SCREENING DEI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI NEL SUOLO MEDIANTE SPME-GC/MS

Introduzione

La capacità di esaminare i campioni di suolo sul campo identificando i composti organici volatili (VOC) è uno strumento prezioso in cui sono richieste decisioni di campionamento quasi in tempo reale.

I risultati della procedura di screening possono essere utilizzati per guidare le attività di raccolta dei campioni e possono aiutare a identificare quali metodi di campionamento e/o estrazione sono più efficaci.

Il metodo di screening 3815 dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti (EPA) fornisce informazioni limitate sulla concentrazione di VOC riportando solo una stima della concentrazione totale di VOC in un campione. Questo metodo utilizza un rivelatore a fotoionizzazione (PID) senza alcuna tecnica di separazione, pertanto i singoli VOC e le loro relative concentrazioni non vengono identificati e riportati. [1] Campionamento utilizzando la siringa Custodion® SPME, con separazione e analisi utilizzando il GC portatile Torion® T-9/ MS, è stato utilizzato per identificare positivamente 37 VOC e le loro relative concentrazioni nel campo in meno di tre minuti.

I composti organici volatili (VOC) sono stati estratti e concentrati dal suolo utilizzando acqua, una tecnica di salatura e una siringa per microestrazione in fase solida (SPME) Custodion. Il gascromatografo/spettrometro di massa portatile Torion T-9 è stato utilizzato per separare e identificare 37 VOC in meno di tre minuti. La tecnica SPME GC/MS è veloce, affidabile ed elimina la necessità di speciali apparecchiature di laboratorio o solventi per lo screening VOC da matrici complesse sul campo.

Procedura sperimentale

La siringa Custodion SPME è costituita da una fibra SPME da 1 cm rivestita con 50-100 µm di film polimerico liquido, assorbente solido o una combinazione di essi. La fase polimerica SPME intrappola gli analiti bersaglio da aria, spazio di testa, liquidi o campioni solidi disciolti. [2] La fibra SPME è alloggiata all'interno della siringa Custodion in modo simile a una penna a sfera retrattile. Un pulsante di attivazione sulla parte superiore consente di estendere e ritrarre la fibra SPME all'interno e all'esterno di una guaina protettiva con una sola mano. In questa applicazione, è stata utilizzata una siringa Custodion SPME con una fase di polidimetilsilossano/divinilbenzene (PDMS/DVB) da 65 µm per estrarre composti volatili da un campione di terreno.

Come solvente di estrazione era necessaria solo l'acqua, che elimina le interferenze dei solventi organici durante l'analisi GC e riduce i costi complessivi di campionamento e analisi.

Parametri del metodo

I parametri del metodo GC/MS sono mostrati nella Tabella 1.

Solventi, standard e campioni

Table 1. GC/MS Method Parameters.

Sampling:	Solid phase microextraction (SPME)
SPME Phase:	Divinylbenzene/Polydimethylsiloxane (DVB/PDMS, 65 µm)
GC Inj. Temp:	250 °C
GC Column:	MXT-5, 5 m x 0.1 mm, 0.4 µm d_f
GC Carrier Gas:	Helium, 0.2ml/min., constant pressure
GC Column Temp:	40-280 °C at 2 °C/s
Transfer Line:	250 °C
Injector Split Ratio:	20:1
Mass Analyzer:	Toroidal ion trap (TMS)
TMS Mass Range:	41-500 Da
Ionization Mode:	In-trap electron impact
Detector:	Electron multiplier
Vacuum:	Roughing and turbo molecular pumps
Resolution:	Less than unit mass to 230 amu, nominal unit mass to 500 amu

Un campione di terreno di riferimento standard preparato dal fornitore con una miscela VOC di 42, composti a concentrazioni che vanno da ~15.000 µg/kg (15 ppm, w/w) a ~2400 µg/kg (2,4 ppm, w/w), è stato ottenuti e analizzati (NSI Solutions, Raliegh, NC). 5 mL di acqua con il 25% di NaCl (p/v) sono stati aggiunti a cinque grammi del campione di terreno addizionato. La fiala del campione è stata agitata vigorosamente a mano per 10 secondi, dopodiché la fibra Custodion SPME è stata esposta allo spazio di testa del campione per 50 secondi. La tecnica di scuotimento/esposizione è stata ripetuta cinque volte per un tempo di campionamento totale di ~ cinque minuti. Dopo l'estrazione, la siringa Custodion SPME è stata inserita nella porta di iniezione GC/MS Torion T-9 (250 °C) dove i VOC sono stati desorbiti e trasferiti in una colonna GC capillare a bassa massa termica (MXT-5, 5 mx 0,1 mm, 0,4 micron df). L'elio ad altissima purezza è stato utilizzato come gas di trasporto del GC in condizioni di flusso costante. Le condizioni del programma di temperatura del GC erano comprese tra 40 °C e 280 °C a 2 °C/s, per tempi di analisi totali inferiori a 2,5 minuti. Il GC è direttamente interfacciato al rivelatore MS, che ha un intervallo di massa di 41-500 Da e una velocità di scansione media di ~10 Hz. Una libreria di composti target di deconvoluzione definita dall'utente identifica positivamente i VOC.

