

Nota Applicativa # BDALIT 02082012

Screening per le Quantità in Tracce di Diossine e Furani in Campioni Ambientali con il Triplo Quadrupolo SCION GC/MS

Martin Duff, Bruker Daltonics S.p.a, Italia

Antonella Perruzza, Sara Pappalardo, Lab Grassi di Dott Felice Rea, Frosinone, Italia



Riassunto

Questa nota applicativa descrive un metodo per lo screening delle quantità in tracce di diossine e furani in matrici ambientali utilizzando l'alta sensibilità e l'alta selettività dello spettrometro di massa a triplo quadrupolo SCION (GC-MS/MS). La procedura analitica si basa sul metodo EPA 1613B¹ dell'American Environmental Protection Agency che utilizza la diluizione isotopica per la quantizzazione.

Introduzione

Le diossine e i furani sono un gruppo di sostanze chimiche stabili e tossiche che causano gravi danni alla salute dell'uomo e all'ambiente. Una volta rilasciati nell'ambiente questi inquinanti organici persistono nel suolo, nelle acque e nell'atmosfera per decenni e continuano ad essere fonti di preoccupazione anche quando il loro rilascio sarà terminato. Con il termine diossina si considera un'ampia classe di microinquinanti organici, comprendente 210 composti chimici aromatici policlorurati suddivisi in due famiglie simili per struttura: 75 composti congeneri di policloro dibenzodiossine (PCDD) e 135 composti congeneri di policlorodibenzofurani (PCDF). Di questi, solo 79 PCDD e 87 PCDF contengono da 4 ad 8 atomi di cloro. Solo i composti cloro sostituiti nelle posizioni 2,3,7,8 hanno un livello di tossicità rilevante.

La diossina più ampiamente studiata è la 2,3,7,8 tetracloro dibenzo-p- diossina (2,3,7,8 -TCDD) che rappresenta il congenere più tossico e costituisce il composto di riferimento per questa classe di inquinanti. I livelli analitici delle diverse diossine devono essere espressi in equivalenti di tossicità (TEQ) di 2,3,7,8 -TCDD tramite l'impiego di fattori di conversione analitico-tossicologici.

Il metodo di riferimento per la determinazione di policloro dibenzo p-diossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) a bassissime concentrazioni è la gascromatografia capillare ad alta risoluzione accoppiata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC/HRMS) così come descritto nel metodo EPA 1613 e nella norma European Standard EN1948-1/2/3.1,2. Questa tipologia di strumenti risulta essere molto onerosa sia in termini di acquisto che di uso e manutenzione. In questa nota viene descritto come sia possibile ottenere risultati comparabili utilizzando uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo Bruker Scion Triplo quadrupolo GC-MS/MS, sempre rispettando i requisiti legali contemplati nel Decreto Legislativo n° 152 del 2006²

Parte Sperimentale

I campioni sono stati estratti secondo il metodo EPA 1613B. In breve, 10 g di campione anidro sono stati estratti per mezzo di un Soxhlet seguita da una purificazione attraverso una colonna di silice multistrato. La calibrazione, da metodo EPA 1613, è stata condotta utilizzando i fattori di risposta relativi degli standards CSL a CS5 iniettando in splitless 1 µL di estratto.

Parametri GC e Autocampionatore:

Iniettore: Splitless, 280°C, 1 µL vol. iniettato
Colonna: Bruker BR-Dioxin1ms, 60 m × 0.25 mm Id, 0.15 µm spessore del film
Gas di Trasporto: He flusso costante; 1,2 mL/min
Temp Forno: 120°C (1 min), 10°C /min fino a 160°C, 4°C /min fino a 320°C
Temp MS Transfer Line : 280°C

Parametri MS:

Ionizzazione: EI, -70 eV
Temperatura Sorgente: 300 °C
Emissione di Corrente: 80 µA
Temp Manifold: 40°C (fissa)
Focalizzazione Attiva Q0: 135°C (fissa) con elio
Q2 Gas di Collisione: Argon (1.5 mTorr)
2 x MS/MS transizioni monitorate per congeneri (tabella 1).

