

# Determinazione di composti organici volatili in terreni e sedimenti

mediante una piattaforma combinata GC/MSD 8890/5977B e campionatore per spazio di testa 7697A

## Autore

Jie Zhang  
Agilent Technologies Co. Ltd  
Shanghai

## Abstract

Rilevare in modo accurato composti organici volatili (VOC) in terreni e sedimenti contaminati riveste un'importanza particolare. Il ministero cinese per la protezione dell'ambiente ha prodotto un metodo GC/MS per spazio di testa, HJ642-2013, per l'analisi dei VOC in terreni e sedimenti. In questa nota applicativa viene seguito il metodo HJ642-2013 per la Cina e vengono dimostrate le eccellenti prestazioni strumentali, per l'analisi specifica, della piattaforma combinata formata da spazio di testa 7697A, GC 8890 e MSD 5977B Agilent.

## Introduzione

I VOC sono composti aventi per definizione punti di ebollizione compresi tra 50 e 260 °C in normali condizioni di pressione atmosferica e sono utilizzati in molti settori industriali come solventi o prodotti chimici intermedi. VOC come il tricloroetene e il toluene sono spesso la principale fonte di preoccupazione nel caso di siti di discarica di rifiuti pericolosi contenenti terreni e sedimenti contaminati. Poiché la bonifica dei siti è un procedimento dispendioso, le decisioni riguardanti l'entità della contaminazione e del risanamento devono basarsi su accurate misurazioni dei VOC.

Per l'analisi dei VOC in terreni e sedimenti si utilizzano metodi per spazio di testa e purge & trap, scegliendo il metodo più adatto in base alla concentrazione del campione. Il metodo per spazio di testa è caratterizzato da una semplice esecuzione e una buona ripetibilità. Consente di utilizzare un autocampionatore e genera basso effetto memoria.

Il metodo US EPA 5021<sup>1</sup> fornisce le linee guida per la preparazione dei VOC in terreni e sedimenti utilizzando un metodo per spazio di testa. È possibile utilizzare la gascromatografia/spettrometria di massa (GC/MS) per analizzare il campione preparato, come menzionato nel metodo EPA 8260. Il metodo HJ642-2013<sup>2</sup> è uno standard utilizzato dal ministero cinese per la protezione dell'ambiente per la determinazione di 36 VOC in terreni e sedimenti in GC/MS con spazio di testa. Il metodo HJ 741-2015<sup>3</sup> specifica inoltre la tecnica dello spazio di testa come metodo di preparazione del campione. Sia il metodo EPA che quello cinese richiedono una preparazione del campione efficace e una piattaforma strumentale affidabile per effettuare l'analisi specifica.

La sorgente HES ha un design rivoluzionario per la generazione di ioni e permette di ottenere una maggiore resa in termini di corrente ionica e un minore limite di rivelabilità<sup>4</sup>. In questa nota applicativa, sono stati analizzati i VOC in sabbia di quarzo pura e in campioni di terreno addizionati, seguendo il metodo HJ642-2013, mediante una nuova piattaforma combinata: un campionatore per spazio di testa 7697A con un GC 8890 e un rivelatore MSD 5977B con HES. Sono stati determinati linearità, ripetibilità, limiti di rivelabilità (LOD) e di quantificazione (LOQ) per i 36 VOC target e l'accuratezza del metodo per mostrare ciò che è possibile ottenere con questo nuovo sistema.

## Condizioni sperimentali

### Prodotti chimici e standard

**Soluzione madre:** è stata preparata una soluzione madre di una miscela di 36 VOC alla concentrazione di 1.000 mg/L in metanolo. È stata prodotta una soluzione madre di standard interni di calibrazione a una concentrazione di 2.000 mg/L in metanolo. Gli standard interni di calibrazione utilizzati sono fluorobenzene, clorobenzene-d<sub>5</sub> e 1,2-diclorobenzene-d<sub>4</sub>. Sono stati preparati standard surrogati a una concentrazione di 2.000 mg/L in metanolo; come surrogati sono stati utilizzati toluene-d<sub>8</sub> e 4-bromofluorobenzene.

**Modificatore di matrice:** cinquecento millilitri di acqua priva di sostanze organiche sono stati portati a un valore di pH ≤2 mediante aggiunte di acido fosforico e saturati con cloruro di sodio di grado analitico.

