

ALMA MATER STUDIORUM

UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA “G. CIAMICIAN”

Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche – XIX ciclo
Coordinatore: Prof. Vincenzo Balzani

TECNICHE DI MONITORAGGIO AMBIENTALE

DISSERTAZIONE FINALE

Settore scientifico disciplinare: CHIM/01

Presentata dal Dott.:
ROMINA POZZI

Relatore Chiar.mo Prof.:
GUIDO GALLETTI

Gennaio 2004 – Dicembre 2006

SOMMARIO

PREMESSA.....	3
CAPITOLO 1. INTRODUZIONE.....	5
1.1. PROBLEMATIC.....	5
1.1.1. <i>Acque.....</i>	5
1.1.2. <i>Emissioni.....</i>	6
1.2. TECNICHE ANALITICHE CONVENZIONALI VS. TECNICHE ON-LINE.....	9
1.2.1. <i>Determinazione di VOC espressi come carbonio organico totale: metodo di riferimento UNI 10391.....</i>	11
1.2.2. <i>Determinazione specifica di VOC (Screening). Metodo di riferimento NIOSH 2549.....</i>	11
1.3. OBIETTIVO DELLA TESI.....	12
CAPITOLO 2. TECNICHE ANALITICHE.....	13
2.1. MIMS (MEMBRANE INLET MASS SPECTROMETRY).....	13
2.1.1. <i>Principio di funzionamento.....</i>	13
2.1.2. <i>Lo strumento Monet.....</i>	20
2.1.3. <i>Vantaggi e limiti della tecnica.....</i>	23
2.1.4. <i>Caratteristiche dei locali d’installazione dello strumento Monet.....</i>	24
2.2. IMS (ION MOBILITY SPECTROMETRY).....	26
2.3. SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME).....	29
CAPITOLO 3. MONITORAGGIO REMOTO DI INQUINANTI ORGANICI NELLE ACQUE MEDIANTE MEMBRANE INLET MASS SPECTROMETRY (MIMS).....	33
3.1. INTRODUZIONE.....	33
3.2. PARTE SPERIMENTALE.....	34
3.2.1. <i>Set-up strumentale.....</i>	34
3.2.2. <i>Messa a punto dello strumento Monet.</i>	34
3.2.3. <i>Applicazioni in campo dello strumento Monet.</i>	36
3.3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	37
3.3.1. <i>Messa a punto dello strumento Monet.....</i>	37
3.3.2. <i>Applicazioni in campo dello strumento Monet.....</i>	41

CAPITOLO 4. DETERMINAZIONE RAPIDA DI METILTERBUTILETERE IN ACQUA MEDIANTE DYNAMIC HEADSPACE / IMS.....	49
4.1. INTRODUZIONE.....	49
4.2. PARTE SPERIMENTALE.....	50
4.2.1. <i>Set-up strumentale.....</i>	50
4.2.2. <i>Procedura analitica.....</i>	51
4.3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	52
CAPITOLO 5. ANALISI RAPIDA DELLE EMISSIONI DI INDUSTRIE CERAMICHE MEDIANTE IMS E CONFRONTO CON SPME/GC/MS.....	57
5.1. INTRODUZIONE.....	57
5.2. PARTE SPERIMENTALE.....	58
5.2.1. <i>Condizioni e calibrazione IMS.....</i>	59
5.2.2. <i>Condizioni e calibrazione SPME.</i>	60
5.2.3. <i>Esperimenti con forno pilota.....</i>	61
5.2.4. <i>Esperimenti con forno industriale.....</i>	62
5.3. RISULTATI E DISCUSSIONE.....	62
5.3.1. <i>Messa a punto di IMS e SPME.....</i>	62
5.3.2. <i>Applicazione di IMS e SPME/GC/MS a forno in scala da laboratorio.....</i>	74
5.3.3. <i>Applicazione di IMS e SPME/GC/MS a forni industriali.....</i>	79
CAPITOLO 6. CONCLUSIONI.....	82
RINGRAZIAMENTI.....	83
CAPITOLO 8. BIBLIOGRAFIA.....	84

PREMESSA.

Lo scopo di questa tesi di dottorato di ricerca in Scienze Chimiche è fare il punto sulle tecniche analitiche per il monitoraggio di composti organici volatili (VOC) nell'ambiente. In particolare, sono presi in considerazione procedimenti analitici basati su tecniche strumentali rapide o in situ, che comportano veloce o nulla preparazione del campione.

Il volume, che presenta il lavoro svolto nel triennio 2004-2006, è suddiviso in sei capitoli: i primi due dedicati alla descrizione dei VOC (caratteristiche, provenienza, destino, rilevanza per l'ambiente, normativa) e delle tecniche analitiche strumentali (aspetti teorici, pratici, limitazioni e vantaggi) selezionate per le indagini sperimentali; il terzo, quarto e quinto capitolo (corrispondenti ad altrettante pubblicazioni scientifiche) che trattano tre problematiche analitiche particolari (metiliterbutilene (MTBE) nelle acque, VOC nelle emissioni industriali e nelle acque) affrontate con le tecniche analitiche descritte in precedenza; infine, il sesto capitolo, nel quale si traggono le conclusioni.

L'aspetto innovativo della ricerca è, a nostro parere, affrontare problematiche di chimica analitica di grande importanza ambientale tenendo presente la necessità di ottenere non soltanto risultati accurati e bassi limiti di rivelabilità, ma anche elevato output analitico e, quando possibile, l'analisi in tempo reale o in continuo. Di qui la scelta di mettere a punto e testare tecniche che per la loro sensibilità, accuratezza e praticità, si prestano all'impiego sul campo anche da parte di operatori non specializzati o addirittura in postazioni non presidiate. Si tratta in pratica di una ricerca fortemente orientata all'applicazione industriale da parte di realtà che, anche se prive di risorse chimico-analitiche specialistiche, devono tenere monitorati VOC in acque potabili, reflue o nelle emissioni.

Questo lavoro, svolto in gran parte nei laboratori del Dipartimento di Chimica "G. Ciamician" sotto la guida del Prof. Guido Galletti, non sarebbe stato possibile senza il finanziamento di strumenti, materiali di consumo e di un assegno di collaborazione alla ricerca da parte di Analytical Research Systems S.r.L., spin off dell'Università di Bologna, e senza la collaborazione del Gruppo Hera, al quale, e particolarmente all'Ing. Giancarlo Leoni, direttore Ricerca Sviluppo e Reti e a tutti i suoi collaboratori, va il nostro sentito ringraziamento per avere messo a disposizione della sperimentazione sul campo personale e mezzi tecnici, logistici, finanziari. Infine, vorremmo calorosamente ringraziare l'Ing. Gian Carlo Randi, direttore di Hera Forlì Cesena, non soltanto per quanto riguarda l'uso nel presente lavoro di alcuni dati ottenuti con strumentazione installata presso l'impianto di

trattamento acque reflue di Forlì, ma per averci incoraggiato ad iniziare nel 1999 il cammino che ci ha portato sin qui.

CAPITOLO 1. INTRODUZIONE.

1.1. PROBLEMATICHE.

Il problema del monitoraggio in continuo della qualità di acque destinate al consumo umano e reflue e delle emissioni dell'industria ceramica è molto attuale. Controllare in continuo che lo stato qualitativo di acque ed emissioni sia conforme alla norma e rilevare tempestivamente l'eventuale presenza di inquinanti permette di procedere con immediatezza alle opportune operazioni di tutela e ripristino delle condizioni di sicurezza, in tempi, quelli odierni, di aumentata consapevolezza ambientale e attenzione per la salute dei cittadini.

1.1.1. Acque.

Nella Direttiva 98/83/EC dell'Unione Europea si sottolinea l'importanza di monitorare la qualità delle acque per consumo umano allo scopo di salvaguardare la salute pubblica ed, in particolare, vengono elencati una serie di composti chimici la cui presenza nell'acqua potabile deve essere mantenuta al di sotto di definiti livelli di concentrazione tra cui, ad esempio benzene, 1,2-dicloroetano, tetracloroetilene, tricloroetilene, cloroformio, triometani. In Italia la materia è stata recentemente normata dal D.L. 31/01 per le acque potabili, dal D.M. 471/99 per i siti inquinati, incluse le acque profonde, e, per le acque reflue, dal D.L. 152/99 che, recependo le direttive CEE 91/271 e 91/676, reca disposizioni sulla tutela delle acque dall'inquinamento, sul trattamento delle acque reflue, e sulla protezione delle acque dall'inquinamento provocato dai nitrati di origine agricola.

Attualmente viene prevalentemente effettuato il controllo in continuo di semplici parametri chimico-fisici come la temperatura, il pH o la torbidità. Soltanto recentemente si è resa disponibile strumentazione in grado di analizzare in situ e in continuo la presenza dei composti organici volatili (VOC) nelle acque fornendo dati quantitativi sui singoli inquinanti presenti a livello di ppb.

La classe dei VOC come possibili inquinanti delle acque è molto importante. Si tratta di una sessantina di composti, tra i quali benzene, toluene, etilbenzene, xileni (i cosiddetti BTEX), alometani e aloetani, cloruro di vinile (CVM). La statunitense Environmental Protection Agency (EPA) ne prevede l'analisi di laboratorio secondo la metodica EPA 8260.

La presenza di VOC nelle acque può derivare da inquinamento dovuto ad attività antropiche (uso di solventi clorurati nelle industrie, nelle lavanderie, etc.), da rilascio da parte di alcuni materiali (CVM da polivinilcloruro, PVC), oppure può essere l'effetto, nel caso di

alcuni composti alogenati nelle acque potabili o rimineralizzate, di particolari processi di disinfezione delle acque. Le acque superficiali, quelle di falda o quelle reflue possono contenere residui di solventi chimici come, ad esempio, la trielina. La concentrazione nell'acqua potabile di alometani e solventi clorurati, chiamati anche idrocarburi alogenati volatili (CX), viene controllata periodicamente ai sensi della legislazione vigente (10 ppb per la somma di tricloetilene e tetracloroetilene, 30 ppb per l'insieme di 8 organoalogenati volatili, D.L. 31/01), anche in considerazione della loro grandissima stabilità nell'ambiente. Il CVM è tollerato nel limite di 0.5 ppb nelle acque profonde.

1.1.2. Emissioni.

Il problema generale dei VOC nell'industria ceramica è trattato in: G.Busani, C.Palmonari, G.Timellini - Piastrelle ceramiche e Ambiente - Ed. Edi.Cer, Sassuolo, 1995 (pag. 37 e pag. 84-85). In estrema sintesi, le piastrelle di ceramica che entrano nel forno di cottura contengono diverse quantità di vari additivi organici (inclusi in prodotti quali gli oli serigrafici, i leganti, i sospensivanti, etc.). Diverse sostanze organiche possono liberarsi, con o senza decomposizioni o altre reazioni, nel primo tratto del forno, e raggiungere il camino di emissione, per essere poi scaricate in atmosfera insieme ai fumi.

Il controllo delle emissioni da forni ceramici prevede attualmente la verifica delle emissioni di VOC (esprese come carbonio organico totale) e delle aldeidi (esprese come aldeidi totali) così come riportato nelle autorizzazioni alle emissioni in atmosfera rilasciate dall'ente preposto.

Negli ultimi anni sono state esaminate, nella provincia di Modena, circa 50 emissioni da forni ceramici ed i risultati sono riassunti in tabella 1.

	Valore limite in Autorizzazione (mg/Nm ³)	Valore medio (mg/ Nm ³)	Valore minimo (mg/ Nm ³)	Valore massimo (mg/ Nm ³)	Emissioni con conc. >50% del valore limite
VOC	50	12.2	0.3	37.5	19.1
Aldeidi	20	6.0	0.1	37.8	20.2

Tabella 1. Risultati dei controlli di VOC e aldeidi totali nella provincia di Modena.

La determinazione dei VOC fornisce un valore legato al carico inquinante complessivo (di natura organica) della emissione, senza alcuna indicazione sulla tipologia dei singoli composti.

La determinazione delle aldeidi totali, a partire dalla seconda metà del 2000 e dopo la messa a punto di specifica metodica, viene eseguita dall'organo di vigilanza (ARPA) in modo da riuscire a discriminare e a quantificare singolarmente ogni aldeide presente.

L'esame dei dati a disposizione fino ad oggi indica come il maggiore contributo alle aldeidi derivi da composti a basso peso molecolare, ed in particolare da formaldeide, acetaldeide ed acroleina, sostanze che presentano una soglia olfattiva molto bassa.

L'intensità dell'emissione di VOC dai forni di cottura delle piastrelle di ceramica è significativa se considerata dal punto di vista del disagio per gli abitanti, specialmente in un comprensorio come quello di Sassuolo (MO) dove gli insediamenti produttivi e abitativi sono vicini tra loro. La conseguenza della presenza di composti a bassa soglia olfattiva ha comportato negli ultimi 10 anni la presentazione di 35 segnalazioni di odori in area ceramica con il riscontro, in molti casi, della possibile provenienza degli stessi dai camini dei forni ceramici.

La bassa concentrazione di tali sostanze non giustifica tuttavia l'adozione di specifiche tecniche di riduzione a valle, quali ad esempio le tecniche di post-combustione utilizzate in altri tipi di emissione. L'attenzione della ricerca si è dunque concentrata, dalla metà degli anni '90, sull'individuazione di possibilità di interventi "a monte", sui materiali, sugli additivi organici e sul processo di cottura.

Il presupposto per questo sviluppo è la conoscenza (a) della qualità e quantità di VOC emesse dai processi di cottura e (b) delle correlazioni che legano tali emissioni sia alla qualità e quantità delle sostanze organiche contenute nel prodotto in cottura, sia ai parametri operativi e produttivi del processo stesso di cottura.

L'acquisizione di conoscenze in questo campo è stata promossa dalla Regione Emilia Romagna, interessata istituzionalmente a risolvere il problema anche attraverso apposite regolamentazioni. A questo scopo la Regione Emilia-Romagna, con delibera AMB/95/1848, del 07/03/95, ha istituito un Gruppo di Lavoro interdisciplinare, formato da ARPA, Centro Ceramico di Bologna e Fondazione Maugeri di Padova, con il supporto di Assopiastrelle e delle tre principali aziende produttrici di additivi organici per piastrelle ceramiche.

L'attività di questo gruppo di lavoro è documentata nel Rapporto "Emissione di Sostanze Organiche Volatili dai forni di cottura delle piastrelle di ceramica. Analisi delle cause e possibilità di prevenzione", consegnato alla Regione nel Giugno del 1996.

Queste le connotazioni fondamentali dello studio:

- Indagine campionaria su 20 forni;
- Ricerca delle correlazioni fra natura e quantità delle sostanze organiche in ingresso, tipo e caratteristiche del prodotto, condizioni operative del forno, caratteristiche chimiche e fisiche dell'emissione gassosa del forno;
- Formulazione e verifica di ipotesi sui meccanismi di formazione di sostanze organiche odorifere nel corso della cottura;
- Studio comparativo e validazione di diverse metodologie di caratterizzazione (prelievo e analisi di sostanze organiche volatili) delle emissioni gassose.

A questo studio hanno fatto seguito ulteriori indagini, svolte sia dal Centro Ceramico di Bologna, sia da altre istituzioni, come il Dipartimento di Chimica dell'Università di Modena e Reggio Emilia. In particolare, il Centro Ceramico, nell'ambito di un progetto inserito nel PF MSTA 2 del CNR, ha nel 1998 proseguito alla ricerca sull'influenza relativa di diversi parametri produttivi ed operativi sull'emissione di VOC.

Il quadro ottenuto è risultato assai complesso e di difficoltoso utilizzo nella ricerca delle correlazioni fra emissioni di VOC, ingressi di additivi organici e caratteristiche costruttive ed operative dei forni. I risultati ottenuti hanno dimostrato come la ricerca delle correlazioni sopra indicate possa avere ragionevoli possibilità di successo solo attraverso un'accurata pianificazione di prove dove sia possibile variare in modo sistematico ed ordinato, uno alla volta, tutti i parametri verificati come influenti sull'emissione di sostanze organiche.

Come in precedenza accennato, i VOC sono presenti nelle emissioni dai forni di cottura miscelati e diluiti nei fumi di combustione, in condizioni tali - di flusso di massa e concentrazione - da rendere assolutamente ingiustificato, sia dal punto di vista tecnico, ma anche dal punto di vista economico, il ricorso a processi di separazione finalizzati alla rimozione dei VOC e degli odori associati ad alcuni di loro. Bisogna dunque seguire altre strade alternative al trattamento dei fumi di cottura così come sono attualmente, con processi "end-of-pipe". Una di queste strade è quella dell'intervento sul processo di cottura e le relative soluzioni impiantistiche. I VOC potrebbero essere più facilmente rimossi - con efficienza

decisamente maggiore, ed a costi accettabili - se fosse possibile prevenirne la miscelazione e diluizione con i fumi di cottura.

Il risultato cui si tende è di avere a disposizione una corrente gassosa di portata decisamente inferiore (meno del 10 %) rispetto a quella dei fumi di combustione, in cui possano ritenersi concentrati tutti i VOC. Una tale corrente porrebbe problemi di trattamento e depurazione dai VOC decisamente inferiori rispetto all'emissione attuale.

Lo stato in essere del problema ambientale deriva anche dal fatto che negli ultimi anni c'è stato un consistente incremento d'uso degli additivi chimici. Questi prodotti, per lo più di natura organica, hanno permesso un notevole salto di qualità nella produzione di piastrelle, contribuendo in modo significativo al miglioramento delle rese produttive.

Questa situazione di fatto rende improbabile o quanto meno difficile un drastico cambiamento nella tecnologia di progettazione degli additivi chimici, senza che questo si ripercuota negativamente sulla produttività ceramica.

Risulta quindi evidente la necessità di ampliare ed approfondire le conoscenze sull'incidenza che ogni singolo principio attivo apporta nel contesto generale della problematica relativa all'emissioni in atmosfera di VOC. Solo la conoscenza, basata su uno studio sperimentale sistematico e rigoroso, delle correlazioni che legano l'emissione di VOC con la natura e la quantità degli additivi organici presente nel prodotto da cuocere (a parità di condizioni di cottura), metterà a disposizione del produttore di additivi organici una base di dati che consentirà di intraprendere un nuovo e graduale ciclo di progettazione mirato alla riduzione dell'impatto ambientale garantendo nel contempo buone prestazioni applicative.

1.2. TECNICHE ANALITICHE CONVENZIONALI VS. TECNICHE ON-LINE.

I protocolli comunemente utilizzati per la determinazione di VOC nelle acque prevedono il prelievo del campione, il suo trasporto in laboratorio e la successiva analisi generalmente mediante Head Space (o Purge and Trap) accoppiato a gascromatografia con rivelatore a cattura di elettroni o spettrometro di massa. La figura 1 mostra i limiti di questo approccio convenzionale. Tra la fase di campionamento e l'analisi possono passare anche 72 ore. In pratica, le analisi vengono eseguite soltanto periodicamente e durante il tempo intercorso tra un controllo e l'altro un eventuale fenomeno di inquinamento delle risorse idriche potrebbe diffondersi pericolosamente. Il dato analitico è intrinsecamente affetto da un'incertezza derivante da possibili modificazioni del campione tra il momento del prelievo e

quello dell'analisi, quali, ad esempio, perdita dei composti più volatili per evaporazione, degradazione dei composti più instabili. Al contrario, il monitoraggio in tempo reale significa effettuare campionamenti molto più frequenti (minuti, ore, anziché giorni, settimane o mesi), analisi in situ e immediata trasmissione dei dati in sala controllo, dove un'azione per la correzione del problema eventualmente verificatosi può essere presa istantaneamente. In altre parole, monitoraggio in tempo reale significa maggiore sicurezza, includendo in questo termine anche la migliore rappresentatività del campione che, non subendo manipolazioni o ritardi nell'analisi, sicuramente non è soggetto ad alcuna trasformazione.

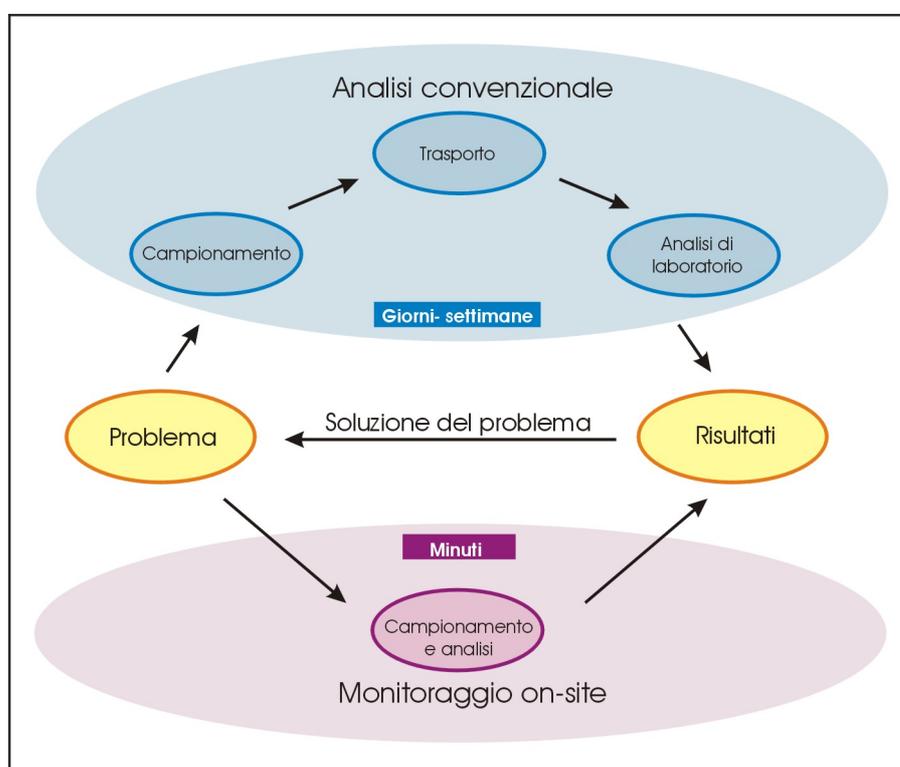


Figura 1. Monitoraggio on-site e analisi convenzionale a confronto.

Come per le acque, esistono tecniche di prelievo ed analisi dei VOC contenuti in un'emissione gassosa, riconducibili a metodi elaborati ed approvati da organismi internazionali di ricerca. Si tratta di metodiche che, in generale, presuppongono: (a) una durata relativamente elevata del prelievo (dell'ordine di un'ora), e (b) un tempo ugualmente consistente di analisi, da compiere in un momento successivo in laboratorio.

In conclusione, il tempo totale dal prelievo alla disponibilità del risultato analitico è molto lungo (dell'ordine dei giorni, in funzione della reciproca ubicazione di punto di misura e laboratorio di analisi, in rapporto all'organizzazione delle attività), ciò costituisce un ostacolo significativo non solo alla tempestività di intervento, ma anche alla possibilità di indagine sui meccanismi e sulle modalità di liberazione dei VOC.

Nel seguito si riporta un quadro schematico dei metodi per misure discontinue.

1.2.1. Determinazione di VOC espressi come carbonio organico totale: metodo di riferimento UNI 10391.

Il metodo consiste nell'analisi del gas (campionato con apposito sistema in modo da non alterarne la composizione) mediante determinazione gascromatografica con rivelatore a ionizzazione di fiamma; il risultato viene espresso come concentrazione cumulativa di tutti i composti organici presenti ed è perciò un metodo aspecifico. La durata del campionamento ed analisi varia a seconda che si voglia avere un dato istantaneo oppure un dato medio su lungo periodo. Il limite di rilevabilità è di circa 1 mg/Nm³ di carbonio organico totale.

1.2.2. Determinazione specifica di VOC (Screening). Metodo di riferimento NIOSH 2549.

Il metodo consiste nel campionamento di gas su materiale adsorbente specifico (tenax o carbone) contenuto in fiale di acciaio previo raffreddamento del flusso con condensatore. Le fiale di campionamento vengono analizzate in gascromatografia-spettrometria di massa utilizzando la tecnica di iniezione del termodesorbimento raggiungendo così il massimo di specificità e sensibilità del sistema analitico. All'analisi con gascromatografia-spettrometria di massa viene sottoposta anche l'eventuale condensa raccolta. Il sistema permette di effettuare indagini qualitative di screening ad ampio spettro sulle diverse tipologie di composti organici presenti mediante l'uso di sofisticate librerie di spettri di massa e di eseguire determinazioni quantitative sui composti individuati dei quali si possa reperire lo standard specifico. Il metodo permette, quindi, di individuare singoli composti di particolare interesse non compresi tra le aldeidi dosate col metodo precedente. La durata del campionamento non può essere inferiore a 45 minuti se si vogliono raggiungere limiti di rilevabilità dell'ordine di qualche mg/Nm³. La durata dell'analisi e dell'elaborazione dei cromatogrammi dipende dalla complessità del tracciato ma, in generale, impegna l'operatore per almeno 2-3 ore anche nei casi più semplici.

1.3. Obiettivo della tesi.

La presente tesi di dottorato si pone il seguente, semplice, obiettivo: quale nuova tecnica analitica potrebbe essere sviluppata e applicata per la determinazione in continuo dei VOC in acque e in emissioni e con quali vantaggi e limitazioni?

CAPITOLO 2. TECNICHE ANALITICHE.

2.1. MIMS (MEMBRANE INLET MASS SPECTROMETRY).

La Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS) è una tecnica analitica in cui l'introduzione di composti organici volatili in uno spettrometro di massa avviene attraverso una membrana polimerica che risulta altamente selettiva relativamente ai composti organici, permettendone l'estrazione dall'acqua o dall'aria. I composti organici presenti nel campione si dissolvono nella membrana, permeano attraverso di essa ed, infine, sono inviati all'interno dello spettrometro di massa (1-4).

Le caratteristiche peculiari della tecnica MIMS sono tali da permettere: 1) il monitoraggio on-line per lunghi periodi di tempo e 2) l'identificazione e la quantificazione, in pochi minuti, di composti incogniti. I limiti di rivelabilità della MIMS sono, in acqua, inferiori al $\mu\text{g/L}$ e i tempi di risposta sono molto brevi; il range dinamico è inoltre assai ampio e la specificità della tecnica è buona.

La MIMS è stata estesamente utilizzata per la determinazione di composti organici in diverse matrici (1-19). Recentemente è apparsa un'esauriente review sull'argomento in cui sono discusse 172 applicazioni della tecnica MIMS su acqua e aria (21), ma molti altri articoli e reviews sono stati pubblicati sulla tecnica MIMS e sulle sue applicazioni in campo ambientali (22-30).

È da poco disponibile sul mercato (ARS, Bologna) uno strumento sviluppato in seguito ad una ricerca condotta in collaborazione tra l'Università di Bologna, una ditta multinazionale di strumentazione scientifica ed Hera Spa, una delle prime e più importanti multiutility italiane per la gestione di acque potabili e reflue, rifiuti ed energia. Questo strumento sfrutta la MIMS per la determinazione in situ di VOC in matrici ambientali. L'apparecchiatura (chiamata Monet) è in grado di eseguire le analisi automaticamente per lunghi periodi di tempo in zone non presidiate trasmettendo i risultati quantitativi direttamente in sala controllo. Monet risponde all'esigenza dei gestori di controllare in tempo reale la qualità delle acque rimineralizzate e reflue.

2.1.1. Principio di funzionamento.

La MIMS è una tecnica analitica in cui l'introduzione di composti organici volatili in uno spettrometro di massa avviene mediante l'uso di una membrana polimerica (Figura 2) che risulta altamente affine ai composti organici, permettendone l'estrazione dall'acqua o dall'aria

(20). La prima applicazione della MIMS risale al 1963, quando Hoch e Kok (5) utilizzarono questa tecnica per studi cinetici su processi di fotosintesi. Poiché il flusso di acqua o aria attraverso la membrana è molto più piccolo di quello degli analiti organici, si ottiene un arricchimento di questi ultimi. I composti organici permeano la membrana attraverso un meccanismo di pervaporazione.

La pervaporazione di una sostanza attraverso la membrana è il risultato di tre processi:

- ripartizione selettiva della sostanza nella matrice del polimero che costituisce la membrana;
- diffusione della sostanza attraverso la membrana;
- desorbimento della sostanza dalla membrana nel vuoto dello spettrometro di massa.

La diffusione è lo stadio che determina la velocità del processo, mentre la ripartizione e il desorbimento possono essere considerati istantanei.

Durante l'analisi, il campione viene immesso in una cella di misura dove si trova la membrana permeabile alle sostanze apolari quali gli inquinanti organici. All'interno della membrana, che ha l'aspetto di una sottile fibra cava, scorre un flusso costante di elio in direzione dello spettrometro di massa. I composti organici diffondono attraverso la membrana e, giunti al suo interno, vengono trascinati dal gas carrier nello spettrometro di massa dove sono rivelati e analizzati (Figura 2).

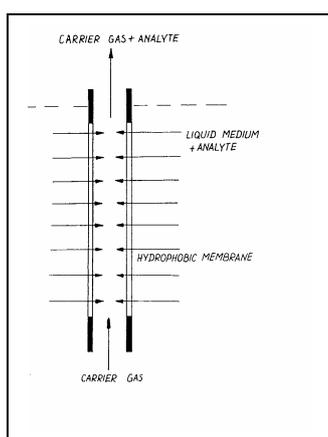


Figura 2. Principio di funzionamento di una membrana a fibra cava.

Il segnale misurato dal rivelatore è dovuto alla corrente ionica dello ione caratteristico del composto in esame; esso aumenta fino al raggiungimento dell'equilibrio tra la velocità della pervaporazione attraverso la membrana ed il trasporto dell'analita al rivelatore. L'altezza del plateau è proporzionale alla concentrazione dell'analita.

