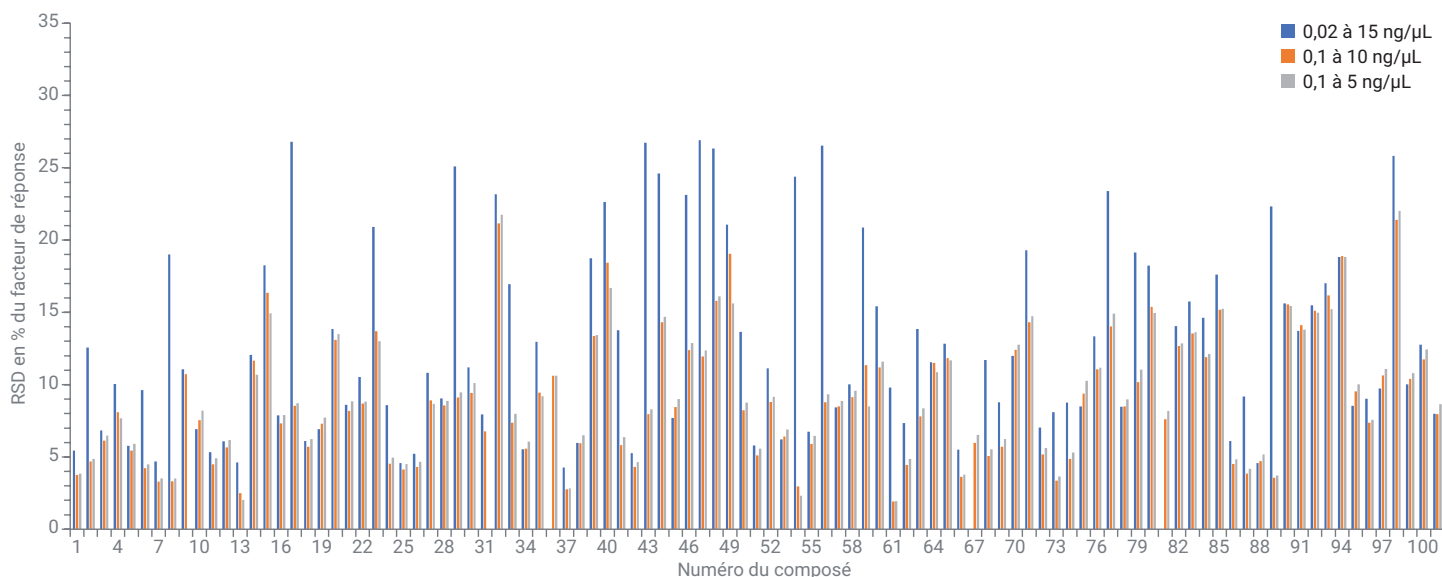


Figure 3. Comparaison des RSD en pour cent pour les plages d'étalonnage 0,02–15 ng/μL (en bleu), 0,1–10 ng/μL (en orange) et 0,1–5 ng/μL (en gris). L'identification des composés est indiquée dans le Tableau A1 en annexe.

Tableau 3. Caractéristiques statistiques pour les trois plages d'étalonnage des composés cibles.

Plage d'étalonnage (ng/μL)	RSD moyenne des FR	Écarts types des RSD moyennes des FR	Composés cibles requérant une régression linéaire
0,02–15	12,71	6,60	Chlorothalonil, endosulfan I, sulfate d'endosulfan
0,1–10	8,97	4,46	
0,1–5	8,96	4,45	

Conclusions

Le GC 8890 et le MSD 5977 permettent de satisfaire aux exigences d'étalonnage pour l'analyse des composés organiques semi-volatils dans l'eau potable selon la méthode EPA 525. Pour de nombreux composés parmi les 102 composés cibles, l'étalonnage peut être effectué sur une plage étendue de 0,02 à 15 ng/μL, en respectant les recommandations de la méthode EPA pour l'établissement de la courbe d'étalonnage. Conformément à l'étude précédemment menée avec le GC Intuvo 9000 et le MSD 5977, la lentille d'extraction de 9 mm facilite la détection des composés et l'obtention de la linéarité pour la plage d'étalonnage étendue.