**Soluzione di lavoro:** la soluzione madre dei 36 VOC e la soluzione madre dei surrogati sono state miscelate a 10 e 1 mg/L in metanolo come soluzioni di lavoro. La soluzione madre degli standard interni di calibrazione è stata diluita alle concentrazioni di 100 e 10 mg/L mediante metanolo.

### Preparazione degli standard

**di calibrazione:** dieci millilitri di modificatore di matrice e 2 g sabbia di quarzo sono stati aggiunti in un vial per spazio di testa da 20 mL. Aliquote delle soluzioni di lavoro della miscela dei 36 VOC/ surrogati (10 mg/L) e degli standard interni di calibrazione sono state aggiunte rapidamente alla soluzione del modificatore. I vial sono stati immediatamente sigillati dopo l'aggiunta. Gli standard di calibrazione finale sono stati preparati alle concentrazioni di 2, 5, 10, 20, 50 e 100 µg/L, mentre gli standard interni erano alla concentrazione di 50 µg/L per tutti i livelli di concentrazione.

Per il test di un campione a bassa concentrazione, gli standard di calibrazione in 10 mL di modificatore sono stati preparati alle concentrazioni di 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 e 5 µg/L, con gli standard interni alla concentrazione di 5 µg/L.

### Strumentazione e condizioni analitiche

Il sistema GC 8890 è stato configurato con un iniettore split/splitless. Per l'iniezione del gas dallo spazio di testa del vial tenuto in incubazione al sistema GC è stato utilizzato il campionatore per spazio di testa (HS) 7697A a 111 vial. Per l'introduzione del gas nell'iniettore è stata utilizzata una connessione attraverso il setto dell'iniettore. Per la generazione, scansione e rivelazione degli ioni è stato utilizzato un sistema GC/MSD 5977B configurato con una sorgente HES.

Per la raccolta dei dati è stato usato il software di acquisizione Agilent MassHunter, versione 10.0. Per l'analisi dei dati sono stati utilizzati i software MassHunter Qualitative Analysis versione B.08.00 e MassHunter Quantitative Analysis versione B.08.00. Le condizioni analitiche sono riportate nella Tabella 1.

## Risultati e discussione

Secondo il metodo HJ 642-2013, le prestazioni del sistema MSD devono essere verificate quotidianamente per garantire la validità e affidabilità dei dati MS. Il tune del sistema MSD è stato effettuato autonomamente selezionando la modalità **HES tune**. Un microlitro di campione di BFB alla concentrazione di 25 µg/mL è stato iniettato per verificare la conformità del risultato del tune ai requisiti del metodo HJ642-2013. Nella Tabella 2 sono riportati i risultati della valutazione del tune.

**Tabella 1.** Condizioni analitiche per campionatore per spazio di testa 7697A, GC 8890A e MSD 5977B.

Parametro	Impostazione
Temperatura dell'iniettore	250 °C
Liner	Ultra Inert, d.i. 1 mm (codice 5190-4047)
Flusso in colonna	Flusso costante, 1,2 mL/min
Rapporto di splittaggio	10:1
Programma del forno	40 °C (2 minuti), 8 °C/min fino a 90 °C (4 minuti), quindi 6 °C/min fino a 200 °C (10 minuti)
Colonna	DB-624, 60 m × 0,25 mm, 1,4 µm (codice 122-1364)
Transfer line per MSD	200 °C
Sorgente MS	230 °C/300 °C (300 °C per i campioni a bassa concentrazione)
Quadrupolo MS	150 °C
Intervallo di scansione della massa	m/z tra 35 e 300
Soglia	0
A/D samples	4
Gain factor	0,1/1 (gain factor 1,0 per campioni a bassa concentrazione)
Dimensione del loop per sistema 7697A	1 mL
Gas di pressurizzazione del vial	He
Temperatura del loop HS	100 °C
Temperatura del forno HS	80 °C
Temperatura transfer line HS	110 °C
Tempo di equilibrizzazione del vial	35 minuti
Dimensioni dei vial	20 mL, Setti in PTFE/silicone
Agitazione del vial	Livello 7, 136 agitazioni/minuto con accelerazione di 530 cm/s <sup>2</sup>
Modalità di riempimento del vial	Predefinito
Pressione di riempimento del vial	15 psi
Modalità di riempimento del loop	Personalizzata
Velocità della rampa per il loop	20 psi/min
Pressione finale del loop	9 psi
Tempo di equilibrizzazione del loop	0,1 minuti
Modalità di controllo del gas di trasporto	Controllo del gas di trasporto tramite GC
Ventilazione dopo estrazione	On

