

Analisi di composti organici volatili in terreni e sedimenti utilizzando il campionatore per spazio di testa Agilent 8697

Autore

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

Abstract

Questa nota applicativa descrive l'analisi di composti organici volatili in terreni e sedimenti utilizzando il campionatore per spazio di testa Agilent 8697, il GC 8860 e il sistema GC/MSD 5977B. Le prestazioni del sistema, valutate in termini di ripetibilità, linearità, limite di rivelabilità, limite di quantificazione e tasso di recupero del metodo, hanno fornito buoni risultati. La ripetibilità dell'area è compresa nell'intervallo tra 1,0 e 4,3%; limite di rivelabilità e limite di quantificazione nel bianco di sabbia di quarzo sono compresi rispettivamente tra 0,51 e 1,21 µg/kg e tra 1,7 e 4,1 µg/kg. Il tasso di recupero per i campioni di terreno alle concentrazioni arricchite di 50 e 125 µg/kg è compreso tra 78,2 e 125,9% e tra 71,7 e 108,7%. La linearità sull'intervallo di concentrazione testato è eccellente, con un coefficiente R^2 superiore a 0,996 per tutti i componenti. I risultati dei test hanno soddisfatto o superato i requisiti dello standard cinese HJ 642-2013.

Introduzione

I composti organici volatili (VOC) sono ampiamente utilizzati in molti settori industriali come solventi o prodotti chimici intermedi. Le perdite o emissioni di VOC nei rifiuti industriali inquinano il suolo e i sedimenti attraverso cui scorrono le acque reflue. Considerato che molti VOC hanno effetti avversi sull'ambiente e che la bonifica del suolo è un procedimento dispendioso, le decisioni riguardanti l'entità della contaminazione e del risanamento devono basarsi su accurate misurazioni dei VOC. In Cina il 31 agosto 2018 l'Assemblea nazionale del popolo ha promulgato la legge sulla prevenzione dell'inquinamento del suolo quale prima esaustiva legge quadro atta a far fronte all'inquinamento del suolo, creando nuovi obblighi e potenziali responsabilità per i titolari dei diritti d'uso del suolo. La legge impone al titolare dei diritti d'uso del suolo di esaminarne le condizioni in seguito all'identificazione da parte del governo di un rischio di inquinamento del suolo.

Per le misure della contaminazione da 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 statico è caratterizzato da un funzionamento semplice e da una buona ripetibilità. Consente di utilizzare un autocampionatore e riduce al minimo l'effetto memoria.

Lo standard cinese HJ 642-2013 è uno standard di protezione ambientale per la determinazione dei VOC in terreni e sedimenti mediante GC/MS in spazio di testa. Fornisce le linee guida per trattare i VOC in terreni e sedimenti quando si utilizza un metodo per spazio di testa.

Il campionatore per spazio di testa 8697 è una piattaforma che consente di introdurre in un sistema GC o GC/MSD i VOC presenti in terreni e sedimenti affinché siano analizzati come previsto dallo standard HJ 642-2013. Le funzionalità intelligenti del campionatore per spazio di testa 8697 sono pensate per migliorare l'esperienza degli utilizzatori e ampliarne le capacità diagnostiche. La comunicazione integrata consente di collegare il campionatore per spazio di

testa 8697 ai sistemi smart GC di Agilent, inclusi i modelli GC 8860, 8890 e Intuvo 9000. Gli utilizzatori possono accedere all'interfaccia browser del sistema smart GC o alla workstation per configurare o impostare i parametri dello spazio di testa. Rispetto ai prodotti per spazio di testa precedenti, il campionatore per spazio di testa 8697 è dotato di un maggior numero di funzioni di diagnostica automatizzata, eseguibili dall'interfaccia browser del sistema GC. Con l'aiuto di questo processo diagnostico avviato dall'utilizzatore, è facile verificare se il campionatore per spazio di testa 8697 si trova in buone condizioni ed è pronto per l'analisi dei campioni. Le chiare indicazioni dell'interfaccia browser, visualizzate in formato testo o immagine, rendono ancora più immediata la manutenzione o la risoluzione dei problemi del sistema per spazio di testa. Oltre alle funzioni di manutenzione e diagnosi intelligenti, il campionatore per spazio di testa 8697 offre una capacità di 48 vial e dispone di un forno per vial a bagno d'aria a 12 posizioni per un controllo preciso della temperatura di ogni campione per l'intero tempo di equilibratura, una caratteristica in linea con i requisiti della maggior parte dei laboratori commerciali di analisi per quanto riguarda la capacità di analisi dei campioni di routine.

