

## Azoto come gas di purge nell'analisi P&T di VOC - DLGS 152/06

In questa nota tecnica si evidenzia come con la strumentazione P&T di Est Analytical abbinata alla GC/MS Agilent di ultima generazione consente l'uso dell'azoto come gas di purge per il concentratore P&T permettendo di raggiungere i limiti imposti dal DLGS 152/2006 Testo Unico Ambientale e successive modifiche.

### Introduzione:

La carenza di elio e l'aumento della domanda dal settore medico, scientifico e industriale, stanno causando l'aumento del prezzo di questa materia prima sempre più rara.

La tecnica di estrazione Purge&Trap prevede una fase di purge e una successiva concentrazione su trappola; l'elio viene utilizzato per strappare gli analiti volatili dalla matrice del campione al fine di concentrarli su una trappola analitica.

Il costo e le difficoltà nell'approvvigionamento dell'elio, ha reso necessario investigare sull'utilizzo di un altro gas come gas di purge.

Come l'elio, l'azoto è inerte quindi non ci sono problemi di reattività ma a differenza dell'elio, l'azoto è poco costoso. Di contro, la molecola di azoto è molto più grande di quella dell'elio e ciò può influire sull'efficienza della fase di purge. Inoltre, la dimensione della molecola può causare un eccesso di umidità durante il processo di purge. Per determinare in che modo la modifica del gas di purge influisca sugli analiti del metodo USEPA 8260D, è stato eseguito uno studio per la verifica delle performance utilizzando azoto.



P&T Centurion-Evolution 2 EST Analytical-GC/MS 8890/5977 Agilent

### Condizioni Sperimentali:

Il campionatore Centurion è stato predisposto con un Nitrogen gas restrictor e utilizzato in modalità "water" utilizzando una siringa. Il Purge and Trap EV2 con una trappola Vocab 3000 è stato impostato per lavorare con flussi di purge calibrati per il gas azoto. La transfer line di EV2 è stata collegata all'ingresso del GC per il trasferimento e la separazione degli analiti. Nel GC è stata installata una colonna DB-624UI da 30 m x 0,25 mm x 1,4 µm e il detector di massa è stato impostato per funzionare in modalità di SIM/SCAN.

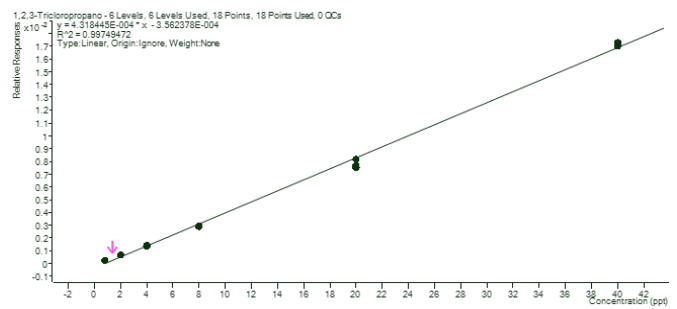
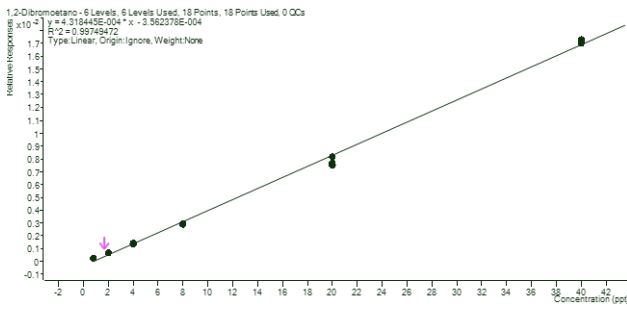
### Parametri sperimentali:

Purge and Trap Concentrator Evolution 2	
Trap Type	Vocab 3000
Valve Oven Temp.	130°C
Transfer Line Temp.	130°C
Trap Temp.	35°C
Moisture Reduction Trap (MoRT) Temp.	39°C
Purge Time	11 min
Purge Flow	40mL/min
Dry Purge Temp.	Off
Dry Purge Flow	40mL/min
Dry Purge Time	2.0 min
Desorb Pressure Control	On
Desorb Pressure	7psi
Desorb Time	0.5 min
Desorb Preheat Delay	5 sec
Desorb Temp.	250°C
Moisture Reduction Trap (MoRT) Bake Temp.	210°C
Bake Temp.	260°C
Spurge Vessel Bake Temp.	110°C
Bake Time	8 min
Bake Flow	85mL/min

