

Produzione e caratterizzazione di MR in matrice per contaminanti organici

*Stefania Balzamo, Elisa Calabretta,
Monica Potalivo*

*Servizio Metrologia Ambientale
ISPRA*

*Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca
Ambientale*

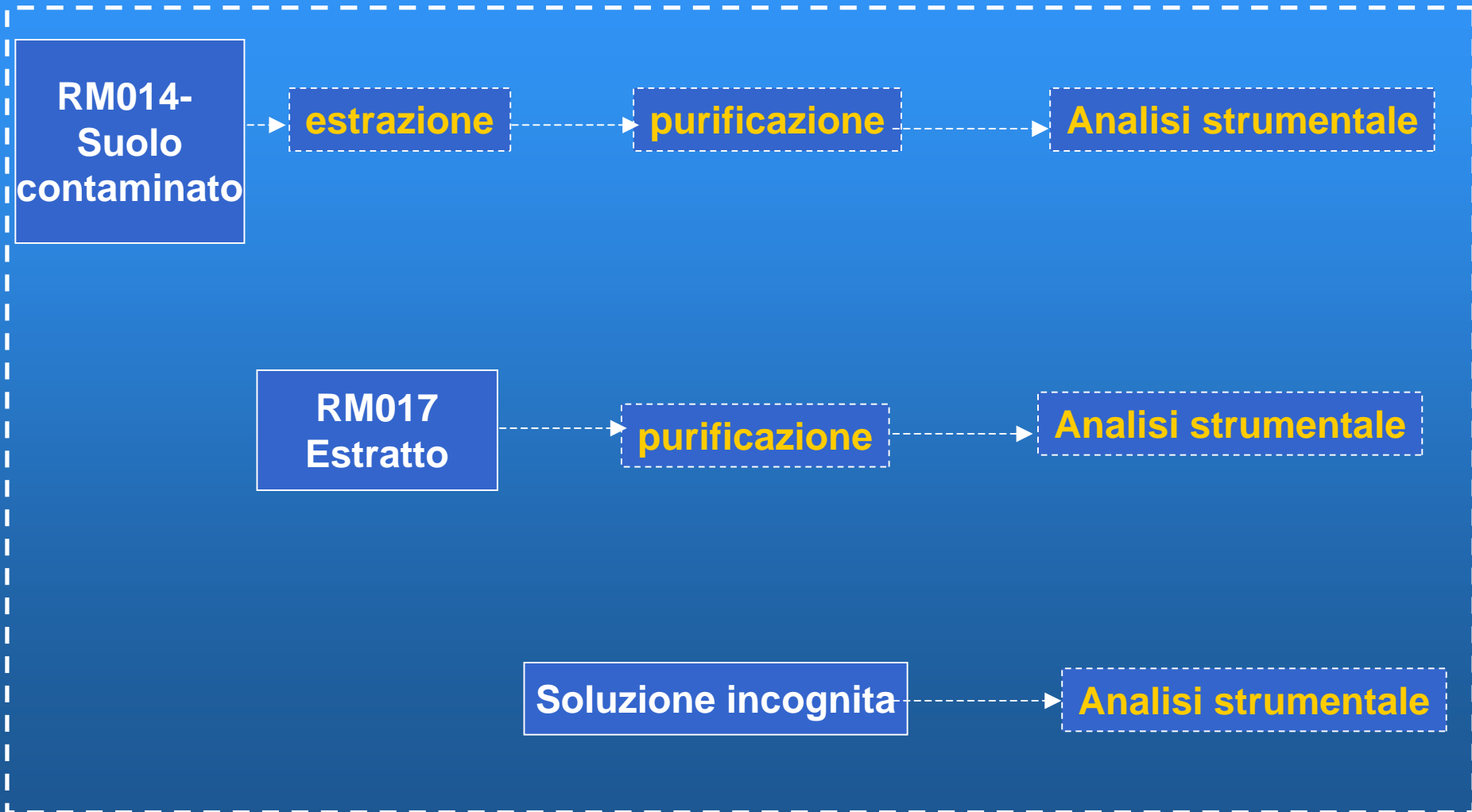
Oggetto dell'IC011

Interconfronto sulla determinazione di IPA in un suolo contaminato:

- Valutazione dell'intero processo di misura (dall'estrazione alla restituzione del dato analitico);
- Valutazione della fase di purificazione (dalla purificazione alla restituzione del dato analitico);
- Valutazione della fase strumentale (con e senza effetto matrice)



Processo analitico



Materiali di Riferimento per APAT IC011

- APAT -RM014 – Polluted Soil A(20g)-
($\mu\text{g}/\text{kgs.s.}$)
- APAT-RM017 – Estratto in n-esano (2mL)
($\mu\text{g}/\text{L}$)
- Soluzione incognita – Chemical Research 2000



Preparazione di APAT- RM014 (Polluted Soil A)

- **Materiale di riferimento costituito da suolo contaminato (miscela suolo+rifiuto)**
 - Essiccazione suolo a 50°C in stufa ventilata;
 - Setacciatura < 90µm;
 - Rifiuto con granulometria: 99,99 % < 60µm
 - Miscelazione suolo-rifiuto (cilindro rotante);
 - Omogeneizzazione per circa 1 mese



Omogeneità APAT- RM014

- **Omogeneità tra-bottiglie (CHN-EDXRF)**
- **Omogeneità intra-bottiglia (CHN-EDXRF)**
- **Omogeneità tra-bottiglie su IPA con GC-MS**



Valutazione dell'omogeneità di APAT RM014

- Analisi in GC-MS di: fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo[a]antracene e crisene.
- valutazione su 5 unità
- tre aliquote prelevate da ognuna delle 5 unità (15 misure per ogni IPA)
- stesso operatore



