

Attività nella misura degli Idrocarburi Policiclici Aromatici in campo ambientale



Marina Ricci
Laboratorio di Analisi Organica
Reference Materials Unit

IRMM - Institute for Reference Materials and Measurements

Geel - Belgium

<http://irmm.jrc.ec.europa.eu/>

<http://www.jrc.ec.europa.eu/>


Introduzione

- Presentazione IRMM, Unitá dei Materiali di Riferimento, Laboratorio di Analisi Organica

Attivitá sull'analisi degli IPA in campo ambientale

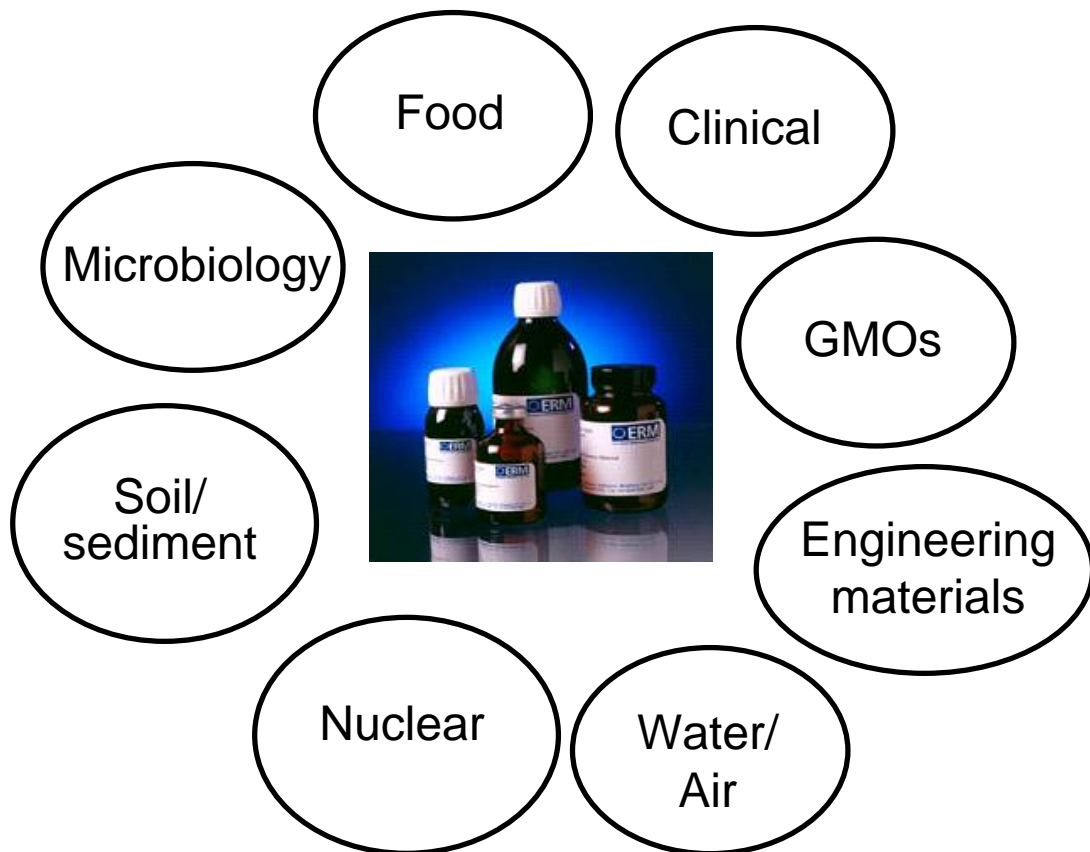
- Qualitá dell'aria: PM10 CRM for PAHs
- Qualitá dell'acqua: Materiali di Riferimento in matrice per l'analisi degli IPA

Conclusioni



**Missione dell' IRMM:
promuovere un sistema di misura europeo,
comune ed affidabile,
in supporto alle politiche
dell'Unione Europea.**

Confidence in Measurements®



>650 Materiali di Riferimento
=
standards per le misure

Catalogo on-line: <http://irmm.jrc.ec.europa.eu/>

ISO Guide 34

Produzione di
Materiali di
Riferimento



ISO/IEC 17025

Requisiti generali per i
laboratori di analisi.