Campionatore P&T Centurion WS			
Sample Type	Water	Number of Syringe Rinses	2
Sample Fill Mode:	Syringe	Sample Loop Rinse	On/10 sec
Sample Volume	25 mL	Sample Loop Sweep	Time 5 sec
Sample Prime Time:	7 sec	Number of Spurge Rinses	Syringe/2
Sample Transfer Time:	35 sec	Rinse Volume	25mL
Syringe Rinse	On/7mL	IS volume	5µL

Parametri GC/MS 8890/5977C	
Inlet	Split/Splitless
Inlet Temp.	220°C
Inlet Head Pressure	10.245
Mode	Split
Split Ratio	10:1
Column	DB-624UI 30m x 0.25mm I.D. 1.4µm film thickness
Oven Temp. Program	35°C hold for 1 min, ramp 15°C/min to 220°C, hold for 1.33 min
Column Flow Rate	1.3 mL/min
Gas	Helium
Total Flow	17.3mL/min
Source Temp.	230°C
Quad Temp.	150°C
MS Transfer Line Temp.	180°C
Scan Range m/z	35-300
Scans	5.2 scans/sec
Solvent Delay	0.7 min

Inizialmente è stata acquisita una curva di calibrazione a 6 punti in triplice replicato per ogni livello in un intervallo da 1 a 40 ppt utilizzando azoto come gas di purge.



Sono stati eseguiti dei test di ripetibilità condotti a due diversi livelli di concentrazione. In particolare sono state effettuate 8 repliche analitiche alla concentrazione di 1 ppt: riportiamo i risultati per le 2 molecole normate a 1 ppt nel dlgs 152/06.

Nelle figure 1 A e 1 B si evidenziano i cromatogrammi sovrapposti delle 8 repliche a 1 ppt

- 1,2 DibromoEtano IONE 107 (A) e
- 1,2,3 Tricloropropano IONE 75 (B)

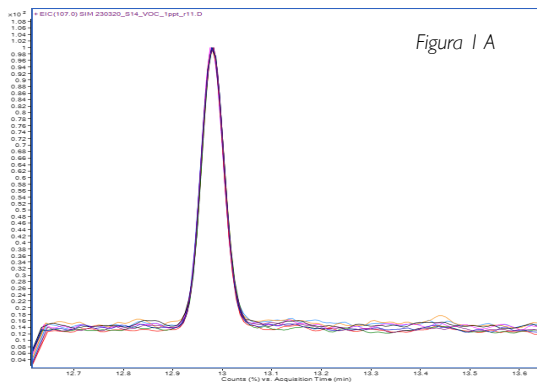


Figura 1 A

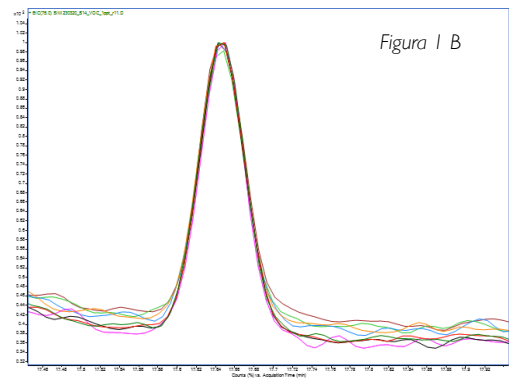


Figura 1 B

Dati ottenuti da quantificazione su curva a 6 punti sotto riportata

Media	1,024
Deviazione Standard	0,041
RSD%	4,018
CV%	2,432

Media	1,004
Deviazione Standard	0,036
RSD%	3,633
CV%	0,414

Per la valutazione del rapporto-segnale rumore sono riportati di seguito due cromatogrammi dell'analisi a 0.8 ppt estraendo solo lo ione 107, quantifier dell'1,2-dibromoetano e il 75 per l'1,2,3 tricloropropano.

