

Determination of volatile and semi volatile compounds in water by autoSPME/GCMS - GCMSMS Validation and proficiency testing

**Rino Calori, Manuela Di Giovanni, Maria Ferrari,
Barbara Romagnoli, Maurizio Falchieri, Cecilia
Bergamini**

**Laboratorio Integrato
Unità strumentale
ARPA Emilia Romagna
Nodo di Bologna**

Idrocarburi policiclici aromatici

- Fonti di inquinamento ambientale
 - Naturale
 - Antropica
- Normativa per la qualità delle acque destinate al consumo umano
 - D.L. 31/2001: attuazione della direttiva 98/83/CE

Limite per

benzo[a]pirene

→ 10 ng/L

Limite per la somma

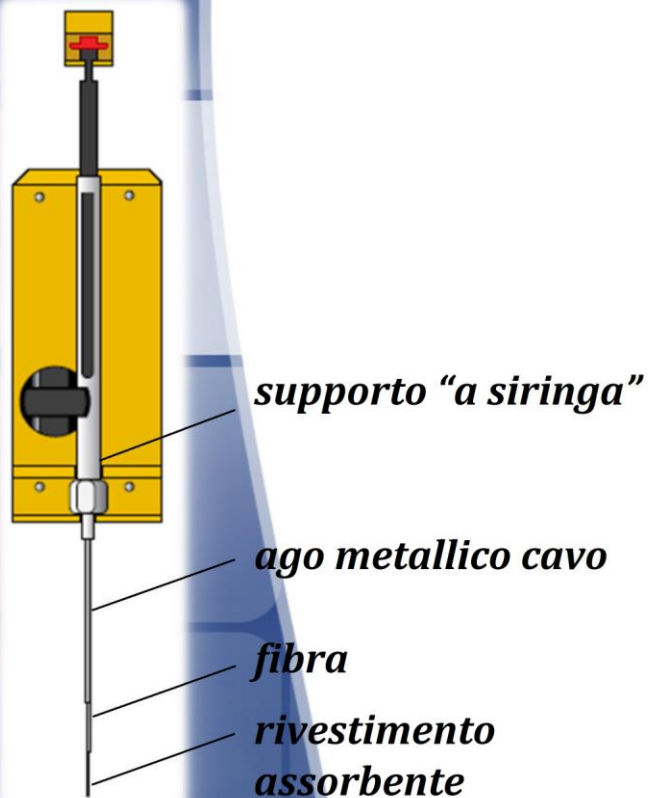
benzo[b+j]fluorantene

benzo[k]fluorantene

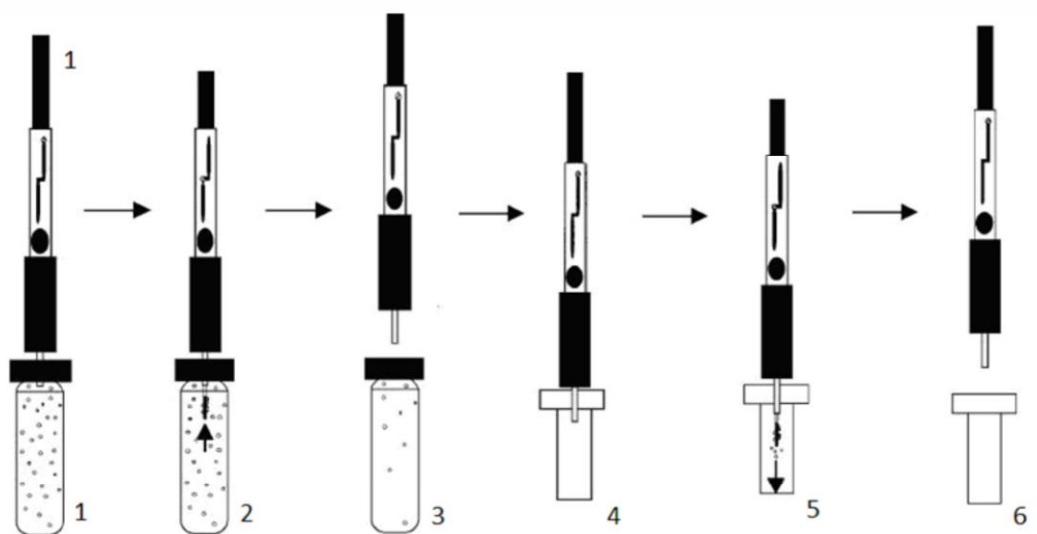
benzo[ghi]perilene

indeno[1,2,3-cd]pirene

→ 100 ng/L



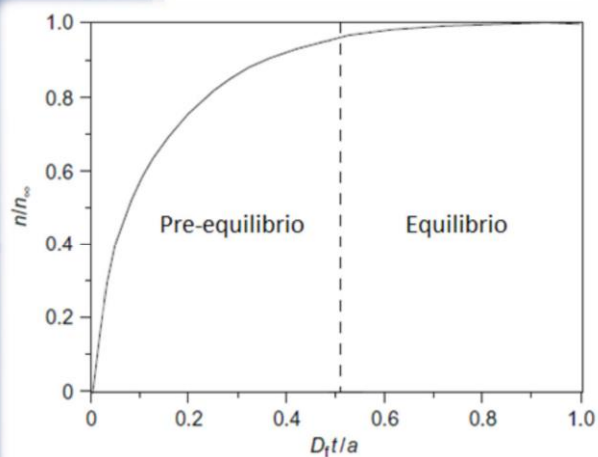
*Schema dell'apparecchiatura
 utilizzata per l'SPME*



*Schematizzazione delle fasi di estrazione e introduzione del campione
 nell'analizzatore tramite SPME*

Dipendenze nell'assorbimento:

- Tipo di fibra
- Temperatura di assorbimento
- Tempo di assorbimento

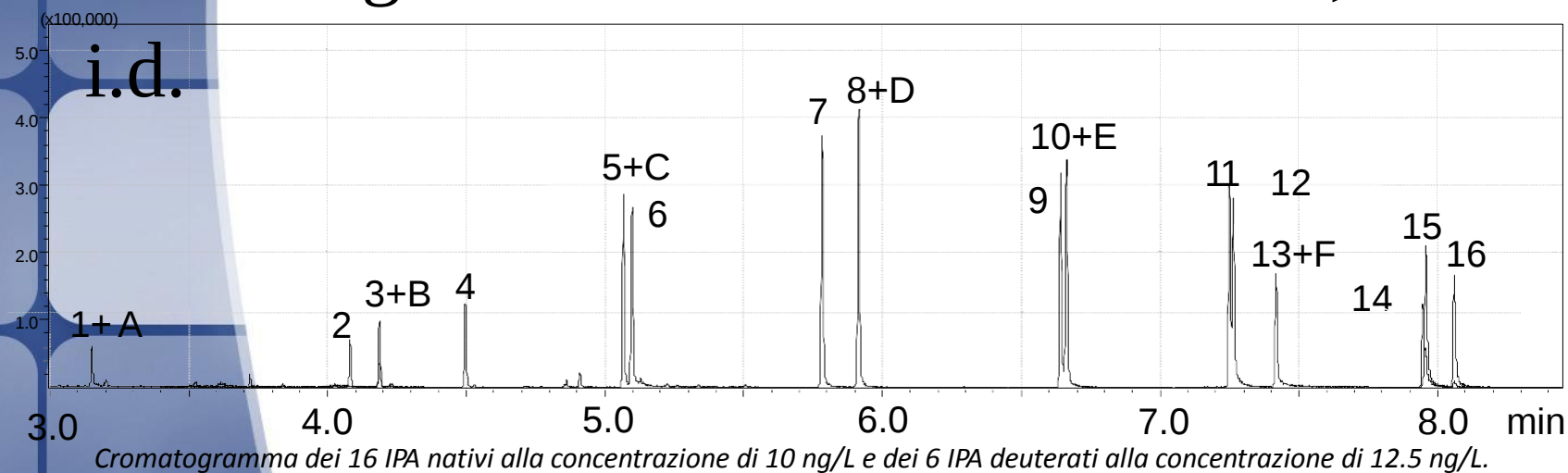


*Andamento della quantità di
 analita estratto in funzione del
 tempo di estrazione*

Dipendenze nel desorbimento:

- Tempo di desorbimento
- Temperatura di desorbimento

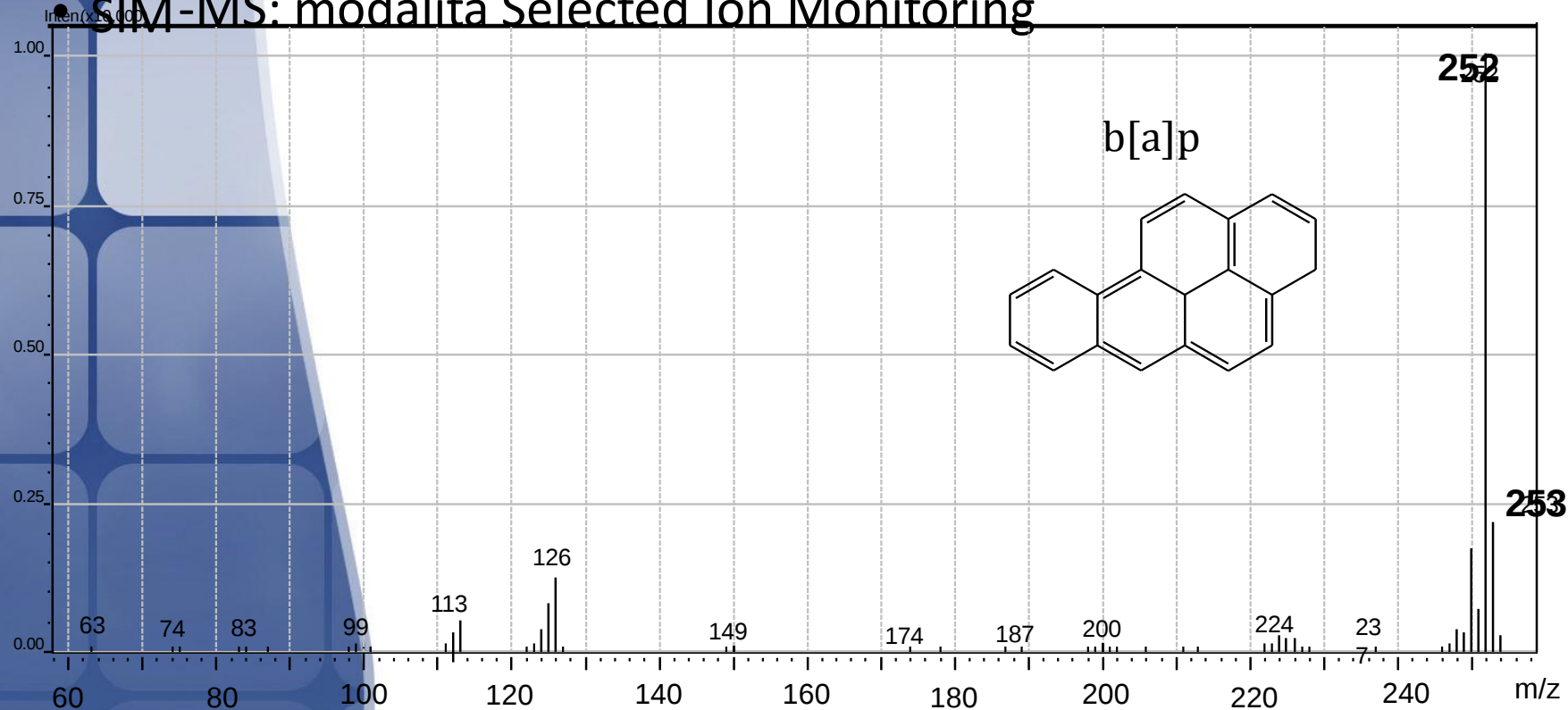
- Cromatografia FAST: colonna 10 m x 0,1 mm



1	Naftalene	9	Benzo[a]antracene	A	Naftalene-D8
2	Acenaftilene	10	Crisene	B	Acenaftene-D10
3	Acenaftene	11	Benzo[b]fluorantene	C	Fenantrene-D10
4	Fluorene	12	Benzo[k]fluorantene	D	Pirene-D10
5	Fenantrene	13	Benzo[a]pirene	E	Crisene-D12

GC/MS

• SIM-MS: modalità Selected Ion Monitoring



Scan di massa del Benzo[a]pirene

GC/MS

- SIM-MS: modalità Selected Ion Monitoring

	TARGET ION (m/z)	QUALIFIER ION (m/z)	IS	TARGET ION IS (m/z)
Naftalene	128	129	Naftalene-D8	138
Acenaftilene	152	153	Acenaftene-D10	164
Acenaftene	154	153		
Fluorene	166	165	Fenantrene-D10	188
Fenantrene	178	176		
Antracene	178	176		
Fluorantene	202	200	Pirene-D10	212
Pirene	202	200		
B[a]A	228	226	Crisene-D12	240
Crisene	228	226		
B[b]F	252	253		
B[k]F	252	253		
B[a]P	252	253	Perilene-D12	264
IP	276	138		
DB[ah]A	278	279		
B[ghi]P	276	138		

Condizioni del metodo EPA 8272

- Utilizzo di 1.5 mL di campione → 20 mL
- Flocculazione e centrifugazione → eliminata
- Estrazione con fibra di PDMS da 7 µm
 - Tempo di assorbimento di 50 minuti
 - Temperatura di assorbimento di 40 °C
 - Tempo di desorbimento di 3.10 minuti
- Analisi con GC/MS
 - Colonna GC da 60 m x 0.25 mm di HP5-MS
 - Corsa cromatografica di 35 minuti
 - Rivelazione in modalità SIM

