



INTRODUZIONE

Le normative che regolamentano i controlli ed i limiti di legge per le analisi dei composti organici volatili in acque e terreni sono sempre più stringenti.

In particolare, il DLGS 152/2006 Testo Unico Ambientale e successive modifiche, indicano per alcuni composti, limiti nell'ordine di ppt. Tipicamente queste analisi vengono eseguite adottando come linee guida le metodiche EPA (Environmental Protection Agency). In particolare il metodo EPA 8260 che prevede la tecnica GC-MS per la separazione-rilevazione, ed il metodo EPA 5030 che prevede l'utilizzo della tecnica Purge & Trap per le modalità estrattive.

L'utilizzo della criofocalizzazione, a seguito della concentrazione del campione in P&T, è una tecnica consolidata per il raggiungimento dei limiti di cui sopra. Di contro la criofocalizzazione prevede l'utilizzo di azoto liquido, dispendioso e poco maneggevole.

Obiettivo del presente lavoro è il raggiungimento del limite di 1 ppt, per i composti 1,2-Dibromoetano e 1,2,3-Tricloropropano per le matrici acquose senza impiego di criofocalizzazione.

Determinazione dei VOC in matrici acquose con tecnica Purge & Trap – GCMSD

STRUMENTAZIONE

- P&T EST Analytical ENCON Evolution
- Autocampionatore per liquidi EST Analytical CENTURION
- GC Agilent Technologies 7890B
- MSD Agilent Technologies 5977A, Extractor Ion Source
- La configurazione permette anche l'iniezione diretta tramite autocampionatore per liquidi Agilent Technologies modello 7693.

DETERMINAZIONI ANALITICHE

- Analisi dei VOC in acque a livello di ppt, con utilizzo di P&T, iniettore S/SL, rivelatore MSD
- ENCON Evolution: Sparger 25 ml
- CENTURION: Campionamento e aggiunta standard interni
- GC 7890: iniettore S/SL con split ratio 1:10
Colonna: DB-624 Ultra Inert 20mX180µmX1.0µm
Flusso 0.8 ml/min
- MSD 5977A Extract Ion: ETUNE.U
- Acquisition: S.I.M.



MODALITA' OPERATIVE

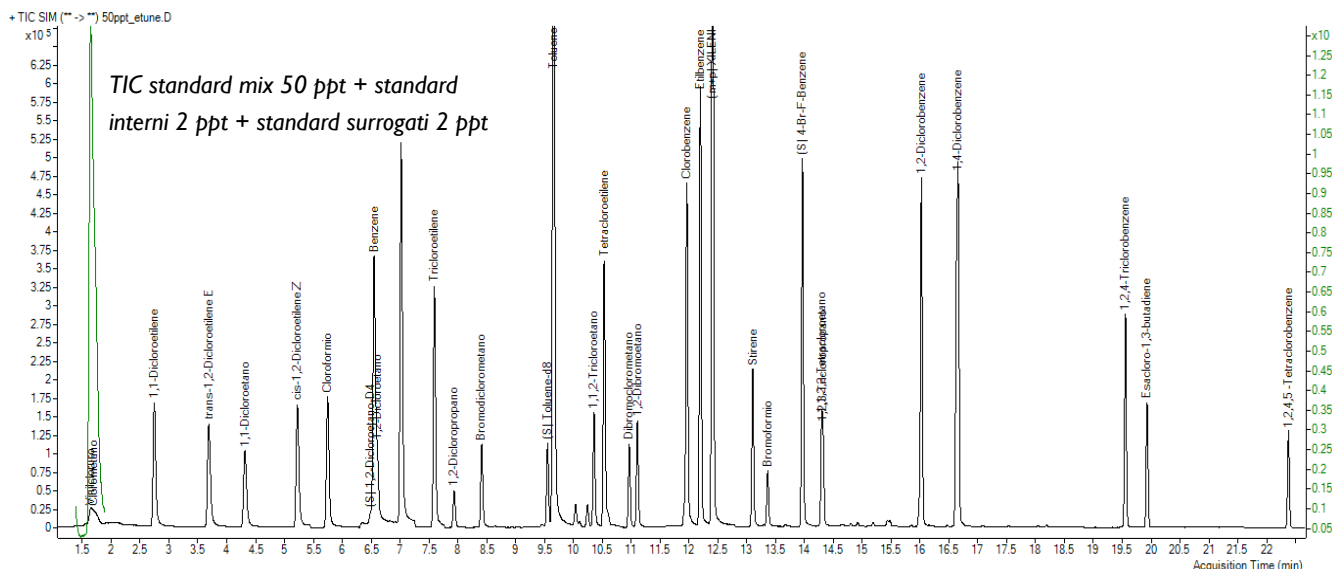
Sono stati preparati 6 livelli di calibrazione (0.1-1-5-10-20-50 ppt) in acqua da uno standard mix VOC, soluzione madre in metanolo a 200 mg/L. Le risposte dei singoli analiti sono state normalizzate tramite utilizzo di un mix di standard interni contenente rispettivamente: Fluorobenzene, Clorobenzene-d5 e 1,4-Diclorobenzene-d4.

