

5140. Solventi organici aromatici

Introduzione

I solventi aromatici sono i composti a minor peso molecolare e maggiormente volatili appartenenti alla classe degli idrocarburi aromatici. I composti più rappresentativi sono: benzene, toluene, etilbenzene, o-, m- e p-xilene, iso ed n-propilbenzene, stirene. Tali composti risultano particolarmente tossici ed il loro uso è regolato per legge. L'inquinamento da solventi organici aromatici deriva dal loro impiego in campo industriale e dall'uso di prodotti petroliferi (in particolare benzine). La loro diffusione nell'ecosistema acquatico è legata a perdite che si possono verificare durante le fasi di trasporto e stoccaggio di prodotti derivati dal petrolio. Analogamente a quanto osservato per i solventi clorurati, la contaminazione da solventi aromatici interessa più facilmente le falde acquifere rispetto ai corpi idrici superficiali. A differenza dei primi, tuttavia, i solventi aromatici hanno una densità inferiore ed una viscosità superiore a quella dell'acqua che rendono meno favorito il loro movimento verticale verso le falde.

1. Principio del metodo

Il metodo prevede la determinazione dei solventi organici aromatici in campioni acquosi mediante gascromatografia accoppiata a: a) spazio di testa statico (HS); b) spazio di testa dinamico ("Purge & trap"). Soltanto i composti scarsamente solubili in acqua, relativamente volatili, tendono ad occupare lo spazio di testa e quindi possono essere trasferiti nel gascromatografo; in tal modo è possibile minimizzare eventuali interferenze e/o contaminazioni della colonna gascromatografica e del rivelatore.

1.1 Spazio di testa statico

L'analisi in spazio di testa statico consiste nell'analisi della fase vapore del campione, in equilibrio con la fase liquida, in una fiala ("vial") riscaldata a temperatura costante. La distribuzione dei composti organici tra le due fasi dipende dalla temperatura, dalla tensione di vapore dei singoli composti, dall'influenza della matrice del campione sui coefficienti di attività degli analiti e dal rapporto tra il volume dello spazio di testa e il volume di liquido nella fiala. Anche l'aggiunta di un sale solubile fino a saturazione può influire su detta distribuzione. Nel metodo proposto il campione acquoso, prelevato direttamente dal recipiente utilizzato per il prelievo, viene introdotto in fiale di adeguato volume che vengono chiuse ermeticamente e poste in termostato ad una temperatura e per un tempo definiti; un certo volume di fase vapore viene quindi iniettato in un gascromatografo munito di una colonna contenente una fase stazionaria di media polarità e di un rivelatore a ionizzazione di fiamma di idrogeno (FID). L'identificazione degli idrocarburi aromatici presenti è fatta in base ai tempi di ritenzione dei diversi picchi, avendo cura di mantenere costante la portata del gas di trasporto e badando all'accuratezza delle temperature del forno individuate per l'analisi. Le determinazioni quantitative si basano sul confronto fra le aree dei picchi ottenuti iniettando il campione e le aree dei picchi prodotti da soluzioni di taratura.

1.2 Spazio di testa dinamico

L'analisi in spazio di testa dinamico, proposta in alternativa, consente di raggiungere eleva-

te sensibilità. Il metodo prevede l'estrazione dalla matrice acquosa di sostanze organiche volatili, con bassa solubilità in acqua, mediante il gorgogliamento di un gas inerte in un determinato volume di campione. I composti così estratti vengono intrappolati in un apposito materiale adsorbente. Terminata l'estrazione, la trappola viene riscaldata e gli analiti sono trascinati da un flusso di gas inerte in testa alla colonna cromatografica, separati e quindi rivelati da un rivelatore FID oppure da uno più selettivo quale quello a fotoionizzazione (PID), sensibile ai legami multipli. Successivamente gli analiti vengono identificati mediante i tempi di ritenzione e quantificati in modo del tutto analogo al metodo precedente.

Con opportune scelte tecniche (vedi Appendice), il sistema analitico può essere reso idoneo alla determinazione contemporanea di "solventi organici aromatici" e "solventi clorurati".