Cromatografia FAST

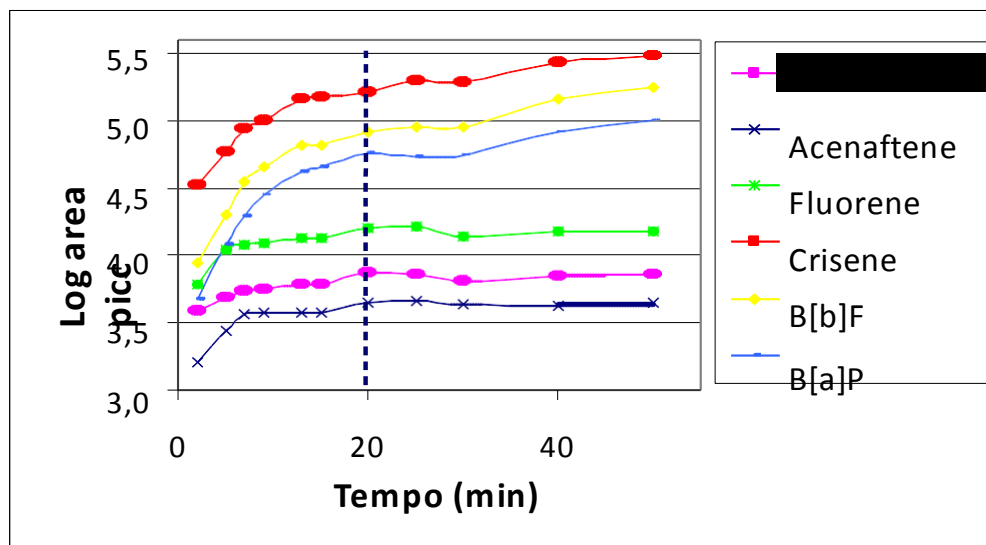
Ottimizzazione delle condizioni di estrazione

Condizioni di estrazione:

Fibra: PDMS da 7 μm

Tempo di assorbimento: 20 min

Tempo di assorbimento



Andamento della quantità di analita estratto in funzione del tempo di estrazione. Ogni punto è stato normalizzato rispetto allo standard interno e mediato su tre misure. I campioni analizzati erano ad una concentrazione di 10 ng/L con lo standard interno ad una concentrazione di 12,5 ng/L.

Ottimizzazione delle condizioni di estrazione

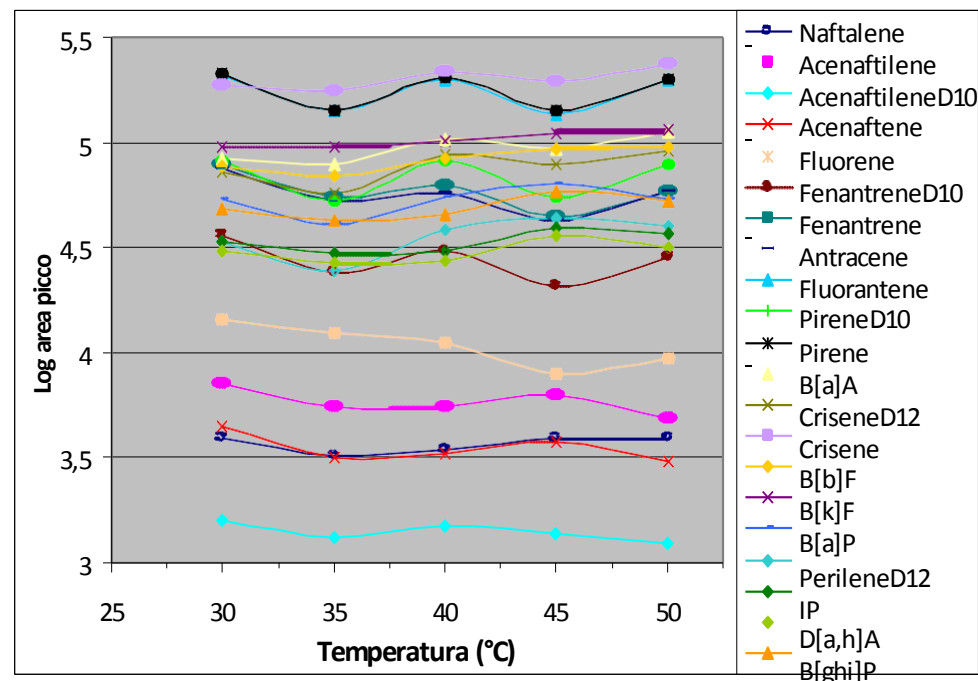
Condizioni di estrazione:

Fibra: PDMS da 7 μm

Tempo di assorbimento: 20 min

Temperatura di assorbimento: 30 °C

Temperatura di assorbimento



Andamento della quantità di analita estratto in funzione della temperatura di estrazione. Ogni punto è stato normalizzato rispetto allo standard interno e mediato su tre misure. I campioni analizzati erano ad una concentrazione di 10 ng/L con lo standard interno ad una concentrazione di 12,5 ng/L.

Ottimizzazione delle condizioni di estrazione

Condizioni di estrazione:

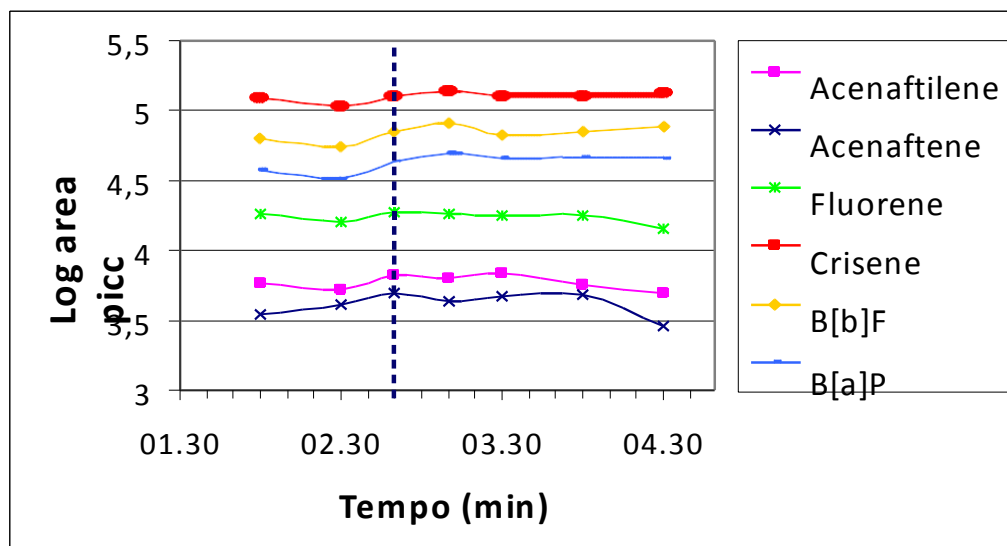
Fibra: PDMS da 7 μm

Tempo di assorbimento: 20 min

Temperatura di assorbimento: 30 °C

Tempo di desorbimento: 2.50 min

Tempo di desorbimento



Andamento della quantità di analita estratto in funzione del tempo di desorbimento. Ogni punto è stato normalizzato rispetto allo standard interno e mediato su tre misure. I campioni analizzati erano ad una concentrazione di 10 ng/L con lo standard interno ad una concentrazione di 12,5 ng/L.

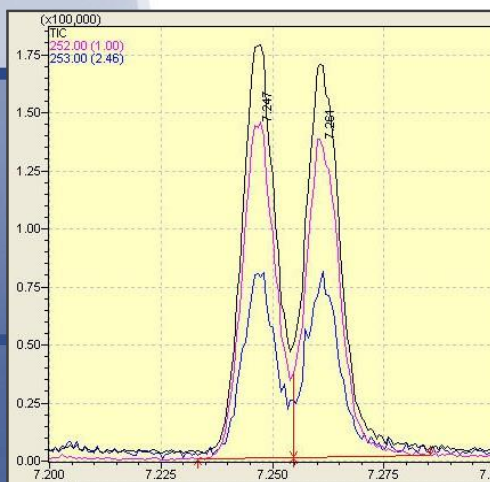
Ottimizzazione delle condizioni

Condizioni di analisi:

Temperatura iniettore: 280°C

Velocità di flusso: 62 cm/sec

Programma termico: 40-320°C, 40 °C/min



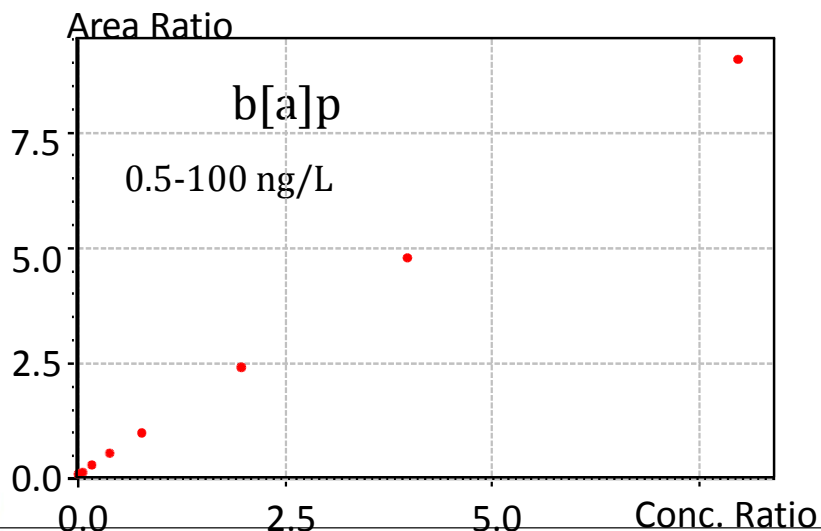
Picchi cromatografici di benzo[b]fluorantene e benzo[k]fluorantene utilizzando come velocità di flusso 62 cm/sec e come rampa di riscaldamento 40°C/min

VELOCITÀ DI FLUSSO (cm/sec)	VELOCITÀ DI RISCALDAMENTO (°C/min)	RISOLUZIONE
55	40	0.747058
55	45	0.727629
55	50	0.584416
60	40	0.777493
60	45	0.716062
60	50	0.597152
62	40	0.785945
62	45	0.687706
62	50	0.597152
65	40	0.748760
65	45	0.660335
65	50	0.671937

Tabella riassuntiva della risoluzione della coppia critica benzo[b]fluorantene/benzo[k]fluorantene combinando varie velocità di flusso e rampe di riscaldamento. I campioni erano ad una concentrazione di 10 ng/L.

Costruzione del metodo di calibrazione

*Curva di calibrazione
del benzo[a]pirene
costruita seguendo il
metodo messo a punto*



$$Y = 1.134589X + 4.363434e-0.02$$

$$R^2 = 0.9984796$$

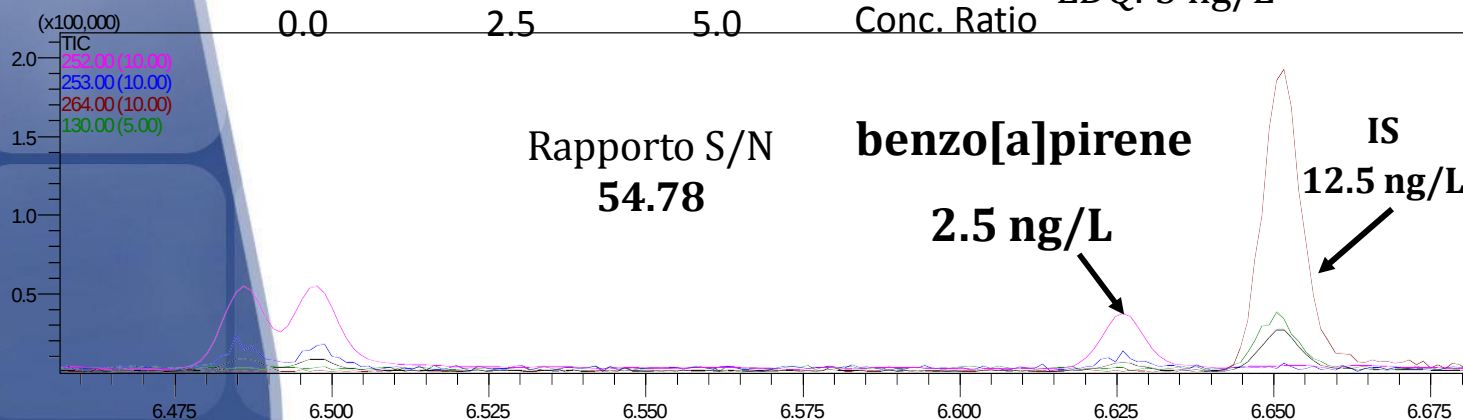
$$R = 0.9992395$$

Limite di Rilevabilità

LDR: 2.5 ng/L

Limite di Quantificazione

LDQ: 3 ng/L



*Cromatogramma dello standard per la retta di taratura ad una concentrazione di 2,5 ng/L per gli IPA
nativi e di 12,5 ng/L per i deuterati*

Validazione

Parametri scelti per la validazione:

- Campo di applicazione (3-100 ng/L)
- Intervallo di linearità ($R^2 > 0.98$)
- Precisione ($CV\% < 25\%$)
- Recupero (70-130%)
- Deviazione standard ($0,11 \cdot C \leq S_r \leq 0,33 \cdot C$)

Risultati:

Validazione

Validazione al livello di concentrazione di 2.5 ng/L utilizzando la fibra da 7 um

