



Introduzione

L'analisi dei composti organici e in particolare degli IPA contenuti nel particolato campionato da varie fonti emissive è correntemente eseguita usando la metodica di estrazione con solvente organico e successiva analisi GC-MS e/o LC-MS.

Scopo del presente lavoro è mostrare come l'alta selettività, l'elevata sensibilità e robustezza della tecnica GC-MS/MS unita ad una unità di termo desorbimento (Gerstel TDU) permette di analizzare e quantificare gli IPA a livello di tracce, in modo completamente automatico, desorbendo direttamente una porzione di filtro inserita in un tubo per termodesorbimento.

Con l'opzione MS/MS si ampliano le possibilità della Direct Thermal Desorption GC-MS (DTD-GC-MS) [1-5]. L'estratto finale è ricchissimo di composti organici, che interferiscono, nella determinazione quantitativa degli IPA, specialmente se presenti in basse concentrazioni. In questi casi si deve ricorrere a opportune e lunghe procedure di clean-up della soluzione finale.

Dal punto di vista della sensibilità il sistema risulta in grado di rivelare con ottimi rapporti S/N anche i livelli più bassi; questo diventa estremamente utile nel caso dei campioni di filtri, in cui i livelli attesi sono bassissimi e difficili da rivelare senza la specificità della MS/MS. Inoltre l'ottima sensibilità consente di utilizzare solo una porzione del campione, permettendo quindi di conservarne la maggior parte per ulteriori test.

GC-MS/MS e termo desorbimento diretto dei filtri per analisi quantitativa in tracce di IPA e NitroIPA nel particolato, provenienti da varie fonti

Materiali e metodi

Sono stati presi in considerazione nel presente lavoro due diverse tipologie di filtri, una proveniente da campionamenti in aree urbane ad alta densità di traffico e molto ricchi in particolato e quindi adatti a mostrare la selettività della tecnica e una proveniente dal campionamento delle emissioni di un moderno motore dotato di sistemi di abbattimento particolato dove la tradizionale GC-MS mostra i suoi limiti.

Le curve di calibrazione sono state costruite preparando filtri bianchi a cui sono state addizionate concentrazioni crescenti di IPA (range di conc. 0,5-5000 pg assoluti sulla porzione di filtro) con i relativi standard interni marcati (100pg assoluti)

Esperimenti

Tecnica liner-in-liner:

Il tubo/liner della TDU contenente il campione va ad inserirsi direttamente sul liner dell'iniettore eliminando di fatto ogni transfer line. Nell'iniettore tenuto a bassa temperatura (20°C), in modalità solvent vent, condensano gli analiti desorbiti dal filtro durante tutta la fase di termodesorbimento dello stesso. A desorbimento avvenuto, la temperatura è innalzata a 12°C/sec con iniezione splitless in GC. La colonna di lavoro consente di discriminare i benzofluoranteni (b,k,j).

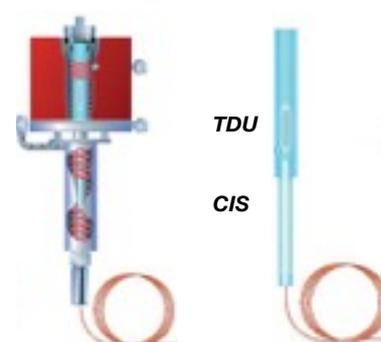
Strumentazione

GC Agilent Technologies completo di

- Iniettore PTV Gerstel CIS4, Solvent vent, Flusso costante 1.6 mL/min
- Termodesorbitori TDU Gerstel con Liquid Option
- Colonna: DB-17, 30 mt x 0.25 mm ID, df: 0.25 μm. Oven: 40°C (1 min) a 320°C, a 7°C (15 min)

Autocampionatore Gerstel MPS Dual Rail Agilent Technologies GC-MS/MS 7000B

- Modalità MRM (Multiple reaction Monitoring)
- Temperatura sorgente: 300°C
- Temperatura Q1 e Q3: 150°C
- Temperatura Transfer Line: 300°C
- Software Mass Hunter Workstation



I filtri sono pesati, tagliati e introdotti nei tubi/liner della TDU.