2. Campo di applicazione

Il metodo descritto, nelle due diverse modalità, consente la determinazione di benzene, toluene, xileni, etilbenzene, iso ed n-propilbenzene, stirene in acque di scarico e superficiali. Il metodo statico è utilizzabile per concentrazioni di ciascuno dei composti sopra elencati a partire da 10 µg/L. Per taluni composti, in particolari condizioni strumentali è possibile rilevare concentrazioni anche inferiori a 0,1 µg/L. Il metodo dinamico è in grado di rivelare concentrazioni di 0,1 µg/L di ogni singolo idrocarburo aromatico. Per la sua elevata sensibilità questo metodo è applicabile anche alle acque sotterranee.

3. Interferenze e cause di errore

Composti organici diversi dagli idrocarburi aromatici sopra elencati possono avere tempi di ritenzione coincidenti con quelli dei composti in esame. I loro effetti non possono essere evitati o ridotti, come accade nel caso dei rivelatori selettivi, a causa del principio di funzionamento del rivelatore usato che è di tipo universale. Per eliminare tali effetti è necessario introdurre i campioni in due o più colonne di diversa polarità.

Le colonne capillari consentono di ottenere, generalmente, una buona sensibilità ed affidabilità nella determinazione degli analiti in oggetto. L'uso di tali colonne con annessa precolonna permette infatti una buona separazione dei picchi delle sostanze da analizzare da quelli delle sostanze interferenti. La separazione può essere migliorata aumentando la lunghezza della colonna, con conseguente allungamento dei tempi di analisi. Sarà opportuno trovare il miglior compromesso tra risoluzione, durata dell'analisi e sensibilità.

La presenza di composti altobollenti parzialmente coestratti può creare difficoltà durante l'analisi allungandone sensibilmente i tempi. Per rimuovere detti composti è necessario elevare la temperatura della colonna cromatografica fino al valore massimo consentito dalla fase stazionaria impiegata e attendere che la linea di base si stabilizzi prima di passare al raffreddamento del forno e all'introduzione del campione successivo.

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento dell'acqua da analizzare deve essere effettuato in accordo con quanto previsto dalla Sezione 1030 "Metodi di campionamento". Si consiglia l'uso di bottiglie di vetro, chiuse con un tappo a smeriglio di vetro, accuratamente pulite per evitare contaminazioni del campione e risciacquate con l'acqua da analizzare immediatamente prima dell'uso. Non filtrare l'acqua ed evitare ogni operazione che faciliti il degasaggio dei composti organici volatili disciolti.

Riempire la bottiglia fino all'orlo e tappare subito evitando di lasciare spazi gassosi nei quali possano passare i composti più volatili che andrebbero perduti all'apertura della bottiglia, fornendo risultati in difetto.

Le analisi devono essere effettuate al più presto e in ogni caso non oltre 48 ore dal prelievo, conservando il campione in frigorifero a 4°C nel periodo d'attesa.

5. Apparecchiature

5.1 *Bottiglie di vetro* per la raccolta del campione con tappo a tenuta (capacità almeno 100 mL).

5.2 *Flaconcini di vetro ("vials")* adatti per la tecnica in spazio di testa statico, di idonea capacità, con tappo con ghiera di alluminio e guarnizione in silicone teflonata, a chiusura ermetica.

5.3 *Matracci o palloni tarati* di vario volume per la preparazione e la diluizione delle soluzioni a concentrazione nota dei diversi idrocarburi aromatici e per la preparazione delle soluzioni di riferimento per la taratura.

5.4 *Pipette tarate* di vario volume a doppia tacca, classe A.

5.5 *Spatola d'acciaio* per pesate di sostanze solide.

5.6 *Microsiringhe* per liquidi da 10 μL , 50 μL , 250 μL .

5.7 *Siringa per gas* con ago sostituibile da 100-1000 μL (in assenza di autocampionatore).

5.8 *Pinze* per chiusura ed apertura delle "vials".

5.9 *Bilancia tecnica*, risoluzione 0,1 g.

5.10 *Bilancia analitica*, risoluzione 0,1 mg.

5.11 *Gasromatografo*, dotato di un forno per le colonne di sufficiente capacità e di un rivelatore a ionizzazione di fiamma di idrogeno ed eventualmente dotato di autocampionatore idoneo a lavorare alla temperatura selezionata per la termostatazione. Le temperature di iniettore, forno e rivelatore debbono essere controllabili in modo indipendente.