Ad ogni campione sono stati aggiunti, automaticamente tramite autosampler CENTURION, 5 µl di mix standard interni a 10 ppb in metanolo.

La concentrazione finale dello standard interno nel campione risulta quindi essere pari a 2ppt.

Sempre attraverso autosampler ad ogni campione è stato aggiunto un mix di standard surrogati contenente rispettivamente: 1,2-Dicloroetano-d4, Toluene-d8 e 4-Bromofluorobenzene, con le stesse modalità e concentrazioni del mix di standard interni.

Tutti gli analiti forniscono rette di calibrazione lineari (origine: ignora, nessuna pesatura).

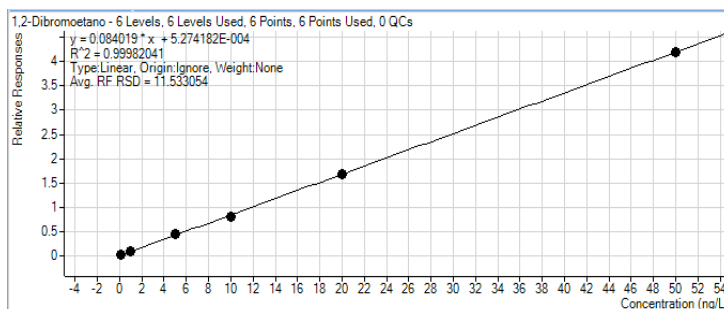


Lista analiti standard mix + standard interni (I.S.) + standard surrogati (S)

RETTE DI CALIBRAZIONE

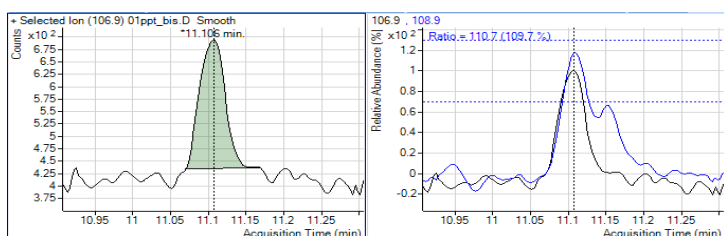
COMPOUND	ACQ MODE	TYPE	RT (min)	CF R ²
Vinilcloruro	SIM	Target	1.64	0.999
1,1-Dicloroetilene	SIM	Target	2.75	0.997
trans-1,2-Dicloroetilene E	SIM	Target	3.69	0.997
1,1-Dicloroetano	SIM	Target	4.31	0.999
cis-1,2-Dicloroetilene Z	SIM	Target	5.22	1.000
Clorofornio	SIM	Target	5.75	1.000
(S) 1,2-Dicloroetano-d4	SIM	Surrogate	6.49	xxx
Benzene	SIM	Target	6.55	1.000
1,2-Dicloroetano	SIM	Target	6.60	1.000
(I.S.) Fluorobenzene	SIM	ISTD	7.02	xxx
Tricloroetilene	SIM	Target	7.59	1.000
1,2-Dicloropropano	SIM	Target	7.93	0.999
Bromodichlorometano	SIM	Target	8.41	0.999
(S) Toluene-d8	SIM	Surrogate	9.55	xxx
Toluene	SIM	Target	9.66	0.998
1,1,2-Tricloroetano	SIM	Target	10.36	0.999
Tetracloroetilene	SIM	Target	10.53	1.000
Dibromoclorometano	SIM	Target	10.97	1.000
1,2-Dibromoetano	SIM	Target	11.11	0.999
(I.S.) Clorobenzene - d5	SIM	ISTD	11.92	xxx
Clorobenzene	SIM	Target	11.97	1.000
Etilbenzene	SIM	Target	12.20	0.998
(m+p) XILENI	SIM	Target	12.41	0.997
Stirene	SIM	Target	13.11	1.000
Bromoformio	SIM	Target	13.36	0.999
(S) 4-Br-F-Benzene	SIM	Surrogate	13.97	xxx
1,1,1,2-Tetracloroetano	SIM	Target	14.30	0.999
1,2,3-Tricloropropano	SIM	Target	14.32	0.999
1,2-Diclorobenzene	SIM	Target	16.02	1.000
(I.S.) 1,4-Diclorobenzene-d4	SIM	ISTD	16.63	xxx
1,4-Diclorobenzene	SIM	Target	16.66	1.000
1,2,4-Triclorobenzene	SIM	Target	19.56	1.000
Esaclo-1,3-butadiene	SIM	Target	19.93	0.999
1,2,4,5 -Tetraclorobenzene	SIM	Target	22.38	1.000

