

Analyse des composés organiques semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse à l'aide d'un insert fritté d'Agilent

Auteur

Angela Smith Henry, PhD
Agilent Technologies, Inc.

Résumé

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) est une technique fondamentale pour l'analyse des composés organiques semi-volatils dans les matrices environnementales. Certaines matrices environnementales, comme les matrices de sol ou d'eaux usées, contiennent de nombreux composés non volatils. À cause de cette complexité, le choix de l'insert est essentiel à la prolongation de la durée de vie du GC/MS et à la réduction de son temps d'indisponibilité. L'insert fritté d'Agilent garantit une plus grande durée de vie du GC/MS, avant la maintenance de l'injecteur, ainsi qu'une excellente reproductibilité.

Introduction

La GC/MS est considérée comme la technique analytique de choix pour l'analyse des composés organiques semi-volatils (COSV)¹. Les organismes réglementaires gouvernementaux ont introduit des méthodes et 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'eau et d'air^{2,3}. La méthode 8270 contient des COSV appartenant à plusieurs classes de composés qui incluent acides, bases, composés neutres et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Cette méthode comporte également des spécifications et des exigences détaillées pour l'analyse quantitative des COSV.

L'insert d'injection GC est l'un des consommables importants du GC/MS. Le maintien d'un GC/MS propre et inerte commence par l'injecteur, plus précisément par l'insert d'injection. L'utilisation d'inserts désactivés constitue un bon point de départ pour prévenir la dégradation des pics dans l'injecteur. Un insert muni d'un remplissage désactivé offre une plus grande surface favorisant une meilleure vaporisation et forme une barrière protégeant la colonne GC et la source MS des matrices complexes et non volatiles telles que les sols. La laine de verre est un matériau de remplissage fréquemment utilisé, mais elle peut réintroduire des sites actifs au cours du cycle de vie de l'insert. Cela peut se traduire par une diminution de la réponse des pics ou une dégradation des composés fragiles, tels que le 4,4'-DDT. Les inserts frittés offrent le même volume de vaporisation et la même protection contre les matrices non volatiles complexes que les inserts à laine de verre, mais ils ne souffrent pas de la perte de réponse des pics due à la détérioration de la laine.

Cette note d'application démontre la capacité des inserts frittés à prolonger la durée de vie de l'insert avant son remplacement et à maintenir une excellente reproductibilité sur plusieurs inserts. Ainsi, la même courbe d'étalonnage peut être utilisée après plusieurs changements d'insert et raccourcissements de colonne.

Données expérimentales

Un ensemble de solutions étalons mères contenant 97 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. Un mélange d'étalons internes de six HAP deutérés a été utilisé pour le recouvrement et l'étalonnage. Les solutions étalons mères ont été mélangées et diluées dans le 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 pour les composés cibles et les substituts 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 substituts, alors que les étalons internes sont présentés à la fin du Tableau, indépendamment de l'ordre de rétention. Ces numéros ont été attribués afin de réduire la complexité des graphiques.

L'étalon de mise au point contenant un mélange de benzidine, pentachlorophénol, 4,4'-dichlorodiphényltrichloroéthane (4,4'-DDT) et décafluorotriphénylphosphine (DFTPP) à 25 µg/mL a été utilisé pour l'étalonnage et les réglages du MS.

Un mélange composite de sols extraits avec du dichlorométhane pour l'analyse selon la méthode 8270, qui est représentatif des résidus de matrices typiquement observés au laboratoire, a été fourni par ESC Lab Sciences.

Tableau 1. Composés cibles, substitués et étalons internes.

N°	Composé
1	N-nitrosodiméthylamine
2	2-picoline
3	Méthanésulfonate de méthyle
4	2-fluorophénol (substitué)
5	Méthanésulfonate d'éthyle
6	Phénol-d ₅ (substitué)
7	Phénol
8	Aniline
9	Bis(2-chloroéthyl) éther
10	2-chlorophénol
11	1,3-dichlorobenzène
12	1,4-dichlorobenzène
13	Alcool benzylique
14	1,2-dichlorobenzène
15	2-méthylphénol (o-crésol)
16	Bis(2-chloro-1-méthyléthyl) éther
17	Acétophénone
18	p-crésol
19	N-nitroso-di-n-propylamine
20	Hexachloroéthane
21	Nitrobenzène-D ₅ (substitué)
22	Nitrobenzène
23	1-nitrosopipéridine
24	Isophorone
25	2-nitrophénol
26	2,4-diméthylphénol
27	Bis(2-chloroéthoxy)méthane
28	Acide benzoïque
29	2,4-dichlorophénol
30	1,2,4-trichlorobenzène
31	Naphtalène
32	2,6-dichlorophénol
33	m-chloroaniline
34	Hexachlorobutadiène

N°	Composé
35	N-nitrosobutylamine
36	4-chloro-3-méthylphénol
37	2-méthylnaphtalène
38	Hexachlorocyclopentadiène
39	1,2,4,5-tétrachlorobenzène
40	2,4,6-trichlorophénol
41	2,4,5-trichlorophénol
42	2-fluorobiphényle (substitué)
43	1-chloronaphtalène
44	2-chloronaphtalène
45	o-nitroaniline
46	Phtalate de diméthyle
47	2,6-dinitrotoluène
48	Acénaphthylène
49	m-nitroaniline
50	Acénaphthène
51	2,4-dinitrophénol
52	4-nitrophénol
53	Pentachlorobenzène
54	2,4-dinitrotoluène
55	Dibenzofurane
56	1-naphtylamine
57	2,3,4,6-tétrachlorophénol
58	2-naphtylamine
59	Phtalate de diéthyle
60	Fluorène
61	4-chlorophényl-phényl éther
62	p-nitroaniline
63	2-méthyl-4,6-dinitrophénol
64	Diphénylamine
65	Azobenzène
66	2,4,6-tribromophénol (substitué)
67	Phénacétine
68	4-bromophényl phényl éther

N°	Composé
69	Hexachlorobenzène
70	Pentachlorophénol
71	4-aminobiphényle
72	Pentachloronitrobenzène
73	Pronamide
74	Phénanthrène
75	Anthracène
76	Phtalate de dibutyle
77	Fluoranthène
78	Benzidine
79	Pyrène
80	p-terphényl-d ₄ (substitué)
81	p-diméthylaminoazobenzène
82	Phtalate de benzylbutyle
83	3,3'-dichlorobenzidine
84	Benz(a)anthracène
85	Chrysène
86	Phtalate de bis(2-éthylhexyle)
87	Phtalate de di-n-octyle
88	Benzo(b)fluoranthène
89	7,12-diméthylbenz(a)anthracène
90	Benzo(k)fluoranthène
91	Benzo(a)pyrène
92	3-méthylcholanthrène
93	Dibenz(a,j)acridine
94	Indéno[1,2,3-cd]pyrène
95	Dibenz(a,h)anthracène
96	Benzo(g,h,i)pérylène
97	1,4-dichlorobenzène-d ₄ (étalon interne)
98	Naphtalène-d ₈ (étalon interne)
99	Acénaphthylène-d ₁₀ (étalon interne)
100	Phénanthrène-d ₁₀ (étalon interne)
101	Chrysène-d ₁₂ (étalon interne)
102	Pérylène-d ₁₂ (étalon interne)

Méthodes instrumentales

Le GC Agilent 7890B a été configuré avec un circuit MS simple pour l'interface avec une source à impact électronique inerte et une colonne Ultra Inert DB-8270D de 30 m. Des travaux antérieurs sur la méthode EPA 8270 ont porté sur un disque d'extraction de 9 mm⁴. En se basant sur ces travaux, cette étude s'est axée sur l'utilisation du disque d'extraction de 9 mm. Le Tableau 2 récapitule les instruments et consommables GC/MS utilisés. Les paramètres de méthode du GC et du MSD (Tableau 3) ont été optimisés pour obtenir une méthode d'environ 24 minutes, tout en conservant la résolution exigée pour les paires d'isomères et en respectant les recommandations de la méthode EPA 8270 relatives aux paramètres de méthode, comme la gamme et la vitesse de balayage. L'insert simple rétreint sans division ultra-inerte avec fritté d'Agilent a été utilisé pour les tests de la méthode EPA 8270 (Figure 1).

Instruments

Tableau 2. Instruments et consommables GC et MSD.

Paramètre	Valeur
GC	GC Agilent 7890
MS	GC/MSD Agilent 5977 avec source EI inerte
Disque d'extraction	9 mm (réf. G3870-20449)
Seringue	Gamme bleue Agilent, 10 µL, seringue à piston avec embout conique en PTFE (réf. G4513-80203)
Colonne	Agilent DB-8270D Ultra Inert, 30 m × 0,25 mm × 0,25 µm (réf. 122-9732)
Insert	Insert fritté simple rétreint sans division Ultra Inert d'Agilent (réf. 5190-5112)
Septum d'injecteur	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)

Paramètres de l'instrument

Tableau 3. Paramètres instrumentaux du GC et du MSD.