Il processo di pervaporazione può essere descritto dalle equazioni di Fick della diffusione 1) e 2)

$$I_m(x,t) = -AD \left\{ \frac{\partial C_m(x,t)}{\partial x} \right\} \quad 1)$$

$$\left\{ \frac{\partial C_m(x,t)}{\partial t} \right\} = D \left\{ \frac{\partial^2 C_m(x,t)}{\partial x^2} \right\} \quad 2)$$

dove:

I_m = flusso di analita attraverso la membrana (mol/s);

C_m = concentrazione dell'analita nella parete della membrana (mol/cm³);

A = superficie della membrana (cm²);

D = coefficiente di diffusione (cm²/s);

x = spessore della membrana (cm);

t = tempo (s).

Per visualizzare come variano nel tempo, in accordo con le leggi di Fick, il flusso e la concentrazione di analita all'interno della membrana è riportato come esempio in figura 3 il segnale prodotto da una soluzione di cloroformio a 5 ppb. Come segnale si intende la corrente dello ione caratteristico dell'analita, corrispondente al picco base nello spettro di massa (per il cloroformio lo ione 83).

Inizialmente la membrana è posta in contatto con acqua minerale per la registrazione del rumore di fondo. Successivamente, dopo aver immerso la membrana nella soluzione di CHCl₃, si può osservare come aumenta nel tempo la quantità di analita che giunge al rivelatore fino al raggiungimento di un plateau in corrispondenza dell'instaurarsi dello stato stazionario.

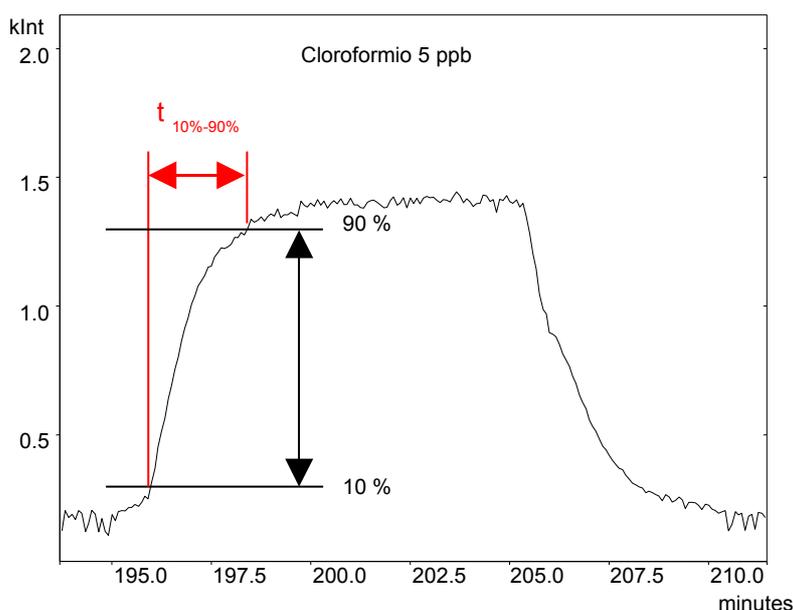


Figura 3. Segnale prodotto dall'analisi di una soluzione di cloroformio a 5 ppb.

Una volta raggiunto lo stato stazionario, per cui la concentrazione dell'analita C_m è costante in tutto lo spessore della membrana, il flusso attraverso la membrana I_{ss} è dato dall'equazione 3)

$$I_{ss} = AD \left\{ \frac{C_m}{L} \right\} \quad 3)$$

dove:

L = spessore della membrana (cm).

E' evidente che maggiore è la superficie della membrana e più sottile il suo spessore, maggiore è il flusso di analita.

Il tempo necessario al segnale per raggiungere il plateau (generalmente si considera il tempo che occorre affinché il segnale aumenti dal 10 al 90 % della sua ampiezza massima, $t_{10\%-90\%}$) dipende dallo spessore della membrana e dal tipo di analita e può essere calcolato dalla equazione 4).

$$t_{10\%-90\%} = 0.237 \left\{ \frac{L^2}{D} \right\} \quad 4)$$

Nell'esempio di figura 3 il segnale viene riportato alla linea di base ponendo la membrana nuovamente in contatto con acqua minerale.

Nelle seguenti tabelle (Tabella 2 e 3) sono riportati i limiti di rivelabilità ed il range dinamico della tecnica MIMS in acqua (Tabella 2) ed in aria (Tabella 3) per alcuni composti di interesse ambientale riportati in letteratura (21).

Composto	Limite di rivelabilità (µg/L)	Range dinamico(µg/L)
Benzene	0,1	0,1-1.000
Toluene	0,3	0,3-2.000
MTBE	3	3-10.000
Xileni	0,1	0,1-5.000
Tricloroetene	0,1	0,1-1.000
Tetracloroetene	0,1	0,3-1.000
1,1,1-Tricloroetano	0,1	0,4-1.000
Cloroformio	0,1	0,1-1.000
Tetracloruro di carbonio	0,1	0,1-1.000
1-Propanolo	5	5-10.000
1-Butanolo	5	5-10.000
Acetone	8	8-10.000
Benzaldeide	5	5-10.000
2-Butanone	8	8-10.000
Carbonio disolfuro	0,1	0,1-1.000
Dimetil solfuro	0,5	0,5-1.000
Dimetil disolfuro	0,5	0,5-1.000
Tiofene	0,5	0,5-1.000
α-Pinene	0,2	n.d.
Canfene	0,5	n.d.
β-Pinene	0,2	n.d.
Mircene	0,2	n.d.
Δ-3-Carene	0,5	n.d.
α-Terpinene	0,5	n.d.
Limonene	0,5	n.d.
Linalolo	0,5	n.d.

Longifolene	2	n.d.
Cedrene	0,5	n.d.
Geraniolo	2	n.d.

Tabella 2. Limiti di rivelabilità e range dinamico per alcuni composti di interesse ambientale determinati, mediante la tecnica MIMS, in acqua (n.d.: non determinato).

Composto	Limite di rivelabilità ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Range dinamico($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Toluene	0,5	1-10.000
Tricloroetene	0,5	1-10.000
Benzene	1	1-10.000
Cloroformio	5	10-30.000
tetracloroetene	0,5	1-10.000
1,1,1-Tricloroetano	4	10-30.000
1,1,2,2-Tetracloroetano	1	1-5.000
Xileni	0,5	2-10.000
Tetracloruro di carbonio	3	10-20.000
1,1-Dicloroetano	1	1-5.000
1,2-Dicloroetano	1	5-10.000
Clorobenzene	0,5	2-10.000
1,3-Diclorobenzene	1	1-5.000
1,2,4-Triclorobenzene	2	3-5.000
Etilmetilsolfuro	3	3-60.000
Dimetilsolfuro	5	1-40.000
Dimetildisolfuro	2	2-40.000
Etantiolo	5	5-50.000
Tiofene	5	5-10.000

Tabella 3. Limiti di rivelabilità e range dinamico per alcuni composti di interesse ambientale determinati, mediante la tecnica MIMS, in aria.

I dati riportati in tabella 2 e tabella 3 indicano chiaramente l'ampia versatilità della tecnica MIMS e la sua capacità di determinare inquinanti in matrici ambientali a livelli di concentrazione estremamente bassi.

2.1.2. Lo strumento Monet.



ARS-Monet (ARS, Bologna) (Figura 4) è un analizzatore on-site di composti organici in campioni acquosi con controllo e trasmissione dati da remoto che si basa sulla tecnica analitica MIMS. Esso consiste in un unità di campionamento e controllo (48x45x32 cm) e il rivelatore (45x28.5x56 cm), più una pompa da vuoto (26x14x46).

Figura 4. Strumento ARS Monet per il controllo in automatico della qualità delle acque.

Il sistema di campionamento si basa sulla pervaporazione diretta del campione nel rivelatore, uno spettrometro di massa a trappola ionica. Ogni strumento è dotato di cinque ingressi. Nell'utilizzo consigliato, può tenere sotto controllo fino a quattro flussi di campione diversi, in sequenza, dedicando il quinto ingresso alle soluzioni di calibrazione. In casi particolari, anche questo ingresso può essere utilizzato per un campione, portando così a cinque il numero dei flussi controllabili con un solo strumento.

I limiti di quantificazione e la riproducibilità (riferiti al cloroformio) sono, rispettivamente, 0.03 ppb e <10% deviazione standard relativa per una soluzione di cloroformio 0.4 ppb.

Gli intervalli operativi (sempre per il cloroformio quale composto di riferimento) vanno da 0.03 ppb a 1 ppm. E' possibile estendere il limite superiore di concentrazione per applicazioni ad acque reflue particolarmente inquinate utilizzando un'apposita membrana. L'intervallo di linearità ($R^2 > 0.99$) è 10^3 .

Il software di controllo dello strumento e trattamento dati consiste in un pacchetto standard comprendente software per la gestione del campionatore, del rivelatore, analisi quantitativa, trasmissione e ricezione dei risultati mediante rete o modem sotto forma di e-mail in formato testo. Il testo della e-mail, comprendente nome del composto analizzato, valore minimo e massimo della retta di calibrazione, soglia d'allarme e misura reale, viene

convertito da apposito software installato sul PC remoto della sala controllo in un grafico a barre di facile lettura anche da personale non specializzato.

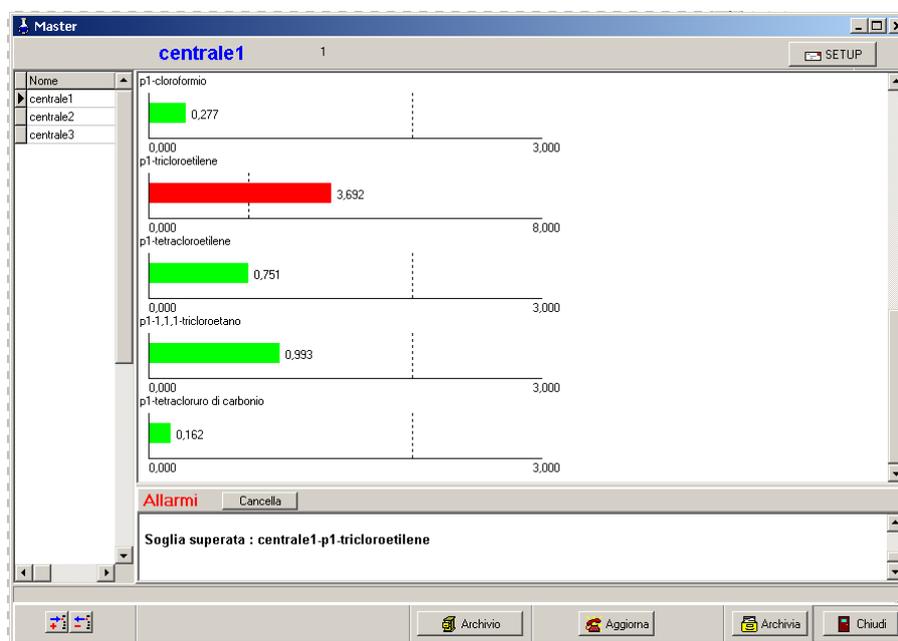


Figura 5. Visualizzazione dei risultati.

Le barre grafiche (Figura 5) sono di diverso colore a seconda che sia superato o meno il valore di concentrazione prefissato dall'operatore. Il superamento della soglia di concentrazione limite da parte di qualsiasi composto monitorato viene visualizzato in una finestra dove appaiono il nome del composto eccedente il limite prefissato e il sito nel quale si è verificata l'anomalia. Contemporaneamente viene attivato un allarme sonoro e viene spedito un e-mail con protocollo scelto dall'operatore.

Per minimizzare il ricorso a personale specializzato nella gestione dei risultati trasmessi, Monet trasmette i risultati già ricalcolati nell'unità di misura prescelta in fase di calibrazione. I risultati vengono archiviati e possono essere visualizzati (Figura 6) sotto forma di un diagramma cartesiano con il tempo in ascissa e la concentrazione in ordinata ed esportati in formato Excel.

L'output grezzo (spettro di massa full scan e corrente ionica) viene comunque salvato sul PC locale e può essere visualizzato da remoto qualora personale qualificato desideri verificare, sempre da remoto, i risultati quantitativi, le condizioni operative, o altri parametri strumentali di funzionamento. Alternativamente, questa può divenire la sola forma di

visualizzazione (omettendo quindi le barre), in caso si desideri mantenere un elevato standard di riservatezza.

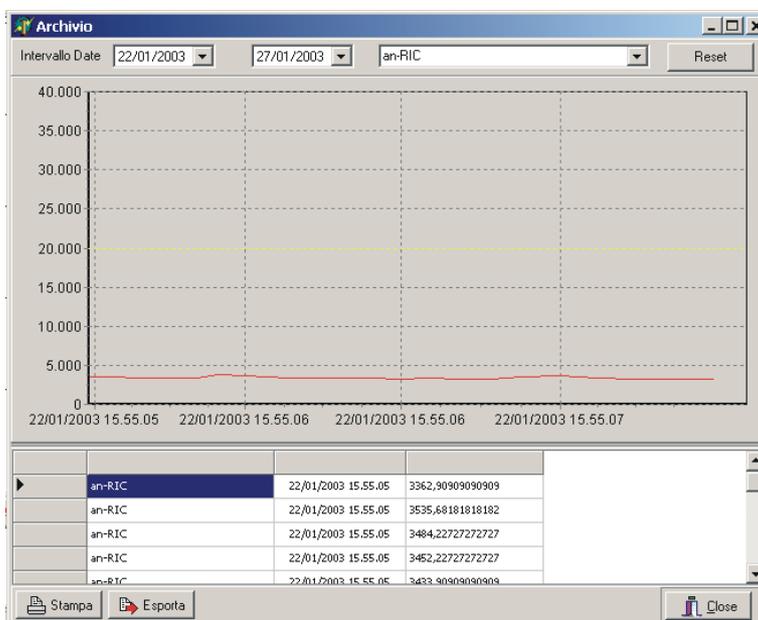


Figura 6. Visualizzazione dei dati storici (in giallo la soglia limite).

Lo strumento è completamente programmabile (Figura 7) per quanto riguarda la sequenza d'analisi e di trasmissione dei risultati (ora, giorno e nome del campione, fino a 4-5 campioni).

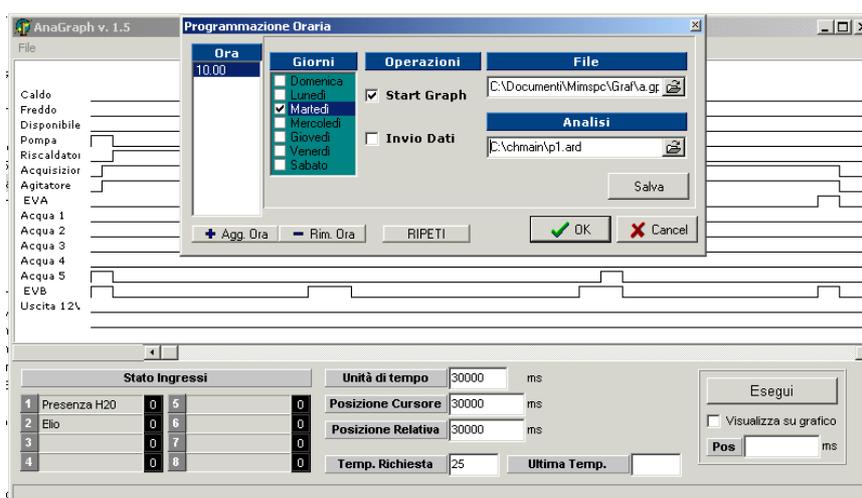


Figura 7. Finestra di controllo delle funzioni analitiche e della programmazione temporale delle analisi.

Opzionali sono un sistema chimico-criostatico per aumentare la sensibilità fino a poche decine di ppt e il modem GSM.

2.1.3. Vantaggi e limiti della tecnica.

Applicato all'analisi delle acque potabili, rimineralizzate e reflue, Monet è in grado di rivelare in continuo, in tempo reale, un'ampia gamma di inquinanti organici quali composti organoalogenati volatili, BTEX, stirene, idrocarburi, tioli, MTBE, azotati aromatici.

Lo strumento, testato a lungo sul campo, è affidabile, sensibile, conveniente, facile da gestire, di nessun impatto ambientale e di limitate dimensioni.

Permette interventi tempestivi in caso di emergenze: è impossibile, se non ricorrendo ad un sistema on-site come Monet, ottenere risultati in tempo reale. Riferendosi ad un laboratorio, dal momento del prelievo del campione a quello della produzione dei risultati, passano almeno 24-72 ore. Il sistema Monet offre maggiore confidenza sul dato analitico perché il campione non viene manipolato o analizzato con ritardo.

Grazie a cinque ingressi, un solo strumento può monitorare fino a cinque diversi flussi di campione.

Il software, estremamente semplice, permette di controllare da remoto più strumenti installati sul territorio, creando una vera e propria rete di monitoraggio, e di ricevere i risultati in sala controllo.

I risultati prodotti dallo strumento sono certificabili in quanto basati su una proprietà (lo spettro di massa) assolutamente caratteristica e immutabile nel tempo. I tempi di ritenzione in un gascromatogramma, al contrario, possono essere soggetti a modifiche per numerose cause, quali ad esempio, invecchiamento della colonna, flusso del gas di trasporto, temperatura del forno gascromatografico, etc.

Le principali limitazioni di Monet riguardano la possibilità di determinare, con la membrana siliconica attualmente in uso, soltanto composti relativamente apolari e il fatto che alcuni composti, come ad esempio cloroformio e diclorobromometano, non possono essere distinti poiché sono caratterizzati da un'identica ione (in questo caso, m/z 83). Monet non sostituisce quindi un laboratorio d'analisi quando è richiesta un'indagine accurata ed esauriente. Permette tuttavia di scaricare il laboratorio analitico da una mole di lavoro routinario e costoso, che Monet svolge in modo molto più efficiente e rapido, ricorrendo al laboratorio soltanto in caso di allarme.

2.1.4. Caratteristiche dei locali d'installazione dello strumento Monet

Ogni strumento va collocato in un locale di almeno 2 x 3 metri (ovvero 6 mq), dotato di adeguato sistema di scambio dell'aria con l'esterno (ventilazione), riscaldamento per la stagione invernale e condizionamento per la stagione estiva; umidità condensante, polveri e vapori acidi o basici devono essere assenti. Nella predisposizione dei locali dovrà essere valutato il rispetto di eventuali norme antideflagrazione/antincendio che dovessero trovare applicazione nel sito del Committente (locali pressurizzati, etc.).

Il locale deve essere adeguatamente illuminato, dotato di energia elettrica con potenza ≥ 4 kW e di un quadro a muro con almeno 6 prese elettriche. In previsione di eventuali interruzioni di energia, variazioni di tensione anche minime che potrebbero danneggiare le schede elettroniche oppure richiedere interventi del personale per ripristinare il funzionamento dello strumento, ogni strumento dovrebbe essere collegato ad UPS/stabilizzatore di tensione.

I locali devono essere dotati di linea LAN e linea telefonica, da impiegarsi, rispettivamente, per la trasmissione dei dati e il controllo remoto dello strumento.

Nelle vicinanze del locale devono essere ubicati servizi igienici per i manutentori. In mancanza di tale requisito, all'interno del locale deve essere predisposto un piccolo lavabo.

L'alimentazione dei flussi dei campioni allo strumento avviene mediante tubi (preferibilmente di teflon, accettabile il polietilene, da escludere il silicone) del diametro di 6 mm. I flussi vanno filtrati adeguatamente, se necessario, a monte di detti tubi. Nel caso delle acque reflue, il sistema di filtrazione è collocato all'esterno del locale, per evitare perdite o sversamenti accidentali all'interno del locale stesso durante le periodiche operazioni di pulizia del filtro. I tubi da 6 mm vanno fissati sulla parete alle spalle dello strumento e sono dotati di due uscite dotate di rubinetto: un'uscita è collegata allo strumento, l'altra, sempre aperta, è collegata allo scarico. In tal modo, evitando fenomeni di stagnazione delle acque nella tubazione, è assicurato un avvinamento costante e continuo della tubazione fino a poche decine di centimetri dallo strumento e il prelievo effettuato dallo strumento è rappresentativo del campione da esaminare. Lo scarico per i campioni in uscita dallo strumento deve prevedere un tubo in PVC di circa 10 cm di diametro, in posizione accessibile sulla parete alle spalle dello strumento ad un livello di almeno 30 cm al di sotto del piano d'appoggio dello strumento stesso, offrendo così un'adeguata pendenza per il deflusso del campione. Nel caso delle acque reflue, sempre per evitare gli sversamenti, è suggeribile collocare lo scarico

sempre sulla parete alle spalle dello strumento, ma all'esterno del locale stesso: sono i tubi di flussaggio del campione e dello scarico dello strumento ad essere fatti passare attraverso un foro all'esterno per potere essere immessi nello scarico.

All'interno di ciascun locale devono trovarsi No. 2 tavoli di circa m. 1.20 x 0.80 (uno per posizionare lo strumento, l'altro utilizzabile dal personale per le operazioni di manutenzione e calibrazione) e una sedia. Al muro, in posizione che è definita a lavori ultimati, va fissata una catenella di ritenzione della bombola di Elio (elio 5.5) che è dotata di riduttore di pressione. Il locale di controllo remoto dello strumento deve essere dotato di personal computer con sistema operativo Windows 2000/NT, linea LAN e telefono.

2.2. IMS (ION MOBILITY SPECTROMETRY).

La Spettroscopia a Mobilità Ionica (IMS) su cui si basa la strumentazione RAID (acronimo commerciale della Bruker per Rapid Alarm Identification Device) è stata presentata per la prima volta nel 1970 col nome di cromatografia al plasma (31-32).

Considerata inizialmente una tecnica per la separazione di ioni, in cui le velocità di crociera delle particelle cariche nel tubo di volo venivano paragonate ai tempi di ritenzione della cromatografia (33-34), l'IMS è stata in seguito più comunemente vista come uno strumento per la determinazione selettiva dei composti organici (35-36).

In IMS viene utilizzato ^{63}Ni come sorgente ionizzante. Dal momento che la camera di ionizzazione è mantenuta a pressione ambiente, le molecole più abbondanti sono quelle dell'aria che danno origine agli ioni reagenti positivi (RIP: NH^{4+} , NO^+ , H_3O^+) e negativi (RIN: O^{2-}). Gli ioni RIP e RIN reagendo successivamente con le molecole di analita con processi di trasferimento di carica, clustering, protonazione e deprotonazione generano gli ioni prodotto (88).

Le velocità degli ioni prodotto (v) sono misurate in un tubo di deriva nel quale è applicato un debole campo elettrico (E) così da ottenere dei valori di mobilità ionica (K) che forniscono il mezzo per identificare e quantificare le sostanze allo stato vapore:

$$K (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}) = v (\text{cm s}^{-1}) / E (\text{V cm}^{-1})$$

Poiché K dipende dalla temperatura e dalla pressione, a scopi pratici si usa la mobilità ionica normalizzata (k_0), definita dalla seguente equazione:

$$k_0 = K (273/T) (P/760).$$

Il campo elettrico viene variato di segno nel corso dell'analisi per determinare ioni di segno opposto (modalità positiva o negativa).

Tra gli anni '80 e '90 l'IMS è stata al centro di grande interesse. Miglioramenti strumentali effettuati proprio in quel periodo uniti ad una conoscenza più approfondita della teoria della mobilità ionica hanno permesso di applicare questa tecnica in diversi settori.

L'eccellente sensibilità dell'IMS nel rivelare le sostanze organiche ha ispirato l'accoppiamento di questa tecnica con metodi cromatografici (37-39). Interessanti sono i risultati ottenuti da Sielemann et al. con un sistema cromatografico a multicolonne capillari interfacciato a uno spettrometro a mobilità ionica (40), così come la realizzazione di GC/IMS miniaturizzati (41-42) e l'accoppiamento pirolisi/GC/IMS (43) messo a punto da Snyder et al.. L'IMS è stata inoltre applicata con successo anche alla cromatografia a fluido supercritico

(44-45) ed alla cromatografia liquida, inizialmente con interfaccia "moving- belt" (46) e successivamente attraverso l'utilizzo di sorgenti electrospray e a corona (47-48).

Gli spettrometri a mobilità ionica per la loro sensibilità, velocità di risposta e piccole dimensioni si adattano anche al rilevamento di droghe, in alcuni casi direttamente su pacchi sigillati, container, buste (49). Possono essere rilevate sia droghe naturali come eroina e cocaina (50) che numerose droghe sintetiche (51-54). Una panoramica sull'utilizzo dell'IMS in campo forense è stata pubblicata da Karpas (55).

In campo industriale l'IMS è stata utilizzata per il monitoraggio degli inquinanti negli ambienti di lavoro. Per il 2, 4- e 2, 6-toluendiisocianato, rivelato in pochi secondi, sono stati raggiunti limiti di rivelabilità di 5 pbb con una linearità di risposta da 0 a 50 ppb (56). Per idrazina e monometilidrazina i limiti di rivelabilità sono inferiori a 10 ppb con una risposta lineare da 10 ppb a 1 ppm (57). Altri composti comunemente monitorati negli ambienti di lavoro e analizzati con la tecnica IMS sono i gas anestetizzanti (58), l'acido fluoridrico (59) ed i composti clorurati (cloruro di metilene, cloroformio, dicloroetano) (60-61).

La rivelazione di sostanze chimiche utilizzate a scopo bellico è attualmente l'applicazione più comune degli spettrometri a mobilità ionica (62-66). Possono essere determinati gas nervini (Tabun, Sarin, Soman, VX), gas irritanti per la pelle (iprite, lewisite) e gas nocivi per i polmoni e il sangue (fosgene, acido prussico).

Mentre i gas nervini producono ioni positivi in virtù della loro alta affinità protonica, i gas nocivi per polmoni, sangue e pelle possiedono alta affinità elettronica e originano ioni negativi. Per questo motivo i moderni spettrometri IMS eseguono misure alternando periodicamente la polarità della zona a potenziale variabile, in modo da rivelare in maniera quasi continua tutte le specie tossiche. La maggior parte delle apparecchiature è inoltre dotata di biblioteche di spettri per l'identificazione automatica delle sostanze. I limiti di rivelabilità sono inferiori alla ppb e i tempi di risposta sono dipendenti dalla concentrazione. Per concentrazioni prossime al limite di rivelabilità i tempi di risposta sono dell'ordine di alcuni minuti mentre concentrazioni più alte vengono rivelate in pochi secondi.

Anche le sostanze esplosive possono essere rivelate tramite spettrometri a mobilità ionica. Karasek e Denney sono stati in grado di determinare 10 ng di TNT con un rapporto segnale-rumore > 1000 (67). Per l'etilenglicoledinitrato (EGDN) il limite di rivelabilità è di 500 pg e può essere ulteriormente abbassato a 30 pg per aggiunta di gas reagenti (68). A causa

della bassa volatilità delle sostanze esplosive può essere talvolta necessaria una fase di preconcentrazione seguita da un desorbimento termico come descritto da Fetterolf (69).

2.3. SOLID PHASE MICROEXTRACTION (SPME).

La Solid phase microextraction (SPME) è una tecnica introdotta negli ultimi anni ed attualmente è tra le più usate a seguito della rapidità di preparazione quando applicata a campioni che richiedono fasi di estrazione e preconcentrazione. Le principali applicazioni della SPME includono analisi ambientali, petrolchimiche, botaniche, medico legali ed alimentari (70-73). L'SPME è una tecnica di microestrazione in fase solida e si basa sull'equilibrio di ripartizione dei composti organici tra una fase acquosa o gassosa, contenente l'analita, ed una fase stazionaria organica, adsorbita su una fibra di silice fusa. In tale fase avviene l'estrazione e la concentrazione degli analiti. La quantità di analita adsorbito dalla fase stazionaria è direttamente correlata alla sua concentrazione nel campione e tale correlazione permette di effettuare misure quantitative in campioni incogniti.

I vantaggi della tecnica SPME sono numerosi: è di facile impiego, veloce, economica e combina con successo il campionamento, la preconcentrazione e l'introduzione dell'analita nel sistema di analisi cromatografico. La possibilità di scelta tra fibre composte di materiali a polarità diversa fornisce alla tecnica un range di applicabilità molto ampio.

La fibra utilizzata nella tecnica SPME è costituita da un supporto in silice fusa ricoperto da una fase stazionaria polimerica, che presenta elevata area superficiale e porosità. L'efficienza del processo di estrazione dipende fortemente dalla selettività della fibra nei confronti dell'analita. Commercialmente sono disponibili fibre ricoperte da varie fasi stazionarie, indicate per l'analisi di diverse classi di sostanze (Tabella 4).

In figura 8 vengono illustrati le tipiche modalità di estrazione con SPME per un campione acquoso: esposizione nello spazio di testa (a) e immersione nella fase liquida (b) del campione.

Stationary phase	Recommended use
<i>Polydimethylsiloxane</i>	
<i>(PDMS)</i>	
100 μm /non-bonded	Volatiles
30 μm /non-bonded	Non-polar semivolatiles
7 μm /bonded	Moderately polar to non-polar semivolatiles
<i>Polydimethylsiloxane/divinylbenzene</i>	
<i>(PDMS/DVB)</i>	
65 μm /partially crosslinked	Polar volatiles
60 μm /partially crosslinked	General purpose (for HPLC only)
<i>Polydimethylsiloxane/Carboxen</i>	
<i>(PDMS/Carboxen)</i>	
75 μm /partially crosslinked	Trace-level volatiles
<i>Carbowax/divinylbenzene</i>	
<i>(CW/DVB)</i>	
65 μm /partially crosslinked	Polar analytes
<i>Carbowax/templated resin</i>	
<i>(CW/TPR)</i>	
50 μm /partially	Crosslinked surfactants (for HPLC)
<i>Polyacrylate</i>	
85 μm /partially crosslinked	Polar semivolatiles

Tabella 4. Le più comuni fasi stazionarie disponibili commercialmente e le classi di sostanze con esse analizzabili (Supelco).

