

Système de GC/MS Agilent Inert Plus avec source Hydrolnert

Application de H₂ comme gaz vecteur à des analyses de GC/MS en situation réelle

Introduction

Avec l'augmentation du prix et de la demande sur le marché de l'hélium (He), les laboratoires sont à la recherche d'une alternative à l'hélium plus durable et explorent la possibilité d'utiliser de l'hydrogène (H₂) comme gaz vecteur. Les avantages de l'hydrogène en chromatographie en phase gazeuse (GC) sont largement reconnus, car il peut être généré au laboratoire de manière rentable, et garantit une chromatographie rapide et une cadence d'analyse supérieure. Comme l'hydrogène est un gaz réactif, des réactions d'hydrogénation et de déchloration peuvent se produire, et se produisent effectivement, dans la source d'ionisation par impact électronique (EI) des spectromètres de masse. Ces réactions peuvent compliquer le recours à l'hydrogène comme gaz vecteur pour de nombreuses applications. Une nouvelle source d'ions avec extracteur destinée au système de GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus et au système de GC/MS triple quadripôle Agilent 7000D/E Inert Plus s'attaque aux problèmes liés à l'hydrogène et permet d'améliorer les performances de la GC/MS et de la GC/MS/MS avec de l'hydrogène comme gaz vecteur. La source Agilent Hydrolnert avec H₂ comme gaz vecteur conserve la fidélité de spectre de masse et permet aux utilisateurs de continuer à utiliser les bibliothèques de spectres de masse existantes basées sur l'hélium.

Passage de l'hélium à l'hydrogène

Les considérations relatives à l'application de H₂ aux analyses par GC/MS ont été discutées précédemment dans la littérature¹. Ces considérations, notamment l'attention portée aux paramètres de GC pour garantir une séparation optimale, restent valides avec la source Hydrolnert pour les systèmes avec spectromètre de masse Inert Plus. Bien que l'hélium soit le meilleur gaz vecteur en GC/MS, la source Hydrolnert a été développée de façon à fonctionner avec de l'hydrogène comme gaz vecteur, la meilleure alternative lorsque l'hélium vient à manquer.

Certaines de ces considérations sont récapitulées dans la courte liste ci-dessous :

- Il est fortement recommandé d'utiliser des tubes en acier inoxydable avec H₂. Si seuls des tubes en cuivre sont disponibles, installer de nouvelles lignes en cuivre. Un kit d'installation avec raccords et tubes en acier inoxydable est disponible sous la référence 19199S.
- Toujours utiliser des filtres à gaz, en particulier avec les générateurs de H₂. Il est recommandé d'installer un maxipiège universel Agilent (pour l'humidité, O₂, et les hydrocarbures) pour H₂ (référence RMSH-2-SS) et un purificateur Gas Clean Agilent pour le gaz vecteur (référence CP17976 pour le kit incluant une base, ou référence CP17973 pour le filtre à gaz vecteur de rechange si vous possédez déjà la base).
- Baisser la température de l'injecteur en cas de composés sensibles, ou utiliser une injection sans division à froid avec un injecteur multimode, si cela est possible.

- La viscosité de l'hydrogène est inférieure à celle de l'hélium, ce qui génère des pressions plus faibles au niveau de l'injecteur. Il est donc conseillé d'au moins :
 - Changer les dimensions de la colonne, ou
 - augmenter le débit du gaz vecteur.
- Le débit optimal pour le gaz vecteur dépend de la pompe, car la capacité de pompage avec l'hydrogène est plus faible qu'avec l'hélium.
 - Gamme optimale : de 0,5 à 1,0 mL/min
 - Débit maximum recommandé pour une pompe turbomoléculaire : 2,0 mL/min
- Utiliser des méthodes à débit constant.
- Pour les systèmes de GC/MS/MS fonctionnant à l'hydrogène, aucun gaz d'extinction (hélium) n'est utilisé. Retirer la plomberie destinée à l'hélium à l'arrière du module de contrôle électronique des pressions (EPC) et régler le gaz d'extinction sur 0,00 mL/min dans les méthodes de GC/MS/MS.

Des changements seront requis dans la plupart des cas, et il est nécessaire de prévoir du temps pour la mise à jour des procédures opérationnelles normalisées (SOP) et de la validation des méthodes.

La source Hydrolnert

La source Hydrolnert, présentée à la figure 1, est une nouvelle source basée sur le modèle des sources d'ions avec extracteur Agilent. Il est facile de convertir en source Hydrolnert les sources EI existantes du type Inert Plus ou avec extracteur des systèmes simple quadripôle (GC/MSD Agilent 5977B ou 5977C) et triple quadripôle (GC/MS Agilent 7000D ou 7000E triple quadripôle). Il convient de ne pas mélanger les pièces des sources Hydrolnert avec celles des sources d'ions avec extracteur, car ceci peut avoir des conséquences indésirables et inattendues, en particulier avec l'hydrogène comme gaz vecteur.

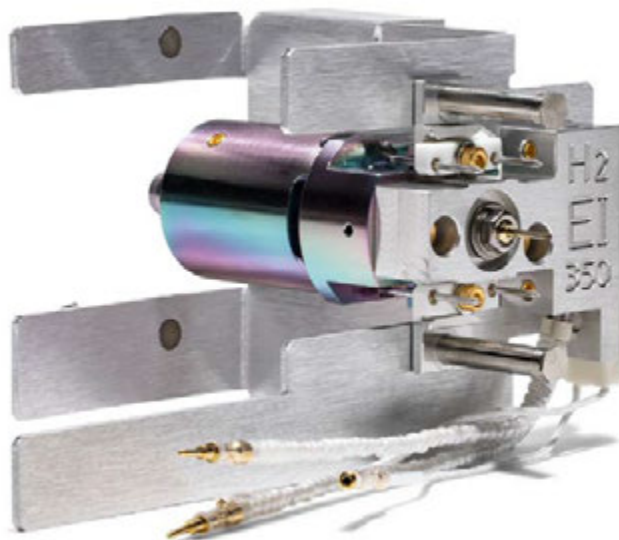


Figure 1. Source Agilent Hydrolnert.

Généralement, il y a un risque d'hydrogénation ou de déchloration de certaines classes de composés lors de l'utilisation de H₂ sur les systèmes de GC/MS, et il peut s'avérer nécessaire de constituer des bibliothèques internes de composés, ou de garder en tête que les scores de correspondance avec les bibliothèques du NIST ou d'autres bibliothèques basées sur l'hélium peuvent ne pas correspondre exactement aux spectres de masse sous hydrogène. Cependant, la source Hydrolnert est plus inerte vis-à-vis de H₂, et les spectres de masse conservent les mêmes caractéristiques que s'ils étaient produits avec de l'hélium.

Voici un exemple des avantages qu'offre la source Hydrolnert pour le nitrobenzène. Dans une expérience réalisée avec une source d'ions avec extracteur dotée d'une lentille d'extraction de 3 mm, de l'hydrogène a été utilisé comme gaz vecteur dans l'analyse de composés organiques semi-volatils (COSV). Le nitrobenzène était l'un des composés constituant le mélange (référence SVM-122-1). Les composés nitrés sont connus pour leur sensibilité à l'hydrogénation en présence de chaleur, d'hydrogène et de surfaces métalliques, autant de facteurs présents dans la source d'ions avec extracteur. L'hydrogénation du nitrobenzène (masse moléculaire MW : $m/z = 123$) produit de l'aniline (MW : $m/z = 93$). 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 2A. On constate une grande abondance aux rapports m/z de 93 et 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.

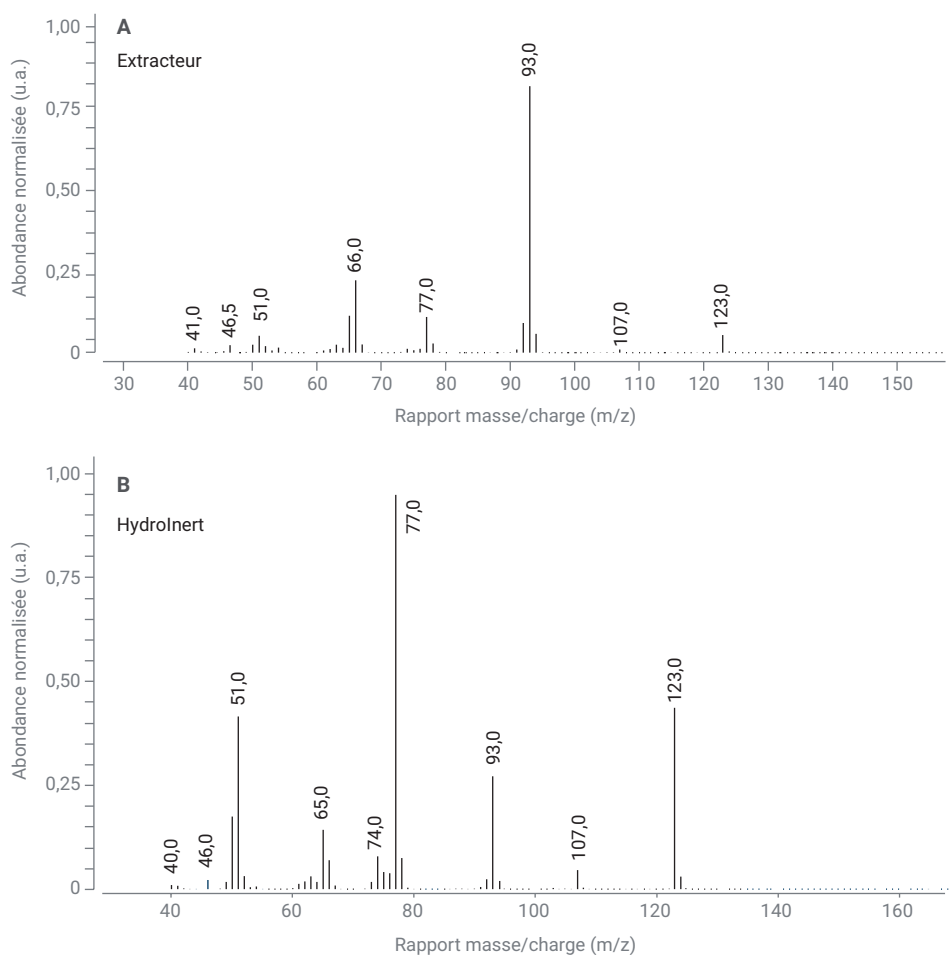


Figure 2. Spectres de masse du pic éluant au temps de rétention du nitrobenzène avec de l'hydrogène comme gaz vecteur dans (A) une source d'ions avec extracteur dotée d'une lentille d'extraction de 3 mm, montrant une hydrogénation en aniline avec l'ion de $m/z = 93$ particulièrement abondant, et (B) une source Agilent Hydrolnert, montrant un spectre de masse amélioré corrélé avec le nitrobenzène.

Comparativement, le même mélange contenant du nitrobenzène a été analysé avec une source Hydrolnert (équipée d'une lentille d'extraction de 9 mm) : dans ce cas, on observe sur le spectre de masse (figure 2B) la distribution attendue pour les rapports m/z de 93 et 123, ce qui montre que le nitrobenzène est conservé dans la source sans être converti en aniline. Cette comparaison peut également être étudiée sur les chromatogrammes d'ions extraits (EIC)

présentés aux figures 3A (conversion dans la source d'ions avec extracteur) et 3B (avec la source Hydrolnert, conservation du nitrobenzène) : on observe une amélioration du rapport 123/93 avec la source Hydrolnert, tandis que la superposition des EIC avec la source d'ions avec extracteur indique une conversion significative vers $m/z = 93$ et une traînée importante.