Per questa nota applicativa l'analisi dei VOC nel terreno è stata effettuata sulla piattaforma campionatore per spazio di testa 8697/GC 8860/GC/MSD 5977B in conformità allo standard cinese HJ 642-2013. Linearità, ripetibilità, limite di rivelabilità e limite di quantificazione dei 36 VOC target sono stati valutati per evidenziare le eccellenti prestazioni del sistema per l'analisi dei VOC.

Condizioni sperimentali

Prodotti chimici e standard

Soluzione stock: sono stati utilizzati una miscela di 36 composti organici volatili (VOC) in metanolo a 1.000 mg/L; standard di calibrazione interno fluorobenzene, clorobenzene- d_5 e 1,2-diclorobenzene- d_4 in metanolo a 2.000 mg/L; e 2.000 mg/L di standard surrogato toluene- d_8 e 4-bromofluorobenzene in metanolo.

Modificatore di matrice: 500 mL di acqua priva di sostanze organiche sono stati portati a pH ≤ 2 con acido fosforico e saturati con cloruro di sodio di grado analitico.

Soluzione di lavoro: le soluzioni stock di VOC e surrogati sono state miscelate e diluite con metanolo a 10 mg/L per ottenere la soluzione di lavoro. La soluzione stock degli standard interni (IS) è stata diluita a 50 mg/L con metanolo per l'uso successivo.

Preparazione di campioni di terreno e standard di calibrazione

Sono stati pesati 2 g di sabbia di quarzo. La sabbia e 5 mL di modificatore di matrice sono stati aggiunti in un vial per spazio di testa da 20 mL. Aliquote delle soluzioni di lavoro di VOC/surrogati e IS sono state aggiunte rapidamente alla soluzione del modificatore; quindi i vial sono stati immediatamente sigillati e agitati per ottenere una buona miscelazione dello standard. Gli standard di calibrazione finali sono preparati alle concentrazioni di 4, 10, 20, 50 e 100 $\mu\text{g/L}$, mentre gli standard interni sono stati aggiunti alla concentrazione di 50 $\mu\text{g/L}$.

Sono stati pesati 2 g di campione di terreno in un vial per campioni da 20 mL. Sono stati aggiunti 5 mL di modificatore di matrice ed è stato quindi aggiunto IS a 50 $\mu\text{g/L}$. Quindi il vial è stato sigillato rapidamente e agitato per ottenere una buona miscelazione.

Strumentazione e condizioni analitiche

Un sistema GC 8860 è stato configurato con un iniettore split/splitless. Per estrarre i VOC presenti nel campione e trasferirli nel sistema GC è stato utilizzato il campionatore per spazio di testa 8697. Il gas dello spazio di testa dei vial dei campioni ha attraversato la transfer line 8697 ed è entrato nel capillare split/splitless prima della separazione sulla colonna analitica. Il campione è stato quindi analizzato utilizzando un sistema GC/MSD 5977B configurato con sorgente con ottica ionica di estrazione inerte.

Per la raccolta dati è stato usato il software Agilent MassHunter Acquisition versione 10.0. Per l'identificazione dei picchi e la quantificazione sono stati utilizzati i software MassHunter Qualitative Analysis versione B.08.00 e MassHunter Quantitative Analysis versione B.08.00.

Le condizioni analitiche sono elencate in 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 rivelatore a selezione di massa è stato sottoposto a tune e il risultato del tune è stato verificato mediante l'analisi del gas nello spazio di testa in un vial da 20 mL con 5 µL di standard BFB 100 µg/mL, secondo i requisiti HJ 642-2013 relativi alla qualità spettrale. Nella Tabella 2 sono riportati i risultati della valutazione del tune.

I dati degli standard di calibrazione sono stati acquisiti in modalità SIM (monitoraggio di singoli ioni). Il cromatogramma ionico totale (TIC) in Figura 1 mostra la separazione e la rivelazione per lo standard a 20 µg/L.

Tabella 1. Condizioni analitiche del sistema campionatore per spazio di testa Agilent 8697/GC 8860/GC/MSD 5977B.

