A large, jagged iceberg with a prominent peak floats in the ocean. The sky is filled with heavy, grey clouds. The water is dark blue with some ripples. The overall scene is cold and atmospheric.

**Idrocarburi clorurati volatili in aria
Determinazione del rapporto
di concentrazione
atmosfera/ambiente acquatico**

**Tesi di Dottorato di
Susanna Insogna**



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Dipartimento di Biologia Animale e dell'Uomo

Dottorato in Igiene Industriale ed Ambientale
XX ciclo

Idrocarburi clorurati volatili in aria
Determinazione del rapporto di
concentrazione
atmosfera/ambiente acquatico

Candidato: Dott.ssa Susanna INSOGNA

Relatore: Prof. Lelio ZOCCOLILLO

Coordinatore: Prof.ssa Irene FIGÁ-TALAMANCA

Indice

Introduzione	3
---------------------------	----------

CAPITOLO I

Idrocarburi clorurati volatili spie di contaminazione globale .7	
---	--

1.1 La contaminazione globale	7
1.2 L'Antartide nello studio del Global Change.....	10
1.3.1 <i>Italia in Antartide</i>	13
1.3 Idrocarburi clorurati volatili	15

CAPITOLO II

Campionamento di aria	19
------------------------------------	-----------

2.1 Attrezzatura per il campionamento.....	19
2.1.1 <i>Pulizia dei canister</i>	22
2.2 Modifiche all'attrezzatura di campionamento.....	23
2.3 Materiali ed apparecchiature	26

CAPITOLO III

Analisi di idrocarburi clorurati volatili in aria	27
--	-----------

3.1 CTI-GC-MS: aspetti generali.....	27
3.1.1 <i>Cryofocusing Trap Injector</i>	28
3.1.1.1 Fasi del CTI.....	30
3.1.1.2 Flussimetro elettronico	32
3.1.2 <i>Gas cromatografia – Spettrometria di massa</i>	33
3.1.2.1 Sorgente ionica ad impatto elettronico	35
3.1.2.2 Analizzatore a quadupolo	37
3.1.2.3 Elettromoltiplicatore	38

3.1.2.4	Acquisizione dati	39
3.2	CTI–GC–MS: condizioni operative	40
3.2.1	<i>Cryofocusing Trap Injector</i>	41
3.2.1.1	Cryofocusing di un campione d'aria	44
3.2.1.2	Caricamento e pulizia della linea	45
3.2.2	<i>Gas cromatografia</i>	47
3.2.3	<i>Spettrometria di massa</i>	48
3.2.3.1	Tune	50
3.2.4	<i>Valutazione del bianco</i>	51
3.2.5	<i>Riepilogo procedura analitica</i>	51
3.2.6	<i>Miscela standard gassosa di VCHC</i>	52
3.2.6.1	Caratteristiche di una miscela standard gassosa	53
3.2.6.2	Preparazione della miscela standard	54
3.2.6.3	Stabilità della miscela standard	55
3.2.7	<i>Ottimizzazione del sistema CTI-GC-MS</i>	59
3.3	Materiali ed apparecchiature	63

CAPITOLO IV

Applicazioni della tecnica CTI-GC-MS su campioni reali 65

4.1	Analisi di VCHC in aria	65
4.2	Determinazione del rapporto di concentrazione	70

Conclusioni..... 77

Bibliografia 79

APPENDICE Differenza tra Contaminante e Inquinante..... 83

Introduzione

L'uomo ha iniziato a modificare la composizione dell'atmosfera, su bassa scala, sin da quando ha imparato a produrre il fuoco, ma a partire dai tempi della Rivoluzione Industriale, le emissioni di origine antropica di composti volatili (per lo più di origine sintetica) sono aumentate esponenzialmente, portando all'alterazione dell'atmosfera su scala globale. La comunità scientifica internazionale ha pertanto avviato programmi di ricerca multidisciplinari per valutare l'impatto dell'industrializzazione sulle zone remote del Pianeta al fine di individuare modificazioni globali dell'ambiente, il cosiddetto Global Change, ovvero l'alterazione degli equilibri che assicurano il funzionamento dei grandi sistemi naturali.

Nell'ambito delle possibili modificazioni globali della composizione di aria e acque naturali causate dalle attività umane, un importante aspetto riguarda il destino di specie chimiche di origine antropica come gli idrocarburi clorurati volatili (VCHC), considerati dal punto di vista quantitativo i più importanti xenobiotici immessi nell'ambiente. Gli idrocarburi clorurati volatili, a causa delle ingenti emissioni in atmosfera e in considerazione della loro vita media moderatamente lunga, sono diventati una classe di contaminanti a diffusione planetaria; tanto che sono stati rinvenuti nell'intero ambiente acquatico terrestre [1-5]: acque di rete, acque minerali, acque di lago, acque di mare, ghiaccio e nevi, sia italiane sia antartiche. Tale presenza è da attribuirsi essenzialmente al fall-out dei VCHC presenti in atmosfera, che dall'aria si distribuiscono tra i vari compartimenti ambientali. Tenendo in considerazione la tossicità dei VCHC (sono sospetti cancerogeni), ecco che diviene importante monitorare la loro presenza nell'ambiente; il monitoraggio poi è ancor più importante nelle zone remote del Pianeta, come il continente antartico,

ove a causa delle particolari caratteristiche climatiche possono dare luogo a fenomeni di accumulo.

Attualmente, campionamento e analisi di composti volatili in aria sono ancora considerati una sfida analitica. L'aria è una matrice difficile da gestire, anzi probabilmente è la matrice ambientale più difficile da campionare essendo costituita da un sistema eterogeneo di gas, liquidi e particelle solide e dalla composizione in continua evoluzione. In più i contaminanti spesso sono presenti a concentrazioni molto basse (dell'ordine di ppbV-pptV, 10^{-9} - 10^{-12} L/L), perciò anche le successive fasi di determinazione e quantificazione sono particolarmente delicate e richiedono l'utilizzo di una tecnica analitica dedicata, specifica e molto sensibile.

La ricerca svolta nell'ambito di questa tesi di dottorato conclude un progetto di ricerca pluriennale mirante alla misura del rapporto di concentrazione aria/acqua e aria/neve di alcuni idrocarburi clorurati volatili indicatori di processi di contaminazione globale dell'ambiente e causa di possibili fenomeni di accumulo nei punti freddi del Pianeta con ridotta attività fotochimica. Uno degli obiettivi è la valutazione del destino ambientale dei VCHC sia in un contesto globale, basato sui cicli naturali di distillazione, che in un contesto specifico, come quello antartico basato sull'effetto scavenger nell'atmosfera da parte della neve. Altro obiettivo è la misura dei VCHC all'interfaccia atmosfera/matrici acquose sia alle condizioni climatiche antartiche sia alle condizioni climatiche delle zone temperate per valutare le differenze nella distribuzione tra i compartimenti ambientali.

È stato pertanto messo a punto un metodo di campionamento di aria adatto a determinazioni a livello di tracce e compatibile con le condizioni climatiche antartiche effettuato con l'impiego di canister e pompa a membrana. È seguita la realizzazione e ottimizzazione di una linea

analitica per la determinazione dei VCHC in aria a livello pptV (10^{-12} L/L) basata sull'accoppiamento di un cryofocusing trap injector con un gascromatografo a sua volta interfacciato con uno spettrometro di massa operante in modalità SIM (CTI-GC-MS).

Dal punto di vista applicativo, in periodi diversi, sono stati prelevati e analizzati campioni di aria, acqua e neve italiani di differente provenienza. Nel contempo, durante alcune spedizioni in Antartide nell'ambito del PNRA (Progetto Nazionale di Ricerche in Antartide) sono stati prelevati e analizzati campioni di aria e matrici acquose. I risultati hanno confermato l'ubiquità dei VCHC e dalla distribuzione tra i vari compartimenti ambientali è emerso che il rapporto di concentrazione aria/matrici acquose è sempre <1 (minore di uno) per cui i VCHC tendono a trovarsi nelle matrici acquose, tanto che hanno portato alla contaminazione di tutte le acque sia superficiali che di falda. Inoltre, una volta in atmosfera, i VCHC raggiungono le zone più remote e fredde del Pianeta attraverso i cicli di distillazione e la circolazione delle masse d'aria e tendono ad accumularsi sulla neve tramite lo scavenger operato dalle precipitazioni nevose. Il fenomeno dell'accumulo dei VCHC in Antartide è avvalorato da un rapporto di concentrazione aria/neve nettamente a favore della neve.