Exemples de fidélité spectrale

Le nitrobenzène est un exemple de fidélité spectrale observé avec H₂ comme gaz vecteur et une source Hydrolnert. D'autres composés nitrés peuvent également présenter des problèmes d'hydrogénation en présence de H₂, qu'il s'agisse de pesticides, de COSV ou d'autres classes de composés. Les composés chlorés peuvent aussi se déchlorer en présence de H₂ comme gaz vecteur et de métal ou d'autres sites actifs ; le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) est un composé courant qui présente des problèmes de décomposition dans les injecteurs de GC en raison de la chaleur et des sites actifs, comme le métal, mais qui peut aussi être affecté par la déchloration dans une source en présence d'hydrogène. Du DDT a été analysé avec He puis H₂ comme gaz vecteur, à l'aide d'une source d'ions avec extracteur et d'une paire de colonnes, afin de reproduire les temps de rétention générés avec la méthode utilisant du He comme gaz vecteur. En général, l'analyse des pesticides se fait avec deux colonnes GC HP-5ms Agilent J&W de 15 m × 0,25 mm et 0,25 µm. Pour l'hydrogène, les colonnes ont été remplacées par deux colonnes GC HP-5ms Agilent J&W Ultra Inert de 20 m × 0,18 mm et 0,18 µm, afin de conserver les mêmes temps de rétention et de ne pas avoir à redéfinir un grand nombre de temps de rétention pour une méthode contenant des centaines de pesticides. D'après les résultats obtenus avec l'hélium, le DDT éluait à 13,04 minutes, tandis que le dichlorodiphényldichloroéthylène (DDE) et le dichlorodiphényldichloroéthane (DDD) éluait plus tôt, à 12,44 et 12,88 minutes respectivement. Le composé identifié à 13,04 minutes avec H₂ comme gaz vecteur et la source d'ions avec extracteur est du DDD et non pas du DDT, comme indiqué dans le tableau 1. Avec la source Hydrolnert et H₂ comme gaz vecteur, le DDT a été identifié avec exactitude à 13,04 minutes, avec un score de correspondance avec la bibliothèque (NIST17.L) de 85. Cette erreur d'identification à 13,04 minutes pour la source d'ions avec extracteur (et de l'hydrogène comme gaz vecteur) s'est produite lors de multiples analyses, indiquant une déchloration du DDT en DDD dans la source. Le DDE et le DDD

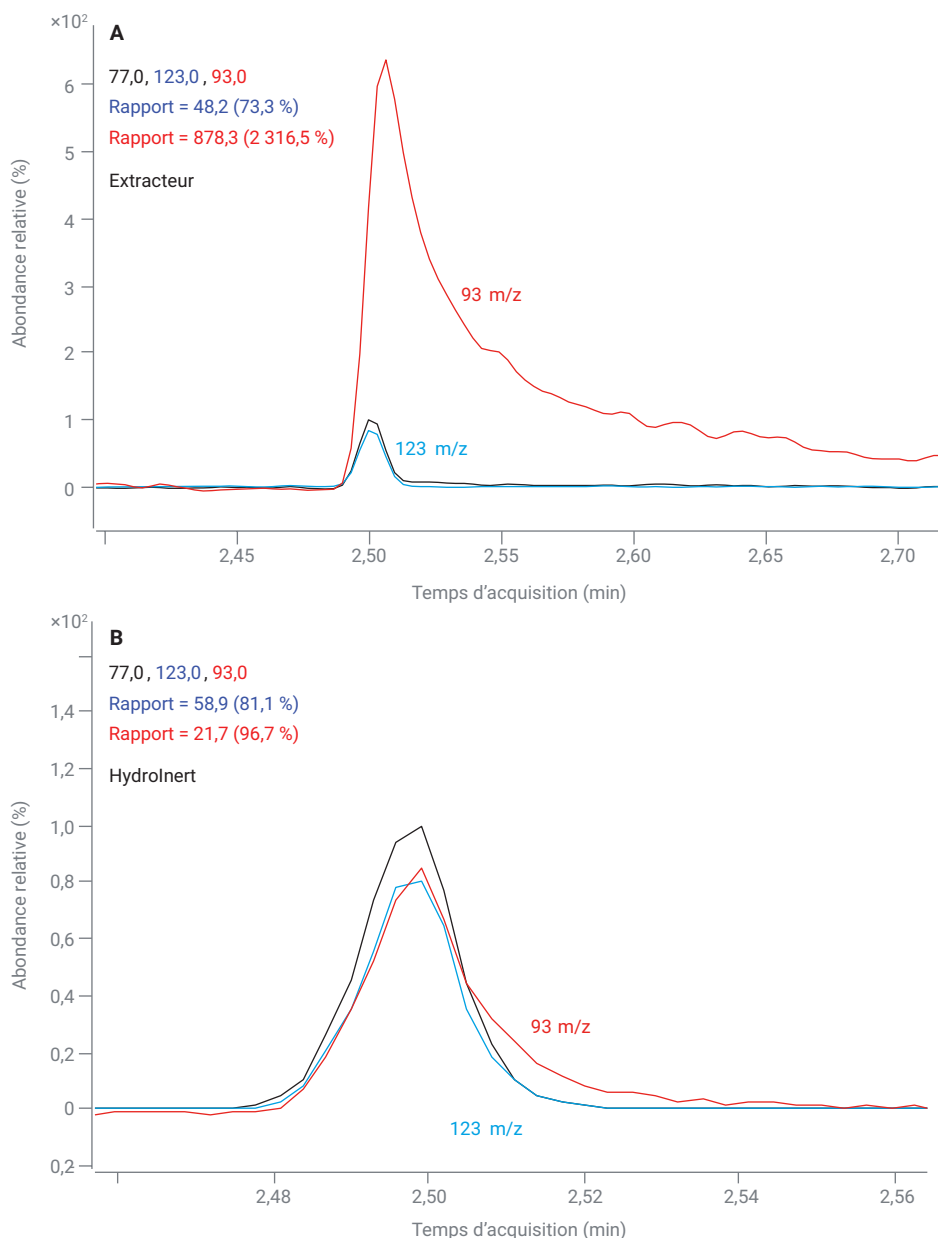


Figure 3. EIC du nitrobenzène avec de l'hydrogène comme gaz vecteur dans (A) une source d'ions avec extracteur dotée d'une lentille d'extraction de 3 mm, montrant une hydrogénation en aniline avec l'ion de $m/z = 93$ particulièrement abondant, et (B) une source Agilent Hydrolnert, donnant une plus grande proportion de $m/z = 123$ par rapport au $m/z = 93$.

Tableau 1. Comparaison entre la source d'ions avec extracteur et la source Agilent Hydrolnert avec H₂ comme gaz vecteur pour l'identification du DDT et des produits de décomposition du DDT.

| Source avec H ₂ comme gaz vecteur | Temps de rétention (min) | Composé identifié | Score de correspondance avec la bibliothèque |
|--|--------------------------|-------------------|--|
| Extracteur | 13,04 | DDD | 79 |
| Hydrolnert | 13,04 | DDT | 85 |

ont également été identifiés à leurs temps de rétention respectifs (de 12,44 et 12,88 minutes) à la fois sur les systèmes avec source d'ions avec extracteur et ceux avec source HydroInert, montrant également une décomposition du DDT < 10 % dans l'injecteur. Cette étude n'avait pas pour objectif d'évaluer la décomposition des composés dans l'injecteur ; optimiser les paramètres d'injection et l'insert peut réduire la décomposition du DDT, de même qu'abaisser la température de l'injecteur ou utiliser une injection sans division à froid avec un injecteur multimode.

L'heptachlore constitue un autre exemple de composé chloré. Avec la même configuration expérimentale que pour le nitrobenzène, une source d'ions avec extracteur munie d'une lentille d'extraction de 3 mm a été installée sur un instrument de GC/MS simple quadripôle utilisant H₂ comme gaz vecteur. Il s'agit de la lentille d'extraction recommandée pour l'analyse des pesticides avec He. Un mélange de pesticides (référence PSM-105-A), contenant de l'heptachlore, a été dilué à 10 ng/μL et un ensemble d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) deutérés a été ajouté en guise d'étalons internes.

La déconvolution du spectre de masse de l'heptachlore est présentée à la figure 4A, accompagnée d'une comparaison avec le spectre de masse de l'heptachlore dans la bibliothèque NIST17.L. Les ions les plus abondants doivent se situer aux rapports m/z de 272, 274, 270, 100 et 65, mais la figure 4A et la figure 5A montrent une hausse significative de l'abondance des ions autour de 235 et 237, ce qui les place dans les cinq ions les plus abondants, alors que ceux à 272 et 274 ont disparu. Seul le rapport m/z de 272 se situe dans les cinq EIC les plus abondants, et le m/z de 165 correspond à un EIC à forte contribution, alors que son intensité devrait être minimale, voire nulle. De plus, le sommet du pic de deux des cinq EIC, à $m/z = 66$ et 272, est différent de celui des trois autres. Cette inversion des zones de forte abondance de $m/z = 272$ à $m/z = 235$, le changement des ions les plus abondants et l'absence de correspondance entre le sommet des pics indiquent que des réactions de déchloration se sont produites dans la source. Par comparaison, les résultats avec H₂ comme gaz vecteur et la source HydroInert dotée d'une lentille d'extraction de 9 mm sont présentés sur le spectre de masse extrait de la figure 4B,

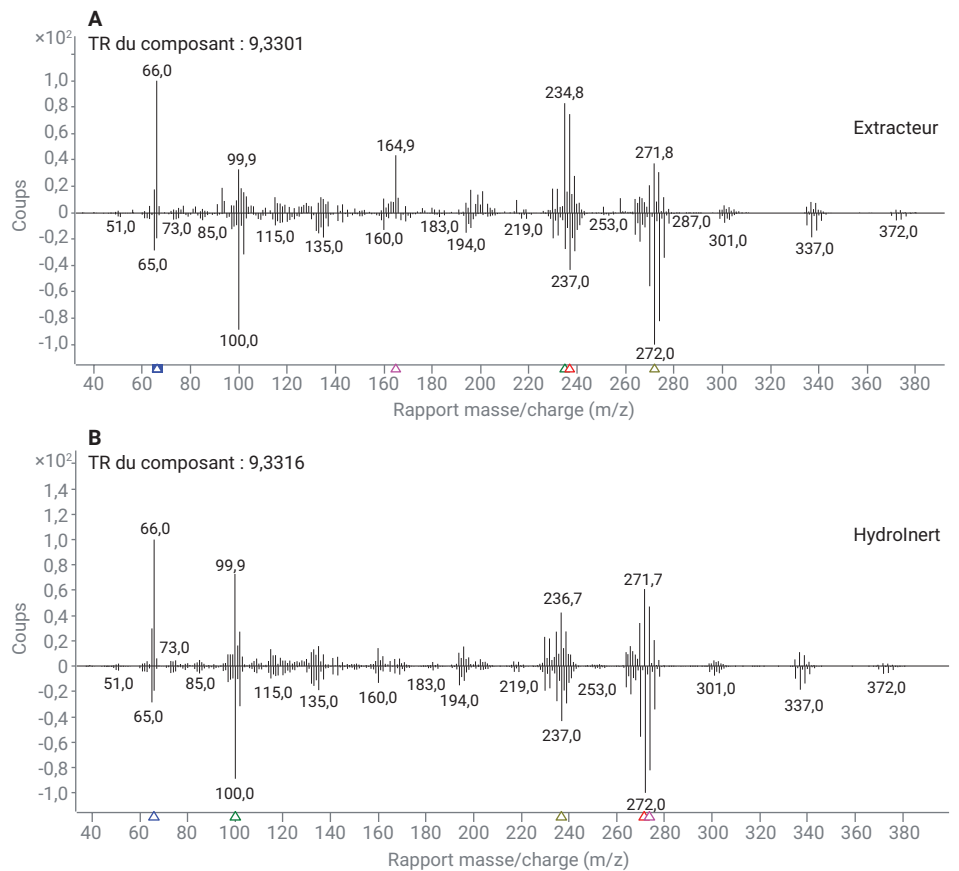


Figure 4. Comparaison du spectre de masse déconvolué (haut) au spectre de masse de la bibliothèque NIST17.L (bas) pour l'heptachlore avec H₂ comme gaz vecteur et (A) une source d'ions avec extracteur munie d'une lentille d'extraction de 3 mm et (B) une source Agilent HydroInert dotée d'une lentille d'extraction de 9 mm.

et les cinq EIC les plus abondants sont présentés à la figure 5B. Sur la figure 4B, la zone de $m/z = 272$ monte plus haut que celle de $m/z = 237$, et on observe une abondance importante pour $m/z = 100$, comme sur le spectre de la bibliothèque de référence au bas de la comparaison, ce qui indique la conservation des atomes de chlore. De plus, les sommets des pics des cinq principaux EIC obtenus avec la source Hydrolnert sont alignés, et les cinq principaux EIC incluent trois des ions attendus : ceux des rapports $m/z = 272$, 274 et 100 ; les ions correspondant à $m/z = 237$ et 270 ont une abondance proche, celui de $m/z = 237$ étant légèrement plus grand et se démarquant de $m/z = 270$ pour intégrer les cinq principaux EIC.

