

Analisi di benzene e suoi derivati (BTEX) in acqua mediante gascromatografia



Il benzene e i suoi derivati, toluene, etilbenzene e isomeri dello xilene, sono costituenti di prodotti petroliferi minerali utilizzati in molti processi industriali come solventi e sono i principali costituenti idrosolubili dei derivati del petrolio. Solitamente sono presenti in campioni di terreno e acqua di falda vicino a siti di produzione e stoccaggio di petrolio, per via di perdite da vecchi serbatoi sotterranei di stoccaggio di combustibile e tubature. Questi inquinanti rappresentano un problema quando avviene la loro percolazione in acqua di falda per uso potabile e quando vecchie stazioni di rifornimento e depositi di combustibile vengono ristrutturati. Ciò costituisce un rischio per l'ambiente e la salute pubblica ed è il motivo per cui le agenzie ambientali considerano questi composti inquinanti prioritari.

L'agenzia per la protezione dell'ambiente (EPA, Environmental Protection Agency) degli Stati Uniti ha fissato il livello massimo consentito di benzene nell'acqua potabile a 5 ppb. In generale, il benzene e i suoi derivati sono una miscela idonea per monitorare la qualità dell'acqua potabile da molti punti di prelievo d'acqua (di superficie o sotterranea) e numerose agenzie hanno stabilito metodi analitici per effettuare l'analisi.

Negli Stati Uniti, la maggior parte dei metodi per composti organici volatili (VOC, volatile organic compound) possono essere usati per l'analisi di BTEX. Tali metodi includono EPA 524.2 ed EPA 8260.¹

Il metodo ISO 17943-2016 per la determinazione dei composti organici volatili nell'acqua è apprezzato anche nell'Unione europea ed è applicabile per l'analisi di composti BTEX.²

In Cina è presente un metodo specifico per il benzene e i suoi derivati, il metodo HJ 1067-2019,³ ma esistono numerosi altri metodi che si occupano di VOC in acqua o di BTEX come sottoinsieme dei VOC, tra cui HJ 686-2014, GB 11890-1089, HJ 810-2016 e HJ 639-2012.

Per limitare gli effetti dei BTEX sull'ambiente, è necessario sviluppare metodi analitici accurati, sensibili e affidabili per rilevarne la presenza. I campioni sono spesso composti da molti altri contaminanti, che possono interferire con l'analisi e contaminare il sistema gascromatografico. Quella dello spazio di testa statico è una delle tecniche più apprezzate per analizzare VOC in una varietà di matrici, in quanto elimina le tediose fasi di preparazione del campione e previene i problemi di contaminazione. HJ-1067-2019 utilizza analisi di spazio di testa statico per analizzare BTEX in acqua di superficie, acqua di falda e liquami domestici.³ Il sistema GC Agilent 8890, accoppiato con il campionatore per spazio di testa 8697, è in grado di conseguire facilmente le specifiche prestazionali per i composti riportati in dettaglio in HJ 1067-2019.⁴

A



B



Figura 1. (A) Fibra per SPME CAR-WR/PDMS da 95 µm (codice 5191-5875)⁸
(B) Dispositivo Arrow CAR WR/PDMS da 120 µm (codice 5191-5859).⁶

Mentre la preparazione del campione per lo spazio di testa statico lascia una porzione degli analiti nella matrice originale, l'uso dello spazio di testa dinamico (purge-and-trap) rimuove tutti i componenti volatili dal campione, lasciando i contaminanti non volatili nella matrice.⁵ I metodi dell'EPA degli Stati Uniti per l'analisi di VOC utilizzano la tecnica purge-and-trap. Sebbene offra in generale una migliore sensibilità, la tecnica purge-and-trap è più soggetta a complicazioni hardware come accumulo di sali, ostruzioni e inoltre corrosione di valvole, linee, aghi e sparger del percorso del campione.