Nelle figure 2 A e 2 B si evidenzia la sovrapposizione della risposta di un bianco e una a 1 ppt di concentrazione per gli "ioni quantifier" 107(A) e 75 (B).

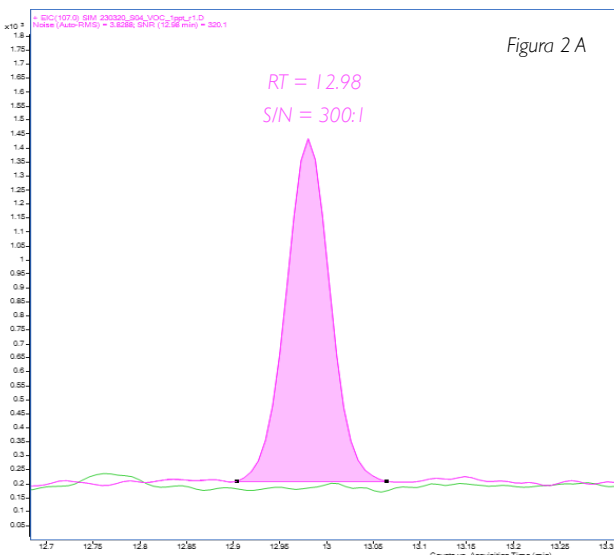


Figura 2 A

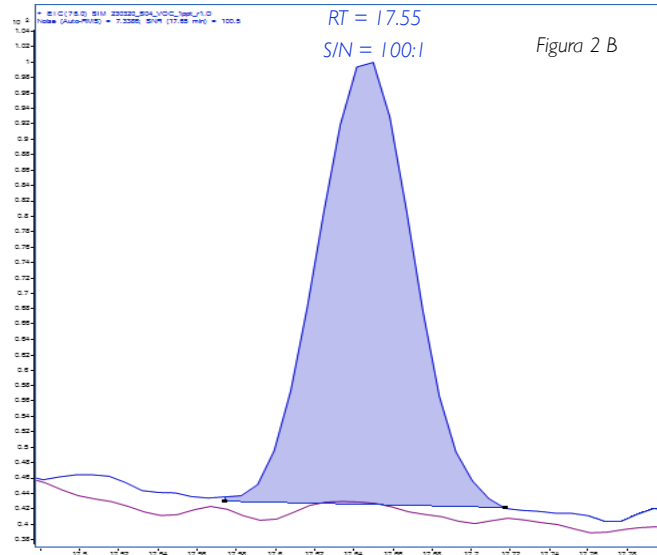
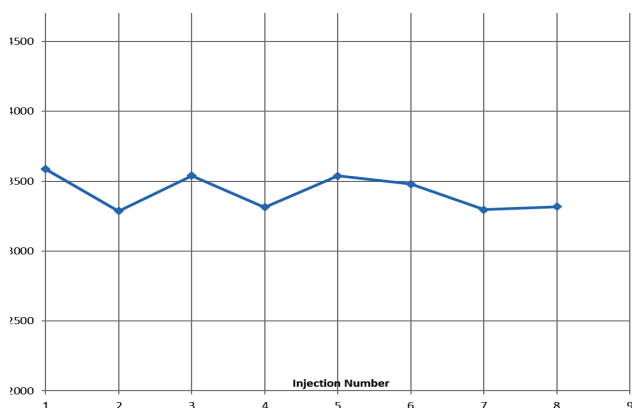


Figura 2 B

Si è proceduto al calcolo statistico dei valori di IDL per le due molecole prese in considerazione.

