

MONITORAGGIO REAL-TIME DELLA QUALITÀ DELL'ARIA TRAMITE SELECT ION FLOW TUBE MASS SPECTROMETRY (SIFT-MS)

Andrea Carretta¹, Vaughan Langford²

¹SRA INSTRUMENTS SPA, Cernusco sul Naviglio (MI), ITALY

²SYFT TECHNOLOGIES LTD, Christchurch, NEW ZEALAND

ABSTRACT

La tecnica denominata Select Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS), procede attraverso una ionizzazione chimica ultra-soft condotta utilizzando, nella stessa scansione, fino ad un massimo di otto diversi ioni reagenti.

Le caratteristiche intrinseche della tecnica consentono una quantificazione immediata delle specie chimiche di interesse in forma gassosa; tale prerogativa permette di fatto il monitoraggio in tempo reale delle concentrazioni in aria di tali molecole, individuandone immediatamente eventuali variazioni durante campionamenti effettuabili anche per lunghi periodi. Nel presente lavoro sono riportati i risultati relativi ad una campagna di monitoraggio della qualità dell'aria condotta in prossimità di un impianto di raffinazione petrolifera. Tali risultati sono stati messi a confronto con quelli generati da strumenti dedicati installati presso la stessa cabina di campionamento.

Le tendenze complessive, relative alle tre settimane di analisi oggetto di studio, si sono dimostrate in linea con le attese; in particolare, le variazioni ed i valori assoluti delle concentrazioni determinate via SIFT hanno riprodotto in maniera soddisfacente quelle restituite dagli analizzatori di confronto.

INTRODUZIONE

Nell'ambito del monitoraggio ambientale, vi è spesso la necessità di valutare in continuo alcune specie chimiche di particolare interesse, in modo da poter seguire quanto più velocemente possibile un loro eventuale gradiente di concentrazione.

Le classiche tecniche GC-MS, pur avendo un elevatissimo grado di affidabilità in termini di accuratezza e precisione delle misure, sono per definizione caratterizzate da un tempo minimo di analisi dovuto, per l'appunto, all'esigenza di "cromatografare" il campione.

Inoltre, molto spesso va tenuto in considerazione un tempo non trascurabile necessario per campionamento/trattamento del campione stesso, il che prolunga ulteriormente le tempistiche di analisi.

Un monitoraggio in real-time è d'altra parte conducibile con particolari analizzatori dedicati, che però normalmente riescono a quantificare in contemporanea un numero limitato di molecole.

La tecnologia SIFT consente invece di raggiungere il duplice obiettivo di acquisire i dati quantitativi in tempo reale (pochi millisecondi sono sufficienti per l'analisi di una specifica molecola), e di estendere enormemente il range di analiti determinabili; in linea di principio, qualunque specie chimica avente sufficiente volatilità da renderla disponibile in fase gas, sia essa organica o inorganica, può essere dosata con un elevato grado di affidabilità.

PRINCIPIO DELLA TECNICA

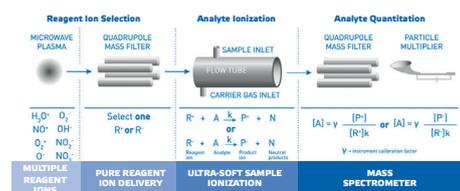


Figura 1. Schema di funzionamento SIFT

Un plasma a microonde alimentato con aria ambiente e acqua bidistillata presiede alla generazione degli ioni reagenti. Un primo quadrupolo seleziona lo ione da inviare al Flow Tube dove, con l'ausilio di un make-up gas (azoto o elio, unica utenza gas richiesta), viene convogliato il campione.

Ciascuna molecola di interesse avrà una propria tendenza a generare, con uno o più ioni reagenti, degli specifici prodotti di reazione. Il rapporto tra quantità di prodotto formato e quantità di ione reagente residuo è direttamente proporzionale alla quantità iniziale della molecola in esame.

MONITORAGGIO IN CONTINUO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

È stata condotta, in collaborazione con ARPA Marche, una valutazione comparativa dell'efficienza della tecnica SIFT.



Lo strumento oggetto di indagine, denominato VOICE200 Ultra, è stato posizionato all'interno di una cabina gestita dall'ente e posizionata nel comune di Falconara Marittima. All'interno di tale cabina sono presenti diversi analizzatori dedicati al monitoraggio in continuo di inquinanti atmosferici quali ad esempio BTEX e ossidi di azoto.