**Tabella 2.** Valutazione della conformità del risultato del tune del sistema MSD HES.

Massa target	Massa di confronto	Limite inferiore %	Limite superiore %	Abbondanza relativa (%)	Abbondanza assoluta	Superato/Fallito
95	95	100	100	100	677.753	Superato
96	95	5	9	7,2	48.518	Superato
173	174	--	2	0	0	Superato
174	95	50	--	84,6	573.269	Superato
175	174	5	9	7,9	45.371	Superato
176	174	95	105	98	561.620	Superato
177	176	5	10	6,9	38.635	Superato

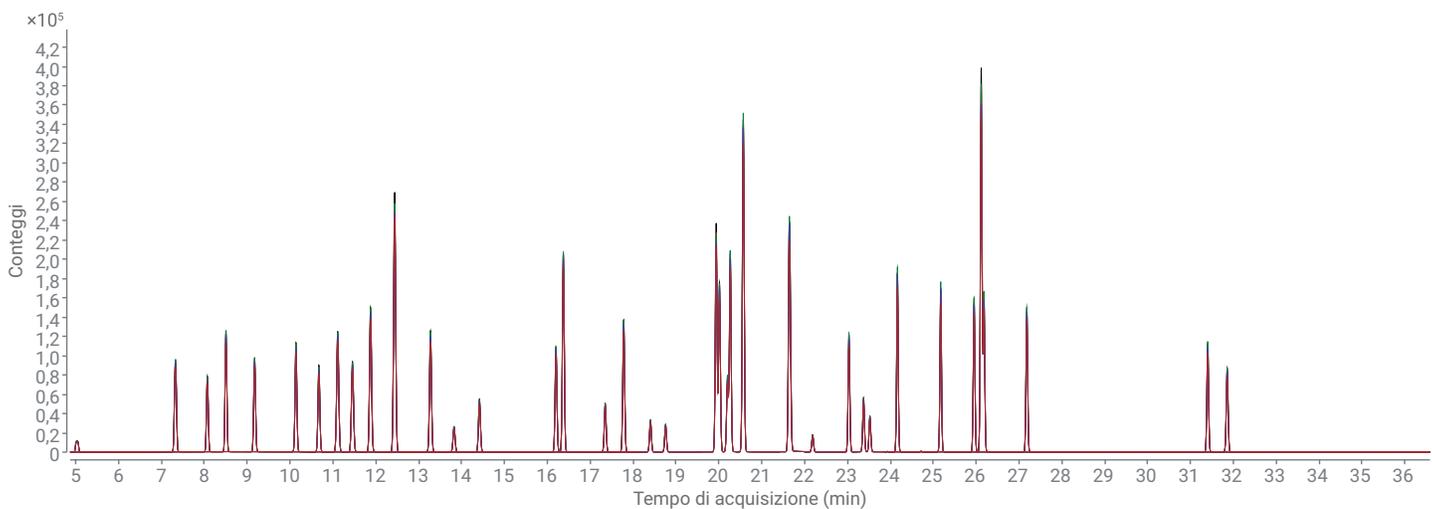
I dati MSD sono stati acquisiti in modalità SIM. La Figura 1 mostra i tracciati TIC dei SIM per gli standard alla concentrazione di 20 µg/L in 10 mL di modificatore di matrice e 2 g di sabbia di quarzo.

Il metodo HJ642-2013 utilizza un metodo ISTD per la quantificazione, per cui le prestazioni di ripetibilità e linearità dello strumento sono verificate in base ai risultati di quantificazione della concentrazione anziché sulla risposta assoluta degli analiti target. Sono state effettuate sei analisi

consecutive di standard di calibrazione alla concentrazione di 20 µg/L. Il valore di RSD% delle concentrazioni rilevate per 38 VOC era compreso tra 1,7 e 4,6 % con un'eccezione, lo stirene, con un valore di RSD% del 7 %, il che dimostra l'eccellente precisione della quantificazione.