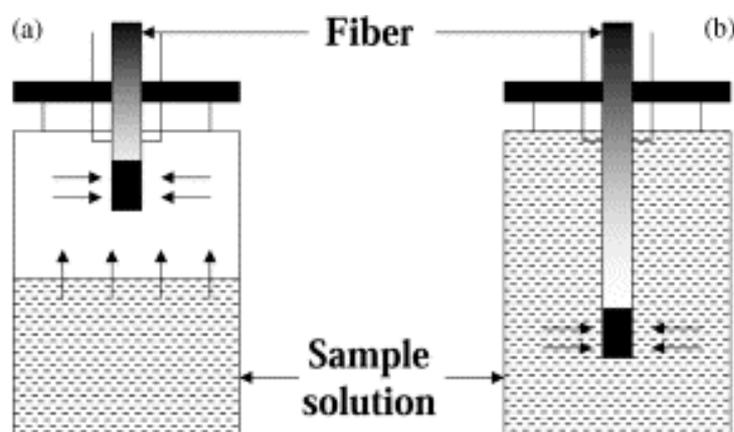


Figura 8. Modalità operative dell'estrazione con SPME per un campione acquoso, (a) spazio di testa, e (b) immersione diretta nella fase liquida.

Per poter facilitare l'estrazione degli analiti, nel caso di esposizione diretta della fibra nella fase liquida, si ricorre a sistemi di agitazione, evitando così “zone di esaurimento” che limitano la diffusione. Questi accorgimenti non sono adottati per analisi nello spazio di testa, in quanto la naturale convezione e diffusione è sufficiente per il raggiungimento dell'equilibrio

La SPME è basata su processi di equilibri multifase, secondo le seguenti equazioni (74):

$$1) \quad n = \frac{K_{cs}V_c C_0 V_s}{K_{cs}V_c + K_{hs}V_h + V_s}$$

$$2) \quad n = \frac{K_{cs}V_c C_0 V_s}{K_{cs}V_c + V_s}$$

dove:

n = massa dell'analita assorbito

K_{cs} = coefficiente di distribuzione fase stazionaria-spazio di testa

K_{hs} = coefficiente di distribuzione spazio di testa-campione

V_s = volume del campione

V_c = volume della fase stazionaria

V_h = volume dello spazio di testa

C_0 = concentrazione dell'analita nel campione

L'equazione 1) si riferisce all'estrazione in spazio di testa, dove si considerano tre fasi: stazionaria, spazio di testa e una matrice. I tre termini al denominatore rappresentano l'effettiva capacità di assorbimento nelle tre fasi: fase stazionaria ($K_{cs}V_c$), spazio di testa ($K_{hs}V_h$) e matrice (V_s). L'assenza dello spazio di testa comporta la scomparsa del relativo termine ($K_{hs}V_h$) e dalla (1) si ricava l'equazione 2), relativa all'estrazione diretta in fase liquida. In questo caso, quando il volume del campione è molto grande rispetto al prodotto del volume della fase stazionaria per il coefficiente K_{cs} , risulterà trascurabile al denominatore il termine $K_{cs}V_c$ ($V_s \gg K_{cs}V_c$) e si ottiene la seguente equazione semplificata:

$$3) \quad n = K_{cs}V_c C_0$$

L'equazione 3) evidenzia le notevoli applicazioni in campo della tecnica, dato che permette di collegare direttamente la quantità estratta di analita con la concentrazione nella matrice, indipendentemente dal volume del campione.

Le applicazioni della SPME a matrici reali sono moltissime e spaziano dall'analisi di composti inquinanti in matrici ambientali alla determinazione di aromi in alimenti (75 – 83).

Di particolare interesse è la determinazione di composti aromatici nell'atmosfera di ambienti indoor (75). La tecnica SPME/GC/MS è stata applicata inoltre, con ottimi risultati, alla determinazione di solventi organici in ambienti di lavoro. In questo caso i tempi di campionamento necessari per il monitoraggio dell'atmosfera sono stati dell'ordine di alcuni minuti (1-15 minuti) ed è stato possibile ottenere una mappatura assai accurata delle condizioni di inquinamento atmosferico degli ambienti studiati.

CAPITOLO 3. MONITORAGGIO REMOTO DI INQUINANTI ORGANICI NELLE ACQUE MEDIANTE MEMBRANE INLET MASS SPECTROMETRY (MIMS).

In questo capitolo si riportano i risultati dell'applicazione di uno strumento sviluppato nel nostro laboratorio e oggi disponibile commercialmente per la determinazione di inquinanti organici volatili nelle acque mediante MIMS.

La tecnica MIMS e lo strumento basato su di essa, chiamato Ars Monet, sono già stati descritti nel capitolo 2. Qui se ne approfondirà la descrizione dei principi costruttivi e si forniranno risultati utili alla valutazione della performance strumentale in termini di limiti di rivelabilità, riproducibilità, linearità di risposta e, soprattutto, in termini di efficienza dello strumento in sette applicazioni sul campo sia ad acque destinate al consumo umano che ad acque reflue urbane e industriali.

3.1. Introduzione.

Lo strumento Ars Monet nasce da un'idea applicativa: costruire cioè uno strumento automatizzato e programmabile, controllabile a distanza ed in grado di compiere analisi in situ di acque potabili e reflue per quanto concerne composti organici volatili, la cui significanza ambientale è già stata descritta nei capitoli precedenti. I vantaggi di un tale strumento sono la sua economicità, soprattutto se rapportata all'output analitico in termini non soltanto di numero d'analisi ma anche di robustezza del dato, la maggiore confidenza sul dato analitico in quanto non soggetto ad errori dovuti ai vari passaggi insiti in ogni procedura analitica, e la possibilità di consentire rapidi interventi di contenimento delle emergenze grazie ad un monitoraggio continuo.

Come già detto nel capitolo 2, i risultati sono facilmente visualizzati su un'interfaccia grafica che consente anche a personale non qualificato una rapida e chiara interpretazione, l'archiviazione dei dati e l'allarme in caso di concentrazioni di inquinante eccedenti valori di soglia prefissabili a piacere.

Come già descritto prima, gli inquinanti apolari e volatili permeano una membrana siliconica e da qui, trascinati dal gas carrier, passano al rivelatore (spettrometro di massa) dove sono identificati dallo spettro di massa e quantificati grazie all'intensità dello/degli ione/i caratteristico/i. Come ione/i caratteristico/i si intende il/i picco/chi base nello spettro di massa del composto.

3.2. Parte sperimentale

3.2.1. Set-up strumentale.

In figura 9 si può osservare come lo strumento Monet sia connesso allo spettrometro di massa tramite un tratto di colonna capillare privo di fase stazionaria (Supelco, 0.32 mm ID, 5 m). La figura mette anche in risalto i collegamenti con la bombola di elio che vengono realizzati attraverso un riduttore di pressione regolabile, per ottenere un flusso di 1 mL/min, che si connette alla membrana per mezzo di una colonna capillare di 30 m (Supelco, 0.32 mm ID).

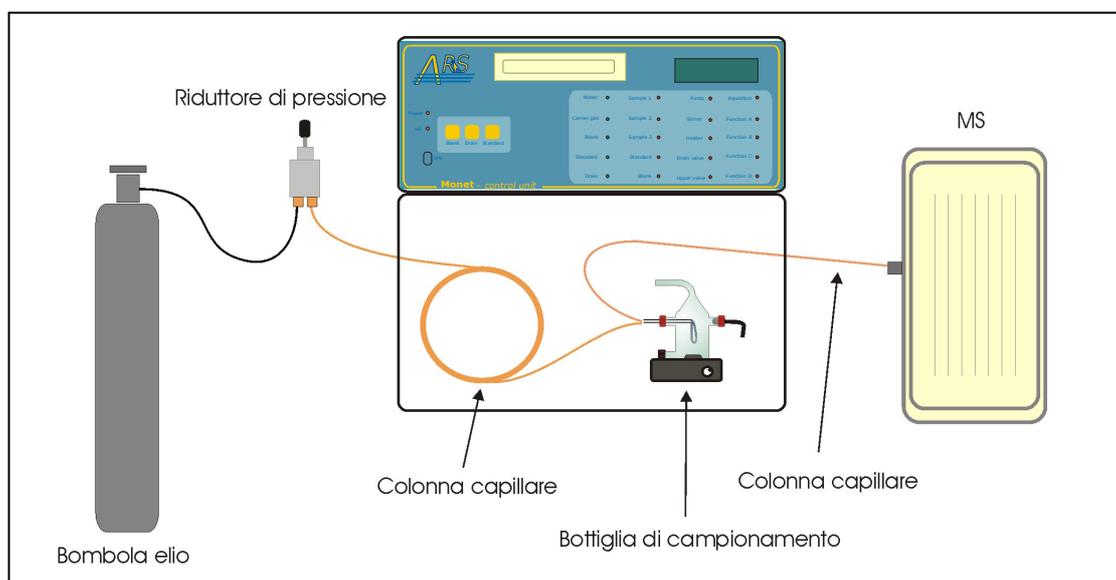


Figura 9. Connessioni dello strumento Monet alla bombola di elio e allo spettrometro di massa.

E' stato utilizzato uno spettrometro di massa a trappola ionica Varian Saturn 2000 con ionizzazione per impatto elettronico e si sono acquisiti spettri in un range da 50 a 200 m/z effettuando una scansione ogni 5 secondi con temperatura della trappola di 170 °C.

Tutte le analisi sono state effettuate mantenendo il campione sotto agitazione a temperatura ambiente e utilizzando una membrana siliconica lunga 12 cm.

3.2.2. Messa a punto dello strumento Monet.

Per valutare la performance dello strumento Monet ci si è basati sui risultati per parametri quali il limite di rivelabilità, la riproducibilità e la linearità del segnale ottenuti dall'analisi dei singoli composti riportati in tabella 5. La tabella 5 mostra, inoltre, lo/ gli ione/i caratteristico/i di ciascun analita.

Composto	Ioni
Benzene	78
Toluene	91
Etilbenzene	91+106
Cumene	77+105+120
Stirene	78+104
1,4-diclorobenzene	146+148+150
1,2-diclorobenzene	146+148+150
Cloroformio	83
Tricloroetilene	130+132
Tetracloroetilene	164+166
Tetracloruro di carbonio	117+119
Bromoformio	173
Dibromoclorometano	129
Diclorobromometano	83
1,1,1-Tricloroetano	96+97
Acrilonitrile	52

Tabella 5. Composti analizzati e relativo/i ione/i caratteristico/i.

I limiti di rivelabilità, definiti come $S/N \geq 3$, sono stati determinati sperimentalmente analizzando soluzioni a diluizione crescente. La riproducibilità del segnale è stata determinata ripetendo per sei volte l'analisi di soluzioni dell'analita alla concentrazione dieci volte maggiore del limite di rivelabilità. Infine, la linearità è stata calcolata in un range compreso tra il limite di rivelabilità e una concentrazione da venti a cento volte maggiore.

In tutte le prove le soluzioni sono state preparate immediatamente prima dell'analisi per evitare una possibile perdita del titolo, vista l'elevata volatilità dei composti, diluendo con acqua minerale Panna un'opportuna aliquota di soluzione madre. Le soluzioni madre, conservate in frigorifero tra un prelievo e l'altro, sono state preparate giornalmente diluendo con acqua minerale soluzioni concentrate di organoalogenati in metanolo. Il metodo di

confronto è il metodo EPA 8260b per i composti organici volatili basato su Purge and Trap/GC/MS di cui si riportano in seguito le condizioni:

Purge and trap:

Purge trap: SupelcoTrap E (SP-2100/Tenax/silica gel /charcoal);

Purge temp.: 30 °C;

Purge time: 11 min.;

Desorb temp.: 180 °C;

Desorb time: 4 min.;

Bake temp.: 180 °C;

Bake time: 10 min.;

Transfer line temp.: 100 °C.

Colonna:

Supelco SPB 624, 60m x 0.32mm, 1.8µm film.

Condizioni GC-MS:

Inj. 125 °C;

temp. 35 °C per 2 min;

35 →50 °C a 4°C/min;

50 →220 °C a 10 °C/min;

220 °C per 10 min.

Range 25-300 m/z, 1 scan/sec.

3.2.3. Applicazioni in campo dello strumento Monet.

A partire dall'anno 2003 sono stati collocati strumenti Monet presso centrali di potabilizzazione, impianti di trattamento acque reflue ed industrie. Verranno discussi i risultati ottenuti presso:

- tre centrali di potabilizzazione acque di falda;
- una centrale di potabilizzazione acque superficiali;
- un impianto di trattamento acque reflue;
- due impianti di trattamento acque industriali.

Il test in campo, considerando la frequenza di analisi di ciascun Monet e, cautelativamente, riducendo del 20% il tempo di attività dello strumento (a causa dei fermi dovuti a

manutenzione), si basa pertanto su più di 75.000 analisi. Per motivi di riservatezza i risultati verranno discussi identificando i siti con numeri progressivi.

3.3. Risultati e discussione

3.3.1. Messa a punto dello strumento Monet.

La tabella 6 mostra i limiti di rivelabilità ottenuti per una serie di composti organici volatili (VOC) con lo strumento Ars Monet. Essi sono in generale migliori (talvolta di un ordine di grandezza) di quelli ottenuti applicando nel nostro laboratorio la metodica EPA 8260b (colonna al centro) e di quelli riferiti dalla metodica EPA stessa (colonna a destra). Per due composti (toluene ed etilbenzene) la metodica MIMS è confrontabile, seppur di poco peggiore, con quella EPA così come applicata nel nostro laboratorio; per tre composti (stirene, 1,4-diclorobenzene e 1,2-diclorobenzene) la nostra metodica è migliore di quella EPA applicata in laboratorio sebbene i limiti per quest'ultima riportati nella letteratura siano migliori; mentre per un solo composto (cumene) con la MIMS si ottengono limiti di rivelabilità decisamente peggiori che con la metodica EPA. Per l'acrilonitrile non esistono dati con la metodica EPA. Si riporta in figura 10, a titolo d'esempio, la traccia MIMS corrispondente all'intensità ionica degli ioni caratteristici del tricloroetilene (130+132) ai limiti di rivelabilità.

Composto	MIMS	P&T-GC-MS	EPA 8260b
	ppb	ppb	ppb
Benzene	0,05	0,25	0,2
Toluene	0,33	0,25	0,55
Etilbenzene	0,13	0,1	0,3
Cumene	8,50	0,25	0,75
Stirene	0,24	0,5	0,2
1,4-diclorobenzene	0,20	0,5	0,15
1,2-diclorobenzene	0,20	0,5	0,15
Cloroformio	0,03	0,125	0,15
Tricloroetilene	0,03	0,5	0,95
Tetracloroetilene	0,08	0,5	0,7
Tetracloruro di carbonio	0,07	1	1,05

Bromoformio	0,20	0,5	0,6
Dibromoclorometano	0,10	0,5	0,25
Diclorobromometano	0,10	0,5	0,4
1,1,1-Tricloroetano	0,09	0,5	0,4
Acrlonitrile	40	/	/

Tabella 6. Limiti di rivelabilità (nella prima colonna i limiti ottenuti con la tecnica MIMS, nella seconda colonna i limiti ottenuti applicando la metodica EPA 8260b nel nostro laboratorio e, nella terza colonna i limiti riferiti dalla stessa metodica EPA).

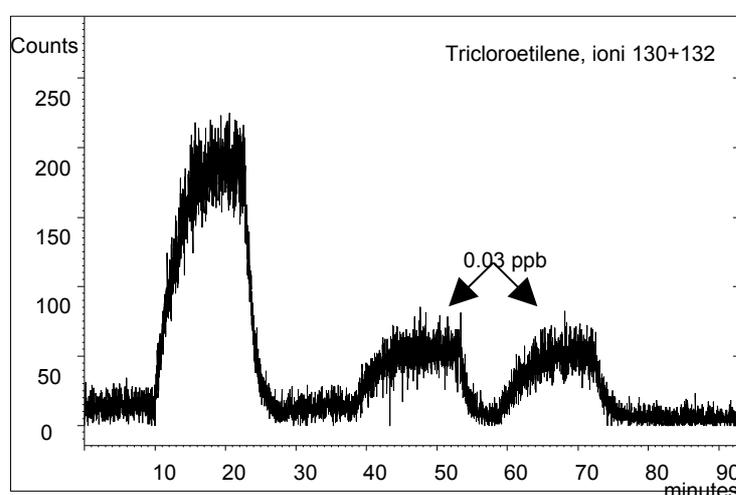


Figura 10. Segnale prodotto da analisi di tricloroetilene al limite di rivelabilità di 0.03 ppb.

La tabella 7 mostra la riproducibilità dei segnali, anche in questo caso in confronto con la metodica EPA applicata nel nostro laboratorio. I risultati (espressi come deviazione standard percentuale) sono confrontabili tra le due metodiche, ad eccezione del tetracloruro di carbonio e del bromoformio i cui valori sono peggiori per la MIMS rispetto alla metodica EPA. Sia per quanto riguarda i limiti di rivelabilità che per quanto riguarda la riproducibilità, i valori peggiori sono trovati per i composti che, a causa probabilmente della maggiore polarità o minore volatilità, permeano la membrana con più difficoltà.

Composto	MIMS	P&T-GC-MS
	dev stand %	dev stand %
Benzene	7	3
Toluene	9	5
Etilbenzene	9	6
Cumene	9	6
Stirene	6	6
1,4-diclorobenzene	5	6
Cloroformio	6	4
Tricloroetilene	4	4
Tetracloroetilene	8	7
Tetracloruro di carbonio	16	5
Bromoformio	19	8
Dibromoclorometano	9	5
Diclorobromometano	6	7
1,1,1-Tricloroetano	10	7
Acrilonitrile	11	/

Tabella 7. Riproducibilità del segnale MIMS ed EPA (metodica applicata in laboratorio).

I coefficienti di linearità sono riportati in tabella 8. Anche in questo caso la linearità di risposta per i composti testati è assolutamente confrontabile con quella ottenibile con metodo EPA, e migliore di 0.99, tranne che per il cumene, la cui retta di calibrazione mostra un $R^2 = 0.9087$, probabilmente dovuto, come per l'elevato limite di rivelabilità, ad inconsistente permeazione della membrana da parte di questo composto. Nel caso dell'acrilonitrile, la cui traccia ionica caratteristica è riportata in figura 11, la linearità è perfetta nell'intervallo tra 50 e 750 ppb.

Composto	MIMS	P&T-GC-MS
	R ²	R ²
Benzene	0,9996	0,9989
Toluene	0,9998	0,9949
Etilbenzene	0,9998	0,996
Cumene	0,9087	0,9975
Stirene	0,9922	0,9981
1,4-diclorobenzene	0,9986	0,9878
Cloroformio	0,9977	0,998
Tricloroetilene	0,9984	0,9966
Tetracloroetilene	0,9994	0,9951
Tetracloruro di carbonio	0,9965	0,9917
Bromoformio	0,9927	0,9969
Dibromoclorometano	0,9986	0,9979
Diclorobromometano	0,9964	0,9977
1,1,1-Tricloroetano	0,9982	0,9967
Acrilonitrile	1,0000	/

Tabella 8. Linearità del segnale MIMS ed EPA.

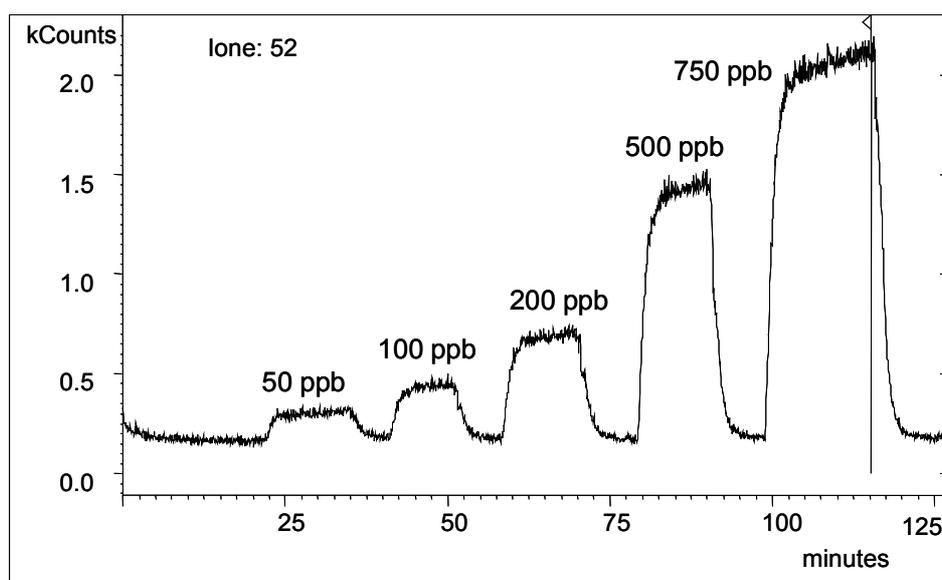


Figura 11. Acrilonitrile: segnale dello ione caratteristico 52 per analisi di soluzioni a diversa concentrazione.

3.3.2. Applicazioni in campo dello strumento Monet.

Primo caso. Il primo esempio di verifica in campo dello strumento Monet è l'analisi dell'acqua in una centrale di potabilizzazione acque di falda (figura 12). Sfruttando i cinque ingressi dello strumento sono stati messi sotto controllo (a) l'acqua grezza di un pozzo (pozzo 7), (b) l'acqua in uscita da filtri a sabbia e a carbone attivo per l'abbattimento di composti organoalogenati (uscita filtri) e (c) l'acqua all'uscita dell'impianto di disinfezione a biossido di cloro, quindi potabilizzata per l'immissione nella rete cittadina (uscita centrale). La figura 13 mostra gli spettri di massa MIMS dei tre stream in cui sono evidenti gli ioni caratteristici di vari composti organoalogenati. Nella stessa figura sono riportate anche le loro concentrazioni nei tre stream espresse in ppb. È interessante notare l'efficacia dei carboni attivi, di una qualità scelta appositamente per l'abbattimento del tetracloroetilene, nella rimozione di questo composto. Come si vede, lo strumento Ars Monet è perfettamente in grado di monitorare gli inquinanti (tricloroetilene, 1,1,1-tricloroetano e tetracloruro di carbonio) che, presenti nell'acqua grezza, sono in parte abbattuti dopo passaggio su filtro a carbone attivo e non vengono aumentati da formazione di artefatti dopo disinfezione. Il biossido di cloro, diversamente dall'ipoclorito, infatti non genera organoalogenati come sottoprodotti. Lo strumento è rimasto in prova per più di un anno.

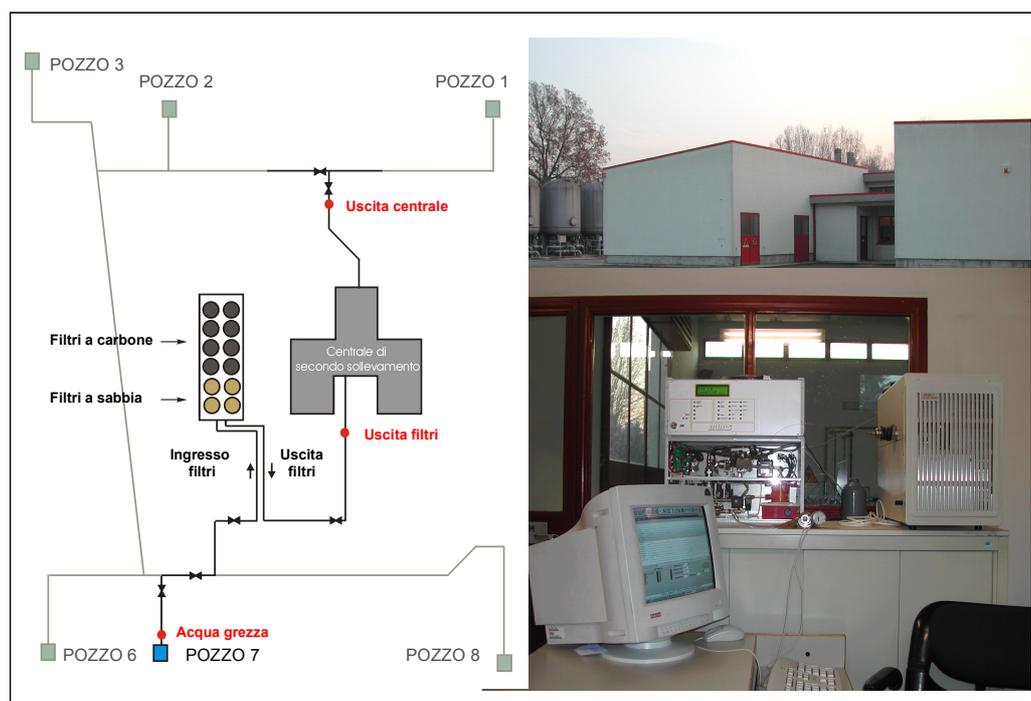


Figura 12. Applicazione Monet ad acque di falda. Primo caso.

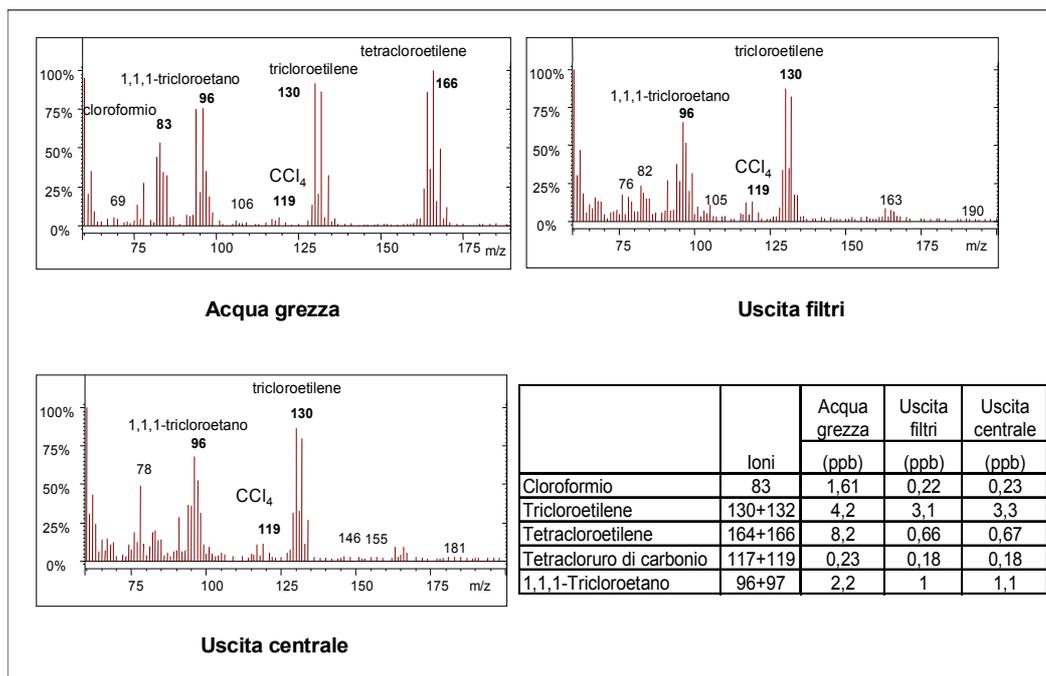


Figura 13. Risultati dell'applicazione della tecnica MIMS nel primo caso.

Secondo caso. Il secondo esempio di applicazione riguarda ancora acqua di una centrale di potabilizzazione acque di falda. La figura 14 mostra una foto della sistemazione dello strumento all'interno di un campo pozzi. In questo caso i flussi monitorati sono due: l'acqua grezza di un pozzo e l'acqua potabilizzata in uscita dalla centrale. Come si può vedere dalla figura 15, l'acqua grezza risulta contaminata da tricloroetilene (trielina). In assenza di filtri a carbone attivo, anche l'acqua in uscita risulta contaminata dallo stesso composto. A sinistra nella figura è riportato il grafico storico che mostra come la concentrazione del tricloroetilene varia nel tempo, a seconda della sequenza con la quale vengono attivati i diversi pozzi della centrale, proprio in funzione della concentrazione del tricloroetilene che deve sempre rientrare nei limiti di legge (10 ppb come somma di tricloro- e tetracloroetilene, D.L. 31/01). Interessante di questo caso è la frequenza di analisi: 1 analisi/ora per ogni stream, corrispondente ad un frequenza totale di 1 analisi/30 min.



Figura 14. Monet collocato in una centrale di potabilizzazione acque di falda. Secondo caso.