Paramètre	Valeur
Volume d'injection	1 µL
Injecteur	Split/splitless 280 °C ; Splitless pulsé à 30 psi jusqu'à 0,6 minute ; Purge 50 mL/min à 0,6 minute ; Purge de septum en mode débit inversé 3 mL/min
Programme de température de la colonne	40 °C (palier de 0,5 minute), 10 °C/min jusqu'à 100 °C, 25 °C/min jusqu'à 260 °C, 5 °C/min jusqu'à 280 °C, 15 °C/min jusqu'à 320 °C (palier de 2 minutes)
Gaz vecteur et débit	Hélium à 1,30 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
Facteur de gain	0,4
Seuil	0
Échantillons A/D	4



Figure 1. Insert fritté simple rétreint sans division ultra inerte.

Résultats et discussion

Selon la méthode 8270, le GC/MS doit satisfaire à certains tests de conformité pour déterminer s'il convient aux analyses quantitatives avant que des échantillons ne puissent être analysés, surtout dans le cas où les données sont utilisées pour le reporting réglementaire. Ces tests incluent l'étalon de mise au point DFTPP, qui contient du DFTPP, du 4,4'-DDT, du pentachlorophénol et du benzidine, pour valider l'inertie du circuit et les réglages du MSD. L'utilisation du DFTPP permet de vérifier la capacité d'ionisation et la détection du spectromètre de masse. L'inertie du circuit est testée à l'aide de la dégradation, ou de l'absence de dégradation, du 4,4'-DDT en 4,4'-DDE et 4,4'-DDD. La benzidine et le pentachlorophénol sont utilisés pour évaluer l'inertie du système, la traînée du pic de benzidine indiquant une activité basique et celle du pic du pentachlorophénol une activité acide. Si les critères de performance de la méthode 8270 ne sont pas remplis, le système ne satisfait pas aux exigences de l'analyse et la maintenance doit être effectuée.

La Figure 2 présente un chromatogramme de l'étalon de mise au point à 25 µg/mL. La méthode 8270 recommande une concentration de 50 µg/mL, en précisant qu'il est possible d'utiliser une concentration plus faible avec les instruments plus sensibles. Dans cette étude, la concentration était de 25 µg/mL pour éviter de saturer la colonne et d'affecter les mesures de symétrie des pics. Le Tableau 4 indique les rapports d'intensité des ions du DFTPP mesurés ainsi que les rapports et plages spécifiés pour la méthode 8270D. Dans la méthode 8270E, le nombre d'ions rapportés a changé pour correspondre à la méthode EPA 525, dont le nombre d'ions est plus réduit. Ces ions sont indiqués

dans le Tableau 4³. Tous les rapports mesurés sont compris dans les limites requises. Le facteur de traînée (Ft) a été utilisé pour vérifier l'activité acide/basique du système avec le pentachlorophénol et la benzidine. Selon les exigences de la méthode, le Ft mesuré à 10 % de la hauteur du pic des ions de quantification extraits ne doit pas être supérieur à 2,0. Le Ft était de 1,0 pour le pentachlorophénol et de 0,9 pour la benzidine, ce qui était conforme aux exigences.

L'inertie du système a été évaluée à l'aide du pourcentage de dégradation du 4,4'-DDT. La somme des surfaces des ions extraits pour le 4,4'-DDD et le 4,4'-DDE ne doit pas dépasser 20 % de la surface du 4,4'-DDT pour que le système soit conforme aux exigences. Le pourcentage de dégradation était de 0,9 % après le démarrage initial du système avec l'insert fritté.

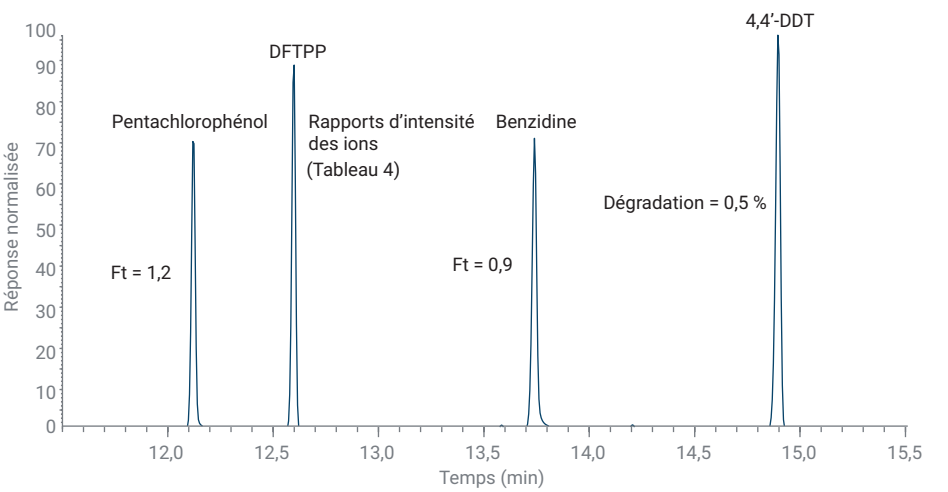


Figure 2. Chromatogramme d'ions totaux d'un mélange de mise au point DFTPP conforme à la méthode 8270 sur un insert fritté Ultra Inert à l'aide d'un GC Agilent 7890 couplé à un MSD 5977.

Tableau 4. Étalon de mise au point DFTPP.

Masse cible	Relativement à la masse	Limite inférieure en %	Limite supérieure en %	Abondance relative en %	Conforme/ Non conforme
51	198	10	80	27,4	Conforme
68	69	0	2	1,7	Conforme
70	69	0	2	0,5	Conforme
127	442	40	60	41,0	Conforme
197	442	0	1	0,7	Conforme
198	442	50	100	74,7	Conforme
199	198	5	9	6,8	Conforme
275	442	10	30	28,8	Conforme
365	198	1	100	4,1	Conforme
441	442	1	100	84,9	Conforme
442	442	100	100	100	Conforme
443	442	17	23	19,4	Conforme

La méthode 8270 indique qu'en plus de vérifier l'inertie du système et les réglages du MSD, il faut démontrer une résolution chromatographique pour les paires d'isomères de constitution dont l'élution est rapprochée, telles que la paire benzo(b)fluoranthène – benzo(k)fluoranthène. Si ces deux isomères de constitution sont rapportés, la hauteur de la vallée entre leurs pics ne peut être supérieure à 50 % de la hauteur moyenne maximale des pics des isomères.

Le benzo(b)fluoranthène et le benzo(k)fluoranthène sont généralement sélectionnés pour mesurer la capacité du système et des paramètres de méthode à séparer les isomères. D'autres isomères de constitution ont également été identifiés comme des isomères éluant presque en même temps et leur résolution a été vérifiée, notamment les paires benz(a)anthracène – chrysène, phénanthrène – anthracène et 1-naphtylamine – 2-naphtylamine. La Figure 3A illustre la résolution obtenue pour le benzo(b)fluoranthène et le

benzo(k)fluoranthène, pour lesquels la hauteur de la vallée est inférieure à 25 % de la hauteur moyenne et satisfait aux critères de résolution. La séparation des autres paires d'isomères est représentée dans les Figures 3B à D. Elles sont toutes résolues, ou pratiquement résolues, à la ligne de base. Une fois que les tests de conformité du système donnent des résultats satisfaisants, les données d'étalonnage peuvent être acquises. La Figure 4 illustre la séparation des composés cibles, des substitués et des étalons internes avec la méthode de 24 minutes.