Ripetibilità ristretta

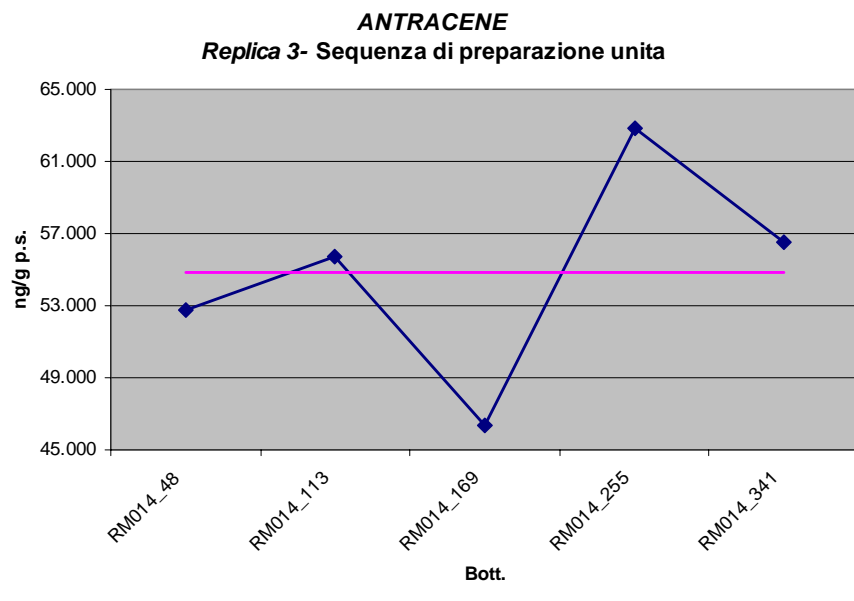
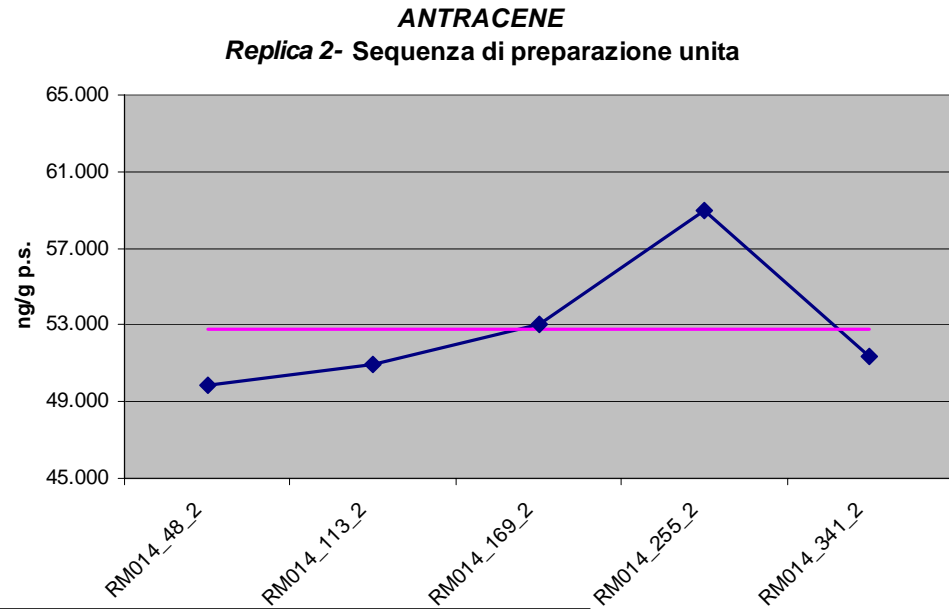
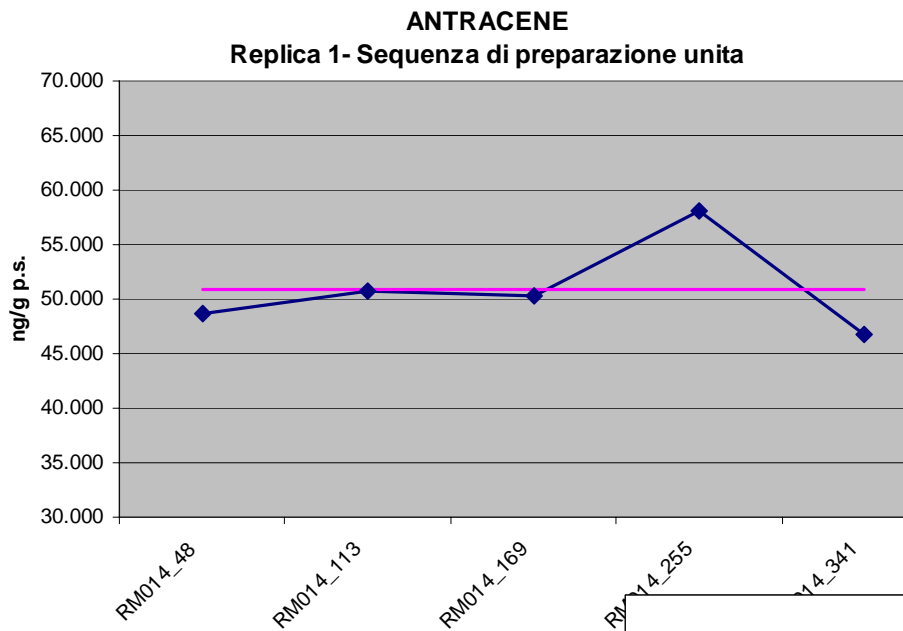
Valutazione dell'incertezza tipo della stima dell'eterogeneità residua

L'elaborazione dei dati sperimentali è effettuata con il metodo seguente:

- Valutazione per via grafica dell'assenza di una tendenza nei dati ordinati secondo la sequenza di misura;
- Valutazione per via grafica dell'assenza di una tendenza nei dati ordinati secondo la sequenza di preparazione delle unità;
- Verifica della normalità dei dati tramite i test di Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnof (il software statistico utilizzato è S-Plus);
- Verifica dell'omogeneità tra le varianze (test di Cochran's) (il software statistico utilizzato è S-Plus);
- Analisi della varianza (ANOVA) ad una via (il software utilizzato è Excel o S-Plus).