Exemples de score de correspondance avec une bibliothèque

Comme la source Hydrolnert empêche la décomposition, l'hydrogénation et la déchloration des composés en présence d'hydrogène, il est possible d'utiliser, avec la source Hydrolnert et du H_2 comme gaz vecteur, les bibliothèques de spectres de masse recueillis avec de l'hélium. Nous avons réalisé des expériences afin d'évaluer l'utilisation d'une bibliothèque généraliste de grande taille, comme celle du NIST, en utilisant He ou H_2 comme gaz vecteur et une source d'ions avec extracteur ou une source Hydrolnert, avec leurs lentilles d'extraction respectives de 9 mm, comme suit : une source d'ions avec extracteur et He comme gaz vecteur, une source d'ions avec extracteur et H_2 comme gaz vecteur, et une source Hydrolnert et H_2 comme gaz vecteur. Un mélange de COSY, de pesticides et de composés parfumés a été généré incluant un ensemble de six HAP deutérés à $10\text{ ng}/\mu\text{L}$ en vue d'une analyse avec les trois configurations de source sur un système de GC Agilent 8890 équipé d'un spectromètre de masse simple quadripôle 5977 Inert Plus en mode scan. Les données ont été chargées dans le logiciel MassHunter Unknowns Analysis d'Agilent et une méthode de déconvolution a été appliquée en utilisant la bibliothèque NIST17.L pour évaluer les scores de correspondance avec la bibliothèque (LMS). Les valeurs de LMS avec de l'hélium comme gaz vecteur

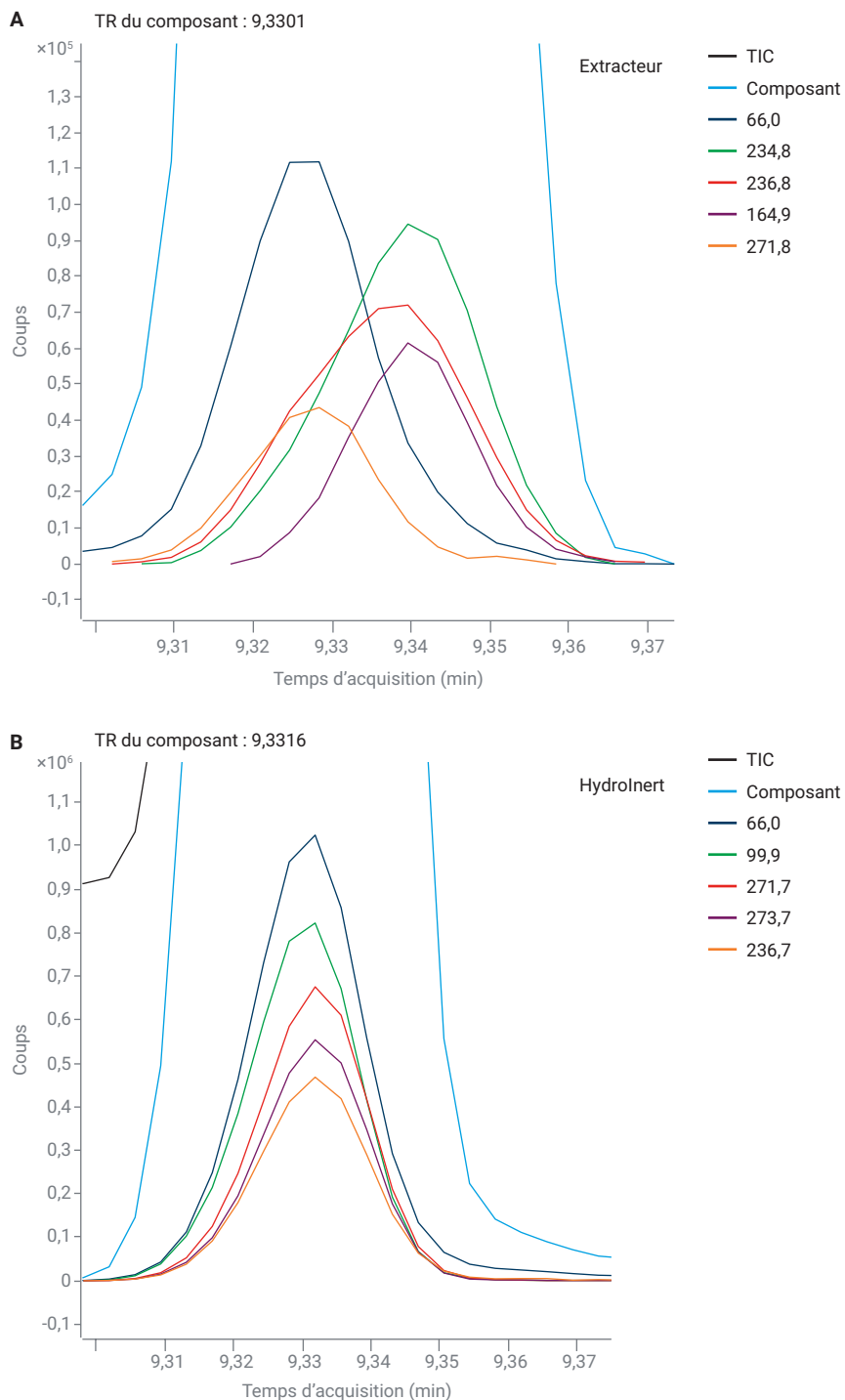


Figure 5. EIC des cinq ions les plus abondants pour l'heptachlore avec H_2 comme gaz vecteur et (A) une source d'ions avec extracteur munie d'une lentille d'extraction de 3 mm et (B) une source Agilent Hydrolnert dotée d'une lentille d'extraction de 9 mm.

et une source d'ions avec extracteur du tableau 2 servent de ligne de base dans la comparaison avec H₂ comme gaz vecteur et une source d'ions avec extracteur (colonne centrale) ou une source Hydrolnert (colonne de droite). Toutes les valeurs de LMS avec la source Hydrolnert correspondent aux valeurs de LMS avec hélium à cinq points de pourcentage près maximum, tandis que certaines valeurs de LMS avec la source Hydrolnert et H₂ donnent une meilleure correspondance avec la bibliothèque du NIST, par exemple le 4-nitrophénol et la benzidine. Quinze des valeurs de LMS recueillies avec la source Hydrolnert correspondent aux données collectées avec He à deux points de pourcentage près maximum, et cinq valeurs de LMS pour la source Hydrolnert sont supérieures d'au moins trois points de pourcentage aux valeurs de LMS collectées avec He, comme la musc ambrette et la benzidine. Cette conservation des valeurs de LMS élevées avec H₂ comme gaz vecteur et la source Hydrolnert indique la conservation des groupements fonctionnels et la fidélité spectrale dans la source. Cependant, avec H₂ comme gaz vecteur et la source d'ions avec extracteur, 10 composés présentent une valeur de LMS inférieure d'au moins cinq points de pourcentage aux valeurs de LMS avec H₂ et la source Hydrolnert. Certaines valeurs de LMS avec la source d'ions avec extracteur descendent jusqu'à 70, comme c'est le cas pour la benzidine et le benzo(b)fluoranthène, ce qui indique une hydrogénation ou d'autres conversions dans la source d'ions avec extracteur avec H₂ comme gaz vecteur. Comme prévu, les composés chlorés et les composés nitrés ont été affectés par H₂ comme gaz vecteur et la source d'ions avec extracteur, en donnant des scores de correspondance avec la bibliothèque plus faibles, par exemple le nitrobenzène (LMS de 80,9), le 4-nitrophénol (LMS de 83,1), le pentachlorophénol (LMS de 85,4), le fénitrothion (LMS de 88,3) et la musc cétone (LMS de 89,8). Ces scores restent relativement élevés, mais plus les concentrations chutent et plus les identifications sont difficiles, et plus la conversion des composés dans la source devient problématique. En résumé, la source Hydrolnert avec H₂ comme gaz vecteur conserve la fidélité spectrale et permet aux utilisateurs de continuer à utiliser les bibliothèques de spectres de masse existantes basées sur He.

Tableau 2. Comparaison des LMS d'un mélange de COSV, de pesticides et de composés parfumés avec une source d'ions avec extracteur et He comme gaz vecteur, une source d'ions avec extracteur et H₂ comme gaz vecteur, et une source Agilent Hydrolnert avec H₂ comme gaz vecteur.

| Composé | LMS - extracteur, He | LMS - extracteur, H ₂ | LMS - Hydrolnert, H ₂ |
|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Aniline | 98,6 | 92,3 | 97,7 |
| 1,4-Dichlorobenzène-d ₄ | 96,7 | 94,7 | 97,5 |
| Nitrobenzène | 95,7 | 80,9 | 94,3 |
| Acide benzoïque | 93,3 | 87,7 | 97,2 |
| Naphtalène-d ₈ | 96,9 | 93,9 | 97,6 |
| Acénaphène-d ₁₀ | 98,3 | 97,3 | 97,8 |
| 2,4-Dinitrophénol | 95,6 | 90,6 | 94,8 |
| 4-Nitrophénol | 89,5 | 83,1 | 94,8 |
| 4,6-Dinitro-2-méthylphénol | 94,3 | 93,6 | 95,7 |
| Pentachlorophénol | 90,7 | 85,4 | 89,1 |
| 4-Aminobiphényle | 96,9 | 95,8 | 97,9 |
| Phénanthrène-d ₁₀ | 97,7 | 93,3 | 97,2 |
| Musc ambrette | 86,6 | 86,3 | 89,5 |
| Fénitrothion | 95,6 | 88,3 | 97,0 |
| Musc cétone | 95,8 | 89,8 | 98,2 |
| Benzidine | 92,6 | 70,1 | 97,5 |
| 3,3'-dichlorobenzidine | 97,3 | 89,8 | 95,3 |
| Chrysène-d ₁₂ | 96,0 | 84,8 | 93,5 |
| Benzo[b]fluoranthène | 97,8 | 70,1 | 98,4 |
| Benzo[k]fluoranthène | 97,8 | 96,8 | 98,4 |
| Pérylène-d ₁₂ | 94,4 | 79,4 | 93,1 |

Un nettoyage de la source réduit

L'un des avantages liés à l'utilisation de l'hydrogène comme gaz vecteur est de réduire le besoin de nettoyage de la source EI. Ceci a été observé avec une source d'ionisation autonettoyante Agilent Jet Clean, qui introduit un débit faible d'hydrogène dans la source pendant ou après l'analyse². Ce plus faible besoin de nettoyer la source est également constaté avec la source Hydrolnert. Une série d'expériences a été réalisée afin d'étudier la durée de vie des sources à l'aide d'une matrice de sol complexe, et des analytes cibles et des critères de contrôle-qualité de la méthode 8270 de l'Agence de protection de l'environnement (EPA), pour évaluer le moment où le système de GC ou de MS avait besoin d'une opération de maintenance. Un groupe d'expériences utilisait He comme gaz vecteur et une source d'ions avec extracteur avec une lentille d'extraction

de 9 mm ; l'autre groupe d'expériences employait H₂ comme gaz vecteur et une source Hydrolnert équipée d'une lentille d'extraction de 9 mm (Hydrolnert). Le système de GC/MS avec He a nécessité un nettoyage de la source après une moyenne de 365 injections de matrice (581 injections au total). Pour la source Hydrolnert, 5 200 injections de matrice ont été effectuées avant que la source ne respecte plus les critères d'acceptation. Le repousseur et la lentille d'extraction Hydrolnert ont été remplacés et réajustés, et le système a pu retrouver des performances acceptables. Actuellement, il est recommandé de remplacer le repousseur et la lentille d'extraction Hydrolnert dès qu'ils sont encrassés, et une maintenance du système de GC ne permet pas de retrouver les critères de la méthode. L'isolant de lentille d'extraction (référence G3870-20445) peut également être remplacé en même temps, car les isolants en céramique peuvent s'encrasser avec le temps.

Sensibilité

Selon l'application, la sensibilité est affectée par l'introduction de H₂ en guise de gaz vecteur, en particulier lors de l'utilisation de sources de MS existantes telles que la source d'ions avec extracteur. Les utilisateurs ont tendance à observer une baisse des rapports signal sur bruit (S/B) et une éventuelle réduction des plages linéaires pour l'étalonnage ou des limites de détection (LOD) supérieures, en raison d'un bruit de fond plus fort dû aux interactions avec l'hydrogène. Avec la source Hydrolnert et pour certaines applications, nous avons observé une hausse des valeurs S/B ou de l'abondance des composés par rapport à la source d'ions avec extracteur. Par exemple, des composés organiques volatils (COV) ont été analysés dans des échantillons d'eau avec un passeur

d'échantillons headspace Agilent 7697A, un système de GC Agilent 8890 et un système de GC/MSD Agilent 5977 Inert Plus afin de comparer la sensibilité et le rapport S/B avec la source d'ions avec extracteur versus la source Hydrolnert et du H₂ comme gaz vecteur. Pour deux composés choisis à titre d'exemple, le bromoforme et le tétrachlorure de carbone, une augmentation de l'abondance et du rapport S/B ont été observées, comme illustré à la figure 6. Durant cette même analyse, le 1,4-dioxane a donné une abondance supérieure avec la source Hydrolnert, mais un rapport SB similaire à celui des résultats avec la source d'ions avec extracteur (figure 7). Les composés, matrices et analyses ne donneront pas tous les mêmes résultats ou des résultats améliorés, et doivent être testés à petite échelle avant de convertir de multiples instruments à l'hydrogène.

Pour sonder la sensibilité de la source Hydrolnert avec H₂ comme gaz vecteur, de l'octafluoronaphtalène (OFN) à 10 fg/μL (référence 5190-0585) a été utilisé pour tester la sensibilité du système de GC/MS/MS. Pour le système de GC/MS/MS quadripôle en tandem, la limite de détection instrumentale (IDL) admissible correspond à 4 fg, et tout test donnant une valeur inférieure ou égale à 4,0 fg est considéré comme conforme. Quatre ensembles de données correspondant à 12 injections d'OFN ont été générés afin d'évaluer l'IDL de la source Hydrolnert avec H₂ comme gaz vecteur sur un système de GC 8890 et un système de GC/MSD triple quadripôle 7000E. Les quatre valeurs d'IDL se sont avérées égales à 2,1, 4,0, 2,0 et 3,5 fg pour une IDL moyenne de 2,9 fg, tous les tests étaient donc conformes aux critères établis.