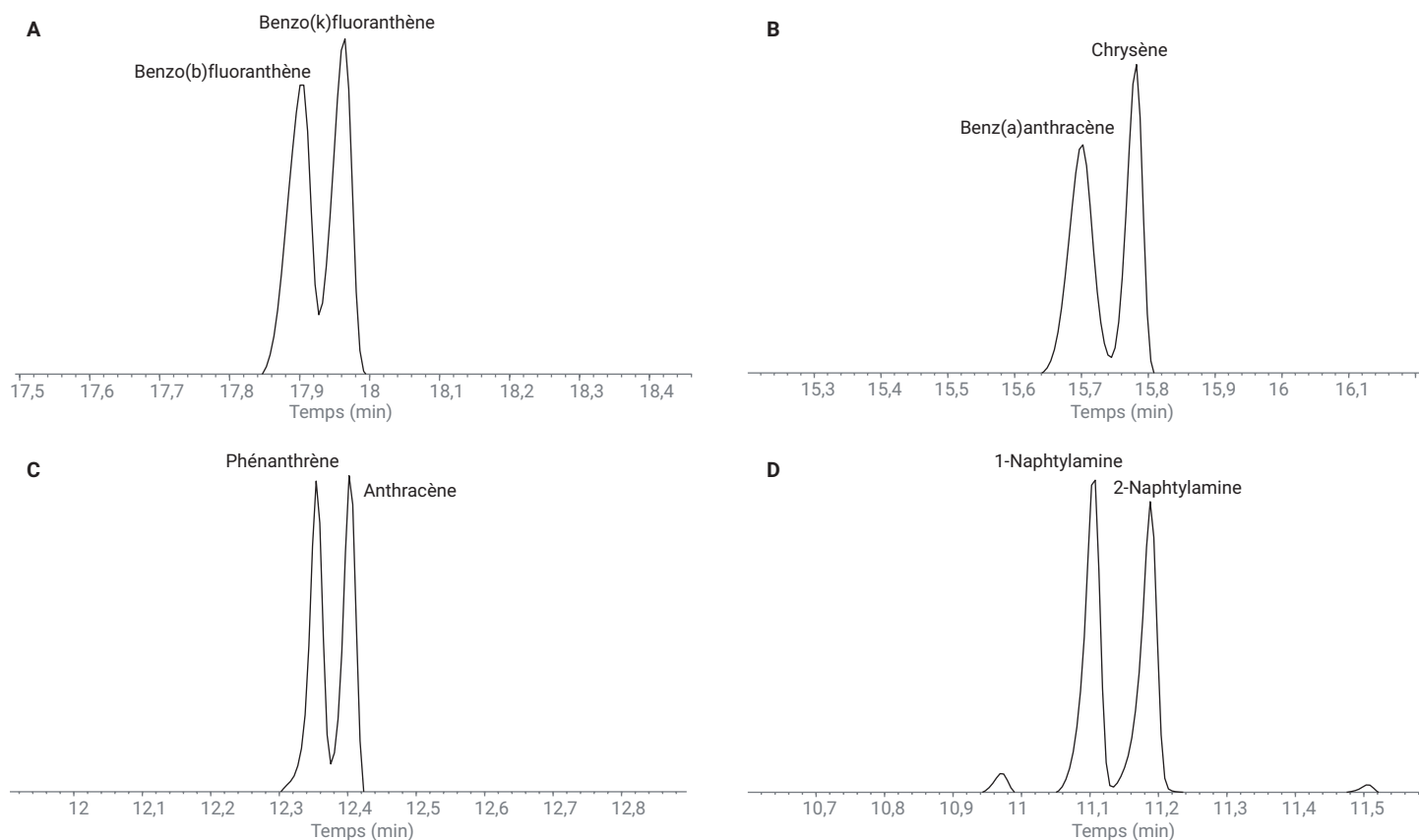


Figure 3. Chromatogramme d'ions extraits pour les paires d'isomères suivantes : (A) benzo(b)fluoranthène – benzo(k)fluoranthène, m/z 252 ; (B) benz(a)anthracène – chrysène, m/z 228 ; (C) phénanthrène – anthracène, m/z 178 ; et (D) 1-naphtylamine – 2-naphtylamine, m/z 143.

Exigences d'étalonnage

L'étalonnage est peut-être l'exigence la plus difficile à satisfaire et à maintenir selon la méthode 8270. La liste des composés cibles comprend des molécules acides, basiques et neutres qui appartiennent à différentes classes de composés. La Figure 4 présente le chromatogramme obtenu pour l'ensemble du mélange. Le type et la plage de l'étalonnage pour un composé spécifique dépendent en grande partie de la sensibilité de l'instrument GC/MS et de la nature du composé. Puisque certains composés sont plus sensibles à l'activité de surface, à la température et à l'efficacité de la détection, plusieurs méthodes d'étalonnage sont utilisées et acceptées pour la quantification. L'étalonnage le plus simple et le plus fréquemment utilisé repose sur le facteur de réponse moyen. Selon la méthode, au moins cinq niveaux de concentration d'étalon doivent être évalués et l'écart-type relatif (RSD) doit être de $\pm 20\%$ pour les facteurs de réponse. La Figure 5 représente la RSD (en %) obtenue pour 93 des 97 composés sur une plage de 0,1 à 100 $\mu\text{g/mL}$ avec 13 niveaux d'étalonnage. La RSD moyenne des 93 composés était de 10,25 %.

Certains composés sont actifs ou labiles et leurs facteurs de réponse peuvent varier en fonction de la concentration. C'est notamment le cas des composés du dinitrophénol. Pour ces composés, la méthode 8270 permet d'effectuer l'étalonnage avec un ajustement de courbe. La méthode stipule que le coefficient de corrélation (R) doit être supérieur à 0,99 et que la concentration calculée de l'étalon de plus faible niveau doit correspondre à $\pm 20\%$ de la concentration réelle. Le Tableau 5 présente les résultats d'étalonnage pour

les quatre composés restants parmi les 97, en utilisant une régression linéaire des moindres carrés pondérés avec un facteur de $1/x$. Dans tous les cas où les plages d'étalonnage ont été choisies afin d'obtenir la gamme dynamique la plus étendue possible et de remplir les critères avec un modèle linéaire, les critères d'étalonnage spécifiés ont été remplis. Le pourcentage de déviation serait plus faible si la gamme dynamique était plus réduite, ou si un modèle d'étalonnage d'ordre plus élevé était utilisé.

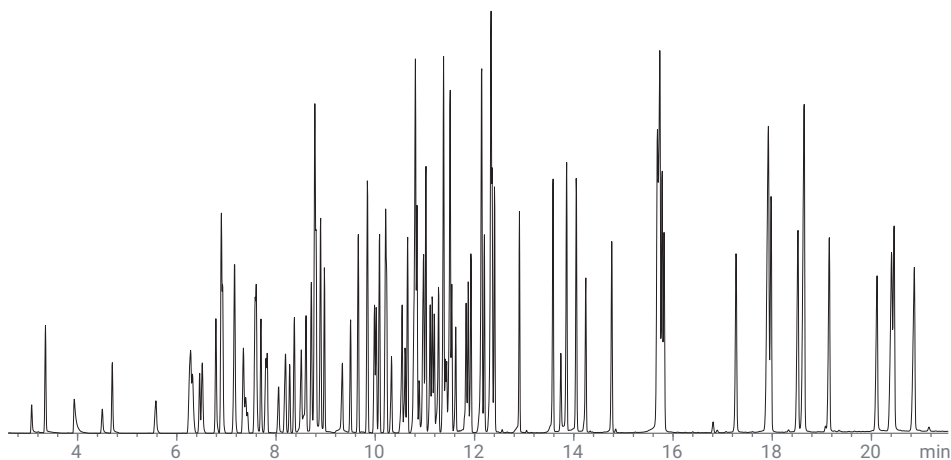


Figure 4. Chromatogramme d'ions totaux montrant la séparation des composés cibles et des substituts (10 ng/ μL pour les composés cibles et les substituts), ainsi que des étalons internes (40 ng/ μL).

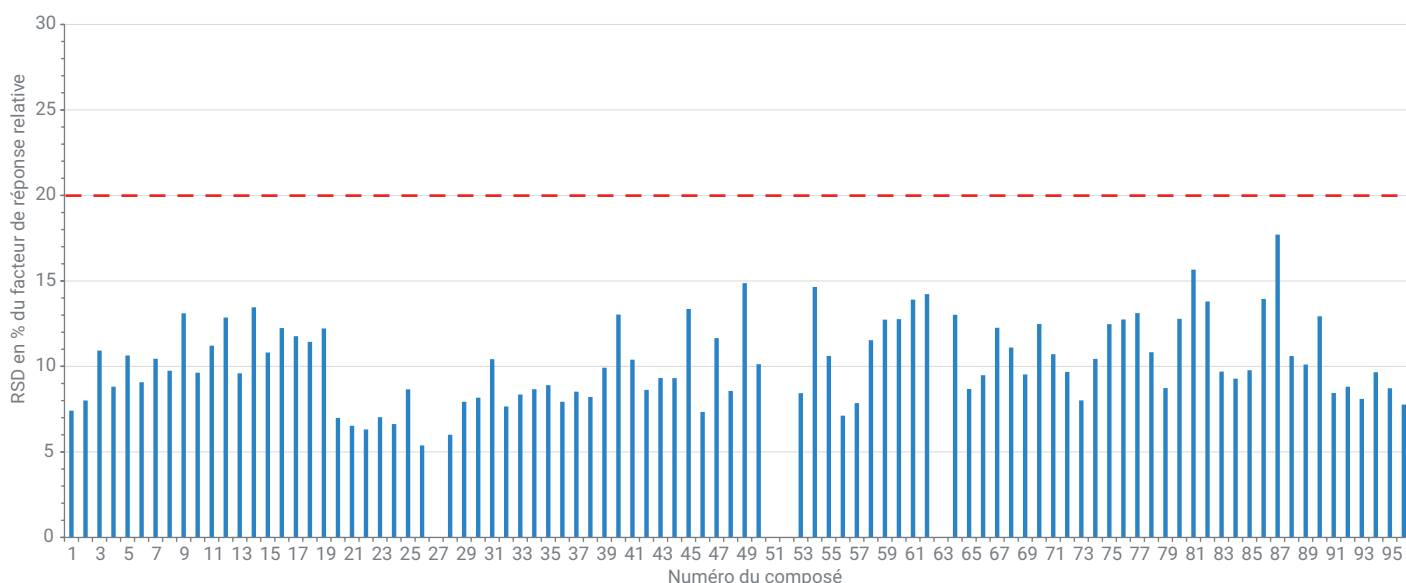


Figure 5. RSD (en %) du facteur de réponse moyen pour un étalonnage entre 0,1 et 100 $\mu\text{g/mL}$. La limite de RSD en % de la méthode 8270E pour le facteur de réponse est indiquée par la ligne de pointillés rouges. Des informations détaillées relatives aux facteurs de réponse sont indiquées en annexe.