Valutazione dell'omogeneità: sequenza di preparazione delle unità



Valutazione dell'incertezza tipo della stima dell'eterogeneità residua APAT-RM014

	Fenan trene	Antra cene	Fluoran tene	pirene	benzo[a] antracene	crisene
	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹
u_{bb}	2.21	2.03	1.66	1.28	10,71	0.88



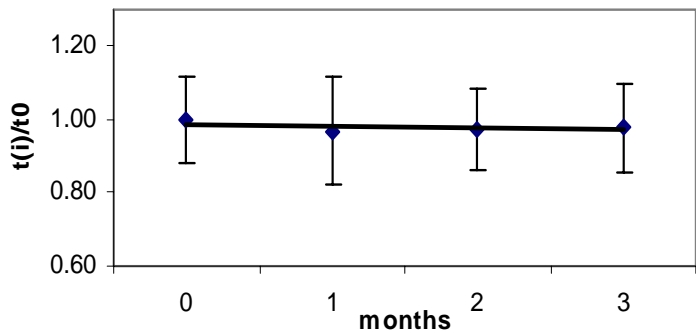
Stabilità APAT- RM014

- **Stabilità (metodo isocrono) – durata del circuito**
- **Stabilità (metodo isocrono) – durata della caratterizzazione di APAT- RM014**