Analita	R2	CV %	Recupero %	Sr -12 repliche- (ng/L)	Media misure (ng/L)
Naftalene	0.92	26	100	0.639	2.50
Acenaftilene	0.99	17	107	0.447	2.67
Acenaftene	0.99	15	100	0.370	2.51
Fluorene	0.99	14	92	0.334	2.30
Fenantrene	0.99	0,28 ≤ Sr ≤ 0,37		0.124	2.56
Antracene	0.99	4	103	0.098	2.57
Fluorantene	0.99	12	113	0.333	2.83
Pirene	0.99	16	119	0.479	2.77
Benzo[a]antracene	0.99	11	110	0.305	2.76
Crisene	0.99	10	104	0.262	2.59
Benzo[b]fluorantene	0.99	11	109	0.294	2.74
Benzo[k]fluorantene	0.98	11	104	0.294	2.60
Benzo[a]pirene	0.98	6	99	0.145	2.48
Indeno[1,2,3-cd]pirene	0.98	10	106	0.253	2.65
Dibenzo[ah]antracene	0.99	10	100	0.257	2.49
Benzo[ghi]perilene	0.98	13	108	0.343	2.69

Risoluzione delle criticità: modifica del metodo di estrazione

Le criticità sono da ricondurre al metodo di estrazione

Nuova ottimizzazione dei parametri:

- Fibra PDMS con spessore di **30 µm**
- Tempo di estrazione: **20 minuti**
- Temperatura di estrazione: **30°C**
- Tempo di desorbimento: **3.10 minuti**

Risultati:

Nuova validazione

Analita	R2 7 µm	R2 30 µm	CV % 7 µm	CV% 30 µm	Scarto tipo 7 µm	Scarto tipo 30 µm
Naftalene			%	%	ng/L	ng/L
	0.92	0.99	26	5	0.639	0.118
Acenaftilene	0.99	0.99	17	7	0.447	0.183
Acenaftene	0.99	0.99	15	3	0.370	0.069
Fluorene	0.99	0.99	14	7	0.334	0.169
Fenantrene	0.99	0.99	5	7	0.124	0.182
Antracene	0.99	0.99	4	6	0.098	0.156
Fluorantene	0.99	0.99	12	7	0.333	0.170
Pirene	0.99	0.99	16	5	0.479	0.120
Benzo[a]antracene	0.99	0.99	11	5	0.305	0.131
Crisene	0.99	0.99	10	5	0.262	0.137
Benzo[b+j]fluorantene	0.99	0.99	11	6	0.294	0.164
Benzo[k]fluorantene	0.98	0.99	11	6	0.294	0.152
Benzo[a]pirene	0.98	0.99	6	9	0.145	0.213

Variazioni definitive apportate

PARAMETRI DI CONFRONTO	EPA 8272 originale	EPA 8272 modificato
Volume di campione utilizzato	1.5 mL	20 mL
Preparazione del campione	Flocculazione e centrifugazione	Assente
Fibra per l'estrazione	PDMS da 7 µm	PDMS da 30 µm
Tempo di assorbimento	50 minuti	20 minuti
Temperatura di assorbimento	40°C	30°C

Confronto con altri metodi ufficiali

PARAMETRI DI CONFRONTO

Volume di campione
necessario

EPA 8272
modificato

20 mL

APAT IRSA
CNR 5080

2 L

ISS.CAB.039

1 L

Preparazione del
campione

SPME

- Estrazione liquido-liquido
- TLC preparativa

- Estrazione liquido-liquido
- SPE

Separazione/rivelazione

GC/MS

0.3 - 2.5 ng/L

HPLC/fluorescenza
NR

GC/FID

≥ 2.5 ng/L

LDR

4 ng/L

> 5 ng/L

NR

LDQ

Tempo di analisi per
campione

minimo 30 min

minimo 120 min

minimo 180 min

Confronto su campioni reali

CAMPIONE	LABORATORIO	METODO DI ANALISI	FENANTRENE (µg/L)	FLUORANTENE (µg/L)
a)	Laboratorio 1	Metodo A	0.31 ± 0.14	0.14 ± 0.06
	Laboratorio 2	Metodo A	0.40 ± 0.17	0.19 ± 0.08
	Laboratorio 2	Metodo B	0.31	0.21
	Laboratorio 1	Metodo A	0.62 ± 0.27	0.35 ± 0.15
b)	Laboratorio 2	Metodo A	0.50 ± 0.22	0.35 ± 0.15
	Laboratorio 2	Metodo B	0.49	0.30
	Laboratorio 1	Metodo A	0.60 ± 0.26	0.38 ± 0.17
	Laboratorio 2	Metodo A	0.72 ± 0.32	0.42 ± 0.18
	Laboratorio 2	Metodo B	0.57	0.56

Laboratorio 1: ARPA Bologna

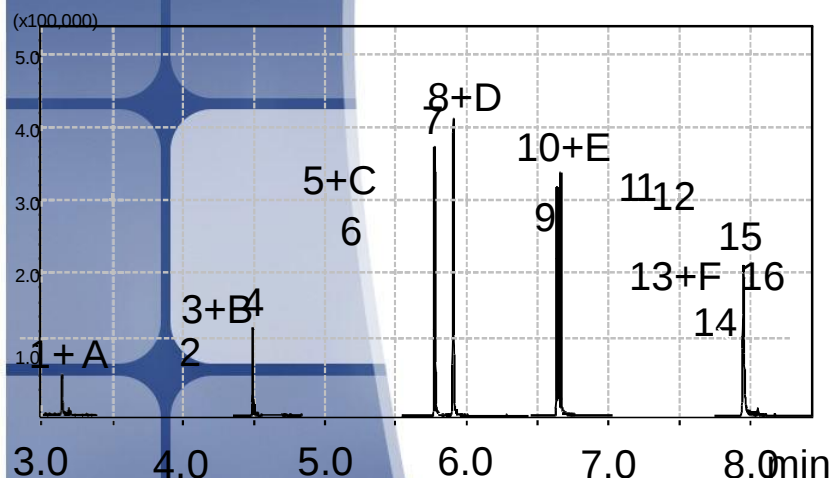
Laboratorio 2: Laboratorio del gestore dell'acquedotto

Metodo A: metodo 8272 modificato

Metodo B: metodo APAT IRSA 5080

IPA in acqua HS/SPME FastGCMS

LGC Aquacheck Round 448

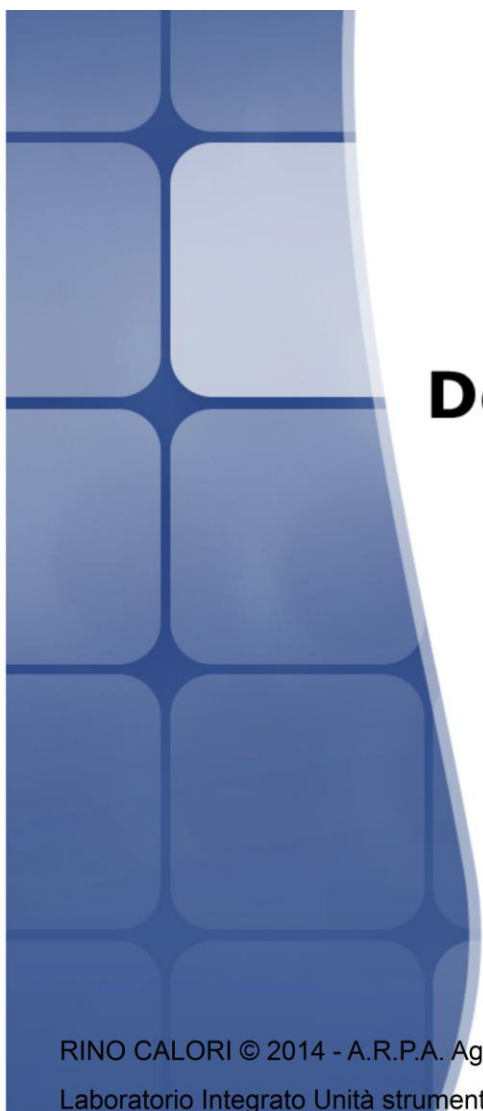


ANALITA	C (ng/l)	Assigned value	Z score
Naftalene	18,6	22,1	1.60
Acenaftilene	18,1	21,94	1,75
Fluorene	15,5	18,45	1,48
Crisene	20,5	24,3	1,56
B(b)Fl	20,9	24,37	1,42
I(123)cdP	18,8	22,64	1,70

Satisfactory range
"2 < Z score < 2

Conclusioni

- Metodo sensibile
- Metodo riproducibile
- Metodo idoneo ad analisi di routine
 - Completamente automatizzato
 - Bassi costi
 - Tempi ridotti



UNI 10889 2001

Determinazione di VOC e VOX

Metodo HS-SPME-GCMS

Composti Organici Volatili VOC e Idrocarburi Volatili Alogenati VOX

- Fonti di inquinamento ambientale: ANTROPICA
 - Diffusione e uso a livello commerciale e industriale
 - Decomposizione di composti organici alto PM per mezzo di composti clorati e ossidanti
- Normativa per la qualità delle acque destinate al consumo umano D.LGS 31/2001, attuazione della direttiva 98/83/CE fissa limiti

per BENZENE	1,0 µg/L
1,2 DICLOROETANO	3,0 µg/L
✓ CLORURO DI VINILE CVM	0,5 µg/L



Composti Organici Volatili VOC e Idrocarburi Volatili Alogenati VOX

D.LGS 31/2001

Performance minime del metodo:

Esattezza benzene 25% I.d.I.
 1,2 dicloroetano 25% I.d.I.

Precisione benzene 25% I.d.I.
 1,2 dicloroetano 25% I.d.I.

LDR benzene 25% I.d.I.
 1,2 dicloroetano 10% I.d.I.

METODO

GC Parameters

Column: Rxi"624Sil 30 mt. X 0.25 mm ID X 1.4 µm

Column oven temp: 35 °C

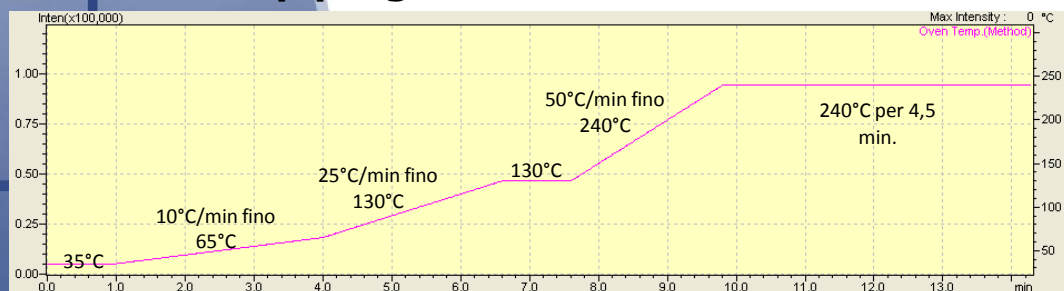
Injection temp: 280 °C

Injection mode: Split, split ratio 5

Linear velocity: 50 cm/sec

Carrier gas: Helium

Oven temp program



MS Acquisition

Start time: 1.9 min.

End time: 30.0 min.

ACQ mode: SIM

Interval: 0.20 sec.

MS Parameters

Ion source temp: 240 °C

Interface temp: 250 °C

Solvent cut time: 1.8 min.

Preparazione campioni:

10 ml di campione in vials + 1 µl ISTD alla conc. di 5 µg/mL

RINO CALORI © 2012 - ARPA - Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente Regione Emilia-Romagna - Via del Lavoro 10

Laboratorio Integrato Unità strumentale

Estrazione analiti: HS SPME

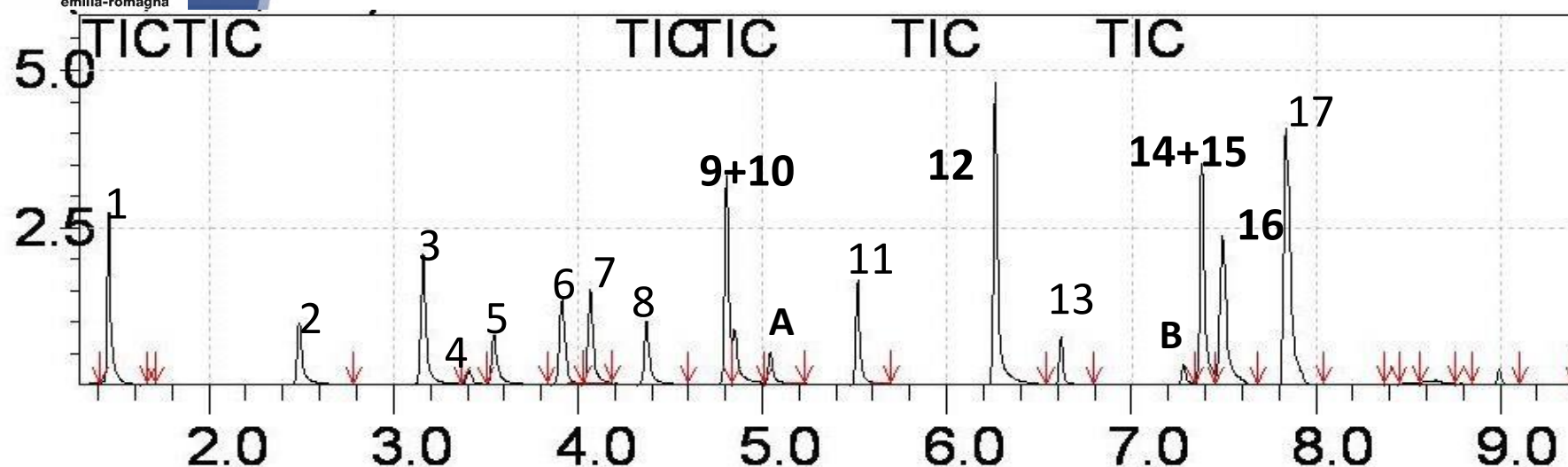
- **Parametri assorbimento:**

- ✓ FIBRA Stableflex/SS rivestita in CarboxenTM/polidimetilsilossano PDMS 85 µm
- ✓ TEMPERATURA 35°C (**variazione metodo UNI**)
- ✓ TEMPO 15 minuti (**variazione metodo UNI**)