Étude de la matrice/reproductibilité de l'insert fritté

Un cycle itératif d'injections de matrice et de vérifications de performance ont été effectués afin d'évaluer la durée de vie de l'insert fritté. Afin de garantir la conformité du système et l'intégrité de l'étalonnage dans le temps en évitant la contamination de la colonne et de la source, les laboratoires d'analyse environnementale réalisent généralement des opérations de maintenance préventive à intervalles réguliers, par exemple le remplacement des inserts ou le raccourcissement des colonnes. Par comparaison, cette étude a suivi une stratégie où des échantillons de matrice étaient injectés jusqu'à ce que la conformité du système ou l'étalonnage devienne inacceptable. Ils redevenaient ensuite acceptables après une maintenance corrective, telle que le remplacement de l'insert.

L'étude a fait l'objet de tests de performance toutes les 10 injections de matrice, consistant en trois déterminations relatives aux spécifications de la méthode 8270E, notamment :

- **CQ** : rapports de réglage corrects avec le DFTPP, facteurs de traînée inférieurs à 2,0 pour le pentachlorophénol et la benzidine et pourcentage de dégradation inférieur à 20 % pour le 4,4'-DDT.
- **CCV** : la dérive d'étalonnage du point intermédiaire est de $\pm 20\%$ pour plus de 10 % des composés cibles.
- **Étalon interne** : l'aire de la dérive de l'aire du pic de l'étalon interne ne doit pas dépasser un facteur 2.

Avant la première série d'injections de matrice, la conformité du système et de l'insert fritté a été évaluée, comme décrit dans la section précédente, et l'étalonnage a été effectué à l'aide des composés du Tableau 1 et des paramètres de la méthode 8270D du Tableau 2.

Tableau 5. Résultats d'étalonnage en utilisant la régression des moindres carrés.

Composé n°	Composé	R ²	Plage d'étalonnage (µg/mL)	Pourcentage de différence avec l'étalon à plus faible concentration ($\pm 30\%$ requis)
27	Acide benzoïque	0,9983	0,5 à 100	20,0
51	2,4-dinitrophénol	0,9989	0,5 à 100	8,0
52	4-nitrophénol	0,9958	0,2 à 100	-5,0
63	2-méthyl-4,6-dinitrophénol	0,9964	0,5 à 100	-14,0

Résultats de l'étude

Résultats de CQ

Dix inserts ont été testés au cours de l'étude avec 260 injections de matrice et 370 injections au total, comprenant les blancs de solvant et les vérifications de CQ. Dans la séquence, les vérifications de CQ et de CCV ont été effectuées avant toutes injections de matrice. Des vérifications de CQ et de CCV ont également été réalisées toutes les 10 injections d'échantillons de matrice. Les séquences globales ont été regroupées avec 20 injections de matrice par souci d'efficacité. Après chaque séquence de 20 injections de matrice, les résultats de CQ et de CCV ont été évalués. Si les résultats étaient satisfaisants, une autre séquence de 20 analyses de matrice était lancée, jusqu'à l'échec des vérifications de CQ et/ou de CCV. Lorsque le pourcentage de dégradation du DDT dépassait 20 %, l'insert et le septum étaient remplacés et l'injecteur et le porte-septum tournant étaient rapidement nettoyés avec des cotons-tiges imbibés de dichlorométhane. Ensuite, le système était de nouveau testé avec les vérifications de CQ et de CCV. Après chaque remplacement d'insert, le pourcentage de dégradation tombait en dessous de 20 %. Il était de 0,9 % en moyenne, avec une valeur maximale de 1,7 % et minimale de 0,4 %. En moyenne, 23 injections de matrice ont

été effectuées avant que la limite du pourcentage de dégradation du DDT (20 %) ne soit atteinte ou dépassée pour les inserts frités. L'accumulation de résidus dans l'insert était probablement la cause de la dégradation du 4,4'-DDT, parce que le remplacement de l'insert ramenait les valeurs de la dégradation en dessous de la limite de 20 % (Figure 6). Les raccourcissements de colonne sont indiqués sur le graphique et étaient généralement effectués après trois jeux de données d'inserts frités.

L'échantillon de CQ contenait également du pentachlorophénol et de la benzidine pour évaluer les facteurs de traînée. La Figure 7 représente les facteurs de traînée pour le pentachlorophénol et la benzidine, qui ont été mesurés après le montage de l'insert et chaque série de 10 injections de matrice. Entre les injections de matrice n° 50 et 80, le facteur de traînée du pentachlorophénol a augmenté de 1,1 à 1,6, se rapprochant de la limite de 2,0. La colonne a été raccourcie et un nouvel insert a été monté, entraînant le retour du facteur de traînée à 1,0. La colonne a été raccourcie après une augmentation du facteur de traînée du pentachlorophénol entre les injections de matrice n° 220 et 240. Le facteur de traînée est retombé à 0,8 après le remplacement de l'insert et le raccourcissement de la colonne. En moyenne, le facteur de traînée était de 1,06 pour le pentachlorophénol et de 0,94 pour la benzidine.

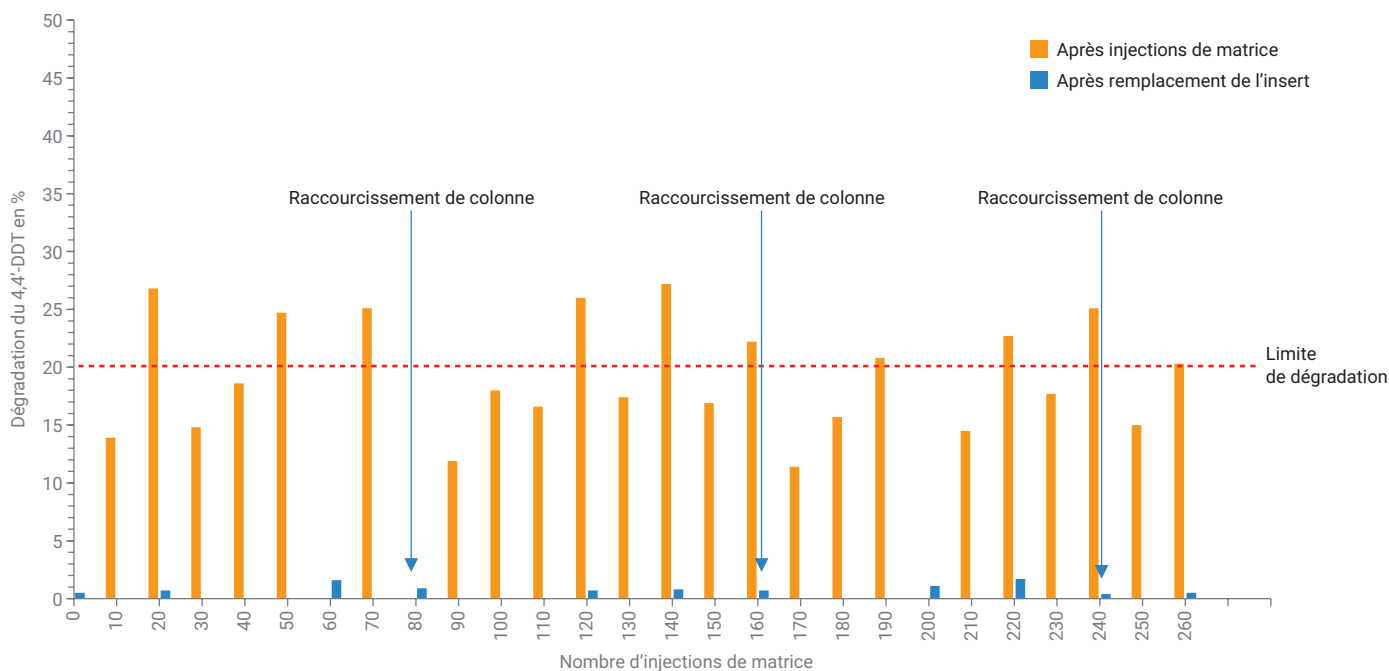


Figure 6. Dégradation et recouvrement du 4,4'-DDT après changement de l'insert (en bleu) et injection de la matrice (en orange). La limite de dégradation de la méthode 8270E est indiquée par la ligne de pointillés rouges. Les raccourcissements de la colonne sont indiqués par une flèche pointant vers le numéro d'injection de matrice approprié.