Per determinare tracce di BTEX in acqua, è fondamentale evitare la perdita di questi analiti volatili durante lo stoccaggio e il trasporto dei campioni. Il metodo ISO 17943-2016, che è usuale nell'Unione europea, raccomanda la microestrazione in fase solida (SPME, solid phase microextraction), che combina estrazione e concentrazione in un'unica fase, rendendo il metodo rapido ed efficiente per la misurazione di BTEX a livello di tracce in campioni d'acqua.⁶⁻⁸

Agilent offre soluzioni complete, affidabili ed economiche per l'analisi del benzene e dei suoi derivati nell'acqua secondo una qualsiasi delle tecniche sopra illustrate. L'intero percorso del flusso, inerte dallo spazio di testa al rivelatore, offre un'inerzia affidabile che dà come risultato forma dei picchi, risoluzione e ripetibilità eccellenti.

Prassi ottimali

1. Per evitare la perdita di molecole volatili, è meglio eseguire l'analisi nel modo più rapido possibile (preferibilmente in un laboratorio a temperatura regolata) dopo la raccolta del campione.
2. Durante il campionamento, tutte le bolle d'aria devono essere eliminate dal vial.
3. Se l'analisi deve essere eseguita 14 giorni dopo la raccolta del campione, preservare i campioni aggiungendo una goccia di HCl:H₂O a una concentrazione 1:1 (non necessario se l'analisi viene eseguita entro 14 giorni).
4. Per abbassare il limite di rivelabilità quando si usa lo spazio di testa, aumentare il volume di iniezione. L'aggiunta di NaCl aumenta l'efficienza dell'estrazione mediante SPME. Ciò è dovuto alla diminuzione del coefficiente di ripartizione tra la fase liquida e quella gassosa, che consente a più analiti di suddividersi facilmente nello spazio di testa.

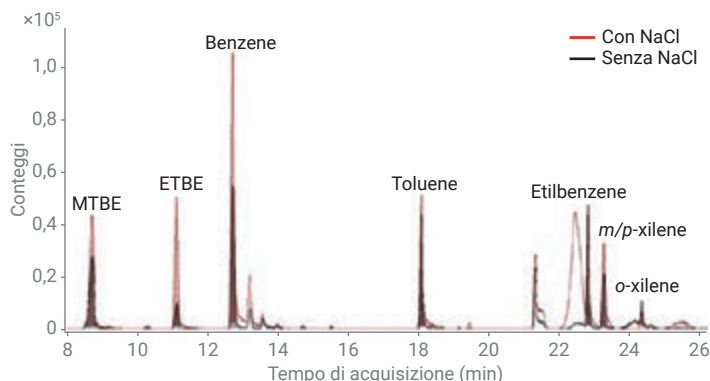


Figura 2. Cromatogramma di uno standard di BTEX di 0,8 ppb analizzato mediante un dispositivo Arrow CAR WR/PDMS SPME da 120 µm con NaCl (traccia rossa) e senza NaCl (traccia nera).⁸

5. Benzene, toluene ed etilbenzene manifestano degasaggio con la maggior parte delle trappole di purge-and-trap. Caropak B/Caropak C è la scelta più idonea per intrappolare i BTEX in modo efficiente.
6. L'estrazione mediante SPME è influenzata da numerosi fattori:
 - agitazione
 - temperatura
 - quantità di campione
 - dimensione del vial per spazio di testa
 - rapporto tra spazio di testa e fase acquosa
 - posizione della fibra rivestita nello spazio di testa

Mentre il metodo ISO 17943:2016 raccomanda uno spessore della pellicola di SPME di 75-85 µm, per l'analisi di BTEX in acqua si raccomanda CAR-WR/PDMS da 95 µm per via della sua selettività per gas e composti a basso peso molecolare (30-225 g/mol). La fibra per SPME CAR-WR/PDMS da 95 µm ha mantenuto una linearità (R^2) >0,99 e un'accuratezza di calibrazione tra 98,8 e 100,9% sull'intervallo di calibrazione per ogni analita target. I valori di MDL (limite di rivelazione del metodo) e LOQ (limite di quantificazione) per tutti i composti sono risultati rispettivamente <0,80 e <2,39 ppb.⁶