Una volta avviato l'analizzatore, la campagna di monitoraggio è stata condotta per quasi tre settimane, senza supervisione da parte di alcun operatore.

RISULTATI

Di seguito, è riportato l'elenco degli analiti determinati:

(o-m-p) Xilene&Etil benzene (sommatoria)
Etano&Etilene (sommatoria)
Propano&Isobutano (sommatoria)
Biossido di azoto
Metil mercaptano
Acido solfidrico
Benzene
Toluene
Stirene
Acetilene

La scansione completa dell'intero set aveva una durata pari a poco più di due minuti, durante i quali ciascuna molecola veniva quantificata per 20 volte al fine di restituire un dato statisticamente affidabile.

In totale, sono state condotte oltre 9000 analisi durante le quasi tre settimane di valutazione.

Di seguito sono riportati, a titolo di esempio, i tabulati relativi ad alcune delle determinazioni eseguite:

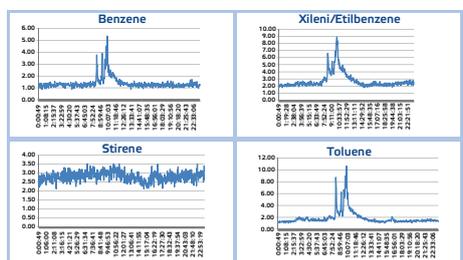


Figura 2. Esempio di trend giornaliero relativo a BTEX

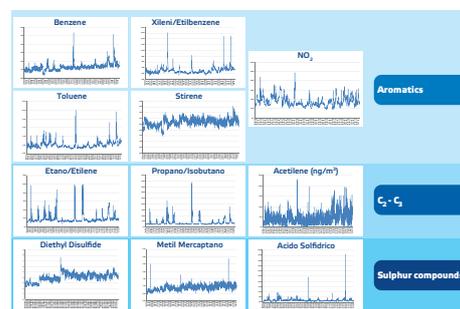


Figura 3. Trend complessivo relativo all'intero set di analiti

Il confronto tra i dati forniti dagli strumenti certificati, presenti nella cabina di monitoraggio, e quelli ottenuti dal VOICE200 Ultra è stato soddisfacente. Si è rilevata una elevata sovrapposibilità dei risultati, sia in termini di trend complessivo che di valori puntuali, per tutti gli analiti con esclusione del biossido di azoto; in quest'unico caso, a fronte di variazioni relative del tutto analoghe, sono stati registrati valori assoluti di concentrazione pari a più del doppio di quelli forniti dall'analizzatore dedicato.

A tal proposito è fondamentale precisare che, per le proprie caratteristiche intrinseche, la tecnologia SIFT consente quantificazioni sufficientemente affidabili anche in assenza di uno standard primario da utilizzare in sede di calibrazione.

L'affidabilità (in termini di accuratezza) è tanto più elevata quanto più le costanti cinetiche riportate all'interno di una libreria dedicata si avvicinano a quelle specifiche dello strumento in uso.

Tale corrispondenza si è rivelata essere soddisfacente per tutti gli analiti ad eccezione di NO₂, per il quale si renderebbe necessaria una più accurata determinazione delle costanti cinetiche; il procedimento in questione è una routine prevista dal VOICE200 Ultra, e prevede una-tantum l'impiego di uno standard certificato.

CONCLUSIONI

La campagna di monitoraggio ha fornito ottimi risultati a fronte di una comparazione dei dati ottenuti con quelli forniti dagli analizzatori stabilmente in operatività presso il sito di monitoraggio.

Le peculiarità della tecnologia SIFT offrono però il grande vantaggio di utilizzare un unico analizzatore in grado di quantificare in un paio di minuti tutto il set di molecole monitorate da diversi strumenti. Tale set di analiti è ampliabile a diverse centinaia, prolungando solo di poco il tempo complessivo di analisi.

BIBLIOGRAFIA

- Smith, D. and Spanel, P.: Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis, Mass Spectrom. Rev., 24, 661-700, <https://dx.doi.org/10.1002/mas.20033>, 2005.
- Langford, V. S., Graves, I., and McEwan, M. J.: Rapid monitoring of volatile organic compounds: a comparison between gas chromatography/mass spectrometry and selected ion flow tube mass spectrometry, Rapid Commun. Mass Spectrom., 28, 10-18, <https://dx.doi.org/10.1002/rcm.6747>, 2014



srainstruments.com