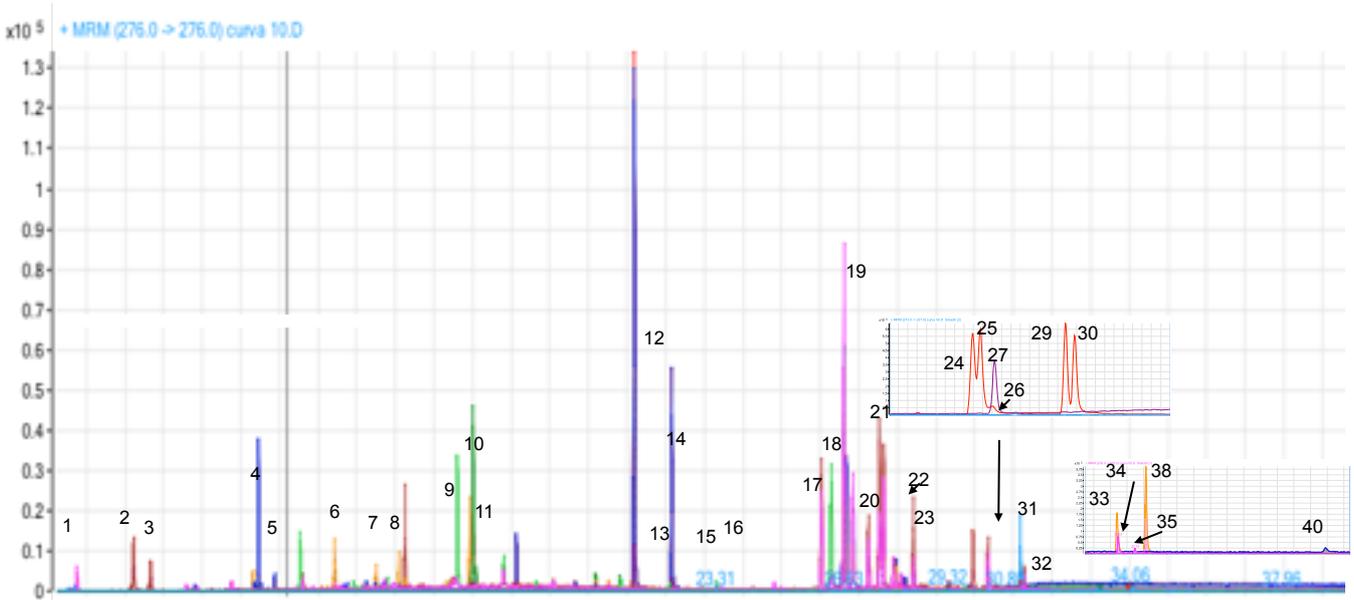
La miscela di standard interni marcati è aggiunta direttamente dal campionatore Gerstel MPS, a ciascun tubo/liner, prima dell'inizio del desorbimento.

Ottimizzazione dei parametri MS/MS:

Sono state iniettate le molecole di interesse e i relativi Standard interni marcati, sia in miscela che, quando necessario, singolarmente al fine di individuare le condizioni migliori di frammentazione. La tabella riporta gli ioni selezionati e le energie di collisione relative.

N° picco	Molecola	Precursor ion	Collision Energy/ Dwell time 5	Product ion	Collision Energy/ Dwell time 5	Product ion
39	Dibenzo pirene	302	35	302	22	300
40	Coronene	300	20	300	20	298
36	6 Nitro benzo a pirene	297	20	267	20	239
37	Benzo ghiPerilene d12	288	25	284	15	284
34	Dibenzo antracene	278	35	278	22	276
35	Picene	278	20	278	20	276
38	Indeno(1,2,3-cd)pirene	276	35	276	22	275
28	7 Nitro benzo(a)antracene	273	20	228	20	215
31	6 Nitro crisene	273	20	215	20	227
32	Perilene d12	264	35	264	22	260
27	7,12 dimetil benzoantracene	256	20	256	20	241
23	1-NitroPirene d9	256	20	226	15	210
24, 25, 26	Benzo Fluorantene (b,j,k)	252	35	252	22	250
21	3 Nitro fluorantene /Nitro pirene	247	20	217	20	189
20	2 Nitro fluorantene	247	20	201	20	189
19	Crisene/trifenilene	228	25	228	15	226
18	Ciclo penta-c,d pirene	226	20	226	20	224
15	1-Nitro fenantrene	223	15	193	20	176
16	9 Nitro antracene	223	20	193	20	166
12	Fluorantene d10	212	15	208	15	208
13	2 Nitro fluorene	211	20	165	20	164
12	Fluorantene	202	25	202	15	200
14	Pirene	202	25	202	15	200
9	2 Nitro bifenile	199	20	170	20	154
11	Fenantrene d10	188	25	188	15	160
7	1-Nitro Naftalened7	180	15	134	20	122
10	Antracene/Fenantrene	178	25	178	15	152
9	2 Nitro naftalene	173	20	127	20	115
7	1 Nitro naftalene	173	20	102	20	115
6	Fluorene	166	25	166	15	165
5	Acenaftene	153	25	153	15	152
4	Acenaftilene	152	25	152	15	150
3	1 Metil Naftalene	142	15	141	25	115
2	2- 2 Metil Naftalene	142	15	141	25	115
1	Naftalene d8	136	25	136	15	108
1	Naftalene	128	25	128	15	102