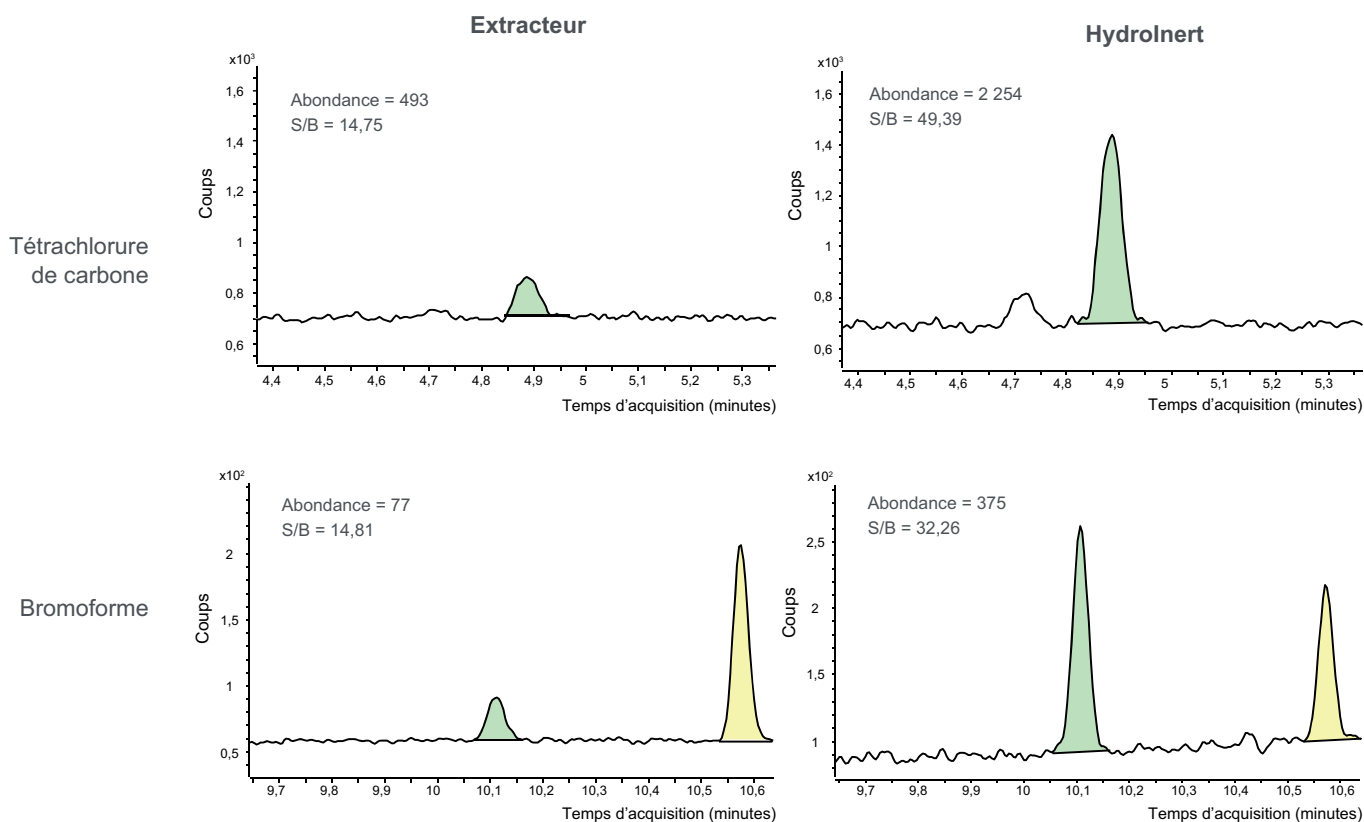


Figure 6. Comparaison des EIC obtenus avec une source Agilent Hydrolnert et une source d'ions avec extracteur pour le tétrachlorure de carbone et le bromoforme, avec de l'hydrogène comme gaz vecteur, centrée sur l'abondance et le rapport S/B.

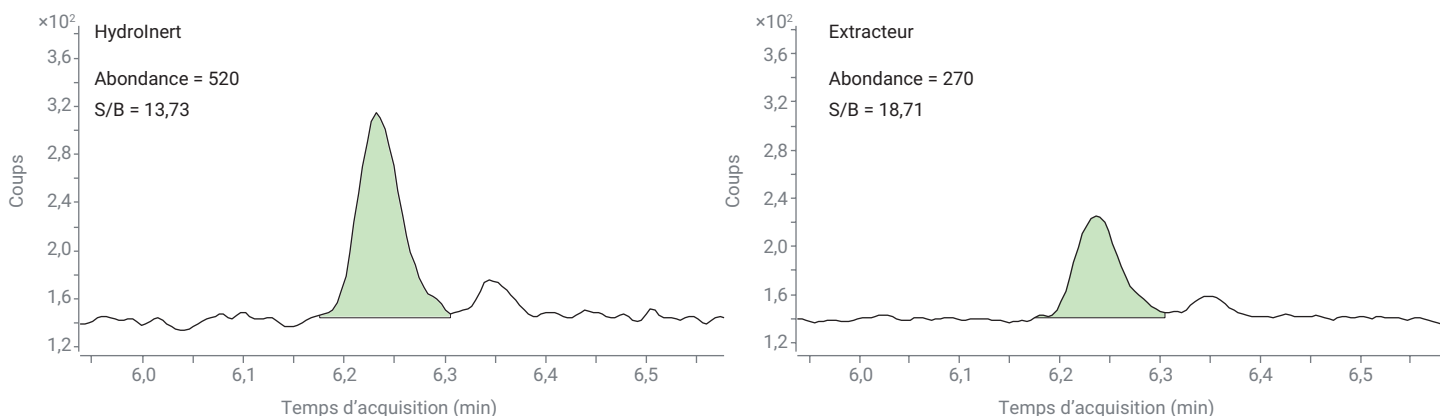


Figure 7. Comparaison des EIC obtenus avec une source Agilent HydroInert et une source d'ions avec extracteur pour le 1,4-dioxane, avec de l'hydrogène comme gaz vecteur, centrée sur l'abondance et le rapport S/B.

Applications testées

Une série d'applications a été choisie afin d'évaluer la source HydroInert dans des analyses par GC/MS et GC/MS/MS avec H₂. Les paragraphes suivants présentent les résultats de l'utilisation de H₂ comme gaz vecteur et de la source HydroInert pour l'analyse de COSY, de pesticides, de HAP et autres. Le tableau 3 a été généré suite aux tests afin de récapituler les performances d'un système HydroInert Inert Plus par rapport au système Inert

Plus normal utilisant H₂ comme gaz vecteur. Les résultats ont été identifiés comme « inacceptables » lorsque les spectres de masse présentaient un changement dans la distribution des fragments d'ions, et une mauvaise identification des composés pour cause de décomposition, d'hydrogénation ou de déchloration. Certaines applications ont donné des résultats comparables en matière de fidélité spectrale pour le système de GC/MS « normal » et le système HydroInert avec leurs lentilles

d'extraction de 9 mm respectives, comme c'est le cas de l'analyse d'hydrocarbures ou de HAP, et ont été identifiées comme des applications « neutres ». D'autres applications ont été identifiées comme donnant des résultats « différenciants » lorsque la source HydroInert (en présence de H₂ comme gaz vecteur) a permis de conserver la fidélité spectrale et que les composés ont pu être identifiés correctement à l'aide d'une bibliothèque avec hélium en guise de référence.

Tableau 3. Classes de composés testées, incluant des exemples de composés, et potentiel de performances pour l'hydrogène comme gaz vecteur avec une source Inert Plus typique et la source Agilent HydroInert.

| Classe de composés | Exemples de composés | H ₂ comme gaz vecteur + source de GC/MS normale | H ₂ comme gaz vecteur + source HydroInert |
|----------------------------|--|--|--|
| Composés nitrés | Nitrobenzène, fénitrothion, éthalfuraline | Inacceptable | Différenciant |
| Composés fortement chlorés | DDT, endrine, heptachlore, composés du type BHC, pentachlorophénol | Inacceptable | Différenciant |
| HAP | Benzo[b]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, fluoranthène | Neutre | Neutre |
| Alcanes >C ₂₄ | Tétracosane (C ₂₄), octatriacontane (C ₃₈) | Neutre | Neutre |
| Pesticides | Deltaméthrine, fipronil, perméthrine, captane | Inacceptable | Différenciant |
| Composés parfumés/d'arômes | Musc cétone, musc ambrette, linalool | Inacceptable | Différenciant |
| COV | 1,4-Dioxane, trichlorométhane, bromodichlorométhane | Neutre | Différenciant |

- « Inacceptable » a été indiqué en cas de problème de fidélité spectrale ou d'erreur d'identification d'un composé.
- « Neutre » a été choisi en cas de résultats similaires avec le système de GC/MS normal et la source HydroInert en présence d'hydrogène comme gaz vecteur.
- « Différenciant » a été noté en cas de conservation de la fidélité spectrale avec la source HydroInert et d'identification correcte des composés avec une bibliothèque recueillie avec de l'hélium comme référence.

Hydrocarbures

Une « échelle » d'hydrocarbures, allant du *n*-décane (C₁₀) au *n*-octatriacontane (C₃₈), peut être utilisée pour évaluer les points froids et l'activité dans un système de GC/MS, où les composés de haute masse moléculaire auront une piètre forme de pic et une traînée importante (> 2,0), tout particulièrement avec H₂ comme gaz vecteur. Plus précisément, afin de comparer la source d'ions avec extracteur existante à la source Hydrolnert, le facteur de symétrie de chaque pic d'hydrocarbure à chaîne linéaire a été examiné pour vérifier que la source Hydrolnert ne dégradait pas la forme des pics. Le TIC de la source Hydrolnert est donné à la figure 8A et celui de la source d'ions avec extracteur existante pour les hydrocarbures est donné à la figure 8B. La comparaison des TIC montre une traînée significative des pics pour la source d'ions avec extracteur avec H₂ comme gaz vecteur pour le C₂₂ (facteur de symétrie de 1,27), atteignant un facteur de symétrie de 2,1 pour le C₂₆, et augmentant à l'extrême pour le C₃₈ (facteur de symétrie de 10,2). Dans le même temps, le TIC correspondant aux données obtenues avec la source Hydrolnert donne une meilleure forme de pic avec des facteurs de symétrie compris entre 0,6 et 0,9, le facteur de symétrie idéal étant de 1,0. L'amélioration de la forme des pics avec la source Hydrolnert et H₂ comme gaz vecteur indique une stabilité thermique et une activité moindre dans le spectromètre de masse, par rapport à la source d'ions avec extracteur existante avec H₂ comme gaz vecteur.

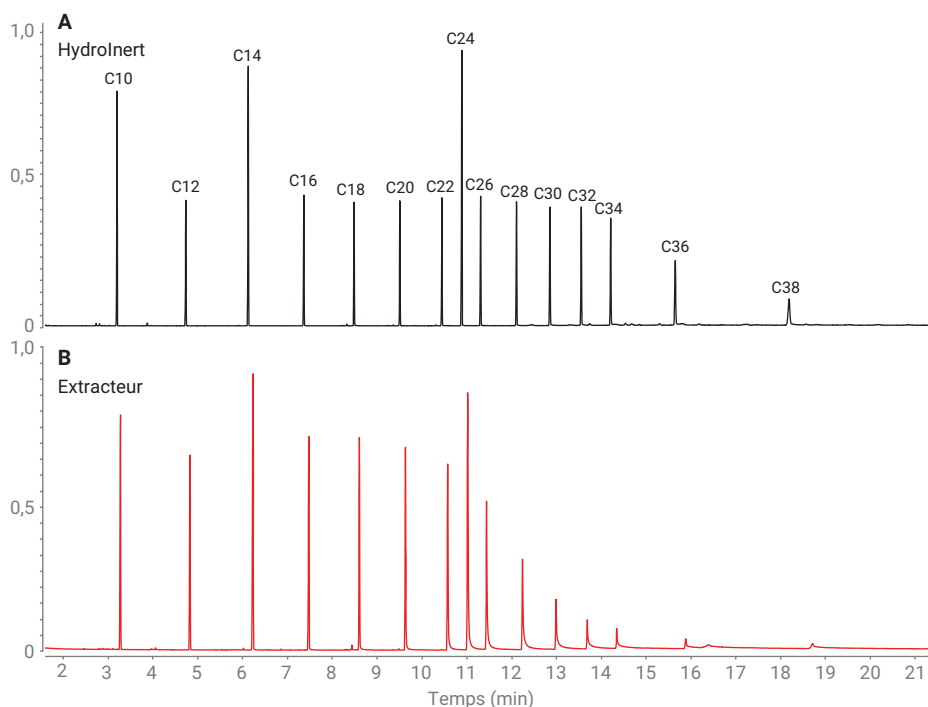


Figure 8. TIC d'hydrocarbures à chaîne linéaire allant du *n*-décane (C₁₀) au *n*-octatriacontane (C₃₈) permettant de représenter visuellement la traînée de pic (ou l'absence de traînée) observée avec de l'hydrogène comme gaz vecteur et (A) la source Agilent Hydrolnert et (B) une source d'ions avec extracteur existante.