Parametri	Impostazioni
Temperatura dell'iniettore	250 °C
Liner	Liner per iniettore Ultra Inert, d.i. 4 mm, split (codice 5190-2295), lana di vetro rimossa
Flusso in colonna	Flusso costante, 1,2 mL/min
Rapporto di splittaggio	10:1
Programmata del forno	40 °C (2 min), 8 °C/min fino a 90 °C (4 min), quindi 6 °C/min fino a 200 °C (10 min)
Colonna	Colonna per GC Agilent J&W DB-624, 60 m × 0,25 mm x 1,40 µm (codice 122-1364)
Transfer line per MSD	230 °C
Sorgente MS	280 °C
Quadrupolo MS	150 °C
Gain factor	1
Drawout plate	6 mm
Dimensione del loop 8697	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 equilibratura dei vial	50 min
Dimensioni dei vial	20 mL, setti in PTFE/silicone (codice 8010-0413)
Agitazione dei vial	Livello 7, 136 agitazioni/minuto con accelerazione di 530 cm/s ²
Modalità di riempimento dei vial	Predefinita
Pressione di riempimento dei 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 equilibratura del loop	0,1 min
Modalità di controllo del gas di trasporto	Controllo del gas di trasporto tramite GC
Spurgo dopo estrazione	Attivo

Tabella 2. Valutazione della conformità del risultato Etune MSD.

Massa target	Massa di confronto	Limite inferiore %	Limite superiore %	Abb. rel. %	Abb. grezza	Superato/ non superato
95	95	100	100	100	96.889	Superato
96	95	5	9	7,3	7.109	Superato
173	174	--	2	0	0	Superato
174	95	50	--	64,3	62.325	Superato
175	174	5	9	7,4	4.612	Superato
176	174	95	105	96,3	60.018	Superato
177	176	5	10	6,6	3.981	Superato

La ripetibilità dello strumento è stata verificata in base alla risposta assoluta degli analiti. Le prestazioni di linearità del sistema sono state verificate in base alle concentrazioni quantificate degli analiti anziché alla risposta dell'area assoluta, poiché lo standard HJ 642-2013 impiega il metodo ISTD per la quantificazione. Sono stati analizzati sei vial di calibranti a 20 µg/L per la valutazione della ripetibilità. L'RSD% della risposta dei 38 VOC (ossia 36 analiti

e 2 surrogati) rientra nell'intervallo tra 1,0 e 4,3% (Figura 2), a dimostrazione dell'eccellente precisione di rivelazione e campionamento. La linearità dello strumento è stata valutata tra 4 e 100 µg/L in 5 mL di modificatore di matrice con 2 g di sabbia di quarzo come matrice di controllo, il che corrisponde a 10-250 µg/kg di analiti in campioni reali. Tutti i componenti target hanno evidenziato una buona linearità, con coefficienti di correlazione (R^2)

della formula di regressione superiori a 0,996. In Figura 3 sono riportate le curve di calibrazione di quattro composti rappresentativi che eluiscono nelle fasi iniziale, centrale e finale del cromatogramma. I risultati di linearità sono stati ottenuti con il drawout plate del MSD da 6 mm. Quando è stata utilizzato un drawout plate da 3 mm, vari composti presentavano un coefficiente R^2 inferiore a 0,99, valore che non soddisfa il requisito dello standard HJ.