**Tabella 3.** Linearità dello strumento, LOD, precisione e tasso di recupero del sistema MSD-HES in normali condizioni operative.

Nome	RT/min	Formula del CF	R <sup>2</sup> CF	Concentrazione RSD%	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	Tasso di recupero	
							20 µg/L	40 µg/L
Cloruro di vinile	5,034	y = 0,101690 * x + 6,290804E-004	0,996	2,2	4,8	1,4	112,5 %	107,1 %
1,1-Dicloroetene	7,327	y = 0,276991 * x - 3,581275E-004	0,998	2	4,0	1,2	111,5 %	106,8 %
Cloruro di metilene	8,07	y = 0,207358 * x + 0,002525	0,996	2,2	5,1	1,5	102,3 %	104,3 %
trans-1,2-dicloroetene	8,503	y = 0,287113 * x + 0,001344	0,997	2,1	4,1	1,2	100,6 %	100,3 %
cis-1,2-dicloroetene	10,136	y = 0,276668 * x - 1,884161E-004	0,999	2,2	3,8	1,1	99,4 %	101,0 %
1,1-dicloroetano	9,175	y = 0,484499 * x + 0,002331	0,997	2,1	3,7	1,1	109,9 %	106,8 %
Cloroformio	10,672	y = 0,445198 * x + 0,007469	0,996	2	4,2	1,3	110,0 %	105,7 %
1,1,1-tricloroetano	11,109	y = 0,491543 * x + 0,001691	0,998	1,7	3,6	1,1	107,4 %	105,8 %
Tetracloruro di carbonio	11,454	y = 0,455046 * x + 0,001120	0,998	1,8	4,0	1,2	104,6 %	103,5 %
1,2-dicloroetano	11,874	y = 0,255379 * x + 0,011468	0,996	2,1	4,9	1,5	110,4 %	105,5 %
Benzene	11,878	y = 1,042873 * x + 0,004004	0,998	2,2	3,5	1,0	106,0 %	104,6 %
Tricloroetene	13,272	y = 0,411061 * x - 0,001326	0,999	2	3,9	1,2	103,0 %	104,3 %
1,2-dicloropropano	13,824	y = 0,306996 * x - 0,002118	0,999	2,2	3,3	1,0	107,5 %	107,9 %
Bromodichlorometano	14,416	y = 0,378155 * x - 0,002188	0,999	2,1	4,1	1,2	106,6 %	106,4 %
Toluene	16,37	y = 0,889250 * x - 0,010461	0,999	2,3	4,2	1,2	101,7 %	104,9 %
Toluene-d <sub>8</sub>	16,201	y = 1,206994 * x - 0,010969	0,998	2,3	4,1	1,2	101,0 %	105,1 %
1,1,2-tricloroetano	17,348	y = 0,190979 * x - 6,646855E-004	0,999	1,9	4,6	1,4	107,4 %	105,8 %
Tetracloroetilene	17,779	y = 0,389153 * x + 1,166931E-004	0,999	2	3,9	1,2	100,3 %	100,0 %
Dibromoclorometano	18,404	y = 0,216751 * x - 0,002372	0,999	2	4,9	1,5	100,3 %	101,7 %
1,2-dibromoetano	18,756	y = 0,135619 * x - 8,135818E-004	0,999	1,9	4,8	1,5	102,0 %	101,8 %
Clorobenzene	20,014	y = 0,990760 * x - 0,002667	0,999	2,2	3,8	1,1	99,1 %	99,3 %
Etilbenzene	20,266	y = 3,093411 * x - 0,049524	0,998	2,7	3,7	1,1	109,0 %	114,1 %
1,1,1,2-tetracloroetano	20,199	y = 0,649519 * x - 0,006668	0,999	1,9	5,0	1,5	116,0 %	115,7 %
m,p-xilene	20,569	y = 2,458761 * x - 0,043076	0,997	2,8	4,2	1,3	108,6 %	114,2 %
Stirene	21,663	y = 1,726545 * x - 0,067283	0,995	7	8,1	2,4	81,0 %	91,3 %
o-xilene	21,637	y = 1,235302 * x - 0,031450	0,998	2,9	3,9	1,2	100,5 %	110,5 %
Bromoformio	22,187	y = 0,239708 * x - 0,004527	0,998	2	6,8	2,0	104,5 %	106,4 %
4-bromofluorobenzene	23,032	y = 0,952233 * x - 0,016871	0,999	2,4	3,9	1,2	94,6 %	101,4 %
1,2,3-tricloropropano	23,523	y = 0,490147 * x - 0,002929	0,999	2,1	6,2	1,9	119,1 %	114,8 %
1,1,2,2-tetracloroetano	23,375	y = 0,606064 * x - 0,007174	0,999	2	6,1	1,8	113,4 %	111,8 %
1,3,5-trimetilbenzene	24,162	y = 2,577696 * x - 0,080450	0,996	3,6	5,0	1,5	89,5 %	100,5 %
1,2,4-trimetilbenzene	25,17	y = 2,492454 * x - 0,083100	0,996	4,6	4,0	1,2	86,8 %	99,1 %
1,3-diclorobenzene	25,951	y = 1,545224 * x - 0,011240	0,999	2,4	4,2	1,3	97,0 %	97,5 %
1,4-diclorobenzene	26,181	y = 1,547282 * x - 0,007234	0,998	2,3	4,7	1,4	96,4 %	96,3 %
1,2-diclorobenzene	27,18	y = 1,415233 * x - 0,010719	0,999	2,5	4,1	1,2	98,1 %	97,9 %
1,2,4-triclorobenzene	31,399	y = 1,102990 * x - 0,011530	0,998	2,9	4,7	1,4	82,1 %	80,1 %
Esaclorobutadiene	31,854	y = 0,825483 * x - 3,454680E-004	0,998	2,9	4,0	1,2	84,2 %	73,6 %