Analyse de composés semi-volatils : EPA 8270 et HAP

La méthode 8270 de l'EPA américaine (versions 8270D et 8270E) contient une liste de plus de 200 composés convenant à l'analyse par GC/MS présents dans des extraits de déchets solides, de sol, d'air et d'eau^{3,4}. La méthode 8270 contient des COSV appartenant à plusieurs types de classes de composés allant des acides aux bases, en passant par les composés neutres et les HAP ; pour comprendre la gamme d'application et la limite de la source Hydrolnert, des composés de l'EPA 8270 ont été testés pour couvrir le vaste éventail de classes de composés et d'applications rencontrés en laboratoire. Le mélange de criblage du tableau 2 se compose de nombreux composés semi-volatils présents dans la liste de la méthode EPA 8270, qui indique la conservation des fragments de spectres de masse attendus avec des LMS élevés comparativement à une bibliothèque obtenue avec de l'hélium, comme celle du NIST. De plus, la figure 10 compare la source d'ions avec

extracteur (haut) et la source Hydrolnert (bas) pour un mélange de 68 COSV et HAP avec H₂ comme gaz vecteur. Cette figure montre une excellente forme de pic et une forme de pic améliorée pour la source Hydrolnert comparativement à la source d'ions avec extracteur.

Un élément essentiel de l'EPA 8270 est le critère d'ajustement associé aux rapports d'intensité des ions de la décafluorotriphénylphosphine (DFTPP). La méthode EPA 8270 a été testée sur le système GC/MS/MS avec, comme ajustement recommandé, l'algorithme Etune (comme indiqué dans une note d'application précédente)⁵. Pour le système 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 Hydrolnert avec H₂ comme gaz vecteur^{3,4}. 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 ng/μL, 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 8270E et 8270D.

Lorsque l'on convertit une analyse en hélium à de l'hydrogène comme gaz vecteur, il y a toujours une inquiétude concernant la sensibilité et la conservation des facteurs de réponse (FR) pour les systèmes simple quadripôle et triple quadripôle. Le tableau 5 liste les FR du tableau 4 de la méthode EPA 8270E (critères recommandés), les FR d'une analyse par GC/MS avec de l'hélium comme gaz vecteur, les FR d'une analyse par GC/MS avec la source Hydrolnert et de l'hydrogène comme gaz vecteur, et les FR d'une analyse par GC/MS/MS avec la source Hydrolnert et de l'hydrogène comme gaz vecteur. Tous les systèmes utilisés pour l'étude contenaient des lentilles d'extraction de 9 mm adaptées au type de source employé (par exemple, la source Hydrolnert incluait une lentille d'extraction de 9 mm Hydrolnert). Les FR du tableau 4 de la méthode EPA 8270E sont des critères recommandés et non des exigences pour se conformer à la méthode. Toutefois, idéalement, il est préférable que les FR soient similaires à ces valeurs recommandées. Pour l'analyse par GC/MS avec He, deux composés ont donné un FR inférieur aux critères recommandés : l'hexachloroéthane et la N-nitroso-di-n-propylamine. Pour l'analyse par GC/MS 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 source Hydrolnert était de 0,6. Pour l'analyse par GC/MS/MS avec H₂ et source Hydrolnert, il y a eu 15 composés supplémentaires avec une valeur de FR inférieure à celle du système de GC/MS avec He, mais la GC/MS/MS offre aussi la possibilité d'analyser des niveaux de concentration plus bas allant jusqu'à 20 pg/μL, quand la gamme d'étalonnage normale va de 100 pg/μL à 100 ng/μL. En termes de sensibilité, 96 composés ont été analysés dans une note d'application

Tableau 4. Ions de la DFTPP, critères d'abondance tirés des méthodes EPA 8270D et 8270E, tableau^{3,4}, 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 | 11,4 % | Conforme |
| 68 | < 2 % de m/z = 69 | 1,7 % | Conforme |
| 69 | Présent | 27,2 % | Conforme |
| 70 | < 2 % de m/z = 69 | 1,0 % | Conforme |
| 127 | * 10 à 80 % de m/z = 198 | 31,1 % | Conforme |
| 197 | < 2 % de m/z = 198 | 0,1 % | Conforme |
| 198 | Pic de base ou présent * ou > 50 % de m/z = 442 | 73,7 % | Conforme |
| 199 | 5 à 9 % de m/z = 198 | 7,4 % | Conforme |
| 275 | 10 à 60 % du pic de base | 29,2 % | Conforme |
| 365 | > 1 % du pic de base | 3,5 % | Conforme |
| 441 | < 150 % de m/z = 443 * présent, mais < 24 % de 442 | 86,4 % * 16,7 % | 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 | 23,4 % | Conforme |

* Indique la différence entre les exigences de la méthode EPA 8270D et celles de l'EPA 8270E.

Tableau 5. Facteurs de réponse (FR) correspondant à certains composés du tableau 4 de la méthode EPA 8270E⁴, obtenus par GC/MS simple quadripôle avec He comme gaz vecteur, par GC/MS simple quadripôle avec la source Agilent Hydrolnert et H₂ comme gaz vecteur, et par GC/MS/MS en tandem avec la source Hydrolnert et H₂ comme gaz vecteur.

| Composé | Facteur de réponse (FR) tiré de la méthode EPA 8270E ⁴ | FR He GC/MS | FR H ₂ Hydrolnert GC/MS | FR H ₂ Hydrolnert GC/MS/MS |
|----------------------------------|---|-------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Acénaphène | 0,9 | 1,3 | 1,1 | 0,2 |
| Acénaphylène | 0,9 | 1,9 | 1,4 | 0,1 |
| Acétophénone | 0,01 | 1,2 | 0,4 | 1,0 |
| Anthracène | 0,7 | 1,1 | 1,0 | 0,9 |
| Benzo(a)anthracène | 0,8 | 1,4 | 1,5 | 1,0 |
| Benzo(a)pyrène | 0,7 | 1,2 | 0,9 | 0,9 |
| Benzo(b)fluoranthène | 0,7 | 1,4 | 1,2 | 1,2 |
| Benzo(g,h,i)pérylène | 0,5 | 1,1 | 1,0 | 1,3 |
| Benzo(k)fluoranthène | 0,7 | 1,2 | 1,2 | 1,3 |
| Bis(2-chloroéthoxy)méthane | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,7 |
| Bis(2-chloroéthyl)éther | 0,7 | 0,8 | 0,6 | 0,5 |
| Phtalate de bis-(2-éthylhexyle) | 0,01 | 0,8 | 0,5 | 0,2 |
| 4-Bromophényl-phényl éther | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |
| Phtalate de butyle et de benzyle | 0,01 | 0,6 | 0,3 | 0,1 |
| 4-Chloroaniline | 0,01 | 0,4 | 0,4 | 0,6 |
| 4-Chloro-3-méthylphénol | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,4 |
| 2-Chloronaphtalène | 0,8 | 2,4 | 1,0 | 0,8 |
| 2-Chlorophénol | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,5 |
| 4-Chlorophényl-phényl éther | 0,4 | 0,7 | 0,5 | 0,3 |
| Chrysène | 0,7 | 1,2 | 1,1 | 0,4 |
| Dibenz(a,h)anthracène | 0,4 | 1,1 | 1,0 | 0,2 |
| Dibenzofurane | 0,8 | 1,7 | 1,5 | 1,4 |

précédente sur l'EPA 8270 avec He comme gaz vecteur et un système de GC/MS⁶. Après comparaison de ces composés avec la même configuration en utilisant la source HydroInert et H₂ comme gaz vecteur (par GC/MS aussi), seuls cinq composés présentaient une gamme de linéarité plus étroite : l'hexachlorobutadiène, le 2,6-dinitrotoluène, le diéthylphthalate, le 2,4-dinitrotoluène et le pentachlorophénol ; ainsi, les trois premiers présentaient une gamme de linéarité plus étroite d'un niveau de concentration, commençant à 200 pg/μL au lieu de 100 pg/μL, et la gamme d'étalonnage du 2,4-dinitrotoluène allait de 0,1 à 75 ng/μL pour l'analyse avec H₂ et la source HydroInert. La gamme de concentration du pentachlorophénol commence à 500 pg/μL avec l'analyse par GC/MS avec H₂ et la source HydroInert, au lieu de 100 pg/μL. Pour l'acide benzoïque, l'analyse avec source HydroInert et H₂ a donné la même gamme d'étalonnage de 0,8 à 100 ng/μL qu'avec l'He comme gaz vecteur. Utiliser H₂ comme gaz vecteur avec la source HydroInert permet de conserver la sensibilité, même si la plupart des composés semi-volatils testés sont normalement analysés avec du He comme gaz vecteur.

| Composé | Facteur de réponse (FR) tiré de la méthode EPA 8270E ⁴ | FR He GC/MS | FR H ₂ HydroInert GC/MS | FR H ₂ HydroInert GC/MS/MS |
|-------------------------------------|---|-------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Phtalate de di- <i>n</i> -butyle | 0,01 | 1,3 | 0,8 | 0,8 |
| 3,3'-dichlorobenzidine | 0,01 | 0,5 | 0,4 | 0,1 |
| 2,4-Dichlorophénol | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,4 |
| Phtalate de diéthyle | 0,01 | 1,4 | 1,0 | 0,6 |
| Phtalate de diméthyle | 0,01 | 1,4 | 1,0 | 0,8 |
| 2,4-Diméthylphénol | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |
| 4,6-Dinitro-2-méthylphénol | 0,01 | 0,2 | 0,1 | 0,01 |
| 2,4-dinitrophénol | 0,01 | 0,2 | 0,1 | 0,02 |
| 2,4-Dinitrotoluène | 0,2 | 0,4 | 0,2 | 0,03 |
| 2,6-Dinitrotoluène | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,03 |
| Phtalate de di- <i>n</i> -octyle | 0,01 | 1,3 | 0,8 | 0,4 |
| Fluoranthène | 0,6 | 1,2 | 1,2 | 0,4 |
| Fluorène | 0,9 | 1,3 | 1,2 | 1,4 |
| Hexachlorobenzène | 0,1 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |
| Hexachlorobutadiène | 0,01 | 0,2 | 0,2 | 0,4 |
| Hexachlorocyclopentadiène | 0,05 | 0,3 | 0,1 | 0,03 |
| Hexachloroéthane | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,14 |
| Indéno(1,2,3-cd)pyrène | 0,5 | 1,2 | 1,2 | 1,0 |
| Isophorone | 0,4 | 0,6 | 0,4 | 0,3 |
| 2-méthylnaphtalène | 0,4 | 0,7 | 0,7 | 1,7 |
| 2-Méthylphénol | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 0,5 |
| 4-Méthylphénol | 0,6 | 1,0 | 0,3 | 0,7 |
| Naphtalène | 0,7 | 1,1 | 1 | 0,9 |
| 2-Nitroaniline | 0,01 | 0,4 | 0,23 | 0,05 |
| 3-Nitroaniline | 0,01 | 0,3 | 0,18 | 0,03 |
| 4-Nitroaniline | 0,01 | 0,3 | 0,21 | 0,13 |
| Nitrobenzène | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 |
| 2-nitrophénol | 0,1 | 0,2 | 0,11 | 0,1 |
| 4-nitrophénol | 0,01 | 0,2 | 0,14 | 0,05 |
| N-Nitroso-di- <i>n</i> -propylamine | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,03 |
| N-Nitrosodiphénylamine | 0,01 | 2,05 | 0,9 | 2,3 |
| 2,2'-Oxybis-(1-chloropropane) | 0,01 | 0,45 | 0,54 | 0,03 |
| Pentachlorophénol | 0,05 | 0,18 | 0,1 | 0,1 |
| Phénanthrène | 0,7 | 1,2 | 1,1 | 1,1 |
| Phénol | 0,8 | 0,9 | 0,7 | 0,3 |
| Pyrène | 0,6 | 1,3 | 1,2 | 0,4 |
| 1,2,4,5-tétrachlorobenzène | 0,01 | 0,38 | 0,31 | 0,23 |
| 2,3,4,6-tétrachlorophénol | 0,01 | 0,36 | 0,17 | 0,07 |
| 2,4,5-trichlorophénol | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,2 |
| 2,4,6-trichlorophénol | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |

À titre d'exemple supplémentaire de la conservation de la gamme de linéarité, la figure 9 compare la gamme du nitrobenzène avec He (figure 9A, haut) et avec H₂ comme gaz vecteurs et la source HydroInert (figure 9B, bas). Les écarts-types relatifs (RSD) moyens des FR, en pourcentages, sont remarquablement similaires entre les résultats avec He et H₂, avec une RSD de 6,33 % pour He et de 6,59 % pour H₂ avec la source HydroInert.