Références

1. Padilla-Sánchez, J.A.; Plaza-Bolaños, P.; Frenich, A.G. Applications and Strategies based on Gas Chromatograph-Low-Resolution Mass Spectrometry (GC-LRMS) for the Determination of Residues and Organic Contaminants in Environmental Samples. Dans *Comprehensive Analytical Chemistry*; Cappiello, A.; Palma, P., Eds.; Advanced Techniques in Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS-MS and GC-TOF-MS) for Environmental Chemistry, Volume 61; Ferrer, I.; Thurman, E., Eds; Elsevier, Oxford, 2013, 181-202.
2. Munch, J. W. Method 525.2: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *United States Environmental Protection Agency*, Department of Water, **1995**.
3. Munch, J. W.; et al. Method 525.3: Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid-Solid Extraction and Capillary Column gas chromatography/mass spectrometry. *United States Environmental Protection Agency*, **2012**.
4. Title 18. Environmental Quality, Chapter 11. Department of Environmental Quality – *Water Quality Standard*, Arizona Department of State, Phoenix, AZ, USA, **2016**.
5. Giardina, M. Analysis of Semivolatile Organic Compounds in Drinking Water on the Agilent Intuvo and 5977 with Extended Calibration Range, *note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-0013EN, **2018**.
6. Endrin and DDT Stability Study for Drinking Water Methods with an Agilent 8890 GC/ 5977B GC/MSD Combined System, *note d'application d'Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-0444EN, **2019**.

Annexe A

Tableau A1. Temps de rétention, facteurs de réponse, facteurs de réponse moyens et RSD en % pour les composés cibles de 0,02 à 15 ng/μL.