Risultati e Discussione

La strumentazione Bruker Scion TQ mostra una buona sensibilità e selettività nel determinare con successo tutti i congeneri dello standard di calibrazione più basso (CSL) mantenendo i valori di rapporto ionico tra le transizioni primaria e secondaria.

In tabella 2 sono mostrati i dati dello screening di diossine in un campione di rifiuto insieme a quelli ottenuti utilizzando la tecnica HRGC-HRMS, mentre in figura 1 è mostrata una rappresentazione grafica. L'alto livello di comparazione raggiunto dimostra e conferma come la tecnica MS/MS utilizzando la strumentazione Scion TQ si presta in maniera eccellente all'ottenimento di risultati per lo screening di matrici ambientali difficili e pesanti.

Con l'utilizzo di un metodo a diluizione isotopica, inoltre, è possibile ottenere valutazioni per il recupero di dati al fine di monitorare la performance analitica. Inoltre, utilizzando questa tecnica, si ottengono informazioni sul profilo dei congeneri i quali danno informazioni ulteriori nei programmi di monitoraggio come ad esempio l'origine dei campioni e la contaminazione.

Dioxin/Furan	Precursor	Product	Collision Energy (eV)
TCDF	304	241	35
	306	243	35
TCDF C ₁₃	316	252	35
	318	254	35
TCDD	320	257	20
	322	259	20
TCDD C ₁₃	332	268	20
	334	270	20
PeCDF	338	275	30
	340	277	30
PeCDF C ₁₃	350	286	35
	352	288	35
PeCDD	354	291	25
	356	293	25
PeCDD C ₁₃	366	302	25
	368	304	25
HxCDF	374	309	35
	376	311	35
HxCDF C ₁₃	384	320	35
	386	322	35
HxCDD	388	325	25
	390	327	25
HxCDD C ₁₃	400	336	25
	402	338	25
HpCDF	372	309	35
	374	311	35
HpCDF C ₁₃	420	356	35
	422	358	35
HpCDD	424	361	25
	426	363	25
HpCDD C ₁₃	436	372	25
	438	374	25
OCDD	458	395	25
	460	397	25
OCDD C ₁₃	470	406	25
	472	408	25
OCDF	442	379	35
	444	381	35