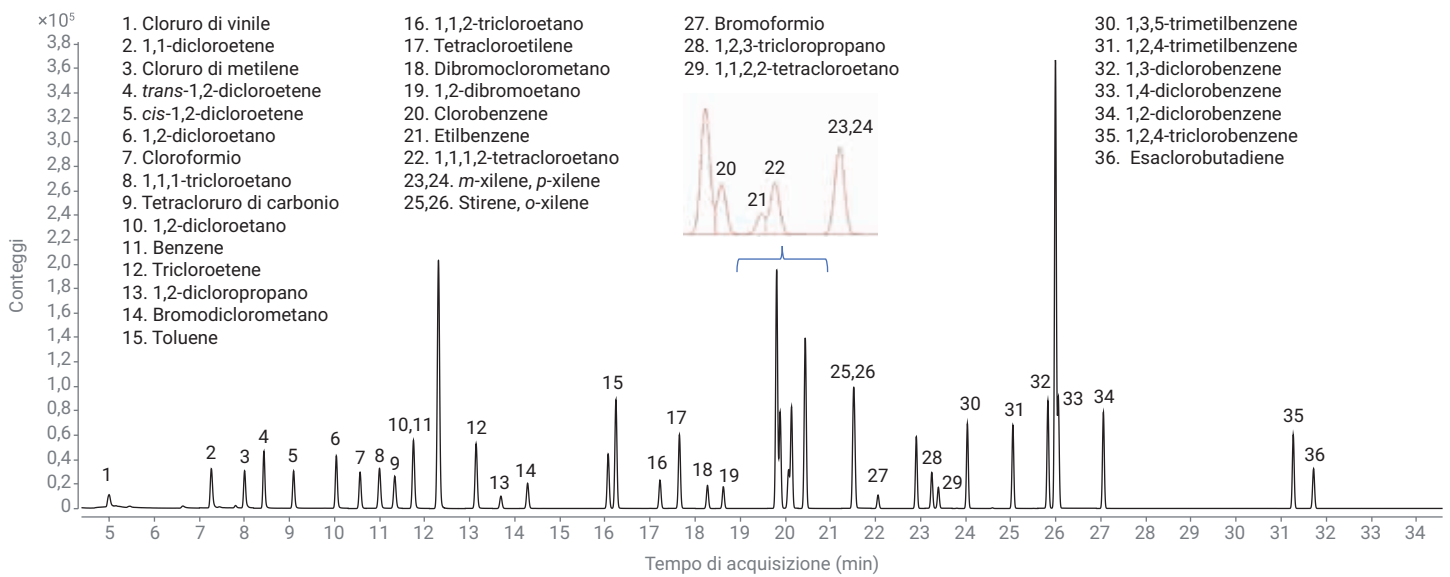


Figura 1. Cromatogramma TIC SIM di standard VOC a 20 µg/L in 5 mL di modificatore di matrice.

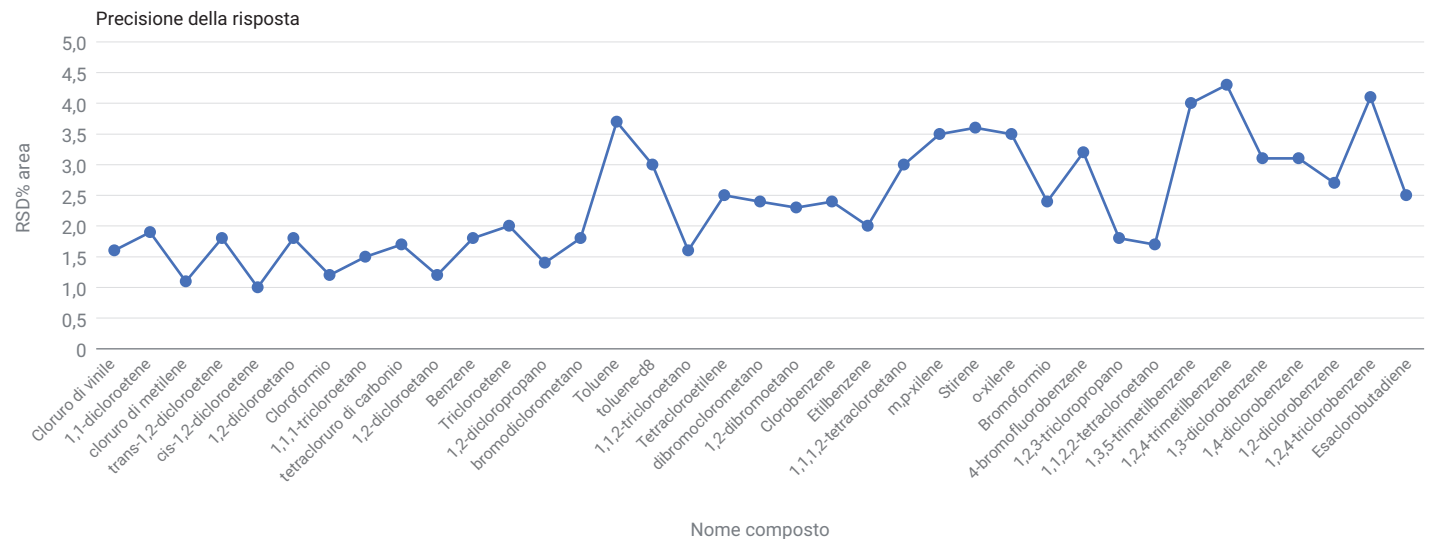


Figura 2. Precisione dell'area di sei vial di standard di calibrazione a 20 µg/L in 5 mL di modificatore di matrice.