N°	Composé	TR (min)	Niveau de concentration (ng/μL)										FR moyen	RSD en %
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
1	Isophorone	5,671	1,106	1,039	0,979	1,010	1,035	1,067	1,088	1,102	1,066	0,983	1,048	4,42
2	Dichlorvos	6,426	0,636	0,695	0,737	0,678	0,714	0,742	0,750	0,748	0,754	0,693	0,715	5,44
3	Hexachlorocyclopentadiène	7,249	S.o.	0,349	0,338	0,324	0,342	0,345	0,364	0,370	0,362	0,333	0,347	4,37
4	EPTC	7,412	0,437	0,391	0,408	0,443	0,431	0,459	0,482	0,482	0,472	0,434	0,444	6,82
5	Mévinphos	8,109	0,641	0,809	0,758	0,740	0,812	0,815	0,883	0,893	0,910	0,843	0,811	10,04
6	Butylate	8,203	0,496	0,432	0,427	0,442	0,462	0,479	0,490	0,496	0,476	0,442	0,464	5,77
7	Vernolate	8,434	0,401	0,420	0,499	0,479	0,512	0,512	0,535	0,542	0,528	0,485	0,491	9,63
8	Phtalate de diméthyle	8,486	1,456	1,328	1,330	1,307	1,335	1,389	1,417	1,417	1,340	1,241	1,356	4,68
9	Étridiazole	8,528	S.o.	0,169	0,186	0,191	0,183	0,182	0,198	0,196	0,194	0,181	0,187	4,92
10	2,6-dinitrotoluène	8,628	0,212	0,222	0,220	0,220	0,242	0,249	0,267	0,282	0,285	0,263	0,246	11,06
11	Pébulate	8,633	0,565	0,617	0,542	0,543	0,606	0,635	0,645	0,650	0,620	0,565	0,599	6,93
12	Acénaphthylène	8,769	1,868	1,893	1,954	1,912	1,984	2,083	2,134	2,152	2,045	1,887	1,991	5,32
13	Chloronèbe	9,309	0,424	0,471	0,422	0,438	0,489	0,466	0,491	0,484	0,460	0,422	0,457	6,09
14	2-chlorobiphényle (BZ n° 1)	9,367	1,100	1,125	1,114	1,049	1,085	1,094	1,090	1,101	1,041	0,955	1,075	4,61
15	Tébutiuron	9,561	0,376	0,343	0,387	0,345	0,398	0,412	0,451	0,465	0,484	0,447	0,411	12,07
16	2,4-dinitrotoluène	9,755	0,220	0,274	0,267	0,266	0,275	0,300	0,346	0,374	0,387	0,360	0,307	18,26
17	Molinate	9,959	0,552	0,579	0,550	0,610	0,616	0,656	0,680	0,677	0,657	0,601	0,618	7,88
18	Diéthylphtalate	10,625	S.o.	S.o.	1,721	1,516	1,395	1,387	1,422	1,415	1,365	1,250	1,434	9,57
19	Fluorène	10,814	1,208	1,336	1,268	1,237	1,358	1,381	1,432	1,443	1,370	1,266	1,330	6,11
20	Propachlore	10,95	0,614	0,678	0,669	0,599	0,652	0,694	0,732	0,738	0,718	0,663	0,676	6,93
21	Éthoprophos	11,438	0,203	0,218	0,209	0,222	0,240	0,265	0,288	0,289	0,287	0,266	0,249	13,86
22	Cycloate	11,49	0,721	0,719	0,711	0,764	0,780	0,845	0,883	0,892	0,847	0,779	0,794	8,60
23	Chlorprophame	11,81	0,288	0,368	0,337	0,343	0,351	0,384	0,403	0,414	0,407	0,373	0,367	10,54
24	Trifluraline	11,894	S.o.	0,155	0,214	0,188	0,184	0,210	0,242	0,253	0,259	0,239	0,216	16,38
25	Alpha-lindane	12,575	0,179	0,223	0,217	0,225	0,237	0,233	0,244	0,248	0,235	0,217	0,226	8,59
26	2,3-dichlorobiphényle (BZ n° 5)	12,649	0,663	0,679	0,670	0,682	0,689	0,728	0,731	0,750	0,705	0,657	0,695	4,57
27	Hexachlorobenzène	12,67	0,474	0,427	0,434	0,447	0,457	0,476	0,476	0,492	0,456	0,421	0,456	5,21
28	Atraton	13,047	0,176	0,132	0,151	0,163	0,164	0,169	0,188	0,188	0,190	0,176	0,170	10,83
29	Prométone	13,246	0,133	0,137	0,142	0,137	0,146	0,153	0,170	0,168	0,165	0,154	0,150	9,04
30	Simazine	13,246	S.o.	0,103	0,114	0,102	0,112	0,122	0,131	0,130	0,129	0,118	0,118	9,35
31	Atrazine*	13,403	0,196	0,210	0,227	0,208	0,241	0,255	0,270	0,269	0,259	0,240	0,237	11,19
32	Bêta-lindane	13,388	0,129	0,115	0,131	0,125	0,130	0,138	0,150	0,148	0,140	0,130	0,134	7,94
33	Pentachlorophénol†	13,445	S.o.	0,092	0,094	0,100	0,124	0,136	0,159	0,160	0,160	0,149	0,130	22,10
34	Propazine	13,529	S.o.	0,163	0,173	0,158	0,181	0,184	0,195	0,196	0,187	0,165	0,178	7,90
35	Gamma-lindane	13,676	0,122	0,131	0,113	0,126	0,127	0,126	0,135	0,131	0,124	0,116	0,125	5,53
36	Pronamide	13,975	0,229	0,310	0,297	0,300	0,302	0,326	0,355	0,366	0,364	0,340	0,319	12,96