Risultati

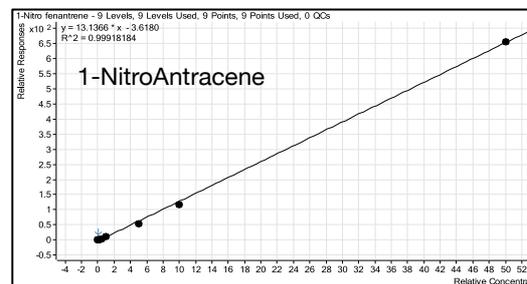
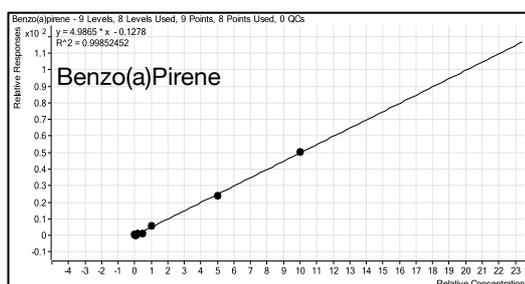
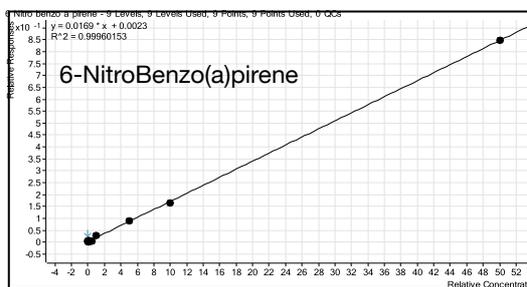
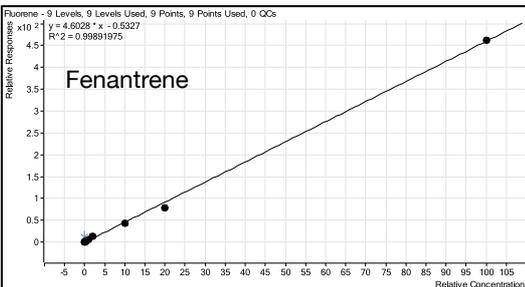
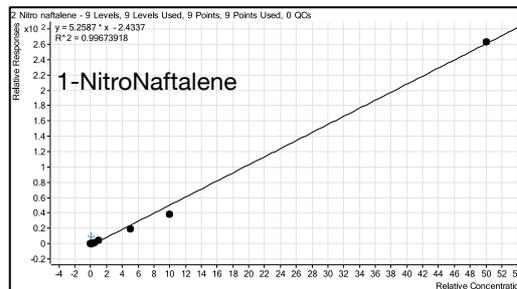
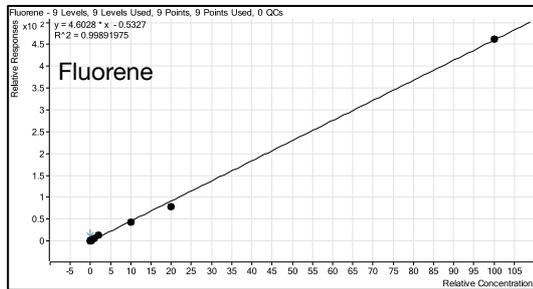


L'identificazione dei picchi fa riferimento alla tabella delle condizioni MS/MS.

Calibrazione:

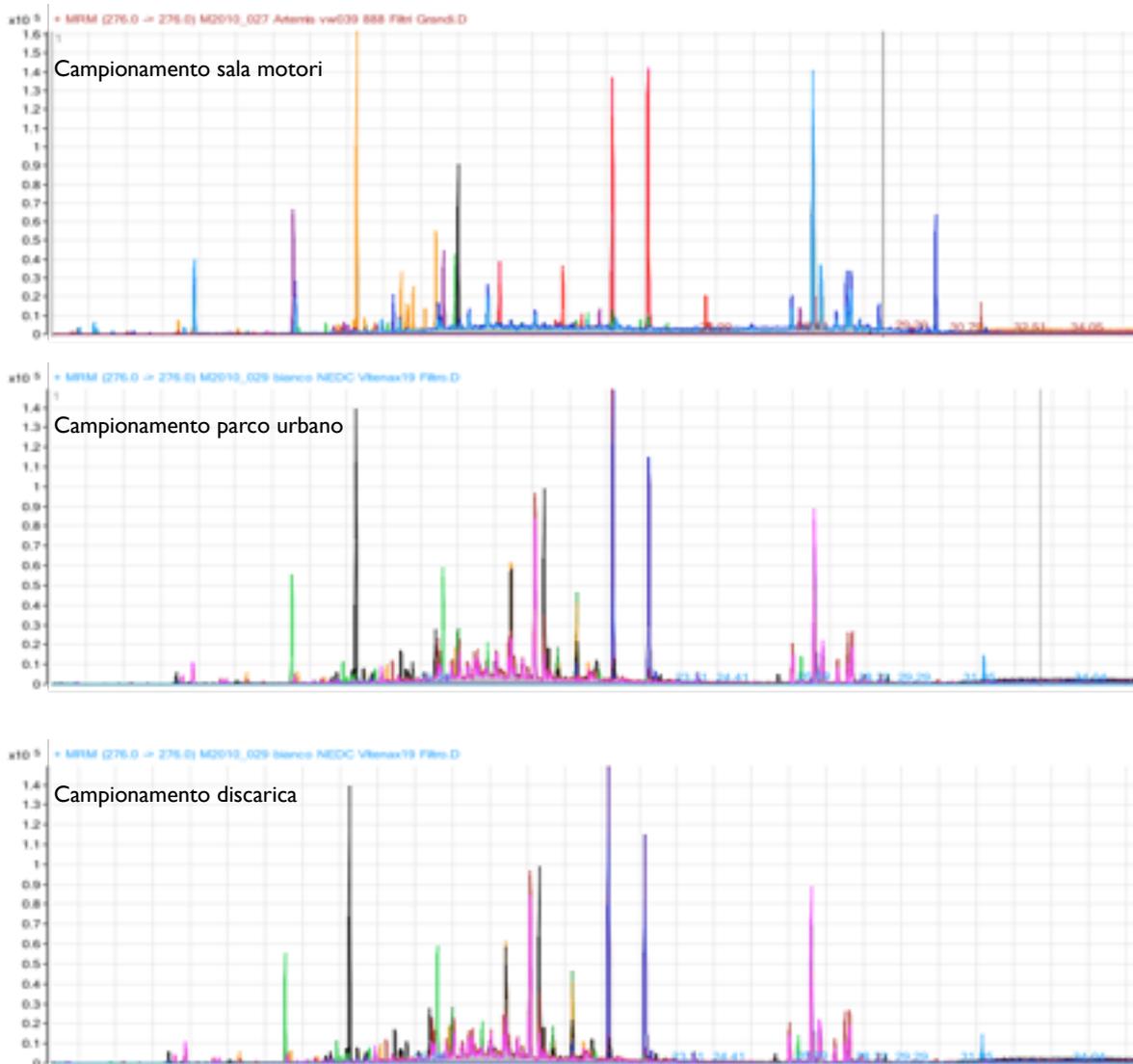
La calibrazione è stata effettuata in matrice e si riportano alcune curve a titolo di esempio.

Il tracciato sopra si riferisce alla iniezione di 10pg assoluti su filtro di una miscela di IPA e NitroIPA



I tracciati di seguito sono stati ottenuti introducendo filtri campionati in ambiente controllato e in aree a diverso grado di inquinamento di una grande città italiana.

In tutte queste situazioni la modalità operativa MS/MS consente di ridurre al minimo il contributo delle molecole interferenti.



Conclusioni:

I tracciati MRM ottenuti nelle prove riportate, risultano estremamente puliti, semplici da valutare e quantificare e le rette ottenute presentano una ottima linearità, per tutti gli analiti in esame.

Il volume di gas fatto passare sui filtri per la valutazione delle emissioni motore (20 litri) è molto più basso, se confrontato con quello delle procedure standard, ma comunque il sistema possiede la sensibilità necessaria per la quantificazione.

Il sistema risulta quindi in grado di semplificare notevolmente la preparazione del campione, che si riduce all'inserimento del filtro o di parte di esso all'interno di tubo della TDU e posizionarlo nel piatto porta campioni, senza alcun trattamento. Le ottime performance mostrate dal GC-MS/MS 7000 in termini di selettività e sensibilità hanno permesso di sopperire alla ridotta purificazione del campione proposta dal metodo.

Bibliografia:

- [1] Chow J.C., Yu J.Z., Watson J.G., Ho S.S.H., Bohannon T.L., Hays M.D., Fung K.K., J. Environ. Sci. Health-Part A 42 (2007) 1521
- [2] M. D.Hays, N. D. Smith, Y. J. Dong, (2004) J. Geophys. Res. Atmos. 109, D14504.
- [3] R.J. Lavrich, Hays M.D. 2007, Analytical Chemistry, 79, 3635-3645.
- [4] Schnelle-Kreis, J.; Sklorz, M.; Orasche, J.; Stolzel, M.; Peters, A.; Zimmermann, R. (2007) Environ. Sci. Technol.; 41 (11); 3821-3828.
- [5] van Drooge B. L., Nikolova I., Pérez Ballesta P.J. Chromatogr. A 2009, 1216, 4030-4039