Area del picco traccia IONE 107



Parametri	
N	8
Confidence	0,99
t(p,N-1)	2,998
Amount, ppt	1
Spec, ppt	1,0

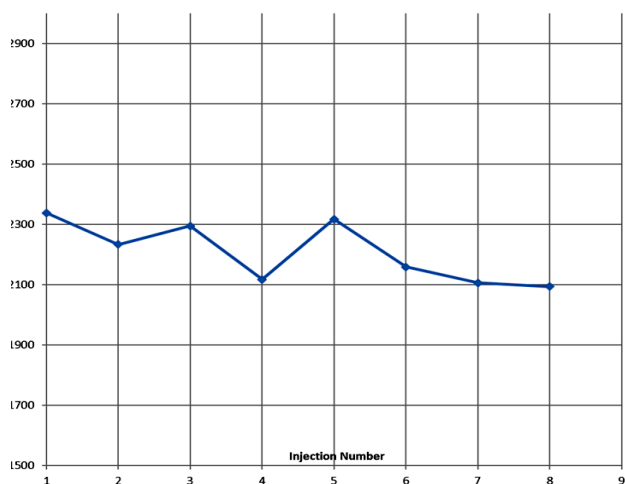
Iniezione	Peak Area
1	3586
2	3287
3	3539
4	3313
5	3539
6	3479
7	3297
8	3317

Min RDS: 3.7%

$$IDL = t \times (RSD/100 \%) \times \text{amount measured}$$

IDL 0,1 ppt

Area del picco traccia IONE 75



Parametri	
N	8
Confidence	0,99
t(p,N-1)	2,998
Amount, ppt	1
Spec, ppt	1,0

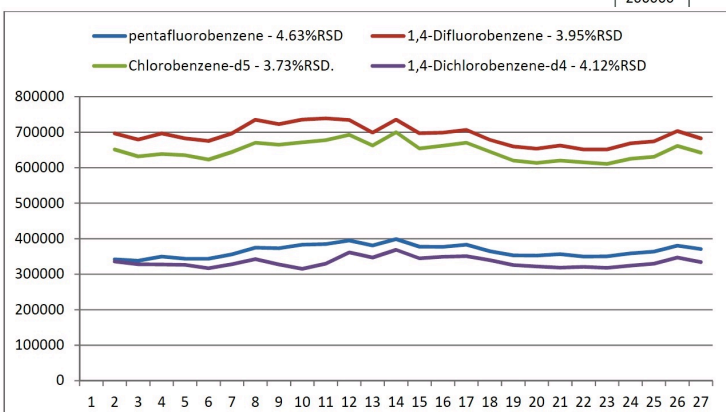
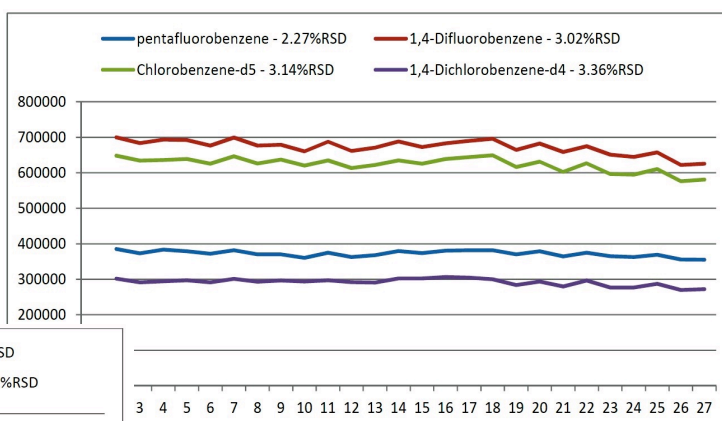
Iniezione	Peak Area
1	2338
2	2233
3	2295
4	2117
5	2317
6	2159
7	2105
8	2093

Min RDS: 4.6%

$$IDL = t \times (RSD/100 \%) \times \text{amount measured}$$

IDL 0,1 ppt

E' stata eseguita una serie di 25 bianchi utilizzando il gas di purge elio e il gas di purge azoto. È stata esaminata la stabilità delle risposte dello standard interno per determinare se il cambiamento nel gas di purge avrebbe influenzato la stabilità dell'IS nel tempo.



Oltre alle due molecole normate a 1 ppt nel dlgs 152/06 sono state verificate tutti i VOC comunemente richiesti nell'analisi delle acque dal decreto effettuando valutazioni di linearità e ripetibilità.

