

Analisi dell'acqua potabile con il sistema gascromatografico Agilent 8860 e il campionatore per spazio di testa 7697A

Autori

Ian Eisele
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA

Youjuan Zhang
Agilent Technologies
(Shanghai) Co. Ltd.
Shanghai, Cina

Abstract

Un'analisi che prevede varie tipologie di rivelazione e introduzione del campione è la dimostrazione della flessibilità del sistema gascromatografico Agilent 8860. Gli idrocarburi aromatici e alogenati volatili in acqua sono campionati in spazio di testa e rilevati tramite FID ed ECD, mentre i pesticidi organofosforati sono rilevati tramite FPD. È possibile configurare un unico sistema GC 8860 per eseguire entrambe le analisi.

Introduzione

Gli idrocarburi aromatici e alogenati volatili possono penetrare nella falda freatica per diverse vie. Il benzene, per esempio, può percolare nelle acque sotterranee da siti di produzione e stoccaggio di petrolio. Il campionamento in spazio di testa si presta bene al rilevamento di questi inquinanti nell'acqua in quanto richiede una preparazione del campione ridotta al minimo.

I pesticidi organofosforati sono quelli più diffusi in considerazione della loro alta efficacia e del breve periodo di persistenza. L'inquinamento dell'acqua da pesticidi organofosforati è tuttavia oggetto di una crescente attenzione. Il rilevamento di pesticidi organofosforati è un aspetto importante della determinazione della qualità dell'acqua. Grazie alle sue caratteristiche di efficienza, accuratezza e sensibilità elevate, la gascromatografia è una tecnica ampiamente diffusa per l'analisi dei residui di pesticidi organofosforati.

Condizioni sperimentali

Strumentazione

L'analisi degli idrocarburi aromatici e alogenati volatili è stata effettuata utilizzando un campionatore per spazio di testa Agilent 7697A, che ha permesso l'analisi diretta di campioni d'acqua (Figura 1). La transfer line dello spazio di testa è stata installata in un iniettore split/splitless sul sistema gascromatografico Agilent 8860. Per suddividere il campione tra due colonne è stato utilizzato uno splitter CFT (Capillary Flow Technology) non spurgato. La colonna 1, un modello Agilent J&W DB-624 Ultra Inert, è stata collegata a un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) per la rivelazione degli idrocarburi aromatici. La colonna 2, un modello Agilent HP-5ms Ultra Inert, è stata collegata a un rivelatore a cattura di elettroni (ECD) per la rivelazione degli idrocarburi alogenati. In Tabella 1 sono riportate le condizioni strumentali.

L'analisi dei pesticidi organofosforati è stata effettuata su un sistema GC 8860 dotato di colonna Agilent J&W DB-1701 e di un rivelatore fotometrico a fiamma (FPD). L'introduzione del campione è stata eseguita utilizzando un campionatore automatico per liquidi Agilent 7693A da 50 vial con siringa da 5 µL e una porta di iniezione split/splitless. In Tabella 2 sono riportate le condizioni strumentali.

Prodotti chimici e standard

Gli standard per tre idrocarburi alogenati e cinque idrocarburi aromatici sono stati preparati a partire da aliquote di solventi puri (purezza >99,99%, Sigma-Aldrich) in metanolo al 99,9%. Sono stati creati sei livelli di calibrazione in vial per spazio di testa aggiungendo standard stock a 5 mL di acqua. Le concentrazioni finali sono risultate pari approssimativamente a 250, 1.000, 1.500, 2.000, 5.000 e 10.000 µg/L per gli idrocarburi aromatici e a 20, 50, 100, 200, 500 e 1.000 µg/L per gli idrocarburi alogenati.