Risultati e discussione

La Figura 1 mostra la separazione GC/MS dei VOC estratti da un campione di terreno addizionato. 37 dei 42 VOC sono stati identificati in meno di due minuti. In alcuni casi, gli analiti coeluivano (ad es. 1,3-dicloro-1-propene (E), toluene e composti di 1,1,2-tricloroetano 15-17) ma sono stati identificati positivamente dalla libreria di composti target utilizzando un algoritmo di deconvoluzione a bordo automatico. I cinque analiti non rilevati includevano 2-esanone, acetone, bromometano, cloroetano e clorometano.

Questi composti sono tutti molto volatili e potrebbero essere stati persi dal campione durante l'estrazione, persi prima dell'analisi attraverso la manipolazione, oppure questi particolari composti potrebbero aver subito una discriminazione selettiva durante il processo di campionamento SPME.

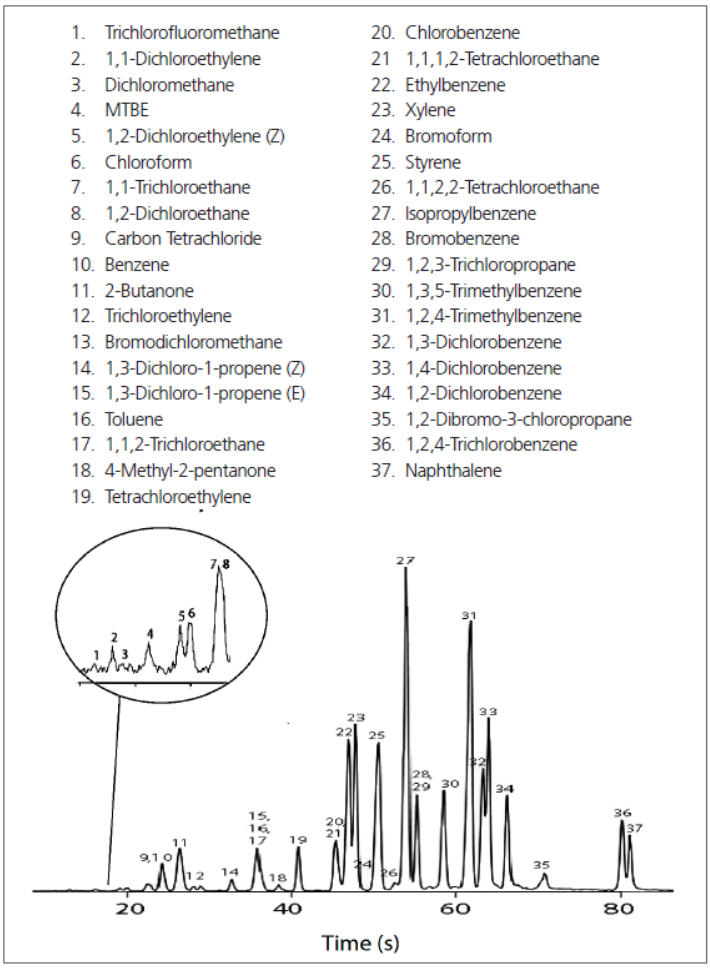

Figure 1. Chromatogram of 37 volatiles extracted from soil.

Conclusione

I Custodion SPME e Torion T-9 GC/MS sono particolarmente adatti per lo screening di analisi sul campo quasi in tempo reale di VOC e altri composti organici per supportare un rapido processo decisionale sul campo. Se sono necessarie ulteriori analisi del campione, i risultati possono essere ottenuti in pochi minuti. Questo metodo di screening dei campioni SPME-GC/MS consente all'utente di determinare la presenza di singoli VOC e le relative concentrazioni. Dopo lo screening iniziale, i campioni altamente concentrati possono essere diluiti prima di causare una contaminazione incrociata durante l'analisi su strumenti di laboratorio. Ciò riduce i costi di ri-analisi del campione e i tempi di fermo dello strumento dovuti al trascinamento e alla contaminazione che possono verificarsi a seguito dell'analisi di campioni altamente concentrati su sistemi GC-MS.

Bibliografia

[1] EPA SW-846 Method 3815 Screening Solid Samples for Volatile Organics, Revision 0, February 2007, http://www.epa.gov/epawaste/hazard/test methods/sw846/pdfs/3815.pdf.

[2] Zhang, Zhouyao; Pawliszyn, Janusz. Analysis for organic compounds in environmental samples by headspace solid phase microextraction. Journal of High Resolution Chromatography (1993), 16(12), 689-92.

QUANTANALITICA

Via Guido Rossa 14
23875 Osnago (LC) - Italy
Tel. +39 039 9280061
Fax. +39 039 9289636
info@quantanalitica.com
www.quantanalica.com