I dati sperimentali acquisiti in questo lavoro possono essere un utile supporto per l'elaborazione di modelli di distribuzione e destino ambientale dei VCHC nei climi polari per i quali al momento non esiste uno studio specifico sul comportamento ambientale di queste specie chimiche.

CAPITOLO I

Idrocarburi clorurati volatili spie di contaminazione globale

1.1 La contaminazione globale

Nel corso della storia, il nostro Pianeta è sempre stato soggetto ad una lenta e continua evoluzione scandita da ritmi naturali; tuttavia l'uomo, nell'ultimo secolo, ha apportato notevoli cambiamenti all'ambiente a causa di un'intensa attività industriale, sollecitata da una parte dall'avanzare del progresso tecnologico, dall'altra dall'incremento demografico. L'interferenza umana sui cicli naturali è legata soprattutto all'immissione in quantità massicce nell'ambiente di varie sostanze sia di origine esclusivamente antropica che di origine naturale. Tali sostanze quando non sono degradate da ossidanti, raggi ultravioletti o altri agenti atmosferici si equilibrano nell'atmosfera, nelle acque, nei suoli potendo diffondersi in tutto il Pianeta grazie alle circolazioni atmosferiche e alle correnti marine.

Il settore di ricerca ambientale è nato circa 30 anni fa', proprio per studiare i cambiamenti che sono avvenuti nella nostra atmosfera, tutti quei processi che hanno modificato, a volte in modo irreversibile, lo strato che permette la vita sulla Terra. Particolare interesse e preoccupazione suscitano, in questo ambito, la presenza nell'ambiente dei cosiddetti inquinanti organici persistenti e la loro migrazione attraverso il Pianeta.

Secondo le più recenti e accreditate teorie [6-8], gli inquinanti organici persistenti subiscono, in base alle loro proprietà chimico-fisiche (in particolare volatilità e solubilità) e alla temperatura cui sono esposti, un ciclo di distillazione e frazionamento su scala globale secondo il quale

sono vaporizzati nell'atmosfera nelle regioni più calde della Terra, mentre condensano e si depositano nelle regioni più fredde.

I contaminanti viaggiano nell'atmosfera muovendosi per tappe, con step successivi di condensazione e volatilizzazione noti come *grasshopper effect*, attraverso il quale i composti sono scambiati tra aria e superficie terrestre: migrano, si fermano e migrano ancora a seconda dei cambiamenti stagionali di temperatura alle medie latitudini. In pratica le sostanze chimiche volatili e semivolatili, evaporano facilmente alla temperatura ambientale delle zone tropicali e delle zone temperate, una volta in atmosfera sono trasportate dal vento a lunghe distanze e quando le condizioni atmosferiche cambiano ricadono sulla terra e sull'acqua sottoforma di precipitazioni e deposizioni secche. A questo punto il ciclo inizia di nuovo, gli inquinanti organici che hanno raggiunto il suolo o le acque rievaporano e ritornano in atmosfera dove sono trasportati ancora più lontano, per poi ricadere sulla terra o con la neve e la pioggia o per condensazione. Il viaggio continua fino a che le temperature fredde che si realizzano ai poli non arrestano il ciclo evaporativo e i composti chimici restano intrappolati; per tale motivo gli studiosi parlano di "trappola fredda", riferendosi alla presenza e all'eventuale accumulo di contaminanti nelle regioni polari [6].

In virtù di tale ciclo si possono ritrovare sostanze di natura antropica in zone nelle quali non sono mai state utilizzate o volontariamente introdotte (ad es. nelle zone più remote del Pianeta); in alcuni casi poi tali contaminanti sono presenti perfino a concentrazioni maggiori di quelle rinvenute nelle zone in cui sono abitualmente prodotti e impiegati, visto che al Polo Nord e in Antartide possono dare luogo a fenomeni di accumulo.

Naturalmente composti chimici diversi subiscono tale processo a differenti gradi, portando ad un frazionamento lungo un gradiente di

temperatura o di latitudine in base alla loro volatilità. Quindi nell'atmosfera c'è un continuo trasferimento di contaminanti verso i poli in un grande processo che assomiglia alla distillazione; come nella colonna di distillazione differenti gruppi di sostanze chimiche condensano a differenti temperature ambientali. I composti poco volatili tendono a condensarsi vicino alle loro sorgenti e basse quantità saranno trasferite verso le aree fredde, i più volatili possono migrare a distanza e sono distillati nelle regioni polari e quelli a volatilità intermedia condensano in predominanza alle medie latitudini. Ecco che, anche se secondo la logica la concentrazione di un composto nell'ambiente dovrebbe essere maggiore vicino al punto di rilascio e diminuire con la distanza, i contaminanti più volatili presentano un profilo invertito con concentrazioni che aumentano allontanandosi dalla sorgente [9]. Recenti prove hanno poi dimostrato che il processo di distillazione avviene anche rispetto a gradienti di altitudine: si hanno maggiori deposizioni e concentrazioni di composti chimici nelle regioni di montagna rispetto alle altitudini inferiori [6].

Per completezza, va detto che questo non è un processo univoco: le sostanze evaporano e si depositano sia alle basse che alle alte temperature e che le correnti atmosferiche portano le sostanze sia verso i poli che verso l'equatore. Ma dato che le basse temperature favoriscono la deposizione c'è un trasferimento netto di contaminanti dalla superficie all'atmosfera alle basse latitudini e dall'atmosfera alla superficie alle alte latitudini [10] (Fig. 1).

Il viaggio compiuto dai contaminanti può poi coinvolgere deviazioni e inversioni, può durare pochi giorni o decenni fino a che i composti non siano eventualmente degradati o permanentemente ritenuti. Differenze nelle concentrazioni stagionali, suggeriscono che i composti tendono a evaporare durante l'estate e a depositarsi durante l'inverno [10].