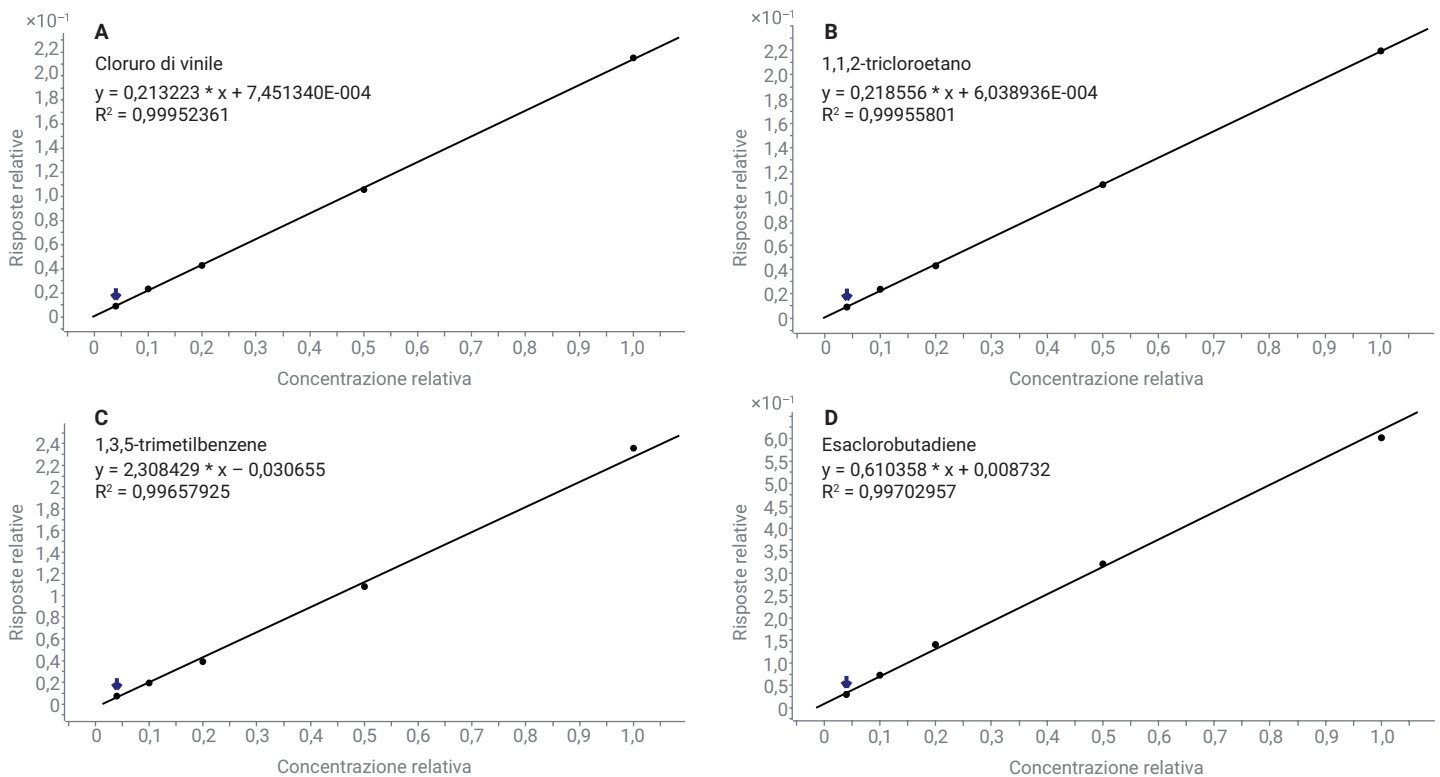


Figura 3. Curve di calibrazione per composti rappresentativi: (A) cloruro di vinile con $R^2 = 0,9995$; (B) 1,1,2-tricloroetano con $R^2 = 0,9995$; (C) 1,3,5-trimetilbenzene con $R^2 = 0,9965$; (D) esaclorobutadiene con $R^2 = 0,9970$.

Le prestazioni in termini di recupero del metodo sono state testate su 2 g di campioni reali di terreno a cui sono stati aggiunti 20 e 50 μL di standard di calibrazione a 10 mg/L (il che corrisponde a 50 e 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ di VOC nel campione di terreno). Il campione di terreno non addizionato è stato analizzato come bianco e la differenza tra il campione addizionato e il bianco è stata utilizzata per calcolare il tasso di recupero. In Figura 4 sono mostrati i cromatogrammi di un bianco di terreno e di due campioni di terreno addizionati. Il tasso di recupero del surrogato è risultato pari a:

- 103,5% per il toluene- d_8 e 109,7% per il 4-bromofluorobenzene a 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$
- 93,6% per il toluene- d_8 e 95,9% per il 4-bromofluorobenzene a 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$

Questi valori soddisfano i requisiti standard relativi al tasso di recupero del surrogato in un campione reale. I tassi di recupero dei 36 VOC target sono risultati compresi tra 78,2 e 125,9% a 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e tra 71,7 e 108,7% a 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Figura 5). I tassi di recupero hanno dimostrato l'equivalenza delle prestazioni rispetto ai risultati di riferimento dello standard HJ 642-2013.