5.12 *Colonna cromatografica*: capillare di vetro o silice fusa con fase stazionaria di media polarità, di opportuna lunghezza e diametro interno; precolonna di pari diametro.

5.13 *Termostato* indipendente per campioni e soluzioni di riferimento, per i casi in cui il gasromatografo non sia dotato di autocampionatore termostato.

5.14 *Elaboratore di dati cromatografici* per la misura delle aree dei picchi ed eventualmente per l'impiego di un metodo di taratura esterna o interna, con possibilità di stampa di dati e cromatogrammi.

Per il metodo in spazio di testa dinamico oltre alla vetreria, microsiringhe, colonne ed accessori cromatografici già indicati si ricorre a:

5.15 *Siringhe monouso* da 5 e 10 mL.

5.16 *Campionatore "Purge and trap"* manuale o automatico.

5.17 *Trappola* costituita da idoneo materiale adsorbente.

5.18 *Gasromatografo* dotato di rivelatore FID oppure a fotoionizzazione.

La vetreria e i materiali impiegati devono essere riservati alla procedura analitica in oggetto. La vetreria di cui ai punti 5.1, 5.2, 5.3 dopo il lavaggio va trattata a 180-200°C per alme-

no 3 ore; i tappi e le guarnizioni vanno lavati in n-pentano e asciugati in stufa a 90°C. Le fiale devono essere trattate di norma a 200°C per almeno 3 ore; nel caso di presenza di composti altobollenti, le fiale andranno trattate a temperature superiori, anche 400°C, ed eventualmente con miscela cromica. All'interno delle siringhe per campionamento gas deve essere fatto passare un flusso di gas inerte dopo ogni iniezione.

6. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere puri per analisi e l'acqua utilizzata deve essere esente da sostanze organiche.

6.1 *Elio o idrogeno puro per gascromatografia*, usato come gas di trasporto, eventualmente passato attraverso una trappola a setacci molecolari tipo 5 A.

6.2 *Idrogeno e aria puri per gascromatografia* usati come combustibile e comburente per il rivelatore a ionizzazione di fiamma di idrogeno, eventualmente purificati attraverso trappole a setacci molecolari tipo 5 A.

6.3 *Setacci molecolari tipo 5 A* attivati a 350°C per alcune ore in corrente di gas inerte.

6.4 *Cloruro di sodio (NaCl)*

6.5 *Alcol metilico (CH₃OH)*

6.6 *Idrocarburi aromatici* (benzene, toluene, etilbenzene, o-, m-, p-xilene, isopropilbenzene, n-propilbenzene, stirene) di elevata purezza per la preparazione delle soluzioni di riferimento.

Verificare che ogni composto dia un solo picco cromatografico nelle condizioni di lavoro previste per le soluzioni di riferimento. In considerazione della composizione molto variabile dei campioni d'acqua da analizzare, è opportuno disporre anche di soluzioni di riferimento di singoli composti oltre che delle miscele.

6.7 *Trifluorobenzene*, oppure *1-Cloro-2-Fluorobenzene*, oppure altra sostanza idonea ad essere usata quale riferimento interno per determinazioni sia di idrocarburi aromatici che di composti organoalogenati.

7. Procedimento

7.1 *Spazio di testa statico*

7.1.1 Preparazione delle soluzioni concentrate (1 mg/mL di ciascun idrocarburo aromatico)

Per determinare le concentrazioni dei diversi idrocarburi aromatici presenti nel campione in esame è consigliabile preparare soluzioni a concentrazione nota dei diversi composti in acqua e applicare a queste la stessa tecnica di preparazione usata per campioni incogniti (7.1.4). Pesare 100 mg di ciascun composto da dosare trasferendo con una microsiringa un'aliquota della soluzione di riferimento commerciale in palloni tarati da 100 mL. Il volume dell'aliquota da prelevare si può calcolare dal valore della densità del riferimento utilizzato. L'accuratezza dei volumi prelevati viene verificata attraverso la pesata del singolo analita. Portare a volume con metanolo (6.5) mescolando con cura. Queste soluzioni, conservate in frigorifero, sono stabili un mese.

7.1.2 Preparazione della soluzione mista (0,01 mg/mL di ciascun idrocarburo aromatico)

In un pallone tarato da 100 mL introdurre circa 80 mL di metanolo e aggiungere con una pipetta 1 mL di ciascuna delle soluzioni 7.1.1. Portare a volume con metanolo mescolando con cura.