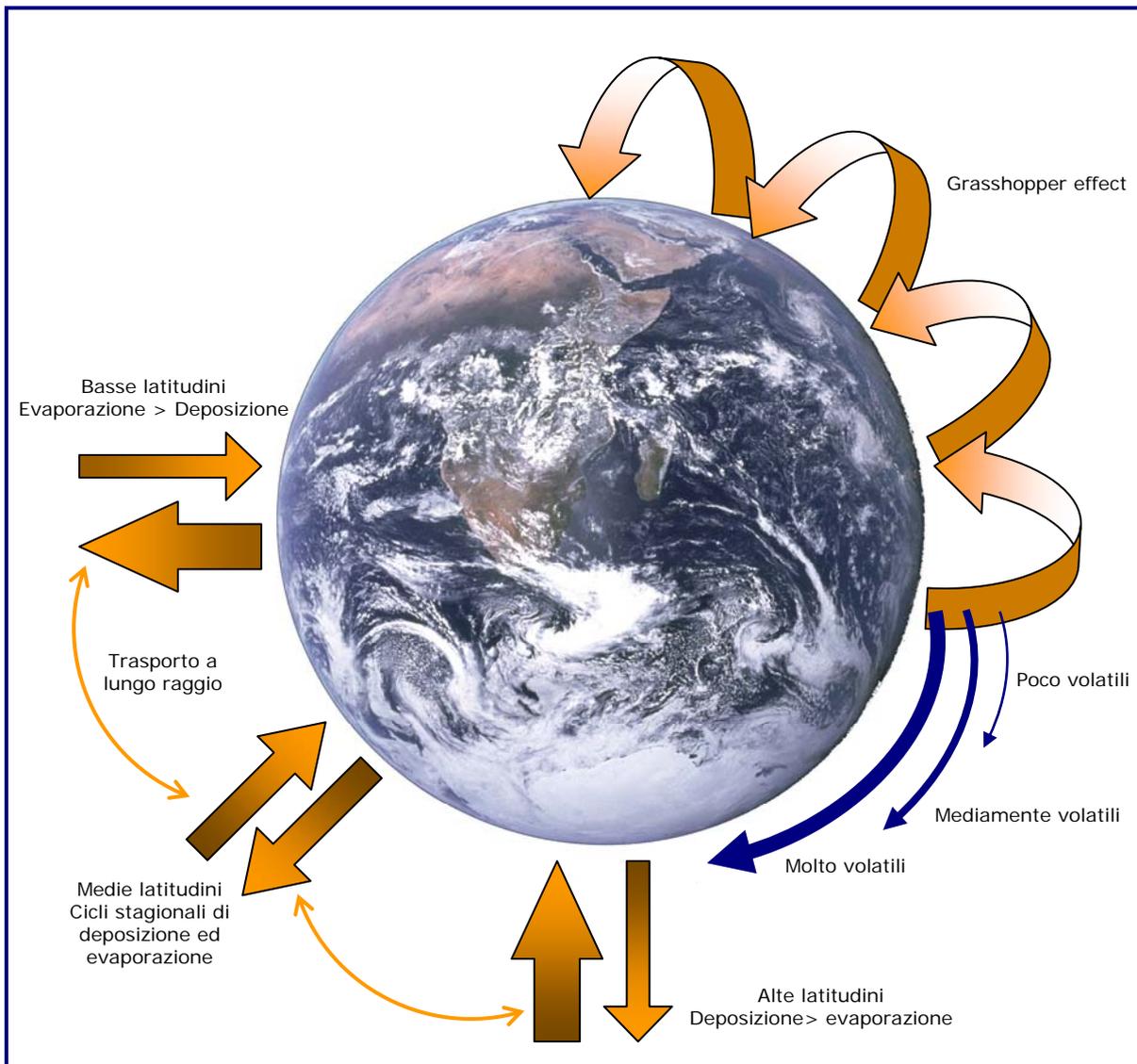


Figura 1: Ciclo di distillazione e frazionamento globale [9].

1.2 L'Antartide nello studio del Global Change

Per diverso tempo le regioni polari sono state considerate troppo remote e distanti dai centri industriali per essere soggette a qualsivoglia contaminazione chimica da parte delle attività umane. Oramai però non possono più essere considerate incontaminate a causa dell'intrusione regolare di masse d'aria inquinate. Gli inquinanti non tengono conto dei confini: attraverso il processo di distillazione e frazionamento globale (vedi

§ 1.1) le regioni polari sono i destinatari di contaminanti, le cui sorgenti si trovano a migliaia di chilometri di distanza. Purtroppo, raggiunti i poli, a causa delle condizioni estreme come la ridotta luce solare, la vasta copertura di ghiaccio e le temperature fredde, i composti chimici si degradano molto più lentamente che nei climi caldi; di conseguenza la loro vita media si allunga e aumenta il loro livello di concentrazione. In alcuni casi le concentrazioni restano alte nonostante alcuni composti siano ormai banditi in molti paesi industrializzati [6].

Al momento poco si sa riguardo agli effetti che i contaminanti di origine antropica possono avere sull'ecosistema polare, ma visto che quest'ultimo è generalmente costituito da comunità dalle strutture semplici, risulta particolarmente vulnerabile alle alterazioni di natura chimica. Inoltre alcune caratteristiche dell'ambiente polare stesso possono aumentare il potenziale di determinare effetti deleteri: ad esempio, se da una parte le basse temperature intrappolano i contaminanti sul manto nevoso e ne aumentano la persistenza, durante lo scioglimento estivo della neve si ha un improvviso rilascio dei composti accumulati in un'unica ondata che coincide con una fase particolarmente sensibile del ciclo della vita acquatica [6]. Le sostanze più aggressive si introducono nei cicli geochimici e quindi nei sedimenti e nei nutrienti degli organismi; una volta assunte dagli esseri viventi, tendono a concentrarsi nelle proteine e soprattutto nei lipidi. I pesticidi ad esempio sono presenti già da decenni nei tessuti dei pinguini e degli altri animali antartici e si accumulano rapidamente negli organismi superiori grazie al fatto che la catena alimentare marina antartica è breve [11].

Quando i livelli di concentrazione dei contaminanti, pur non determinando un danno diretto, sono tali da interferire sensibilmente con i cicli naturali a livello planetario, si può parlare di *Global Change*. Con questo termine si indica uno stato di alterazione degli equilibri secolari che

regolano i grandi sistemi naturali, con conseguenze come la variazione dei normali parametri fisici, chimici, meteorologici ed ecologici che da sempre hanno determinato le condizioni adatte alla nascita e allo sviluppo delle forme di vita. Tale cambiamento globale porta alla graduale modificazione della composizione naturale di aria e acqua. Gli esempi più noti per l'entità delle conseguenze sono la deplezione dell'ozono stratosferico ad opera dei clorofluorocarburi, e l'*effetto serra*, vale a dire l'innalzamento della temperatura media dovuto all'aumento della concentrazione atmosferica di gas serra come l'anidride carbonica.

L'Antartide gioca un ruolo fondamentale nel Global Change in quanto le interazioni tra atmosfera, ghiaccio, oceani e sistemi biologici che hanno luogo in queste regioni influenzano l'intero sistema terrestre. L'Antartide è contemporaneamente uno dei più raffinati sensori e tra le prime vittime del Global Change [12]; tanto che lo SCAR (Scientific Committee on Antarctic Research) ha sviluppato un piano scientifico internazionale sotto il titolo "Il ruolo dell'Antartide nel Global Change" [13]. In quest'ottica la ricerca nell'ecosistema antartico di composti di origine antropica non ha scopo puramente scientifico e descrittivo, ma può essere utile per valutare e prevedere i cambiamenti globali cui va incontro il Pianeta e le relative conseguenze.

L'Antartide è la più estesa memoria ambientale e climatologica della Terra, è l'unico continente ancora in parte inesplorato e, per la sua posizione geografica, distanza dalle fonti di inquinamento e quasi assenza di perturbazioni antropiche, è considerato il luogo privilegiato per indagini mirate alla ricostruzione di cambiamenti globali e alla conoscenza dell'attuale situazione ambientale del nostro Pianeta. L'assenza di centri abitati e di attività industriali ed agricole in un raggio molto ampio, esclude la possibilità di immissioni locali e permette di valutare esclusivamente gli aspetti della contaminazione dovuta alla diffusione

planetaria. In Antartide, può poi essere determinato il *livello di contaminazione zero*, vale a dire il valore di contaminazione minima riscontrabile in matrici reali compatibilmente con la metodologia analitica a disposizione.

1.3.1 Italia in Antartide

Il continente antartico, dal punto di vista giuridico, è un territorio non assoggettato alla sovranità di alcuno Stato e il Trattato Antartico (Washington, 1959), stipulato ad oggi da 45 paesi e sottoscritto dall'Italia nel 1981, ne regola l'uso pacifico e la conservazione della flora, della fauna e dell'ambiente naturale nell'interesse dell'umanità. Nel 1991 è stato siglato, a completamento del Trattato Antartico, il Protocollo sulla Protezione Ambientale, noto anche come Protocollo di Madrid. Tale accordo ha dichiarato la messa al bando fino al 2041 di ogni sfruttamento minerario ed ha imposto alle Nazioni operanti in Antartide la valutazione dell'impatto ambientale per qualsiasi attività.

L'Italia nel 1985 istituisce il Programma Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA), per sviluppare ricerche scientifiche che coinvolgono varie discipline al fine di comprendere i fenomeni globali e le loro alterazioni; da allora con cadenza annuale si sono svolte spedizioni scientifiche. L'Ente per le Nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (ENEA) provvede, d'intesa con il Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) per i contenuti scientifici, all'attuazione del programma e lo integra con obiettivi tecnologici. Invece le Università e altri istituti di ricerca italiani garantiscono il personale e parte della strumentazione.

Nel 1986 l'ENEA realizza una base permanente italiana in Antartide, la Stazione Mario Zucchelli che viene occupata dalle spedizioni italiane durante i mesi dell'estate australe (ottobre-febbraio); la base è stata costruita nel sito denominato Baia Terra Nova (74°42' S, 164°07' E, quota

15 m), affacciato sul Mare di Ross, e poggia su una scogliera di granito della Terra Vittoria settentrionale, tra le lingue dei ghiacciai Campbell e Drygalski (Fig. 2). Congiuntamente al Programma francese, è stata realizzata una base permanente, la Stazione Concordia, operativa in estate e in inverno; la base è stata costruita sull'altopiano glaciale in prossimità di Dome C ($75^{\circ}06' S$, $123^{\circ}21'E$, quota 3233 m). Oltre ai rilevamenti e alle spedizioni sulla terra ferma, si effettuano poi nel Mare di Ross, ricerche di oceanografia chimica e fisica, di geologia e biologia marina a bordo della nave cargo-oceanografica *Italica*; la motonave, costruita nel 1981 nei cantieri di Vyborg (Russia) ed entrata in servizio nel 1983, è impiegata anche per il trasporto di materiale scientifico e di personale [14].