- **Parametri desorbimento:**

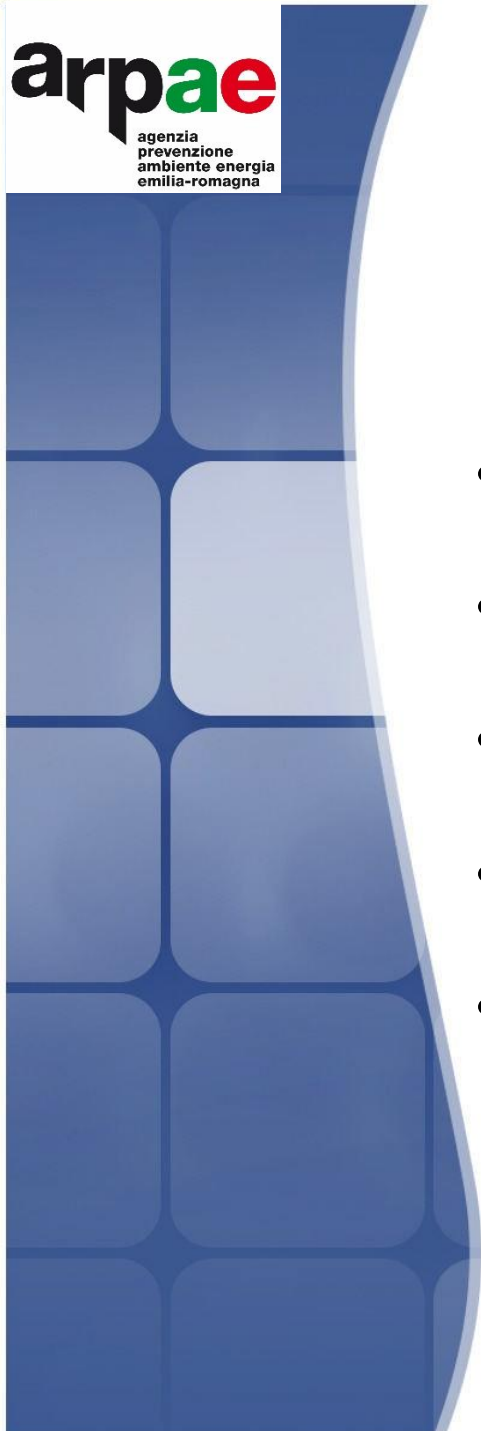
- ✓ TEMPERATURA **280°C** (consigliata dal produttore 250 310°C)
- ✓ TEMPO **120 sec** (variazione metodo UNI)

Cromatografia



Cromatogramma TIC di soluzione std di VOC e VOX nativi alla concentrazione di 20µg/L e di ISTD alla concentrazione di 5µg/L.

1	CVM	10	1,2 dicloroetano	A	Fluoro-benzene
2	1,1 dicloroetene	11	1,2 dicloropropano	B	Cloro benzene d5
3	MTBE	12	Toluene		
4	Trans 1,2dicloroetene	13	Tetracloroetene		
5	1,1 dicloroetano	14	Etilbenzene		
6	ETBE	15	M+p Xilene		
7	Cis-1,2 dicloretilene	16	O Xilene		
t					



Validazione

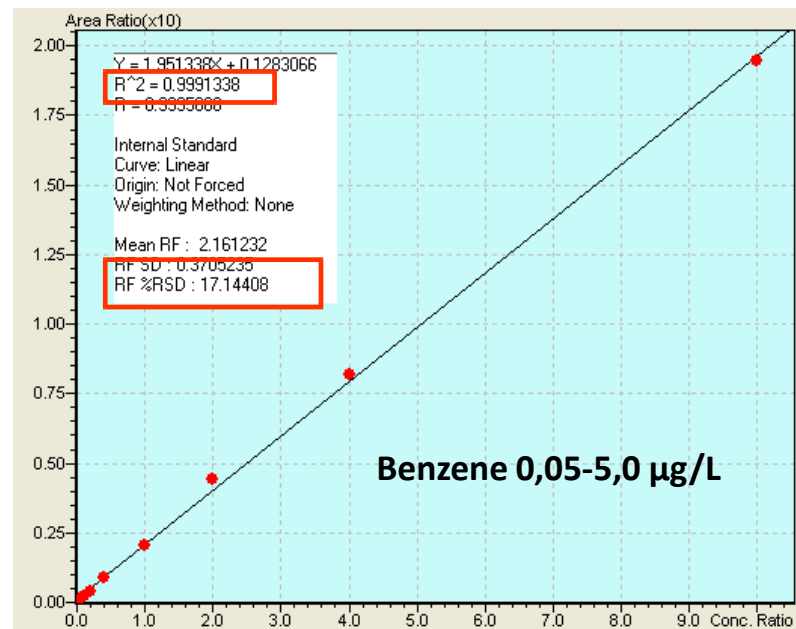
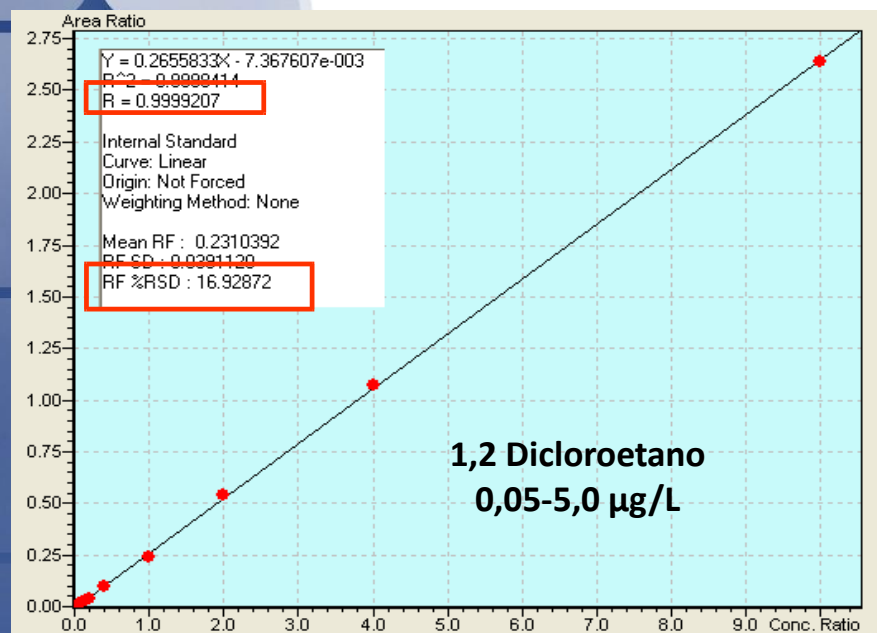
- Campo di applicazione
- LDR, LDQ
- Precisione" Esattezza
- Recupero
- Incertezza

Campo di applicazione

✓ 0,1-5,0 µg/L per tutti gli analiti

Curve di calibrazione

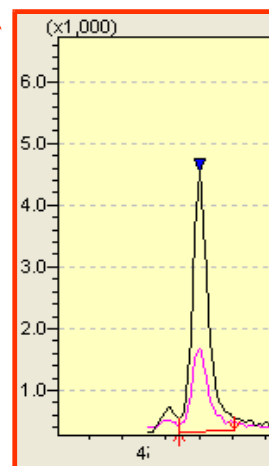
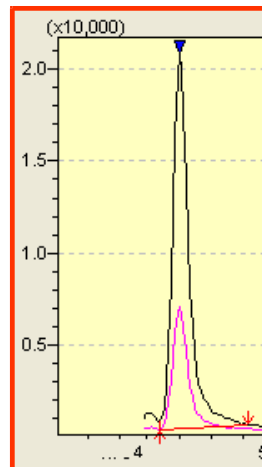
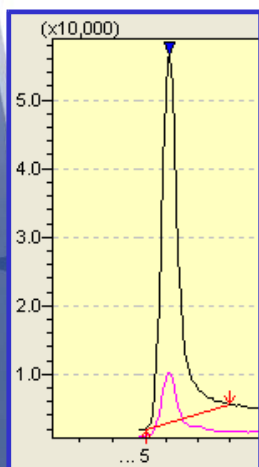
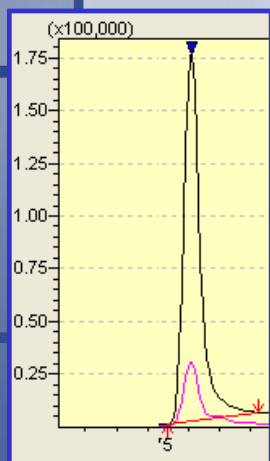
- ✓ 8 livelli, tre repliche per livello
- ✓ 0,02- 5,0 µg/L per m+p Xilene e o-Xilene
- ✓ 0,05- 5,0 µg/L per altri analiti



LDR LDQ

Per estrapolazione statistica delle rette di taratura

µg/L	Benzene	1,2 Dicloroetano	Toluene	Etilbenzene	m+p Xilene	o Xilene
LDR	0,03	0,06	0,05	0,08	0,06	0,06
LDQ	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1



**Benzene e 1,2 dicloroetano
rispettano le prescrizioni
Del Dlgs 31/2001**

LRD ≤ 25% del limite di legge

PRECISIONE E RECUPERO

- 3 livelli di concentrazione:
Ldq (MATRICE FORTIFICATA) Intermedio
(MATRICI CERTIFICATE AQ) Ldl
(MATRICE FORTIFICATA)
- 3 operatori, 6 prove per operatore

A TUTTI I LIVELLI STUDIATI

$CV\% \leq 10\%$

$A \leq SR / \sigma R \leq B$

RECUPERI > 85% per tutti gli analiti

ESATTEZZA

Valutata con la partecipazione a circuiti
internazionali di qualità del dato
Z score < 2

Analita	AQ 452			AQ 464			AQ 472		
	Valore trovato (µg/L)	Valore assegnato (µg/L)	Z-score	Valore trovato (µg/L)	Valore assegnato (µg/L)	Z-score	Valore trovato (µg/L)	Valore assegnato (µg/L)	Z-score
Benzene	0,89	0,774	1,5	0,354	0,26	-1,88	1,11	0,981	1,31
Toluene	2,27	2,19	0,37	2,69	2,39	-1,12	2,69	2,69	1,70
Etilbenzene	2,06	1,96	0,51	1,35	1,23	-0,89	1,35	1,35	0,96
m+p Xilene	2,97	2,58	1,51	3,59	3,74	0,42	3,59	3,59	1,17
o Xilene	2,99	2,9	0,31	2,14	1,93	-0,98	2,14	2,14	2,09
1,2 Dicloroetano	AQ 454			ALAC 2/A			ALAC 1/A		
	Valore trovato (µg/L)	Valore assegnato (µg/L)	Z-score	Valore trovato (µg/L)	Valore assegnato (µg/L)	Z-score	Valore trovato (µg/L)	Valore assegnato (µg/L)	Z-score
	0,45	0,548	-0,39	26,5	29,4	-0,34	2,3	2,9	-0,96

- Metodo di Horwitz

$$\sigma_R = 2^{(1-0.5 \cdot \log C)} \cdot \frac{C}{100}$$

- Correzione di Thompson $\sigma_R = 0.22 \cdot C$

$$\frac{1}{2}\sigma_R \leq S_r \leq \frac{2}{3}\sigma_R$$

E' stata verificata la compatibilità statistica tra SR delle prove sperimentali di validazione e σ_R calcolato dalla relazione di Horwitz-Thompson e SR è sempre risultato inferiore a $1/2\sigma_R$ a causa dell'elevata automazione del sistema di analisi e l'utilizzo di ISTD che riducono di molto l'errore associato al dato.