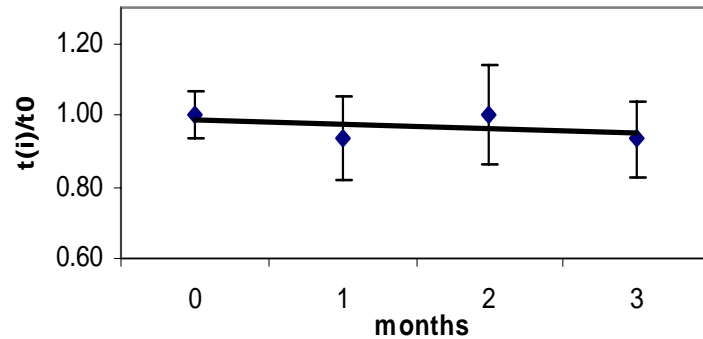


S t a b i l i t à

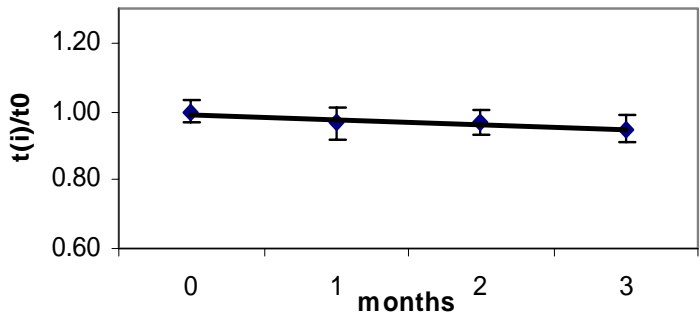
Phenanthrene



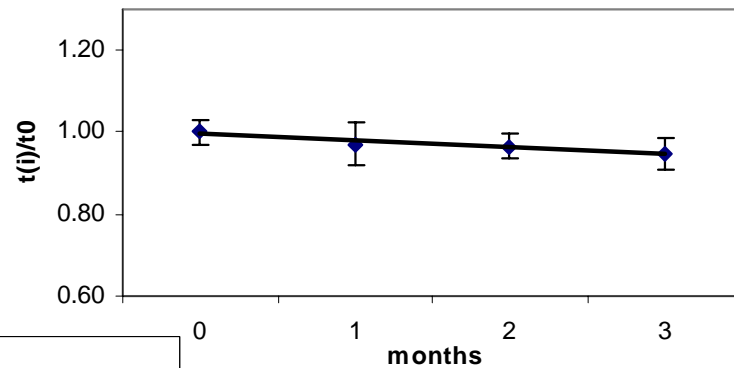
Anthracene



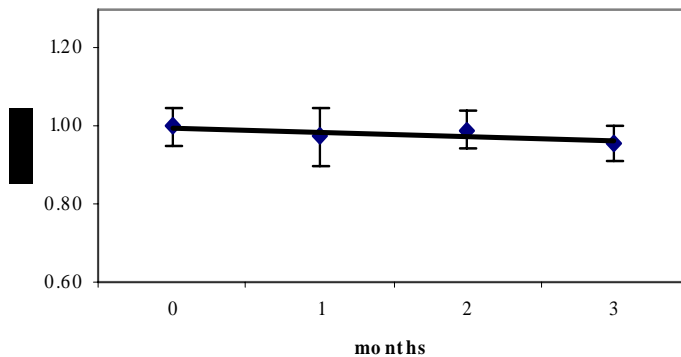
Fluoranthene



Pyrene



Benzo (a) Anthracene



Valutazione dell'incertezza tipo della stima della stabilità di APAT-RM014

	Fenan trene	Antracene	Fluoran tene	Pirene	Benzo[a] antracene
	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹	ng g ⁻¹
u_{smts}	1.89	1.89	1.20	1.08	2.97



Materiale di riferimento APAT- RM017 (Estratto)

- Estrazione in Soxhlet di 250g di APAT RM014
- n-esano
- 130 cicli
- ditali purificati in Soxhlet con n-esano
- volume finale 200mL



Valutazione dell'omogeneità di APAT RM017

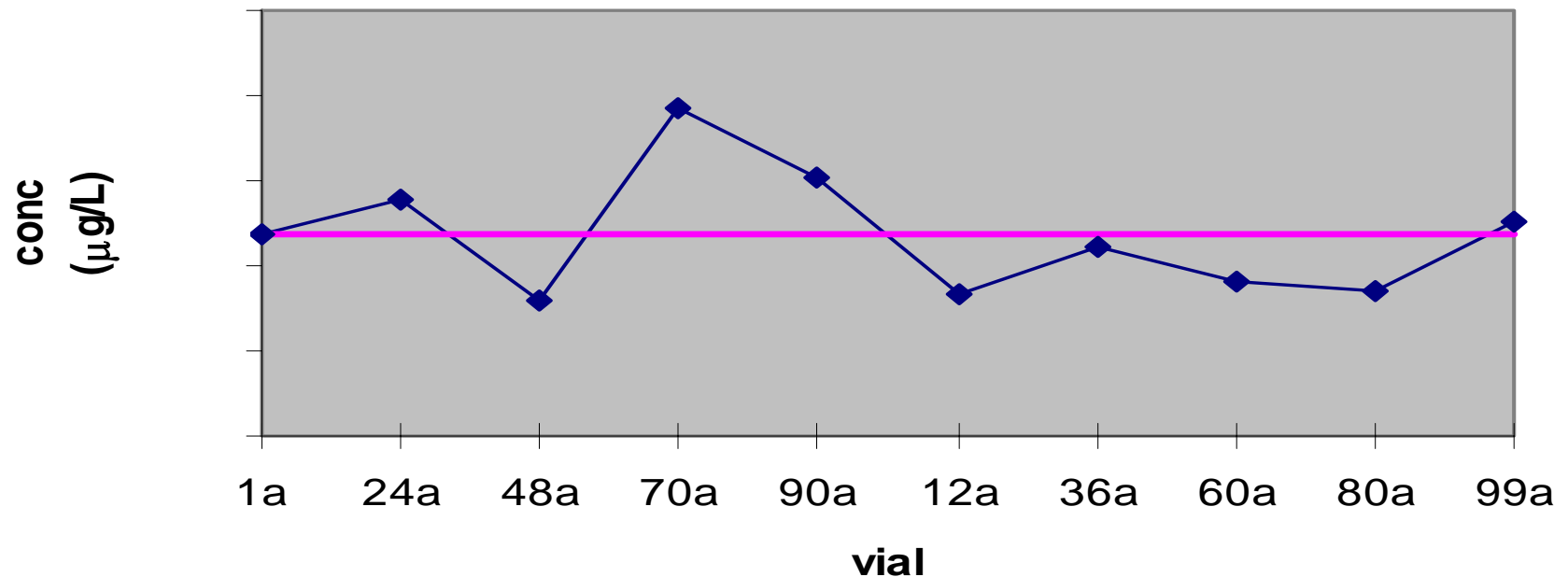
- Analisi in GC-MS (senza purificazione) di:
fenantrene, fluorantene, pirene,
benzo[a]antracene
- valutazione su 10 unità
- tre aliquote prelevate da ognuna delle 10 unità
(30 misure per ogni IPA)
- stesso operatore