**Figura 1.** Sovrapposizione dei tracciati TIC dei SIM per sei replicati di campioni alla concentrazione di 20 µg/L.

La linearità dello strumento è stata valutata nell'intervallo di concentrazione tra 2 e 100 µg/L in 10 mL di modificatore di matrice, corrispondente all'intervallo tra 10 e 500 µg/kg in campioni reali. Tutti i componenti target hanno mostrato una buona linearità, con coefficienti ( $R^2$ ) della formula di regressione lineare superiori a 0,995.

Il tasso di recupero del metodo è stato determinato mediante l'aggiunta di 20 e 50 µL di standard di calibrazione alla concentrazione di 10 mg/L in 2 g di campioni reali di terreno (il che corrisponde a 100 e 250 µg/kg di VOC nel campione di terreno). Prima è stato analizzato il campione di terreno non addizionato, quindi è stata utilizzata la differenza tra il campione addizionato e quello non addizionato per calcolare il tasso di recupero. Il tasso di recupero nel caso dell'aggiunta di 20 µL era compreso tra 81 e 119 %, mentre nel caso dell'aggiunta di 50 µL era compreso tra 74 e 115 %. I risultati ottenuti sono equivalenti alle prestazioni di recupero a cui si fa riferimento nel metodo HJ642-2013.