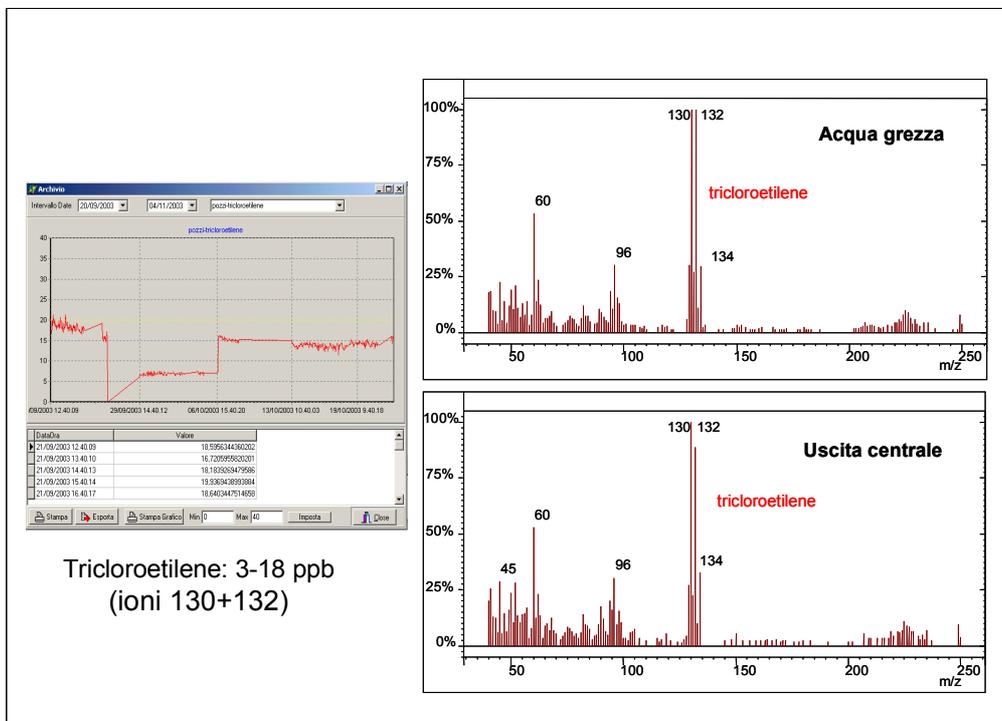


Figura 15. Risultati MIMS nel secondo caso: a destra gli spettri di massa, a sinistra lo storico del tricloroetilene e la tipica concentrazione.

Terzo caso. La figura 16 mostra ancora un terzo esempio di applicazione dello strumento Monet ad acqua di falda contaminata da cloroformio e tetracloroetilene. In questo caso, ad essere monitorata con la frequenza di un'analisi all'ora, è l'acqua in uscita dalla centrale. La figura mostra inoltre la sistemazione dello strumento, collocato all'esterno della centrale in un container climatizzato.

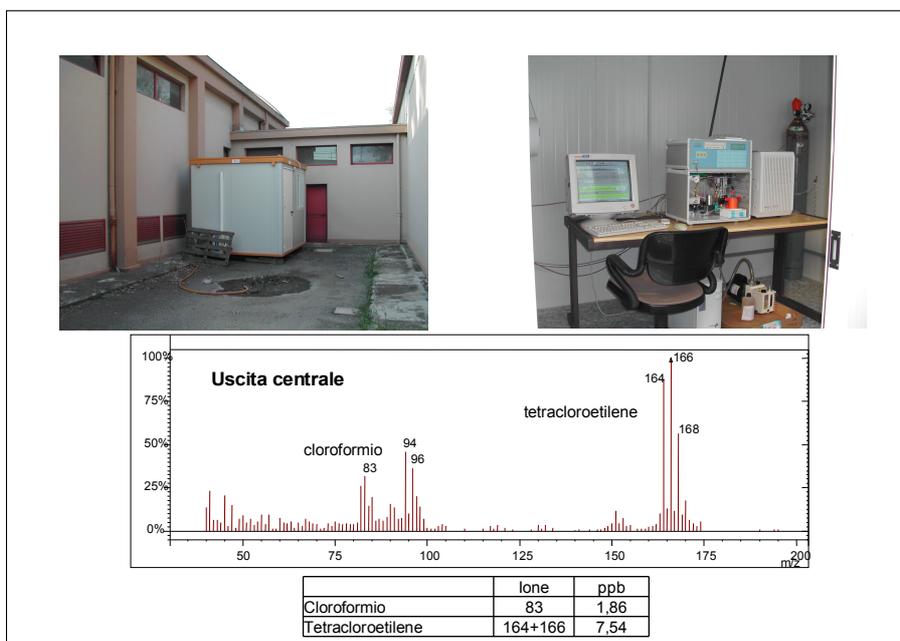


Figura 16. Applicazione Monet ad acqua di falda potabilizzata. Terzo caso.

Quarto caso. L'ultimo esempio di applicazione ad acqua destinata al consumo umano è quello di una centrale di potabilizzazione di acqua superficiale (Figura 17). In questo caso l'acqua è priva di contaminanti ed è monitorata (1 analisi/ora) per rivelare eventuali sversamenti accidentali di idrocarburi (benzina, gasolio), a causa della vicinanza del bacino ad una autostrada.

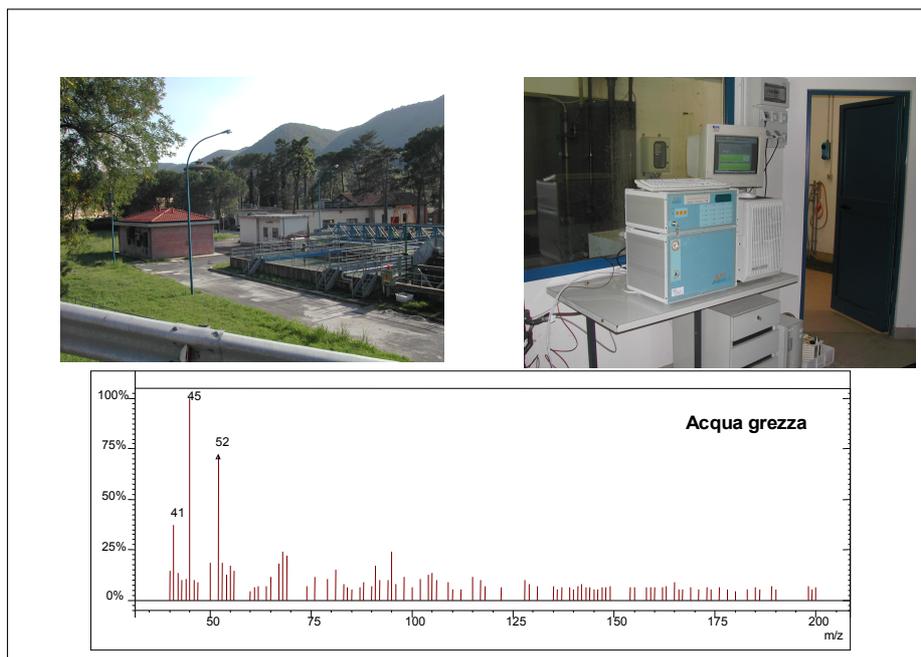


Figura 17. Applicazione Monet ad acqua superficiale destinata al consumo umano. Quarto caso.

Quinto caso. Si tratta del monitoraggio (3 analisi/giorno) di reflui di un impianto di trattamento fanghi industriali (ITFI). Poiché questi sono convogliati in un impianto biologico per reflui urbani, se ne vuole tenere sotto controllo la concentrazione di inquinanti potenzialmente letali per i fanghi attivi dell'impianto biologico stesso. La figura 18 mostra la sistemazione dello strumento, lo spettro di massa del campione e la concentrazione tipica degli inquinanti monitorati. La particolarità di questa applicazione sta nella natura della matrice, alquanto complessa, che rappresenta una verifica della performance della tecnica MIMS in presenza di potenziali interferenti. Come si può vedere in figura 19, il raffronto tra l'analisi di soluzioni di riferimento in acqua distillata e l'analisi di campioni ITFI mostra che non vi è interazione analita/matrice. Le rette di calibrazione in un ampio intervallo di concentrazioni sono parallele, ovvero coincidenti nel caso gli analiti siano assenti nella matrice stessa. In questo caso gli analiti sono benzene, toluene, etilbenzene, xileni (BTEX).

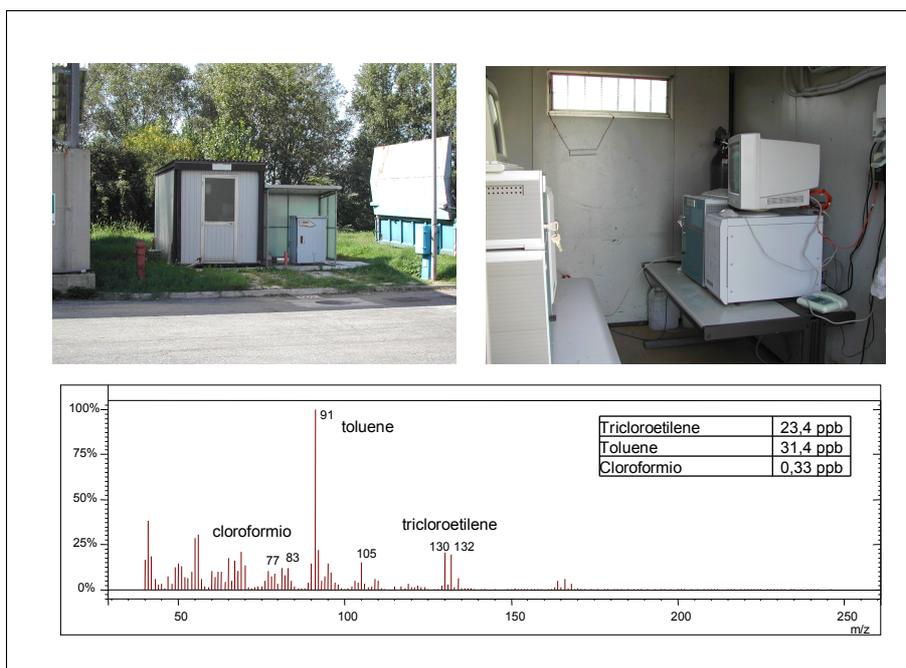


Figura 18. Applicazione Monet ad acqua trattamento fanghi industriali. Quinto caso.

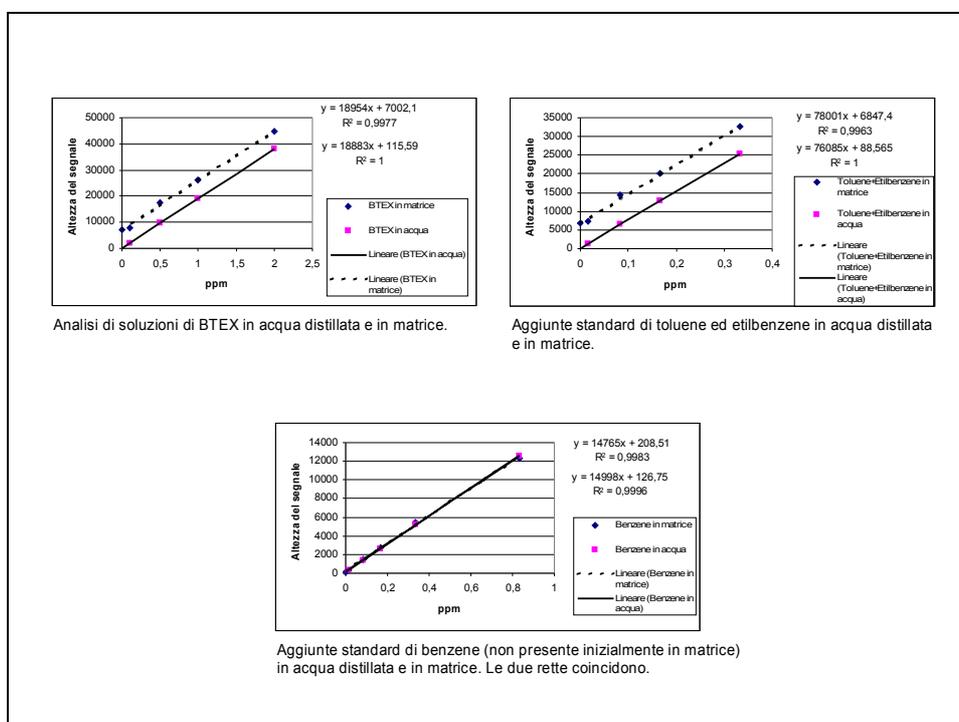


Figura 19. Assenza di interazione analita/matrice in analisi MIMS di acque trattamento fanghi industriali.

Sesto caso. In questo esempio la tecnica MIMS è applicata al monitoraggio di composti organoalogenati in acque industriali prima del trattamento e successivo scarico nell'ambiente. La particolarità di questa applicazione risiede nella complessità del profilo di analiti, di concentrazione nell'intorno della ppb (Figura 20).

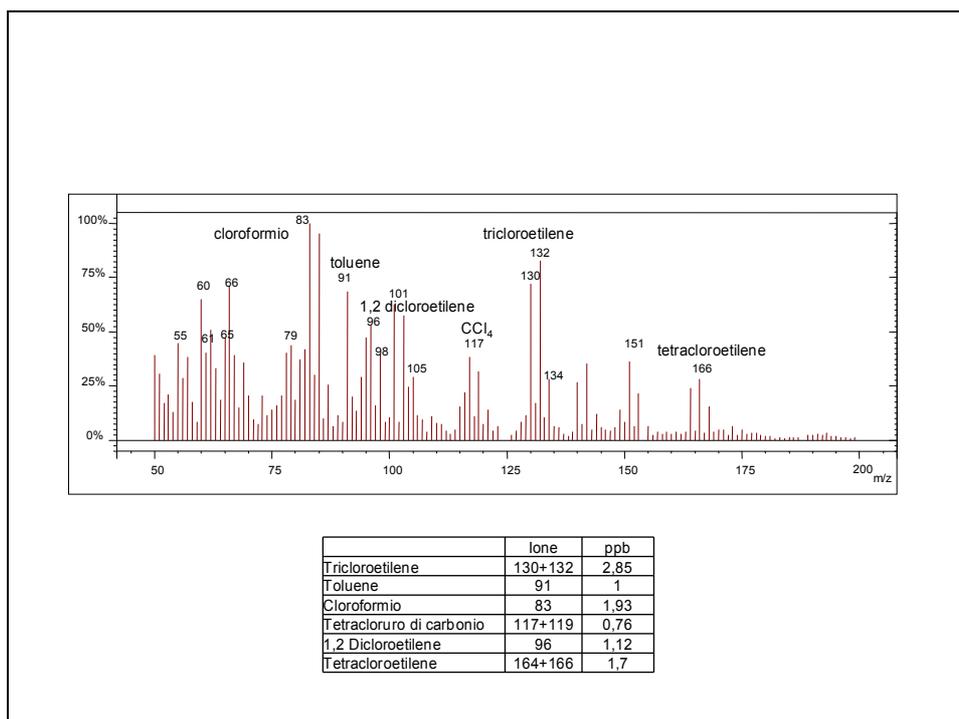


Figura 20. Risultati analisi MIMS di acqua di scarico industriale. Sesto caso.

Settimo caso. In quest'ultimo caso l'applicazione è ancora ad acque industriali nelle quali tracce di acrilonitrile sono da determinare in presenza di grandi quantità di idrocarburi aromatici, che rendono talvolta necessaria la diluizione del campione per evitare fenomeni di saturazione della trappola ionica. La figura 21 mostra lo spettro di massa tal quale in cui è evidente l'abbondanza dello ione 104 attribuibile allo stirene, la corrente ionica totale del campione tal quale e dopo diluizione 1:6 e le correnti ioniche degli ioni caratteristici dei vari inquinanti.

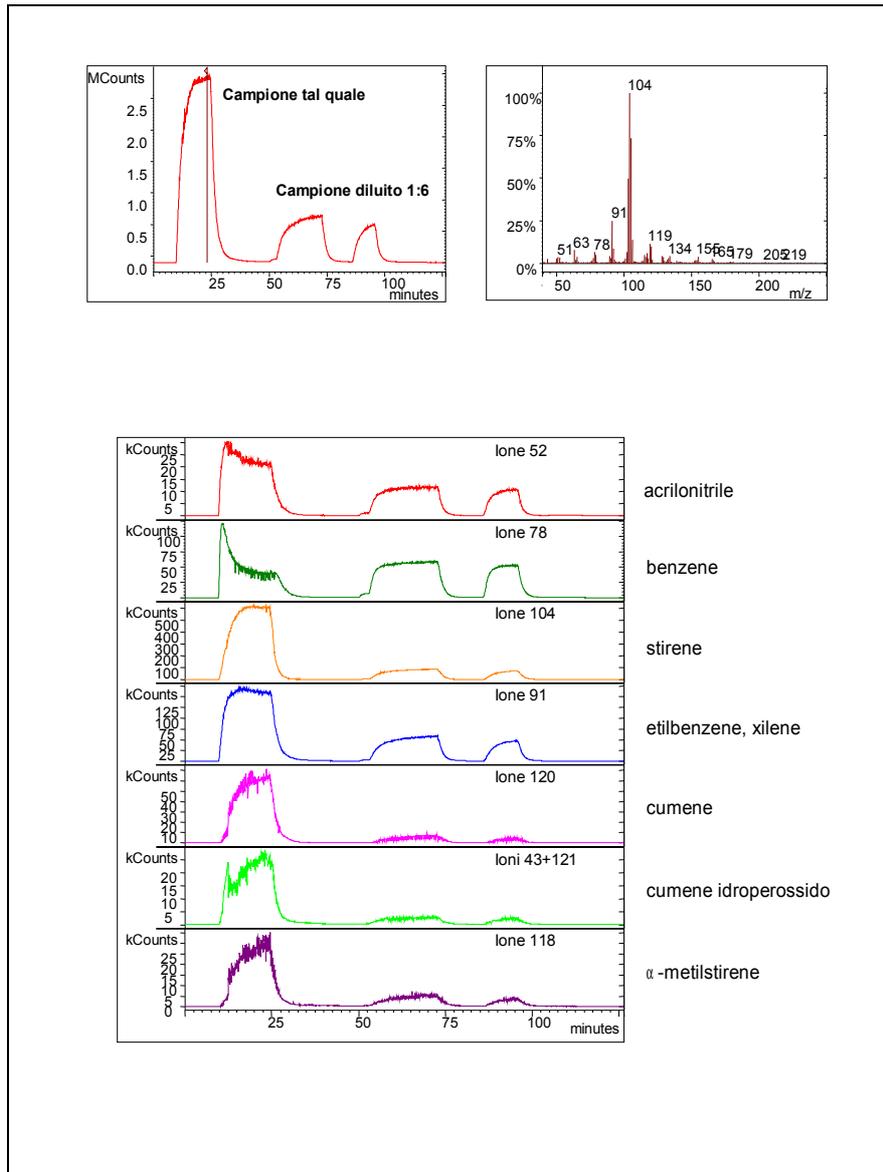


Figura 21. Risultati analisi MIMS di acqua di scarico industriale. Settimo caso.

CAPITOLO 4. DETERMINAZIONE RAPIDA DI METILTERBUTILETERE IN ACQUA MEDIANTE DYNAMIC HEADSPACE / IMS.

Come esempio di impiego dell'IMS (Ion Mobility Spectrometry) quale tecnica di monitoraggio ambientale, si descrive l'esperienza finalizzata alla messa a punto di un metodo rapido per la determinazione di metilterbutiletere (MTBE), un additivo delle benzine e diffuso contaminante delle acque (84). In questa applicazione la tecnica IMS è accoppiata ad un sistema realizzato in laboratorio per l'estrazione del campione acquoso mediante spazio di testa dinamica (dynamic head space/ion mobility spectrometry, DHS/IMS) ottenendo limiti di rivelabilità dell'ordine delle ppb. In pratica, uno strumento IMS portatile (Bruker, modello Raid-1) è collegato all'uscita di una bottiglia Drechsel contenente 100 mL di campione acquoso. La pompa d'aspirazione inserita nello strumento, che serve normalmente per aspirare aria, produce un piccolo gorgogliamento nel campione che rimuove il volatile MTBE dall'acqua allo spazio di testa sovrastante la soluzione e da qui all'IMS. Con questa configurazione il limite di rivelabilità è di 20 ppb, il range di risposta lineare è compreso tra 20 e 200 ppb e la deviazione standard è di 4.7 e 8.4%, rispettivamente per ripetizioni d'analisi nello stesso giorno e in giorni diversi. Il limite di rivelabilità migliora a 0.5 ppb introducendo una trappola Tenax raffreddata con azoto liquido tra la bottiglia del campione e l'IMS.

4.1. Introduzione.

L'MTBE è usato come sostituto degli antidetonanti a base di piombo fin dagli anni '70. Dagli anni '90, la produzione di MTBE è aumentata a causa del suo impiego nelle benzine anche come additivo ossigenato. In generale, additivi parzialmente ossigenati come l'MTBE migliorano la combustione della benzina, riducendo le emissioni di ossido di carbonio, ossidi d'azoto, e composti organici volatili (VOC). La combustione più pulita delle cosiddette benzine ossigenate e riformulate ha decisamente migliorato la qualità dell'aria: nonostante un aumento continuo del traffico automobilistico, gli inquinanti che producono smog, e tra questi i VOC, sono diminuiti del 17% (equivalente ad una diminuzione di circa 16 milioni di automobili) negli Stati Uniti nel quadriennio 1995-1996 (85, 86).

Le più gravi preoccupazioni riguardo l'MTBE sono l'averlo trovato in acque di falda e superficiali (come conseguenza di perdite nelle tubazioni e nelle cisterne interrato di benzina) e la sua elevata solubilità in acqua (circa 4% p/p). A tutt'oggi sono disponibili pochi dati sugli effetti dell'MTBE sulla salute. Ciononostante, la statunitense Environmental Protection

Agency (EPA) è arrivata alla conclusione che ad alte dosi l'MTBE è un potenziale cancerogeno per l'uomo e ha raccomandato che il contenuto nell'acqua potabile non superi 20-40 ppb (85). La California ha imposto un limite più restrittivo stabilendo massime concentrazioni primarie e secondarie a 13 e 5 ppb, rispettivamente.

Non esiste un metodo EPA ufficiale per la determinazione dell'MTBE nelle acque. Uno dei metodi più affidabili è il n°. 8260 basato sulla GC/MS (87) dopo estrazione dal campione acquoso (si raccomanda il purge and trap). L'efficiente estrazione e concentrazione dei VOC dal campione usando il purge and trap insieme con la sensibilità e specificità dalla GC/MS portano a vantaggi come limiti di rivelabilità al di sotto di 1 ppb e nessun rischio di falsi positivi a causa di interferenti. Tuttavia altri approcci analitici devono essere presi in considerazione quando vi sono altre criticità quali, ad esempio, la stabilità delle concentrazioni iniziali di MTBE durante il trasporto e l'immagazzinamento del campione, la necessità di analisi rapide, frequenti e numerose, ovvero la richiesta di strumenti portatili o per analisi in campo.

Come abbiamo visto nel capitolo 2, l'IMS è una tecnica sperimentata, portatile e relativamente poco costosa per la determinazione di VOC (88). Stach e collaboratori (89) hanno presentato un metodo basato sull'IMS per la determinazione di MTBE in acqua, con limite di rivelabilità di 30 ppb. In sintesi, il sistema di Stach e collaboratori è il seguente: piccoli campioni d'acqua sono aggiunti ad un eccesso di polimero assorbente l'acqua in una provetta. Lo spazio di testa è prelevato con una siringa e trasferito nell'IMS attraverso un iniettore modificato mediante l'aggiunta di un setto perforabile con una siringa. Rispetto al lavoro di Stach, il nostro sistema è più semplice, più sensibile, riproducibile e completamente on-line. L'MTBE è rimosso dall'acqua mediante un gorgogliamento provocato dalla stessa pompa inserita nell'IMS, non c'è bisogno di modifiche dello strumento e di prelievi off-line. Una trappola adsorbente e criogenica migliora ulteriormente i limiti di rivelabilità.

4.2. Parte sperimentale.

4.2.1. Set-up strumentale.

L'inlet dello spettrometro a mobilità ionica (Bruker, Raid-1, Leipzig, Germania) è stato connesso mediante tubo di Teflon ad una bottiglia Drechsel contenente il campione a sua volta collegata ad una bottiglia riempita con carbone attivo (Figura 22). Questo assemblaggio ha consentito di far gorgogliare attraverso il campione aria pulita per lo stripping dell'analita.

Una valvola lungo la linea ha permesso di alternare il collegamento tra lo spettrometro e la bottiglia con il campione per l'analisi ed una bottiglia con carbone attivo per la pulizia dello strumento. Sono stati acquisiti spettri in modalità positiva. Come già illustrato nel capitolo 2, si ricorda che gli ioni vengono formati a pressione atmosferica usando Ni^{63} come emettitore β . In tutti gli esperimenti il campione è stato mantenuto a temperatura ambiente.

In un secondo tempo, per migliorare il limite di rivelabilità, è stata costruita una trappola riempiendo con una piccola quantità di Tenax TA (60/80 mesh, 100 mg, Sigma Aldrich, Milano), disperso in lana di vetro, un tubo di acciaio inox a forma di "U" (10 cm lunghezza x 2 mm diametro interno). Questa trappola è stata posta tra la bottiglia portacampione e l'IMS prima della valvola (Figura 22). Per trattenere l'MTBE, la trappola è stata refrigerata in azoto liquido, mentre il desorbimento è stato effettuato per riscaldamento mediante aria calda (70 °C) ad una velocità approssimativa di 3 °C/min.

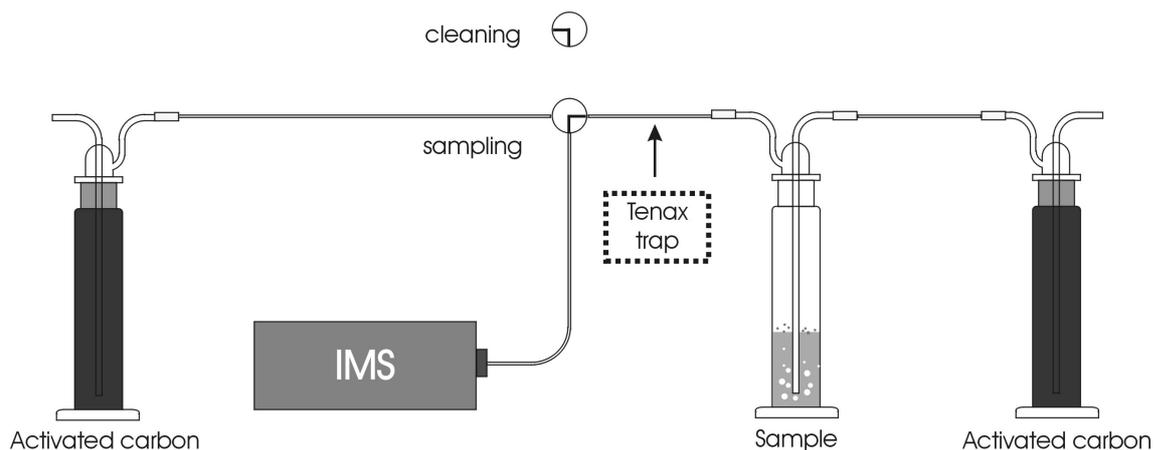


Figura 22. Assemblaggio del DHS/IMS. Per migliorare il limite di rivelabilità, una trappola di Tenax viene posta tra la bottiglia portacampione e lo spettrometro IMS.

4.2.2. Procedura analitica.

Quando lo strumento viene acceso, la pompa di campionamento, che è inserita nello strumento e funziona in aspirazione con una portata di 25 L/h, genera un debole flusso d'aria nel campione (100 mL) che provoca un gorgogliamento. In stand-by, la valvola è girata in modo da connettere il flusso alla bottiglia contenente il carbone attivo, permettendo così ad aria priva di prodotti organici di pulire la camera di ionizzazione dello spettrometro. Le soluzioni di riferimento di MTBE (Sigma Aldrich, Milano) sono state preparate a partire da soluzioni madre a 50 ppm. Sia la soluzione madre che le soluzioni di riferimento sono state preparate

giornalmente prima dell'analisi usando acqua distillata. Sono state sottoposte ad analisi aliquote di 100 mL.

Come campioni reali sono stati usati acqua del rubinetto e una miscela di acqua distillata (500 mL) e terreno (150 g) preventivamente filtrata. Entrambe le tipologie di campione (rappresentative, rispettivamente, di acqua potabile e di acqua di falda) sono state analizzate tal quali e dopo fortificazione con MTBE.

Per i test di riproducibilità, soluzioni di MTBE (50 ppb) sono state analizzate più volte giornalmente e in un periodo di 56 giorni (riproducibilità intra-, e inter-day, rispettivamente). Per l'identificazione dell'MTBE è stato usato il picco dello ione dimero a $k_{0+} = 1.50$ (cm^2/Vs). L'analisi quantitativa è stata eseguita mediante integrazione dei picchi usando il software dello strumento.

4.3. Risultati e Discussione.

La figura 23 mostra un tipico spettro IMS di soluzioni di riferimento di MTBE a 200 e 20 ppb (rispettivamente fig. 23 (a) e fig. 23(b)). Il limite di rivelabilità è di 20 ppb. L'identificazione e la quantificazione dell'MTBE è migliore usando lo spettro automaticamente deconvoluto dal software strumentale (visibile in fondo a figura 23b). Il picco a $k_{0+} = 1.50$ è dovuto al dimero dell'MTBE (89) ed è usato per l'analisi qualitativa. Il picco a $k_{0+} = 1.84$ può verosimilmente essere attribuito al monomero, poiché la sua intensità prima aumenta poi decresce all'aumentare della concentrazione di MTBE, come si osserva tipicamente per i monomeri (88). Sperimentalmente, il valore di mobilità ionica k_0 può variare leggermente per quanto riguarda la seconda cifra decimale. In accordo con Stach e collaboratori (89), il picco del monomero MTBE non è usato per la quantificazione a causa del suo piccolo range dinamico. Tentativi preliminari di migliorare il limite di rivelabilità usando il monomero non hanno avuto successo.