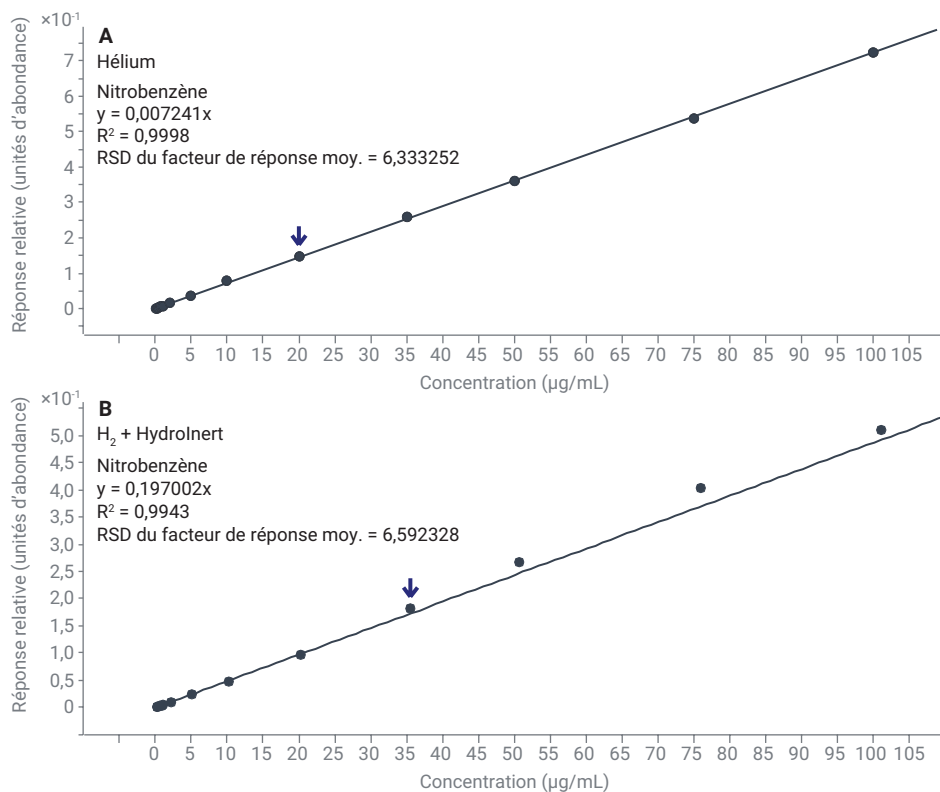


Figure 9. Gamme de linéarité du nitrobenzène (de 0,1 à 100 ng/µL) obtenue sur un système de GC/MS avec (A) He, et (B) H₂ comme gaz vecteur et la source Agilent HydroInert.

Les HAP sont une classe de composés qui est désormais analysée par GC/MS et GC/MS/MS avec H₂, car ce sont des hydrocarbures aromatiques très stables⁷. Ils ont également été testés avec la source HydroInert. Dans les mêmes conditions en termes de méthode et de gaz vecteur, l'utilisation de la source HydroInert et de H₂ comme gaz vecteur a permis d'améliorer la forme des pics et la résolution par rapport à une source d'ions avec extracteur, comme le montrent les figures 10 et 11. Ceci était particulièrement visible avec les HAP éluant en dernier, comme le benzo(b) fluoranthène, le benzo(k) fluoranthène et le benzo(g,h,i) pérylène (figure 11).

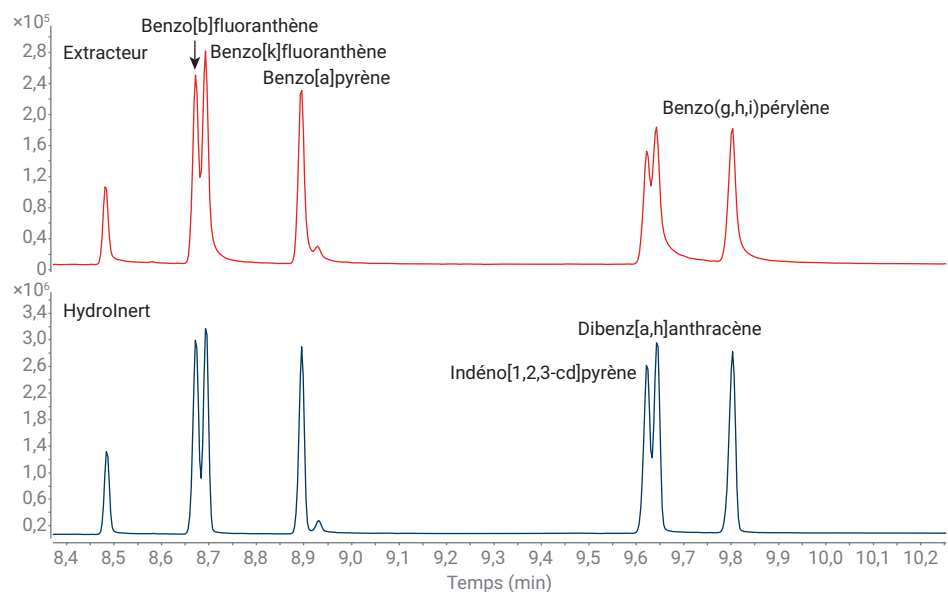


Figure 11. Agrandissement de la zone des HAP éluant en dernier, permettant de comparer la forme des pics et la résolution de ces composés à 50 ng/μL avec H₂ comme gaz vecteur et une source d'ions avec extracteur versus la source Agilent HydroInert.

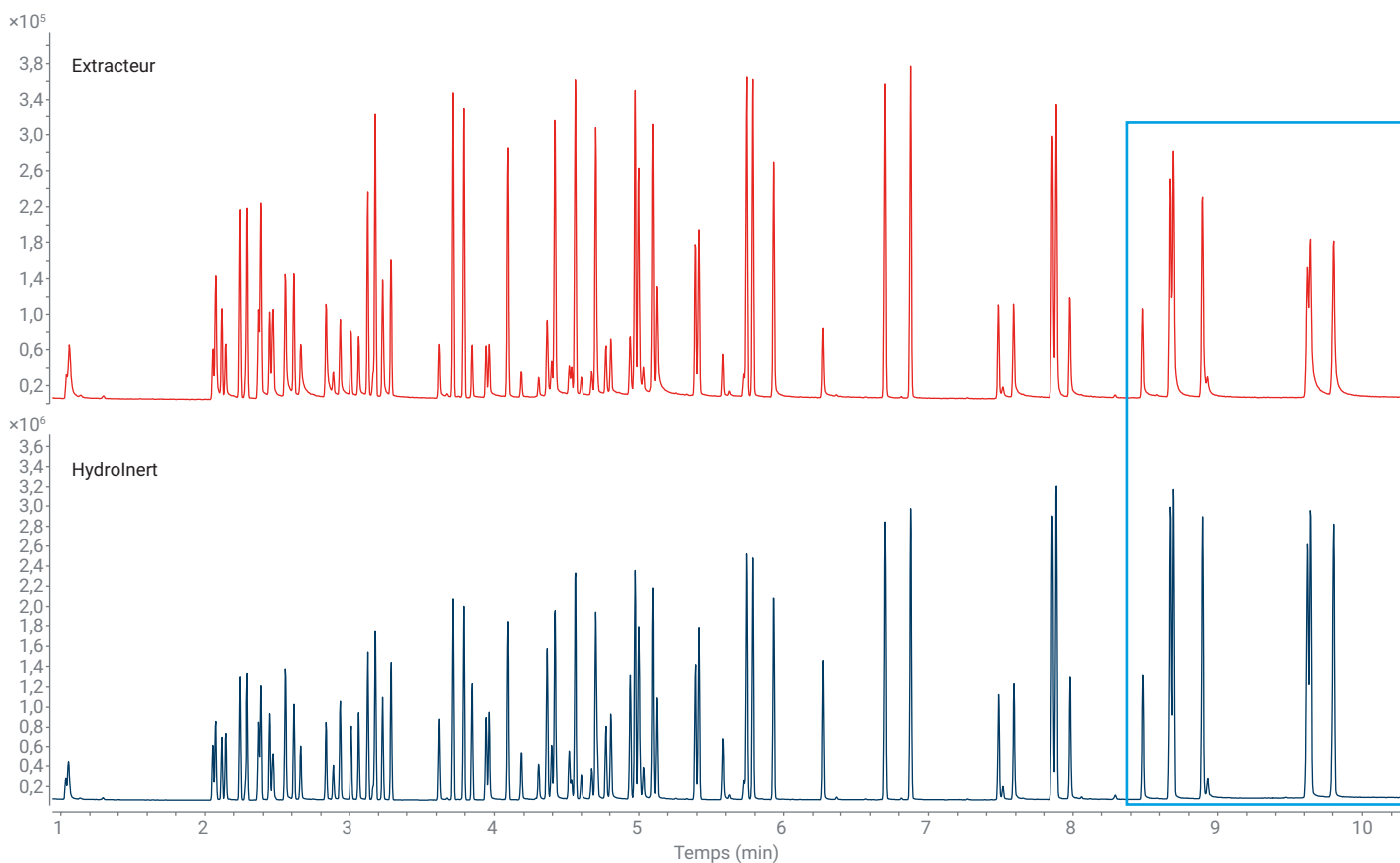


Figure 10. Comparaison de la forme des pics et de la résolution pour H₂ comme gaz vecteur avec une source d'ions avec extracteur et la source Agilent HydroInert pour un ensemble de 68 composés cibles à 50 ng/μL selon la méthode EPA 8270.

Analyse de pesticides

Pour l'analyse de pesticides, un montage avec rétrobalayage à mi-colonne sur un système de GC 8890 et un système de GC/MS triple quadripôle 7000E a été configuré avec deux colonnes GC HP-5ms Ultra Inert de 20 m × 0,18 mm et 0,18 µm, reliées par un raccord « Ultimate Union » avec purge (PUU) Agilent, avec H₂ comme gaz vecteur et une source Hydrolnert. Cette configuration de colonne utilisant H₂ comme gaz vecteur a permis d'utiliser la base de données MRM (multiple reaction monitoring) Agilent des temps de rétention et des transitions MRM pour les pesticides et polluants environnementaux (P&EP), qui a été recueillie à l'origine sur une colonne GC HP-5ms Ultra Inert de 15 × 15 m (0,25 mm × 0,25 µm) avec He comme gaz vecteur. Les temps de rétention ont été calés dans la configuration de 20 × 20 m. De multiples ensembles d'étalons de pesticides ont été testés afin d'évaluer les spectres de masse de diverses classes de composés couramment rencontrés dans l'analyse des pesticides, comme les composés nitrés et les composés fortement chlorés. Ces mélanges de pesticides contenaient par exemple de la deltaméthrine, de l'éthalfuraline, du fipronil, de la cyfluthrine, de la perméthrine, du captane, du parathion, de l'endrine et de l'heptachlore. Les mélanges de pesticides ont été testés avec H₂ comme gaz vecteur en utilisant une source Inert Plus munie d'une lentille d'extraction de 3 mm, la lentille recommandée pour l'analyse des pesticides à l'état de traces dans He, et en utilisant une source Hydrolnert dotée d'une lentille d'extraction de 9 mm. La première série de tests a été effectuée avec une acquisition en mode scan afin de comprendre si les profils de fragmentation étaient conservés pour divers pesticides avec H₂ comme gaz vecteur, si l'abondance des ions variait, ou si de nouveaux ions fils issus d'une hydrogénation étaient identifiés avec chacune des sources. L'éthalfuraline contient deux groupements nitrés, et le meilleur moyen de visualiser la variation des ions les plus abondants