7.1.3 Preparazione della soluzione diluita (0,1 mg/L di ciascun idrocarburo aromatico)

In un pallone tarato da 100 mL introdurre circa 90 mL di acqua esente da sostanze organiche e aggiungere con una pipetta 1 mL della soluzione 7.1.2. Portare a volume mescolando con cura. Questa soluzione acquosa deve essere preparata quotidianamente. A partire da questa soluzione (o eventualmente da una di maggior concentrazione) preparare almeno tre diverse soluzioni di taratura e ricavare le rette di taratura per i singoli composti.

7.1.4 Preparazione del campione

Introdurre un idoneo volume di campione (generalmente da 5 a 15 mL) in una "vial" da 10 mL o 20 mL, in modo che il volume di liquido sia circa 3/4 del totale, prelevandola direttamente dal recipiente utilizzato per il prelievo; saturare con cloruro di sodio, chiudere la "vial" ermeticamente e agitare vigorosamente per favorire la dissoluzione del sale; termostatare alla temperatura e per il tempo predeterminati.

7.1.5 Analisi

Analizzare almeno tre soluzioni di riferimento, seguendo la procedura indicata in (7.1.4) per la preparazione del campione e applicando le condizioni riportate in Tab. 1. Tali condizioni hanno carattere esemplificativo e potranno essere ottimizzate dagli operatori in funzione della strumentazione disponibile e della matrice analizzata.

Eseguire l'analisi dei campioni preparati seguendo la procedura (7.1.4) applicando le stesse condizioni operative utilizzate per la costruzione delle curve di taratura. Identificare i diversi composti presenti nel campione confrontando i tempi di ritenzione dei picchi presenti nei cromatogrammi del campione e delle soluzioni di riferimento, acquisiti nelle stesse condizioni cromatografiche. Misurare le aree di ciascun picco nei cromatogrammi ottenuti e calcolare la concentrazione di ciascun idrocarburo aromatico tramite confronto con le rette di taratura.

Tabella 1: Condizioni operative tipiche per l'analisi mediante spazio di testa statico

Temperatura campione	80°C
Tempo di termostatazione	20 minuti
Temperatura iniettore	200-250°C
Volume iniettato della fase vapore	100 µL (manualmente o mediante autocampionatore)

Verificare giornalmente, utilizzando almeno due soluzioni di riferimento diverse, che i risultati ottenuti siano entro la variabilità analitica definita al Paragrafo (9.1).

Tale metodo (riferimento esterno) presuppone la possibilità di introdurre quantità di campione molto esatte o comunque molto riproducibili (si presta pertanto all'uso di autocampionatori). In caso contrario è opportuno usare la tecnica del riferimento interno. In tal caso, aggiungere alle soluzioni di riferimento e ad ogni campione una soluzione di riferimento interno in concentrazione tale da avere un picco di area apprezzabile. È necessario un dosaggio del volume di riferimento interno estremamente riproducibile al fine di ottenere la medesima concentrazione in tutte le soluzioni.

Un esempio di cromatogramma di una soluzione mista di riferimento (20 µg/L, per ciascun analita) ottenuto con l'analisi mediante spazio di testa statico è riportato in Fig. 1.

7.2 Spazio di testa dinamico

7.2.1 Preparazione delle soluzioni di riferimento

Preparare una soluzione in metanolo contenente 0,2 mg/mL di ciascun idrocarburo aromatico da dosare. Tale soluzione, conservata a 4°C, è stabile un mese. Dalla soluzione precedente preparare una soluzione intermedia di 2 mg/L in metanolo, a partire dalla quale preparare almeno tre differenti soluzioni, in acqua, con cui allestire idonee rette di taratura per ogni composto. Esempio di concentrazioni utilizzabili per la taratura: 0,5 mg/L; 5 mg/L; 20 mg/L. Dette soluzioni vanno preparate al momento dell'uso.

7.2.2 Analisi

Le soluzioni di riferimento (almeno tre) e i campioni incogniti vengono introdotti direttamente, o mediante autocampionatore, nel dispositivo "Purge and trap" in volume opportuno, generalmente variabile da 5 mL a 10 mL. Applicare le condizioni riportate in Tab. 2. Tali condizioni hanno carattere esemplificativo e potranno essere ottimizzate dagli operatori in funzione della strumentazione disponibile e della matrice analizzata.