I limiti di rivelabilità dello strumento (IDL) per i 36 VOC target e i due surrogati sono stati calcolati sulla base della precisione della quantificazione degli standard a 4 $\mu\text{g}/\text{L}$ in otto vial. Limite di rivelabilità (LOD) e limite di quantificazione (LOQ) del metodo tradotto (nell'unità $\mu\text{g}/\text{kg}$) in

bianco di sabbia di quarzo in base all'IDL sono riportati in Tabella 3 (Appendice) come riferimento del LOD e del LOQ in campioni reali di terreno o sedimenti. LOD e LOQ per i VOC in sabbia di quarzo sono risultati compresi tra 0,51 e 1,21 $\mu\text{g}/\text{kg}$ e tra 1,7 e 4,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ossia sono sufficienti a rilevare i VOC target al livello di qualche $\mu\text{g}/\text{kg}$ così come specificato dal metodo HJ 642-2013.

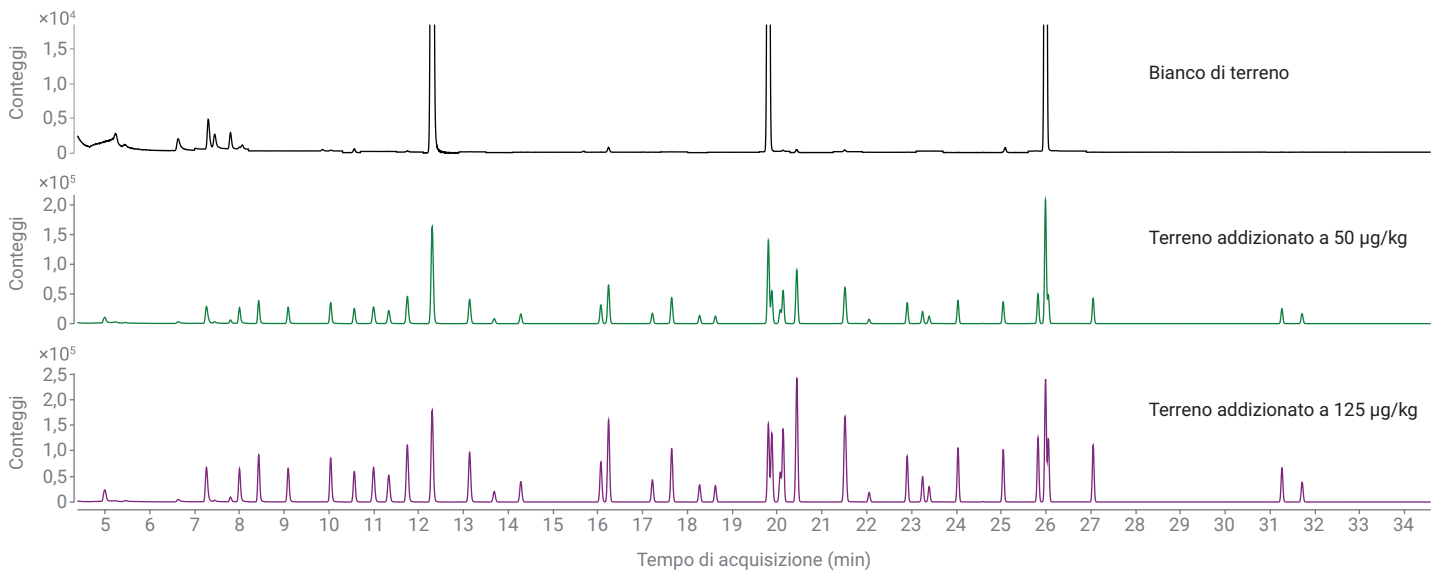


Figura 4. Cromatogrammi TIC di bianco di terreno e campioni di terreno addizionati.