N°	Composé	TR (min)	Niveau de concentration (ng/µL)										FR moyen	RSD en %
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
37	Chlorothalonil	14,179	Régression linéaire											
38	Phénanthrène	14,184	1,134	1,253	1,218	1,175	1,225	1,221	1,278	1,252	1,197	1,119	1,207	4,28
39	Anthracène	14,373	1,105	1,103	1,108	1,105	1,160	1,208	1,286	1,264	1,210	1,128	1,168	5,97
40	Terbacile	14,436	S.o.	0,169	0,218	0,177	0,201	0,215	0,249	0,255	0,254	0,240	0,220	14,80
41	Paraoxon-méthyl	14,441	0,133	0,135	0,166	0,155	0,172	0,185	0,222	0,232	0,247	0,233	0,188	22,64
42	Delta-lindane	14,62	S.o.	0,119	0,109	0,105	0,122	0,116	0,122	0,121	0,116	0,109	0,115	5,55
43	2,4,5-trichlorobiphényle (BZ n° 29)	15,107	0,308	0,322	0,328	0,319	0,338	0,345	0,361	0,354	0,335	0,314	0,333	5,26
44	Alachlore*	15,867	S.o.	0,183	0,190	0,178	0,181	0,197	0,216	0,215	0,210	0,197	0,196	7,40
45	Simétryne	16,009	S.o.	0,188	0,216	0,211	0,238	0,257	0,293	0,296	0,291	0,274	0,252	15,96
46	Heptachlore	16,072	0,148	0,160	0,153	0,142	0,159	0,170	0,177	0,179	0,173	0,165	0,163	7,70
47	Amétryne	16,156	S.o.	0,147	0,164	0,189	0,178	0,198	0,226	0,225	0,220	0,207	0,195	14,41
48	Prométryne	16,26	S.o.	0,118	0,156	0,156	0,168	0,183	0,204	0,204	0,200	0,187	0,175	16,33
49	Terbutryne	16,669	S.o.	0,129	0,145	0,164	0,187	0,195	0,220	0,221	0,223	0,207	0,188	18,47
50	Bromacil	16,737	0,133	0,181	0,157	0,159	0,189	0,194	0,221	0,227	0,263	0,244	0,197	21,07
51	Phtalate de dibutyle	16,916	1,879	1,609	1,249	1,221	1,295	1,367	1,492	1,491	1,431	1,344	1,438	13,66
52	2,2',4,4'-tétrachlorobiphényle (BZ n° 47)	16,968	0,223	0,238	0,230	0,236	0,250	0,261	0,261	0,262	0,252	0,236	0,245	5,79
53	Métolachlore	17,104	0,441	0,534	0,531	0,522	0,551	0,587	0,643	0,639	0,626	0,590	0,566	11,12
54	Chlorpyriphos	17,194	0,154	0,138	0,143	0,141	0,148	0,155	0,167	0,163	0,158	0,148	0,152	6,22
55	Aldrine	17,235	S.o.	0,131	0,103	0,102	0,106	0,103	0,109	0,104	0,099	0,093	0,099	24,39
56	DCPA	17,324	0,234	0,249	0,243	0,250	0,275	0,270	0,286	0,282	0,271	0,252	0,261	6,74
57	Cyanazine	17,351	S.o.	0,030	0,066	0,061	0,067	0,070	0,078	0,077	0,074	0,069	0,063	26,53
58	Triadiméfon	17,56	0,369	0,302	0,316	0,308	0,321	0,344	0,374	0,377	0,365	0,343	0,342	8,42
59	Diphénamide	17,922	0,499	0,509	0,533	0,519	0,573	0,584	0,650	0,650	0,631	0,589	0,574	10,01
60	MGK-264a ⁺	17,99	S.o.	0,252	0,329	0,316	0,330	0,360	0,381	0,387	0,432	0,404	0,339	20,86
61	MGK-264b ⁺	18,404	0,138	0,132	0,157	0,161	0,171	0,190	0,202	0,206	0,201	0,189	0,175	15,42
62	Heptachlore époxyde	18,499	0,078	0,112	0,092	0,090	0,088	0,091	0,093	0,091	0,089	0,083	0,091	9,79
63	2,2',3',4,6-pentachlorobiphényle (BZ n° 98)	18,64	0,151	0,178	0,180	0,173	0,185	0,192	0,196	0,194	0,185	0,174	0,181	7,34
64	Gamma-chlordane	19,28	0,094	0,112	0,130	0,126	0,129	0,143	0,151	0,152	0,146	0,136	0,132	13,86
65	Tétrachlorvinphos	19,463	0,287	0,217	0,231	0,219	0,226	0,245	0,277	0,282	0,288	0,267	0,254	11,55
66	Butachlore	19,589	0,195	0,188	0,196	0,206	0,219	0,224	0,257	0,261	0,262	0,243	0,225	12,83
67	Pyrène	19,6	1,396	1,449	1,384	1,252	1,304	1,305	1,374	1,350	1,291	1,205	1,331	5,51
68	Endosulfan I	19,683	Régression linéaire											
69	Alpha-chlordane	19,689	0,087	0,104	0,117	0,116	0,123	0,129	0,132	0,129	0,126	0,117	0,118	11,71
70	Trans-nonachlore	19,767	0,133	0,145	0,153	0,159	0,159	0,168	0,179	0,177	0,168	0,158	0,160	8,79
71	Napropamide	19,972	0,362	0,368	0,370	0,357	0,377	0,424	0,472	0,476	0,467	0,435	0,411	11,99
72	Tricyclazole	20,181	0,163	0,164	0,213	0,192	0,218	0,241	0,273	0,278	0,272	0,253	0,227	19,30
73	p,p'-DDE	20,433	0,242	0,198	0,218	0,229	0,233	0,239	0,253	0,250	0,242	0,225	0,233	7,03
74	Dieldrine	20,538	0,270	0,215	0,215	0,213	0,217	0,225	0,234	0,227	0,220	0,205	0,224	8,10
75	2,2',4,4',5,6'-hexachlorobiphényle (BZ n° 154)	20,601	0,210	0,160	0,194	0,197	0,207	0,211	0,222	0,216	0,206	0,193	0,202	8,76