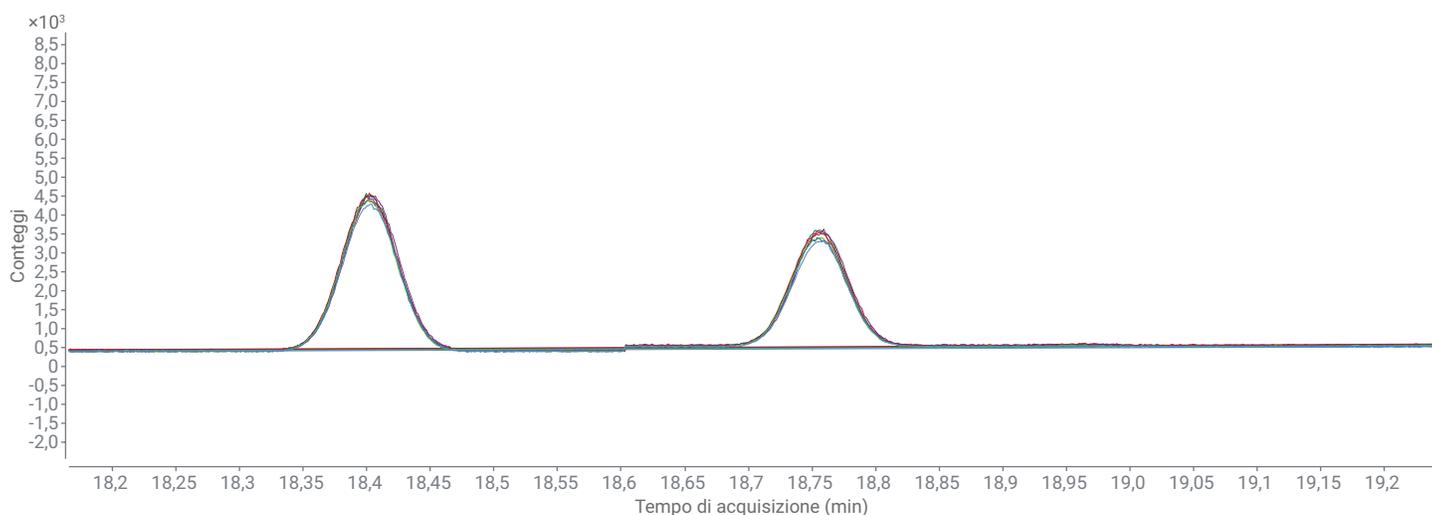
I limiti di rivelabilità (MDL) minimi per i 38 VOC target, inclusi i due surrogati, sono stati calcolati sulla base della precisione della quantificazione alla concentrazione di 2 µg/L, quindi convertiti nei valori di LOD (µg/kg) e LOQ (µg/kg) del metodo in accordo al metodo HJ642-2013 (Tabella 3). Il valore di LOD fornito dal flusso di lavoro applicato è risultato essere compreso tra 1,0 e 2,5 µg/kg (con gain factor del sistema MSD a 0,1). Tale valore è stato sufficiente per rilevare i composti VOC target al livello di bassi µg/kg, come richiesto dal metodo HJ642-2013.

In questa Nota applicativa è stata utilizzata la sorgente HES per la generazione e la trasmissione degli ioni. Abbiamo confrontato i risultati con il nostro precedente studio sull'analisi dei VOC (con una sorgente ion extractor ma con impostazioni simili del quadrupolo e di EMV gain factor). Abbiamo trovato che, per lo stesso campione, il rapporto segnale/rumore ottenuto con la sorgente HES era approssimativamente da tre a sette volte superiore rispetto a quelli ottenuti con la sorgente ion extractor. Per testare ulteriormente gli effetti della sorgente HES sulla capacità di

rivelazione del sistema MSD, il gain factor è stato impostato a 1,0. Si tratta dello stesso valore generalmente usato dalla sorgente ion extractor in applicazioni simili e la temperatura della sorgente ionica è stata ottimizzata a 300 °C. Per il test è stata preparata una serie di campioni di VOC, con concentrazioni tra 50 ng/L e 5 µg/L (equivalenti all'intervallo tra 0,25 e 25 µg/kg nella matrice reale) in 10 mL di modificatore di matrice e 2 g di sabbia di quarzo pura. I valori di MDL basati sulle nuove condizioni analitiche sono stati calcolati secondo la precisione della quantificazione per otto replicati di standard alla concentrazione di 50 ng/L. La Tabella 4 presenta i valori di MDL e la linearità così come lo ione quantificatore e gli ioni qualificatori utilizzati. La Figura 2 mostra la sovrapposizione dei tracciati TIC dei SIM di otto replicati di dibromoclorometano e 1,2-dibromoetano alla concentrazione di 50 ng/L per mostrare la ripetibilità strumentale per l'analisi di campioni a bassa concentrazione. I dati hanno dimostrato che il sistema configurato è una scelta ideale per rilevare in modo affidabile e preciso i VOC in matrici solide, anche per concentrazioni dell'ordine di 100 ppt (ng/kg).

**Tabella 4.** Valori LOD, LOQ e linearità (tra 50 ng/L e 5 µg/L) del metodo per il sistema MSD-HES in condizioni ottimizzate.