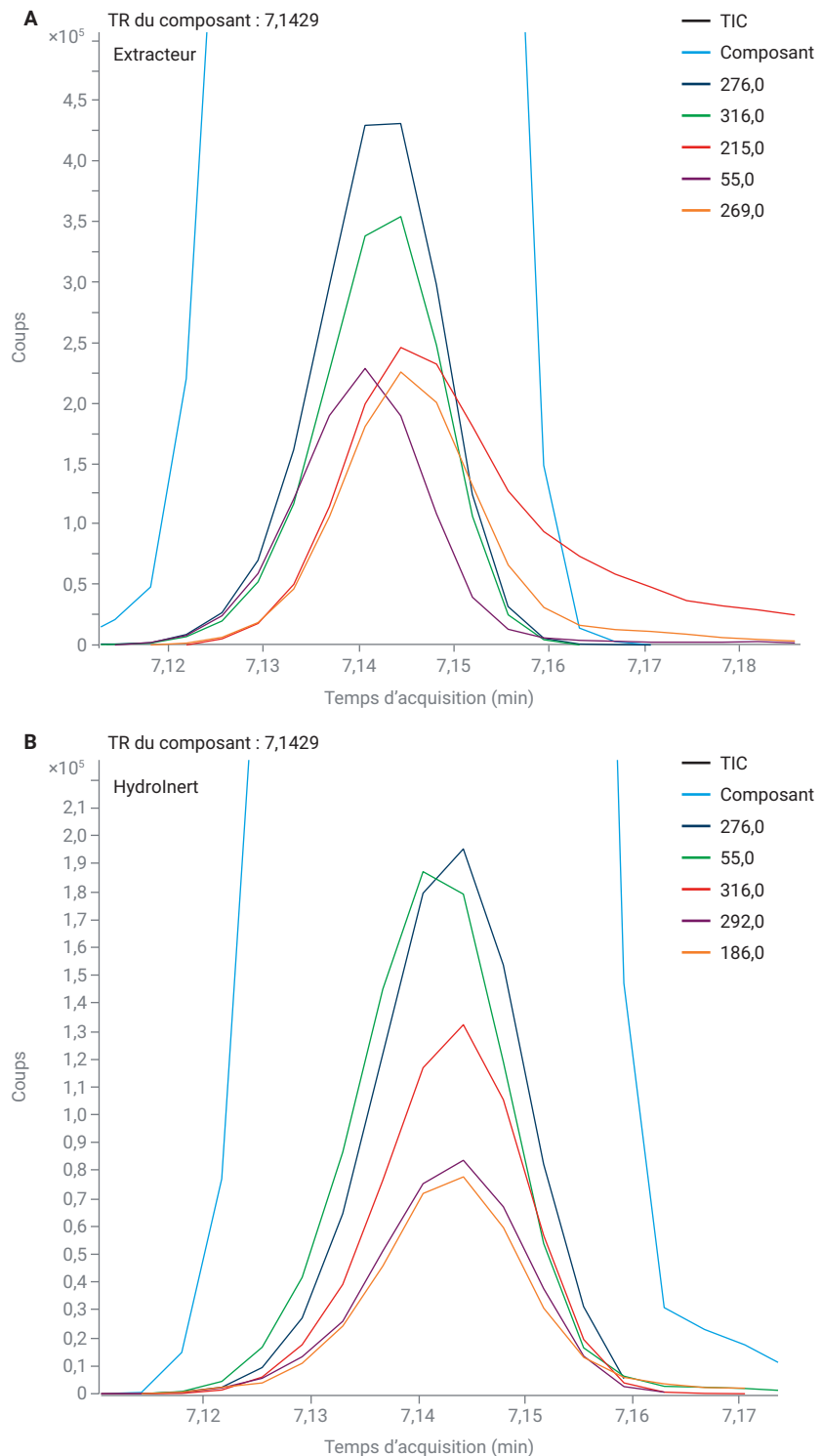


Figure 12. EIC des cinq ions les plus abondants pour l'éthalfuraline avec H₂ comme gaz vecteur et (A) une source d'ions avec extracteur munie d'une lentille d'extraction de 3 mm et (B) la source Agilent Hydrolnert dotée d'une lentille d'extraction de 9 mm.

est de superposer les cinq principaux EIC ; la comparaison des sources est présentée à la figure 12. Les cinq ions les plus abondants de l'éthalfuraline issus d'un spectre de masse recueilli avec de l'hélium ressortent aux rapports m/z 55, 276, 56, 316 et 292. Si les groupements nitrés étaient hydrogénés dans la source, le spectre de masse présenterait une forte contribution au $m/z = 269$, qui ne correspond pas à un ion significatif sur le spectre de masse de référence avec He. Pour H_2 comme gaz vecteur et une source d'ions avec extracteur (Inert Plus), la figure 12A montre les cinq ions les plus abondants, notamment ceux correspondant à $m/z = 269$ et 215, et indique une hydrogénation dans la source ; on note aussi une réorganisation des ions les plus abondants, dans laquelle $m/z = 55$ est relégué à la quatrième place des ions les plus abondants, $m/z = 316$ remonte dans le classement, et $m/z = 215$ apparaît, qui représente une faible contribution dans les spectres normaux avec He. À titre comparatif, la figure 12B, représentant

la même expérience avec la source Hydrolnert, n'inclut pas $m/z = 269$ dans les cinq ions les plus abondants, ce qui indique une absence d'hydrogénation. La conservation de l'abondance attendue des ions avec la source Hydrolnert en présence de H_2 permet aux développeurs de méthodes d'utiliser les mêmes transitions MRM ou les mêmes ions en SIM, et implique une transition plus rapide en cas de passage à l'hydrogène comme gaz vecteur.

Un autre exemple des différences entre la source d'ions avec extracteur et la source Hydrolnert avec H_2 comme gaz vecteur est la deltaméthrine. La deltaméthrine est l'un des pesticides dotés d'une structure du type cyano(4-phénoxyphényl)méthyl-2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate ; les composés de cette classe possèdent différents groupements fonctionnels après la structure cyclopropane. Ces composés partagent également un point de clivage au niveau de la liaison C-O du groupement ester, et donnent un fragment majeur sortant à $m/z = 209$, une structure *m*-phénoxyphénylacétonitrile. Ce fragment

$m/z = 209$ apparaît typiquement sur le spectre de masse de la deltaméthrine, mais avec une abondance plus faible. Les résultats de la deltaméthrine issus de l'acquisition en mode balayage ont été examinés avec le logiciel MassHunter Unknowns Analysis, et dans certains cas, aucune deltaméthrine n'a été identifiée au temps de rétention typique de 18,17 minutes avec la source d'ions avec extracteur. À la place, c'est du *m*-phénoxyphénylacétonitrile qui a été trouvé, comme le montre la figure 13A, avec une grande abondance au rapport m/z 209 et aucune abondance en 253. Lors de certaines autres analyses avec la source d'ions avec extracteur, de la deltaméthrine a pu être identifiée (figure 13B), mais avec des LMS dans la zone des 70 et une forte abondance au rapport $m/z = 209$. Sur la figure 13C, de la deltaméthrine a été identifiée avec des valeurs de LMS comprises entre 91 et 94, et le spectre de masse déconvolué est remarquablement similaire au spectre de la bibliothèque du NIST (avec He) illustré en bas.

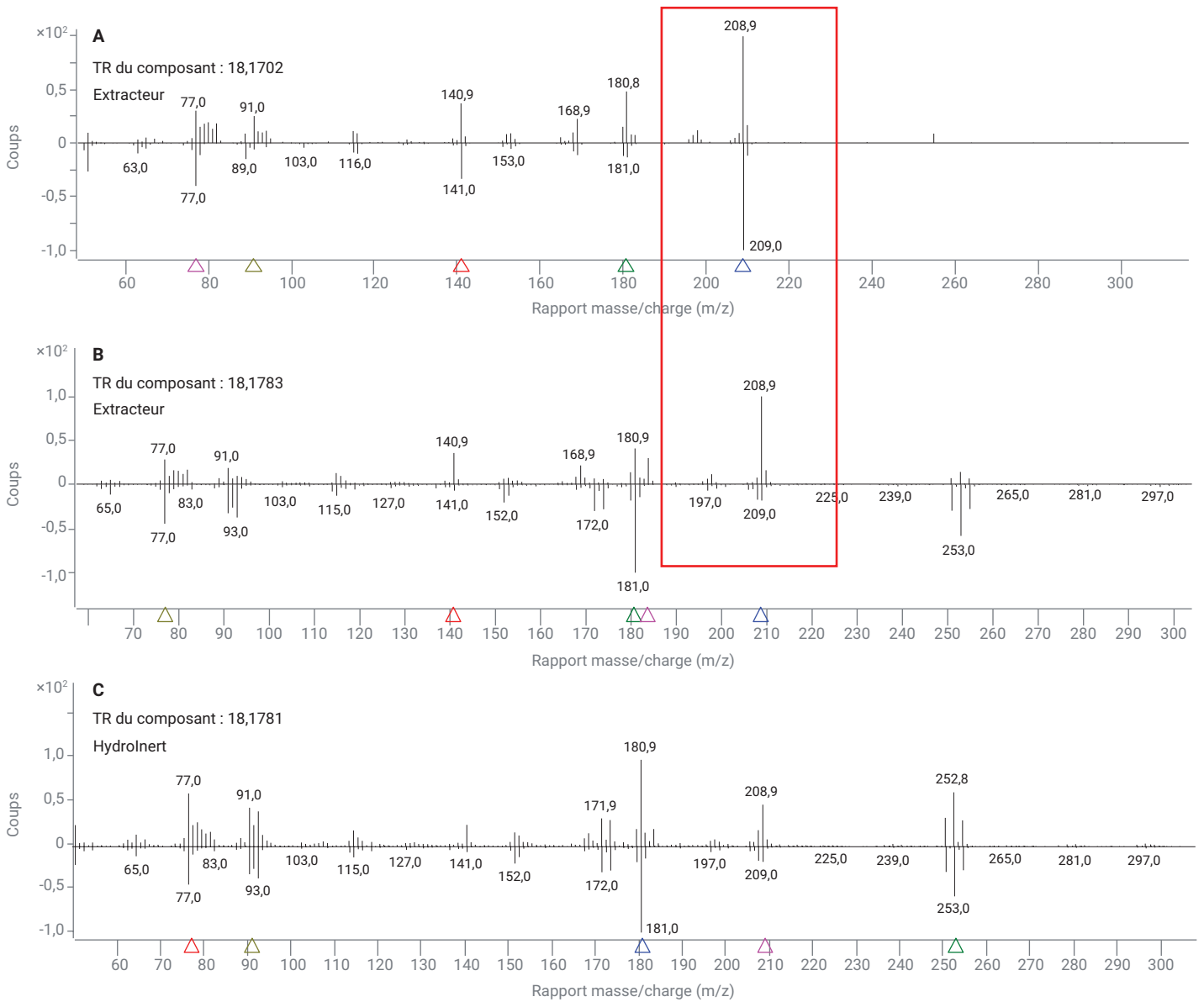


Figure 13. Comparaison du spectre de masse déconvolué (en haut de chaque sous-figure) avec le spectre de masse de la bibliothèque NIST17.L (en bas de chaque sous-figure) pour la deltaméthrine avec H_2 comme gaz vecteur et (A) une source d'ions avec extracteur munie d'une lentille d'extraction de 3 mm (analyse 1), (B) une source d'ions avec extracteur munie d'une lentille d'extraction de 3 mm (analyse 2), et (C) la source Agilent HydroInert équipée d'une lentille d'extraction de 9 mm.

Composés organiques volatils (COV)

Pour les COV, il est recommandé d'utiliser une lentille d'extraction HydroInert de 6 mm, mais une version de 9 mm peut également être envisagée. Une méthode a été développée pour identifier et quantifier rapidement les composés volatils aux faibles concentrations en µg/L dans les échantillons d'eau. L'association du passeur d'échantillons headspace 8697, du système de GC 8890 et du système de GC/MSD 5977C Agilent, avec H₂ comme gaz vecteur et la nouvelle source EI HydroInert, permet d'y parvenir pour de nombreux composés volatils présents dans l'eau. L'approche avec

espace de tête (headspace) constitue souvent une alternative à la technique de Purge & Trap, si la réglementation locale l'autorise. Les données de la figure 14 ont été obtenues en mode scan pour un criblage large avec une confirmation spectrale, car il est possible de mesurer de plus faibles concentrations des cibles choisies en SIM. L'identification des quatre trihalométhanes à partir de leurs ions théoriquement les plus abondants montre la capacité de la source HydroInert à empêcher la déshalogénéation en présence de H₂ comme gaz vecteur. De plus, le tableau 6 présente les LMS issues de la comparaison des spectres déconvolués à la bibliothèque du NIST. Les scores de correspondance

de 80 et plus indiquent une excellente conservation du profil de fragmentation normal avec H₂ comme gaz vecteur et la source HydroInert, comparativement aux spectres de masse de la bibliothèque du NIST recueillis avec He.