Tabella 1. Parametri di spazio di testa per SPME.⁶

Parametro	Valore
Nome testuale	ARROW-STD-V2.0
Strumento	SPME 1
Fase della fibra SPME	CAR-WR/PDMS da 95 µm (Figura 1)
Tempo di incubazione	5 minuti
Mescolatore	Mescolatore Heatex 1
Velocità del mescolatore Heatex (agitazione)	1.000 rpm
Temperatura del mescolatore Heatex (temperatura di estrazione)	40 °C
Agitatore	Nessuno
Tempo di estrazione del campione	24 minuti
Temperatura di estrazione	40 °C
Profondità di penetrazione del vial nel campione	40 mm
Velocità di penetrazione del vial nel campione	20 mm/s
Profondità di penetrazione dell'iniettore	40 mm
Velocità di penetrazione dell'iniettore	100 mm/s
Modalità del segnale di iniezione	Prima dell'esposizione della fibra
Tempo di desorbimento del campione	4 minuti
Porta di condizionamento	SPMEArrowCond 1
Tempo di condizionamento pre-desorbimento	5 minuti (ciclo analitico)/ 60 minuti (precondizionamento)
Temperatura della stazione di condizionamento della fibra	297 °C
Tempo di condizionamento post-desorbimento	0 minuti
Durata del ciclo del GC	5 minuti (impostato per sovrapposizione della sequenza)

Criteri di selezione della colonna per GC

La colonna per GC Agilent J&W HP-INNOWAX, dotata di una fase stazionaria in polietilenglicole (PEG) che presenta polarità e limiti superiori di temperatura elevati, è ideale per la separazione completa di m/p xileni in applicazioni nell'industria di trattamento degli idrocarburi (HPI, hydrocarbon processing industry). Queste colonne presentano un'inertanza di durata prolungata e resistono a cicli termici ripetuti fino ai limiti di temperatura superiori della colonna. Sebbene la risoluzione degli m/p xileni non sia un fattore critico allo scopo di determinare i contaminanti BTEX nell'acqua, il metodo HJ 1067-2019 raccomanda l'uso di una colonna PEG per la separazione di BTEX mediante sistema GC/FID. Si raccomanda una colonna con 6% di cianopropilfenile e 94% di dimetilpolisilossano (PDMS), come la colonna Agilent J&W DB-624, come colonna per conferma per escludere falsi positivi o falsi negativi dai risultati.

Tabella 2. Impostazioni per lo strumento per spazio di testa GC Agilent 8890-8697 per l'analisi di BTEX mediante il metodo HJ 1067-2019.⁴

Parametro	Valore
Campionatore per spazio di testa Agilent 8697	
Dimensione del loop	1 mL
Gas di pressurizzazione	Azoto
Temperatura del forno	80 °C
Temperatura del loop	80 °C
Temperatura della transfer line	100 °C
Tempo di equilibratura dei vial	40 min
Durata dell'iniezione	0,5 min
Dimensioni dei vial	20 mL
Pressione di riempimento	15 psi
Modalità di riempimento del loop	Predefinita
Agitazione dei vial	Livello 8
GC Agilent 8890	
Iniettore	Split/splitless, 200 °C, rapporto di splittaggio 10:1 Liner: dritto, disattivato, d.i. 2 mm (codice 5181-8818)
Colonna	Agilent J&W HP-INNOWax, 30 m × 0,32 mm, 0,5 µm (codice 19091N-213I)
Gas di trasporto	Azoto, 2 mL/min, flusso costante
Forno	40 °C (5 min), quindi 5 °C/min fino a 80 °C (5 min), quindi 30 °C/min fino a 200 °C (5 min)
FID	250 °C, idrogeno: 30 mL/min, aria: 300 mL/min