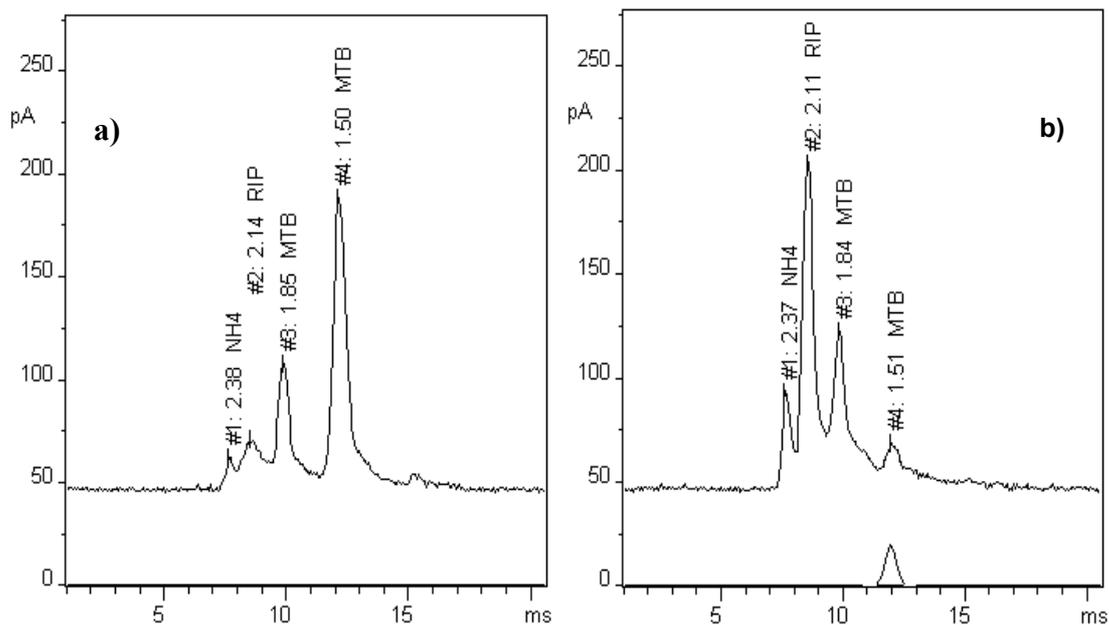


Figura 23. Spettro di mobilità ionica dell'MTBE ($k_{0+}=1.84$ monomero e $1 k_{0+}=1.50$ dimero) a 200 ppb (a) ed a 20 ppb (b), limite di rivelabilità (spettro deconvoluto in basso).

La calibrazione nel range 20 – 200 ppb ha prodotto la retta mostrata in figura 24 ($R^2 = 0.9995$). Come atteso (88), il range di linearità dell' MTBE è relativamente piccolo, anche usando il dimero. Oltre 200 ppb e fino a 1 ppm (Figura 25), la pendenza della risposta diminuisce progressivamente e alla fine raggiunge un plateau.

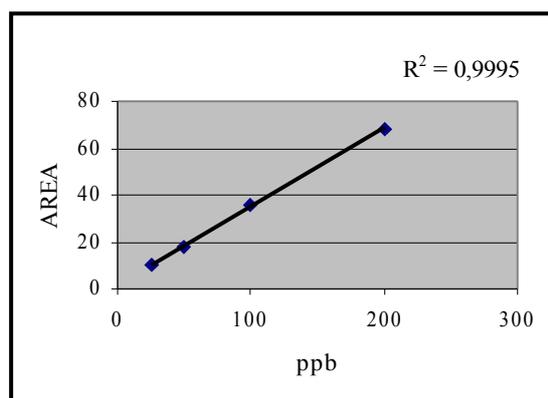


Figura 24. Retta di calibrazione dell'MTBE.

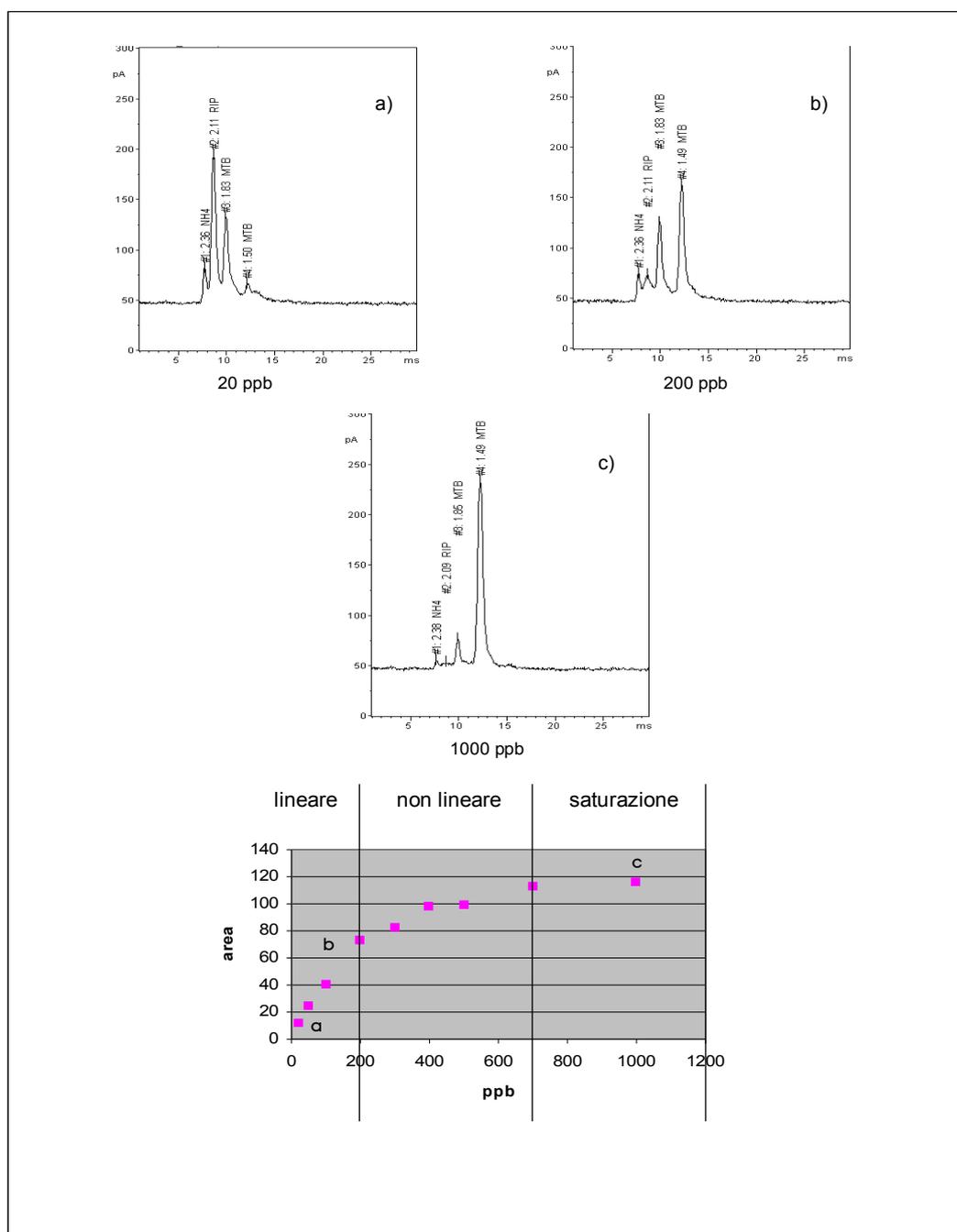


Figura 25. Curva di risposta dell’MTBE alle diverse concentrazioni.

I test di riproducibilità sono stati eseguiti replicando 10 volte nello stesso giorno (intra-day) e 8 volte in un arco di tempo di 56 giorni (inter-day) l’analisi di una soluzione di MTBE (50 ppb), in modo da controllare la stabilità strumentale e, di conseguenza, stabilire quanto frequente dovesse essere la calibrazione a scopi pratici. Le deviazioni standard relative per i due esperimenti sono state rispettivamente 4.7% e 8.4%.

Le figure 26(a) e 26(b) mostrano lo spettro di acqua del rubinetto prima e dopo l’aggiunta di MTBE (20 ppb). Le figure 27(a) e 27(b) mostrano i risultati del medesimo esperimento effettuato con il campione rappresentativo di acqua di falda. Sono evidenti i caratteristici picchi a $k_{0+}=1.50$ e $k_{0+}=1.84$.

Benchè il limite di rivelabilità ottenuto, sia per il campione di acqua del rubinetto che per quello di acqua di falda, sia stato migliore di quello di Stach e collaboratori (89) (come affermato testualmente da questi autori: “The detection limit of MTBE is in the range of 30 micrograms per liter of MTBE in water”) ed eguale a quello raccomandato dall’EPA nell’acqua potabile (85), abbiamo ulteriormente migliorato questo limite mettendo una trappola di Tenax raffreddata con azoto liquido tra la bottiglia porta-campione e lo strumento. A colpo d’occhio, la regolarità del gorgogliamento del campione può allertare l’operatore se stia accadendo un congelamento dell’umidità nella trappola, evenienza non osservata nei nostri esperimenti. Il software strumentale ha permesso il monitoraggio continuo e preciso dei valori di flusso e pressione nel sistema. In queste condizioni il flusso è stato di 25 L/ora (+/- 20%). Con tale assemblaggio è stato ottenuto per l’MTBE un limite di rivelabilità di 0.5 ppb e una buona linearità nel range delle poche ppb ($R^2 = 0.9694$) nel campione di acqua di falda (Figura 28).

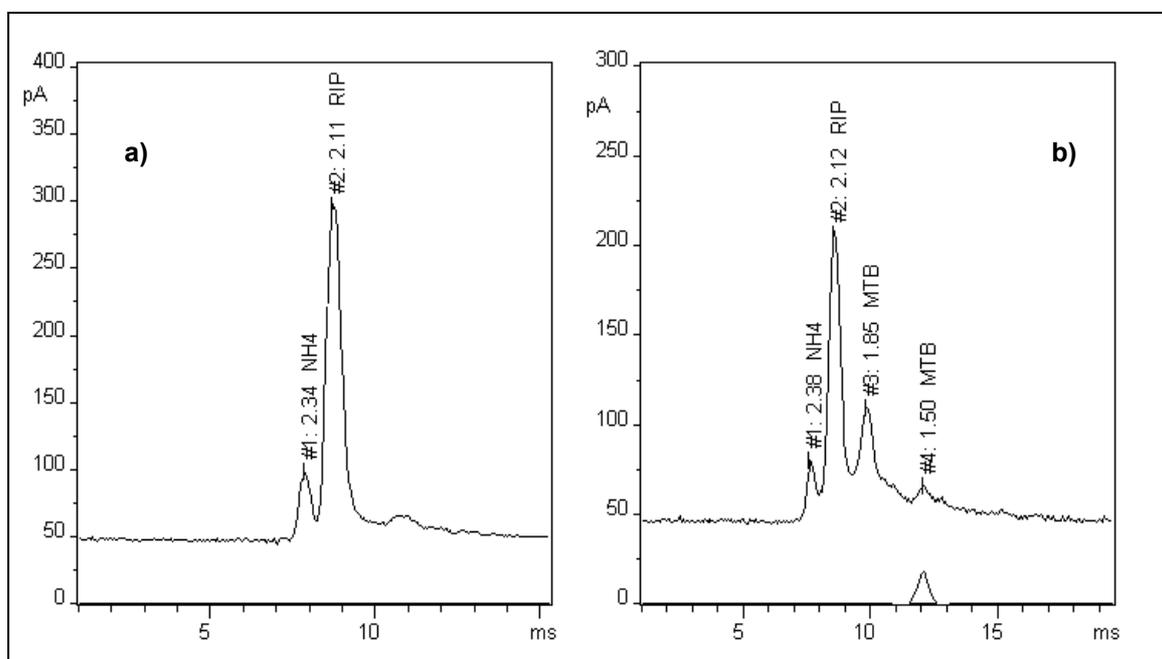


Figura 26. Acqua di rubinetto (a) tal quale e (b) dopo aggiunta di MTBE (20 ppb). La traccia in basso in figura (b) è lo spettro deconvoluto.

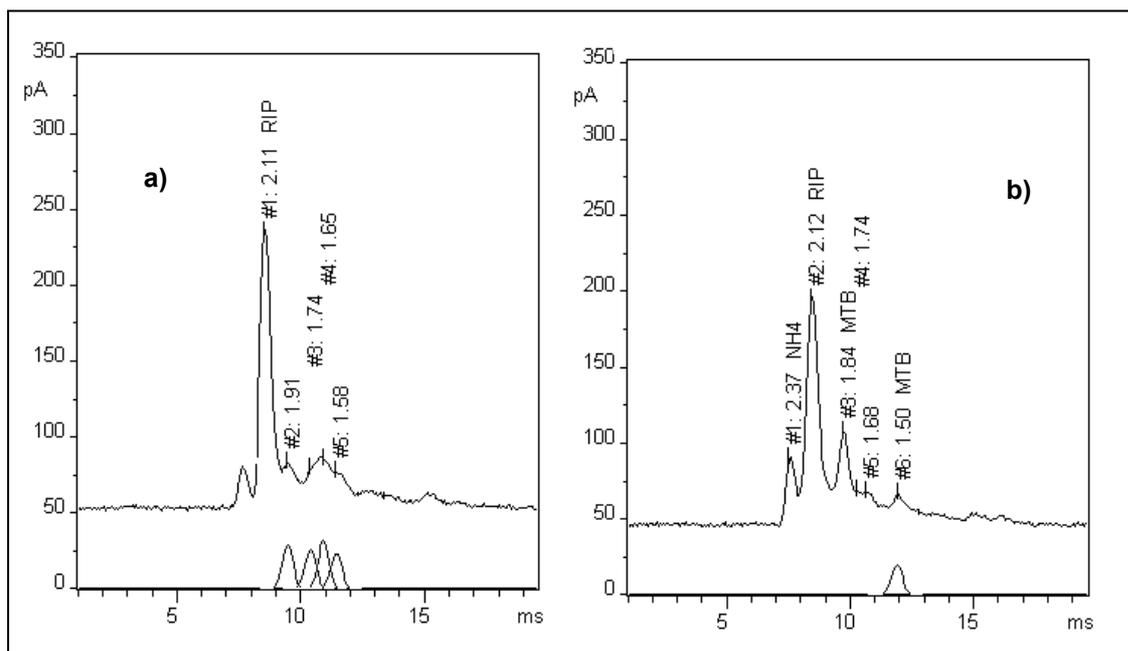


Figura 27. Campione rappresentativo di acqua di falda (a) tal quale e (b) dopo aggiunta di MTBE (20 ppb). Le tracce in basso sono gli spettri deconvoluti.

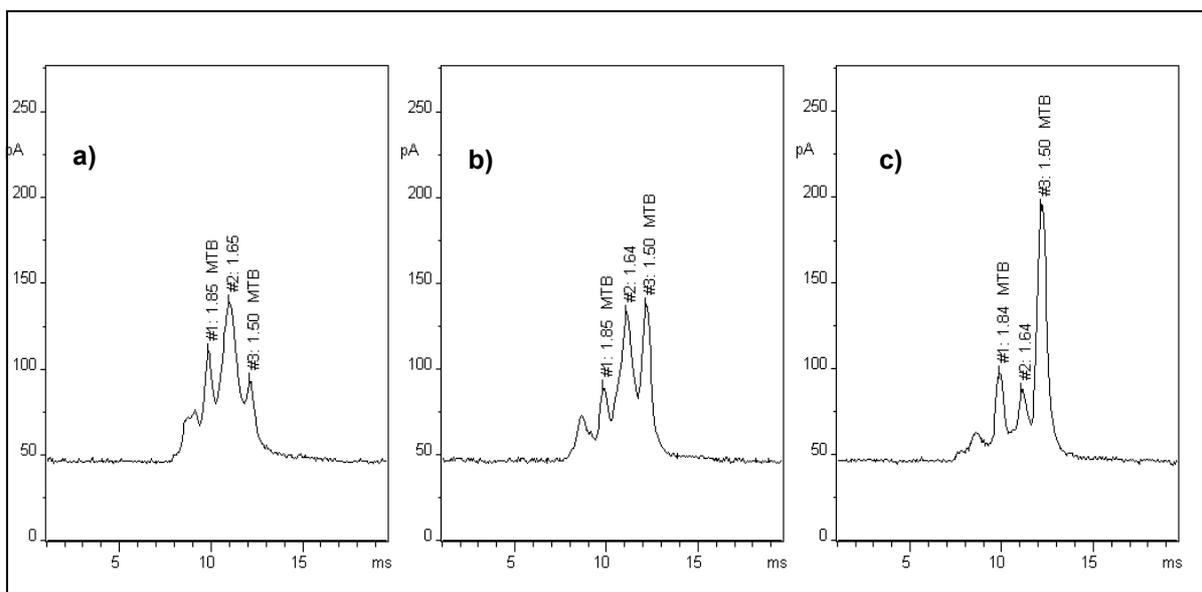


Figura 28. Acqua di falda fortificata con (a) 0.5, (b) 1.0 e (c) 2.5 ppb di MTBE e analizzata con trappola Tenax tra bottiglia porta campione e strumento.

CAPITOLO 5. ANALISI RAPIDA DELLE EMISSIONI DI INDUSTRIE CERAMICHE MEDIANTE IMS E CONFRONTO CON SPME/GC/MS

In questo capitolo si riportano i risultati dell'esperienza sull'impiego di IMS come mezzo d'analisi rapida e on-site di composti organici volatili (VOC) prodotti durante la cottura delle piastrelle ceramiche (90). Lo spettrometro a mobilità ionica è stato calibrato con un set di composti di riferimento (e cioè, etilacetato, etanolo, glicole etilenico, glicole dietilenico, acetaldeide, formaldeide, 2-metil-1,3-diossolano, 2,2-dimetil-1,3-diossolano, 1,3-diossolano, 1,4-diossano, benzene, toluene, cicloesano, acetone e acido acetico) mediante permeazione. La tecnica è stata messa a punto su un forno pilota in scala da laboratorio e su piastrelle preparate con determinati additivi a base di glicoli e resine. Successivamente, il metodo analitico è stato applicato alle emissioni di due industrie ceramiche in provincia di Modena. I risultati di tutte le fasi sperimentali sono stati confrontati con quelli ottenuti mediante SPME/GC/MS. Anche in questo campo d'impiego, come in quelli descritti nel capitolo precedente, l'IMS si è dimostrata una tecnica dal potenziale interessante quale mezzo per la valutazione rapida on-site della qualità delle emissioni delle industrie ceramiche. Nel seguito del capitolo si discutono i risultati, la loro relazione con le varie miscele di additivi e le condizioni di cottura, e i vantaggi e i limiti di entrambe le tecniche.

5.1. Introduzione.

Le piastrelle ceramiche contengono varie quantità di additivi organici, compresi gli olii serigrafici, i leganti e gli emulsionanti. Composti organici volatili (VOC), alcuni con bassa soglia olfattiva, possono essere prodotti durante la cottura nel primo tratto del forno. La loro emissione in atmosfera dal camino causa disagio alla popolazione che abita nei pressi dell'industria. Il problema è particolarmente sentito in aree come quella modenese, uno dei più importanti centri ceramici del mondo, nel quale gli insediamenti industriali e le zone residenziali si intersecano gli uni nelle altre.

Tutte le soluzioni del problema di come ridurre, se non eliminare, le emissioni di VOC si basano sulla conoscenza di come gli additivi organici e/o le condizioni di cottura influenzino la produzione degli stessi VOC. Studi precedenti hanno mostrato che i VOC prodotti durante la cottura delle piastrelle includono aldeidi a basso peso molecolare, glicoli, eteri ciclici come derivati del diossano e del diossolano, esteri, chetoni e idrocarburi alifatici e aromatici (91).

La determinazione dell'insieme di VOC richiede differenti mezzi di campionamento, quali Tenax, carbone attivo e, recentemente, SPME (92-95) e differenti strumenti analitici, quali GC/MS (96) e HPLC (97) per le aldeidi, e GC per glicoli e VOC (98). Nonostante l'elevato grado d'informazioni analitiche di questi strumenti, il processo analitico nel suo insieme è lento, costoso e incapace di produrre dati in tempo reale.

L'IMS, come più volte richiamato in precedenza, è una tecnica relativamente poco costosa, portatile e di vasto impiego per il monitoraggio di VOC (84, 88, 99-106). Benchè i modelli meno costosi siano a bassa risoluzione, l'IMS è la scelta ideale quando si debbano fare analisi rapide, in tempo reale e on-site.

La SPME/GC/MS è una tecnica di estrazione e identificazione ormai ben consolidata. La fibra SPME è un mezzo di estrazione rapido, portatile e relativamente poco costoso; le condizioni di utilizzo prive di solventi rendono l'SPME sempre più impiegata in vari settori della chimica analitica, dall'aria, all'acqua, all'analisi degli aromi (107-118). Di particolare interesse è un lavoro recente sulla SPME/GC/MS applicata all'analisi di inquinanti organici volatili emessi in scarichi industriali, nel quale più di 70 composti appartenenti a varie classi sono stati identificati (96).

Come parte di una più ampia ricerca finanziata dal Ministero delle Attività Produttive intesa a ridurre le emissioni di VOC attraverso un'appropriata scelta di additivi organici e forni di nuova concezione, la presente ricerca descrive gli esperimenti fatti allo scopo di mettere a punto una procedura rapida per la determinazione rapida e on-site di VOC nelle emissioni dell'industria ceramica. Differenti additivi organici sono depositi su piastrelle ceramiche e sottoposti a vari programmi di cottura, a seconda delle comuni pratiche industriali. I fumi sono campionati e analizzati on-site mediante IMS. Contemporaneamente, fibre SPME sono esposte agli stessi fumi e poi analizzate mediante GC/MS. Qui di seguito vengono esposti i risultati in termini di calibrazioni, applicazioni pilota e industriali. Lo scopo di questa ricerca è provare la capacità dell'IMS di determinare in tempo reale la composizione delle emissioni di forni industriali.

5.2. Parte Sperimentale.

Per tutte le prove di calibrazione sono usate le seguenti sostanze: etilacetato, etanolo, glicole etilenico, glicole dietilenico, acetaldeide, formaldeide, 2-metil-1,3-diossolano, 2,2-dimetil-

1,3-diossolano, 1,3-diossolano, 1,4-diossano, benzene, toluene, cicloesano, acetone e acido acetico.

Additivi organici. Gli additivi organici (AD) elencati qui sotto sono stati forniti da Smaltochimica (Modena) e possono essere divisi in due gruppi, glicoli (AD01-AD08) e resine (AD09-AD14): glicole etilenico (AD01); glicole dietilenico (AD02); glicole monopropilenico (AD03); glicole dipropilenico (AD04); glicole neopentilico (AD05); glicole dipropilenico monometiltere (AD06); glicole polietilenico 400 (AD07); glicole polietilenico 4000 (AD08); sodio poliacrilato (AD09); carbossimetilcellulosa (AD10); destrina (AD11); acrilamide (AD12); alcol polivinilico (AD13); resina acetovinilica (AD14).

5.2.1. Condizioni e calibrazione IMS.

E' stato utilizzato uno spettrometro IMS Bruker Raid-1 calibrato separatamente per ogni VOC. Risposte qualitative sono state ottenute aprendo ciascun vial contenente il composto puro vicino all'inlet dello strumento e lasciando che i vapori fluissero all'interno dello spettrometro. Soluzioni standard gassose sono state preparate per permeazione.

In questa modalità di calibrazione l'inlet dell'IMS viene collegato con tubo di teflon ad un tubo essiccante contenente un vial chiuso con un tappo forato e un setto permeabile e riempito con il composto puro (Figura 29). Aria ambiente, purificata per passaggio su carbone attivo, viene flussata per aspirazione da parte della pompa dello strumento (25 L/ora) all'interno del tubo essiccante. A temperatura ambiente costante, i vapori prodotti dal composto puro permeano il setto del vial a velocità costante "fortificando" quindi il flusso d'aria e producendo una soluzione standard gassosa a concentrazione costante. Si possono ottenere soluzioni gassose a concentrazioni diverse utilizzando setti permeabili di vario spessore, giacché all'aumentare dello spessore del setto diminuisce la concentrazione della soluzione gassosa. Per calcolare la concentrazione di ciascun VOC, i vials vengono mantenuti preventivamente sotto un flusso (V) di aria purificata su carbone attivo (Figura 30) identico a quello della pompa di campionamento dello strumento (25 L/ora); la perdita di peso (Δm) misurata in un periodo noto di tempo (Δt) dà la concentrazione (c) secondo la seguente equazione:

$$c \text{ (mg/m}^3\text{)} = \Delta m \text{ (mg)} / (V \text{ (m}^3\text{/ora)} \Delta t \text{ (ora)}).$$

Nel nostro caso, sono stati ritagliati setti con differenti spessori da fogli di polietilene (LDPE, Goodfellow) di spessore pari a 0.2, 0.5 e 1 mm per permettere una calibrazione a tre punti. Gli spettri IMS sono stati acquisiti in modalità bipolare alla velocità di 1 spettro ogni 5 secondi.

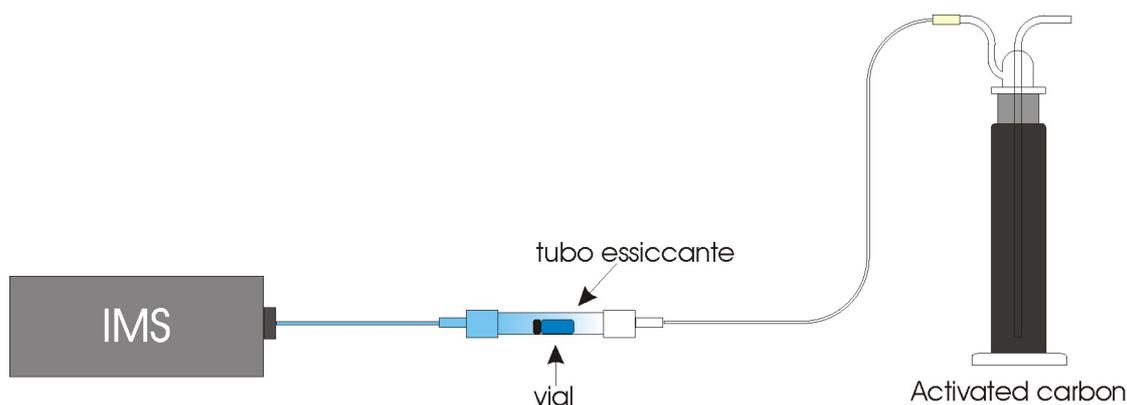


Figura 29. Assemblaggio per la calibrazione IMS col metodo di permeazione.



Figura 30. Stoccaggio dei vials contenenti i VOC's sotto flusso di aria a 25 l/h per il calcolo delle concentrazioni ottenibili per permeazione.

5.2.2. Condizioni e calibrazione SPME.

E' stata eseguita una calibrazione a tre punti. Miscele di VOC standard sono state preparate come segue. Una soluzione madre gassosa è stata preparata iniettando i composti puri ($1\mu\text{L}$) in una bottiglia da 2 L (Supelco, Milano) preventivamente flussata con azoto e fornita di una valvola a tenuta di gas. Si è lasciato il tempo affinché i composti evaporassero completamente sotto agitazione magnetica. Diluizioni alle appropriate concentrazioni ($0.1 - 1 \text{ mg/ m}^3$) sono

state ottenute per prelievo di aliquote della soluzione madre mediante una siringa da gas e iniezione in una seconda bottiglia per diluizione statica tenuta sotto agitazione magnetica.

La fibra SPME, 75 μm Carboxen-PDMS (Supelco, Milano), è stata esposta alla soluzione gassosa per 10 minuti e lasciata desorbire nell'iniettore gascromatografico per 10 minuti. È stato utilizzato un gascromatografo Varian 3400 accoppiato ad un Saturn 2000 (spettrometro di massa a trappola ionica) munito di colonna capillare cromatografica Supelco-SPB-624 (60 m x 0.32 mm di diametro interno, 1.8 μm di spessore del film). La temperatura del forno è stata programmata da 35 a 50 °C a 4 °C/min mantenendo la temperatura iniziale per 2 minuti, poi da 50 a 220 °C a 10 °C/min mantenendo la temperatura finale per 10 minuti. Il tempo complessivo di analisi è risultato di 32.75 minuti. L'iniettore è stato mantenuto a 125 °C. Gli spettri di massa sono stati acquisiti da 25 a 300 m/z alla velocità di 1 scan al secondo.

5.2.3. Esperimenti con forno pilota.

Le due tecniche (IMS e SPME/GC/MS) sono state dapprima testate su un piccolo (1.24 m) forno pilota (Figura 31) presso IPEG di Modena. Diversamente dai forni industriali, scaldati per combustione di gas, il forno pilota è stato riscaldato elettricamente per evitare che i prodotti di combustione interferissero con le misure. Gli additivi organici, analizzati uno alla volta, sono stati spruzzati con un aerografo su piastrelle (10 x 10 cm) di maiolica porosa prive di sostanze organiche in modo da ottenere uno strato di 0.26-0.5 g. Sono state scelte le seguenti temperature in base alle più comuni pratiche industriali: 300 e 700 °C per i glicoli, 300, 500 e 900 °C per il sodio poliacrilato, e infine 300 e 900 ° per le altre resine. Le seguenti velocità di avanzamento delle piastrelle sono state usate a seconda delle differenti temperature del forno: 61.8 mm/min a 300 °C; 37.1 mm/min a 500 °C; 26.5 mm/min a 700 °C; 20.6 mm/min a 900 °C. Per eseguire le misure si è aspettato che il forno fosse completamente pieno di piastrelle, eccetto che per le prove eseguite per gli additivi AD03, AD05, AD06, AD10, AD11 ed AD13. Per questi ultimi, in seguito a motivi tecnici, è stato possibile eseguire soltanto un'analisi qualitativa dei SOV emessi poiché è stata introdotta nel forno un'unica piastrella cosparsa di additivo. I campioni di gas sono stati prelevati attraverso valvole inserite nel camino nel quale il flusso di emissione è stato mantenuto costante per aspirazione con una pompa (Figura 31). La fibra SPME è stata esposta (3 repliche) per 10 min ad un flusso di 25 L/ora generato da una pompa di campionamento (Zambelli, Milano). Lo spettrometro a mobilità ionica ha raccolto i campioni di gas per mezzo della pompa inserita nello strumento a

25 L/ora e acquisendo uno spettro ogni 5 secondi in modalità bipolare. Repliche di trenta spettri ciascuna sono state acquisite per ogni esperimento.