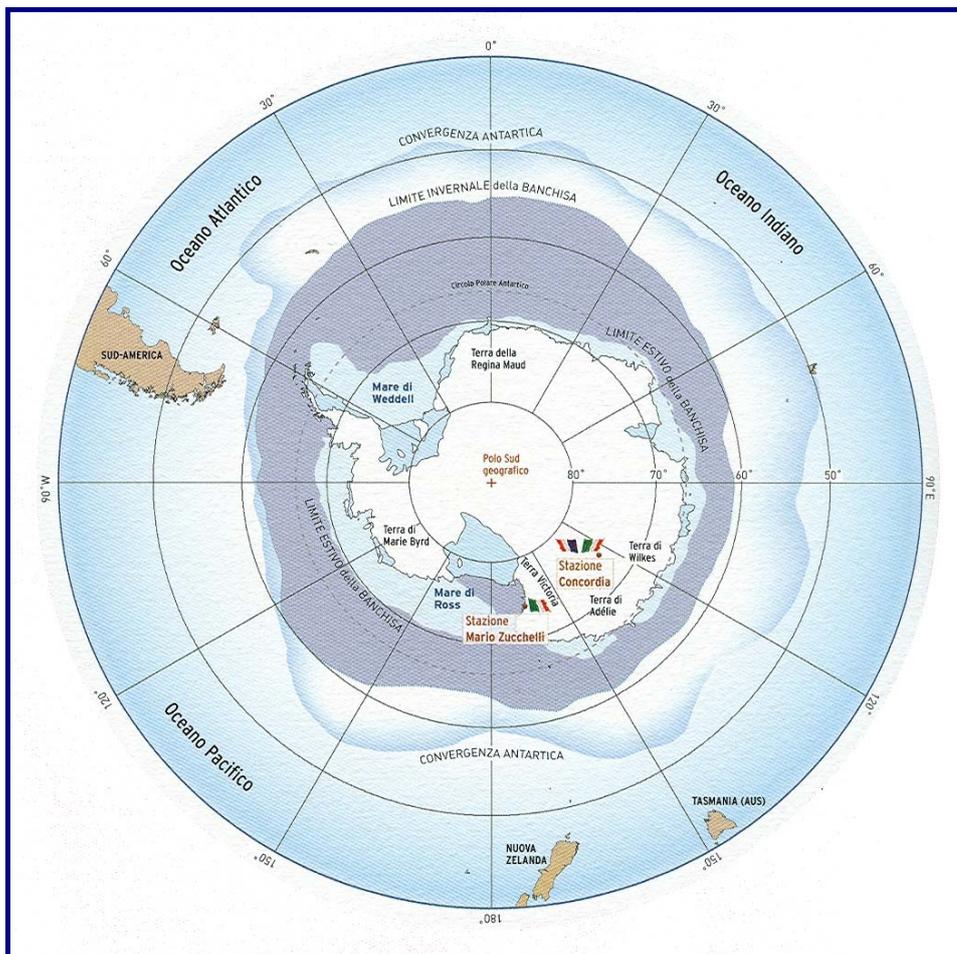


Figura 2: Cartina del continente antartico [14].

1.3 Idrocarburi clorurati volatili

In questo lavoro, per studiare la correlazione tra l'ubiquità delle specie chimiche di origine antropica e i processi di diffusione atmosferici, si è deciso di ricercare in aria, e determinarne la distribuzione tra atmosfera e matrici acquose, una specifica classe di contaminanti ambientali: gli idrocarburi clorurati volatili, anche indicati con l'acronimo VCHC (volatile chlorinated hydrocarbons). In particolare, i VCHC scelti per questo studio sono tra i più rappresentativi e diffusi: diclorometano (CH_2Cl_2), cloroformio (CHCl_3), 1,1,1-tricloroetano ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$), tetraclorometano (CCl_4), tricloroetilene (C_2HCl_3) e tetracloroetilene (C_2Cl_4) (Fig. 3).

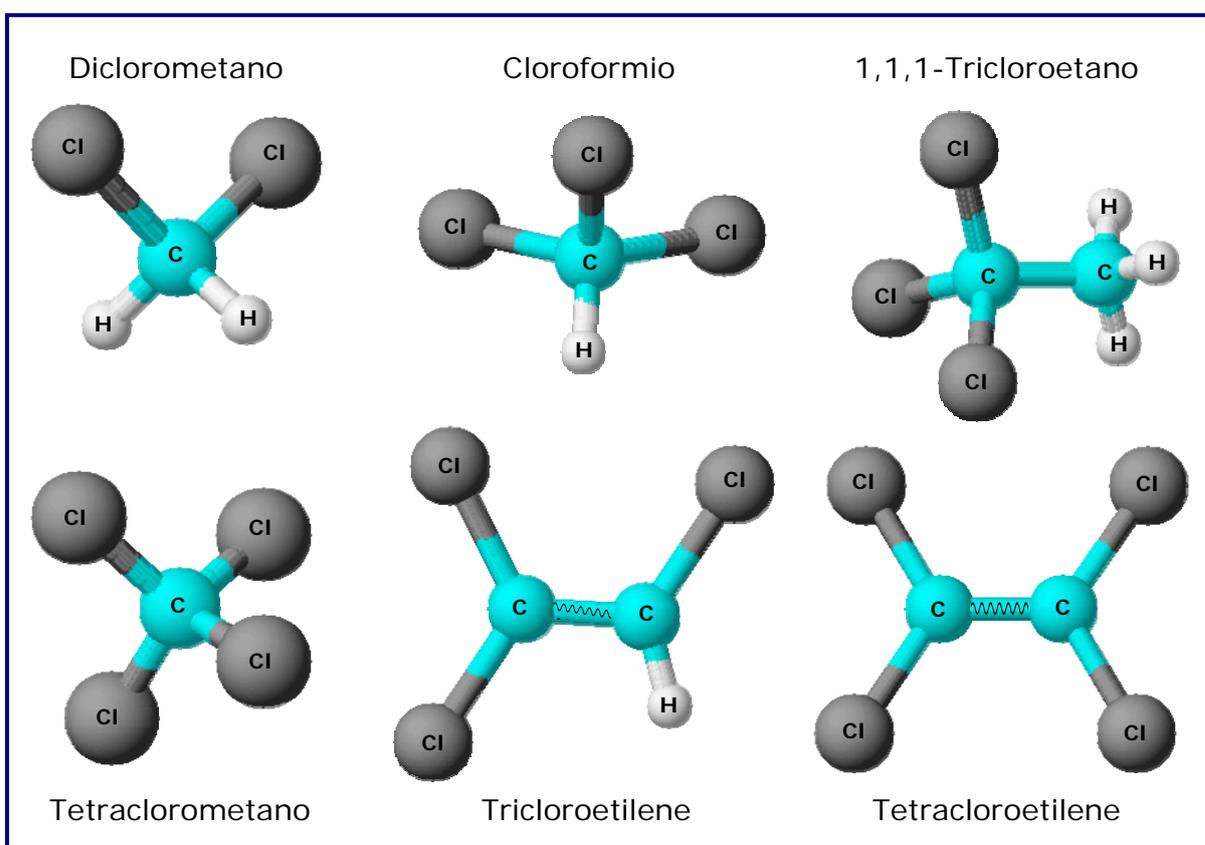


Figura 3: Strutture molecolari dei VCHC investigati.

I VCHC sono composti molto versatili e pertanto largamente utilizzati nei processi industriali; sono impiegati soprattutto come solventi, sgrassanti e intermedi di reazione, per la pulizia dei metalli e nel lavaggio a secco, ma anche nella produzione dei semiconduttori, degli antiparassitari e dei clorofluorocarburi. Le applicazioni dei VCHC sono quindi molteplici e potenzialmente dispersive, tanto che ogni anno se ne stima un'emissione in atmosfera dell'ordine di centinaia di migliaia di tonnellate [15]. Questo nonostante il fatto che, negli ultimi anni ne è diminuita la produzione, in quanto i VCHC si sono dimostrati tossici (per reni, fegato e sistema nervoso) e sono stati classificati come sospetti cancerogeni per l'uomo [16]; inoltre il tetraclorometano e l'1,1,1-tricloroetano contribuiscono alla riduzione dell'ozono stratosferico e per questo motivo sono stati posti insieme ai clorofluorocarburi tra le sostanze bandite nel 1987 dal Protocollo di Montreal [17].