Figure 7. Mesures du facteur de traînée après les remplacements de l'insert et les raccourcissements de colonne pour le pentachlorophénol (en bleu) et la benzidine (orange). La limite de facteur de traînée de la méthode 8270E est indiquée par la ligne de pointillés rouges. Chaque remplacement d'insert est indiqué par un cercle ouvert noir, qui est superposé aux mesures du facteur de traînée de la benzidine pour une visualisation simplifiée des remplacements de l'insert par rapport au numéro d'injection de matrice. Les raccourcissements de la colonne sont indiqués par une flèche pointant vers le numéro d'injection de matrice correspondant.

Résultats de CCV

Selon la méthode 8270, l'étalonnage doit être vérifié toutes les 12 heures en injectant un étalon à un point intermédiaire de la courbe d'étalonnage. La concentration calculée doit être dans les $\pm 20\%$ de la concentration réelle afin de valider la courbe d'étalonnage. Si plus de 20 % des composés ne remplissent pas ce critère d'étalonnage, le système est non conforme et une action corrective doit être menée. Dans cette étude, le seuil d'action corrective a été abaissé à 10 % de taux d'échec pour les 96 composés cibles et substituts, soit plus de neuf composés en dehors des limites de $\pm 20\%$. La Figure 8 illustre les résultats de CCV, pour lesquels l'échec de CCV n'a pas été atteint avant ou

au même nombre d'injections que le dépassement de la limite du pourcentage de dégradation du DDT. Pour l'insert n° 2, neuf composés étaient en dehors des spécifications de la méthode après 30 injections de matrice, ce qui était proche de la limite de l'étude. Le Tableau 3 en annexe contient la liste des composés qui étaient en dehors des limites de CCV après le montage de l'insert ou quand l'insert a atteint ou dépassé la limite de 20 % de dégradation du DDT. Après chaque remplacement de l'insert, le nombre de composés pour lesquels l'étalonnage échouait est tombé en dessous de la limite de 10 % de l'étude. Dans la plupart des cas, le remplacement de l'insert entraîne une baisse du nombre de composés

pour lesquels l'étalonnage échoue, à l'exception des remplacements d'insert effectués après plus de 200 injections de matrice. Pour ces derniers inserts et injections de matrice, les taux d'échec sont encore très en dessous de la limite de 10 % de l'étude, mais les taux peuvent être supérieurs aux valeurs précédentes parce que la matrice a migré sur la colonne. Après le remplacement de la colonne, le taux d'échec de CCV a été réduit à deux composés : le 4-aminobiphényle et la benzidine. Ces deux composés avaient des réponses plus élevées que l'étalonnage initial, indiquant que la cause des échecs de CCV était limitée à la colonne et non au circuit ou à la source d'ionisation.

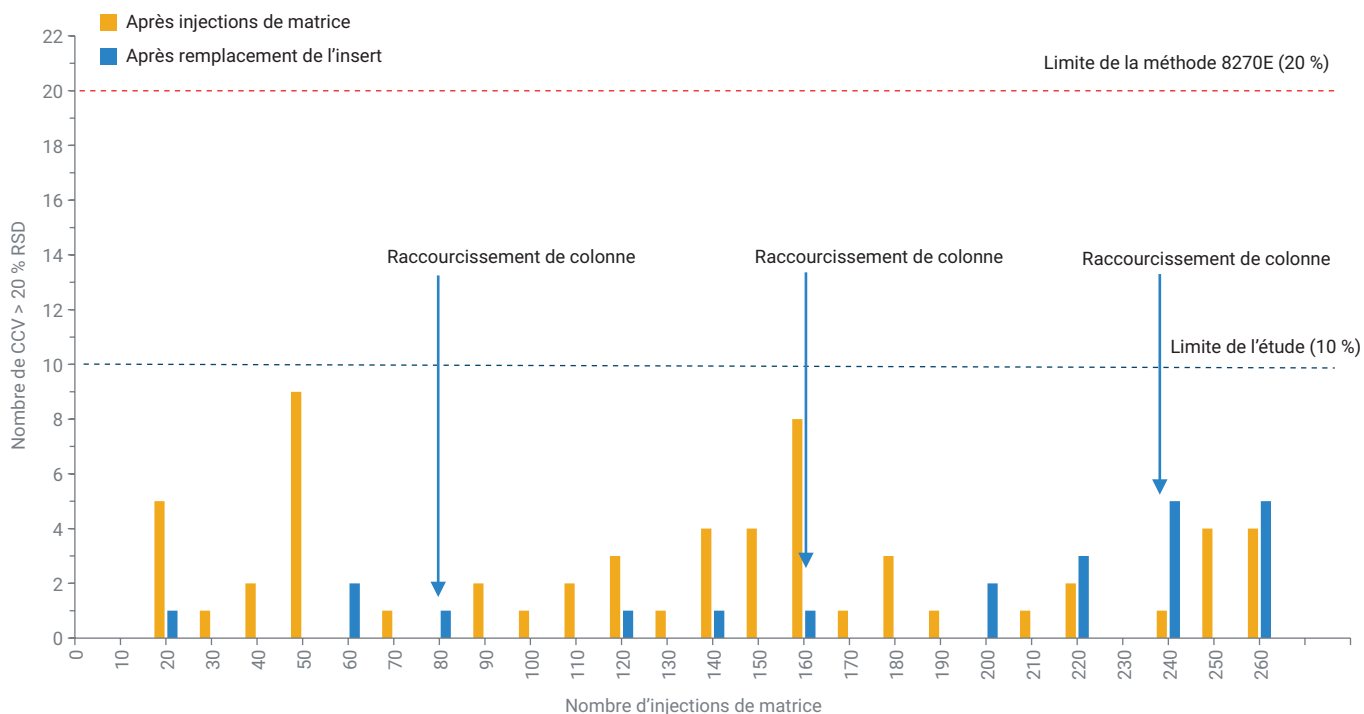


Figure 8. Nombre d'échecs de CCV après changement de l'insert (en bleu) et injections de la matrice (en orange). La limite de la méthode 8270E est indiquée par une ligne de pointillés rouges et la limite de l'étude par une ligne de pointillés bleus. Les raccourcissements de la colonne sont indiqués par une flèche pointant vers le numéro d'injection de matrice correspondant.

Résultats des étalons internes

La méthode 8270 précise que la variabilité de l'aire des étalons internes ne doit pas dépasser un facteur 2 (de 50 % à 200 %) quand les aires sont normalisées. Si ce facteur d'aire de l'étalonnage est dépassé, le système est non conforme et une action corrective doit être menée. Généralement, la perte de réponse des étalons internes est liée à une contamination de la source d'ionisation. La Figure 9 représente l'aire

normalisée des étalons internes sur 260 injections. Tout au long de l'étude, l'aire des étalons internes est restée dans la plage spécifiée. Pour l'insert n° 2 (injections de matrice n° 20 à 50), l'aire normalisée des étalons internes a augmenté de façon continue jusqu'à 1,25 au cours des 30 injections de matrice. Le pourcentage de dégradation du DDT a alors dépassé les 20 % (Figure 6) et le nombre d'échecs de CCV a atteint

neuf composés (Figure 8 et Tableau A3 en annexe). Après le montage d'un nouvel insert, l'aire normalisée est légèrement retombée, mais en demeurant à l'intérieur des limites d'aire des étalons internes. Une tendance à la baisse de l'aire normalisée des étalons internes a été observée dans le temps, ce qui s'explique par la contamination de la colonne et de la source due aux injections continues de matrice de sol.