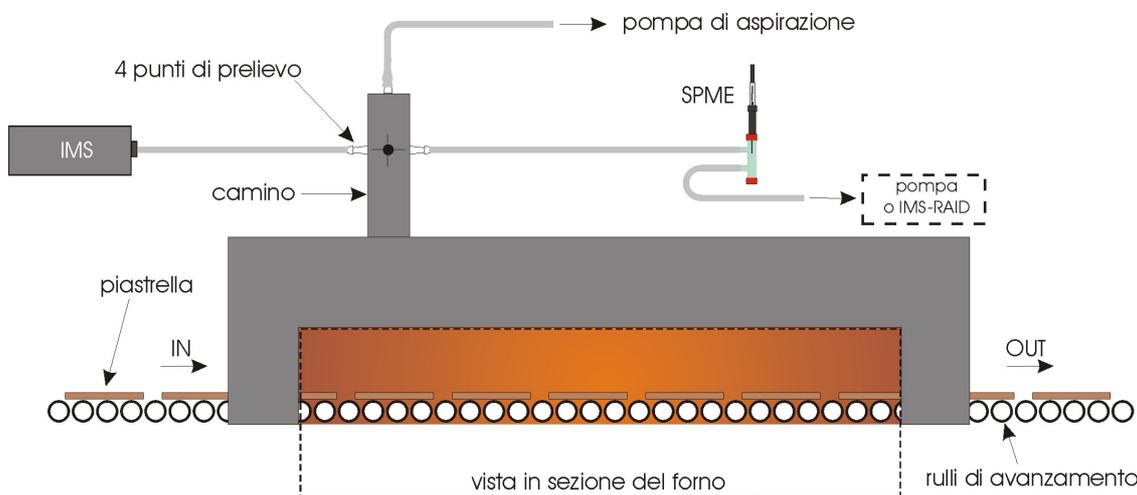


Figura 31. Forno pilota con IMS, SPME e connessioni per il campionamento.

5.2.4. Esperimenti con forno industriale.

L'analisi dei VOC delle emissioni industriali è stata eseguita in due industrie di Sassuolo (MO) che chiameremo X e Y per riservatezza. Il campione è stato prelevato dal condotto di uscita in atmosfera che raccoglie le emissioni di vari forni e dopo il filtro anti-particolato.

Le condizioni analitiche per IMS e SPME sono le stesse impiegate per il forno pilota, mentre le piastrelle sono di gres porcellanato smaltato e maiolica porosa smaltata, rispettivamente nell'industria X e Y. I seguenti additivi sono usati nella produzione industriale: AD 01, 03, 09, 10 e 13 nell'industria X (15.3 g/m^2) e AD01, 06, 07, 09, 10 e 13 nell'industria Y (49.17 g/m^2).

5.3. Risultati e discussione.

5.3.1. Messa a punto di IMS e SPME.

Inizialmente, la performance dell'IMS è stata testata su soluzioni in aria del composto di riferimento a concentrazione nota. Il sistema di calibrazione per permeazione descritto nella Parte Sperimentale è più semplice, più flessibile e di gran lunga meno costosa di un sistema basato su bombole e flussimetri. Il suo limite è (1) che le concentrazioni non possono essere variate a piacere, ma dipendono dallo spessore del setto di materiale polimerico che chiude il

vial e (2) che non è adatta ai glicoli e alla formaldeide. Probabilmente a causa della loro bassa pressione di vapore i glicoli non riescono a permeare il setto polimerico, mentre al contrario la formaldeide è talmente volatile da permeare allo stesso modo tutti e tre i setti di spessore diverso. Essi non sono quantificati e sono identificati soltanto per introduzione diretta dei loro vapori come descritto nella sezione precedente.

Gli spettri per i composti di riferimento sono stati acquisiti in modalità sia positiva che negativa con una frequenza di uno spettro ogni 5 secondi. Uno spettro di fondo pulito in modalità positiva e negativa è mostrato in figura 32, in cui si può vedere chiaramente il segnale del RIP con $k_{0+}= 2.11$ (a) e quello del RIN con $k_{0-}= 2.29$ (b). Ad eccezione del toluene, cicloesano e benzene, che non sono determinabili a causa della loro bassa polarità, tutti gli altri composti sono rilevabili e le mobilità ioniche, che rappresentano l'informazione qualitativa, sono riportate in tabella 9. Da figura 33 a figura 43 sono riportati i risultati della calibrazione. Per formaldeide e i glicoli, che come già detto sono composti non calibrabili con il metodo di permeazione ci si limita a mostrare lo spettro ottenuto aspirando direttamente lo spazio di testa del composto puro. L'etanolo produce un segnale determinabile soltanto alla più alta concentrazione, mentre acido acetico e 1,3-diossolano non sono rilevabili alle più basse concentrazioni. Acetaldeide e 2,2-dimetil-1,3-diossolano sono determinabili a tutte e tre le concentrazioni della linea di calibrazione descritta sopra, ma il grafico non è lineare. Conseguentemente, per questi due composti si ottengono soltanto risultati semi-quantitativi. Per i restanti composti è possibile calcolare una curva di calibrazione con $R^2 > 0.99$ (Tabella 9). Un'altra importante osservazione riguarda le piccole differenze in mobilità ionica dei composti appartenenti alla stessa famiglia (Tabella 9). Per le applicazioni pratiche ai forni industriali, i composti appartenenti alla stessa famiglia chimica sono discriminati con l'aiuto della SPME/GC/MS.

Composti	Sigla	Mobilità ioniche in		Range calibrazione mg/m ³
		modalità positiva K ₀₊ (cm ² /Vs)	modalità negativa K ₀₋ (cm ² /Vs)	
Formaldeide	FLD	2,05	2,16; 1,79	xxx
Acetaldeide	ATD	xxx	2,06; 1,88	0.28-0.32-5
Glicole etilenico	GTL	xxx	1,98	xxx
Glicole dietilenico	DEG	1,45	1,87; 1,70	xxx
Etanolo	ALK	2,00; 1,84	xxx	>4.3
Acetone	ACE	1,84	xxx	0.2-1.07; (R ² =0.9918)
Etilacetato	EAC	1,90; 1,52	xxx	0.3-1.46;(R ² =0.9887)
1,3-Diossolano	DSL	1,92; 1,74	xxx	1.6-3
2-Metil-1,3-Diossolano	MDL	1,92; 1,77	2,05; 1,99	0.3-1.82; (R ² =1)
Acido acetico	ACA	1,83; 1,99	1,99	3-6
2,2-Dimetil-1,3-Diossolano	DMD	1,94	2,12; 1,80	0.45-1.19-4.4
1,4-Diossano	DSN	1,54; 1,84	xxx	0.4-7; (R ² =1)

Tabella 9. Mobilità ioniche e range di calibrazione dei composti di riferimento.

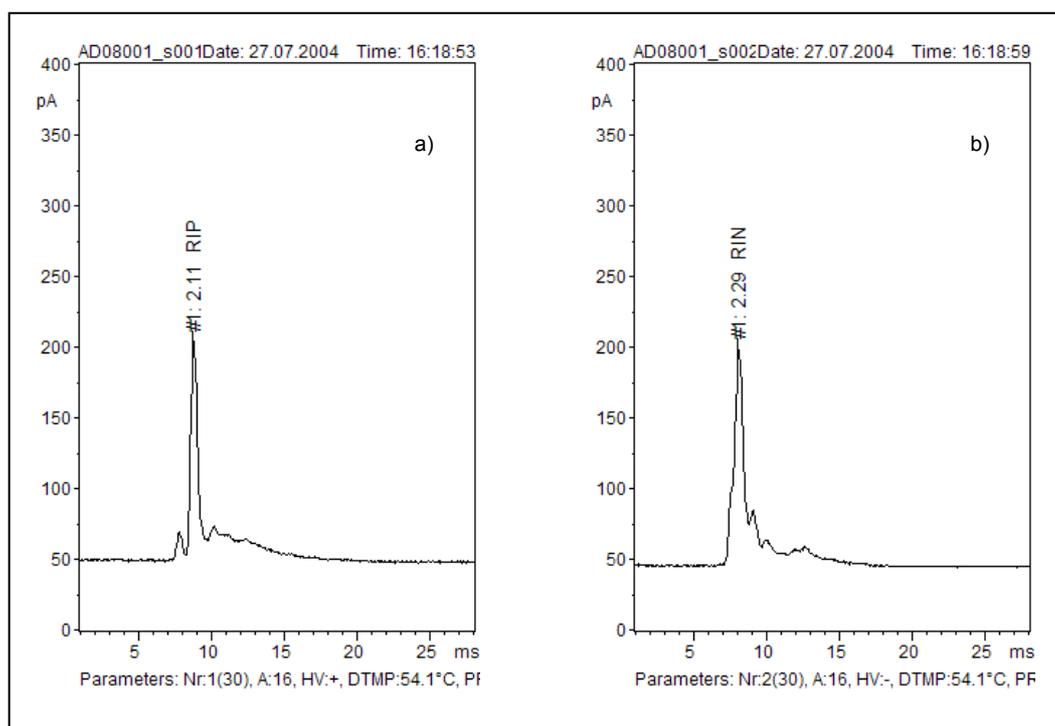


Figura 32. Segnale dello ione reagente positivo RIP (a) e negativo RIN (b).

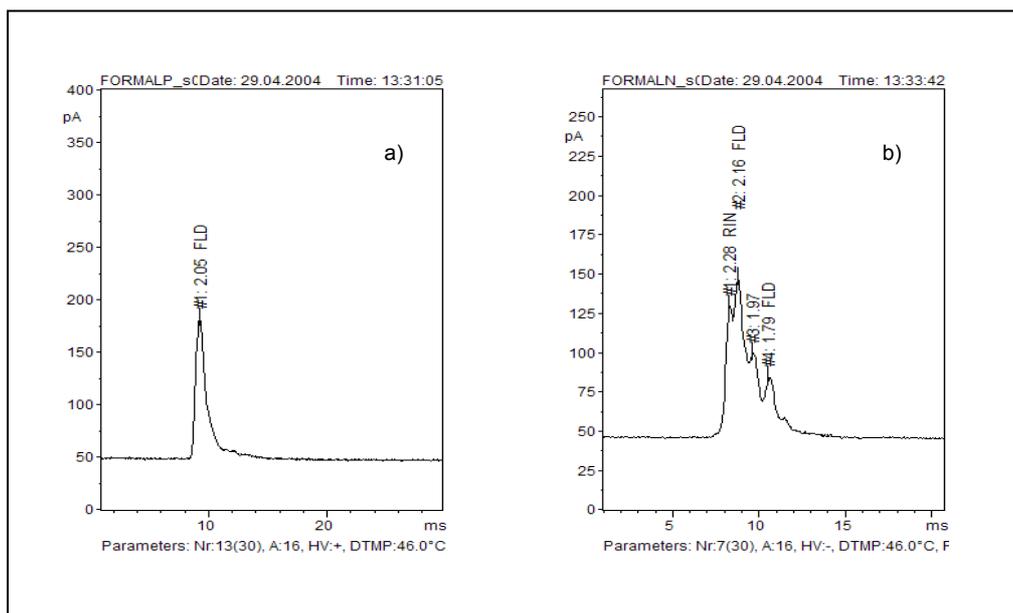


Figura 33. Spettri in modalità positiva (a) e negativa (b) di formaldeide.

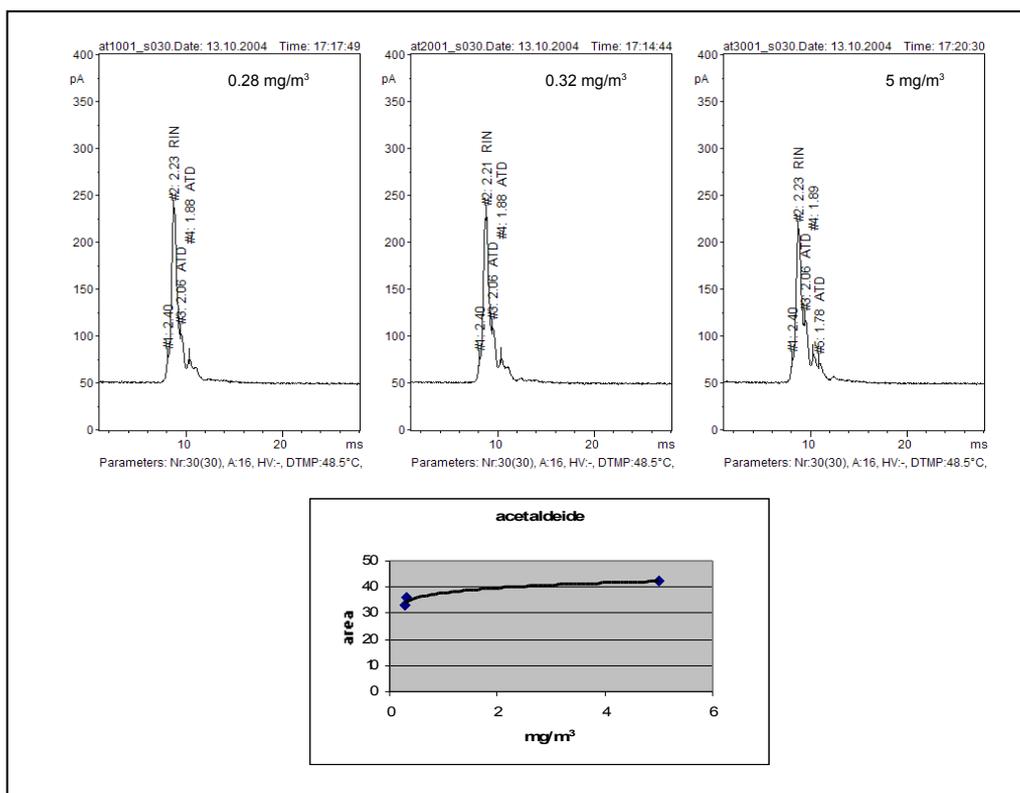


Figura 34. Spettri in modalità negativa di acetaldeide. La curva di calibrazione riporta le aree del picco del dimero ($k_0=1.88$).

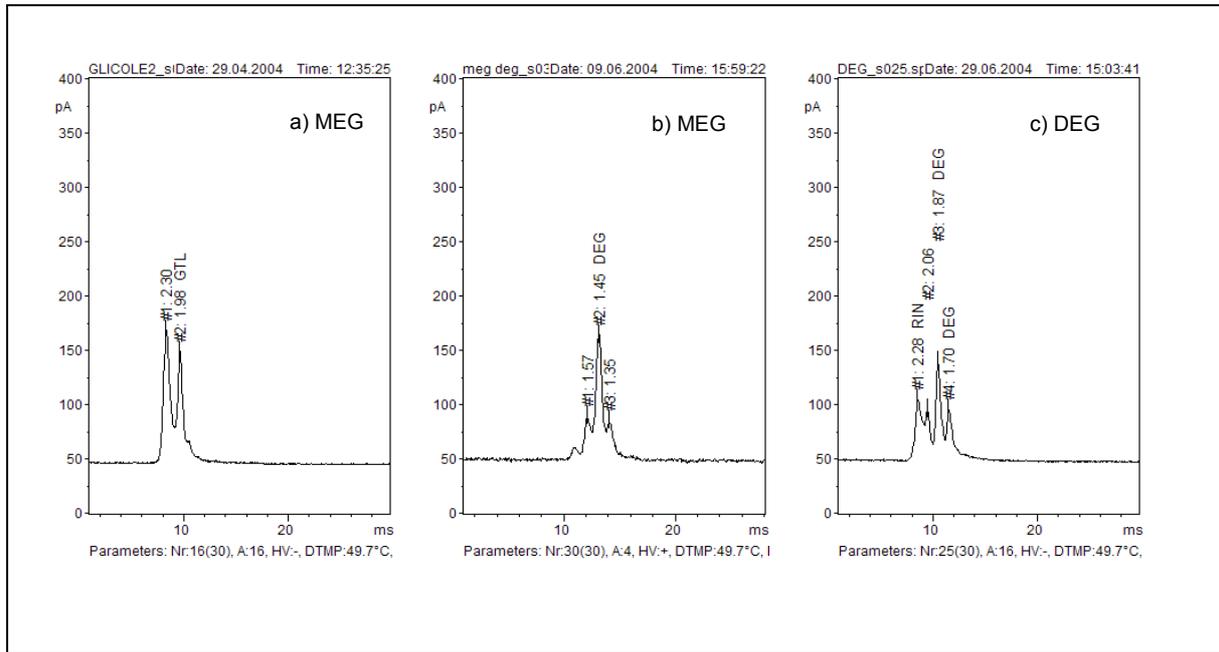


Figura 35. Spettro in modalità negativa di glicole etilenico (a) e spettri in modalità positiva (b) e negativa (c) di dietilenglicole.

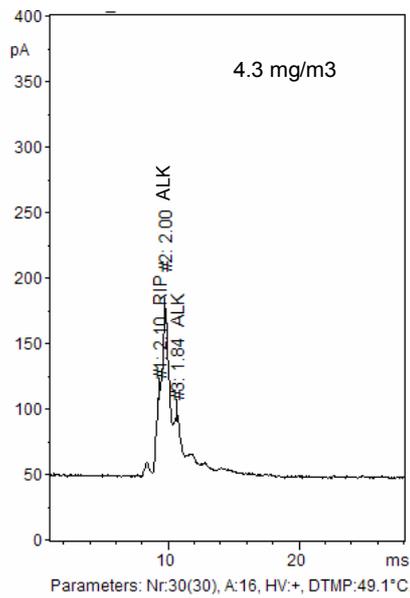


Figura 36. Spettro di etanolo all'unica concentrazione rivelabile di 4.3 mg/m³.

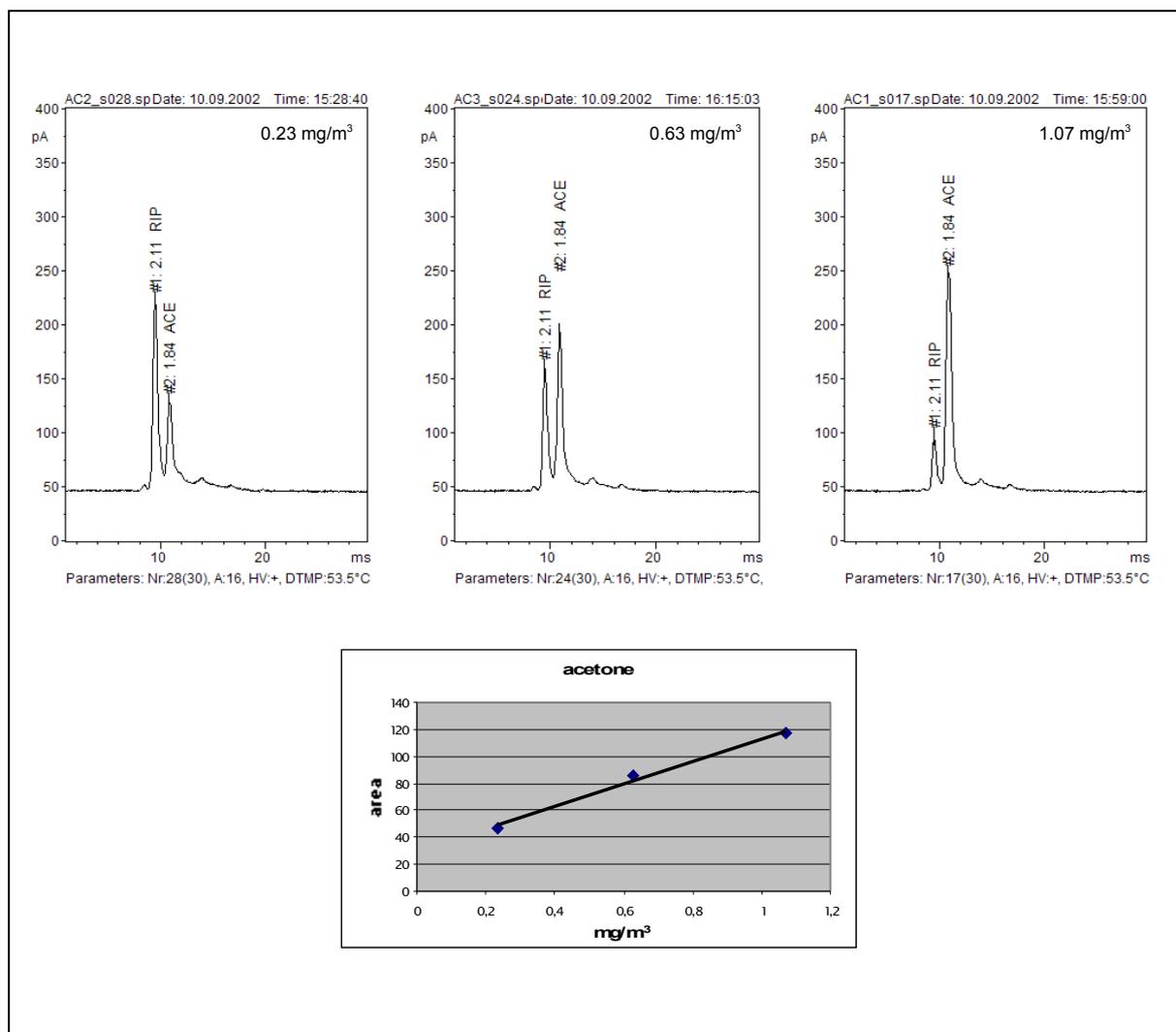


Figura 37. Spettri in modalità positiva di acetone. La curva di calibrazione riporta le aree del picco a $k_{0+}=1.84$.

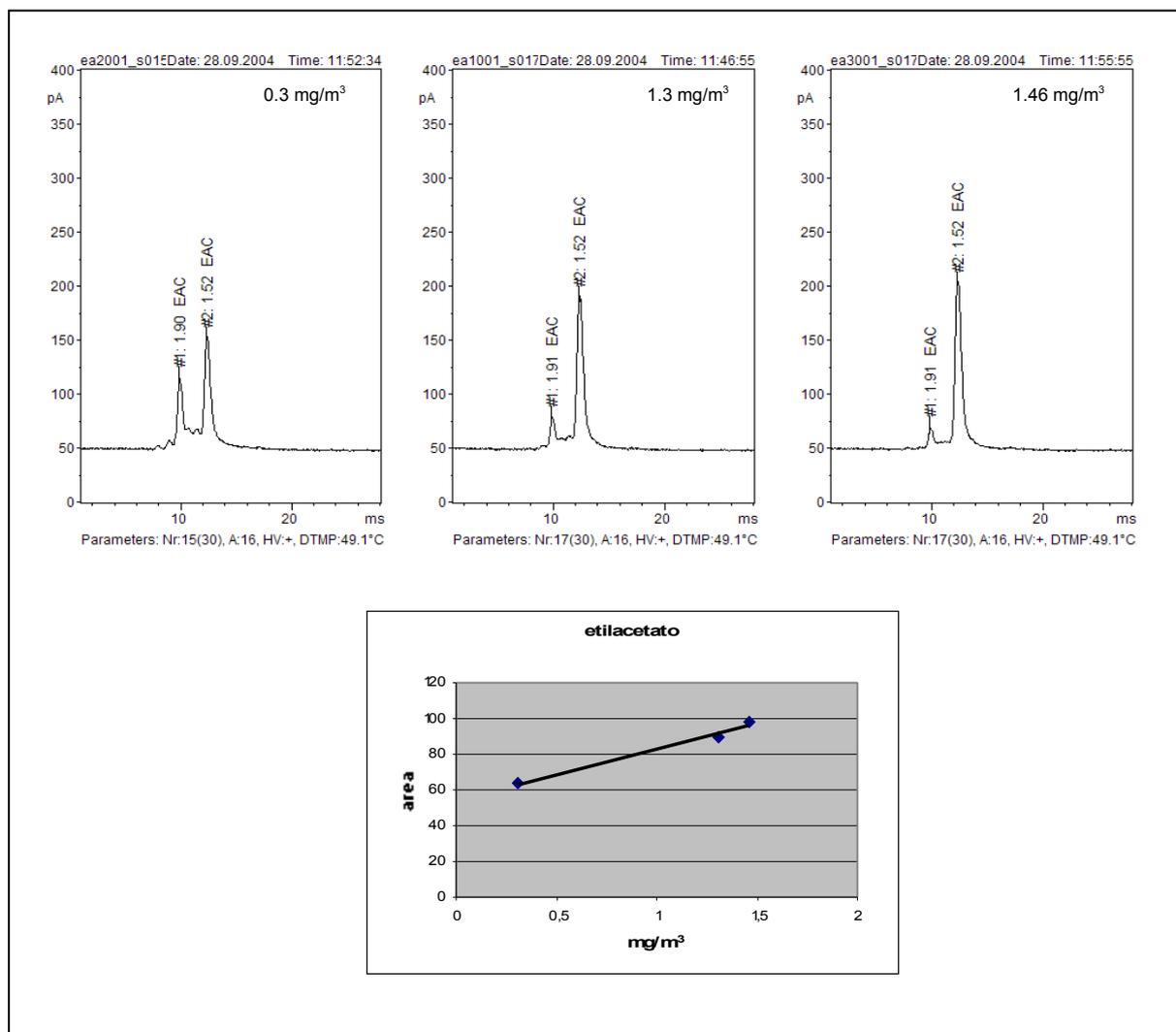


Figura 38. Spettri in modalità positiva di etilacetato. La curva di calibrazione riporta le aree del picco del dimero a $k_{0+}=1.52$. Interessante notare come, all'aumentare della concentrazione diminuisca il segnale del monomero ($k_{0+}=1.91$) e aumenti quello del dimero ($k_{0+}=1.52$).

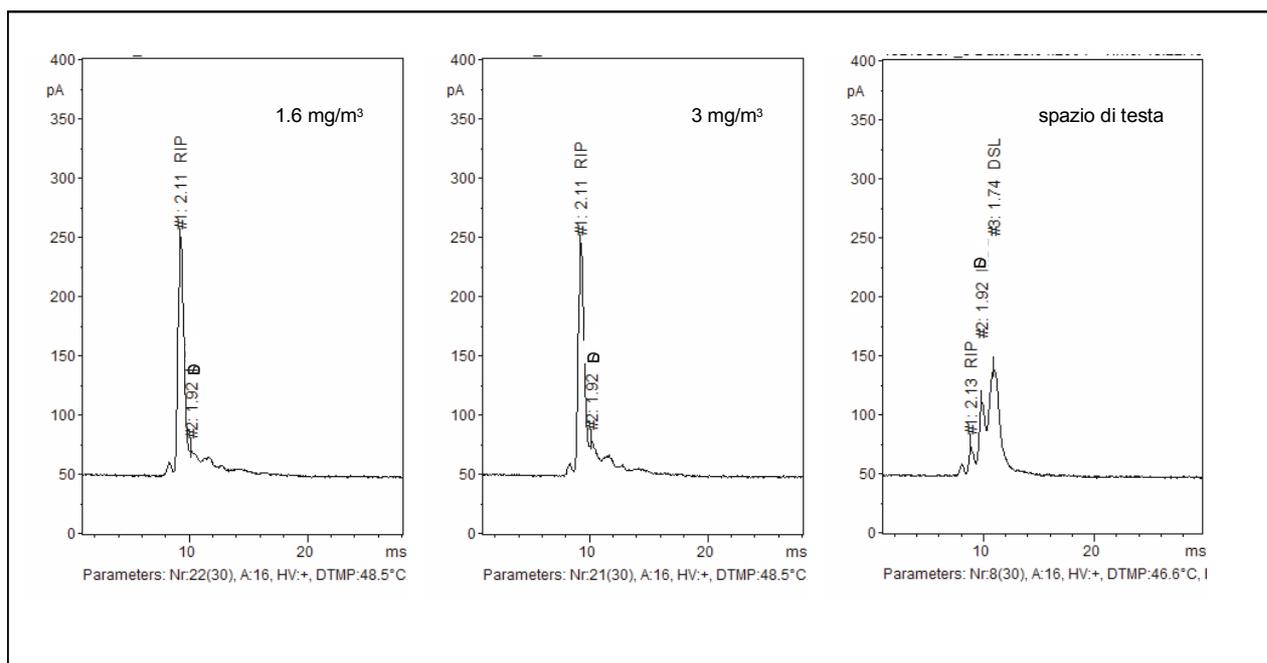


Figura 39. Spettri in modalità positiva di 1,3-diossolano. Si noti che solo alle concentrazioni maggiori (ottenute col sistema di calibrazione per permeazione) di 1.6 e 3 mg/m³ è possibile osservare un segnale del monomero a $k_{0+} = 1.92$. Per osservare il segnale del dimero a $k_{0+} = 1.74$ si deve aspirare lo spazio di testa sovrastante del composto puro.