Data l'entità delle emissioni, in considerazione della persistenza e in generale delle caratteristiche chimico-fisiche (Tab. 1), i VCHC si diffondono dai punti di immissione fino alle zone più remote del Pianeta, tanto da essere diventati una classe di contaminanti a diffusione globale. Alla luce della riscontrata tossicità e ubiquità dei VCHC appare evidente la necessità di un monitoraggio continuato in atmosfera e in ambiente acquatico e di uno studio puntuale della distribuzione di queste sostanze tra i compartimenti ambientali; dati importanti soprattutto quando si riferiscono alla presenza e al comportamento dei VCHC nelle zone remote del Pianeta, come il continente antartico, già fragili da un punto di vista ambientale e dove i contaminanti in esame possono portare in atto delle modificazioni globali (vedi § 1.2).

Tabella 1: Proprietà chimico fisiche dei VCHC investigati [18].

Proprietà chimico-fisiche \ Sostanze	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₂ H ₃ Cl ₃	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
Emissione (Tg Cl/anno)	0,5	0,5	0,12	0,02	0,5	0,4
Punto di ebollizione (°C)	40	61,3	74,1	76,7	86,7	121,2
Tensione di vapore a 20°C (kPa)	47	21,27	11,84	11,94	10,3	2,53
Densità a 20°C (kg L ⁻¹)	1,33	1,48	1,32	1,59	1,46	1,62
Solubilità in acqua a 25°C (g L ⁻¹)	20	7,5-9,3	1,31	0,785	1,07	0,15
K _{Henry} (atm m ³ mol ⁻¹)	0,00125	0,00358	0,0167	0,0298	0,00937	0,0174
K _{OH} a 25°C (cm ³ molecole ⁻¹ s ⁻¹)	1,5·10 ⁻¹³	8,8·10 ⁻¹⁴	5,0·10 ⁻¹²	< 10 ⁻¹⁵	2,2·10 ⁻¹²	1,7·10 ⁻¹³
Tempo di vita medio (anni)	0,3	0,5	5,2	40	0,02	0,3

CAPITOLO II

Campionamento di aria

Il campionamento è lo stadio più delicato negli studi analitici. Richiede una precisa documentazione e valutazione di tutti i fattori che potrebbero inficiare l'accuratezza del campionamento stesso e di conseguenza quella dell'analisi. Va sempre considerata la natura dell'analita e quindi scegliere il metodo più appropriato in modo da mantenere inalterate le caratteristiche dell'analita-bersaglio.

Il campionamento dell'aria è considerato il più difficoltoso, poiché l'aria è la matrice più complessa in campo ambientale essendo un sistema eterogeneo di gas, liquidi e particelle e dalla composizione in continua evoluzione. Al momento esistono svariati metodi che possono essere divisi in due grandi categorie in base al principio su cui si fondano: campionamento di aria (quando si preleva la matrice gassosa tal quale in recipienti di diversa natura) e campionamento di inquinante (quando si intrappola l'analita su cartucce adsorbenti, fibre, in solventi o in trappole criogeniche attraverso cui l'aria è fatta passare) [19]. Qualsiasi sia il metodo scelto, la *conditio sine qua non* per il campionamento di aria con fini analitici è che il campione prelevato sia rappresentativo e che non subisca tra il momento del prelievo e quello dell'analisi, degradazioni, contaminazioni o perdite.

2.1 Attrezzatura per il campionamento

In questo lavoro, per avere a disposizione un campione che consentisse l'esecuzione di più analisi e che nel contempo avesse subito in sede di prelievo la minor manipolazione possibile, si è ritenuto opportuno

campionare la matrice aria, piuttosto che campionare direttamente il contaminante. Viste le basse concentrazioni dei VCHC in aria e la necessità di avvalersi di un contenitore robusto e affidabile, la scelta è ricaduta sul canister.

Il canister è un tipo particolare di *whole air sampler*, il cui uso è raccomandato dall'EPA (Environmental Protection Agency) per l'analisi dei composti organici volatili, di cui i VCHC fanno parte (metodo EPA TO-14 e metodo EPA TO-15) [20]; è un contenitore di aria in acciaio inox con pareti interne passivate per elettrodeposizione secondo il metodo Summa, per eliminare il problema di adsorbimenti, contaminazioni e reazioni chimiche [21]. Il canister è poi un campionatore abbastanza leggero e facile da trasportare e garantisce periodi di stoccaggio molto lunghi, qualità essenziali per il campionamento in zone remote, sia per i problemi logistici che si verrebbero a creare con attrezzature ingombranti e pesanti, sia perché in tal caso tra il prelievo e l'analisi passano alcuni mesi.

L'aria può essere raccolta nel canister mediante due metodi [20]: con il *campionamento subatmosferico* il canister viene dapprima evacuato, o comunque posto a una pressione inferiore a quella atmosferica, e successivamente il campione d'aria è introdotto semplicemente aprendo il rubinetto del canister, grazie alla differenza di pressione tra esterno e interno; con il *campionamento pressurizzato* il canister è evacuato e il campione vi è introdotto per mezzo di una pompa aspirante fino al raggiungimento di una pressione superiore a quella atmosferica. Se il campionamento subatmosferico offre il vantaggio di non richiedere ulteriori attrezzature sul campo, in quanto il canister può essere evacuato prima di giungere al sito di campionamento e solo in fase di analisi sarà necessaria una pompa aspirante per estrarre il campione dal canister, presenta purtroppo diversi punti negativi: durante il prelievo il flusso di aria in entrata nel canister diminuisce di pari passo con la diminuzione

della differenza di pressione tra interno ed esterno; il canister è soggetto a infiltrazioni e contaminazioni da parte dell'ambiente esterno soprattutto quando il luogo di campionamento e di analisi differiscono per pressione atmosferica, come nel caso di prelievi ad alta montagna; il volume di aria campionato è limitato al volume nominale del canister. La modalità di campionamento pressurizzato d'altro canto presenta diversi vantaggi, visto che l'aria all'interno del canister è mantenuta sotto pressione (generalmente fino a 30 psig): è possibile prelevare un quantitativo maggiore di campione (nel caso di canister da 6 L si possono prelevare fino a 18 L, di cui 12 direttamente disponibili per l'analisi); le eventuali contaminazioni da parte dell'ambiente esterno sono eliminate sia durante il trasporto che durante la conservazione; il campione è introdotto nella linea analitica per differenza di pressione, quindi senza utilizzare una pompa aspirante, e misurando pertanto in modo più accurato il volume d'aria da analizzare.

Per i notevoli vantaggi che offre, in questo lavoro si è scelto di realizzare il prelievo di aria in canister mediante campionamento pressurizzato. L'attrezzatura di campionamento è pertanto costituita da canister di forma cilindrica e volume nominale di 6 L e una pompa aspirante (Fig. 4).

La testa campionante è una pompa a membrana alimentata a batteria ricaricabile, che quindi permette prelievi *in situ* anche in assenza di corrente elettrica. Essendo esente da olio non contamina il campione. Infine permette un rapido campionamento in quanto riempie e pressurizza a circa 3 atm un canister da 6 L in meno di 7 minuti. Per tali motivi è particolarmente adatta per il campionamento in aree remote.