Accreditazione ISO 17025 nel campo dell'analisi organica con **scopo flessibile**

Analisi di micotossine in cereali, mangime animale e matrici correlate con HPLC-DAD and HPLC-FLD

Aflatossina M1 in latte in polvere

Ocratossina A in grano

Analisi di PCBs e 5 IPAs in campioni ambientali con GC-MS

PCBs in mitili e sedimenti

IPA in suolo e materiale particolato

PCBs in olio di pesce

Sviluppo e validazione di metodi analitici correlati alla produzione dei nostri materiali di riferimento.

Analisi di diverse classi di contaminanti ed inquinanti in campo alimentare ed ambientale; il laboratorio si occupa anche di bioanalisi (proteine, DNA) e analisi di biodiesel.

Partecipazione in circuiti di valutazione delle prestazioni (Proficiency Testing)

- SWIFT-WFD
- APAT RM014: PAHs in terreni inquinati
- IMEP-23: the eight WFD PAHs in acque con presenza di acidi umici
- CCQM
- Quality Consult: PAHs in terreni contaminati

- ***Laboratorio di preparazione del campione***
 - 2 HPLCs (DAD, UV-Fluor., LSD)

- ***Laboratorio di Cromatografia***
 - 6 GCs (MS con EI e CI, FID)
 - 1 Accel. Solv. Extract.
 - 1 Gel Permeation Chrom.
 - 1 Estrattore Soxhlet automatico

- ***Laboratorio di LC-MS***
 - 2 LC-MS/MS (Linear Ion Trap)
 - 1 HPLC (Rapid Resolution)

Direttiva 2004/107/EC: As, Cd, Hg, Ni and IPA (benzo[a]pirene) nell'aria ambientale

Valore obiettivo per B[a]P: 1 ng/m³

Altri IPAs da monitorare sono B[a]A, B[b]F, B[j]F, B[k]F, I[1,2,3-cd]P, DiB[a,h]A

Il particolato é stato campionato in un tunnel, sottoposto a miscelazione, asciugatura e macinatura e imbottigliato in presenza di azoto.

«PM10»: particelle che passano attraverso un ingresso dimensionale selettivo, definito dalla norma EN 12341, con un'efficienza di interruzione del 50 % per un diametro aerodinamico di 10 µm

Metodo accreditato: analisi di fenantrene, fluorantene, B[a]A, B[a]P e B[ghi]P in suolo e materiale particolato con GC-MS.

Estensione prevista a: B[b]F, B[j]F, B[k]F, I[1,2,3-cd]P, DiB[a,h]A

Curva di calibrazione:

- preparazione gravimetrica da composti puri

Conferma Curva di calibrazione:

- CRM
- seconda preparazione gravimetrica da composti puri



Vrouw met weegschaal
c. 1662-1665 P. Vermeer

- Utilizzo combinato di due colonne cromatografiche (coeluizione di alcuni IPA)
- Quantifica con diluizione isotopica (IPA deuterati come standard interni)
- Accuratezza verificata con un materiale certificato in matrice

Direttiva Quadro sull'Acqua (WFD 2000/60/EC)

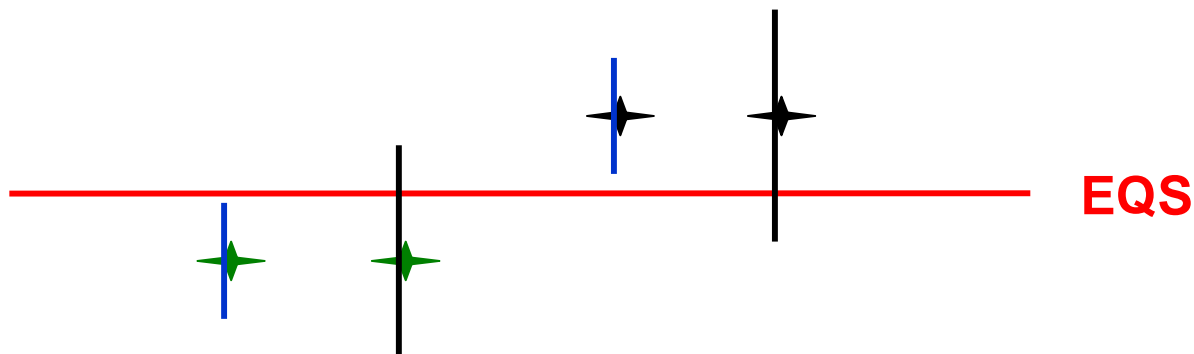


29 delle 33 Sostanze Prioritarie sono composti organici

Gli IPA inclusi sono:

Antracene, Fluorantene, Naftalene e la somma di B[a]A,
B[b]F, B[k]F, I[1,2,3-cd]P e B[ghi]P

Standard di Qualità Ambientale (EQSs) per le acque di superficie (sedimenti, biota)



EQS per IPA: 2 ng/L (!) to 2400 ng/L

Problematiche

- **Concentrazioni molto basse**



- **Bassa solubilità causata dalla apolarità**
- **Tendenza all'adsorbimento**
- **Omogeneità**



Non esistono al momento sul mercato materiali di riferimento certificati in matrice per l'analisi di sostanze organiche in acqua

Tentativi precedenti

- **Pesticidi organo-clorurati su cartuccia C₁₈ per estrazione in fase solida (LGC-1007)**
- **Pesticidi polari in acqua di rubinetto liofilizzata con aggiunta di NaCl (BCR-606)**
- **Soluzioni per spiking e.g. in metanolo o acetonitrile**

B.M. Gawlik, *et al.* Fresenius J Anal Chem (2001) 371:565-569



Screening methods for Water data InFormaTion in support of the implementation of the WFD (Jan 2004- Mar 2007)

- ✓ **Circuiti di valutazione su IPA e pesticidi organizzati a livello dell'Unione Europea (20-40 laboratori)**
- ✓ **IRMM, come partner del progetto, ha procurato i materiali di riferimento. Differenti approcci nella preparazione dei materiali sono stati seguiti, con l'intento di arrivare a fornire un campione il piu' vicino possibile ad un campione reale.**