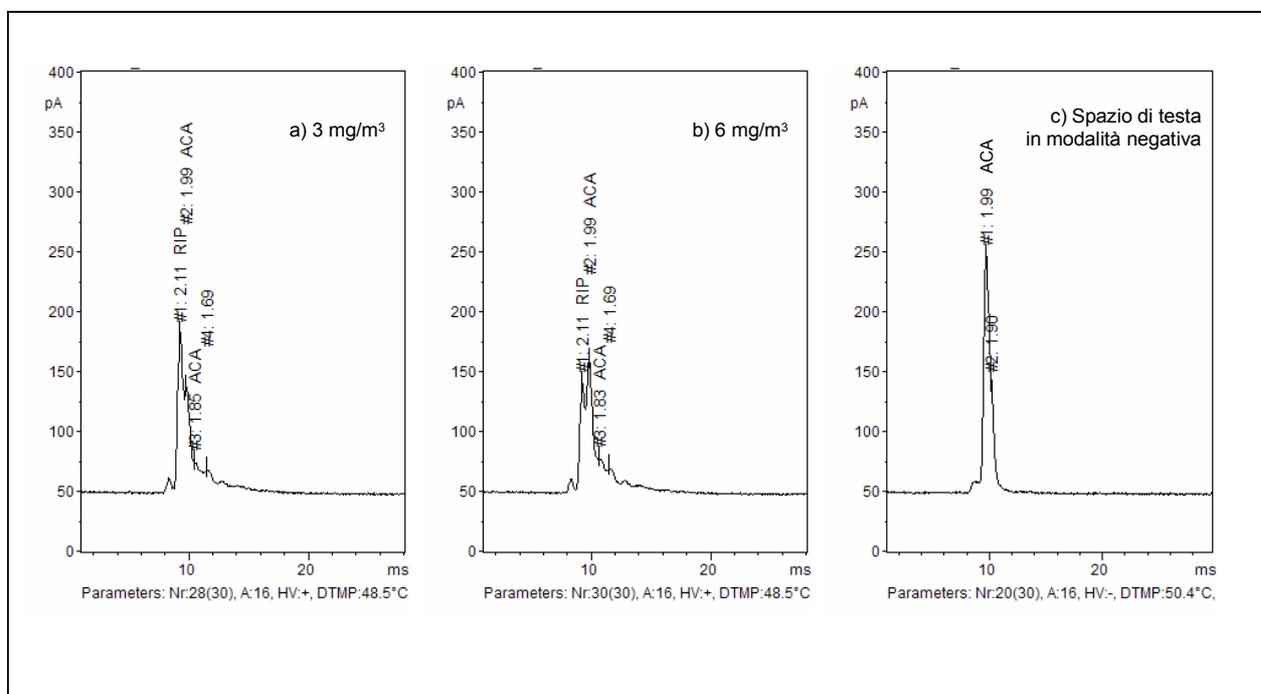


Figura 40. Spettri di acido acetico in modalità positiva (a e b) e spazio di testa in modalità negativa (c).

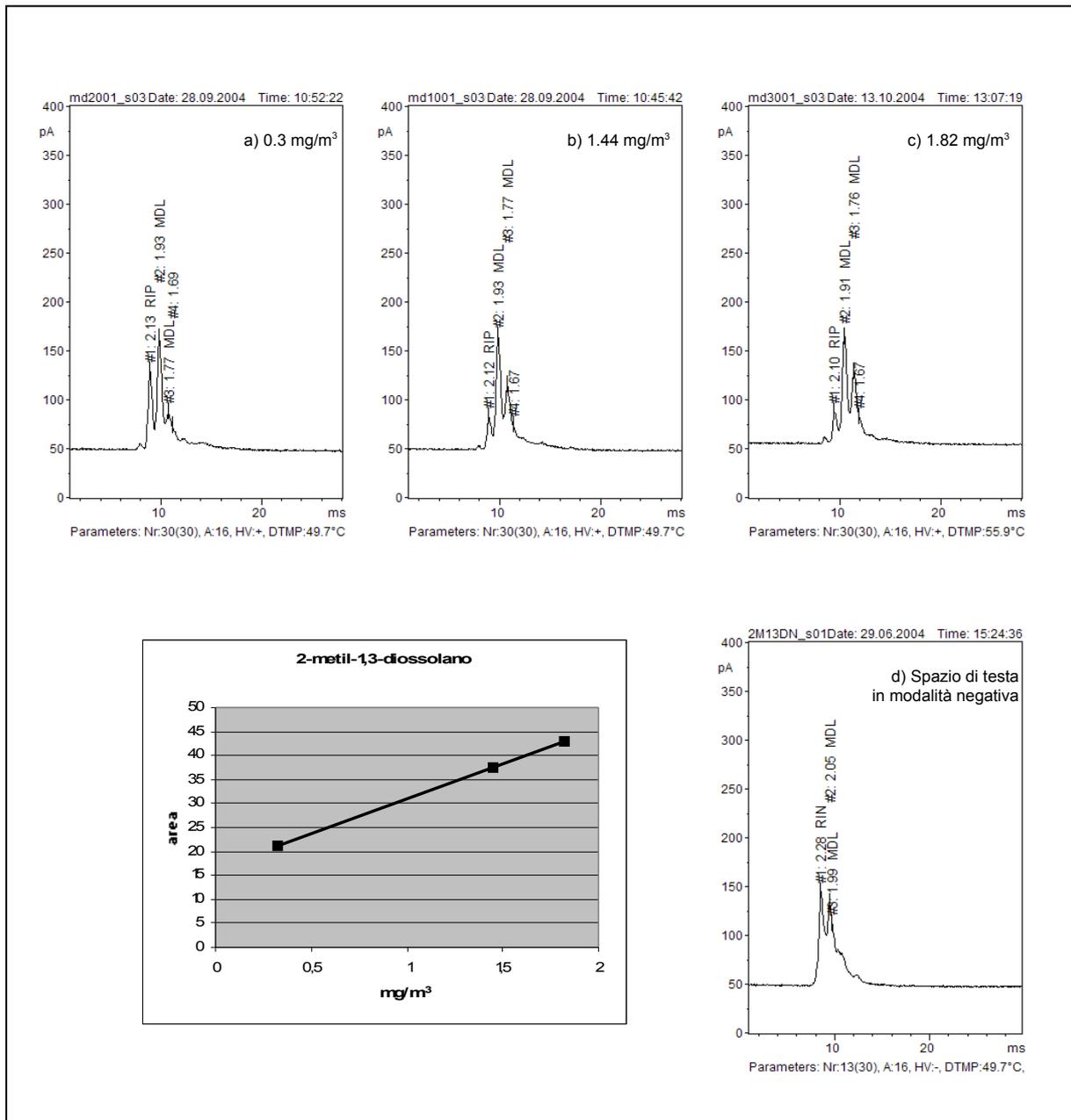


Figura 41. Spettri di 2-metil-1,3-diossolano in modalità positiva (a-c) e curva di calibrazione costruita riportando le aree del picco del dimero a $k_{0+} = 1.77$. In (d) spettro in modalità negativa ottenuto aspirando lo spazio di testa.

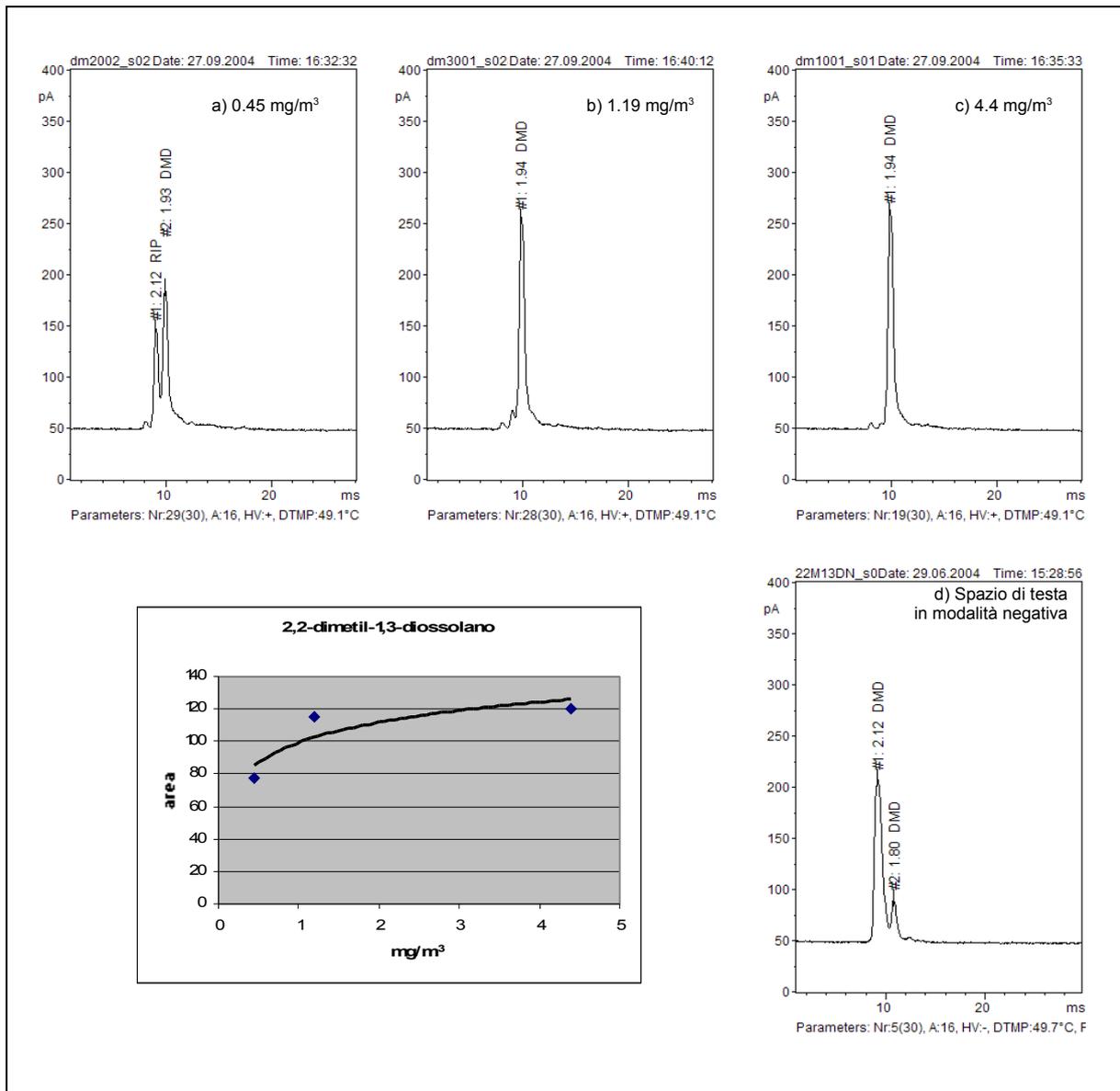


Figura 42. Spettri di 2,2-dimetil-1,3-diossolano in modalità positiva (a-c) e curva di calibrazione costruita riportando le aree del picco a $k_{0+} = 1.94$. In (d) spettro in modalità negativa ottenuto aspirando lo spazio di testa.

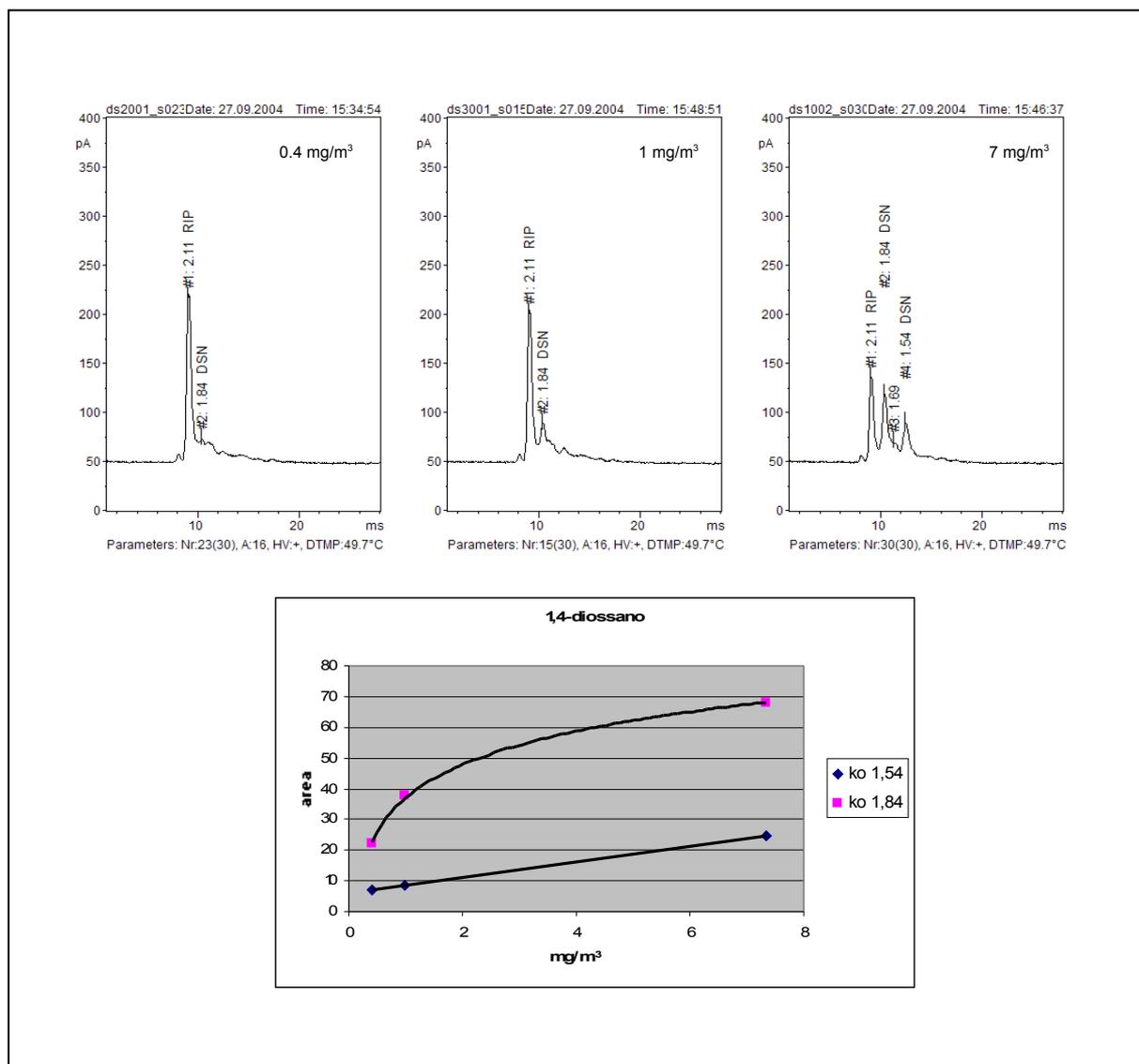


Figura 43. Spettri in modalità positiva di 1,4-diossano. Si riporta in questo caso la curva di calibrazione sia per il dimero ($k_{0+}= 1.54$, piccolo segnale a concentrazione 0.4 e 1 mg/m³) che per il monomero. ($k_{0+}=1.84$).

La tecnica SPME/GC/MS permette la determinazione di toluene, cicloesano e benzene, altrimenti non determinabili mediante IMS come scritto sopra, ma non riesce a determinare formaldeide, acetaldeide e glicole etilenico, a causa di problemi cromatografici: i primi due composti eluiscono troppo presto, mentre il glicole etilenico mostra un picco scodante con comportamento irregolare. La figura 44 mostra un cromatogramma dei composti di riferimento alla concentrazione di 1 mg/m^3 mentre i tempi di ritenzione e la linearità della calibrazione sono riportati in tabella 10.

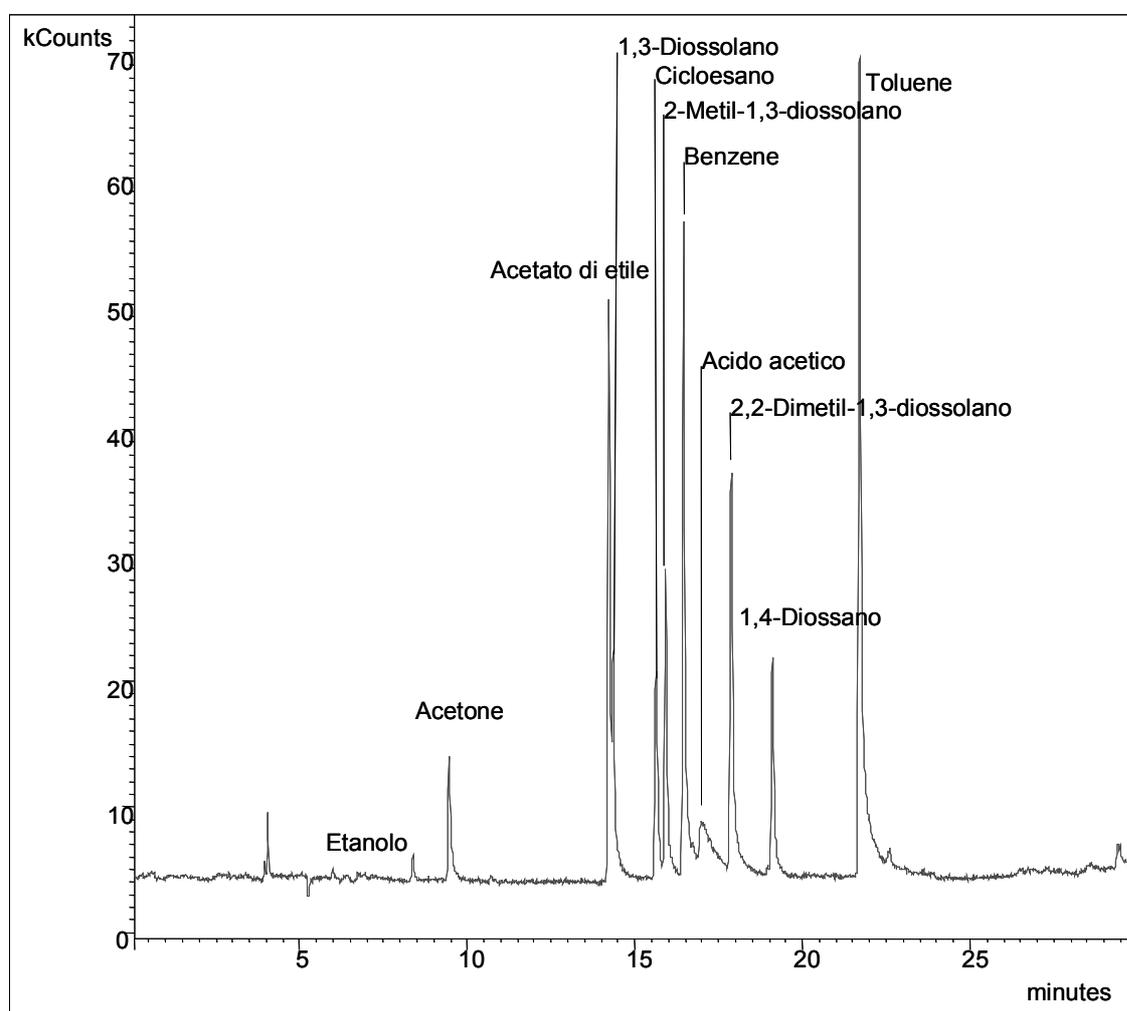


Figura 44. Cromatogramma SPME/GC/MS della miscela di composti di riferimento (concentrazione pari a 1 mg/m^3).

Composti	Tempo ritenzione (min)	R ²
Etanolo	8,38	0,9915
Acetone	9,85	0,9638
Etilacetato	14,24	0,984
1,3-Diossolano	14,35	0,9899
Cicloesano	15,63	0,9721
2-Metil-1,3-Diossolano	15,94	0,9747
Benzene	16,45	0,9274
Acido acetico	17,04	0,9972
2,2-Dimetil-1,3-Diossolano	17,87	0,9786
1,4-Diossano	19,11	0,9611
Toluene	21,72	0,9683

Tabella 10. Tempi di ritenzione e linearità dei composti di riferimento.

In base ai risultati delle prove di laboratorio appena esposti, IMS e SPME/GC/MS risultano complementari in termini di sensibilità verso, rispettivamente, i composti più polari e quelli meno polari. Non inaspettatamente in confronto alla SPME/GC/MS, la IMS è una tecnica meno quantitativa e mostra minore risoluzione, ma è idonea per una determinazione semi-quantitativa di composti appartenenti ad una classe omogenea ed è migliore per la determinazione di composti come glicoli e aldeidi, additivi molto importanti e altrimenti non rivelabili mediante SPME/GC/MS.

5.3.2. Applicazione di IMS e SPME/GC/MS a forno in scala da laboratorio.

Le tabelle 11 (a), (b) e (c) riassumono i risultati ottenuti mediante IMS e SPME/GC/MS sulle emissioni da un forno in scala da laboratorio caricato con piastrelle ceramiche in un disegno sperimentale che include 14 diversi additivi organici (divisi in due grandi gruppi, e cioè glicoli e resine) a temperature di cottura che vanno da 300 a 900 °C, a seconda delle pratiche industriali. La tabella 11 (a) riporta i risultati ottenuti per acetaldeide, formaldeide e glicole (DEG) (composti rilevabili esclusivamente in IMS e, per quanto riguarda formaldeide e glicole, determinabili solo a livello qualitativo per problemi legati alla calibrazione) e la tabella 11 (b) quelli per toluene, cicloesano e benzene (composti rilevabili esclusivamente in SPME/GC/MS). In tabella 11 (c) sono, invece, mostrati i risultati per l'analisi dei composti

rilevabili con entrambe le tecniche. In corrispondenza degli additivi, segnalati con un asterisco, per cui non è stato possibile effettuare un’analisi quantitativa (dal momento che il forno non era completamente carico di piastrelle) ci si limita ad indicare con una “x” la presenza o meno della sostanza in esame.

Additivo/°C	Acetaldeide	Formaldeide	Glicole (DEG)
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
AD01 300	>5	si	si
AD01 700	>5	si	si
AD02 300	>5	si	si
AD02 700	>5	si	si
* AD03 300	x	x	x
* AD03 700	x	x	x
AD04 300	>5	si	si
AD04 700	>5	si	si
* AD05 300	x	x	x
* AD05 700	x	x	x
* AD06 300		x	x
* AD06 700		x	x
AD07 300	0,3-5	si	si
AD07 700	0,3-5	si	si
AD08 300	0,3-5		si
AD08 700	0,3-5		si
AD09 300	0,3-5	si	
AD09 500	>5	si	
AD09 900	>5	si	
* AD10 330	x	x	
* AD10 900	x	x	
* AD11 300			
* AD11 900			
AD12 900			
* AD13 300			
* AD13 900			
AD14 300	<0,3	si	
AD14 900	0,3-5	si	

Tabella 11 (a). Risultati da un forno da laboratorio per composti esclusivamente rilevabili con la tecnica IMS. Con “x” è indicata la presenza dell’analita misurata in condizioni che non hanno consentito un’analisi quantitativa (un’unica piastrella nel forno). Con “si” è riportata la presenza dell’analita rilevata in condizioni di forno pieno, ma non quantificabile per problemi legati alla calibrazione del composto.

	Additivo/°C	Toluene	Cicloesano	Benzene
		mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
	AD01 300		1	
	AD01 700		1	
	AD02 300	0,5	0,7	
	AD02 700	0,6	1,3	
*	AD03 300			
*	AD03 700			
	AD04 300			
	AD04 700			
*	AD05 300			
*	AD05 700			
*	AD06 300			
*	AD06 700			
	AD07 300	0,28		
	AD07 700	0,3		
	AD08 300			
	AD08 700			
	AD09 300	0,04		
	AD09 500	0,08		
	AD09 900	0,05		0,4
*	AD10 330			
*	AD10 900			
*	AD11 300	x	x	
*	AD11 900	x	x	
	AD12 900			
*	AD13 300			
*	AD13 900			
	AD14 300	0,28	2,3	
	AD14 900	0,3	0,11	0,9

Tabella 11 (b). Risultati da un forno da laboratorio per composti esclusivamente rilevabili con la tecnica SPME/GC/MS. Con “x” è indicata la presenza dell’analita misurata in condizioni che non hanno consentito un’analisi quantitativa (un’unica piastrina nel forno).

Additivo/°C	Acido acetico+MEG		2-Metil-1,3-Diossalano		2,2-Dimetil-1,3-Diossolano		1,3-Diossolano		Acetone		1,4-Diossano		Etilacetato	
	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ¹²	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
AD01 300	3	0,392		4				2		0,6				0,2
AD01 700	3-6	2,8		0,8				1,3		0,4		0,5	<0,3	0,17
AD02 300	>6	4,9		0,8				0,7		1,3	0,98	8,3		
AD02 700	>6	9		1,4				1		2	1,75	19		
* AD03 300	x	x		x		x				x		x	x	x
* AD03 700	x	x		x		x				x		x	x	x
AD04 300	3-6	5				0,3				0,5			<0,3	0,04
AD04 700	<3	9,9				0,3				0,5			<0,3	0,07
* AD05 300	x	x								x				
* AD05 700	x	x					x			x	x			
* AD06 300	x	x					x			x	x		x	
* AD06 700	x	x					x			x	x		x	
AD07 300		2		0,2				0,3				0,3		
AD07 700		1,3		0,5				0,47				3,5		
AD08 300	3-6	4												
AD08 700	<3	6												
AD09 300										0,5				
AD09 500										1				
AD09 900										0,9				
* AD10 300	x	x								x				
* AD10 900	x	x								x				
* AD11 300	x	x								x				
* AD11 900	x	x								x				
AD12 900														
* AD13 300	x	x								x				
* AD13 900	x	x								x				
AD14 300	<3	4,6								0,6				
AD14 900	3	18								0,2				

Tabella 11 (c). Risultati da un forno da laboratorio per composti rilevabili con entrambe le tecniche. Con “x” è indicata la presenza dell’analita misurata in condizioni che non hanno consentito un’analisi quantitativa (un’unica piastrella nel forno).

La formaldeide e l’acetaldeide sono praticamente ubiquitarie, ad eccezione degli additivi a base di resine no. 11, 12 e 13. I glicoli sono generati soltanto da additivi a base di glicoli (AD 01 – 08), principalmente a causa dell’evaporazione dei loro glicoli più abbondanti e, in misura minore, a causa della loro degradazione in omologhi inferiori. Il dietilenglicole (DEG) e i suoi omologhi superiori sono soltanto qualitativamente identificati e raccolti sotto una singola colonna (glicoli) in tabella 11 (a).

Acido acetico e monoetilenglicole (MEG), a causa della loro simile mobilità ionica, sono identificati come somma mediante IMS (vedi colonna intitolata aceti acid + MEG nella tabella 11 (c)) e sono trovati (quantificandoli insieme come acido acetico) nelle emissioni di

tutti gli additivi, ad eccezione degli AD 09 e AD 12. La presenza di acido acetico può essere rivelata anche mediante SPME/GC/MS anche se i dati ottenuti sono talvolta significativamente diversi da quelli ottenuti mediante IMS. In generale i composti ossigenati (2-metil-1,3-diossolano, 2,2-dimetil-1,3-diossolano, 1,3-diossolano, 1,4-diossano ed etilacetato) sono generati solo da additivi a base di glicoli.

L'etanolo non è stato rilevato con nessuna delle due tecniche. L'acetone può essere determinato mediante SPME/GC/MS, ma non mediante IMS a causa della sua bassa concentrazione rispetto agli altri composti principali. Questa osservazione sottolinea uno svantaggio dell'IMS: il fattore limitante nella ionizzazione è la disponibilità di ioni reagenti. Quando tali ioni sono sottratti da un componente che è presente in grande eccesso in miscela, allora la rivelabilità dei composti minori è molto impedita. Questo comportamento può essere definito "effetto miscela". Nel presente esempio pratico, questi composti principali sono i glicoli che evaporano dagli additivi a base di glicoli e l'acido acetico da quelli a base di resine. L'effetto miscela è meglio spiegato dalla figura 45, dove il segnale IMS dell'1,4-diossano ($k_{0+} = 1.53$), un composto principale nelle emissioni di additivi come mostrato nel tracciato SPME/GC/MS, è depresso dal segnale del DEG ($k_{0+} = 1.45$), l'additivo stesso che evapora.

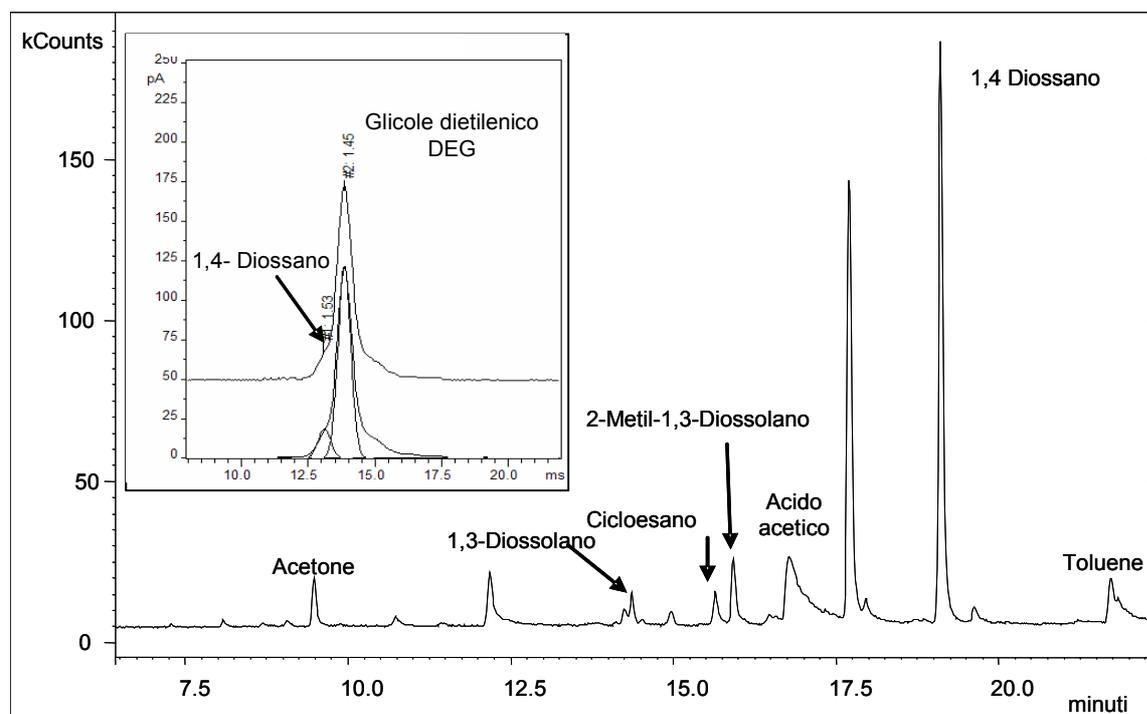


Figura 45. SPME/GC/MS e IMS (modalità positiva) dell'additivo AD02.