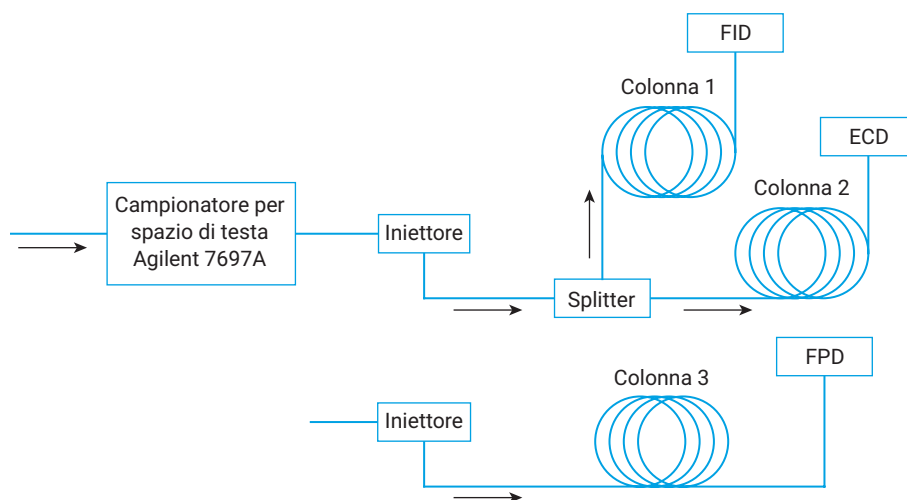


Figura 1. Diagramma della configurazione del sistema gascromatografico Agilent 8860 con un campionatore per spazio di testa Agilent 7697A.

Tabella 1. Condizioni del metodo per gli idrocarburi aromatici e alogenati volatili.

Spazio di testa	
Forno	70 °C
Loop	70 °C
Transfer line	100 °C
Equilibratura dei vial	40,00 minuti
Durata dell'iniezione	0,50 minuti
Agitazione dei vial	Livello 1
Modalità di riempimento dei vial	Predefinita
Pressione di riempimento dei vial	15 psi
Modalità di riempimento del loop	Predefinita
Iniettore (SSL)	
Modalità	Split
Riscaldatore	Acceso, 250 °C
Pressione	10,795 psi
Gas di trasporto	Azoto
Rapporto di split	50:1
Flusso split	50 mL/min
Spurgo del setto	3 mL/min
Liner	Split, diritto, d.i. 2 mm, Ultra Inert (codice 5190-6168)
Colonne	
Colonna 1	Agilent DB-624 UI (codice 122-1334UI)
Dimensioni	30 m × 250 µm, 1,40 µm
Colonna 2	Agilent HP-5ms UI (codice 19091S-433UI)
Dimensioni	30 m × 250 µm, 0,25 µm
Flusso	Costante, 1 mL/min
Retention gap	0,2 m × 250 µm
Dispositivo CFT	Raccordo a T a 2 vie, codice G3184-60065
Forno	
Iniziale	Isoterma a 40 °C per 2 minuti
	Velocità (°C/min) Valore (°C) Tempo di mantenimento (min)
	6 120 4
Rivelatore colonna 1 (FID)	
Riscaldatore	250 °C
Aria	400 mL/min
H ₂	30 mL/min
Make-up	N ₂ a 25 mL/min
Rivelatore colonna 2 (ECD)	
Riscaldatore	300 °C
Make-up	N ₂ a 60 mL/min

Tabella 2. Condizioni del metodo per i pesticidi organofosforati.

Iniettore (SSL)			
Modalità	Splittless		
Riscaldatore	Acceso, 230 °C		
Pressione	13,5		
Gas di trasporto	Azoto		
Tempo di spurgo	0,75 minuti		
Flusso di spurgo	60 mL/min		
Spurgo del setto	Disattivato		
Liner	Splitless (codice 5190-2293)		
Volume di iniezione	1 µL		
Colonne			
Colonna 3	Agilent DB-1701 (codice 122-0732)		
Dimensioni	30 m × 250 µm, 0,25 µm		
Flusso	Costante, 1 mL/min		
Forno			
Iniziale	Isoterma a 100 °C per 0 minuti		
	Velocità (°C/min)	Valore (°C)	Tempo di mantenimento (min)
	25	170	0
	15	210	1
	10	220	0
	15	240	5
Rivelatore colonna 1 (FPD+)			
Transfer line	270 °C		
Blocco di emissione	150 °C		
Aria	60 mL/min		
H ₂	60 mL/min		
Make-up	N ₂ a 60 mL/min		