Riassunto parametri di validazione

Analita	Concentrazione teorica	Media	Scarto tipo	$\checkmark$ % di riprg ucibilità	R	Recupero	r	Incertezza
		$\mu\text{g/L}$	SR $\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	%	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
Benzene	0,100	0,1	0,004	4,4	0,012	87	0,06	0,04
	1,000	0,9	0,037	4,2	0,112	114	0,61	0,39
	3,000	3,0	0,095	3,1	0,317	101	2,11	1,34
1,2 Dicloroetano	0,100	0,1	0,005	5,0	0,021	107	0,07	0,05
	0,548	0,5	0,008	1,7	0,024	88	0,33	0,21
	3,000	3,0	0,128	4,3	0,427	100	2,08	1,32
Toluene	0,100	0,1	0,008	7,6	0,037	108	0,07	0,05
	2,271	2,3	0,112	4,9	0,334	104	1,57	1,00
	3,000	3,3	0,110	3,4	0,347	109	2,26	1,44
Etilbenzene	0,100	0,1	0,007	6,9	0,022	99	0,07	0,04
	2,058	2,1	0,108	5,3	0,341	105	1,43	0,91
	3,000	3,2	0,176	5,5	0,546	106	2,20	1,40
m+p Xilene	0,100	0,1	0,008	7,5	0,047	103	0,07	0,05
	2,946	2,9	0,160	5,4	0,479	114	2,04	1,30
	3,000	3,2	0,171	5,3	0,533	108	2,25	1,43
o-Xilene	0,100	0,1	0,012	0,7	0,035	107	0,07	0,05
	2,990		1					
	3,000	3,0	0,118	3,9	0,353	103	2,07	1,32
		3,1	0,118	3,8	0,368	104	2,17	1,38

Controlli di qualità del dato

In ogni sessione analitica

- **AUTOTUNE** e check parametri di efficienza descritti dal costruttore
- **2 BIANCHI FIBRA** assenza di picchi significativi
- **1 BIANCO DI PROCESSO** con acqua MilliQ fortificata con ISTD
- **Initial Calibration Verification** a due livelli di calibrazione (icv1 e icv2) con acqua MilliQ fortificata al LOQ e 10LOQ, con STD di lotto $\neq$ dal lotto utilizzato dalla curva, per la validazione della retta di taratura
- **Matrix Spike** in doppio con matrice reale fortificata alla conc. di 10 $\mu\text{g/L}$ per valutazione della ripetibilità e del recupero

Controlli di qualità del dato

Criteri di accettabilità check

- **AUTOTUNE** sezione 2.7.3 manuale GCMS
- **2 BIANCHI FIBRA** assenza di picchi significativi
- **1 BIANCO DI PROCESSO** conc. analiti $\leq 0,05 \mu\text{g/L}$ (50%LOQ) [ISO/CD 17943]
- **Initial Calibration Verification** riportati in carta di monitoraggio $\pm 20\%$ valore certificato [EPA 8260]
- **Matrix Spike** ripetibilità stretta $<$ ai valori calcolati in sede di validazione e recupero $\pm 20\%$ valore certificato [EPA 8260]

Conclusioni

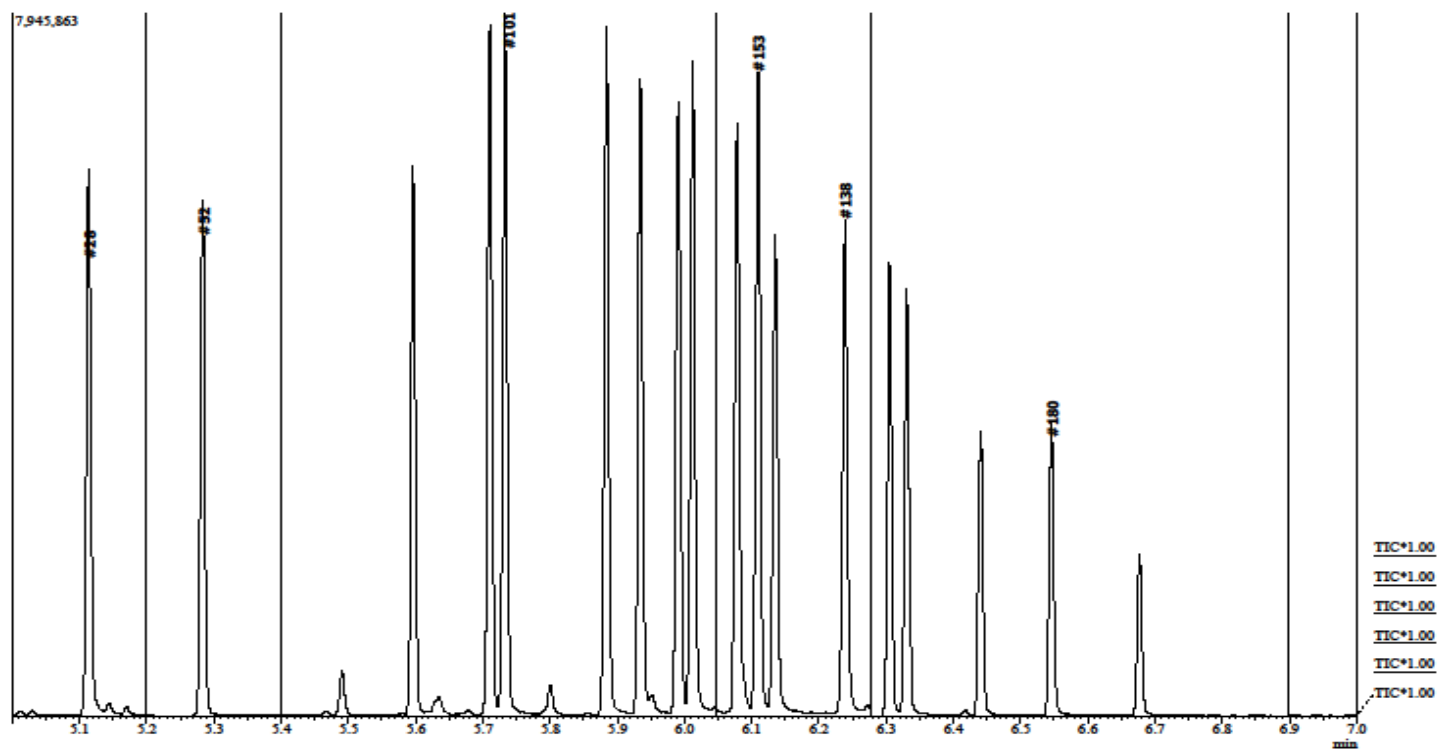
- Metodo sensibile
- Metodo riproducibile
- Metodo idoneo ad analisi di routine di acque potabili e superficiali...

Completamente automatizzato

Bassi costi

Tempi ridotti

PCB in acqua HS/SPME FastGCMS



autoSPME & Head Space

$$n = C_0 \left(\frac{K_{fs} V_s V_f}{K_{fs} V_f + K_{hs} V_h + V_s} \right)$$

n = number of moles extracted

C_0 = initial concentration of analyte in the sample

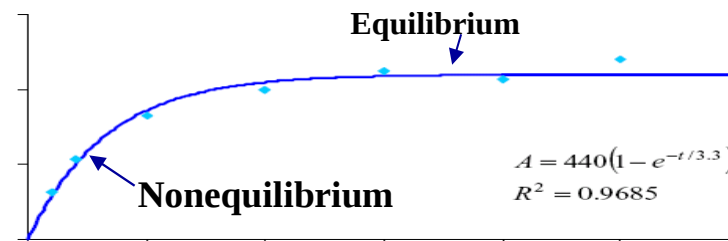
K_{fs} = fiber/sample distribution coefficient

K_{hs} = head space/sample distribution constant

V_s = volume of sample

V_f = volume of fiber coating

V_h = volume of headspace

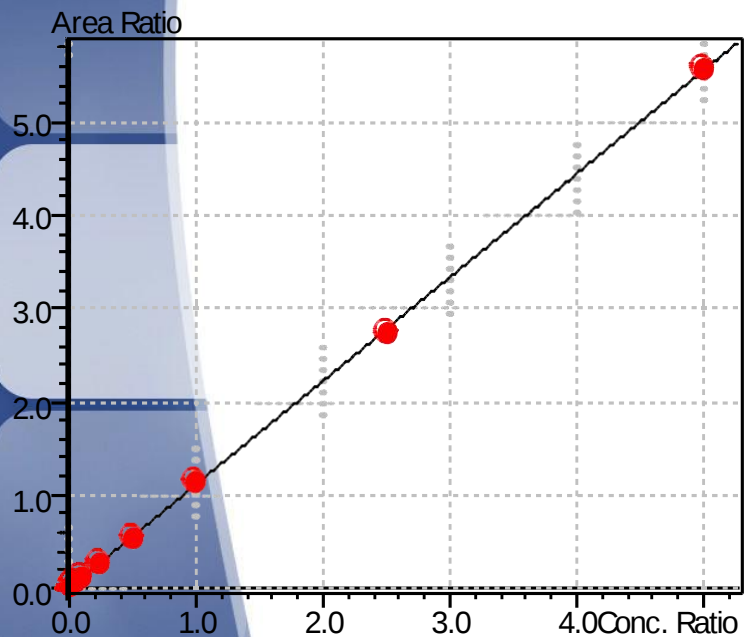


“The extraction phase/sample matrix distribution constants are thermodynamic constants which depend on a variety of conditions including temperature, pressure and sample matrix...”

(Handbook of solid phase microextraction J. Pawliszyn)

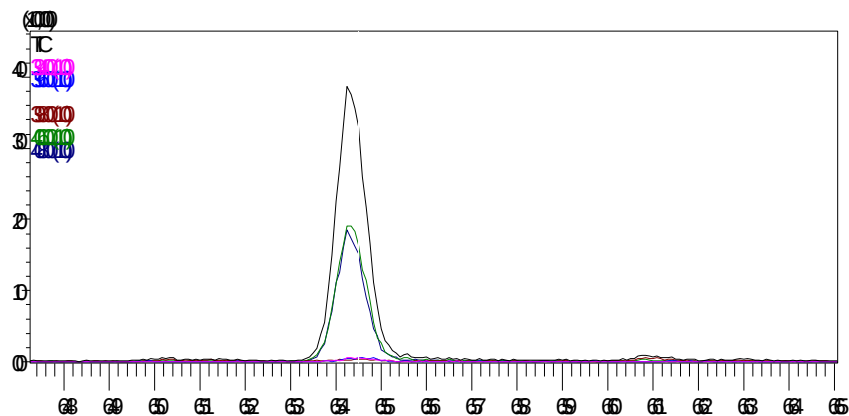
PCB in acqua HS/SPME FastGCMS

Calibrazione e S/N



PCB #180
0.5 ng/l
S/N 321,81

PCB#180
0.5-100 ng/l
 r^2 0.9999156
RF%RSD 4.004776



PCB in acqua HS/SPME FastGCMS

Linearità

ANALITA

R

R²

RF SD

RF % RSD

#28

0.9997

0.9994

0.065825

5.71557

#52

0.9996

0,9996

0.125157

9.70445

#101

0.9996

0.9991

0.195713

15.09867

118

0.9996

0.9992

0.166181

13.04731

#153

0.9997

0.9993

0.242091

17.79548

#138

0.9996

0.9993

0.198146

22.20348

#180

0.99996

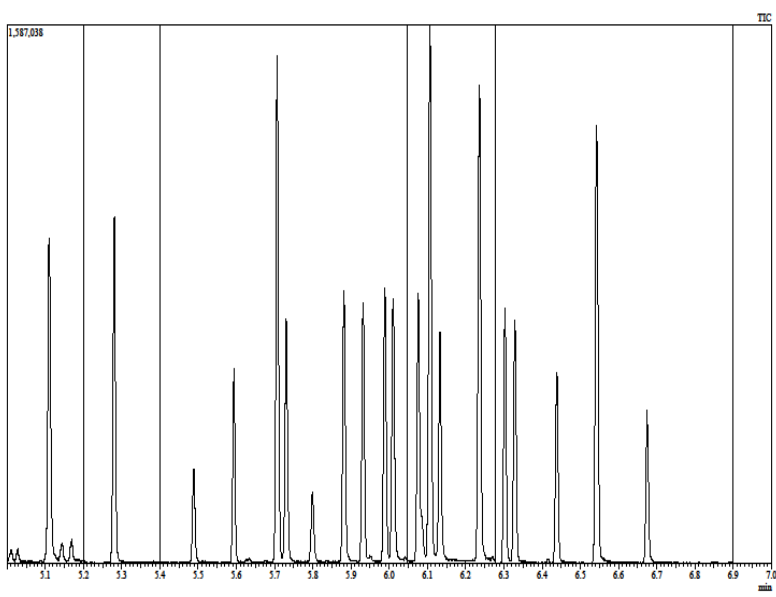
0.99991

0.045676

4.00477

PCB in acqua HS/SPME FastGCMS

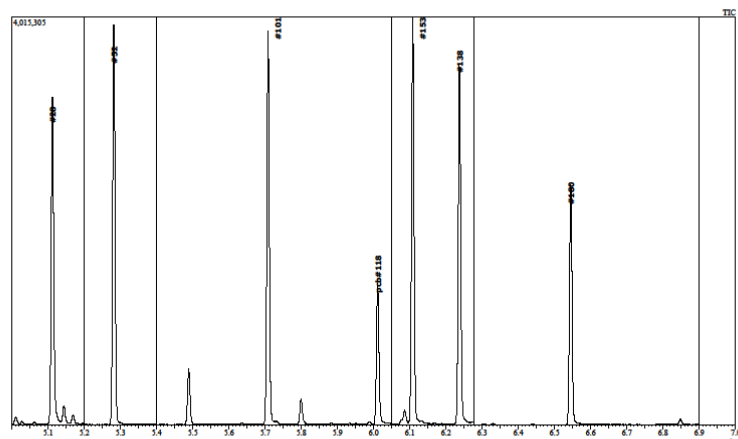
Initial Calibration Verification (ICV)



ANALITA	ICV#3 2 ng/l	ICV#5 10 ng/l
#28	2.2	9.4
#52	1.7	9.4
#101	1.9	9.4
#118	nd	nd
#153	2.1	9.6
#138	2.3	11.9
#180		10.0

PCB in acqua HS/SPME FastGCMS

LGC Aquacheck Round 448



ANALITA	C1 (ng/L)	C2	Assigned value	Z score
#28	67.4	67.4	55.4	1.91
#52	94.0	92.6	79.0	1.75
#101	54.8	56,9	46.7	1.99
#118	25.6	25,8	21.5	1.95
#153	54.1	58.3	49.6	1.37
#138	65.9	65.6	57.2	1.59
#180	56.2	54.4	49.3	0.85

Satisfactory range
"2 < Z score < 2"