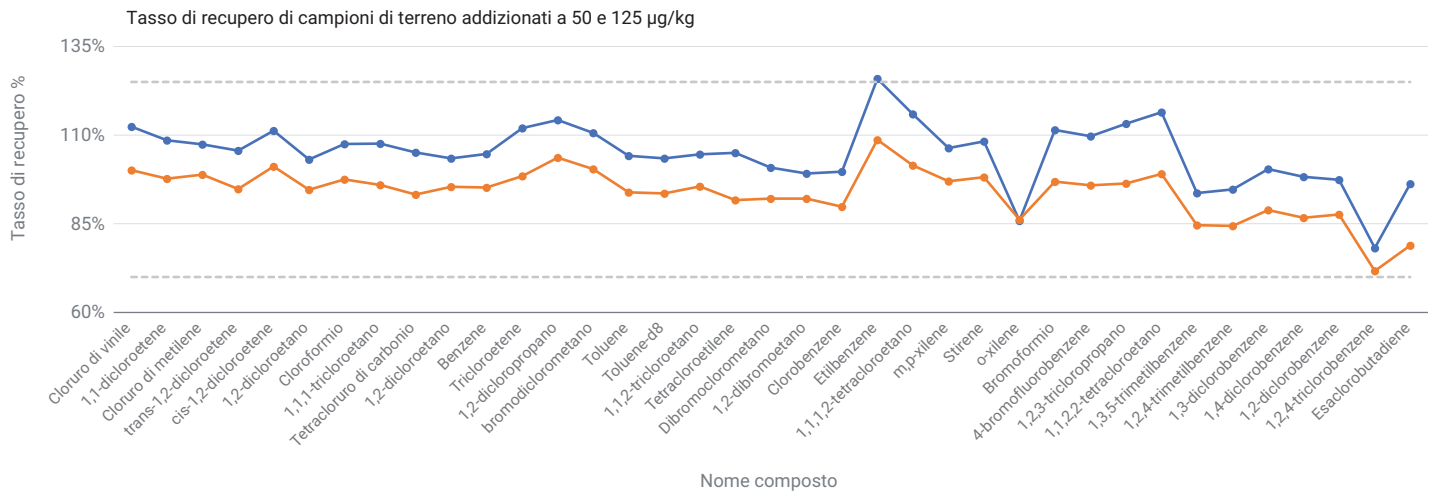


Figura 5. Tasso di recupero di campioni di terreno addizionati.

Conclusione

Questa nota applicativa ha dimostrato che il campionatore per spazio di testa 8697 è un mezzo eccellente per introdurre in un sistema GC i VOC intrappolati in terreni e sedimenti allo scopo di identificarli e quantificarli. L'abbinamento tra il campionatore per spazio di testa 8697, il GC 8860 e il sistema GC/MSD 5977B ha permesso di ottenere una buona ripetibilità, come dimostrato dalla precisione della risposta che è compresa tra 1,0 e 4,3% per i 38 VOC. Le curve di calibrazione dei composti target nell'intervallo di concentrazione testato (4-100 µg/L) presentavano una linearità soddisfacente, con coefficienti di correlazione superiori a 0,996 per tutti i composti. LOD e LOQ ottenuti sul sistema descritto hanno evidenziato prestazioni equivalenti a quelle dello standard HJ 642-2013. Il tasso di recupero dei campioni di terreno addizionati a 50 e 125 µg/kg è risultato compreso tra 78,2 e 125,9% e tra 71,7 e 108,7%, dimostrando pertanto che il campionatore per spazio di testa 8697 accoppiato al sistema smart GC 8860 è in grado di eseguire analisi affidabili e accurate dei VOC in campioni reali di terreni e sedimenti.

Bibliografia

1. Standard cinese del settore della protezione dell'ambiente HJ 642-2013: Soil and Sediment–Determination of Volatile Organic Compounds–Headspace-Gas Chromatography/Mass Method. Ministero cinese per la protezione dell'ambiente (pubblicato il 21 gennaio 2013).

Appendice

Tabella 3. Linearità dello strumento, LOD, precisione dell'area e tasso di recupero alle condizioni operative applicate.

