

REMTECH EXPO

REMTECH

Campionatore Passivo: processo di validazione del dato analitico

R. Borrelli, A. Oldani, F. Vago, A. Siviero, M. Salvalaggio (Eni)
C. Lanari, LM Zaninetta (Syndial)

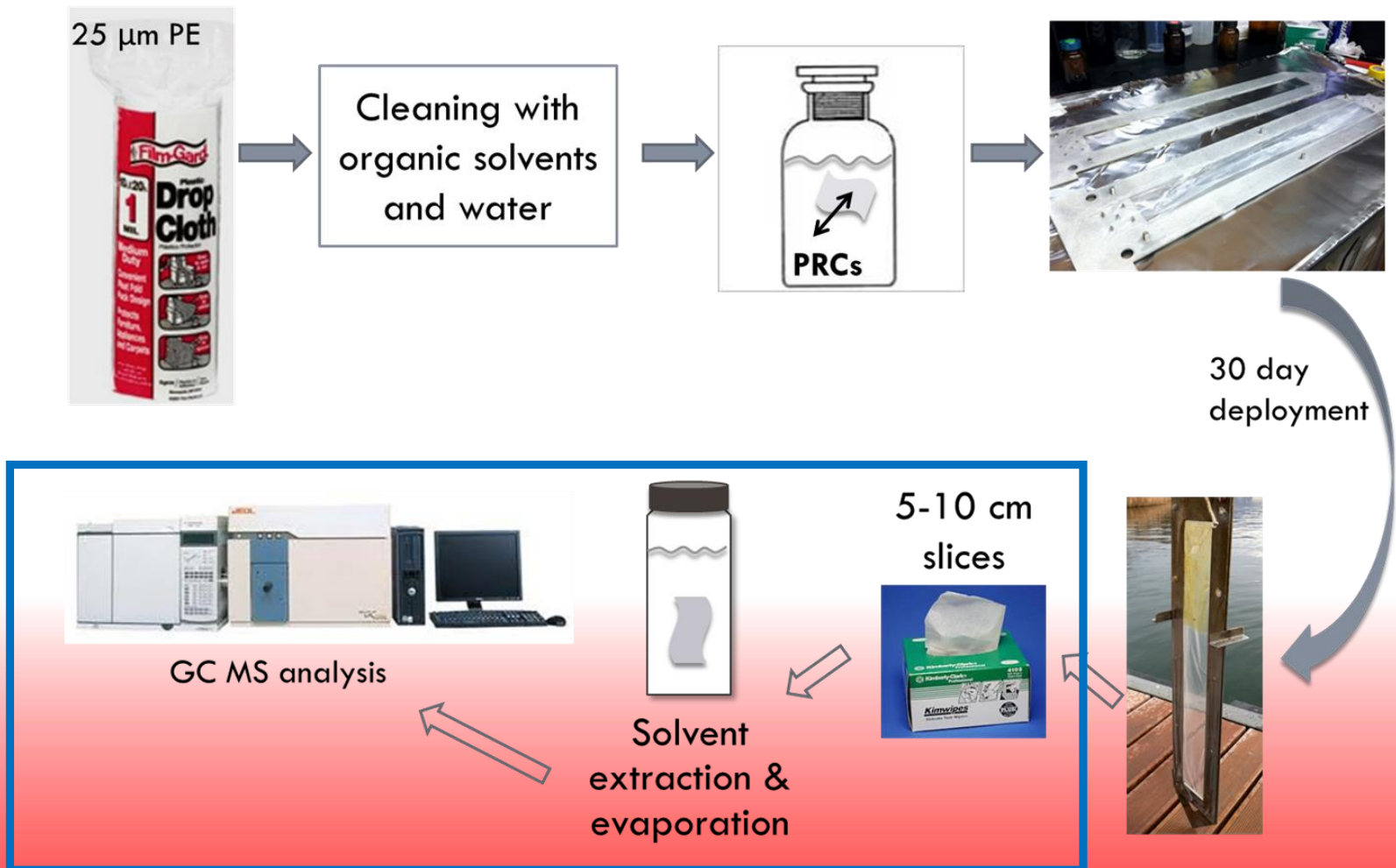
TECNOLOGIE INNOVATIVE DI CARATTERIZZAZIONE