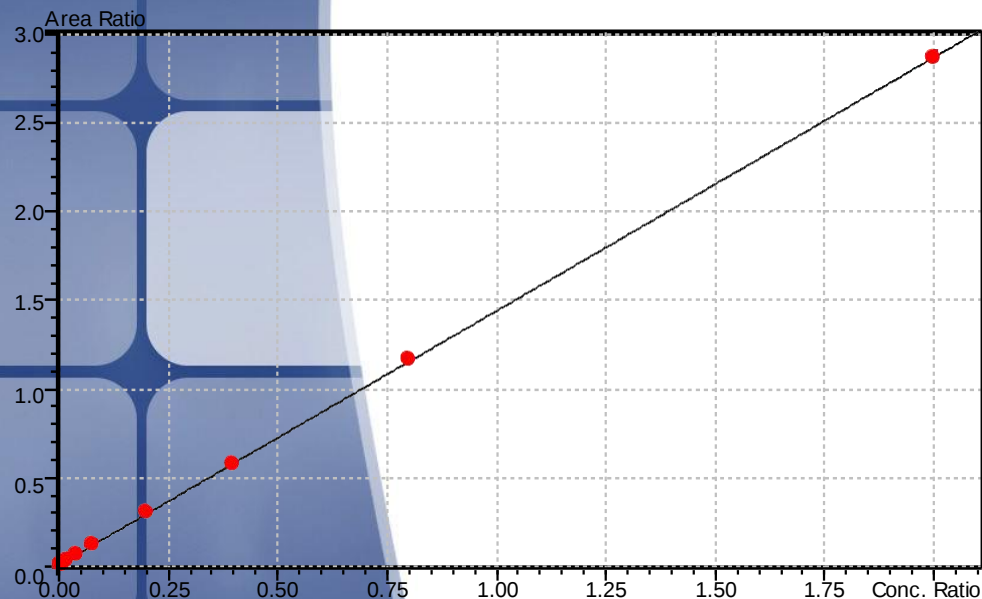
PCB in acqua HS/SPME FastGCMS

LGC Aquacheck Round 468

ANALITA	C1 (ng/L)	C2	Assigned value	Z score
#52	74.8	73.6	89.0	1.68
#101	54.8	56,9	60.4	0.88
#153	54.1	58.3	66.4	1.54
#138	71.9	69.6	86.9	1.85
#180	36.2	37.3	41.4	1.11

PCB in acqua HS/SPME FastGCMSMS

SLB5ms 10mt x 0.10 mm ID X 0.1 µM



$$Y = 1.427541X + 1.103295e-002$$

$$R^2 = 0.9999253$$

$$R = 0.9999626$$

Internal Standard

Curve: Linear

Origin: Not Forced

Weighting Method: None

Mean RF : 1.676515

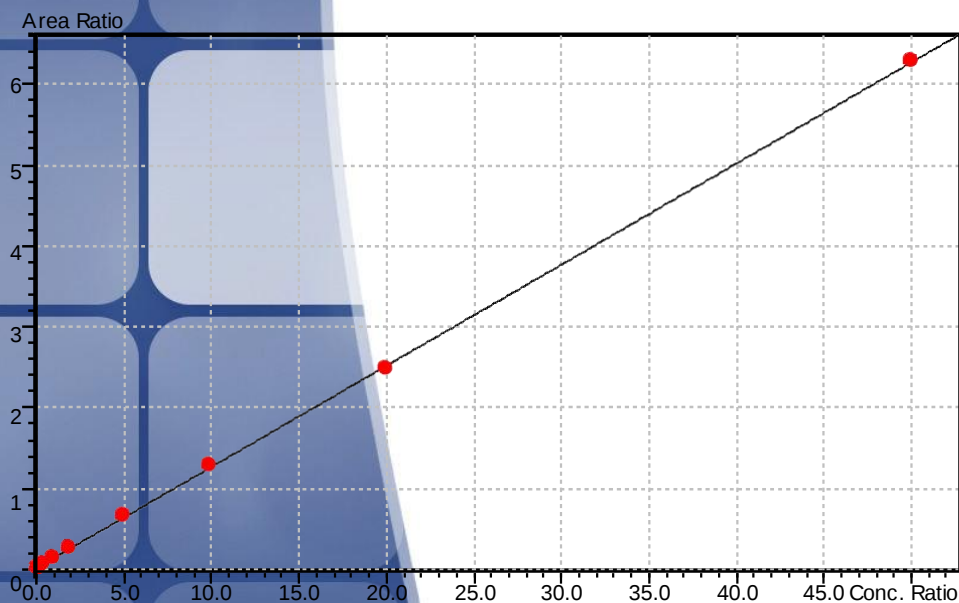
RF SD : 0.2872937

RF %RSD : 17.13636

PCB#180 0.2 -100 ng/l

PCB in acqua HS/SPME GCMSMS

RxiPAH 40 mt x 0.18mm ID x 0.07 µm df



$$Y = 0.1249227X + 1.705793e-002$$

$R^2 = 0.9999054$
 $R = 0.9999527$

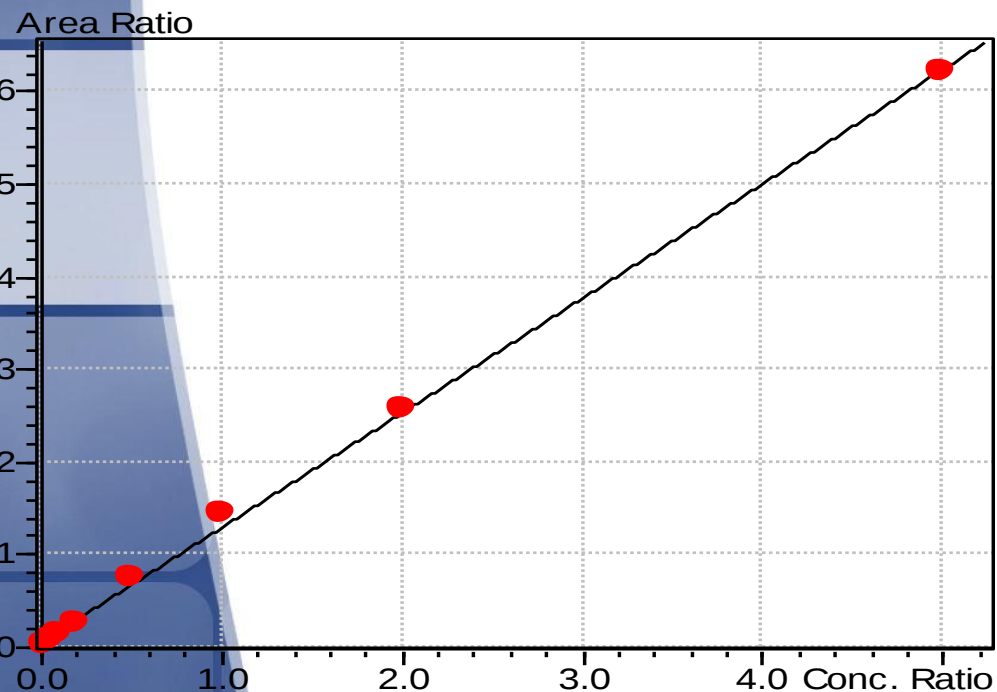
Internal Standard
 Curve: Linear
 Origin: Not Forced
 Weighting Method: None