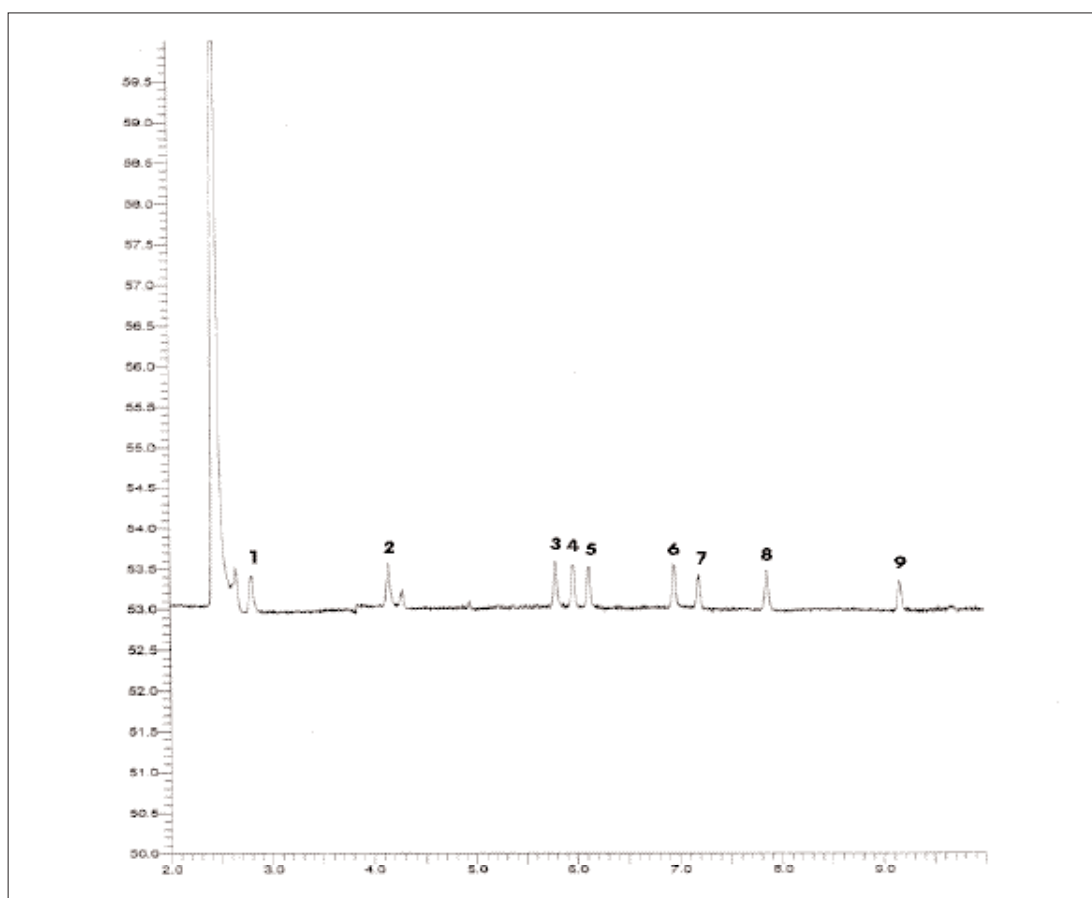


Figura 1: Gascromatogramma di una soluzione mista di riferimento (20 µg/L, per ciascun analita) analizzata con lo spazio di testa statico. Condizioni gascromatografiche. Precolonna di silice fusa senza fase, di pari diametro della colonna analitica; colonna gascromatografica: DB WAX, lunghezza: 30 m, diametro interno (i.d.)=0,32 mm, spessore film minimo=0,25 µm; temperatura iniettore: 250°C; temperatura del rivelatore (FID): 270°C; gas di trasporto: elio o idrogeno puri per gascromatografia; Programma di temperatura - TEMP1: 40°C; TIME1: 2 minuti; RATE1: 5°C/min; TEMP2: 100°C; TIME2: 0 minuti; RATE2: 10°C/min; TEMP3: 160°C; TIME3: 0 minuti.
1=benzene; 2=toluene; 3=etilbenzene; 4=p-xilene; 5=m-xilene; 6=cumene; 7=o-xilene; 8=n-propilbenzene; 9=stirene.