20 Settembre

RemTech Expo 2018 (19, 20, 21 Settembre) FerraraFiere

www.remtechexpo.com

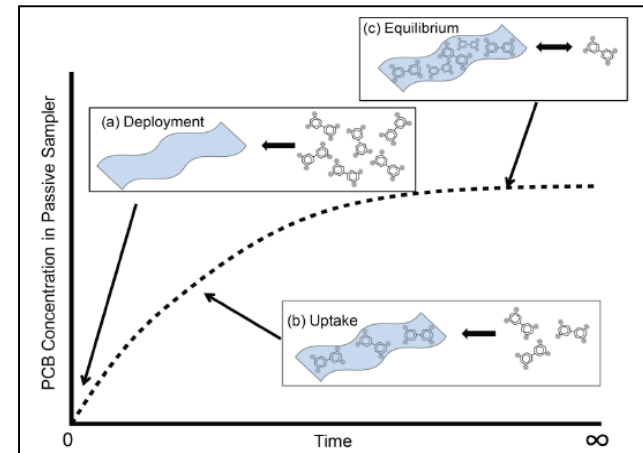
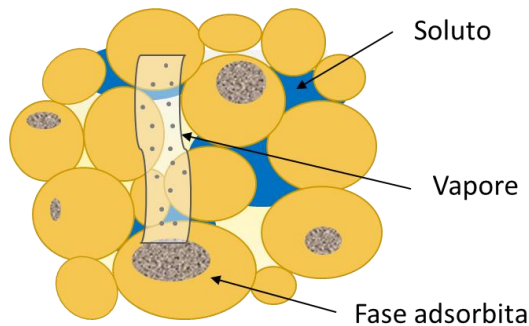
La tecnica del campionamento passivo



Principio di funzionamento

Si basa sulla diffusione dei contaminanti tra la matrice da campionare e il polimero. Lasciando in contatto il campionatore nella matrice da analizzare, i contaminanti presenti nella matrice si ripartiscono, tra la matrice ambientale ed il campionatore passivo.

Ripartizione nel suolo con polimero
(sistema quadri-fase)



Le attività di laboratorio prevedono la determinazione dei coefficienti di ripartizione polietilene-aria (K_{pea}) per ciascun contaminante per poi determinarne la concentrazione nel soil-gas ($C_{soilgas}$) a partire dalla concentrazione nel polimero (C_{PE})

$$C_{soilgas} = \frac{C_{PE}^{\infty}}{K_{pea}}$$

→ **Concentrazione del contaminante nel PE all'equilibrio**

→ **Coefficiente di ripartizione PE /aria**

Obiettivo

Validazione del dato analitico

**Analisi quantitativa dei composti target (BTEX)
adsorbiti nel film di Polietilene**

Organizzazione, in collaborazione con UNICHIM,
di prove inter laboratorio

Definizione del protocollo analitico

- Separazione gascromatografica degli analiti abbinata alla spettrometria di massa (GC-MS) o al rilevatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID)

Metodo spazio di testa statico	Linearità Coeff. Correlazione R ²	fr	Ripetibilità (rsd%)	Precisione intermedia (rsd%)	Lod (µg)	Loq (µg)
<u>benzene</u>	0.994	2.4 10 ⁻⁶	2.4-6	9	0.001	0.004
<u>Toluene</u>	0.982	4.8 10 ⁻⁶	1.4-5.4	21	0.002	0.006
<u>Etilbenzene</u>	0.991	1.1 10 ⁻⁵	2.9-5.2	10	0.006	0.021
<u>(m+p)-xilene</u>	0.978	1.5 10 ⁻⁵	1.5-4.8	17	0.01	0.032
<u>o-xilene</u>	0.983	1.8 10 ⁻⁵	4.0-4.5	15	0.01	0.033

GC-FID – HSS automatico	Linearità Coeff. Correlazione R ²	fr	Precisione Intermedia (rsd%)	Lod (ug)	Loq (ug)
Benzene	0,998	18,1	7,0	0,01	0,05
Toluene	0,999	28,9	13,2	0,01	0,05
Etilbenzene	0,999	52,5	6,8	0,01	0,05
(m+p)- xilene	0,999	58,3	12,5	0,01	0,05
o-xilene	0,999	65,1	9,4	0,01	0,05

Preparazione del film di PE

- Procedura di «carico» dei film di PE
- Verifica della diffusione omogenea dei BTEX nel film di PE
- Verifica dell'influenza della quantità di campione di PE analizzato
- Verifica della stabilità del campione durante la movimentazione/stoccaggio

Procedura di carico del PE

- Preparate 4 soluzioni standard a diverso contenuto di BTEX
- 400-700 mg di PE, spessore 70 μm , messi in ogni bottiglia e lasciati in immersione nelle soluzioni per 24 ore in agitazione (ca 100-110 rpm).
- Film prelevati, asciugati, suddivisi in sezioni pari a circa 20-70 mg ed analizzati seguendo il protocollo analitico sviluppato.