Mean RF : 0.1382621
 RF SD : 0.0106014
 RF %RSD : 7.667606

PCB#180 0.1 -50 ng/l

PCB in acqua HS/SPME GCMSMS

RxiPAH 40 mt x 0.18mm ID x 0.07 µm df



PCB#189 0.02 -10 ng/l

$$Y = 1.237912X + 6.448666e-002$$

$$R^2 = 0.9988431$$

$$R = 0.9994214$$

Internal Standard

Curve: Linear

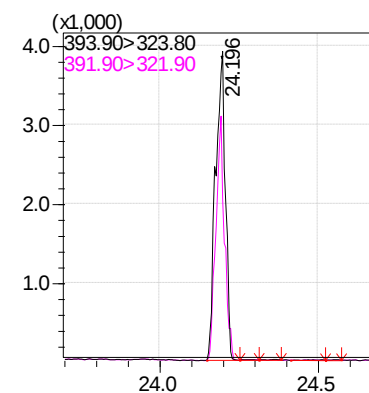
Origin: Not Forced

Weighting Method: None

Mean RF : 1.422907

RF SD : 0.1382760

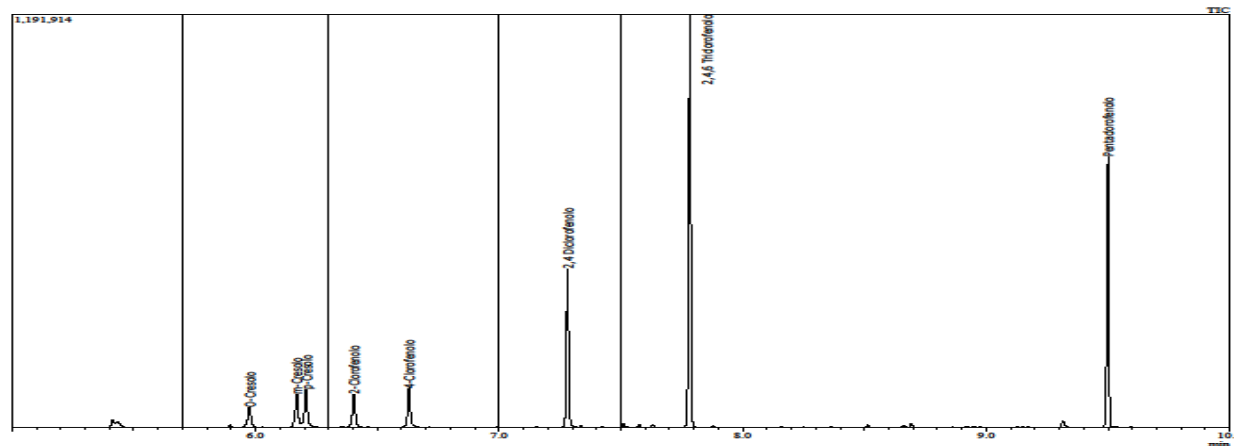
RF %RSD : 9.717847



0.02 ng/l SN 260

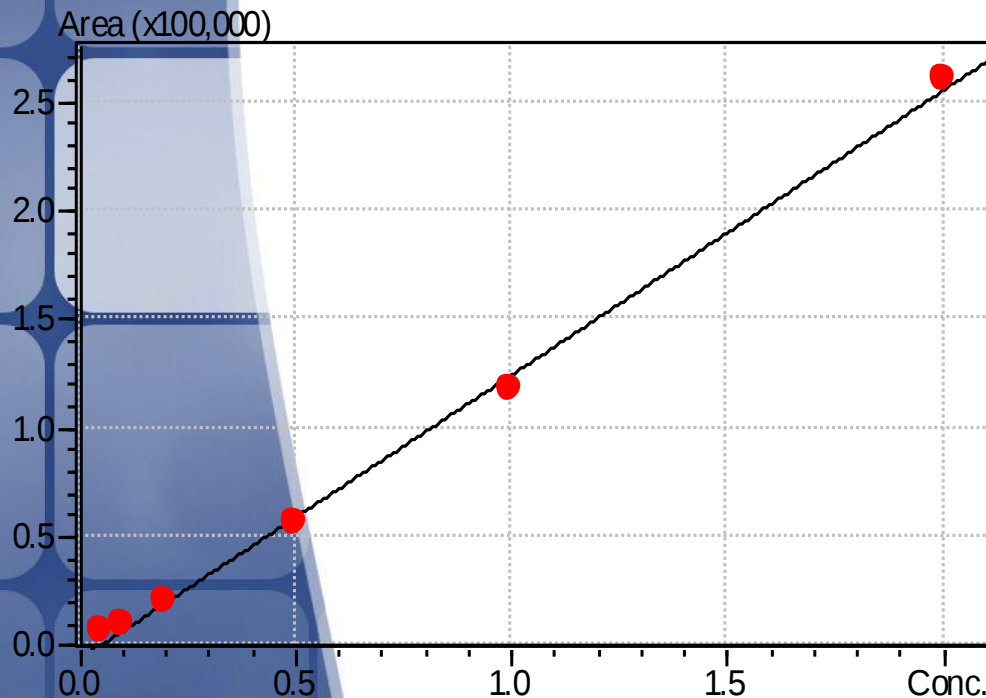
Fenoli in acqua HS/SPME FastGCMS

Derivatizzazione con anidride acetica



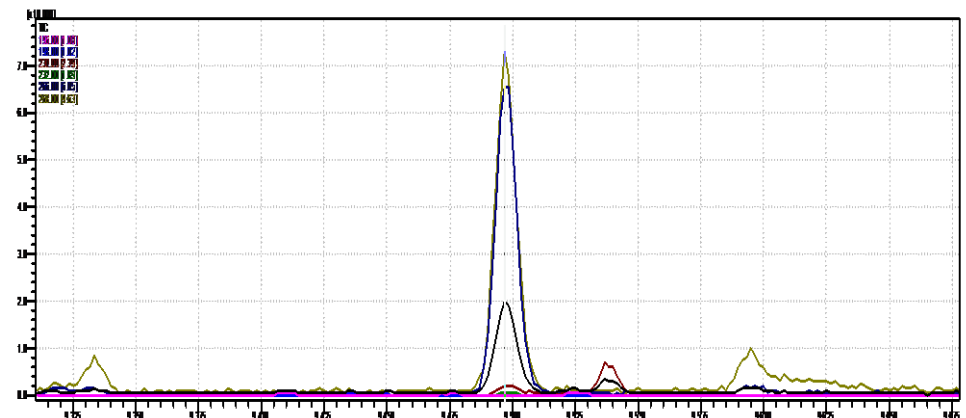
Fenoli in acqua HS/SPME FastGCMS

Calibrazione e S/N



PCP
0.05-2 µg/l
 R^2 0.9990
MeanRF 1130008,2
RF SD 13415,19
RF %RSD 11.87099

PCP
0.05 µg/l
S/N 511,38



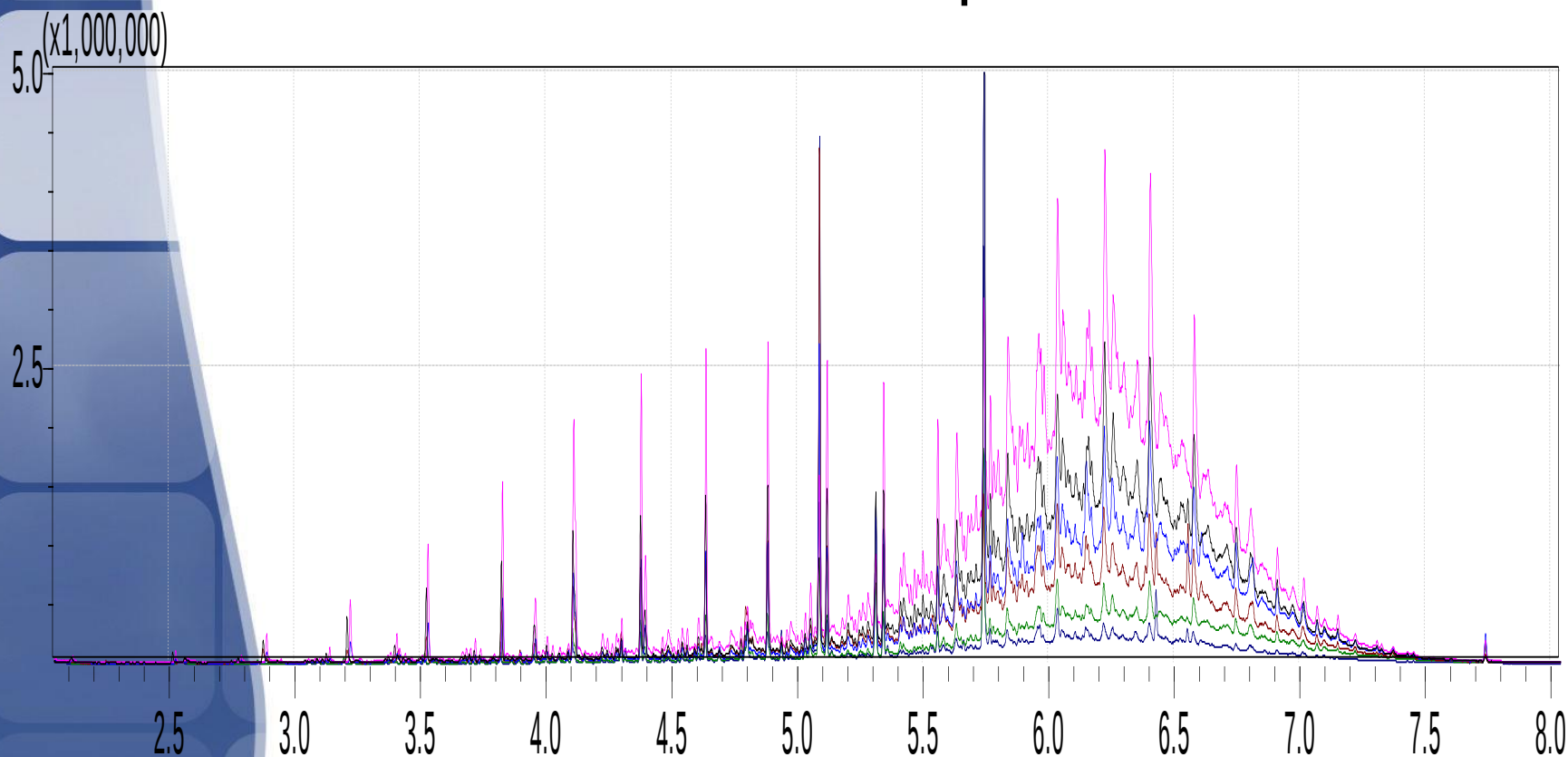
Fenoli in acqua HS/SPME FastGCMS

LGC Aquacheck Round 472

ANALITA	C (ng/L)	Assigned Value	Z score
Fenolo	263	269	-0,22
2-Cl-Fenolo	486	544	-1,07
4-Cl-Fenolo	191	219	-1,12
2,4-DiCl-Fenolo	296	337	-1,22
2,4,6 TriCl-Fenolo	400	431	-0,72
PCP	340	326	0.43

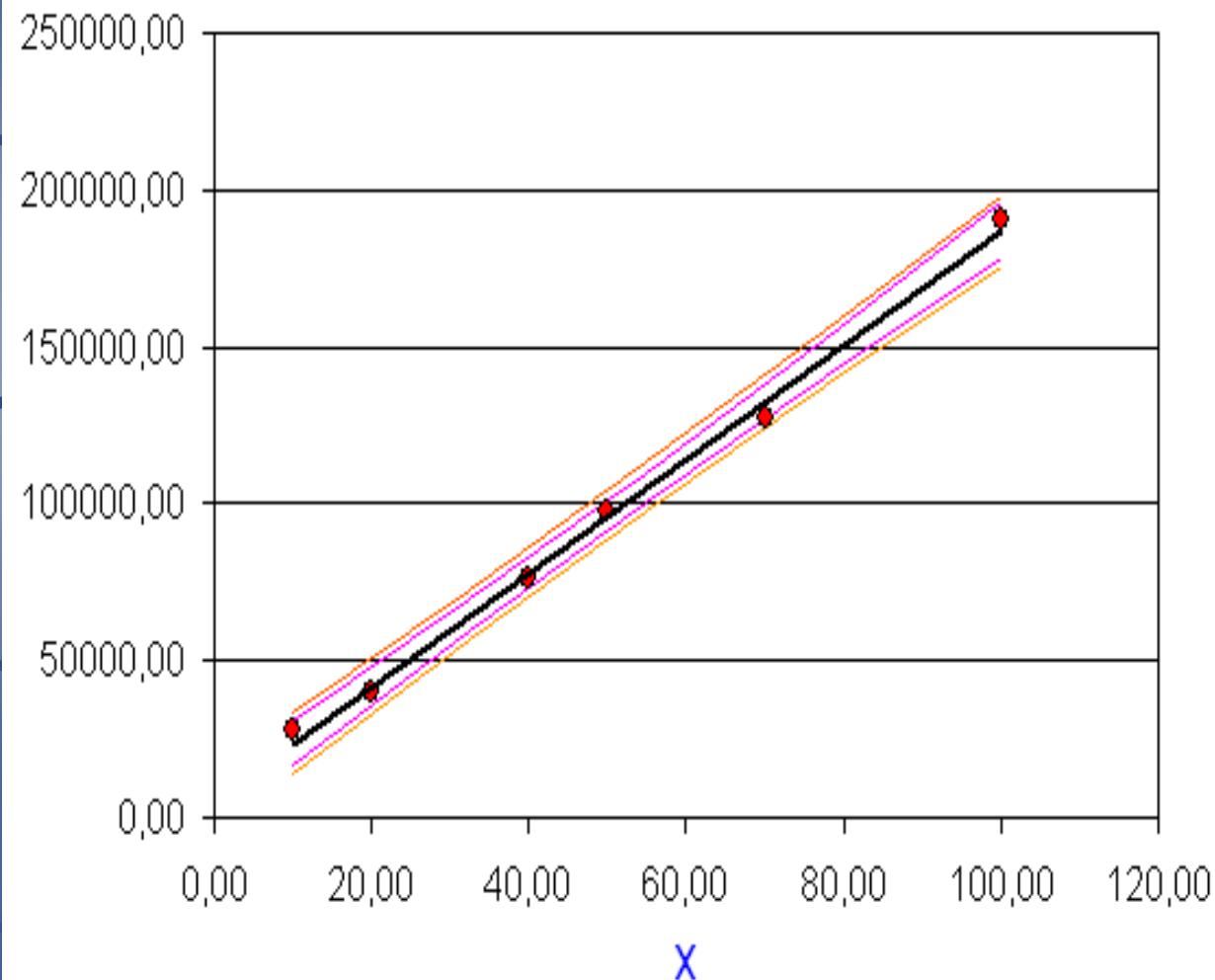
Idrocarburi (BAM K010) in acqua HS/SPME FastGCMS

SLB5ms 6.5 Mt 0.1 mm ID 0.1 μm DF
SPME Fiber 7 μm PDMS



HS 15 min at 110°C

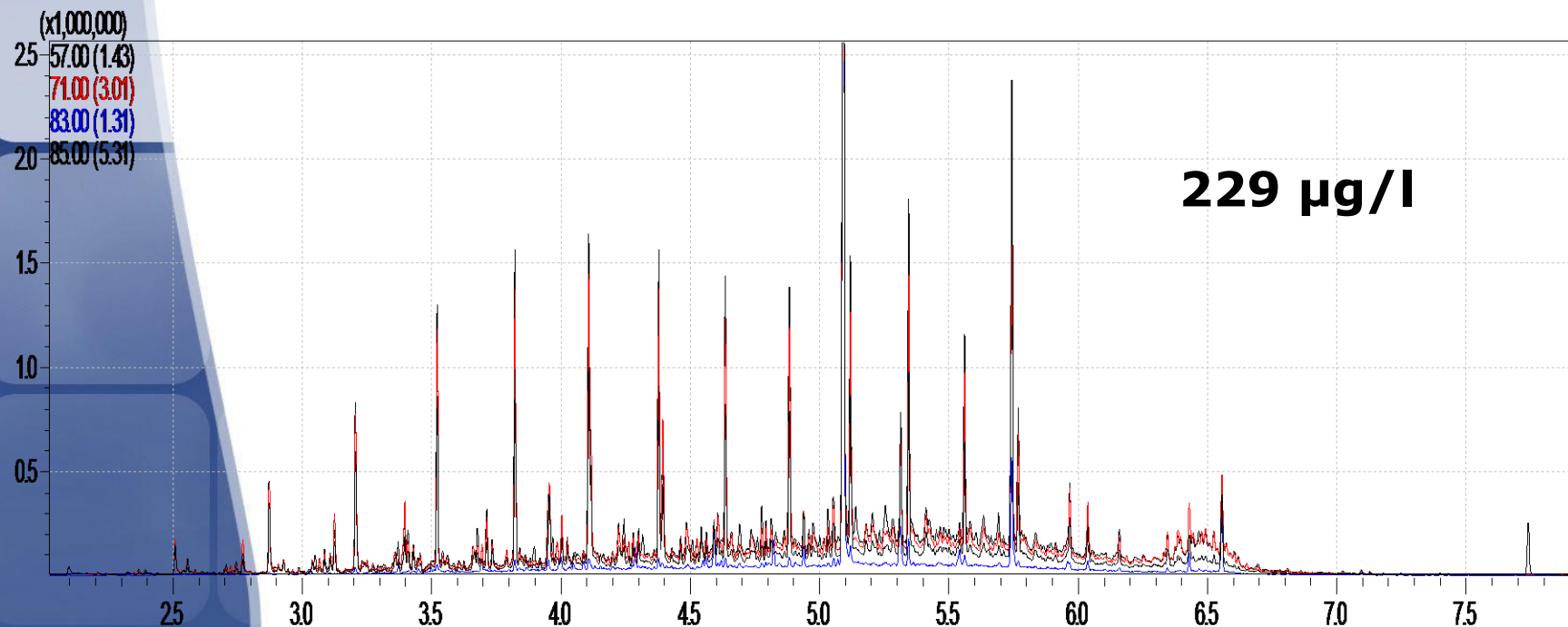
Idrocarburi (BAM K010) in acqua HS/SPME FastGCMS