1,2-Dibromoetano, retta di taratura: Lineare, ignora l'origine, non pesata. R²=0.999

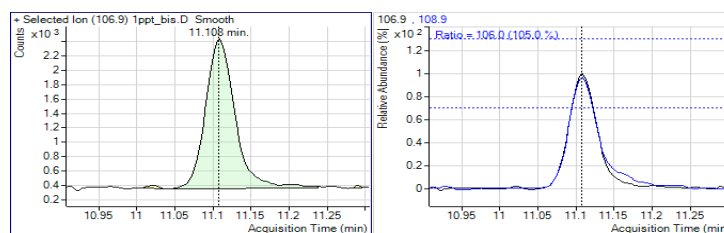


Sample	1,2-Dibromoetano Method	1,2-Dibromoetano Results				(i.s.) Clorobenzene - d5 (ISTD) Results		
Name	Type / Level	Exp. Conc.	RT	Resp.	Final Conc.	Accuracy	RT	Resp.
01ppt	Cal 1	0.1000	11.106	607	0.1227	122.7	11.917	56008
1ppt	Cal 2	1.0000	11.108	5574	1.1327	113.3	11.919	58241
5ppt	Cal 3	5.0000	11.106	24503	5.2618	105.2	11.917	55360
10ppt	Cal 4	10.0000	11.107	45036	9.5205	95.2	11.917	56265
20ppt	Cal 5	20.0000	11.106	94129	19.9922	100.0	11.919	56021
50ppt	Cal 6	50.0000	11.106	231717	50.0702	100.1	11.919	55074

1,2-Dibromoetano, picco relativo allo standard 0.1 ppt



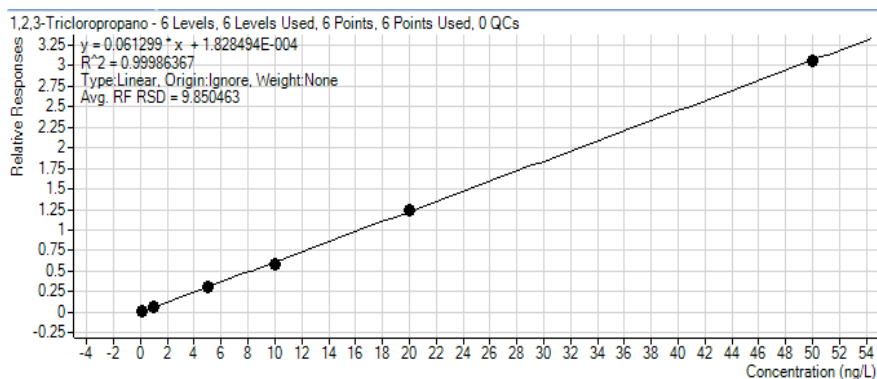
1,2-Dibromoetano, picco relativo allo standard 1 ppt