Identificare i diversi composti presenti nel campione confrontando i tempi di ritenzione dei picchi presenti nei cromatogrammi del campione e delle soluzioni di riferimento. Il campione e le soluzioni di riferimento devono essere iniettati nelle stesse condizioni. Misurare le aree di

Tabella 2: Condizioni operative tipiche per l'analisi mediante spazio di testa dinamico	
Temperatura iniziale trappola	Una temperatura bassa (meglio se <0°C, comunque non >25°C) garantisce una migliore possibilità di intrappolamento per gli analiti, soprattutto quelli più volatili.
"Purge"	In questa fase il gas passa attraverso il campione, contenuto in apposita ampolla, e gorgoglia alcuni minuti trasferendo gli analiti alla trappola; tempo di gorgogliamento consigliato: 12 minuti; flusso 40 mL/min.
"Dry purge"	Serve a rimuovere l'acqua o l'eventuale umidità dalla trappola. Durata: circa un minuto.
"Desorb preheat"	È usato per riscaldare la trappola ad alta temperatura in modo che gli analiti vengano rilasciati dall'adsorbente: in questa fase non vi è flusso di gas; temperatura consigliata 230°C.
Desorbimento	Gli analiti vengono desorbiti dalla trappola dal gas di trasporto e trasferiti al gascromatografo: in questa fase, della durata di circa 4 minuti, la temperatura consigliata è di 250°C.
Pulizia	In questa fase, in cui il gas passa attraverso il sistema per rimuovere eventuali residui di analiti e tracce di umidità rimaste nel sistema, la trappola è portata ad alta temperatura (280°C o superiore) per un tempo di almeno 15 minuti. Dopo questa fase si ritorna alle condizioni di "stand by".
Trappola	Tenax oppure carbone o altri materiali adsorbenti o loro miscele.
Gas di "make up"	Elio (30 mL/min).

ciascun picco nei cromatogrammi ottenuti e calcolare la concentrazione di ciascun idrocarburo aromatico tramite confronto con le rette di taratura.

Verificare giornalmente, utilizzando almeno due soluzioni di riferimento diverse, che i risultati ottenuti siano entro la variabilità analitica definita al Paragrafo (9.2).

Tale metodo (riferimento esterno) presuppone la possibilità di introdurre quantità di campione molto esatte o comunque molto riproducibili (si presta pertanto all'uso di autocampionatori). In caso contrario è opportuno usare la tecnica del riferimento interno. In tal caso, aggiungere alle soluzioni di riferimento e ad ogni campione una soluzione di riferimento interno in concentrazione tale da avere un picco di area apprezzabile. È necessario un dosaggio del volume di riferimento interno estremamente riproducibile al fine di ottenere la medesima concentrazione in tutte le soluzioni.

Un esempio di cromatogramma di una soluzione mista di riferimento (2 µg/L, per ciascun analita) ottenuto con l'analisi mediante spazio di testa dinamico è riportato in Fig. 2.