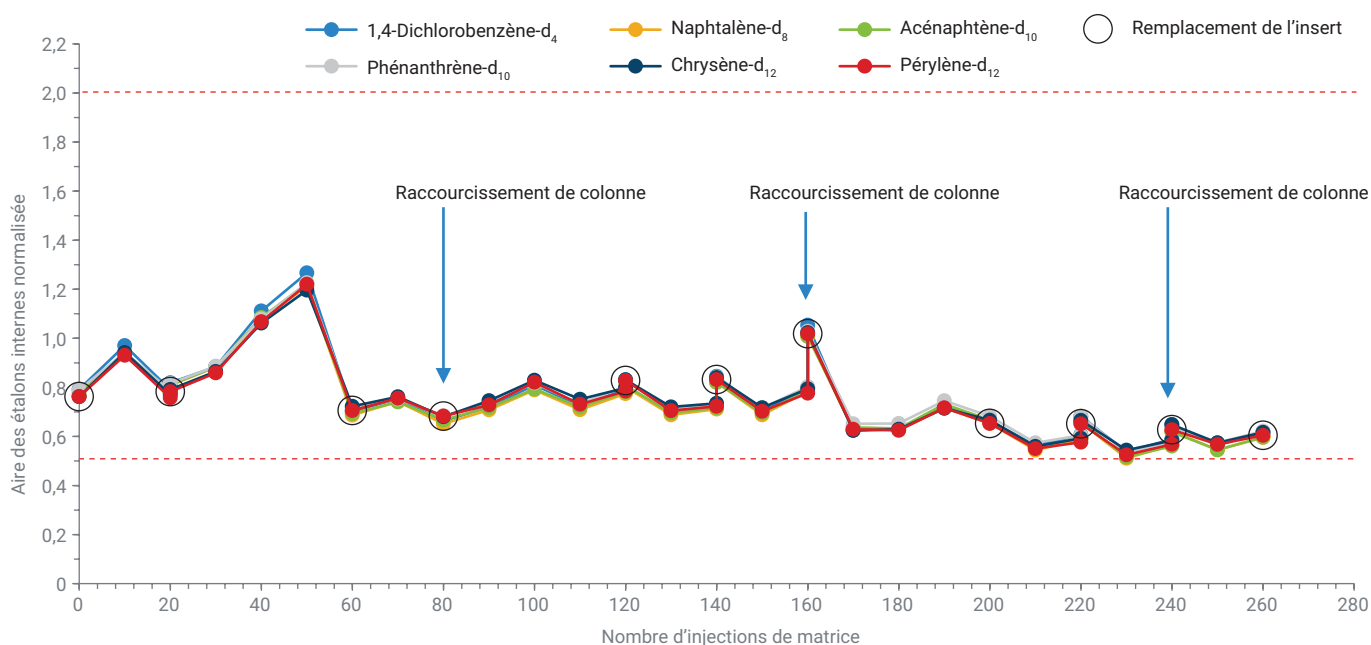


Figure 9. Aire des pics des étalons internes normalisée sur 260 injections pour les six étalons internes. Chaque remplacement d'insert est indiqué par un cercle ouvert noir, qui est superposé aux mesures d'aire des étalons internes normalisée pour une visualisation simplifiée des remplacements de l'insert par rapport au numéro d'injection de matrice. Les raccourcissements de la colonne sont indiqués par une flèche pointant vers le numéro d'injection de matrice correspondant.

Conclusion

Cette étude démontre la conformité de l'insert fritté simple rétreint sans division Agilent Ultra Inert aux exigences de l'analyse des composés organiques semi-volatils. Cet insert peut satisfaire facilement aux exigences de performance spécifiées par la méthode US EPA 8270E. De plus, les injections répétées d'extraits de sol ont illustré la résistance du fritté aux difficultés posées par la matrice, le fritté ayant constitué une barrière efficace contre la matrice. Les inserts frittés présentent aussi moins de risques de formation de nouveaux sites actifs due à la détérioration de la laine de verre, ou de déplacement de la laine de verre à cause des variations de pression dans l'injecteur. Enfin, les inserts frittés ont démontré que la désactivation Ultra Inert concordait avec le faible pourcentage de dégradation du 4,4'-DDT (inférieure à 1 % en moyenne) après les remplacements de l'insert et la possibilité d'utiliser la même courbe d'étalonnage après 10 remplacements de l'insert.

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. In *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, pp 181-199.
2. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, February **2007**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E; *United States Environmental Protection Agency*, Revision 4, June **2018**.
4. Analyse de composés organiques semi-volatils à l'aide du chromatographe en phase gazeuse Agilent Intuvo 9000, *Agilent Technologies*, numéro de publication 5991-7256FR, **2016**, **2018**.

Annexe A

Tableau en annexe A1. Temps de rétention, facteurs de réponse, facteur de réponse moyen et RSD en % pour les composés cibles et les substituts de 0,1 à 100 µg/µL.

N°	Composé	TR (min)	Niveau de concentration (µg/µL)													Moyenne	RSD en %
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)		
1	N-nitrosodiméthylamine	3,079	0,346	0,317	0,345	0,376	0,359	0,403	0,341	0,375	0,347	0,361	0,336	0,323	0,311	0,349	7,41
2	2-picoline	3,940	0,601	0,550	0,631	0,677	0,658	0,739	0,608	0,693	0,667	0,696	0,647	0,627	0,585	0,645	8,01
3	Méthanesulfonate de méthyle	4,486	0,364	0,287	0,328	0,347	0,340	0,366	0,351	0,361	0,301	0,309	0,289	0,277	0,268	0,322	10,93
4	2-fluorophénol (substitut)	4,684	0,587	0,576	0,662	0,716	0,688	0,791	0,650	0,702	0,717	0,729	0,674	0,651	0,623	0,674	8,81
5	Méthanesulfonate d'éthyle	5,556	0,628	0,514	0,570	0,583	0,596	0,612	0,596	0,612	0,514	0,528	0,488	0,473	0,455	0,551	10,64
6	Phénol-d ₅ (substitut)	6,224	0,890	0,790	0,889	0,939	0,922	1,003	0,929	0,985	0,870	0,886	0,814	0,777	0,742	0,880	9,07
7	Phénol	6,251	1,021	0,758	0,840	0,917	0,916	0,988	1,031	1,073	0,955	0,961	0,885	0,830	0,796	0,921	10,44
8	Aniline	6,299	1,233	1,035	1,152	1,206	1,203	1,281	1,224	1,278	1,084	1,099	1,011	0,967	0,993	1,136	9,75
9	Bis(2-chloroéthyl) éther	6,443	0,876	0,722	0,803	0,830	0,830	0,859	0,830	0,842	0,713	0,720	0,663	0,626	0,560	0,759	13,11
10	2-chlorophénol	6,497	0,883	0,752	0,864	0,900	0,898	0,961	0,901	0,933	0,830	0,841	0,770	0,737	0,700	0,844	9,63
11	1,3-dichlorobenzène	6,780	1,067	0,929	0,998	1,074	1,050	1,124	1,009	1,040	0,958	0,945	0,864	0,806	0,760	0,971	11,21
12	1,4-dichlorobenzène	6,920	1,139	0,963	1,052	1,089	1,075	1,136	1,027	1,051	0,961	0,944	0,856	0,792	0,739	0,986	12,86
13	Alcool benzylique	7,133	0,586	0,493	0,556	0,580	0,578	0,619	0,620	0,651	0,549	0,556	0,512	0,495	0,478	0,559	9,60
14	1,2-dichlorobenzène	7,160	1,108	0,913	1,001	1,045	1,033	1,082	1,000	1,026	0,909	0,890	0,808	0,751	0,708	0,944	13,46
15	2-méthylphénol (o-crésol)	7,326	0,762	0,607	0,697	0,752	0,751	0,797	0,762	0,794	0,675	0,686	0,629	0,607	0,581	0,700	10,81
16	Bis(2-chloro-1-méthyléthyl) éther	7,380	0,528	0,409	0,475	0,501	0,489	0,513	0,494	0,523	0,442	0,446	0,409	0,391	0,350	0,459	12,24
17	Acétophénone	7,556	1,310	1,064	1,187	1,260	1,275	1,330	1,297	1,328	1,119	1,129	1,032	0,983	0,938	1,173	11,77
18	p-crésol	7,572	1,016	0,833	0,943	1,022	1,002	1,082	1,052	1,089	0,920	0,931	0,843	0,808	0,763	0,946	11,43
19	N-nitroso-di-n-propylamine	7,577	0,465	0,349	0,412	0,449	0,439	0,475	0,451	0,476	0,400	0,404	0,369	0,353	0,331	0,413	12,22
20	Hexachloroéthane	7,690	0,149	0,146	0,155	0,161	0,165	0,177	0,162	0,168	0,161	0,165	0,153	0,148	0,135	0,157	6,99
21	Nitrobenzène-d ₅ (substitut)	7,775	0,326	0,277	0,313	0,336	0,336	0,361	0,345	0,358	0,323	0,337	0,319	0,322	0,323	0,329	6,53
22	Nitrobenzène	7,802	0,325	0,278	0,305	0,332	0,330	0,356	0,335	0,345	0,312	0,325	0,305	0,309	0,311	0,321	6,31
23	1-nitrosopipéridine	8,032	0,161	0,141	0,155	0,171	0,171	0,185	0,175	0,186	0,167	0,175	0,166	0,169	0,171	0,169	7,03
24	Isophorone	8,166	0,573	0,485	0,551	0,589	0,590	0,633	0,611	0,635	0,570	0,597	0,566	0,567	0,573	0,580	6,63
25	2-nitrophénol	8,267	0,192	0,159	0,188	0,198	0,202	0,221	0,218	0,227	0,203	0,216	0,205	0,213	0,211	0,204	8,66
26	2,4-diméthylphénol	8,358	0,344	0,282	0,317	0,334	0,334	0,346	0,336	0,351	0,327	0,341	0,321	0,320	0,323	0,329	5,38
27	Bis(2-chloroéthoxy)méthane	8,497	0,405	0,347	0,385	0,410	0,410	0,429	0,424	0,430	0,386	0,401	0,382	0,379	0,382	0,398	6,00
28	Acide benzoïque	8,551	Régression linéaire														
29	2,4-dichlorophénol	8,594	0,310	0,261	0,296	0,321	0,327	0,350	0,344	0,358	0,323	0,334	0,312	0,310	0,307	0,319	7,93
30	1,2,4-trichlorobenzène	8,706	0,414	0,356	0,383	0,397	0,399	0,415	0,398	0,404	0,361	0,369	0,343	0,331	0,328	0,377	8,17
31	Naphtalène	8,802	1,251	1,054	1,138	1,176	1,177	1,240	1,155	1,169	1,035	1,048	0,964	0,931	0,907	1,096	10,42
32	2,6-dichlorophénol	8,888	0,329	0,280	0,315	0,325	0,329	0,354	0,338	0,344	0,308	0,316	0,294	0,288	0,281	0,316	7,66
33	m-chloroaniline	8,888	0,445	0,374	0,427	0,452	0,459	0,486	0,472	0,488	0,431	0,442	0,413	0,397	0,386	0,436	8,36
34	Hexachlorobutadiène	8,973	0,246	0,209	0,229	0,239	0,237	0,248	0,236	0,240	0,213	0,220	0,202	0,196	0,192	0,224	8,67
35	N-nitrosobutylamine	9,321	0,195	0,149	0,182	0,194	0,198	0,216	0,208	0,219	0,201	0,209	0,198	0,201	0,203	0,198	8,90
36	4-chloro-3-méthylphénol	9,492	0,268	0,233	0,263	0,280	0,289	0,309	0,309	0,320	0,287	0,302	0,286	0,285	0,286	0,286	7,93
37	2-méthylnaphtalène	9,653	0,783	0,668	0,738	0,772	0,782	0,808	0,787	0,791	0,707	0,719	0,664	0,642	0,633	0,730	8,52
38	Hexachlorocyclopentadiène	9,835	0,262	0,208	0,238	0,251	0,259	0,268	0,270	0,280	0,250	0,254	0,240	0,227	0,224	0,249	8,21
39	1,2,4,5-tétrachlorobenzène	9,840	0,434	0,371	0,393	0,407	0,411	0,425	0,410	0,412	0,365	0,368	0,342	0,327	0,316	0,383	9,92
40	2,4,6-trichlorophénol	9,974	0,235	0,190	0,219	0,228	0,249	0,273	0,260	0,288	0,257	0,298	0,288	0,282	0,300	0,259	13,03
41	2,4,5-trichlorophénol	10,011	0,246	0,213	0,235	0,271	0,257	0,277	0,286	0,269	0,248	0,221	0,288	0,282	0,300	0,261	10,39
42	2-fluorobiphényl (substitut)	10,075	1,620	1,390	1,548	1,586	1,596	1,655	1,556	1,579	1,413	1,403	1,318	1,322	1,301	1,484	8,62
43	1-chloronaphtalène	10,198	2,674	2,248	2,509	2,578	2,573	2,679	2,560	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
44	2-chloronaphtalène	10,198	2,673	2,249	2,509	2,578	2,573	2,679	2,559	2,597	2,310	2,276	2,134	2,109	2,063	2,408	9,32
45	o-nitroaniline	10,316	0,323	0,263	0,334	0,371	0,378	0,416	0,421	0,443	0,401	0,421	0,407	0,420	0,425	0,386	13,36
46	Phtalate de diméthyle	10,525	1,387	1,180	1,407	1,473	1,457	1,527	1,483	1,493	1,361	1,381	1,335	1,226	1,372	1,391	7,34
47	2,6-dinitrotoluène	10,589	0,257	0,220	0,275	0,295	0,305	0,331	0,339	0,347	0,330	0,310	0,293	0,302	0,297	0,300	11,65