Nome	RT/min	Formula del CF	R ² CF	RSD% della risposta	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Tasso di recupero	
							50 µg/kg	125 µg/kg
Cloruro di vinile	4,997	$y = 0,213223 * x + 7,451340E-004$	0,9995	1,6	1,22	4,05	112,4%	100,1%
1,1-Dicloroetene	7,271	$y = 0,280056 * x + 0,002079$	0,9994	1,9	0,62	2,06	108,5%	97,7%
Cloruro di metilene	8,004	$y = 0,251349 * x + 0,002364$	0,9992	1,1	0,73	2,43	107,4%	98,9%
trans-1,2-dicloroetene	8,435	$y = 0,287348 * x + 0,002651$	0,9991	1,8	0,83	2,77	105,6%	94,8%
cis-1,2-dicloroetene	9,093	$y = 0,397743 * x + 0,003192$	0,9994	1	0,62	2,05	111,3%	101,2%
1,2-dicloroetano	10,040	$y = 0,297696 * x + 0,002091$	0,9994	1,8	0,75	2,48	103,1%	94,6%
Cloroformio	10,566	$y = 0,369739 * x + 0,005035$	0,9992	1,2	0,60	1,99	107,5%	97,5%
1,1,1-tricloroetano	10,999	$y = 0,329690 * x + 0,002463$	0,9995	1,5	0,62	2,06	107,6%	96,0%
Tetracloruro di carbonio	11,336	$y = 0,318289 * x + 0,002059$	0,9996	1,7	0,57	1,89	105,1%	93,3%
1,2-dicloroetano	11,746	$y = 0,193792 * x + 0,001507$	0,9993	1,2	0,74	2,45	103,4%	95,4%
Benzene	11,750	$y = 1,051625 * x + 0,006656$	0,9996	1,8	0,72	2,41	104,7%	95,2%
Tricloroetene	13,141	$y = 0,360773 * x + 0,002391$	0,9996	2	0,65	2,15	112,0%	98,5%
1,2-dicloropropano	13,689	$y = 0,291754 * x + 8,914385E-004$	0,9998	1,4	0,65	2,16	114,3%	103,7%
Bromodichlorometano	14,281	$y = 0,338244 * x + 0,001356$	0,9997	1,8	0,65	2,15	110,6%	100,4%
Toluene	16,069	$y = 1,164353 * x + 0,001734$	0,9997	3,7	0,85	2,85	104,2%	93,9%
Toluene-d8	16,243	$y = 0,883187 * x - 1,193050E-004$	0,9995	3	0,83	2,76	103,5%	93,6%
1,1,2-tricloroetano	17,217	$y = 0,218556 * x + 6,038936E-004$	0,9996	1,6	0,67	2,24	104,6%	95,5%
Tetracloroetilene	17,652	$y = 0,384694 * x + 0,002042$	0,9997	2,5	0,68	2,26	105,0%	91,7%
Dibromoclorometano	18,272	$y = 0,287628 * x + 6,739824E-004$	0,9992	2,4	0,71	2,38	100,8%	92,1%
1,2-dibromoetano	18,622	$y = 0,236576 * x + 2,992586E-004$	0,9991	2,3	0,82	2,74	99,2%	92,1%
Clorobenzene	19,884	$y = 1,062315 * x + 0,003659$	0,9997	2,4	0,68	2,28	99,7%	89,8%
Etilbenzene	20,071	$y = 0,587171 * x + 0,002820$	0,9995	2	0,61	2,04	125,9%	108,7%
1,1,1,2-tetracloroetano	20,135	$y = 2,915519 * x - 0,001669$	0,9997	3	0,62	2,06	115,9%	101,5%
m,p-xilene	20,442	$y = 2,580795 * x - 0,023563$	0,9983	3,5	0,70	2,34	106,4%	97,0%
Stirene	21,510	$y = 1,204945 * x - 0,009297$	0,9989	3,6	0,69	2,29	108,2%	98,1%
o-xilene	21,537	$y = 1,637392 * x - 0,019908$	0,9974	3,5	0,79	2,64	85,9%	86,2%
Bromoformio	22,055	$y = 0,350684 * x + 1,159518E-005$	0,9990	2,4	0,78	2,61	111,5%	96,9%
4-bromofluorobenzene	22,902	$y = 0,892720 * x + 0,002945$	0,9998	3,2	0,75	2,49	109,7%	95,9%
1,2,3-tricloropropano	23,249	$y = 0,801680 * x + 0,002143$	0,9994	1,8	0,75	2,48	113,2%	96,4%
1,1,2,2-tetracloroetano	23,397	$y = 0,617940 * x + 0,001429$	0,9995	1,7	0,74	2,48	116,5%	99,1%
1,3,5-trimetilbenzene	24,037	$y = 2,308429 * x - 0,030655$	0,9966	4	0,72	2,41	93,7%	84,6%
1,2,4-trimetilbenzene	25,046	$y = 2,284967 * x - 0,033058$	0,9963	4,3	0,82	2,74	94,7%	84,4%
1,3-diclorobenzene	25,823	$y = 1,737283 * x + 0,007524$	0,9997	3,1	0,68	2,26	100,4%	88,9%
1,4-diclorobenzene	26,054	$y = 1,710684 * x + 0,009649$	0,9997	3,1	0,73	2,45	98,2%	86,7%
1,2-diclorobenzene	27,052	$y = 1,626089 * x + 0,010158$	0,9995	2,7	0,64	2,12	97,4%	87,6%
1,2,4-triclorobenzene	31,265	$y = 1,080196 * x + 0,006445$	0,9996	4,1	0,95	3,17	78,2%	71,7%
Esaclorobutadiene	31,715	$y = 0,610358 * x + 0,008732$	0,9995	2,5	0,51	1,69	96,3%	78,9%

www.agilent.com/chem

DE4429.2920023148

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2021
Stampato negli Stati Uniti, 10 marzo 2021
5994-3073ITE