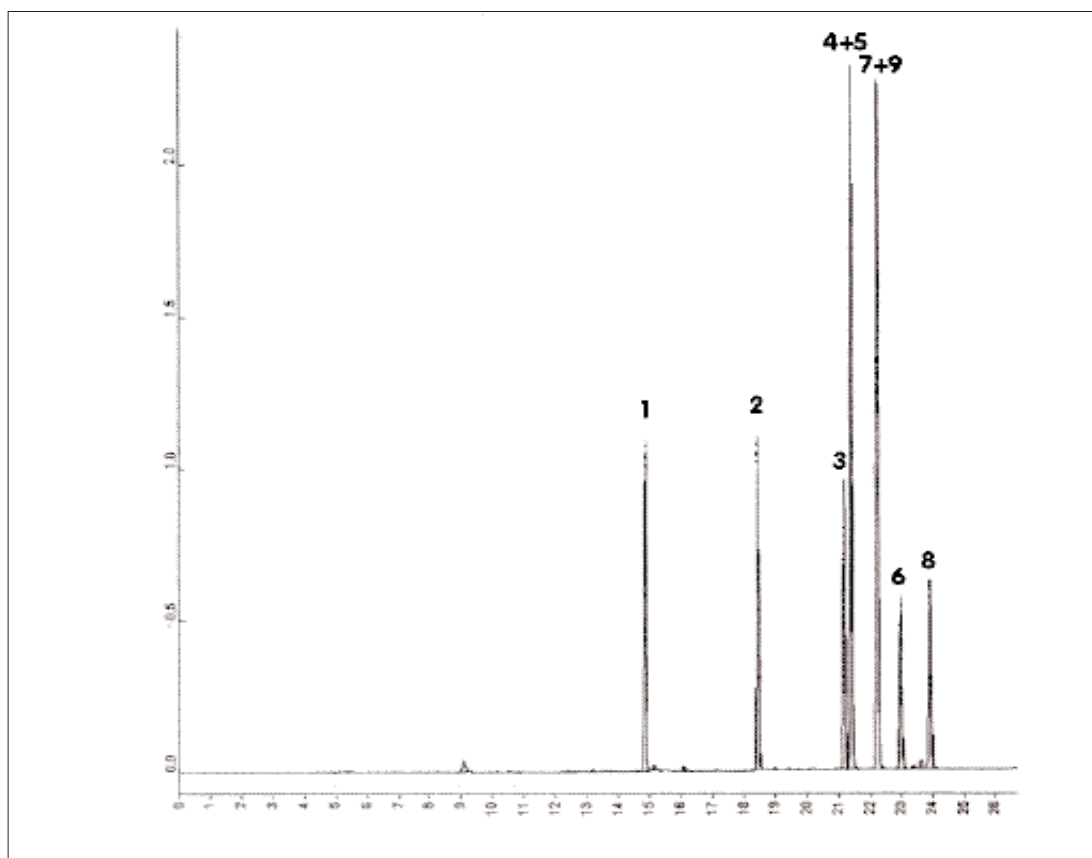


Figura 2: Gascromatogramma di una soluzione mista di taratura (2 µg/L, per ciascun analita) analizzata con lo spazio di testa dinamico. Condizioni gascromatografiche. Precolonna: di silice fusa senza fase, di pari diametro della colonna analitica; colonna gascromatografica: DB 624; lunghezza: 75 m; diametro interno (i.d.): 0,53 mm; temperatura del rivelatore (PID): 250°C; gas di trasporto: elio o idrogeno puri per gascromatografia; Programma di temperatura - TEMP1: 37°C; TIME1: 8 minuti; RATE1: 10°C/min; TEMP2: 160°C; TIME2: 12 minuti; RATE2: 20°C/min; TEMP3: 200°C; TIME3: 5,7 minuti.

1=benzene; 2=toluene; 3=etilbenzene; 4=p-xilene; 5=m-xilene; 6=cumene; 7=o-xilene; 8=n-propilbenzene; 9=stirene.

8. Calcoli

8.1 Metodo di taratura diretta o con riferimento esterno

Costruire le rette di taratura per i singoli analiti, accertandosi di operare nel campo linearità dello strumento, riportando in grafico l'area del picco del composto (A) in funzione della concentrazione del composto stesso ed interpolando i punti sperimentali con il metodo dei minimi quadrati. Ricavare il coefficiente angolare (a) e l'intercetta (b) della retta di taratura. La concentrazione incognita di ogni composto è data dalla relazione:

$$C = \frac{A - b}{a} \cdot \frac{V_f}{V_i}$$

dove:

- C = concentrazione (µg//L) del composto incognito;
- A = area del picco dell'analita nella miscela incognita;
- b = valore dell'intercetta della retta di taratura;
- a = valore del coefficiente angolare della retta di taratura;
- V_f = volume (mL) dell'estratto finale;
- V_i = volume (mL) del campione acquoso.

8.2 Metodo con riferimento interno

Nel caso in cui si utilizzi il riferimento interno, riportare in grafico il rapporto area picco composto/area picco riferimento interno (A/A_{si}) in funzione della concentrazione del composto stesso. La concentrazione incognita di ogni composto è data dalla relazione:

$$C = \frac{A/A_{si} - b}{a} \cdot \frac{V_f}{V_i}$$

dove:

C = concentrazione ($\mu\text{g/L}$) del composto incognito;
 A = area del picco dell'analita nella miscela incognita;
 A_{si} = area del picco di riferimento interno nella miscela incognita;
 b = valore dell'intercetta della retta di taratura;
 a = valore del coefficiente angolare della retta di taratura;
 V_f = volume (mL) dell'estratto finale;
 V_i = volume (mL) del campione acquoso.