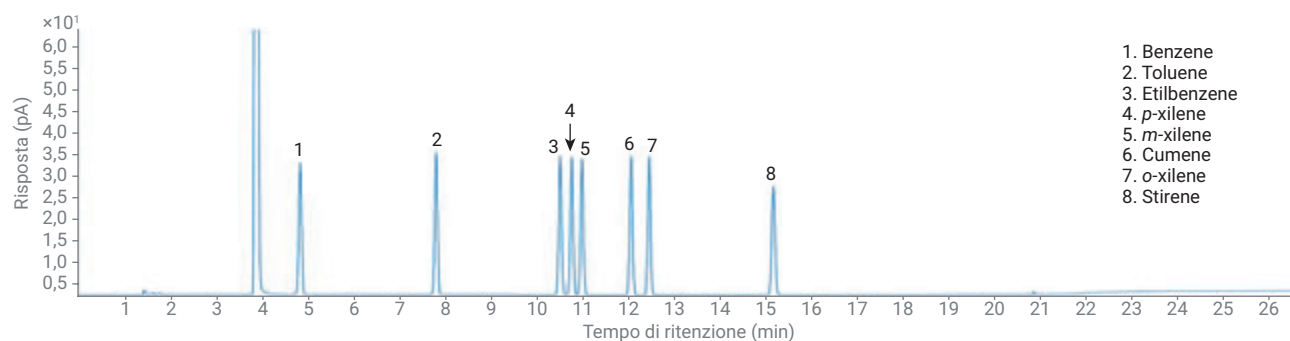


Figura 3. Cromatogramma degli otto composti target alla concentrazione di 200 µg/L.⁴

Il metodo ISO 17943:2016 raccomanda quanto segue.

- Colonna per GC di tipo specifico per VOC con una fase di difenil/dimetilpolisilossano (PDMS). La colonna Agilent J&W CP-Sil 5 CB è una colonna non polare per uso generale contenente una fase di PDMS al 100%. Per via degli estesi legami incrociati, la colonna CP-Sil 5 CB è altamente inerte e ideale per grandi iniezioni di solvente e quando non è richiesta la separazione degli isomeri dello xilene.
- 5% di fenile e 95% di PDMS, come la colonna Agilent J&W DB-5ms UI (122-5532UI). Come per altre fasi a bassa polarità, questa colonna per GC può essere usata quando non è richiesta la separazione di m/p-xilene.
- Fasi a polarità intermedia, tra cui 6% di cianopropilfenile e 94% di PDMS, come la colonna DB-624 UI (122-1334UI). Queste colonne sono in grado di separare gli isomeri dello xilene e sono progettate per l'analisi dei composti organici volatili (VOC) mediante GC/MS. Mentre per la più ampia categoria dei VOC sono raccomandate fasi stazionarie più lunghe (60 m) e più spesse (>1 µm), ciò non è necessario per l'analisi di BTEX.

Per un elenco delle colonne e dei prodotti di consumo per l'analisi di VOC mediante i metodi EPA 8260 B/C/D, EPA 524.2 ed EPA 624.1, si veda il documento Composti organici volatili nelle acque - Guida per ordinare prodotti di consumo per il flusso di lavoro ([5994-0345ITE](#)).

Bibliografia

1. [SW-846 Test Method 8260D](#): Volatile Organic compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS).
2. [ISO 17943:2016](#): Water quality – Determination of volatile organic compounds in water – Method using headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) following GC-MS.
3. [HJ 1067-2019](#): Water quality – Determination of benzene and its analogs – Headspace/Gas Chromatography.
4. Determinazione del benzene e dei suoi derivati in acqua con il campionatore per spazio di testa Agilent 8697 e il GC 8890 ([5994-3074ITE](#)).
5. Composti organici volatili nelle acque - Guida per prodotti di consumo Agilent per il flusso di lavoro GC/MS ([5994-0345ITE](#)).
6. Analysis of BTEX in water with a CAR-WR/PDMS 95 µm SPME Fiber ([5994-1104EN](#)).
7. Analysis of BTEX in Natural water with SPME ([SI-01251](#)).
8. Determination of VOCs in Water by GC/MS after Headspace-Solid-Phase Microextraction (HS-SPME) ([5994-1045EN](#)).