RETTE DI CALIBRAZIONE

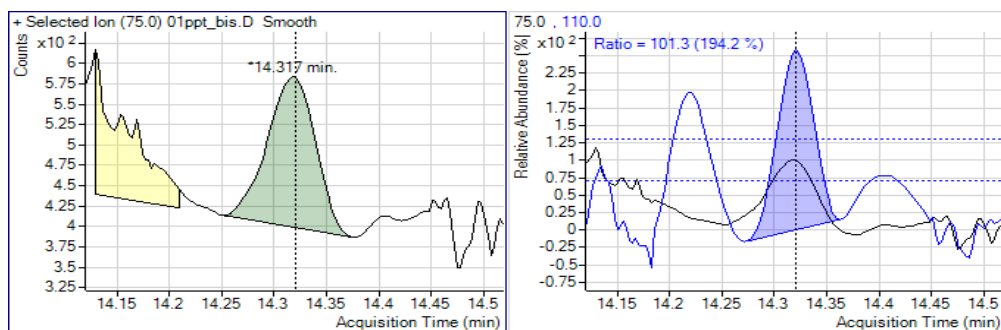
*1,2,3-Tricloropropano, retta di taratura:
Lineare, ignora l'origine, non pesata*

$R^2=0.999$

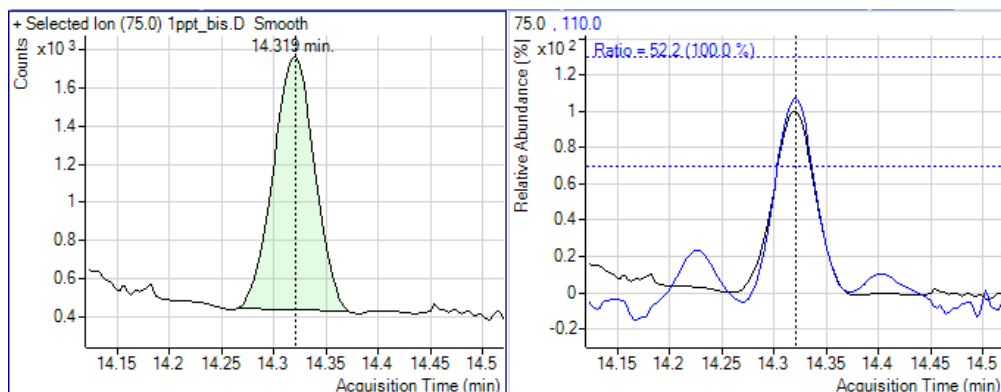


Sample			1,2,3-Tricloropropano Method	1,2,3-Tricloropropano Results				(i.s.) Clorobenzene - d5 (ISTD) Results	
Name	Type	Level	Exp. Conc.	RT	Resp.	Final Conc.	Accuracy	RT	Resp.
01ppt	Cal	1	0.1000	14.317	429	0.1220	122.0	11.917	56008
1ppt	Cal	2	1.0000	14.319	3653	1.0203	102.0	11.919	58241
5ppt	Cal	3	5.0000	14.319	17486	5.1497	103.0	11.917	55360
10ppt	Cal	4	10.0000	14.320	33114	9.5981	96.0	11.917	56265
20ppt	Cal	5	20.0000	14.319	69520	20.2415	101.2	11.919	56021
50ppt	Cal	6	50.0000	14.319	167187	49.5196	99.0	11.919	55074