Accertarsi che la concentrazione del campione sia all'interno dell'intervallo di concentrazione utilizzato per la curva di taratura.

9. Qualità del dato

9.1 Spazio di testa statico

Prove effettuate ($n=5$) da tre laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti $20 \mu\text{g/L}$ di ciascun analita hanno fornito valori del coefficiente di variazione, $CV(\%) = (\text{scarto tipo}/\text{valore medio}) \cdot 100$, compresi tra 2,5% e 7,7% e recuperi tra il 91% e il 105%. Va tenuto presente che la precisione e l'accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

9.2 Spazio di testa dinamico

Prove effettuate ($n=5$) da cinque laboratori su soluzioni sintetiche di acqua deionizzata contenenti $2 \mu\text{g/L}$ di ciascun analita hanno fornito valori del coefficiente di variazione compresi tra 2,0% e 3,4% e recuperi tra l'87% e il 100%. Va tenuto presente che la precisione e l'accuratezza di un metodo generalmente peggiorano all'aumentare della complessità della matrice.

Nota: si consiglia ai laboratori di attivare, in accordo con le norme internazionali più recenti, dei programmi di controllo formale sulla qualità dei dati prodotti. Ciò si può realizzare verificando le proprie prestazioni attraverso analisi effettuate, ad intervalli regolari di tempo, su materiali di riferimento certificati prodotti da organismi internazionali e su materiali di riferimento non certificati (carte di controllo). Informazioni sul tipo di materiali certificati e sugli organismi che li producono sono fornite nella Sezione 1040 "Qualità del dato analitico".

Il materiale di riferimento non certificato va caratterizzato in termini di valore medio ed incertezza ad esso associata, rispetto al quale si verificano gli scostamenti di misure giornaliere condotte in parallelo con l'insieme dei campioni incogniti da determinare.

APPENDICE

A) Spazio di testa statico

Il sistema analitico può essere adattato alla contemporanea determinazione dei "solventi clo-

rurati". Si può utilizzare un gascromatografo bicolonna, oppure operare una scelta accurata di un'unica colonna di fase opportuna (ad esempio 94% metilpolisilossano e 6% cianopropilfenilpolisilossano), un doppio rivelatore di cui uno selettivo per le sostanze alogenate (ECD) ed uno universale (FID) e un sistema di elaborazione dati in grado di acquisire i dati da due rivelatori contemporaneamente. Nel caso si utilizzino due colonne, gli analiti in ingresso all'iniettore verranno ripartiti, dopo la precolonna e tramite "press-fit", alle due diverse colonne cromatografiche collegate ai due diversi rivelatori. In questo caso si ricorrerà all'iniezione di un volume maggiore di campione.

Nel caso si utilizzi una sola colonna, il rivelatore FID verrà montato in parallelo all'ECD: un partitore di flusso all'uscita della colonna cromatografica, suddividerà il flusso tra i due rivelatori permettendo di analizzare anche campioni contenenti quantità elevate di composti clorurati o di confermare sostanze per le quali il tempo di ritenzione non sia l'elemento univoco di riconoscimento.

B) Spazio di testa dinamico

Utilizzando una colonna di lunghezza superiore alle normali capillari impiegate per spazio di testa statico, e cioè da 75 m, e due rivelatori in parallelo, il rivelatore a fotoionizzazione PID e l'ELCD, si può fare riferimento a metodiche in grado di determinare contemporaneamente fino a 60 composti, tra idrocarburi aromatici e alogenoderivati.

BIBLIOGRAFIA

APHA, AWWA, WEF (1998): *"Standard methods for the examination of water and wastewater"*, XX Ed., (Washington, APHA).

U.S. Environmental Protection Agency (1991): *"Volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gas chromatography with photoionization and electrolytic conductivity detectors in series"*. Method 502.2 in *"Methods for the determination of organic compounds in finishing drinking water and raw source water"*. U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Lab., Cincinnati, Ohio.