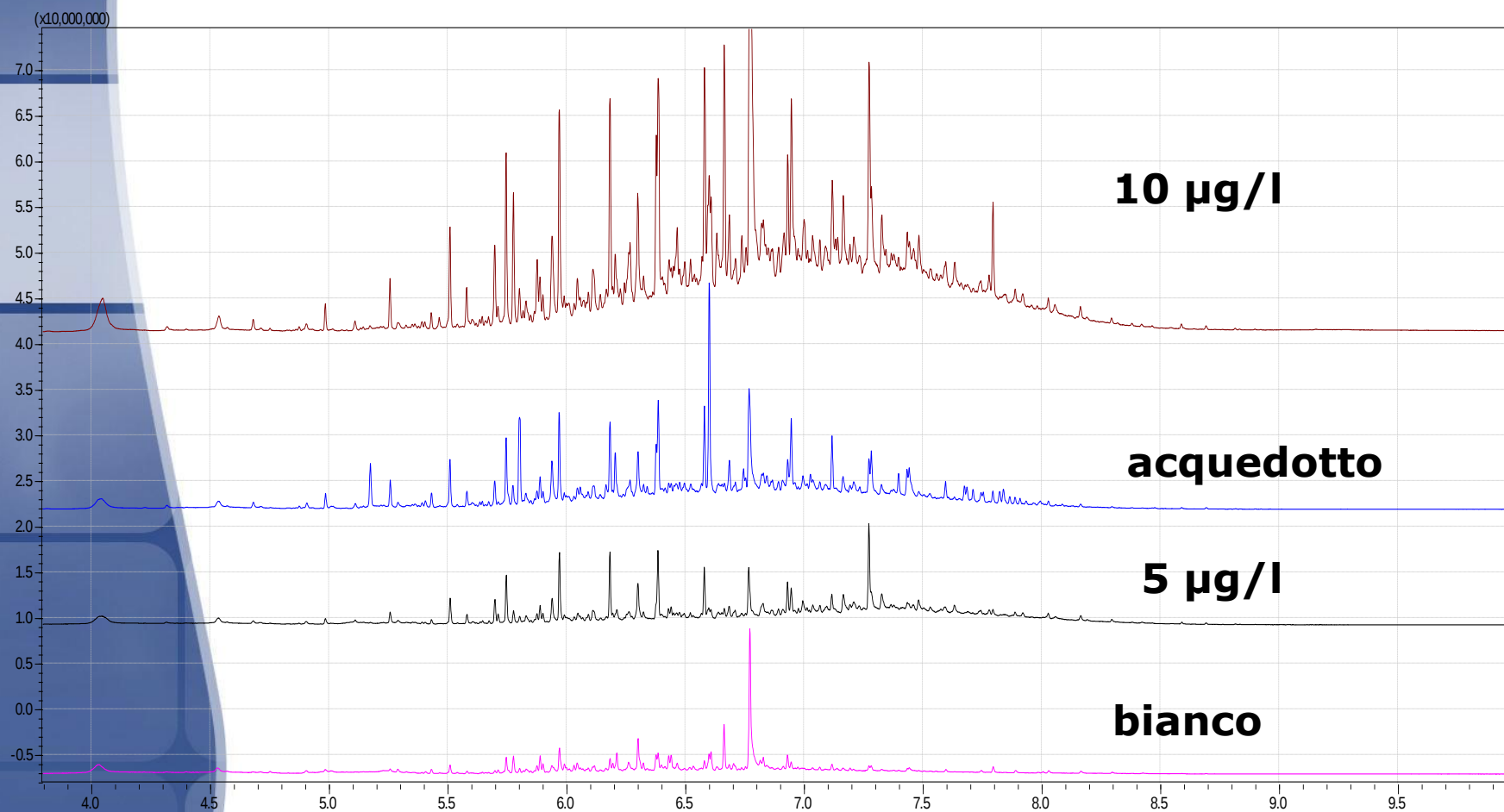
BAMK010
10-100 µg/l
 R^2 0.9964
LDR 11.7 µg/l
LDQ 18.1 µg/l

Idrocarburi (BAM K010) in acqua HS/SPME FastGCMS

Ultracheck QCM-610 (Diesel fuel)
 True value 248 $\mu\text{g/l}$



Idrocarburi (C10-C40) in acqua HS/SPME FastGCMSMS

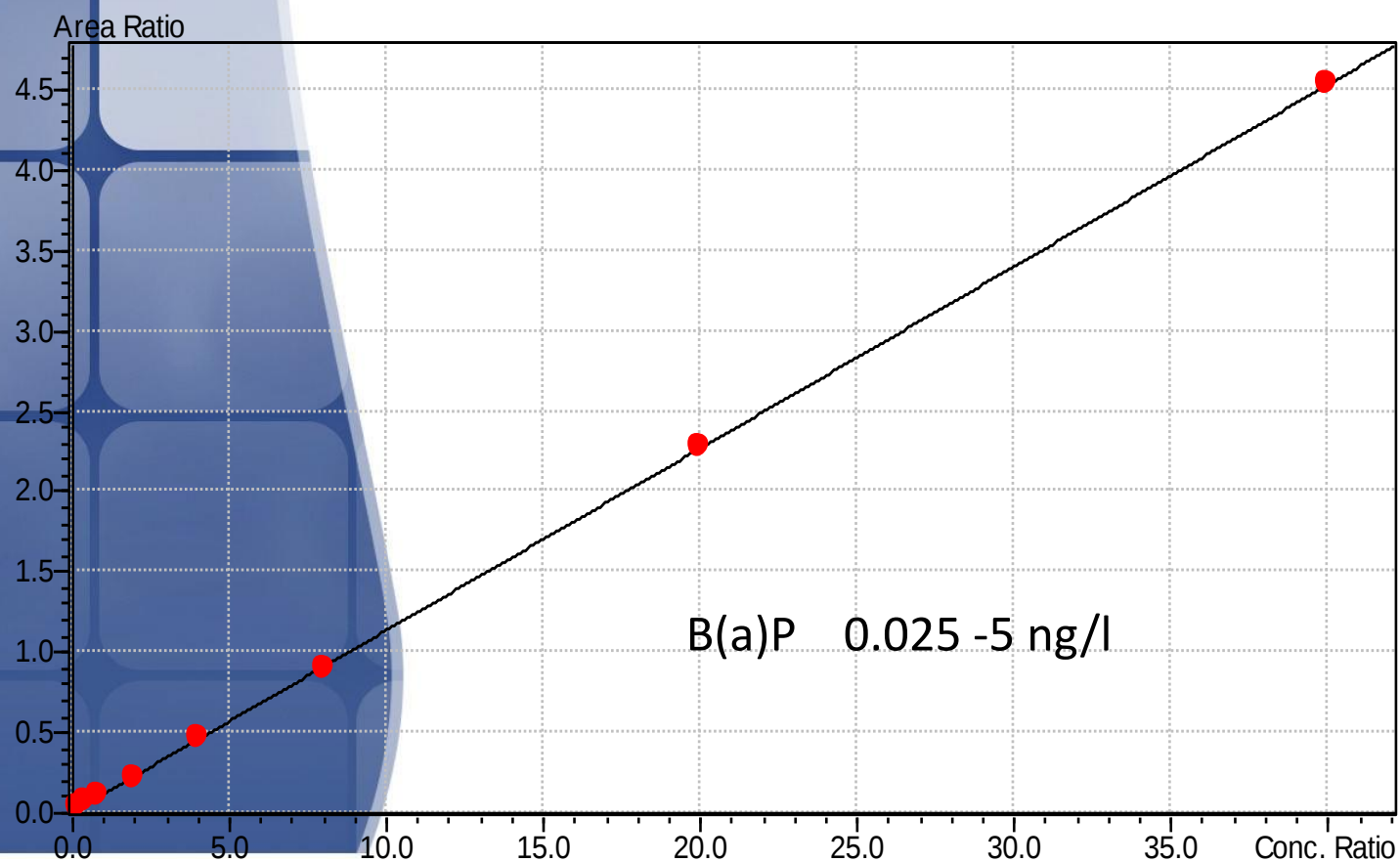


Direttiva 2013/39/UE

SQA-AA Benzo(a)pirene

$\mu\text{g/l } 1.7 \times 10^{-4}$

B(a)P SPME/GCMSMS



$Y = 0.1131305X + 8.395839e-003$
 $R^2 = 0.9999646$
 $R = 0.9999823$

Internal Standard
Curve: Linear
Origin: Not Forced
Weighting Method: None

Mean RF : 0.1257006
RF SD : 0.0198658
RF %RSD : 15.80403

Direttiva 2013/39/UE

SQA-AA Benzo(a)pirene

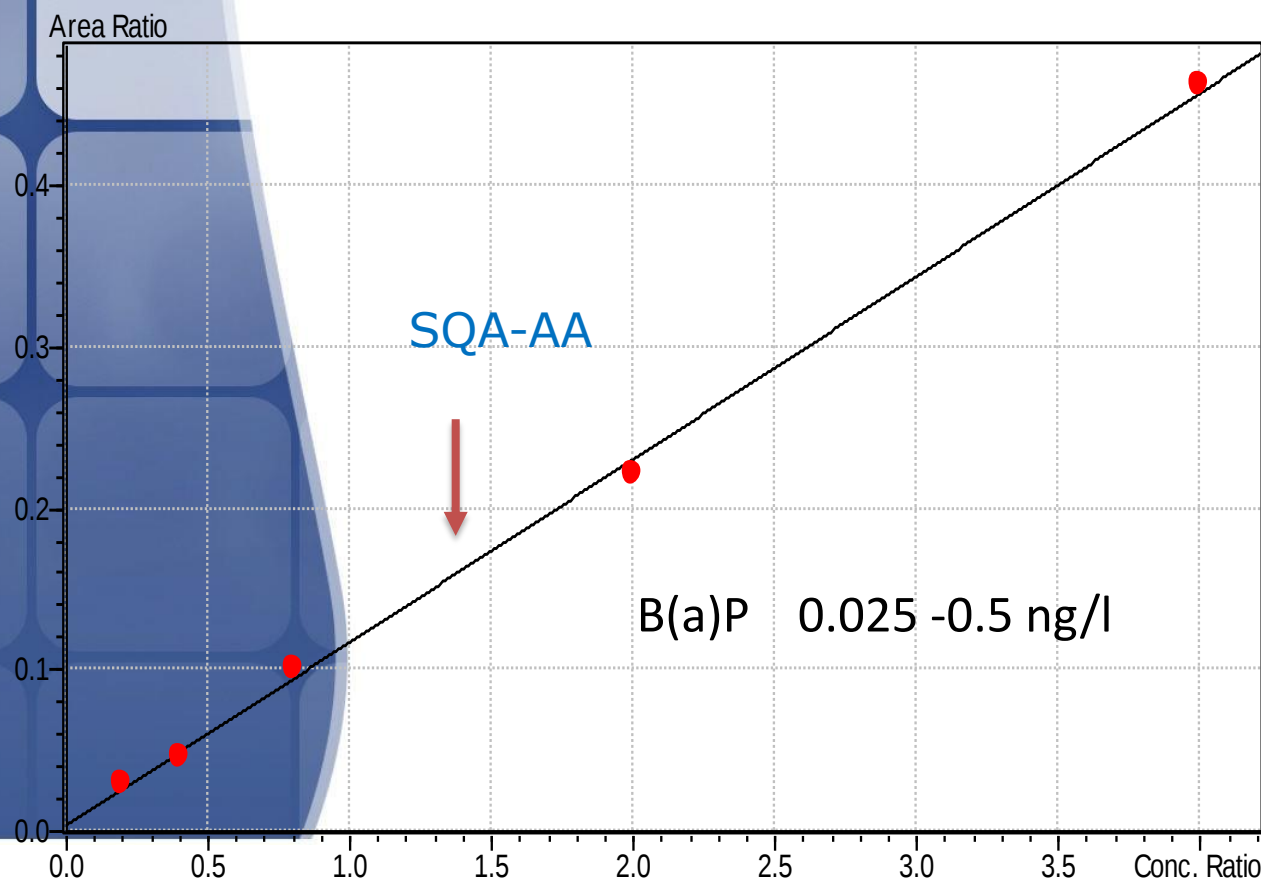
$\mu\text{g/l } 1.7 \times 10^{-4}$

B(a)P SPME/GCMSMS

SPME : PDMS 30 μm 20' immersione 40°C

Colonna: Rxi-PAH 40mt x 0.18 mm ID x 0.07 μm df

GCMSMS : Shimadzu TQ8040



$$Y = 0.113536X + 3.775909e-003$$

$$R^2 = 0.9985641$$

$$R = 0.9992818$$

Internal Standard

Curve: Linear

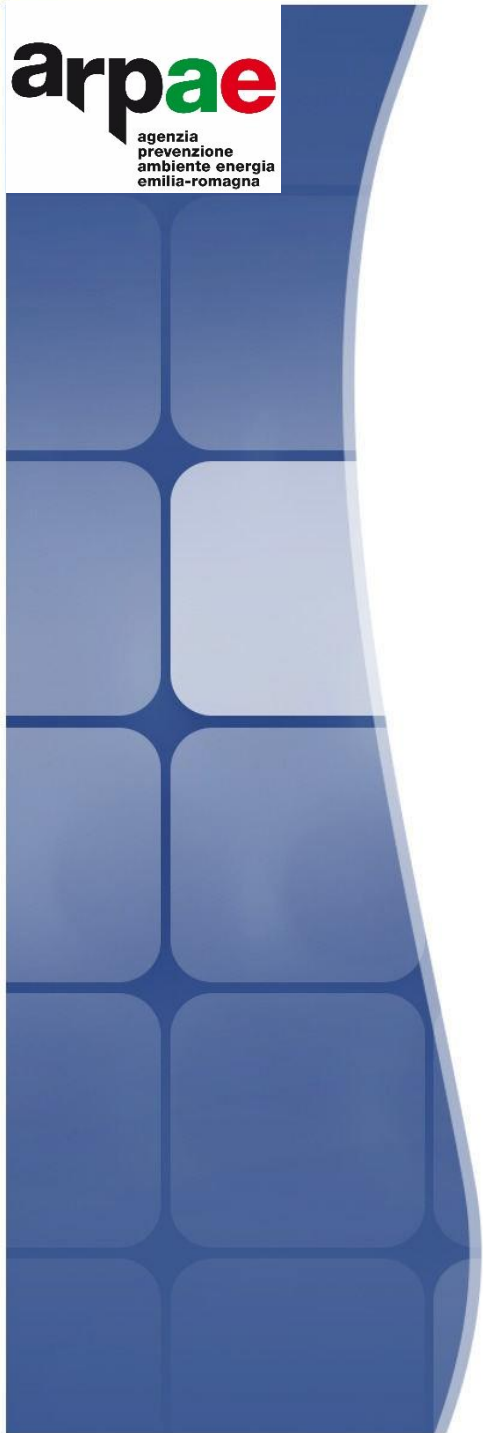
Origin: Not Forced

Weighting Method: None

Mean RF : 0.1230487

RF SD : 0.0160627

RF %RSD : 13.05394



rcalori@arpae.it