Tab. 1 Transizione primaria e secondaria nel metodo MRM utilizzato

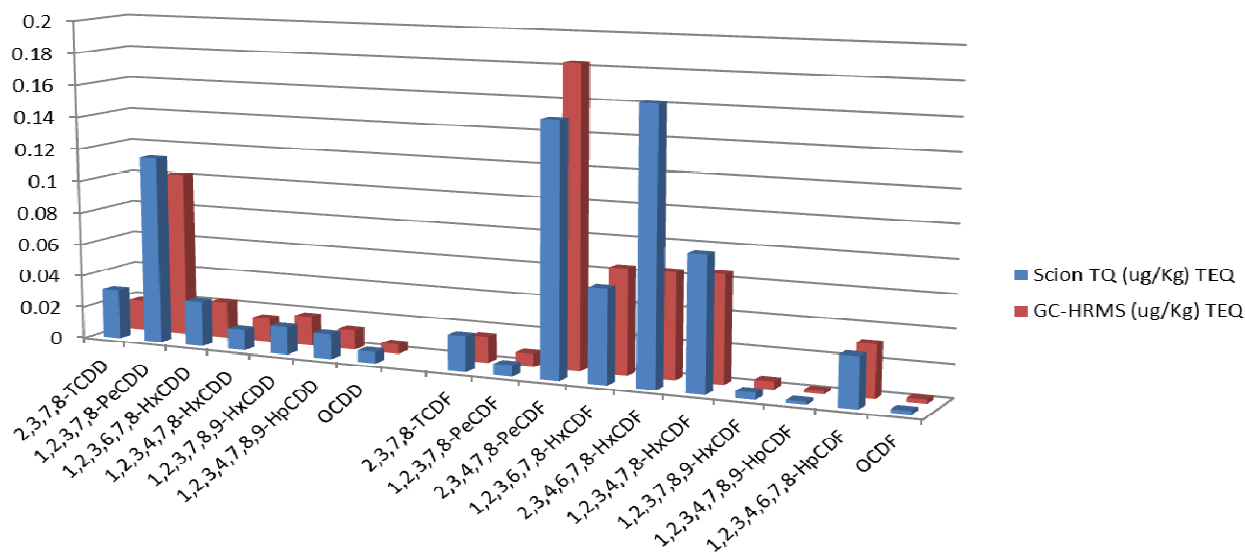


Fig. 1 Confronto tra i risultati ottenuti analizzando un campione di rifiuto WHO₂₀₀₅ TEQ con strumentazione HRGC-HRMS e Scion HRGC-MSMS

	Scion TQ (ug/Kg)	GC-HRMS (ug/Kg)	Incertezza
2,3,7,8-TCDD	0.031	0.019	±0.016
1,2,3,7,8-PeCDD	0.116	0.102	±0.069
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.278	0.224	±0.09
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.127	0.146	±0.088
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.169	0.182	±0.066
1,2,3,4,7,8,9-HpCDD	1.51	1.21	±0.51
OCDD	2.24	1.89	±0.87
2,3,7,8-TCDF	0.213	0.155	±0.074
1,2,3,7,8-PeCDF	0.228	0.257	±0.082
2,3,4,7,8-PeCDF	0.51	0.61	±0.23
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.57	0.64	±0.23
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.65	0.64	±0.22
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.81	0.65	±0.25
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.042	0.048	±0.084
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.18	0.18	±0.054
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.04	3.13	±0.88
OCDF	0.7	0.82	±0.36

Tab. 2 Confronto tra i dati ottenuti analizzando un campione di rifiuto con strumentazione SCION TQ e GC/HRMS. I valori per l'incertezza derivano da analisi HRMS

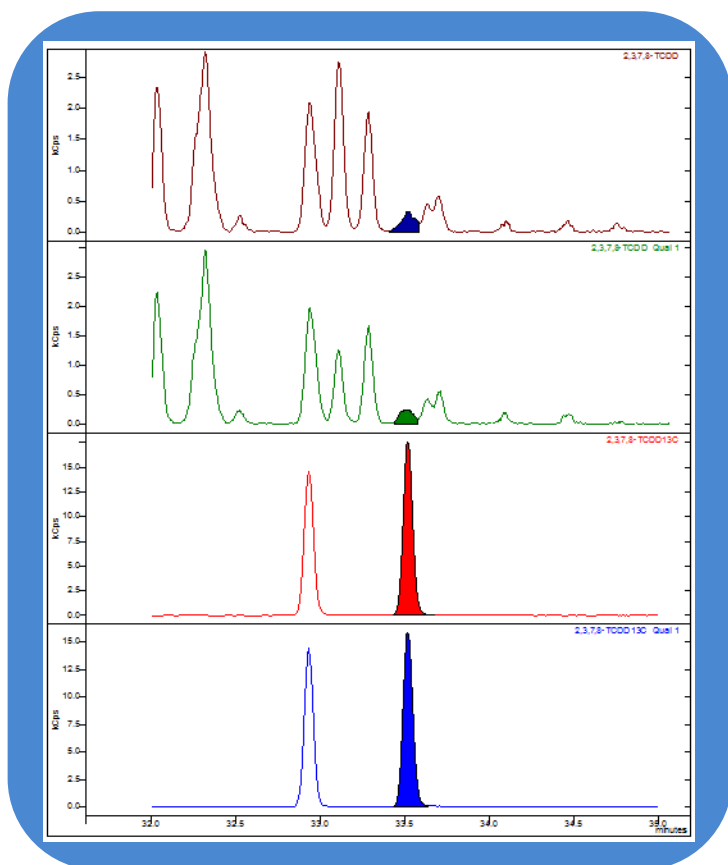


Fig. 2 Cromatogrammi relativi a 2,3,7,8-TCDD (in alto sono raffigurati i composti nativi in tracce; in basso i surrogati standard C₁₃). Essi dimostrano una buona risoluzione cromatografica degli isomeri 2,3,7,8 -non sostituiti. I picchi rappresentano 300 fg su colonna