			Niveau de concentration (µg/µL)														
N°	Composé	TR (min)	1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)	Moyenne	RSD en %
48	Acénaphthylène	10,642	1,980	1,718	1,991	2,052	2,056	2,176	2,105	2,099	1,893	1,874	1,774	1,711	1,705	1,933	8,56
49	<i>m</i> -nitroaniline	10,755	0,208	0,188	0,236	0,275	0,279	0,307	0,312	0,323	0,296	0,303	0,285	0,276	0,264	0,273	14,87
50	Acénaphthène	10,835	1,545	1,272	1,360	1,385	1,386	1,434	1,354	1,350	1,229	1,213	1,153	1,111	1,110	1,300	10,13
51	2,4-dinitrophénol	10,867	Régression linéaire														
52	4-nitrophénol	10,931	Régression linéaire														
53	Pentachlorobenzène	10,963	0,706	0,595	0,645	0,676	0,672	0,694	0,661	0,665	0,606	0,598	0,557	0,564	0,557	0,631	8,43
54	2,4-dinitrotoluène	11,001	0,317	0,280	0,346	0,402	0,413	0,459	0,459	0,467	0,429	0,429	0,413	0,362	0,361	0,395	14,65
55	Dibenzofurane	11,011	1,956	1,664	1,830	1,895	1,879	1,977	1,865	1,819	1,665	1,628	1,539	1,471	1,430	1,740	10,61
56	1-naphtylamine	11,092	1,148	1,019	1,139	1,184	1,200	1,236	1,035	1,113	1,000	1,047	1,005	1,073	1,077	1,098	7,12
57	2,3,4,6-tétrachlorophénol	11,140	0,329	0,299	0,345	0,362	0,362	0,390	0,392	0,403	0,371	0,376	0,354	0,348	0,341	0,359	7,85
58	2-naphtylamine	11,177	1,231	0,987	1,212	1,257	1,215	1,230	0,846	1,084	0,948	1,072	1,031	1,068	1,077	1,097	11,53
59	Phtalate de diéthyle	11,257	1,763	1,370	1,631	1,502	1,518	1,588	1,501	1,499	1,377	1,372	1,224	1,184	1,131	1,435	12,74
60	Fluorène	11,364	1,515	1,239	1,418	1,468	1,471	1,528	1,453	1,432	1,297	1,250	1,149	1,065	1,042	1,333	12,76
61	4-chlorophényl-phényl éther	11,370	0,749	0,635	0,718	0,723	0,735	0,750	0,713	0,705	0,641	0,614	0,561	0,507	0,486	0,657	13,91
62	<i>p</i> -nitroaniline	11,380	0,251	0,223	0,287	0,313	0,323	0,352	0,361	0,372	0,340	0,286	0,281	0,305	0,283	0,306	14,23
63	2-méthyl-4,6-dinitrophénol	11,418	Régression linéaire														
64	Diphénylamine	11,493	2,231	1,880	2,185	2,239	2,271	2,379	2,257	2,244	2,013	1,955	1,790	1,635	1,550	2,048	13,02
65	Azobenzène	11,530	0,647	0,556	0,629	0,666	0,679	0,715	0,695	0,806	0,726	0,708	0,685	0,656	0,638	0,678	8,68
66	2,4,6-tribromophénol (substitut)	11,610	0,167	0,140	0,163	0,175	0,173	0,189	0,191	0,193	0,173	0,179	0,164	0,152	0,150	0,170	9,48
67	Phénacétine	11,803	0,283	0,240	0,287	0,319	0,322	0,359	0,365	0,370	0,336	0,347	0,302	0,302	0,280	0,316	12,26
68	4-bromophényl phényl éther	11,867	0,261	0,228	0,254	0,266	0,268	0,276	0,274	0,273	0,243	0,242	0,227	0,199	0,196	0,247	11,10
69	Hexachlorobenzène	11,921	0,336	0,294	0,316	0,327	0,334	0,345	0,335	0,333	0,299	0,296	0,279	0,263	0,258	0,309	9,53
70	Pentachlorophénol	12,124	0,158	0,139	0,164	0,179	0,185	0,205	0,213	0,216	0,193	0,191	0,178	0,168	0,165	0,181	12,48
71	4-aminobiphényle	12,129	0,781	0,682	0,779	0,805	0,786	0,836	0,755	0,834	0,751	0,742	0,687	0,603	0,589	0,741	10,71
72	Pentachloronitrobenzène	12,140	0,104	0,091	0,107	0,116	0,114	0,125	0,126	0,126	0,112	0,112	0,105	0,102	0,100	0,111	9,68
73	Pronamide	12,188	0,352	0,300	0,362	0,387	0,394	0,420	0,407	0,394	0,357	0,358	0,338	0,321	0,309	0,361	10,44
74	Phénanthrène	12,348	1,451	1,198	1,219	1,211	1,248	1,285	1,227	1,218	1,100	1,059	1,021	0,925	0,958	1,163	12,47
75	Anthracène	12,391	1,296	1,120	1,190	1,261	1,272	1,293	1,230	1,169	1,042	0,999	0,917	0,925	0,958	1,129	12,75
76	Phtalate de dibutyle	12,899	1,503	1,172	1,285	1,318	1,341	1,435	1,427	1,372	1,225	1,193	1,099	1,013	0,968	1,258	13,12
77	Fluoranthène	13,573	1,281	1,155	1,248	1,315	1,317	1,399	1,370	1,311	1,170	1,146	1,072	1,028	0,993	1,216	10,83
78	Benzidine	13,734	0,467	0,433	0,482	0,438	0,394	0,452	0,368	0,438	0,350	0,427	0,427	0,437	0,451	0,428	8,74
79	Pyrène	13,846	1,415	1,300	1,397	1,447	1,476	1,540	1,502	1,432	1,276	1,233	1,102	1,053	1,062	1,326	12,78
80	<i>p</i> -terphényl-d ₁₄ (substitut)	14,044	1,000	0,876	0,968	1,028	1,018	1,111	1,036	1,051	0,963	0,981	0,924	0,863	0,854	0,975	8,01
81	<i>p</i> -diméthylaminoazobenzène	14,231	0,224	0,188	0,246	0,277	0,274	0,319	0,311	0,333	0,311	0,331	0,322	0,311	0,318	0,290	15,66
82	Phtalate de benzylbutyle	14,755	0,445	0,394	0,472	0,517	0,511	0,599	0,598	0,629	0,591	0,627	0,609	0,583	0,600	0,552	13,80
83	3,3'-dichlorobenzidine	15,665	0,419	0,355	0,404	0,448	0,458	0,495	0,476	0,503	0,473	0,488	0,456	0,426	0,403	0,446	9,69
84	Benz(a)anthracène	15,686	1,535	1,610	1,409	1,407	1,393	1,487	1,365	1,395	1,258	1,341	1,263	1,185	1,188	1,372	9,28
85	Chrysène	15,761	1,254	1,134	1,220	1,228	1,257	1,325	1,230	1,220	1,098	1,131	1,073	1,012	0,920	1,162	9,78
86	Phtalate de <i>bis</i> (2-éthylhexyle)	15,814	0,666	0,571	0,689	0,783	0,809	0,882	0,895	0,939	0,890	0,908	0,863	0,784	0,715	0,799	13,95
87	Phtalate de di- <i>n</i> -octyle	17,253	0,948	0,867	1,044	1,185	1,234	1,393	1,439	1,559	1,454	1,535	1,493	1,441	1,448	1,311	17,71
88	Benzo(b)fluoranthène	17,874	1,270	1,076	1,203	1,300	1,342	1,438	1,385	1,488	1,469	1,535	1,480	1,518	1,588	1,392	10,60
89	7,12-diméthylbenz(a)anthracène	17,879	0,517	0,439	0,507	0,546	0,556	0,607	0,598	0,630	0,598	0,623	0,614	0,610	0,628	0,575	10,11
90	Benzo(k)fluoranthène	17,933	1,215	1,089	1,217	1,303	1,284	1,428	1,311	1,375	1,237	1,145	1,087	0,938	0,924	1,196	12,93
91	Benzo(a)pyrène	18,489	1,119	0,945	1,072	1,176	1,159	1,298	1,240	1,319	1,223	1,275	1,216	1,194	1,214	1,189	8,45
92	3-méthylcholanthrène	19,120	0,529	0,475	0,545	0,575	0,588	0,644	0,637	0,665	0,615	0,633	0,603	0,599	0,591	0,592	8,82
93	Dibenz(a,j)acridine	20,077	0,838	0,738	0,842	0,887	0,909	0,997	0,960	1,018	0,937	0,955	0,906	0,905	0,890	0,906	8,10
94	Indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène	20,355	1,065	0,935	1,021	1,071	1,097	1,208	1,172	1,238	1,158	1,215	1,314	1,289	1,244	1,156	9,66
95	Dibenz(a,h)anthracène	20,414	1,067	0,945	1,050	1,108	1,130	1,232	1,196	1,245	1,134	1,111	1,034	0,998	0,968	1,094	8,72
96	Benzo(g,h,i)pérylène	20,810	1,089	0,956	1,039	1,106	1,005	1,210	1,137	1,177	1,084	1,069	0,996	0,977	0,956	1,061	7,76