Tabella 3. Impostazioni degli strumenti GC/FID/MS per l'analisi di BTEX usando la colonna per GC Agilent J&W CP-Sil 5 CB.⁶

Impostazione	Valore
Liner per iniettore	Liner per iniettore, Ultra Inert, splitless, dritto, d.i. 0,75 mm (codice 5190-4048)
Modalità/temperatura di iniezione	Splitless/290 °C
Programmazione del forno	30 °C (mantenimento per 4 minuti); 4 °C/min fino a 100 °C (mantenimento per 0 minuti)
Tempo di equilibrizzazione	0,5 minuti
Modalità di controllo	Flusso costante (3 mL/min; 1,4 mL/min nel sistema MSD)
Colonna	Colonna per GC Agilent J&W CP-Sil 5 CB, 30 m x 0,25 mm, 1,00 µm (codice CP8770)
Restrittore sistema MSD	Tubo in silice fusa, 1,7 m x 0,15 mm (codice CP801505)
Restrittore sistema FID	Tubo in silice fusa, 0,7 m x 0,25 mm (codice CP802505)
Modalità del flusso di spurgo del setto	Standard a 3 mL/min
Flusso di spurgo verso lo split vent	15 mL/min a 0,75 minuti
Parametri di GC/FID (flusso costante di make-up e combustibile)	
Gas di make-up	He
Riscaldatore	300 °C
Flusso d'aria	400 mL/min
Flusso di H ₂	40 mL/min
Flusso di make-up	25 mL/min
Condizioni del sistema GC/MS Agilent 5977B	
Transfer line	260 °C
Modalità di acquisizione	Scansione
Solvent Delay (Ritardo solvente)	4 minuti
File di calibrazione	atune.u
Guadagno	1
Temperatura della sorgente MS	280 °C
Temperatura del quadrupolo di MS	150 °C

Informazioni per scegliere e ordinare facilmente

Per ordinare gli articoli elencati nelle tabelle riportate di seguito su Agilent Online Store, aggiungere gli articoli al proprio elenco Prodotti preferiti facendo clic sui collegamenti presenti nelle intestazioni delle tabelle Il mio elenco #. Dopodiché potrai immettere le quantità dei prodotti necessari, aggiungere i prodotti al carrello e procedere al pagamento. L'elenco rimarrà tra i Prodotti preferiti in modo che tu possa disporne per gli ordini futuri.

Se è la prima volta che usi Prodotti preferiti, ti verrà chiesto di inserire il tuo indirizzo e-mail per la verifica dell'account. Se sei titolare di un account Agilent esistente, potrai eseguire l'accesso. Se ancora non disponi di un account Agilent registrato, dovrai registrarne uno. Questa funzione è disponibile soltanto nelle regioni in cui è abilitato l'e-commerce. Tutti gli articoli possono essere ordinati anche tramite i normali canali di vendita e distribuzione.



Il mio elenco di colonne e prodotti di consumo per HJ 1067-2019

Descrizione	Codice
Standard e solventi	
Standard di B.E.T.X., 1 mL, metanolo, 2000 µg/mL	BTX-2000N
Standard di B.E.T.X., 1 mL, metanolo, 100 µg/mL	BTX-100-1
Acqua ultra pura per LC/MS InfinityLab, 1 L	5191-4498
Metanolo ultra puro per LC/MS InfinityLab	5191-4497
Colonna per GC e connettori per colonna	
Agilent J&W HP-INNOWax, 30 m x 0,32 mm, 0,5 µm	19091N-2131
Agilent J&W DB-624 UI, 30 m x 0,25 mm, 1,4 µm (colonna per conferma)	122-1334UI
Dado per colonna, con collare, autoserrante, iniettore/ rivelatore	G3440-81011
Ferrula, d.i. 0,4 mm, 15% grafite/85% Vespel, per colonna da 0,1 a 0,25 mm, 10/conf.	5181-3323
Prodotti di consumo per iniettore per GC	
Liner: dritto, disattivato, d.i. 2 mm, split/splitless	5181-8818
Setti BTO per iniettore, 11 mm, 50/conf.	5183-4757
Setti BTO per iniettore, 11 mm, 100/conf.	5183-4757-100
Guarnizione in oro Ultra-Inert, con rondella, 10/conf.	5190-6145
Guarnizione in oro Ultra-Inert, con rondella, 50/conf.	5190-6149
Prodotti di consumo per spazio di testa	
Sonda di campionamento, disattivata, per campionatore per spazio di testa Agilent 7697A	G4556-63825
Loop di campionamento da 1 mL, inerte	G4556-80106