5.3.3. Applicazione di IMS e SPME/GC/MS a forni industriali.

La figura 46 (a) – (c) mostra lo spettro IMS (modalità positiva e negativa) e il cromatogramma SPME/GC/MS delle emissioni dell'industria X. La figura 47 (a) – (c) mostra gli stessi risultati per l'industria Y. Le tabelle 12 e 13 raccolgono i risultati in termini di singoli composti identificati nelle emissioni delle due industrie e mostrano come questi possano essere ascritti ai differenti additivi che costituiscono le miscele.

Per l'industria X, 1,4-diossano è sottostimato da IMS in confronto a SPME/GC/MS a causa della presenza di DEG. La quantità di acido acetico, inoltre, risulta sovrastimata dalla tecnica IMS (6 mg/m^3) rispetto alla SPME/GC/MS (2.2 mg/m^3), probabilmente a causa della interferenza del glicole etilenico (MEG). I VOC trovati nelle emissioni sono consistenti con l'uso, da parte dell'industria X, degli additivi AD 01, 03, 09, 10 e 13.

Per quanto riguarda l'industria Y, lo spettro IMS (figura 47(a)) mostra un picco a $k_{0+}=1.26$ caratteristico dell'AD 09 (tracciato superiore), benchè la sua identità rimanga sconosciuta. L'acido acetico può essere determinato mediante IMS, sebbene la sua concentrazione sia sottostimata in confronto a quella ottenuta mediante SPME/GC/MS a causa della grande quantità di formaldeide presente. Per tutti gli altri composti le tecniche sono confrontabili e i VOC identificati sono consistenti con quelli dichiarati dalle industrie nelle miscele di additivi.

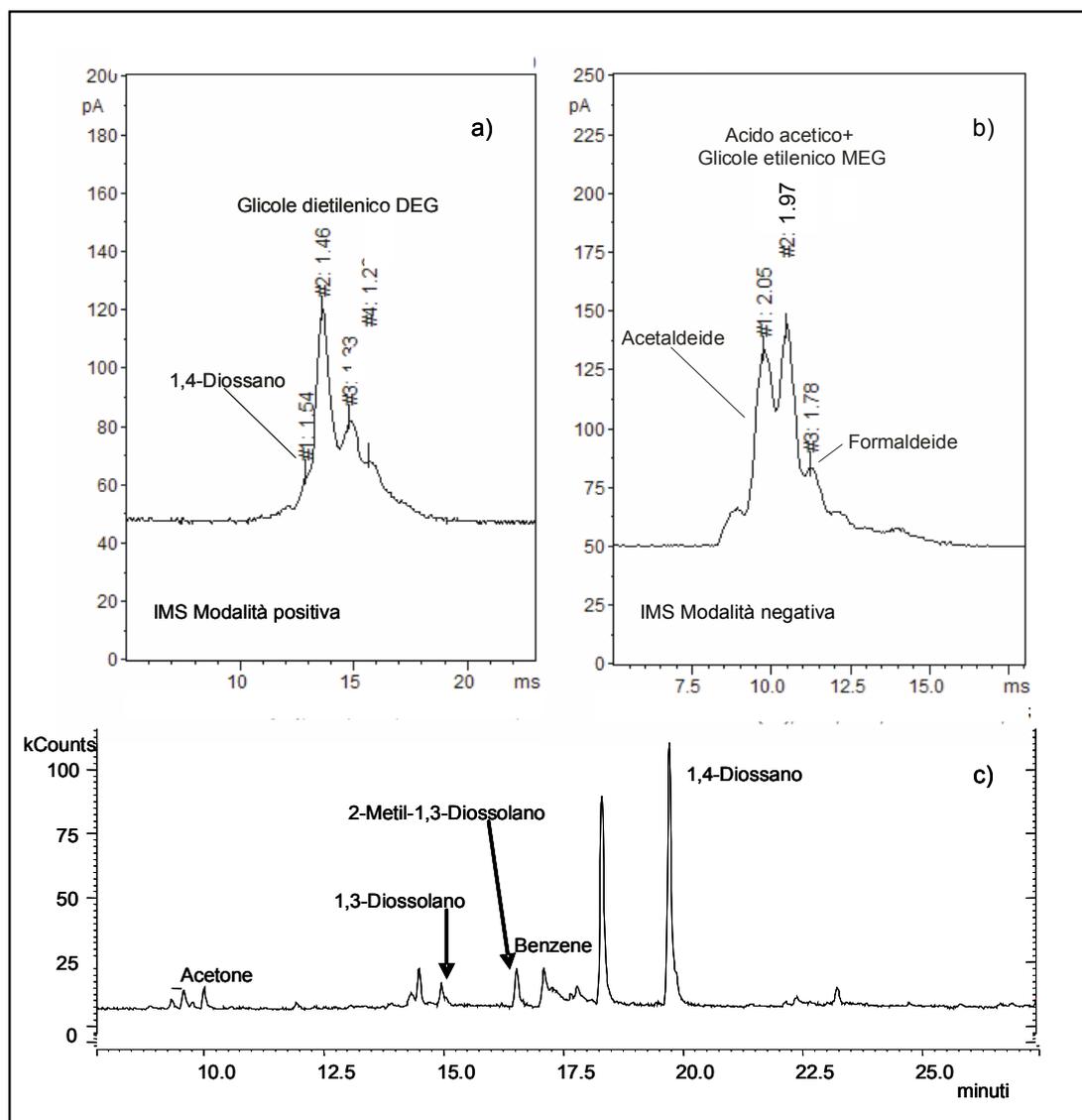


Figura 46. Spettro IMS in modalità positiva (a) e modalità negativa (b) e cromatogramma SPME/GC/MS (c) delle emissioni dell'industria X.

	Acetaldeide	Formaldeide	DEG	Acido acetico + MEG	2-Metil-1,3-Diossolano	1,3-Diossolano	Acetone	1,4-Diossolano	Benzene					
	IMS	IMS	IMS	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	SPME
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
Industria X	>5	y	y	6	2,2		0,7		0,7		0,7	0,5	5,3	0,7
AD01	✓	✓	✓	✓		✓		✓		✓		✓		
AD03	✓	✓	✓	✓		✓				✓		✓		
AD09	✓	✓								✓				✓
AD10	✓	✓			✓					✓				
AD13				✓						✓				

Tabella 12. Risultati dell'analisi IMS e SPME/GC/MS sulle emissioni dell'industria X, in cui vengono messi in evidenza i contributi da parte degli additivi costituenti la miscela nella formazione degli analiti.

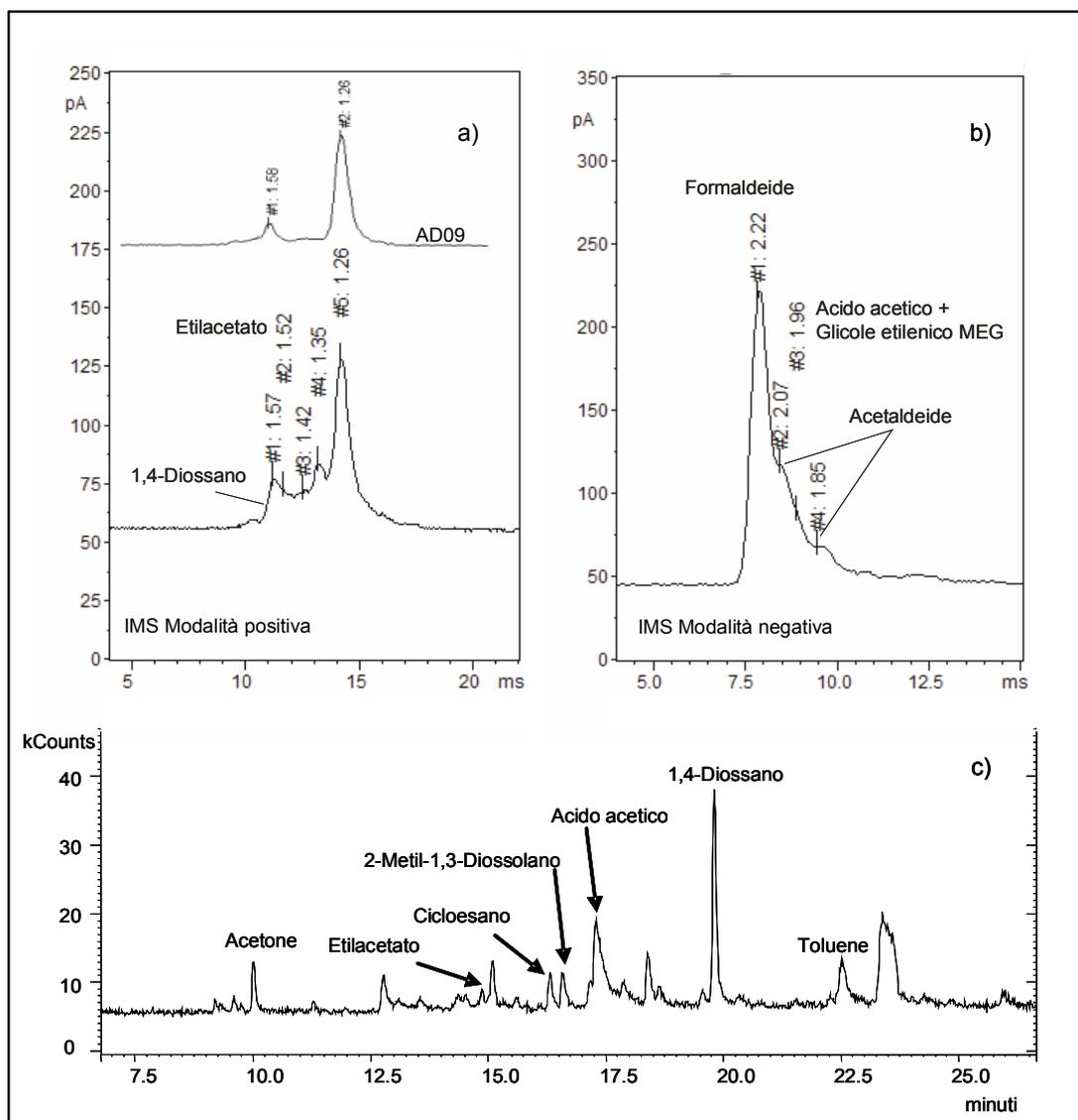


Figura 47. Spettro IMS in modalità positiva (a) e modalità negativa (b) e cromatogramma SPME/GC/MS (c) delle emissioni dell'industria Y.

	Acetaldeide	Formaldeide	Acido acetico + MEG		2-Metil-1,3-Diossolano		Acetone		1,4-Diossano		Etilacetato		Toluene	Cicloesano
	IMS	IMS	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	IMS	SPME	SPME	SPME
	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3	mg/m3
Industria Y	>5	y	<3	8,6		0,4		0,7	2	1,7	<0,3	0,25	0,3	0,4
AD01	✓	✓	✓		✓		✓		✓		✓			✓
AD06		✓	✓				✓		✓		✓			
AD07	✓	✓	✓		✓				✓				✓	
AD09	✓	✓	✓				✓						✓	
AD10	✓	✓	✓				✓							
AD13			✓				✓							

Tabella 13. Risultati dell'analisi IMS e SPME/GC/MS sulle emissioni dell'industria Y, in cui vengono messi in evidenza i contributi da parte degli additivi costituenti la miscela nella formazione degli analiti.

CAPITOLO 6. CONCLUSIONI.

In conclusione, la tecnica MIMS si rivela sensibile e affidabile per la determinazione di inquinanti organici volatili in acque destinate al consumo umano e in acque reflue. I limiti di rivelabilità sono adeguati alle concentrazioni da determinarsi in tali corpi idrici e migliori dei valori massimi permessi per legge, ove applicabili, e in generale migliori dei limiti di rivelabilità di una metodica ufficiale d'analisi di laboratorio. Paragonabili alle prestazioni del metodo di laboratorio sono anche le linearità delle rette di calibrazione. La casistica sperimentata con sette applicazioni sul campo per almeno tre anni mostra che la tecnica è affidabile, non richiede interventi di manutenzione significativi e, soprattutto, è realmente in grado di offrire un mezzo per il monitoraggio on-site, in tempo reale e in postazione non presidiata dall'uomo dei VOC nelle acque, trasmettendo i risultati ai centri di controllo attraverso comodi messaggi di posta elettronica che possono essere visualizzati in formato testo ovunque si abbia accesso alla casella di posta elettronica oppure trasformati in un chiaro grafico a barre.

DHS/IMS mostra potenziale come tecnica da campo semplice, sensibile e riproducibile per l'analisi rapida di MTBE in acqua. Essa migliora i limiti di rivelabilità ottenuti con spazio di testa e IMS off-line e con facilità raggiunge i valori massimi di concentrazione di MTBE raccomandati dall'EPA nell'acqua potabile. Se modificato con una trappola chimica-criogenica, il sistema raggiunge i limiti nell'ordine della ppb stabiliti dalle correnti legislazioni più restrittive.

Per quanto riguarda le emissioni dell'industria ceramica, IMS non è in grado di distinguere tra VOC con similari mobilità ioniche e di quantificare esattamente i composti in miscela contenente altri composti in grande eccesso. Tuttavia, la tecnica è idonea a rivelare i composti principali presenti in una emissione on-site e in tempo reale, e la strumentazione è relativamente semplice e poco costosa. La SPME/GC/MS è più affidabile per le analisi quantitative, ma non fornisce risultati immediati e on-site, ed è più costosa.

RINGRAZIAMENTI.

Si ringraziano:

Bruker Daltonics di Leipzig (Germania) per la gentile ospitalità, il training fornito e il prezioso supporto tecnico;

Gruppo Hera Spa, per il finanziamento e la collaborazione logistica, umana e tecnica in tutte le fasi della ricerca;

Ministero delle Attività Produttive per il finanziamento delle prove sulle emissioni delle industrie ceramiche ed Hera Spa, Smaltochimica Spa, Ipeg Spa e i consulenti ARPA di Modena e Centro Ceramico Bolognese per la collaborazione tecnica e scientifica in laboratorio e nelle prove in campo.

CAPITOLO 8. BIBLIOGRAFIA.

01. Kotiaho, T., Lauritsen, F.R., Choudhury, T.K., Cooks, R.G., Tsao, G.T., *Anal. Chem.* **63**, 875A, 1991.
02. Lauritsen, F.R., Kotiaho, T., *Rev. Anal. Chem.* **15**, 237, 1996.
03. Kotiaho, T., *J. Mass Spectrom.* **31**, 1, 1996.
04. Bauer, S.J., Cooks, R.G., *Am. Lab.* **25**, 36, 1993.
05. Hoch, G., Kok, B., *Arch. Biochem Biophys.*, **101**, 160, 1963.
06. Cooks, R.G., Kotiaho, T., Membrane Introduction Mass Spectrometry in Environmental Analysis, *ACS Symposium Series 508*, Pollution prevention in Industrial Processes: The Role of Process Analytical Chemistry, J.J. Breen and M.J. Dellarco, Eds., American Chemical Society, 1992, pp 126-154.
07. Lauritsen, F.R., Kotiaho, T., Choudhury, T.K., Cooks, R.G., *Anal. Chem.*, **64**, 1205, 1992.
08. Cisper, M.E., Gil, C.G., Townsend, L.E., Hemberger, P.H., *Anal. Chem.*, **67**, 1413, 1995.
09. Soni, M., Bauer, S., Amy, J.W., Wong, P., Cooks, R.G., *Anal. Chem.*, **67**, 1409, 1995.
10. Mendes, M.A., Pimpim, R.S., Kotiaho, T., Eberlin, M.N., *Anal. Chem.*, **68**, 3502, 1996.
11. Ketola, R.A., Mansikka, T., Ojala, M., Kotiaho, T., Kostianen, R., *Anal. Chem.*, **69**, 4536, 1997.
12. Lauritsen, F.R., Ketola, R.A., *Anal. Chem.*, **69**, 4917, 1997.
13. Srinivasan, N. R., Johnson, C., Kasthurikrishnana, N., Wong P., Cooks R. G., *Anal. Chim. Acta*, **350**, 257, 1997.
14. Bocchini, P., Pozzi, R., Andalò, C., Galletti G. C., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **13**, **1**, 1999.
15. Allen, T. M., Cisper, M. E., Hemberger, P. H., Wilkerson, C. W. Jr, *Int. J. Mass Spectrom.*, **212**, 197, 2001.
16. Bocchini, P., Pozzi, R., Andalò, C., Galletti G. C., *Anal. Chem.*, **16**, 3824, 2001.
17. Sheppard, S. K., Lloyd, D., *Bioresource Technol.*, **84**, 39, 2002.
18. Hartnett, H. E., Seitzinger, S. P., *Marine Chem.*, **83**, 123, 2003.
19. Virkki, V.T., Ketola, R.A., Ojala, M., Kotiaho, T., Komppa, V., Grove, A., Facchetti, S. *Anal. Chem.*, **67**, 142, 1995.
20. Greenwalt, C.C., Voorhees, K.J., Futreel, J.H., *Anal. Chem.*, **55**, 468, 1983.
21. Ketola, R.A., Kotiaho, T., Cisper, M.E., Todd, M.A. *J. Mass Spectrom.*, **37**, 457, 2002.
LaPack, M.A., Tou, J.C., Enke, C.G., *Anal. Chem.*, **62**, 1265, 1990.

22. J.S. Patrick, P. Wong, C. Xu, M. Soni, N. Kasthurikrishnan, N. Srinivasan, and R.G. Cooks, *process Control Qual.* **7** (1995) 117.
23. S. Bauer, *TRAC* **14** (1995)202.
24. R.G. Willaert, Membrane Mass Spectrometry, Immobilised Living Cell Systems, R.G. Willaert, G.V. Baron and L. DeBacker, Eds., John Wiley & Sons, Chichester, 1996, ISBN 0-471-95734-8, pp 177-193.
25. E. Heinzle and M. Reuss, Mass Spectrometry in Biotechnological Process Analysis and Control, Plenum Press, New York, 1987, ISBN 0-306-42777-X, p241.
26. H. Degn, *J. Microbiol. Methods* **15** (1992) 185.
27. D. Lloyd, J.E. Ellis, K. Hillman, and A.G. Williams, *Soc. Appl. Bacteriol. Symp. Ser.* **21** (1992) 1558.
28. F.R. Lauritsen and D. Lloyd, Direct detection of Volatile Metaboites Produced by Microorganisms using Membrane Inlet Mass Spectrometry, *ACS Symposium Series 541*, Mass Spectrometry for the Characterization of Microorganisms, C. Fenselau, Ed., American Chemical Society, 1994, pp 91-106.
29. P.S.H. Wong, R.G. Cooks, M.E. Cisper, and P.H. Hemberg, *Env. Sci. Technol.* **29** (1995) 215A.
30. T. Kotiaho, R.A. Ketola, M. Ojala, T. Mansikka, and R. Kostianen, *Am. Environ. Lab.* **9** (1997) 19.
31. M.J. Cohen, F.W. Karasek, *J. Chromatogr. Sci.*, **8** (1970), 330.
32. F.W. Karasek, *Research/Development*, **21** (1970) 34.
33. F.W. Karasek, *Res. Dev.*, **21** (1970) 34.
34. F.W. Karasek, *Res. Dev.*, **30** (1970) 25.
35. G.W. Eiceman, *Critical Rev. Anal. Chem.*, **22** (1991) 471.
36. G.E. Spangler, D.N. Campbell, K.N. Vora, J.P. Carrico, *ISA Rans*, **23** (1984) 17.
37. H.H. Hill, D.G. McMinn, *Chem. Analysis*, **121** (1992) 297.
38. M.A. Balm, H.H. Hill, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 38.
39. A.P. Snyder, C.S. Harden, *Anal. Chem.*, **65** (1993) 299.
40. S. Silemann, J.I. Baumbach, P. Pilzecker, G. Walendzik, *IJIMS*, **1** (1999) 15.
41. A.P. Snyder, C.S. Harden, A.H. Brittain, M.G. Kim, N.S. Arnold, H.L.C. Meuzelaar, *Am. Lab.*, (1992), 32B-H.

42. J.D. Dworzanski, M.G. Kim, A.P. Snyder, N.S. Arnold, H.L.C. Meuzelaar, *Anal. Chim. Acta*, **293** (1994) 219.
43. A.P. Snyder, S.N. Thornton, J.P. Dworzanski, W.H. McClenen, H.L.C. Meuzelaar, *Proceedings of the Fourth International Workshop on Ion Mobility Spectrometry*, Cambridge, England, 6-9.8.1995.
44. M.A. Morrissey, H.H. Hill, *J. Chromatogr. Sci.*, **27** (1989) 529.
45. M.X. Huang, K.E. Markides, M.L. Lee, *Chromatographia*, **31** (1991) 163.
46. F.W. Karasek, D.W. Denney, *Anal. Lett.*, **11** (1973) 993.
47. J. Geniec, L.L. Mack, K. Nakamae, C. Gupta, M. Kumare, *Biomed. Mass Spectrom.*, **11** (1984) 295.
48. D.G. McMinn, J.A. Kinzer, C.B. Shumate, W.F. Siems, H.H. Hill, *J. Mikrocolumn Sep.*, **2** (1990) 188.
49. M. Chauhan, J. Harnois, J. Kovar, P. Pilon, *Can. Soc. Forensic Sci. J.*, **24** (1991) 43.
50. F.W. Karasek, H.H. Hill, S.H. Kim, *J. Chromatogr.*, **117** (1976) 327.
51. D.S. Ithakissons, *J. Chromatogr. Sci.*, **18** (1980) 88.
52. A.H. Lawrence, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 1269.
53. A.H. Lawrence, *Forensic Sci. Int.*, **34** (1987) 73.
54. A.H. Lawrence, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 343.
55. Z. Karpas, *Forensic Sci. Rev.*, **1** (1989) 103.
56. J.L. Brokenshire, V. Dharmarajan, L.B. Coyne, J. Keller, *J. Cell. Plast.*, **29** (1990) 123.
57. C.S. Leasure, G.A. Eiceman, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 1890.
58. G.A. Eiceman, D.B. Shoff, C.S. Harden, A.P. Snyder, P.M. Martinez, M.E. Fleisher, M.L. Watkins, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 1093.
59. A.T. Bacon, R. Getz, J. Reategui, *J. Chem. Eng. Prog.*, (1991), 6.
60. Z. Karpas, Y.F. Wang, G.A. Eiceman, *Anal. Chim. Acta*, **282** (1993) 19.
61. J. Stach, J. Flachowsky, M. Brodacki, H.R. Doering, *Fourth Int. Symp. On Field Screening Methods on Hazardous Wastes and Toxic Chemicals*, Las Vegas, 22.-24.2.1995.
62. J.M. Preston, F.W. Karasek, S.H. Kim, *Anal. Chem.*, **49** (1977) 1746.
63. H.A. Moye, *J. Chromatogr. Sci.*, **13** (1975) 285.
64. S.H. Kim, G.E. Spangler, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 567.
65. J. Stach, J. Adler, M. Brodacki, H.R. Doering, *Proceedings of the Third international Workshop on Ion Mobility Spectrometry*, Galveston, Texas, 16.-19.10.1994.

66. Z. Karpas, Y. Pollevoy, *Anal. Chim. Acta*, **259** (1992) 333.
67. F.W. Karasek, D.W. Denney, *J. Chromatogr.*, **93** (1974) 141.
68. A.H. Lawrence, P. Neudort, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 104.
69. D.D. Fetterolf, W. Whitehurst F39th Conf. Am. Soc. Mass Spectrom., (1991), Nashville.
70. P. Martos and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **70** (1998) 2311.
71. R. Eisert, G. Barinshteyn, D. Chambers and J. Pawliszyn, *Anal. Com.* **35** (1998) 187.
72. L. DeBruin, D. Josephy and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **70** (1998) 1986.
73. H. Lord, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A* **885** (2000) 153.
74. Z. Mester, R. Sturgeon, J. Pawliszyn, *Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **56** (2001) 233.
75. F.V. Parreira, C.R. de Carvalho, Z.D. Cardeal, *J. Chromatogr. Sci.* **40** (2002): 122.
76. M.N. Sarrion, F.J. Santos, M.T. Galceran, *J. Chromatogr. A* **947** (2002) 155.
77. C. Achten, A. Kolb, W Puttmann, *Atmos. Environ.* **35** (2001) 6337.
78. L. Tuduri, V. Desauziers, J.L. Fanlo, *J. Chromatogr. Sci.* **39** (2001) 521.
79. S.V. Bolta, L. Zupancic-Kralj and J. Marsel, *Chromatographia*, **48** (1999) 95.
80. K. Keszler, K. Heberger and M. Gude, *Chromatographia*, **48** (1999) 127.
81. M. Llompart, K. Li and M. Fingas, *Talanta* **48** (1999) 451.
82. H. van Doorn, C.B. Grabanski, D.J.; Miller and S.B. Hawthorne, *J. Chromatogr. A* **829** (1999) 223.
83. R.J. Bartelt and B.W. Zilkowski, *Anal. Chem* **71** (1999) 92.
84. R. Pozzi, F. Pinelli, P. Bocchini, G.C. Galletti, *Anal. Chim. Acta* **504** (2004) 313.
85. United States Environmental Protection Agency, Office of Research and Development (1998), *Oxygenates in Water: Critical Information and Research Needs*, EPA/600/R-98/048, Washington, DC 20460, December.
86. B.Z Shakhshiri, (2002) *Chemical of the Week – Chem. 104*, University of Wisconsin – Madison, January 28. (URL:<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/MTBE/mtbe.html>)
87. J.W.Eichelberger, J.W Munch, T.A. Bellar, (1992) Method 524.2. Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry: revision 4.0. Cincinnati, OH: US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development; August.
88. G.A.Eiceman, Z. Karpas, *Ion Mobility Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton; Ann Arbor: London, Tokyo (1994).

89. J. Stach, T. Arthen-Engeland, J. Flachowsky, and H. Borsdorf, *International Journal for Ion Mobility Spectrometry* **5** (2002) 82.
90. R. Pozzi, P. Bocchini, F. Pinelli, G.C. Galletti, *J. Environ. Mon.* **8** (2006) 1219.
91. Emissioni di VOC dai Forni di Cottura dell'Industria Ceramica, Analisi delle Cause e dei Modi di Prevenzione (AMB/95/1848, 7 Marzo 1995), Gruppo Interdisciplinare, Regione Emilia Romagna, Bologna, Giugno 1996.
92. C.W. Lin, *Water Air Soil Pollut.* **128** (2001) 321.
93. G. Fernandez Martinez, P. Lopez Mahia, S. Muniategui Lorenzo, D. Prada Rodriguez, E. Fernandez Fernandez, *Water Air Soil Pollut.* **129** (2001) 267.
94. M. Czplicka, K. Klejnowski, *J. Chromatogr. A* **976** (2002) 369.
95. V.K. Gupta, N. Verma, *Chem. Eng. Sci.* **57** (2002) 2679.
96. C. Domeno, Fca. Martinez Garcia, L. Campo, C. Nerin, *Anal. Chim. Acta* **524** (2004) 51.
97. US Environmental Protection Agency, *Compendium method TO-11^o: determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC)* January 1999.
98. NIOSH Method 5523, *NIOSH manual of analytical methods*, 4th Edition, May 1996 issue 1; *UNI EN ISO Method 16017-1*, UNI, Milano, 2002.
99. H.R. Bollan, D.J. West, J.L. Brokenshire *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **1** (1998) 48.
100. R.J. Schafer, C.S. Harden, V.M. McHugh, N. Brett, M. Thomas, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **8** (2005) 11.
101. I.A. Gorev, V.T. Matsaev, N.N. Kozlov, M.F. Gumerov, G.A. Eiceman, *Int. J. Ion Mobility Spectrom.* **6** (2003) 67.
102. R. Munoz Olivas, *Trends Anal. Chem.* **23** (2004) 203.
103. T.L. Buxton, P. de B. Harrington, *Appl. Spectrosc.* **57** (2003) 223.
104. W.E. Steiner, B.H. Clowers, L.M. Matz, W.F. Siems, H.H. Hill, Jr., *Anal. Chem.* **74** (2002) 4343.
105. G.M. Bota, P. B. Harrington, *Talanta* **68** (2006) 629.
106. M.L. Ochoa, P.B. Harrington, *Anal. Chem.* **76** (2004) 985.
107. M. Chai, J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.* **29** (1995) 693.
108. M. Chai, C.L. Arthur, J. Pawliszyn, R. Belardi, K. Pratt, *Analyst* **118** (1993) 1501.
109. G. Xiong, J. Koziel, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A* **1025** (2004) 57.
110. T. Gorecki, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.* **68** (1996) 3008.

- 111.M.A. Stack, J. Fitzgerald, S. O'Connell, K.J. James, *Chemosphere* **41** (2000) 1821.
- 112.M.Y. Jia, J. Koziel, J. Pawliszyn, *Field Anal. Chem. Technol.* **4** (2000) 73.
- 113.P. Bocchini, C. Andalò, D. Bonfiglioli, G.C. Galletti, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13** (1999) 2133.
- 114.B. Zierler, B. Siegmund, W. Pfannhauser *Anal. Chim. Acta* **520** (2004) 3.
- 115.H. Kataoka, H.L. Lord, J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A* **880** (2000) 35.
- 116.D. Favretto, G. Grandis, G. Allegri, P. Traldi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **12** (1998) 1595.
- 117.R.U. Holt, *J. Chromatogr. A* **937** (2001) 107.
- 118.M.E. Miller, J.D. Stuart, *Anal. Chem.* **71** (1999) 23.