Ripetibilità ristretta

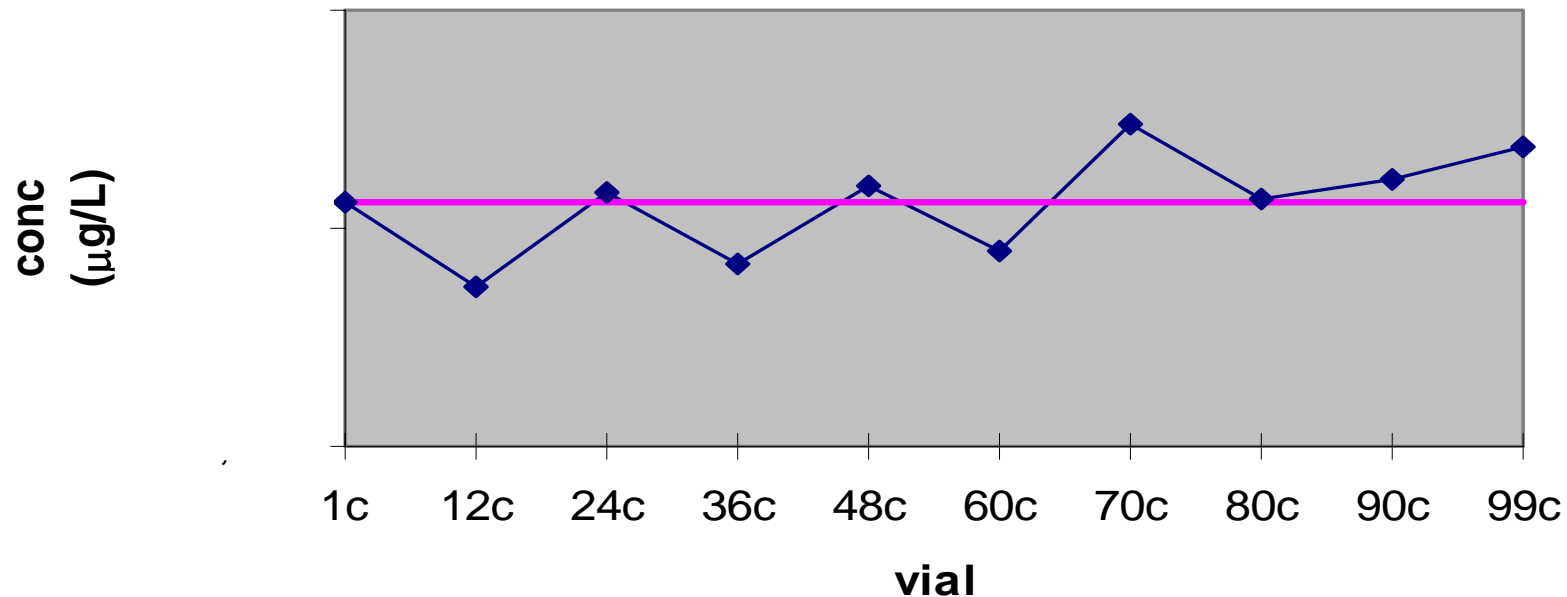
Valutazione dell'omogeneità: sequenza di misura (GC-MS)

Benzo(a)antracene
1° serie sequenza di misura



Valutazione dell'omogeneità: sequenza di preparazione delle unità

Benzo(a)antracene
sequenza di preparazione vial



Valutazione dell'incertezza tipo della stima dell'eterogeneità residua APAT-RM017

	Fenan trene	Fluoran tene	pirene	benzo[a] antracene
	ng mL ⁻¹	ng mL ⁻¹	ng mL ⁻¹	ng mL ⁻¹