Descrizione	Codice
Connessioni per transfer line	
Tubi in silice fusa, disattivati, 5 m x 0,32 mm, d.e. 0,43 mm	160-2325-5
Ferrula, poliimmide-grafite, 1/32", 5/conf.	0100-2595
Raccordo, riduttore interno, da 1/16" a 1/32"	0100-2594
Vial e tappi per spazio di testa	
Vial, chiusura a vite, per spazio di testa, ambrato, fondo arrotondato, 20 mL, 23 x 75 mm, 100/conf.	5188-6537
Tappi/setti, chiusura a vite, spazio di testa, 18 mm, color argento, magnetici, setti in PTFE/silicone, 100/conf.	8010-0139
Vial ambrato, chiusura meccanica, fondo piatto, 20 mm, 20 mL, 100/conf.	5067-0226
Tappo, a chiusura meccanica, PTFE/silicone, 20 mm, 100/conf.	5183-4477
Pinze di chiusura, manuali, per tappi da 20 mm	5040-4669
Pinze A-line e-crimper, elettroniche, per tappi da 20 mm	5191-5615
Sistema di purificazione Gas Clean	
Kit Gas Clean per sistemi 8890 e 8860; include filtro per il gas di trasporto unità di connessione da 1/8" con staffa di montaggio e sensore Gas Clean	CP179880
Cartuccia di ricambio per purificatore del gas di trasporto Gas Clean	CP17973
Kit per gas di trasporto Gas Clean per sistema 7890	CP17988

Il mio elenco di colonne e prodotti di consumo per ISO 17943-2016

Descrizione	Codice
Standard e solventi	
Standard di B.E.T.X., 1 mL, metanolo, 2000 µg/mL	BTX-2000N
Standard di B.E.T.X., 1 mL, metanolo, 100 µg/mL	BTX-100-1
Acqua ultra pura per LC/MS InfinityLab, 1 L	5191-4498
Metanolo ultra puro per LC/MS InfinityLab	5191-4497
Colonna per GC e connettori per colonna	
Colonna per GC Agilent J&W DB-5ms Ultra Inert, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm (raccomandata)	122-5532UI
Colonna per GC Agilent J&W DB-624 Ultra Inert, 30 m x 0,25 mm, 1,40 µm (risolve isomeri m/p dello xilene)	122-1334UI
Colonna per GC Agilent J&W CP-Sil 5 CB GC, 30 m x 0,25 mm, 1,00 µm	CP8770
Dado per colonna, con collare, autoserrante, iniettore/ rivelatore	G3440-81011
Dado per colonna, con collare, autoserrante, MSD	G3440-81013
Ferrula, d.i. 0,4 mm, 15% grafite/85% Vespel, per colonna da 0,1 a 0,25 mm, 10/conf.	5181-3323
Tubo in silice fusa disattivata Ultimate Plus, 5 m x 0,15 mm (restrittore per MSD)	CP801505
Tubo in silice fusa disattivata Ultimate Plus, 5 m x 0,25 mm (restrittore per FID)	CP802505
Prodotti di consumo per iniettore per GC	
Liner per iniettore, Ultra Inert, splitless, dritto, d.i. 0,75 mm	5190-4048
Liner per iniettore, Ultra Inert, splitless, dritto, d.i. 0,75 mm, 5/conf.	5190-4056
Setti BTO per iniettore, 11 mm, 50/conf.	5183-4757
Setti BTO per iniettore, 11 mm, 100/conf.	5183-4757-100
Guarnizione in oro Ultranert con rondella, 10/conf.	5190-6145
Guarnizione in oro Ultranert con rondella, 50/conf.	5190-6149
Prodotti di consumo per HS-SPME	
Fibra per SPME CAR-WR/PDMS da 95 µm, 3/conf.	5191-5875
Fibra per SPME smart, carbonio Wide Range/PDMS, 95/10, blu, 3/conf.	5610-5875
Dispositivo Arrow per SPME, carbonio WR/PDMS (carbonio Wide Range, polidimetilsilossano), 1,10 mm, 120 µm, azzurro, 3/conf.	5191-5859