C. Brunori *et al.* Trends Anal. Chem. 26 (2007) 10:993-1004
M. Ricci *et al.* Trends Anal. Chem. 26 (2007) 8:818-827



Differenti impostazioni utilizzate

1° circuito di valutazione

Spring water



PAHs



+

= RM 07

Spiking a carico del laboratorio

2° circuito di valutazione

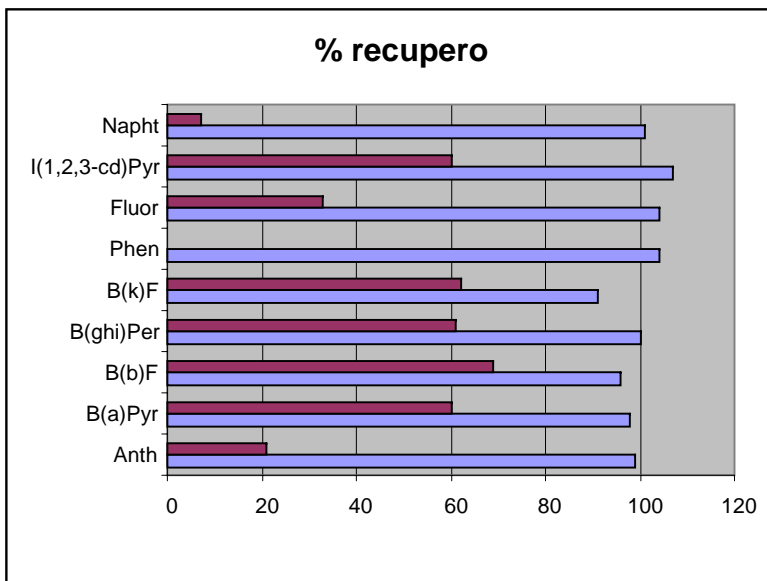
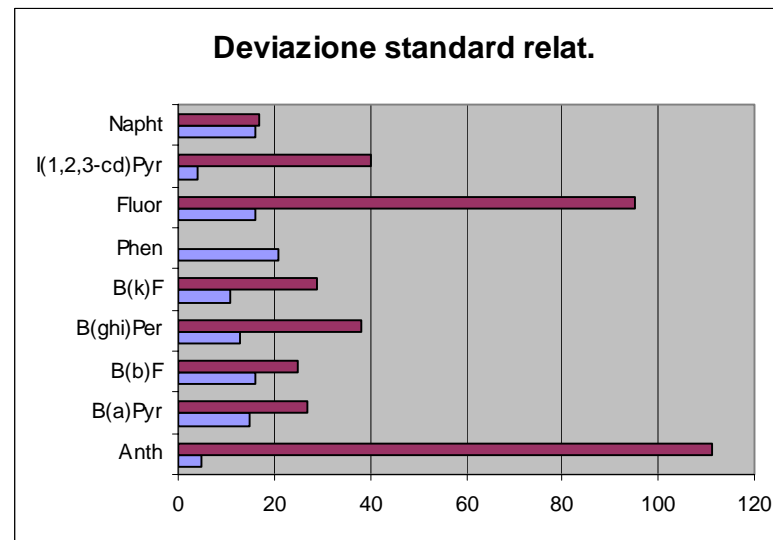
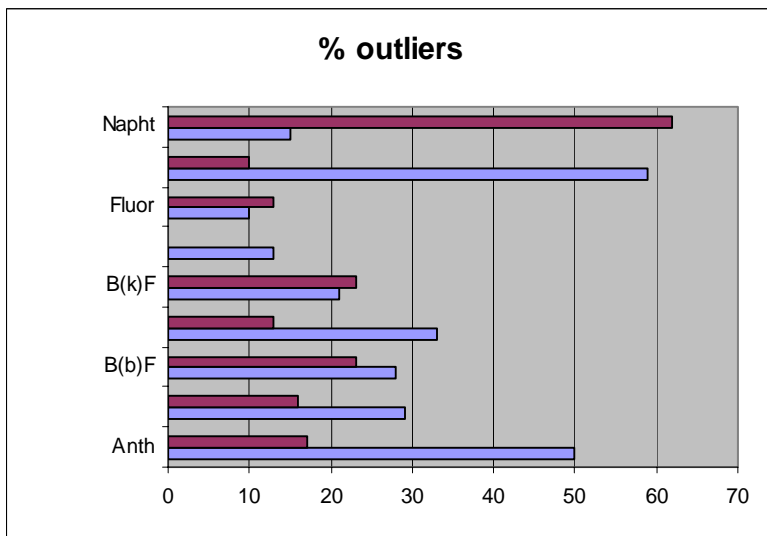
RM 14- PAHs
in river water



Acqua non filtrata!