Tableau 6. Scores de correspondance avec la bibliothèque du NIST obtenue avec de l'hélium pour certains trihalométhanes à faible concentration (µg/L) analysés avec H₂ comme gaz vecteur et la source Agilent HydroInert.

| | Temps de rétention (minutes) | LMS - NIST |
|----------------------|------------------------------|------------|
| Trichlorométhane | 2,107 | 93 |
| Bromodichlorométhane | 2,792 | 86 |
| Dibromochlorométhane | 3,526 | 88 |
| Tribromométhane | 4,267 | 80 |

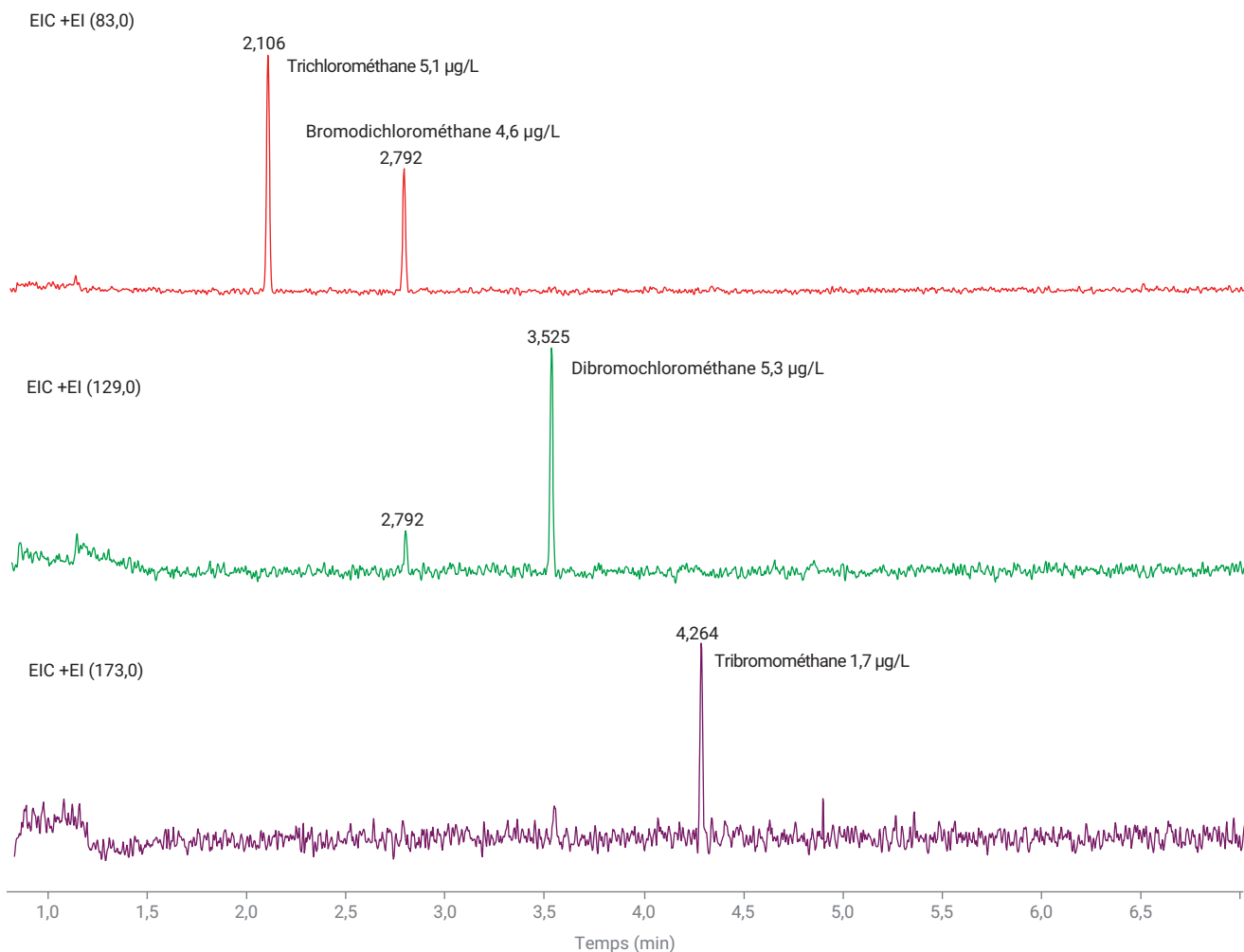


Figure 14. Chromatogrammes d'ions extraits (EIC) des rapports m/z 83, 129 et 173 avec identification et quantification de quatre trihalométhanes en mode espace de tête sur un système HS/GC/MS avec H₂ comme gaz vecteur et la source Agilent HydroInert.

Kits de mise à niveau HydroInert et ensemble source complet

La figure 15 montre un schéma éclaté des pièces constituant une source HydroInert assemblée, les pièces spécifiques à la technologie HydroInert (pièces 17, 12, 3, 4, 10 et 9, de gauche à droite de la figure) apparaissant en violet. Par ailleurs, le numéro 16, l'ensemble unité chauffante de la source, est spécifique de la source HydroInert, et « H₂ » est gravé dessus pour indiquer que la source HydroInert, qui est compatible avec H₂ comme gaz vecteur, est actuellement installée dans un spectromètre de masse. Toutes les autres pièces du schéma sont les mêmes que dans une source Inert Plus (ou avec extracteur). Le tableau 7 contient les pièces correspondant à chaque numéro de la figure 15. Les pièces 11, 13, 14 et 15 se trouvent à l'intérieur de la partie avant de l'unité chauffante et ne sont donc pas indiquées individuellement sur la figure.

Un ensemble source HydroInert complet (référence G7078-67930) et un kit de mise à niveau HydroInert pour GC/MSD (référence 5505-0083) sont disponibles pour le système de GC/MSD avec extracteur Agilent 5977A et le système de GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus existants. La source entièrement assemblée est prête à être installée dans le spectromètre de masse, sans avoir à remplacer certaines pièces d'une source existante, comme c'est le cas avec le kit de mise à niveau HydroInert pour GC/MSD. Toutes les pièces figurant dans le tableau 8 font partie du kit de mise à niveau HydroInert pour GC/MSD. La source HydroInert n'est pas compatible avec les anciens modèles de spectromètre de masse, tels que les systèmes de GC/MSD de la série Agilent 5975, ni avec les sources inertes ou en acier inoxydable.

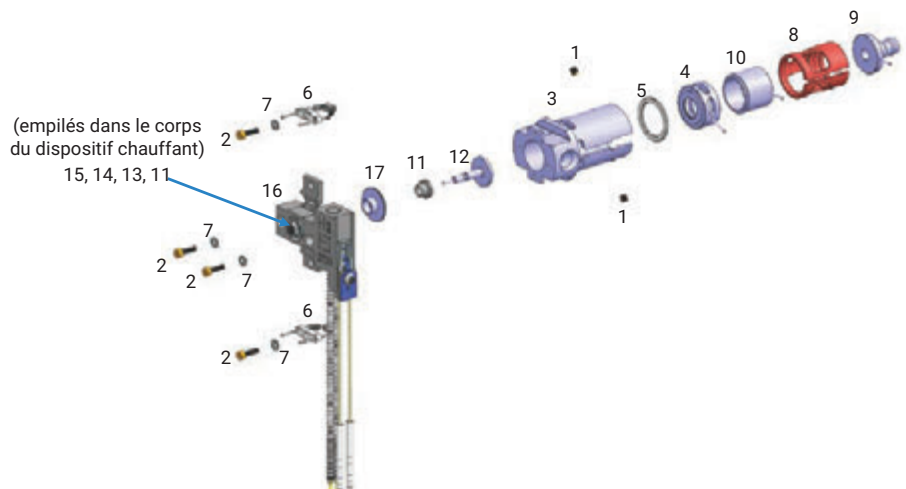


Figure 15. Schéma éclaté des pièces constituant une source Agilent HydroInert assemblée.

Tableau 7. Liste des pièces d'une source Agilent HydroInert entièrement assemblée destinée à un système de GC/MS Agilent Inert Plus.

| Numéro (figure 15) | Nom des pièces | Référence |
|--------------------|--|------------------------|
| 1 | Vis de calage | G3870-20446 |
| 2 | Vis | G3870-20021 |
| 3 | Corps de source d'ions avec extracteur* | G7078-20903 |
| 4 | Lentille d'extracteur – 9 mm* | G7078-20909 |
| 5 | Isolant de lentille d'extracteur | G3870-20445 |
| 6 | Filament | G7005-60061 |
| 7 | Rondelle à ressort Rondelle plate | 3050-1301 3050-0982 |
| 8 | Isolant de lentille | G3870-20530 |
| 9 | Lentille d'entrée* | G7078-20904 |
| 10 | Lentille de focalisation d'ions* | G7078-20905 |
| 11 | Isolant pour repousseur | G1099-20133 |
| 12 | Repousseur* | G7078-20902 |
| 13 | Rondelle plate | 3050-0891 |
| 14 | Rondelle à ressort de type Belleville | 3050-1301 |
| 15 | Écrou à repousseur | 0535-0071 |
| 16 | Ensemble chauffage/capteur EI H ₂ * | G7078-60910 |
| 17 | Insert* | G7078-20901 |

* Pièces spécifiques à la technologie HydroInert.

Un ensemble source HydroInert complet (référence G7006-67930) et un kit de mise à niveau HydroInert pour GC/MS triple quadripôle (référence 5505-0084) sont disponibles pour les systèmes de GC/MS triple quadripôle Agilent 7000C/D existants. Toutes les pièces figurant dans le tableau 9 font partie du kit de mise à niveau HydroInert pour GC/MS triple quadripôle. Pour les utilisateurs possédant déjà un système de GC/MS triple quadripôle 7000C ou 7000D Inert Plus, il est possible d'acheter un kit de mise à niveau HydroInert pour GC/MS triple quadripôle comprenant les pièces HydroInert pour spectromètre de masse illustrées à la figure 15, à l'exception de la lentille d'entrée qui est une lentille d'entrée allongée, conçue spécifiquement pour les systèmes quadripôles en tandem.

Si plusieurs sources sont stockées au laboratoire, il est conseillé de séparer les pièces HydroInert des pièces des autres sources, et de conserver les pièces HydroInert avec l'ensemble chauffage/capteur prévu pour H₂ afin de voir facilement qu'une source compatible avec H₂ (HydroInert) est installée sur le système de MS. Les pièces pour triple quadripôle, quant à elles, devraient être stockées à l'écart des pièces pour simple quadripôle, car les lentilles d'entrée ont des longueurs différentes et ne doivent pas être interverties.

Tableau 8. Kit de mise à niveau Agilent HydroInert pour GC/MSD destiné au système de GC/MSD Agilent 5977A avec extracteur, au système de GC/MSD Agilent 5977B Inert Plus et au système de GC/MSD Agilent 5977C, avec référence des pièces et numéro sur la figure 15.

| Numéro (figure 15) | Nom des pièces | Référence |
|--------------------|--|-------------|
| N/A | Mise à niveau HydroInert pour GC/MSD | 5505-0083 |
| 17 | Insert* | G7078-20901 |
| 12 | Repousseur* | G7078-20902 |
| 3 | Corps de source d'ions avec extracteur* | G7078-20903 |
| 9 | Lentille d'entrée* | G7078-20904 |
| 10 | Lentille de focalisation d'ions* | G7078-20905 |
| 4 | Lentille d'extracteur – 9 mm* | G7078-20909 |
| 16 | Ensemble chauffage/capteur EI H ₂ * | G7078-60910 |
| N/A | Fil, lentille d'extracteur | G7000-60827 |
| 11 | Isolant pour repousseur (x2) | G1099-20133 |

* Pièces spécifiques à la technologie HydroInert.

Tableau 9. Kit de mise à niveau Agilent HydroInert pour GC/MS triple quadripôle destiné aux spectromètres de masse triple quadripôle Agilent 7000C/D/E, avec référence des pièces et numéro sur la figure 15.

| Numéro (figure 15) | Nom des pièces | Référence |
|--------------------|--|-------------|
| N/A | Mise à niveau HydroInert pour GC/TQ | 5505-0084 |
| 17 | Insert* | G7078-20901 |
| 12 | Repousseur* | G7078-20902 |
| 3 | Corps de source d'ions avec extracteur* | G7078-20903 |
| 9** | Lentille d'entrée – allongée*.** | G7006-60926 |
| 10 | Lentille de focalisation d'ions* | G7078-20905 |
| 4 | Lentille d'extracteur – 9 mm* | G7078-20909 |
| 16 | Ensemble chauffage/capteur EI H ₂ * | G7078-60910 |
| N/A | Fil, lentille d'extracteur | G7000-60827 |
| 11 | Isolant pour repousseur (x2) | G1099-20133 |

* Pièces spécifiques à la technologie HydroInert.

** La lentille d'entrée du système de MS/MS HydroInert est plus longue que celle d'un système de MS simple quadripôle.

Conclusion

La source Agilent HydroInert avec H₂ comme gaz vecteur constitue une alternative plus durable à l'He, et contribue à améliorer les performances de H₂ utilisé comme gaz vecteur lors des analyses par GC/MS et GC/MS/MS. La nouvelle source est livrée entièrement assemblée, ou incluse dans un kit de mise à niveau pour les systèmes de GC/MS et GC/MS/MS existants. En termes de performances, la source HydroInert conserve la fidélité spectrale et permet aux utilisateurs de continuer à utiliser les bibliothèques de spectres de masse existantes basées sur l'hélium.

Références

1. Agilent EI GC/MS Instrument Helium to Hydrogen Carrier Gas Conversion, *guide d'utilisation Agilent Technologies*, numéro de publication 5994-2312EN, **2020**.
2. Quimby, B. et al. In-Situ Conditioning in Mass Spectrometer Systems, *brevet US 8 378 293*, 19 février **2013**.
3. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270D. *United Stated Environmental Protection Agency*, révision 4, février **2007**.
4. Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS); Method 8270E. *United Stated Environmental Protection Agency*, révision 4, juin **2018**.
5. Churley, M.; Quimby, B.; Andrianova, A. A Fast Method for EPA 8270 in MRM Mode Using the 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS, note d'application Agilent Technologies, numéro de publication 5994-0691EN, **2019**.
6. Smith Henry, A. Analyse des composés organiques semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse à l'aide d'un insert fritté d'Agilent, note d'application Agilent Technologies, numéro de publication 5994-0953FR, **2019**.
7. Andrianova, A.; Quimby, B. Optimized PAH Analysis Using Triple Quadrupole GC/MS with Hydrogen Carrier, note d'application Agilent Technologies, numéro de publication 5994-2192EN, **2020**.

www.agilent.com

DE97431848

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Imprimé aux États-Unis, le 21 juin 2022
5994-4889FR