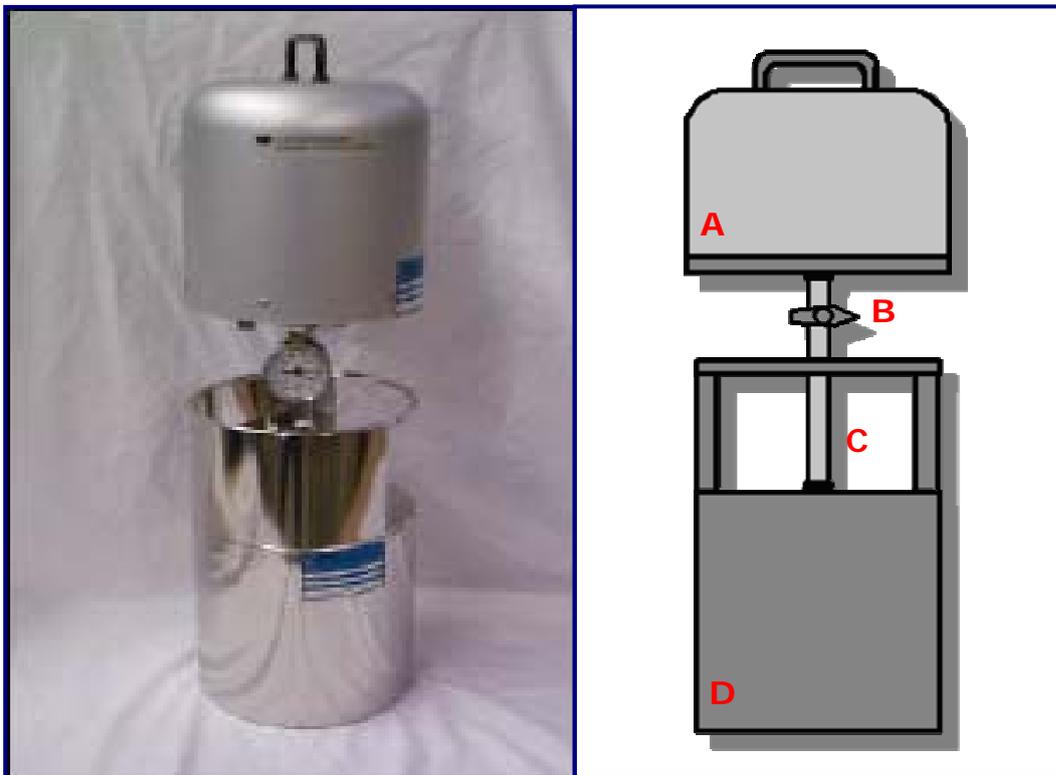


Figura 4: Foto e schema del sistema campionante:
A) pompa; B) rubinetto; C) asse; D) canister.

2.1.1 Pulizia dei canister

I canister sono considerati in letteratura come i contenitori ideali per le specie volatili apolari [19] quali i VCHC ricercati, ma prima del campionamento è necessario un accurato lavaggio realizzato con cicli di evacuazione e di pressurizzazione [22].

Per predisporlo all'uso, il canister è collegato ad una pompa da vuoto a membrana e ad una bombola d'elio attraverso un rubinetto a tre vie in modo da lavarlo e riempirlo in successione. Il canister viene evacuato fino ad una pressione interna inferiore a 8 mBar e poi riempito con elio ultrapuro esente da VCHC fino ad una pressione di 20 psig; l'operazione è ripetuta più volte, dopodichè il canister è sigillato e pronto per la partenza. Si opera in questo modo perché trasportare i canister in pressione dà una garanzia maggiore nei confronti di eventuali contaminazioni esterne.

Come gas di riempimento è stato usato l'elio, lo stesso gas poi utilizzato durante la successiva analisi come gas carrier e come bianco con cui confronteremo i campioni.

Prima di compiere il prelievo *in situ* il canister è sottoposto a tre cicli di evacuazione/riempimento con aria locale, infine è riempito fino a raggiungere una pressione interna di 30 psig.

2.2 Modifiche all'attrezzatura di campionamento

L'attrezzatura disponibile in commercio non prevede un utilizzo a temperature molto basse e si è dimostrata inadatta al campionamento di aria in Antartide, tanto che i primi tentativi di campionamento effettuati nel continente antartico non sono andati a buon fine, pertanto è stato necessario apportare alcune modifiche all'attrezzatura per rispondere alle problematiche ambientali.

Il primo problema consisteva nel limite operativo della pompa a membrana che è -5°C , ben al di sopra delle temperature medie sud polari, e nella rapida perdita di carica della sua batteria alle basse temperature (non manteneva la carica nemmeno per i 7 minuti necessari al prelievo). Per superare queste incompatibilità col clima antartico, la coibentazione della pompa è stata implementata, ricoprendola con materiali plastici (poliuretano espanso) e con un cappuccio di lana (Fig. 5); data la copertura realizzata della testa campionante, la via d'ingresso dell'aria è collegata ad una sonda in acciaio inox, una sorta di appendice del sistema stesso, che permette di campionare l'aria all'esterno del cappuccio. È stato poi realizzato un sistema riscaldante a batteria (12V-80A) che alimenta delle resistenze montate sulla pompa per riscaldarla durante il campionamento e che contemporaneamente sopperisce alla perdita di carica della batteria (i cavi elettrici esterni sono ricoperti di guaine

siliconiche resistenti alle basse temperature). Il sistema funziona anche da contenitore coibentato e riscaldato, all'interno del quale trova alloggio la testa campionante quando è trasportata nel sito di campionamento per minimizzare gli effetti della temperatura.



Figura 5: Coibentazione della pompa con materiali plastici speciali e dotazione di cavi di alimentazione per il collegamento con il sistema riscaldante.

Il secondo problema era la scarsa tenuta dei canister a quelle temperature estreme, dovuta alla natura del rubinetto e della raccorderia, con conseguente perdita di campione, tanto che i primi canister inviati sono tornati in Italia praticamente vuoti. L'originario rubinetto a sfera d'acciaio è stato sostituito con un rubinetto a membrana metallica con tenuta fino a -40°C ; nei rubinetti a membrana la chiusura è realizzata per

mezzo di sottili dischi metallici (membrane) che isolano ermeticamente la zona a contatto con il fluido con la zona dell'asta di manovra. I raccordi originali erano costituiti da un acciaio diverso da quello del rubinetto e del canister, mentre per la tenuta in tre punti presentavano guarnizioni in PTFE. I raccordi in acciaio 305 sono stati quindi sostituiti con raccordi in acciaio 316 con guarnizioni metallo-metallo che una volta strette danno una tenuta indipendente dalla temperatura; essendo poi tutto costituito dalla stessa lega, non ci sono problemi relativi alla differente dilatazione termica delle parti. Prove effettuate nel nostro laboratorio a basse temperature (-20°C), tentando di simulare per quanto possibile le condizioni climatiche antartiche, hanno confermato che i canister così modificati possiedono una buona tenuta.

L'attrezzatura così modificata è risultata adatta al campionamento di aria in Antartide (Fig. 6).



Figura 6: Campionamento di aria in Antartide.

2.3 Materiali ed apparecchiature

- Canister G.O. Stabilizer™ da 6 L in acciaio inossidabile, della General Oceanics Environmental, Miami (Florida).
- Testa campionante a membrana modello 8000-1 della General Oceanics Environmental, rivestita con materiali plastici isolanti.
- Pompa da vuoto a membrana LABOPORT, KNF Neuberger (Germania).
- Elio HeN55 per pulire e riempire i canister, a titolo 99.9995% fornito dalla Air Liquid s.r.l., Roma (Italia).
- Sonda campionante in acciaio inox.
- Cappuccio di lana per il campionamento alle basse temperature.
- Scaldavivande, opportunamente modificato, trasformato in contenitore-sistema riscaldante per la pompa a membrana.
- Raccordi in acciaio inox 316 e guarnizioni metallo-metallo della Parker Instrumentation forniti in Italia dalla Rometec s.r.l., Roma (Italia).
- Rubinetti a membrana metallica in acciaio inox 316, Veriflo's NOVAL, della Parker Instrumentation, forniti in Italia dalla Rometec s.r.l..

CAPITOLO III

Analisi di idrocarburi clorurati volatili in aria

3.1 CTI-GC-MS: aspetti generali

Per la determinazione di VCHC in aria a livello di tracce (ppt v/v) è stata specificatamente sviluppata una linea analitica costituita dalla combinazione di un sistema di iniezione-concentrazione, che abbiamo indicato con il termine cryofocusing trap injector, e di un gas cromatografo interfacciato con uno spettrometro di massa operante in SIM (CTI-GC-MS) (Fig. 7).