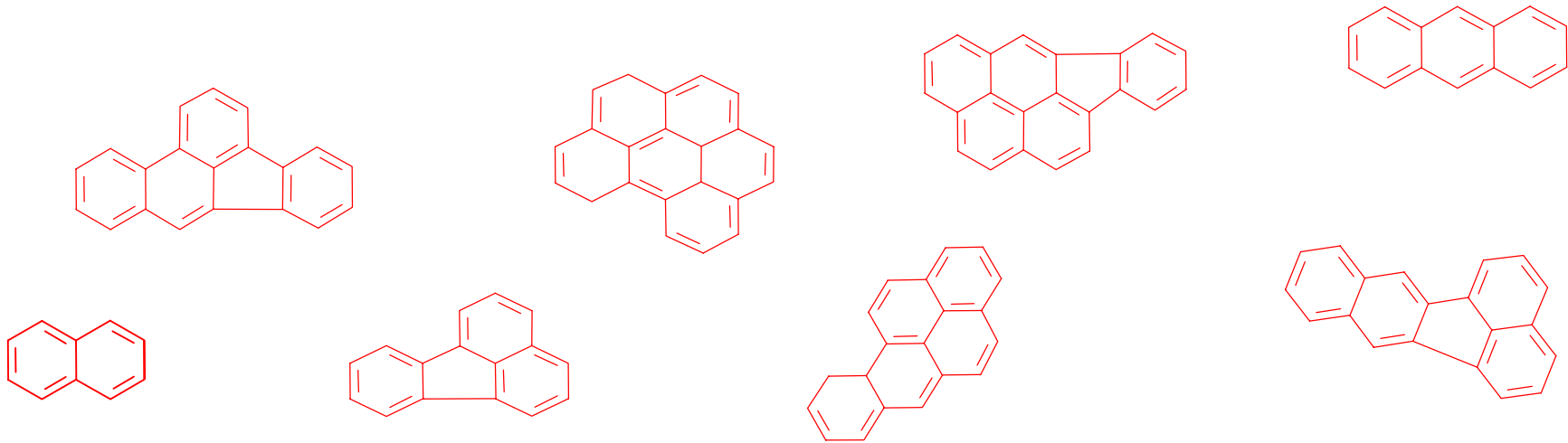
Spiking effettuato all'IRMM

| | RM 07 Conc. teorica: 0.15-1.40 µg/L | | | RM 14 Conc. teorica : 100-180 ng/L | | |
|------------------------|---|---------------------------|------------|--|---------------------------|------------|
| | Datasets | Valore di consenso (µg/L) | % recupero | Datasets | Valore di consenso (ng/L) | % recupero |
| Antracene | 40 | 1.03 | 99 | 18 | (31) | (21) |
| Benzo[a]pirene | 42 | 0.98 | 98 | 32 | 66 | 60 |
| Benzo[b]fluorantene | 40 | 0.67 | 96 | 30 | 81 | 69 |
| Benzo[ghi]perilene | 36 | 0.25 | 100 | 31 | 76 | 61 |
| Benzo[k]fluorantene | 39 | 1.09 | 91 | 31 | 74 | 62 |
| Fenantrene | 38 | 1.04 | 104 | - | - | - |
| Fluorantene | 41 | 1.20 | 104 | 24 | 43 | 33 |
| Indeno[1,2,3-cd]pirene | 34 | 0.16 | 107 | 29 | 60 | 60 |
| Naftalene | 34 | 1.42 | 101 | 21 | (12) | (7) |



| | RM 07 0.15-1.40 µg/L | RM 14 (campione non filtrato) 100-180 ng/L |
|------------------------------------|-------------------------|--|
| Recupero | 91-107 % | 33-69 % |
| Recupero medio | 100 % | 58 % |
| Deviaz. Stand. Relat. media | 13 % | 42 % |

- Campione di acqua filtrato 0.45 μm (superficiale / sotterranea): 500 mL
- 8 WFD IPA in acetonitrile: conc. dopo ricostit. 70-130 ng/L