*1,2,3-Tricloropropano, picco
relativo allo standard 0.1 ppt*



*1,2,3-Tricloropropano, picco
relativo allo standard 1 ppt*

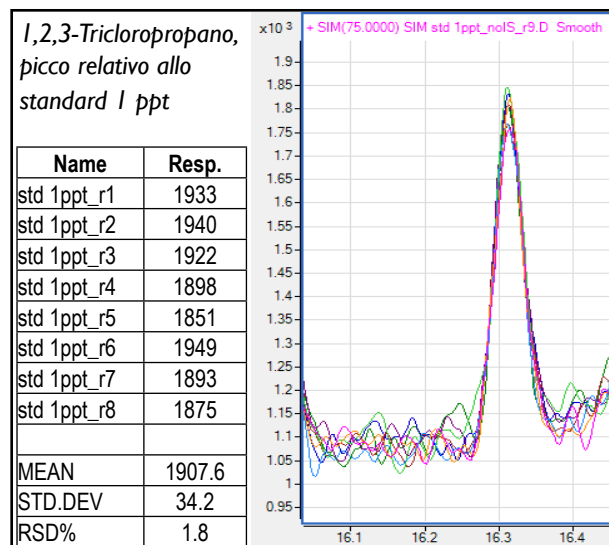
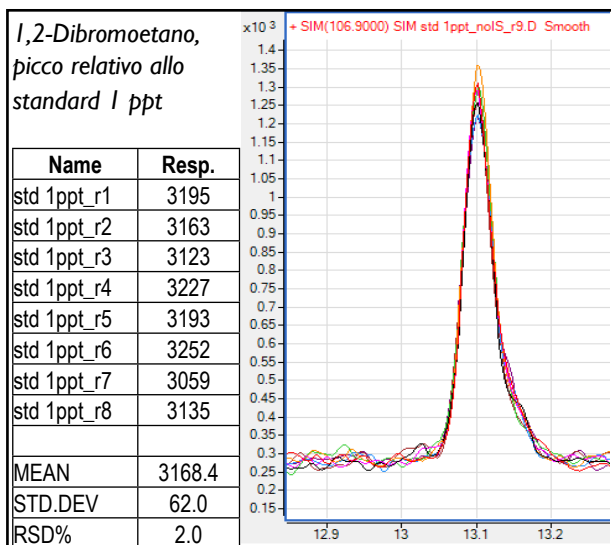


ACCURATEZZA

Tutti i punti di calibrazione presentano una accuratezza compresa tra 80 e 120%, tranne il punto a 0.1 ppt, che presenta una accuratezza del 123 % per 1,2-Dibromoetano e 122 % per 1,2,3-Tricloropropano.

RIPETIBILITA'

L'iniezione in serie (8 ripetizioni) dello standard mix a 1 ppt ha fornito valori di ripetibilità, calcolata come RSD% (risposta assoluta delle aree) pari a 2.0% per 1,2-Dibromoetano e 1.8% per 1,2,3-Tricloropropano.



RIPETIBILITA' DELLO STANDARD INTERNO

La ripetibilità dello standard interno, calcolata come RSD% delle risposte delle aree assolute (relative alla retta di taratura), aggiunto automaticamente con il sistema CENTURION, ha fornito i risultati riportati in tabella.

	(i.s.) Fluorobenzene	(i.s.) Clorobenzene - d5	(i.s.) 1,4-Diclorobenzene-d4
Conc.	Resp.	Resp.	Resp.
0.1ppt	1882699	56008	672325
1ppt	1955681	58241	690686
5ppt	1852340	55360	670669
10ppt	1871410	56265	682260
20ppt	1884255	56021	683386
50ppt	1850496	55074	655401
MEAN	1882813.5	56161.5	675787.8
STD.DEV	38509.4	1113.9	12453.1
RSD%	2.0	2.0	1.8

CONCLUSIONI

La soluzione strumentale costituita da: Purge&Trap EST Analytical CENTURION / ENCON e GC / MSD Agilent Technologies 7890B / 5977A permette di raggiungere il limite di 1 ppt per 1,2-Dibromoetano e 1,2,3-Tricloropropano nelle matrici acquose, con un elevato grado di confidenza secondo quanto richiesto dalle vigenti normative in materia ambientale. Il sistema consente inoltre la determinazione di concentrazioni inferiori come mostrato in questa sperimentazione con il cromatogramma ottenuto da campioni contenenti 0,1 ppt di VOC.

La nuova Extract Ion Source (Agilent Technologies 5977A) e l'innovativo flow path del campione (EST Analytical ENCON), contribuiscono significativamente al raggiungimento di tali performance.

E' stata valutata l'efficienza di estrazione del sistema CENTURION / ENCON per comparazione con uno standard mix VOC analizzato per iniezione diretta, nello stesso intervallo di taratura.

0.1-1-5-10-20 ppt iniettati con il sistema CENTURION / ENCON per un volume di 25 ml, corrispondono a 2.5-25-125-250-500 ppb per un volume di 1 µl iniettato tramite autocampionatore Agilent Technologies 7693.

I dati ottenuti riportano risposte nello stesso ordine di grandezza confermando l'efficienza estrattiva del sistema Purge&Trap.

Soluzione strumentale SRA Instruments testata presso dtoLABS (Agilent Technologies Analytical Excellence Center, Authorized Partnerlab)



SRA Instruments S.p.A
Via alla Castellana, 3
20063 Cernusco S/N (MI)

Tel +39 02 9214 3258
www.srainstruments.com
info@srainstruments.com