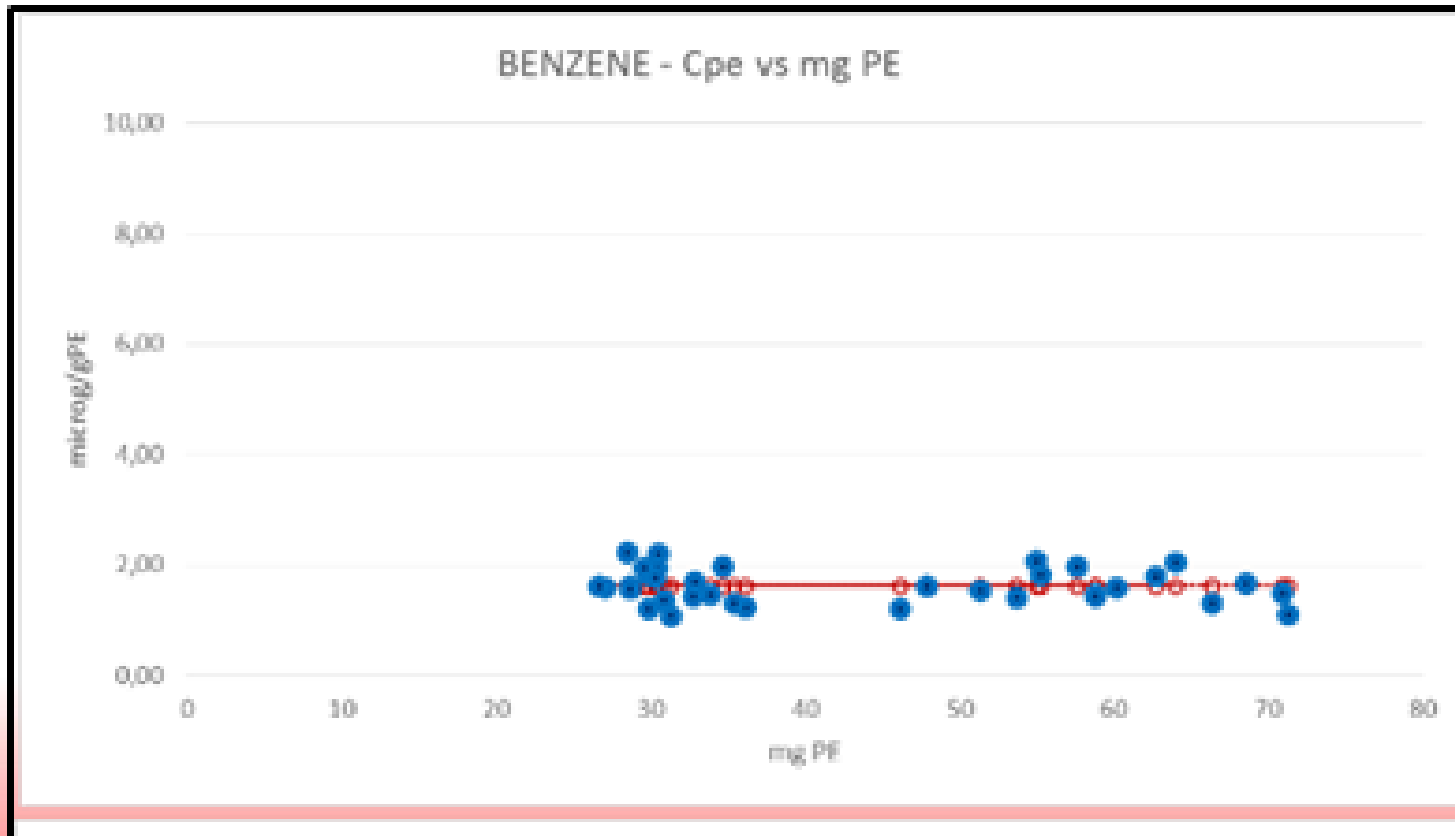
Verifica della diffusione dei BTEX nel film di PE

- Prelievo dei film di PE, sezionamento ed analisi
- Analisi fatta sia con GC-MS abbinata allo spazio di testa statico, sia con GC-FID abbinata ad un campionatore HSS automatico.