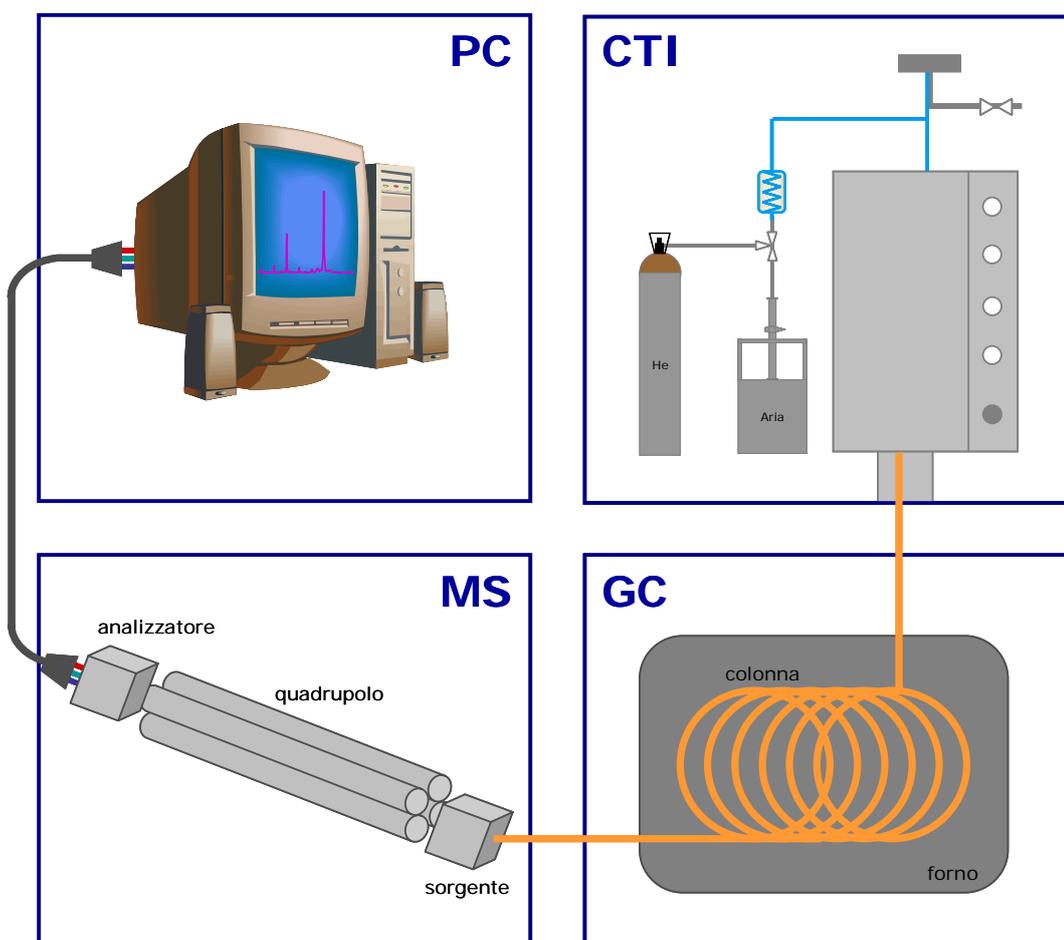


Figura 7: Schema del sistema CTI-GC-MS (non in scala).

3.1.1 Cryofocusing Trap Injector

Il dispositivo iniettore cryofocusing trap injector (Fig. 8) deriva da opportune modifiche operate sull'originario sistema PTI-TCT (Purge and Trap Injector – Thermal Desorption Cold Trap Injector) per renderlo adatto all'analisi dell'aria. Si è così ottenuto un dispositivo che permette di realizzare la crioconcentrazione (in una trappola fredda alimentata ad azoto liquido) dei composti volatili presenti in un campione di aria immesso on-line e la loro diretta iniezione in colonna cromatografica per rapido desorbimento termico. L'apparato realizzato permette di bypassare ogni altro sistema di arricchimento altrimenti necessario, viste le basse concentrazioni con cui i VCHC sono presenti in aria, come l'intrappolamento criogenico in loop esterni alla linea analitica o l'adsorbimento in cartucce tramite campionamento attivo o passivo [23].

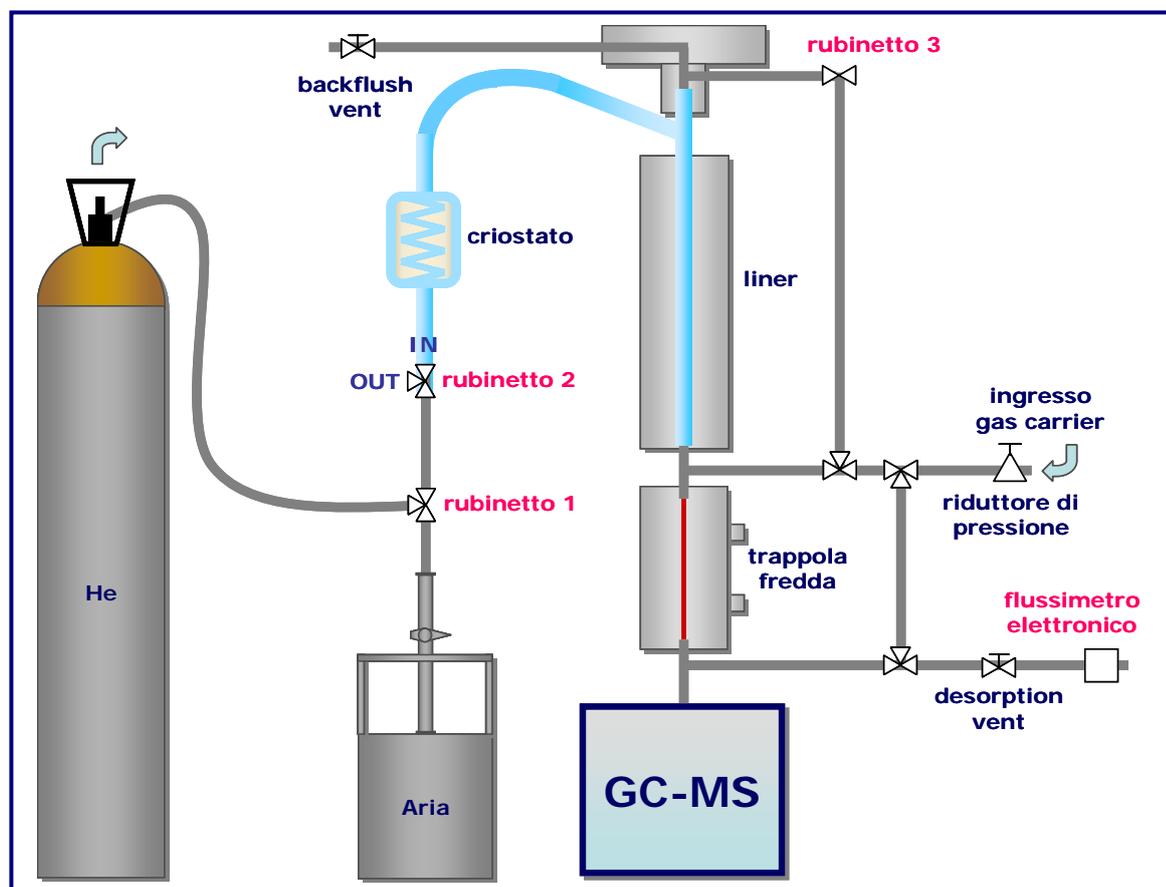


Figura 8: Schema del CTI (non in scala).

Il sistema convenzionale PTI-TCT può essere utilizzato in due configurazioni: in modalità PTI opera l'estrazione di sostanze volatili da matrici liquide e solide per mezzo di un flusso di gas inerte, la loro successiva concentrazione per criofocalizzazione e a seguire l'iniezione in colonna per riscaldamento flash della trappola fredda; in modalità TCT effettua il desorbimento termico di sostanze adsorbite su apposite cartucce arricchite in matrici gassose e liquide, la loro successiva concentrazione per criofocalizzazione e a seguire l'iniezione in colonna per riscaldamento flash della trappola fredda. Non è prevista la possibilità di introdurre on line un campione gassoso proveniente da un canister o da una bombola per subire direttamente la criofocalizzazione, infatti, la modalità PTI non è applicabile alle matrici gassose e la modalità TCT non prevede l'immissione di un aggiuntivo flusso di gas a parte il gas vettore che, durante la fase di desorbimento della cartuccia, attraversa il liner di connessione con la trappola criofocalizzante. Si è dunque operato per ottenere una configurazione ibrida tra le due di partenza, trasformando il PTI-TCT in un Cryofocusing Trap Injector (CTI), realizzando una linea di collegamento con l'iniettore (dal volume morto trascurabile, circa 2 mL), attraverso la quale possono essere immesse on line e senza trattamenti preliminari, aria standard o aria campione. Queste ultime essendo in contenitori pressurizzati fluiscono spontaneamente nella linea analitica (vedi § 2.1). Sono stati poi montati una serie di rubinetti che permettono di gestire il passaggio di aria e gas vettore (elio) lungo percorsi diversi a seconda della fase di crioconcentrazione o iniezione.