Gli standard per sei pesticidi organofosforati sono stati acquistati presso ANPEL Scientific Instrument Co. Ltd. (Shanghai, Cina). La concentrazione di ciascun componente era pari a 100 µg/mL. È stata preparata una soluzione stock dei sei composti in cloruro di metilene in modo da ottenere una concentrazione finale di 1.000 µg/L. Sono stati preparati sei vial per ciascun livello di calibrazione aggiungendo quantità variabili di soluzione stock in modo da ottenere i livelli desiderati. Gli standard di calibrazione sono stati preparati alle concentrazioni standard di 20, 50, 100, 200, 500 e 1.000 µg/L.

Risultati e discussione

Idrocarburi aromatici e alogenati volatili

Gli idrocarburi aromatici e alogenati volatili sono risultati ben separati sui rispettivi canali (Figura 2). Con questa configurazione è stata ottenuta un'eccellente ripetibilità delle aree e dei tempi di ritenzione. Il valore RSD% dell'area per tutti i composti è inferiore a 2,46% mentre l'RSD% dei tempi di ritenzione è inferiore a 0,017% per 10 campioni di acqua arricchiti (Tabella 3). I coefficienti di correlazione della calibrazione (R^2) di tutti i componenti sono superiori a 0,9994.

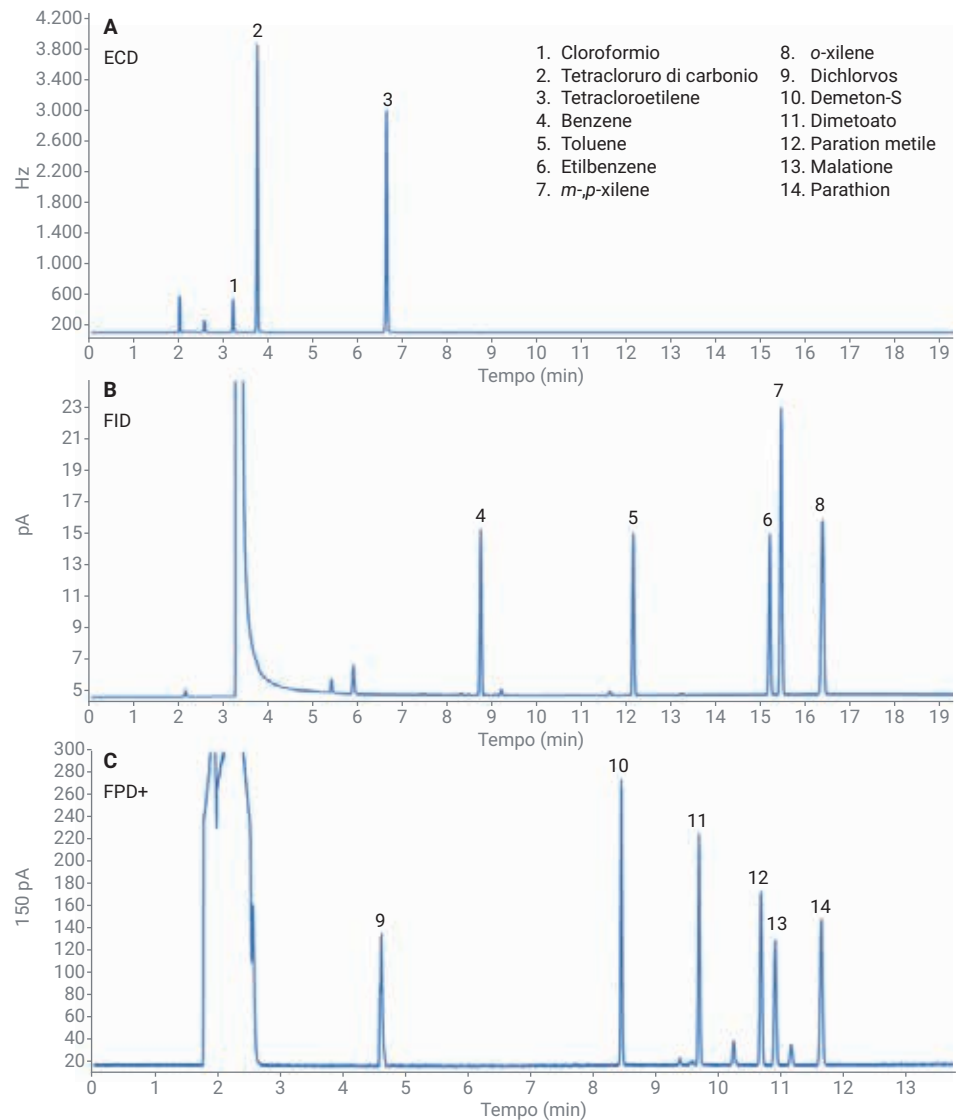


Figura 2. Cromatogrammi ECD (A) e FID (B) degli idrocarburi alogenati e aromatici volatili addizionati ad acqua. (C) Cromatogramma FPD+ di uno standard di pesticidi organofosforati.

Pesticidi organofosforati

In Figura 2 è mostrato un esempio di cromatogramma dei sei pesticidi organofosforati alla concentrazione di 100 µg/L. Il sistema GC 8860 ha permesso di ottenere una buona forma dei picchi e un'adeguata separazione di questi composti, a dimostrazione dell'alta inerzia del percorso del flusso da iniettore a rivelatore. In Tabella 4 è possibile osservare che i coefficienti di correlazione per tutti questi composti sono superiori a 0,9995. La ripetibilità è stata testata eseguendo sei iniezioni della miscela standard alla concentrazione di 100 µg/ L. In Tabella 4 è possibile notare che la ripetibilità dei tempi di ritenzione e delle aree è piuttosto buona. Per tutti i composti, il valore RSD% del tempo di ritenzione è inferiore a 0,019% mentre l'RSD% delle aree è nettamente inferiore a 1,83%.