Descrizione	Codice
Dispositivo Arrow per SPME smart, carbonio WR/PDMS (carbonio Wide Range, polidimetilsilossano), 1,10 mm, 120 µm, azzurro, 3/conf.	5610-5859
Kit di iniezione manuale con Arrow o fibra SPME	5191-5877
Anello di allineamento PAL3 (grigio), per iniettore split/splitless (per uso con 5191-5877)	G7371-67001
Dado Merlin Microseal, 100 psi	5182-3445
Merlin Microseal per uso generale (100 psi), Microseal di ricambio	5182-3444
Kit per SPME Merlin Microseal, per sistemi GC Varian/Bruker 1079, calibro 23	392609901
Microseal di ricambio per SPME Merlin Microseal, per sistemi GC Varian/Bruker 1079, calibro 23	392609902
Dado Merlin Microseal per uso con Arrow per SPME	5182-3446
Microseal di ricambio per uso con sonde Arrow per SPME da 1,1 mm	5182-3447
Microseal di ricambio per uso con sonde Arrow per SPME da 1,5 mm	5182-3448
Vial e tappi per spazio di testa	
Vial, chiusura a vite, per spazio di testa, ambrato, fondo arrotondato, 20 mL, 23 x 75 mm, 100/conf.	5188-6537
Tappi/setti, chiusura a vite, spazio di testa, 18 mm, color argento, magnetici, setti in PTFE/silicone, 100/conf.	8010-0139
Parti per sorgente MS	
Filamento, inerte	G7005-60061
Piastre di draw-out da 9 mm (raccomandate)	G3440-20022
Piastre di draw-out da 6 mm, inerti	G2589-20045
Sistema di purificazione Gas Clean	
Kit Gas Clean per sistemi 8890 e 8860; include filtro per il gas di trasporto, unità di connessione da 1/8" con staffa di montaggio e sensore Gas Clean	CP179880
Cartuccia di ricambio per purificatore del gas di trasporto Gas Clean	CP17973
Kit per gas di trasporto Gas Clean per sistema 7890	CP17988

Metti le nostre competenze al tuo servizio

CrossLab è una funzionalità Agilent che integra servizi e prodotti di consumo per favorire l'efficacia del flusso di lavoro, migliorare la produttività e potenziare l'efficienza operativa. In ogni interazione, cerchiamo di offrire informazioni cruciali che possano aiutarti a raggiungere i tuoi obiettivi. Offriamo un'ampia gamma di prodotti e servizi (dall'ottimizzazione del metodo alla formazione, alla rilocalizzazione dell'intero laboratorio e all'analisi delle operazioni) per aiutarti a gestire i tuoi strumenti e il tuo laboratorio e raggiungere ottime prestazioni.

Per maggiori informazioni su CrossLab visita la pagina www.agilent.com/crosslab



Per maggiori informazioni:

www.agilent.com/chem/voc-in-water

Acquista online:

www.agilent.com/chem/store

Per trovare un centro assistenza clienti Agilent nel tuo Paese:

www.agilent.com/chem/contactus

Italia

numero verde 800 012 575

customercare_italy@agilent.com

Europa

info_agilent@agilent.com

DE41945709

Le informazioni fornite sono soggette a modifica senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2022
Stampato negli Stati Uniti, 22 settembre 2022
5994-5344ITE