Stabilità APAT- RM017

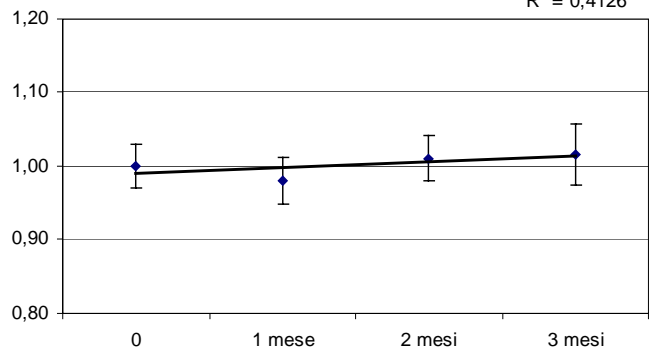
- Stabilità (metodo isocrono) durante la durata del circuito (3 mesi e $T = 20^{\circ}\text{C}$)
T di riferimento = -18°C
- 25 unità analizzate in GC-MS (ripetibilità ristretta)



Stabilità

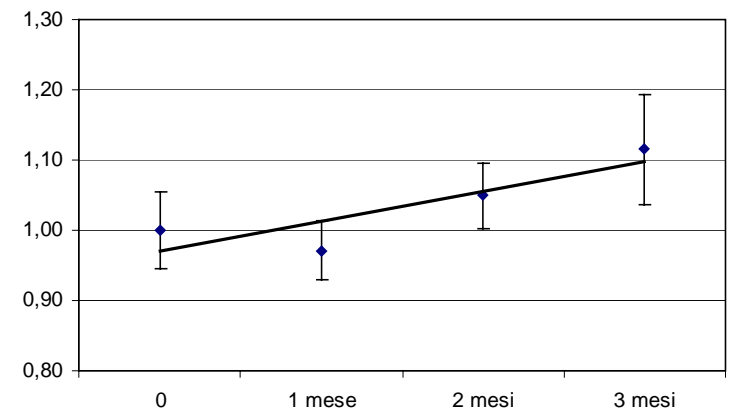
Fenantrene

$y = 0,0078x + 0,9821$
 $R^2 = 0,4126$



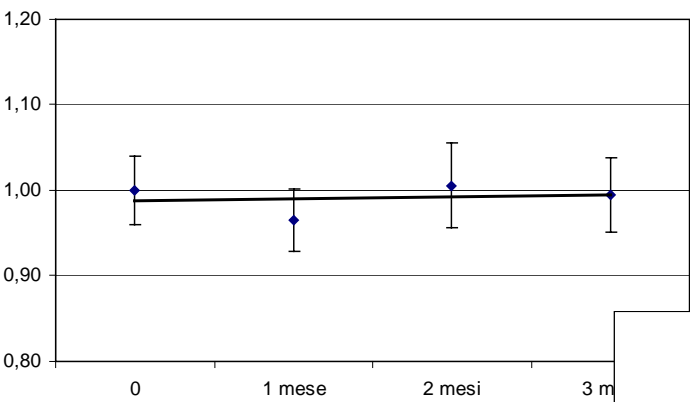
Pirene

$y = 0,0423x + 0,9281$
 $R^2 = 0,753$



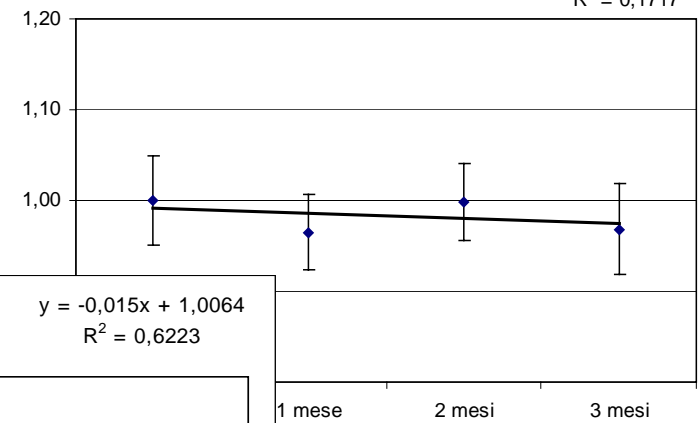
Antracene

$y = 0,0024x + 0,9852$
 $R^2 = 0,0299$



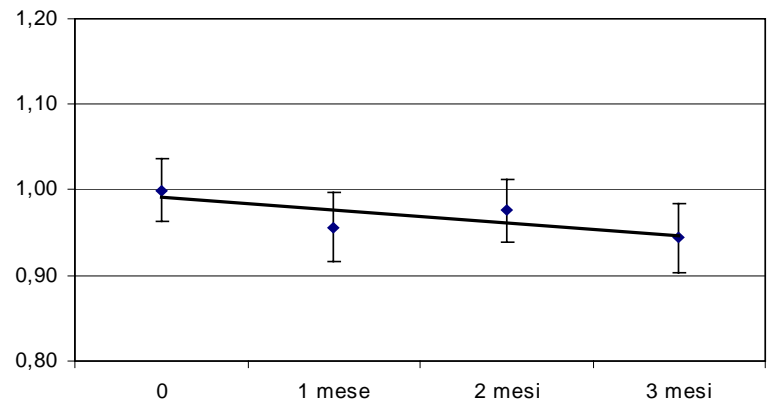
Fluorantene

$y = -0,006x + 0,9981$
 $R^2 = 0,1717$



Benzo(a)antracene

$y = -0,015x + 1,0064$
 $R^2 = 0,6223$



Valutazione del contributo all'incertezza della stabilità di APAT-RM017

	Fenan trene	Antracene	Fluoran tene	Pirene	Benzo[a] antracene
	ng mL ⁻¹	ng mL ⁻¹	ng mL ⁻¹	ng mL ⁻¹	ng mL ⁻¹
u_{smts}	0.83	1.73	2.05	3.02	10.97



Caratterizzazione Valore assegnato degli analiti

- Valore calcolato da dati ottenuti da laboratori esperti (nazionali ed internazionali)
 - JRC-IES
 - JRC-IRMM
 - ARPAT Toscana
 - ISPRA



Generalità dei metodi utilizzati

- Metodo caratterizzato da tre fasi distinte
 - Estrazione
 - Purificazione