Conclusioni

- ✓ Scion TQ ha dimostrato una buona performance nell'analisi di diossine e furani in matrici pesanti ambientali permettendo uno screening dei campioni molto accurato.
- ✓ I dati ottenuti con Scion TQ sono paragonabili a quelli ottenuti con HRMS permettendo di produrre analisi di buona qualità.
- ✓ Grazie alla semplicità del software della MS Workstation, la strumentazione Scion TQ risponde in maniera soddisfacente ai bisogni e ai requisiti dei laboratori più moderni.
- ✓ La sensibilità dello strumento soddisfa pienamente i requisiti per l'ottenimento di misure sotto ai limiti contemplati dal decreto legislativo n° 152 del 2006 utilizzando lo standard più basso determinabile per dare LOD strumentale.

Bibliografia

1. Method 1613 Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water Engineering and Analysis Division .
2. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n.152, Norma in materia ambiente. Pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 – suppl. Ord. N. 96

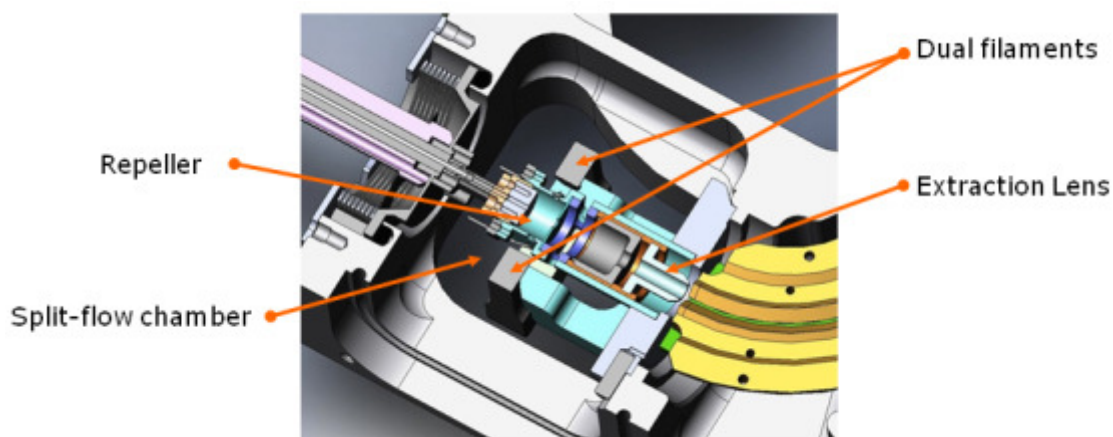
Ringraziamenti

Questo lavoro è stato effettuato con la collaborazione del laboratorio Grasi del Dott. Felice Rea, Via Tumoli, Frosinone, Italia

www.grasi.it



Axial Ion-Source: 24/7 Operation



Designed for 24/7 robustness: Ions *'glide-through'* the axial ion source, touching no surfaces, as they enter the auto-focusing q_0 , delivering maximum sensitivity with minimum effort. The high performance split flow turbo-pump sweeps away neutrals and matrix enhancing robustness. It also delivers ultra-fast pump-down times.

SCION
Focused on Results

www.scionhasarrived.com

Per scopo di ricerca. Non per uso in procedure diagnostiche.

Bruker Daltonic Srl
Via Cluentina 26/R
82100 Macerata

Tel: +39 0733 283141
Fax: +39 0733 292885

www.bdal.com

RegistrateVi a www.globalfoodtesting.com



GLOBAL FOOD TESTING.COM
Discover, Collaborate, Succeed.