	Nome	RT (min)	Formula del CF	R <sup>2</sup> CF	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	Ione quantificatore (m/z)	Ioni qualificatori (m/z)
1	Cloruro di vinile	5,047	$y = 0,658957 * x - 6,016395E-005$	0,9994	0,142	0,043	62	64
2	1,1-Dicloroetene	7,327	$y = 2,339186 * x - 2,969010E-004$	0,9992	0,078	0,024	96	61, 63
3	Cloruro di metilene (tra 200 ppt e 5 ppb)	8,074	$y = 1,802609 * x + 0,031520$	0,9994	0,267	0,080	84	86, 49
4	trans-1,2-dicloroetene	8,506	$y = 2,307819 * x - 1,849103E-004$	0,9995	0,096	0,029	96	61, 98
5	1,1-dicloroetano	10,139	$y = 2,378814 * x - 1,544549E-004$	0,9996	0,094	0,028	63	65, 83
6	cis-1,2-dicloroetene	9,174	$y = 4,499424 * x - 4,801002E-004$	0,9996	0,122	0,037	96	61, 98
7	Cloroformio	10,671	$y = 3,927227 * x + 0,002925$	0,9996	0,109	0,033	83	85
8	1,1,1-tricloroetano	11,114	$y = 4,064121 * x - 4,835625E-004$	0,9995	0,139	0,042	97	99, 61
9	Tetracloruro di carbonio	11,453	$y = 3,628096 * x - 4,676820E-004$	0,9995	0,139	0,042	117	119
10	1,2-dicloroetano	11,875	$y = 2,527376 * x + 0,025430$	0,9995	0,115	0,035	62	98
11	Benzene	11,881	$y = 9,837078 * x + 0,026800$	0,9994	0,143	0,043	78	-
12	Tricloroetene	13,275	$y = 4,037059 * x - 1,428444E-004$	0,9996	0,081	0,025	95	97, 130, 132
13	1,2-dicloropropano	13,827	$y = 3,372180 * x - 3,653243E-004$	0,9996	0,114	0,034	63	112
14	Bromodichlorometano	14,419	$y = 3,320849 * x + 1,474400E-004$	0,9996	0,119	0,036	83	85, 127
15	Toluene-d <sub>8</sub> (surrogato)	16,375	$y = 8,946947 * x + 0,004931$	0,9996	0,078	0,024	98	-
16	Toluene	16,204	$y = 14,159816 * x - 5,075302E-004$	0,9996	0,087	0,026	92	91
17	1,1,2-tricloroetano	17,347	$y = 1,974437 * x - 1,028654E-004$	0,9997	0,133	0,040	83	97, 85
18	Tetracloroetilene	17,783	$y = 3,351350 * x + 1,908451E-004$	0,9996	0,101	0,030	164	129, 131, 166
19	Dibromoclorometano	18,402	$y = 1,886300 * x - 1,633177E-004$	0,9996	0,117	0,035	129	127
20	1,2-dibromoetano	18,758	$y = 1,485851 * x - 1,379536E-004$	0,9997	0,119	0,036	107	109, 188
21	Clorobenzene	20,017	$y = 9,561805 * x + 0,014300$	0,9996	0,322	0,097	112	77, 114
22	1,1,1,2-tetracloroetano	20,266	$y = 36,572088 * x + 0,001083$	0,9997	0,101	0,031	131	133, 119
23	Etilbenzene	20,205	$y = 5,817481 * x - 0,001149$	0,9995	0,171	0,052	91	106
24	m,p-xilene	20,570	$y = 27,057635 * x + 0,003155$	0,9995	0,102	0,031	106	91
25	Stirene	21,666	$y = 12,418970 * x - 0,004286$	0,9931	0,241	0,072	106	91
26	o-xilene	21,640	$y = 13,423336 * x + 0,001023$	0,9997	0,100	0,030	104	78
27	Bromoformio	22,189	$y = 2,204780 * x - 3,367844E-004$	0,9997	0,172	0,052	173	175, 254
28	4-bromofluorobenzene (surrogato)	23,036	$y = 11,487625 * x - 7,553560E-004$	0,9996	0,105	0,032	95	174, 176
29	1,1,2,2-tetracloroetano	23,523	$y = 5,835213 * x - 0,001140$	0,9998	0,134	0,040	83	131, 85
30	1,2,3-tricloropropano	23,375	$y = 6,683218 * x - 2,225683E-004$	0,9998	0,206	0,062	75	77
31	1,3,5-trimetilbenzene	24,162	$y = 29,367748 * x - 0,006584$	0,9990	0,192	0,058	105	120
32	1,2,4-trimetilbenzene	25,173	$y = 26,561166 * x + 2,444729E-004$	0,9990	0,149	0,045	105	120
33	1,3-diclorobenzene	25,954	$y = 15,629264 * x - 0,001070$	0,9996	0,104	0,031	146	111, 148
34	1,4-diclorobenzene	26,181	$y = 14,892998 * x - 0,001860$	0,9994	0,091	0,028	146	111, 148
35	1,2-diclorobenzene	27,184	$y = 14,968164 * x - 8,822657E-004$	0,9997	0,108	0,033	146	111, 148
36	1,2,4-triclorobenzene	31,401	$y = 10,835935 * x - 5,724957E-004$	0,9994	0,158	0,048	180	182, 145
37	Esaclorobutadiene	31,856	$y = 7,775980 * x - 7,142012E-004$	0,9997	0,139	0,042	225	223, 227