 - Determinazione strumentale  GC/MS
- Diluizione isotopica

Procedure adottate dai laboratori esperti

Lab	Estrazione	Purificazione	Tecnica
A	Soxhlet: <i>Esano/Acetone (88:12), 24 hours (120 cicli)</i>	No	GC-MS
B	Soxhlet: <i>Esano (130 cicli)</i>	Silica Gel	GC-MS
C	Pressurized Fluid Extraction (ASE): <i>Diclorometano 2 cicli, 2000psi, 100 °C</i>	SPE, amino-silica	GC-MS
D	Pressurized Fluid Extraction (ASE): <i>Eexane/Acetone (70:30), 1 ciclo, 1500psi, 120 °C</i>	Gel di Silice	GC-MS



Protocollo del Metodo di caratterizzazione di APAT RM 014

Campioni

- 3 repliche indipendenti di RM 014
- 1 bianco procedurale
- Quantità del campione: 0.5 -1.5 g

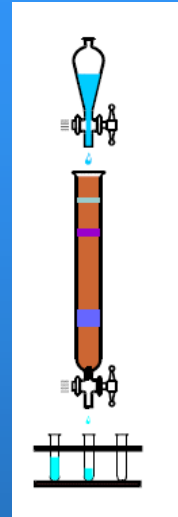
Estrazione

- Fortificazione dei campioni
 -
- Estrazione di tutti i campioni
 -
- Concentrazione dei campioni



Protocollo del Metodo di caratterizzazione di APAT RM 014

Purificazione



Determinazione: GC/MS modalità SIM

- 1 lettura per il bianco procedurale
- 3 letture per ciascuna replica indipendente di RM 014
- 3 letture per il MR

Condizioni gascromatografiche

Lab	Colonne utilizzate
A	DB17 MS 30 metri
B	HP 17 30 metri
C	DB5 MS 30 metri e DB17 MS 30 metri
D	DB17MS 30 metri, 250 μm d.i, 0.25 μm spessore del film



Grazie!