N°	Composé	TR (min)	Niveau de concentration (ng/µL)										FR moyen	RSD en %
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)		
76	Endrine	21,193	0,059	0,060	0,062	0,047	0,055	0,051	0,060	0,057	0,056	0,053	0,056	8,50
77	Chlorobenzilate	21,492	0,259	0,280	0,303	0,289	0,316	0,341	0,375	0,377	0,376	0,354	0,327	13,34
78	Endosulfan II	21,544	S.o.	0,023	0,023	0,024	0,029	0,030	0,033	0,033	0,032	0,030	0,029	14,44
79	4,4'-DDD	21,749	0,366	0,341	0,353	0,355	0,377	0,394	0,432	0,431	0,416	0,390	0,386	8,46
80	Endrine aldéhyde	22	0,108	0,055	0,080	0,062	0,065	0,077	0,079	0,079	0,077	0,072	0,076	19,13
81	Norflurazone	22,614	S.o.	0,203	0,189	0,197	0,204	0,226	0,259	0,269	0,272	0,251	0,230	14,38
82	Sulfate d'endosulfan	22,734	Régression linéaire											
83	Phtalate de benzylbutyle	22,818	0,416	0,438	0,453	0,448	0,499	0,536	0,597	0,599	0,597	0,555	0,514	14,06
84	p,p'-DDT	22,918	0,248	0,239	0,264	0,267	0,292	0,321	0,353	0,362	0,360	0,336	0,304	15,75
85	Hexazinone	23,054	0,403	0,472	0,484	0,488	0,522	0,563	0,621	0,642	0,626	0,584	0,541	14,63
86	Adipate de bis(2-éthylhexyle)	23,452	0,455	0,371	0,420	0,497	0,485	0,534	0,611	0,635	0,629	0,588	0,523	17,61
87	2,2',3,3',4,4',6-heptachlorobiphényle (BZ n° 171)	24,375	0,145	0,156	0,163	0,159	0,160	0,168	0,178	0,176	0,172	0,160	0,164	6,10
88	Benz[a]anthracène	24,401	1,510	1,301	1,219	1,146	1,125	1,184	1,238	1,246	1,212	1,127	1,231	9,19
89	Chrysène	24,522	1,162	1,218	1,181	1,094	1,139	1,200	1,249	1,249	1,189	1,106	1,179	4,59
90	2,2',3,3',4,5',6,6'-octachlorobiphényle (BZ n° 200)	24,538	S.o.	0,243	0,236	0,258	0,239	0,252	0,257	0,254	0,243	0,225	0,245	4,47
91	Méthoxychlore	24,658	0,537	0,535	0,525	0,528	0,610	0,655	0,727	0,757	0,760	0,706	0,634	15,63
92	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)	25,334	1,035	0,817	0,706	0,697	0,732	0,817	0,910	0,959	0,955	0,890	0,852	13,71
93	Fénarimol	26,309	0,159	0,154	0,166	0,153	0,172	0,189	0,212	0,225	0,222	0,208	0,186	15,50
94	Cis-perméthrine	27,405	0,278	0,242	0,269	0,267	0,286	0,312	0,360	0,379	0,389	0,361	0,314	17,01
95	Trans-perméthrine	27,625	0,606	0,593	0,562	0,599	0,678	0,756	0,855	0,901	0,904	0,840	0,729	18,84
96	Benzo[b]fluoranthène	28,322	1,138	1,080	1,032	1,095	1,121	1,210	1,301	1,327	1,276	1,198	1,178	8,55
97	Benzo[k]fluoranthène	28,422	0,986	1,110	1,135	1,089	1,178	1,262	1,339	1,243	1,296	1,208	1,185	9,04
98	Benzo[a]pyrène	29,376	1,009	1,055	0,932	1,031	1,096	1,156	1,224	1,263	1,227	1,157	1,115	9,73
99	Fluridone	29,643	S.o.	0,451	0,554	0,490	0,582	0,661	0,794	0,861	0,819	0,745	0,662	22,69
100	Indéno[1,2,3-cd]pyrène	32,799	1,126	1,060	1,142	1,035	1,146	1,239	1,331	1,386	1,334	1,233	1,203	10,02
101	Dibenz[a,h]anthracène	32,935	0,993	1,078	1,041	1,119	1,189	1,299	1,375	1,442	1,362	1,262	1,216	12,76
102	Benzo[g,h,i]pérylène	33,496	1,226	1,197	1,249	1,208	1,253	1,363	1,432	1,497	1,381	1,253	1,306	7,98