Analiti	RSD % 8 repliche 40 ppt	R <sup>2</sup> Calibrazione 1-50 ppt
Clorometano	2.2	0.988
Vinil cloruro	1.0	0.989
1,1-DicloroEtilene	1.5	0.994
trans-1,2-Dicloroetilene	1.1	0.994
1,1-Dicloroetano	1.1	0.997
cis-1,2-Dicloroetilene	1.0	0.996
Cloroformio	1.2	0.998
Benzene	1.2	0.999
1,2-Dicloroetano	1.4	0.993
Tricloroetilene	0.6	0.998
1,2-Dicloropropano	1.0	0.999
Bromodichlorometano	0.9	0.997
Toluene	1.3	0.999
1,1,2-Tricloroetano	1.8	0.998

Analiti	RSD % 8 repliche 40 ppt	R <sup>2</sup> Calibrazione 1-50 ppt
Tetracloroetilene	1.8	0.992
Dibromoclorometano	1.7	0.998
1,2-Dibromoetano*	1.6	0.995
Clorobenzene	1.4	0.997
Etilbenzene	2.9	0.998
(m+p) XILENI	2.9	0.999
Stirene	2.5	0.997
Bromoformio	1.4	0.996
1,1,2,2-Tetracloroetano	1.0	0.995
1,2,3-Tricloropropano*	2.1	0.997
1,4-Diclorobenzene	2.1	0.997
1,2-Diclorobenzene	2.7	0.998
1,2,4-Triclorobenzene	2.1	0.988
Esacloro-1,3-butadiene	2.4	0.997

#### Vantaggio economico:

L'implementazione della metodica in azoto ha un importante risvolto dal punto di vista economico.

I consumi di elio durante le fasi di campionamento P&T sono rispettivamente:

- Fase di Purging: 11 min a 40 mL/min= 440 mL
- Fase di Bake-up: 10 min 100 mL/min= 1000 mL

Poter sostituire l'elio con l'azoto comporta pertanto un risparmio di circa 1500mL di elio per campione.

Tenendo presente che il sistema automatizzato P&T Centurion-Evolution 2 EST Analytical-GC/MS 8890/5977 Agilent ha le potenzialità per poter lavorare in continuo senza la supervisione dell'operatore e considerando un tempo di analisi di circa 30 minuti per campione, la produttività massima applicabile per analisi di VOC è di 48 campioni al giorno, sulla base di ciò, i consumi di elio possono essere approssimati a circa:

- 72 Litri al giorno
- 500 Litri alla settimana
- 2.000 Litri mensili che corrispondono a circa 1 bombola ogni 4 mesi con un risparmio annuale di circa 2,5 bombole.

#### Conclusioni

Le nuove tecnologie e i materiali innovativi utilizzati permettono una gestione ottimale dell'umidità, grazie anche alla sorgente GC/MS Agilent Inert Extractor; la soluzione P&T-GC/MS EST Analytical-Agilent raggiunge le performance richieste per ottemperare ai requisiti imposti dal metodo EPA 8260 e ai limiti di legge previsti dalla vigente normativa DLGS 152/06.

Il P&T EST Analytical Evolution 2 abbinato all'autocampionatore Centurion WS è facilmente riconfigurabile per poter utilizzare come gas di purge azoto anziché elio.

I risultati della calibrazione soddisfano tutti i criteri del metodo utilizzando entrambi i gas di purge con MDL comparabili.

Ottimi risultati in termini di precisione e accuratezza sono stati ottenuti sia utilizzando elio che azoto come gas di purge.

L'azoto, a causa delle dimensioni della molecola, ha estratto un po' più di umidità durante la fase di purge rispetto al gas di elio; tuttavia ciò non ha influenzato i risultati sperimentali.



SRA Instruments S.p.A  
20063 Cernusco S/N (MI)  
Tel +39 02 9214 3258  
[www.srainstruments.com](http://www.srainstruments.com)  
[info@srainstruments.com](mailto:info@srainstruments.com)

SRA Instruments SAS  
69280 Marcy l'Etoile Lyon  
Tel +33 04 7844 2947  
[www.srainstruments.com](http://www.srainstruments.com)  
[info@sra-instruments.com](mailto:info@sra-instruments.com)



Agilent

Premier  
Solutions Partner