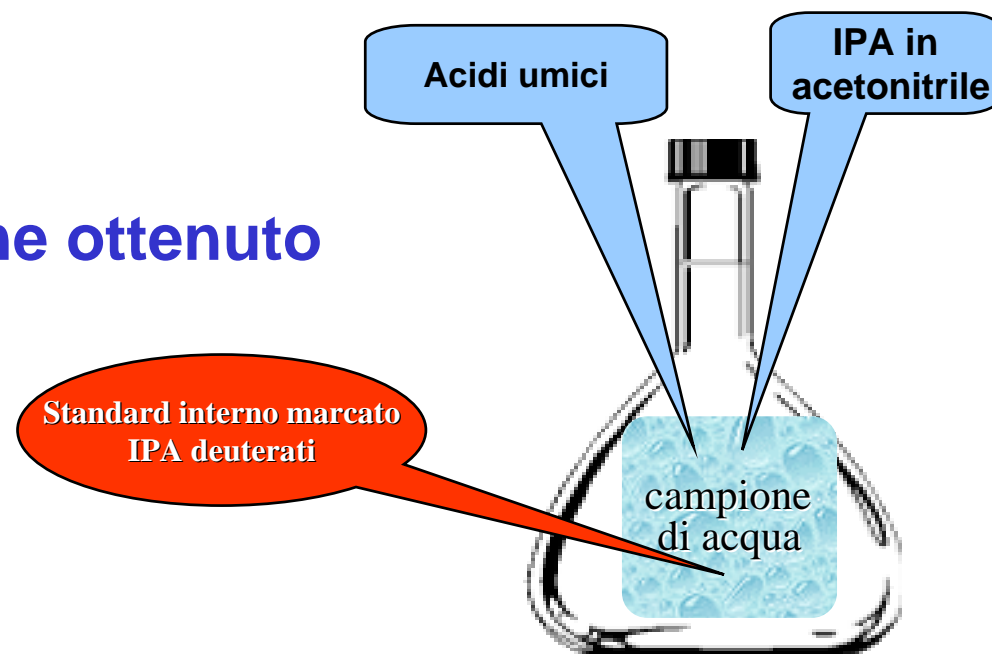


- Soluzione di acidi umici (simulatore di matrice): conc. dopo ricostit. ~4 mg DOC/L

Approccio testato nel nostro laboratorio:

1. estrazione liquido-liquido e SPE
2. GC-MS impiegando uno standard interno isotopicamente marcato per la quantifica.

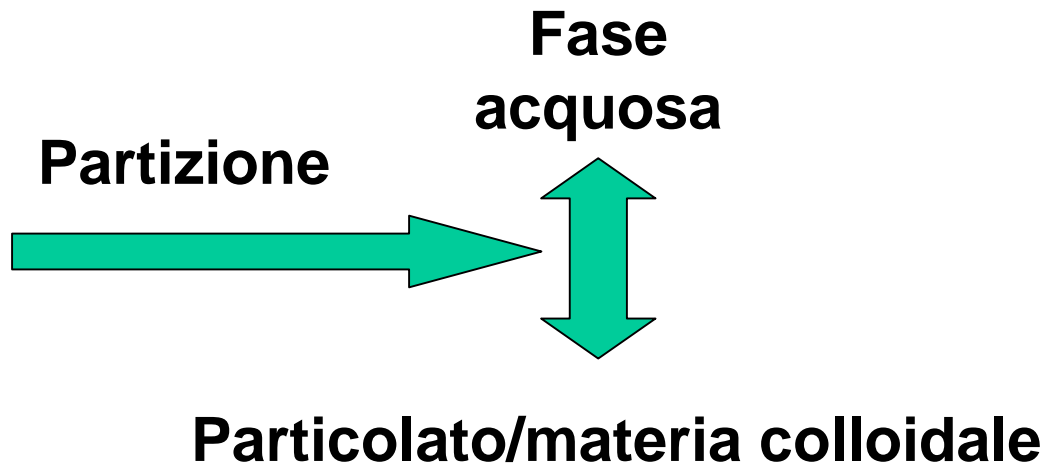
Il campione da analizzare viene ottenuto seguendo un protocollo di “ricostituzione”



Da seguire rigorosamente:

- Prendere un matraccio da 500 mL e trasferire 450 mL del campione di acqua
- Aggiungere 1 mL della soluzione di acidi umici ed agitare
- Aggiungere 1 mL della soluzione di IPA, agitare e riempire accuratamente fino a 500 mL
- Lasciare riposare 24 h per raggiungere l'equilibrio
- Procedere con l'analisi

Gli IPA hanno un alto potenziale ad associarsi alla materia organica in sospensione



**Il tempo di
equilibrato
è molto importante**

**Grande influenza sul risultato analitico
Vedi risultati SWIFT 🙄**

- Acqua “MilliQ” non é sufficiente accertare l'intero processo analitico
- L'adsorbimento degli IPA su colloidi/materiale particolato aumenta con:
 - peso molecolare
 - numero di anelli aromatici
 - concentrazione degli acidi umici
- L'uso di standard interni marcati si é rivelato necessario per una quantifica accurata (e non ne basta solo uno!)
- Tempo per raggiungere uno status di equilibrio, sia nella partizione tra acqua e materiale in sospensione, sia nell'interazione tra IPA e la loro controparte deuterata: —————> recuperi soddisfacenti

O. Bercaru, Ph.D. Thesis Katholieke Universiteit Leuven, June 2006

Validazione esterna del nostro approccio tramite
un circuito di valutazione delle prestazioni a livello europeo