* Niveaux de concentration de l'atrazine et de l'alachlore : 0,04, 0,1, 0,2, 0,4, 1,0, 2,0, 5,07, 10, 20 et 30,67 ng/µL.

† Niveaux de concentration du pentachlorophénol : 0,08, 0,2, 0,4, 0,8, 2,0, 4,0, 10, 20, 40 et 60 ng/µL.

‡ Niveaux de concentration estimés de MGK-264a et b : 0,01, 0,03, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,27, 2,5, 5,0 et 7,67 ng/µL.

Tableau A2. Temps de rétention et concentrations calculées pour les composés cibles à l'aide d'une régression linéaire.

N°	Composé	TR (min)	Niveau de concentration (ng/μL)									
			1 (0,02)	2 (0,05)	3 (0,1)	4 (0,2)	5 (0,5)	6 (1,0)	7 (2,53)	8 (5,0)	9 (10)	10 (15,3)
37	Chlorothalonil	14,179	S.o.	0,039	0,117	0,193	0,495	1,017	2,710	4,948	10,513	14,648
		$y = 0,053290x - 0,001789$; pondération $1/x$; $R^2 = 0,9978$										
68	Endosulfan I	19,683	S.o.	0,054	0,106	0,193	0,537	1,066	2,747	5,250	10,149	14,584
		$y = 0,007419x - 7,778928 \times 10^{-5}$; pondération $1/x$; $R^2 = 0,9977$										
82	Sulfate d'endosulfan	22,734	0,022	0,037	0,110	0,186	0,518	1,035	2,661	5,258	10,254	14,621
		$y = 0,013198x - 2,280692 \times 10^{-4}$; pondération $1/x$; $R^2 = 0,9981$										

Tableau A3. Temps de rétention, facteurs de réponse, facteurs de réponse moyens et RSD en % des substituts d'étalons, dont les concentrations ont été maintenues à 5 ng/μL, alors que celles des composés cibles variaient entre 0,02 et 15 ng/μL.

N°	Substituts d'étalons	TR (min)	Niveau de concentration (ng/μL)										FR moyen	RSD en %
			1 (5)	2 (5)	3 (5)	4 (5)	5 (5)	6 (5)	7 (5)	8 (5)	9 (5)	10 (5)		
S1	1,3-diméthyl-2-nitrobenzène	6,086	0,291	0,300	0,289	0,294	0,292	0,291	0,301	0,294	0,299	0,293	0,294	1,47
S2	Pyrène-d ₁₀	19,537	1,106	1,112	1,115	1,101	1,107	1,113	1,111	1,113	1,109	1,120	1,111	0,49
S3	Triphényle phosphate	23,515	0,258	0,251	0,246	0,242	0,271	0,266	0,263	0,247	0,269	0,271	0,258	4,29
S4	Pérylène-d ₁₂	29,586	1,024	1,029	1,002	1,021	1,022	1,069	1,039	1,050	1,068	1,077	1,040	2,39

www.agilent.com/chem

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Imprimé aux États-Unis, le 14 février 2019
5994-0646FR