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

N°	Composé	TR (min)	Niveau de concentration (µg/µL)												
			1 (0,1)	2 (0,2)	3 (0,5)	4 (0,8)	5 (1,0)	6 (2,0)	7 (5,0)	8 (10,0)	9 (20,0)	10 (35,0)	11 (50,0)	12 (75,0)	13 (100,0)
28	Acide benzoïque	8,551	S.o.	S.o.	0,6	0,68	0,86	S.o.	4,3	8,8	19	37	51,7	77,1	97,3
y = 0,004829x - 0,002393, pondération 1/x, R² = 0,9983															
51	2,4-dinitrophénol	10,867	S.o.	S.o.	0,54	0,82	0,99	1,8	4,8	10,6	18,8	36,5	50,5	76,5	102,2
y = 0,00522x - 0,001372, pondération 1/x, R² = 0,9989															
52	4-nitrophénol	10,931	S.o.	0,19	0,4	0,68	0,85	1,9	4,9	9,6	18,5	30,2	45,1	76,4	99,7
y = 0,007200x - 8,818888 × 10 ⁻⁴ , pondération 1/x, R² = 0,9958															
63	2-méthyl-4,6-dinitrophénol	11,418	S.o.	S.o.	0,43	0,74	0,96	2,2	5,7	11,9	21,5	34,8	46,9	77,8	96,5
y = 0,005832x - 2,620849 × 10 ⁻⁴ , pondération 1/x, R² = 0,9964															

Tableau A3. Noms des composés dans le mélange de vérification de l'étalonnage continue (CCV) qui ont échoué les vérifications de CCV (FR moyen de $\pm 20\%$ par rapport à la courbe d'étalonnage), quand l'insert a été monté et quand il a atteint 20 % de dégradation du 4,4'-DDT.

Composés pour lesquels la CCV a échoué		
Numéro de l'insert	Montage/remplacement de l'insert	Composés pour lesquels la CCV a échoué quand l'insert / le système a atteint 20 % de dégradation du DDT
Insert n° 1	–	Bis(2-chloro-1-méthyléthyl) éther 2,4-dinitrophénol <i>p</i> -nitroaniline Phtalate de <i>bis</i> (2-éthylhexyle) Phtalate de di- <i>n</i> -octyle
Insert n° 2	2-méthyl-4,6-dinitrophénol	2,4,6-trichlorophénol <i>o</i> -nitroaniline 2,6-dinitrotoluène Pentachlorophénol Benzidine <i>p</i> -diméthylaminoazobenzène Phtalate de benzylbutyle Phtalate de di- <i>n</i> -octyle Indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène
Insert n° 3	2-méthyl-4,6-dinitrophénol Benzidine	2,4-dinitrophénol
Insert n° 4	2-méthyl-4,6-dinitrophénol	Acide benzoïque Pentachlorophénol 2,4,6-tribromophénol
Insert n° 5	2-méthyl-4,6-dinitrophénol	2,6-dinitrotoluène <i>p</i> -nitroaniline 2,4,6-tribromophénol Pentachlorophénol
Insert n° 6	2-méthyl-4,6-dinitrophénol	<i>o</i> -nitroaniline 2,6-dinitrotoluène 2,4-dinitrotoluène 2,3,4,6-tétrachlorophénol <i>p</i> -nitroaniline 2,4,6-tribromophénol Pentachlorophénol Benzidine
Insert n° 7	2-méthyl-4,6-dinitrophénol	Acide benzoïque
Insert n° 8	2-méthyl-4,6-dinitrophénol Benzidine	<i>p</i> -nitroaniline 2,6-dinitrotoluène
Insert n° 9	Acide benzoïque 2,4-dinitrophénol 2-naphtylamine	Hexachlorocyclopentadiène
Insert n° 10	Acide benzoïque <i>p</i> -nitroaniline 2-méthyl-4,6-dinitrophénol 2,4,6-tribromophénol Pentachlorophénol	2,4-dinitrotoluène <i>p</i> -nitroaniline 2,4,6-tribromophénol Pentachlorophénol

www.agilent.com/chem

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.