$\mu\text{g/gPE}$	medie	dev.std	rsd%
BENZENE	2	0	9
TOLUENE	4	0	6
ETILBENZENE	11	1	8
M+P-XILENI	28	2	8
O-XILENE	17	1	8

Carico omogeneo

Influenza della quantità di campione di PE analizzato



Risultato non influenzato dalla quantità di film

stabilità del campione durante la movimentazione/stoccaggio

		ANALISI SUBITO DOPO CARICO	frigo/box ghiaccio/frigo	frigo	t amb
		T = 0	T = 7 gg	T = 7 gg	T = 7 gg
		ug/gPE	ug/gPE	ug/gPE	ug/gPE
benzene		93	90	87	79
toluene		228	223	217	191
etilbenzene		569	589	561	526
M+P xilene		1490	1536	1470	1339
O xilene		934	999	946	911

		ANALISI SUBITO DOPO CARICO	frigo/box ghiaccio/frigo	frigo	t amb
		T = 0	T = 7 gg	T = 7 gg	T = 7 gg
		ug/gPE	ug/gPE	ug/gPE	ug/gPE
benzene		4	4	4	3
toluene		11	11	12	9
etilbenzene		34	35	35	31
M+P xilene		75	77	78	65
O xilene		41	44	41	41

Stessi risultati in diverse condizioni

Prove inter-laboratorio

BOTTIGLIA-1 PE=801,4mg		BOTTIGLIA-2 PE=799,1mg		BOTTIGLIA-3 PE=804,3mg	
1 - LAB # 1	11 - LAB # 4	1 - LAB # 5	11 - ENI	1 - LAB # 10	11 - ENI
2 - ENI	12 - ENI	2 - LAB # 8	12 - LAB # 6	2 - LAB # 12	12 - LAB # 11
3 - LAB # 3	13 - LAB # 2	3 - LAB # 7	13 - ENI	3 - LAB # 9	13 - ENI
4 - ENI	14 - ENI	4 - ENI	14 - LAB # 8	4 - ENI	14 - LAB # 12
5 - ENI	15 - LAB # 3	5 - ENI	15 - LAB # 5	5 - LAB # 11	15 - ENI
6 - LAB # 1	16 - ENI	6 - ENI	16 - LAB # 7	6 - ENI	16 - LAB # 9
7 - LAB # 2	17 - LAB # 4	7 - LAB # 6	17 - ENI	7 - LAB # 10	17 - ENI
8 - ENI	18 - ENI	8 - ENI	18 - LAB # 6	8 - ENI	18 - LAB # 11
9 - LAB # 3	19 - LAB # 1	9 - LAB # 5	19 - LAB # 8	9 - LAB # 12	19 - LAB # 10
10 - LAB # 4	20 - LAB # 2	10 - LAB # 7	20 - ENI	10 - LAB # 9	20 - ENI
BOTTIGLIA-4 PE=791,4mg		BOTTIGLIA-5 PE=796,5mg		BOTTIGLIA-6 PE=804,5mg	
1 - LAB # 14	11 - ENI	1 - ENI	11 - LAB # 19	1 - LAB # 22	11 - LAB # 21
2 - ENI	12 - LAB # 13	2 - LAB # 18	12 - ENI	2 - ENI	12 - ENI
3 - LAB # 16	13 - ENI	3 - ENI	13 - LAB # 17	3 - LAB # 20	13 - ENI
4 - LAB # 15	14 - ENI	4 - LAB # 19	14 - ENI	4 - ENI	14 - ENI
5 - LAB # 13	15 - LAB # 14	5 - ENI	15 - ENI	5 - LAB # 21	15 - ENI
6 - ENI	16 - LAB # 15	6 - LAB # 17	16 - LAB # 19	6 - LAB # 22	16 - LAB # 20
7 - ENI	17 - LAB # 16	7 - ENI	17 - LAB # 18	7 - ENI	17 - ENI
8 - LAB # 15	18 - ENI	8 - ENI	18 - ENI	8 - LAB # 21	18 - LAB # 22
9 - ENI	19 - LAB # 13	9 - LAB # 18	19 - LAB # 17	9 - ENI	19 - ENI
10 - LAB # 16	20 - LAB # 14	10 - ENI	20 - ENI	10 - ENI	20 - LAB # 20

Partecipazione di 22 laboratori

Prove inter-laboratorio

- Campioni preparati per immersione del film di PE in soluzioni standard di BTEX a due livelli di concentrazione (ca 100 e 1000 $\mu\text{g/gPE}$)
- I film di PE «carichi» sono stati sezionati in pezzi da 20-50 (mg) e chiusi ermeticamente in *vials* per lo spazio di testa
- Ogni partecipante ha ricevuto 9 campioni
 - 3 vials con 30-50 mg di PE (bianco)
 - 3 vials con 30-50 mg PE «caricato» (1° livello di concentrazione)
 - 3 vials con 30-50 mg PE «caricato» (2° livello di concentrazione)

Conclusioni

- Da una prima elaborazione i risultati sono all'interno del 20% di variabilità
- Si è deciso di procedere ad un secondo run inter-laboratorio, diminuendo il numero di laboratori, in modo da preparare una sola bottiglia di PE «caricato»

GRAZIE PER L'ATTENZIONE,

Dott. Raffaella Borrelli (Eni/Novara)

Telefono: 0321-447559

E-mail: raffella.borrelli@eni.com