Conclusione

La flessibilità del gascromatografo Agilent 8860 permette di configurare su un unico sistema più tecniche di campionamento e tre diversi rivelatori. Il sistema ha fornito risultati eccellenti per varie classi di analiti. L'utilizzo di un campionatore per spazio di testa Agilent 7697A rende questo sistema uno strumento versatile per l'analisi dell'acqua potabile.

Tabella 3. Ripetibilità e prestazioni della calibrazione per gli idrocarburi aromatici e alogenati volatili.

Composto	RSD% area (n=10)	RSD% tempo di ritenzione (n= 10)	R ² della calibrazione
Cloroformio	1,54	0,017	0,9999
Tetracloruro di carbonio	2,46	0,014	0,9995
Tetracloroetilene	2,15	0,010	0,9998
Benzene	1,85	0,008	0,9997
Toluene	1,88	0,006	0,9996
Etilbenzene	1,79	0,008	0,9995
<i>m</i> -, <i>p</i> -xilene	1,75	0,007	0,9995
<i>o</i> -xilene	1,46	0,009	0,9994

Tabella 4. Ripetibilità e prestazioni della calibrazione per i pesticidi organofosforati.

Composto	RSD% area (n=6)	RSD% tempo di ritenzione (n= 6)	R ² della calibrazione
Dichlorvos	1,36	0,017	0,9999
Demeton-S	1,44	0,004	0,9998
Dimetoato	1,56	0,009	0,9997
Paration metile	1,48	0,015	0,9996
Malatione	1,34	0,013	0,9999
Parathion	1,83	0,019	0,9996

Bibliografia

1. Wang, C. X.; Zhang, J. Q.; Na, S. Analysis of Volatile Halogenated and Aromatic Hydrocarbons and Organophosphorus Pesticides in Water with a Versatile Agilent 7890B Gas Chromatography System and an Agilent 7697A Headspace Sampler, nota applicativa *Agilent Technologies*, codice pubblicazione 5991-2787EN.
2. Ufficio per la protezione dell'ambiente della Repubblica popolare cinese, Water and Wastewater Monitoring Methods (Quarta edizione).

www.agilent.com/chem

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019
Stampato negli Stati Uniti, 15 ottobre 2019
5994-1239ITE