**Figura 2.** Sovrapposizione dei tracciati TIC dei SIM di otto replicati di dibromoclorometano e 1,2-dibromoetano alla concentrazione di 50 ng/L in 10 mL di modificatore di matrice.

Nell'intervallo di concentrazione considerato (tra 50 ng/L e 5 µg/L), 36 composti hanno presentato un valore di  $R^2 > 0,999$ . Hanno fatto eccezione due composti: cloruro di metilene e stirene. Il valore di  $R^2$  per lo stirene è risultato di 0,993, meno buono di quello di altri composti ma comunque entro i requisiti del metodo HJ642-2013 per quanto riguarda la calibrazione lineare. La concentrazione del cloruro di metilene di fondo è risultata superiore a 100 ng/L, il che ha interferito con il livello inferiore dell'intervallo di linearità. Con la sottrazione del fondo, la linearità per il cloruro di metilene è migliorata da 200 ng/L a 5 µg/L, come mostrato nella Tabella 4.

## Conclusioni

In questa Nota applicativa viene dimostrato che la combinazione di un sistema GC/MSD 8890/5977B abbinato a un campionatore per spazio di testa 7697A costituisce una piattaforma ideale per analizzare i VOC in terreni e sedimenti in modo sensibile e affidabile. La precisione della quantificazione del sistema (1-5%), i bassi valori di LOD/LOQ (il valore di LOD è risultato compreso nell'intervallo tra 1,0 e 2,5 µg/kg per campioni reali di terreno o sedimenti),

l'eccellente linearità con coefficienti di regressione  $> 0,995$  per la maggior parte dei composti e i buoni tassi di recupero del metodo (73-115%) soddisfano o superano i requisiti dello standard ambientale cinese HJ642-2013. Inoltre, in caso di necessità di una maggiore sensibilità di rivelazione, è possibile ottimizzare i parametri operativi del sistema MSD HES per ottenere un limite di rivelabilità dell'ordine di 100 ppt e una buona linearità negli intervalli a bassa concentrazione.

## Bibliografia

1. Volatile Organic Compounds in Soils and Other Solid Matrices using Equilibrium Headspace Analysis. *Metodo US EPA 5021 1996, versione 0*, US EPA, Stati Uniti.
2. Terreni e sedimenti. Determination of Volatile Organic Compounds - Headspace-Gas Chromatography/Mass Method. HJ 642-2013, pubblicato dal Ministero dell'ecologia e dell'ambiente della Repubblica Popolare Cinese.
3. Terreni e sedimenti - Determination of Volatile Organic Compounds - Headspace-Gas Chromatography Method. HJ 741-2015 pubblicato dal Ministero dell'ecologia e dell'ambiente della Repubblica Popolare Cinese.
4. Improved Volatiles Analysis Using Static Headspace, the Agilent 5977B GC/MSD, and a High-efficiency Source. *Nota applicativa di Agilent Technologies*, numero di pubblicazione 5991-6539EN, **2016**.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2019  
Stampato negli Stati Uniti, 27 marzo 2019  
5994-0662ITE