IMEP-23
the 8 WFD PAHs in water in presence of humic acid
60 laboratori “esperti”

Riproducibilità e Robustezza

| | IMEP-23 | | | | |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------|------------------------------------|---|
| | Conc. teorica: 70-130 ng/L | | | | |
| | Datasets | Valore di consenso (ng/L) | RSD | % recupero (valore teorico) | % recupero (valore di riferimento) |
| Antracene | 49 | 89 | 16 | 84 | 79 |
| Benzo[a]pirene | 53 | 63 | 20 | 80 | 91* |
| Benzo[b]fluorantene | 50 | 69 | 22 | 83 | 90 |
| Benzo[ghi]perilene | 52 | 65 | 25 | 73 | 81* |
| Benzo[k]fluorantene | 51 | 73 | 20 | 86 | 89 |
| Fluorantene | 53 | 83 | 18 | 90 | 92 |
| Indeno[1,2,3-cd]pirene | 53 | 50 | 17 | 70 | 71 |
| Naftalene | 47 | 120 | 33 | 94 | 95 |

* Valore di riferimento indicativo

J. Van de Kreeke *et al.* EUR 23287 EN - 2008

| | RM 07 0.15-1.40 µg/L | RM 14 (non filtrato) 100-180 ng/L | IMEP-23 70-130 ng/L |
|----------------------------|--------------------------------|---|-------------------------------|
| Recupero | 91-107 % | 33-69 % | 70-94 % |
| Recupero medio | 100 % | 58 % | 83 % |
| Dev. Std rel. media | 13 % | 42 % | 21 % |



- Importante non solo per gli IPA ma per tutte le sostanze apolari e.g. paraffine clorurate, ritardanti di fiamma bromurati (BFR).
- La Commissione Europea ha recentemente chiesto al CEN di sviluppare o migliorare i metodi standard a supporto della WFD. Tra le sostanze organiche implicate ci sono pesticidi organoclorurati, cloroalcani e gli IPA.

Tali metodi dovrebbero permettere l'analisi di campioni d'acqua contenenti fino a 0.5 g/L (!) di materiale in sospensione



- Importanza di un'appropriata simulazione della matrice
- Omogeneità e stabilità di un eventuale materiale di riferimento sono punti chiave

Un materiale di riferimento in matrice rappresenta al momento una delle più grandi sfide (un “Santo Graal”!)



PM10 CRM

Ela Pryz-Peres

Marek Piascik

Andrea Held

SWIFT-WFD

Franz Ulberth

Roberto Morabito (ENEA-Roma)

Claudia Brunori (ENEA-Roma)

Ildi Ipolyi (QualityConsult)



RM per IPA in acqua

Ofelia Bercaru

IMEP-23

Johannes van de Kreeke

Beatriz de la Calle

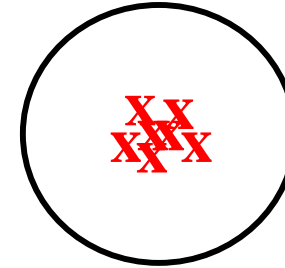
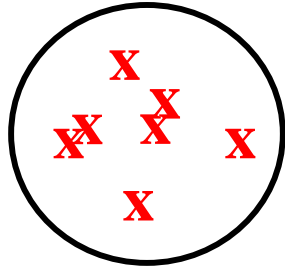


Additional slides

Comparability

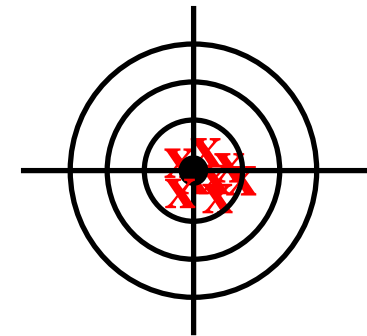
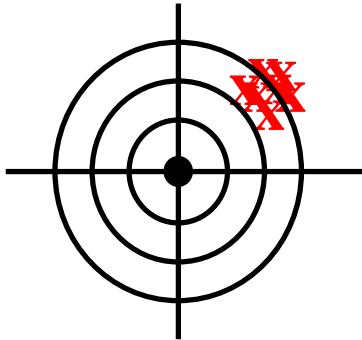
(by traceability to a common reference)

◆ in time and space

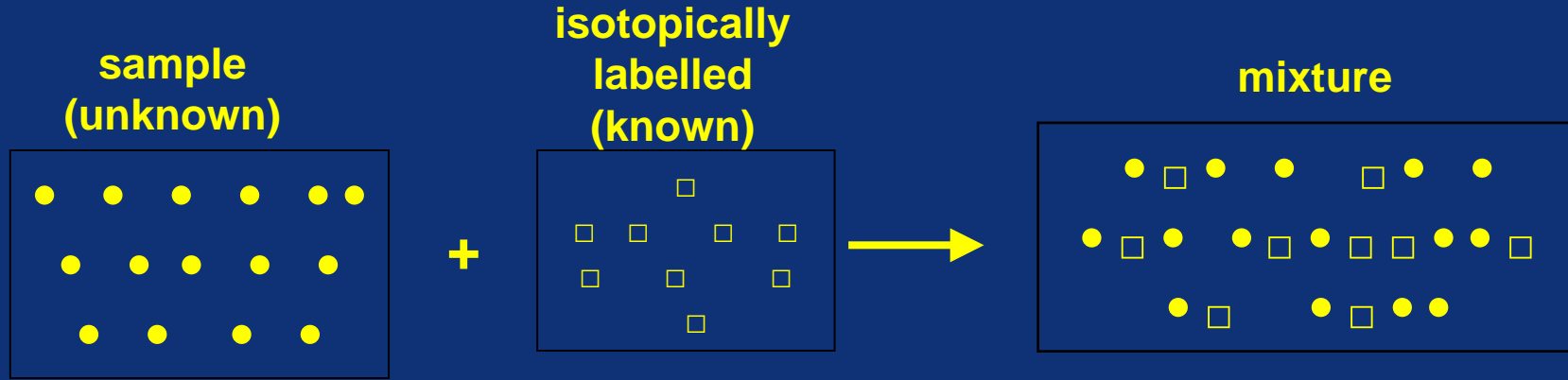


Reliability

(accuracy)



| | RM 07 Theor. Range: 0.15-1.40 µg/L | | | | | RM 14 Theor. Range: 100-180 ng/L | | | | |
|------------------------|---------------------------------------|------------|-----------------------|-----|------------|-------------------------------------|------------|-----------------------|-----|------------|
| | datasets | % outliers | Consensus value(µg/L) | RSD | % recovery | datasets | % outliers | Consensus value(ng/L) | RSD | % recovery |
| Anthracene | 40 | 50 | 1.03 | 5 | 99 | 18 | 17 | (31) | 111 | (21) |
| Benzo(a) pyrene | 42 | 29 | 0.98 | 15 | 98 | 32 | 16 | 66 | 27 | 60 |
| Benzo(b) fluoranthene | 40 | 28 | 0.67 | 16 | 96 | 30 | 23 | 81 | 25 | 69 |
| Benzo(ghi) perylene | 36 | 33 | 0.25 | 13 | 100 | 31 | 13 | 76 | 38 | 61 |
| Benzo(k) fluoranthene | 39 | 21 | 1.09 | 11 | 91 | 31 | 23 | 74 | 29 | 62 |
| Phenanthrene | 38 | 13 | 1.04 | 21 | 104 | - | - | - | - | - |
| Fluoranthene | 41 | 10 | 1.20 | 16 | 104 | 24 | 13 | 43 | 95 | 33 |
| Indeno(1,2,3-cd)pyrene | 34 | 59 | 0.16 | 4 | 107 | 29 | 10 | 60 | 40 | 60 |
| Naphthalene | 34 | 15 | 1.42 | 16 | 101 | 21 | 62 | (12) | 17 | (7) |



$$R = \frac{n(\bullet)}{n(\square)} = 5 / 3$$

9 □ added => 15 •

$$C_X = C_Z \frac{m_Y}{m_X} \cdot \frac{m_{Zc}}{m_{Yc}} \cdot \frac{R_B}{R_{Bc}}$$