Il sistema CTI è dunque costituito da

- linea in acciaio inox completata da rubinetti attraverso cui è introdotto il campione gassoso e in alternativa elio
- criostato a glicole etilenico impostato a -10 °C, condensatore che blocca l'eventuale umidità contenuta nei campioni gassosi, la quale

potrebbe portare ad occlusioni nella trappola fredda che ne inficerebbero il corretto funzionamento qualora vi giungesse

- liner in vetro borosilicato, linea di trasferimento che collega il criostato alla zona di criofocalizzazione
- trappola fredda, costituita da un trancio di colonna capillare, in cui ha luogo la criofocalizzazione dei composti volatili
- vaso Dewar autopressurizzante contenente azoto liquido, collegato mediante tubi di rame coibentato, che alimenta la trappola fredda e la mantiene alla temperatura necessaria per la criofocalizzazione
- interfaccia (rod) che connette la trappola fredda alla colonna cromatografica del gas cromatografo

Il CTI è comandato da un'unità di controllo computerizzata (controller), la quale stabilisce mediante l'apertura e la chiusura di opportune valvole, il percorso che può compiere il gas vettore a seconda della configurazione assunta dal CTI per il compimento dell'analisi. Sono poi regolabili manualmente quattro valvole a spillo presenti esternamente al dispositivo, che consentono di modulare lo stesso flusso di gas inerte, al fine di ottimizzare le prestazioni del CTI nelle varie fasi. Al fine di evitare eventuali perdite di campione è stata assicurata la tenuta delle varie parti del dispositivo impiegando guarnizioni in PTFE a minimo rilascio e tubi di acciaio saldamente connessi. Il sistema garantisce inoltre un costante flusso di gas vettore alla colonna cromatografica durante le fasi di funzionamento del CTI, condizione necessaria visto l'impiego di uno spettrometro di massa.

3.1.1.1 Fasi del CTI

Durante l'analisi, il CTI assume diverse configurazioni che regolano il percorso del campione di aria, di gas vettore (elio) e degli analiti

nell'apparecchio. Le fasi che si susseguono sono: standby, precool, cryofocusing, injection e backflush [24].

- Fase di standby: un flusso costante di gas vettore attraversa il CTI e raggiunge direttamente la colonna cromatografica.
- Fase di precool: l'azoto liquido è aspirato nella zona del trancio di colonna capillare per portare la trappola fredda alla temperatura voluta; un flusso costante di gas vettore attraversa il CTI e raggiunge direttamente la colonna cromatografica.
- Fase di cryofocusing: aria e alternativamente elio effettuano lo stesso percorso: attraversano il criostato e il liner e infine giungono alla trappola fredda dove gli analiti restano bloccati grazie alla bassa temperatura e quindi subiscono crioconcentrazione; azoto, ossigeno (costituenti principali dei campioni di aria) ed elio proseguono il loro cammino finendo in minima parte nella colonna cromatografica, mentre il quantitativo maggiore uscirà attraverso una valvola (desorption vent) posta immediatamente prima dell'interfaccia con il gascromatografo. Il liner è mantenuto ad alta temperatura per evitare l'adsorbimento delle sostanze; l'azoto liquido è aspirato nella zona del trancio di colonna capillare per mantenere la trappola fredda alla temperatura impostata. L'unico compromesso relativo a questa configurazione è che nel momento in cui è interrotto il flusso di elio per far passare aria, la colonna cromatografica non è alimentata dal gas carrier. Tuttavia ciò non crea problemi di rilievo, poiché il campionamento di aria dura solo pochi minuti.
- Fase di injection: terminata la fase di cryofocusing cessa il flusso di azoto liquido alla trappola fredda e la stessa viene repentinamente scaldata alla temperatura necessaria a garantire il completo desorbimento degli analiti; un flusso di gas vettore è introdotto tra il

liner e la trappola e si ha una rapida iniezione in colonna cromatografia delle sostanze desorbite.

- Fase di backflush: dopo l'iniezione e quindi mentre è in corso l'analisi GC-MS, il gas vettore da una parte continua ad alimentare la colonna cromatografica, dall'altra ripercorre in senso inverso il cammino effettuato durante la fase di cryofocusing per ricondizionare e pulire la linea.

3.1.1.2 Flussimetro elettronico

Al fine di eseguire determinazioni quantitative in aria è indispensabile conoscere con accuratezza e precisione il volume di aria campionato, pertanto è stato inserito nella linea analitica fin qui descritta, un flussimetro capace di regolare e misurare il flusso d'aria introdotto nel CTI (Fig. 8). Sul dispositivo CTI sono già presenti delle valvole a spillo regolabili manualmente che consentono di modulare il flusso di gas carrier nella fase di backflush e cryofocusing, ma per motivi legati all'accuratezza della misura del volume, è stato collegato all'uscita del gas nella fase di cryofocusing un flussimetro elettronico, tarato per l'aria, che misura e regola il flusso al valore prestabilito nella scala 0-100 mL/min. Naturalmente va aperta a sufficienza la relativa valvola a spillo, in modo che sia esclusivamente il flussimetro a governare l'entità del flusso della matrice gassosa. Il flussimetro è posto a valle del dispositivo CTI in modo da non interferire in alcun modo con il processo di crioconcentrazione. Per tenere sotto controllo le performance del flussimetro elettronico e verificarne la taratura, è poi periodicamente impiegato un flussimetro a bolla di sapone.

Il flussimetro come regolatore si basa sull'apertura e chiusura di una valvola al suo interno, invece come misuratore si basa sul principio di funzionamento della termocoppia. In assenza di flusso di gas non si ha

una differenza di potenziale tra le due estremità della termocoppia, poiché queste si trovano alla stessa temperatura. Quando invece si ha passaggio di gas, questi raffredda la prima estremità della termocoppia sottraendole calore, attraversa la resistenza elettrica posta tra le due giunture e scaldandosi cede calore alla seconda estremità; dalla differenza di temperatura tra le due giunture si origina una differenza di potenziale che è direttamente legata alla pressione del gas e di conseguenza al suo flusso.

3.1.2 Gas cromatografia – Spettrometria di massa

La tecnica gas cromatografia – spettrometria di massa (GC-MS) è costituita dalla combinazione di due potenti strumenti analitici; da una parte la gas cromatografia che opera una separazione altamente efficiente dei componenti di una miscela in fase gassosa, dall'altra la spettrometria di massa che fornisce l'identità dei picchi di quei componenti [25]. Il principale vantaggio che viene dall'utilizzo di tale tecnica consiste nell'aumento del potere d'identificazione di una sostanza, poiché si acquisisce contemporaneamente il tempo di ritenzione, parametro caratteristico a parità di condizioni sperimentali, e lo spettro di massa, una vera e propria impronta digitale del composto.

Il sistema GC-MS consiste di due unità separate fisicamente, ma accoppiate attraverso un'interfaccia che permette il passaggio delle sostanze dal gas cromatografo allo spettrometro di massa. Un'unità computerizzata controlla le operazioni del gas cromatografo e dello spettrometro di massa e raccoglie ed elabora i dati durante e dopo la loro raccolta (Fig. 9).

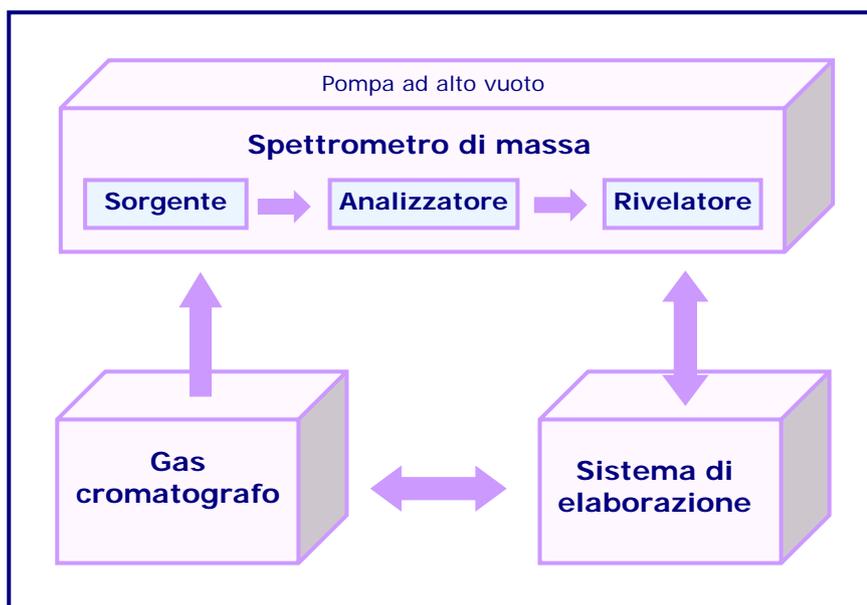


Figura 9: Schema a blocchi del GC-MS.

Il gas cromatografo separa le molecole di una miscela incognita in funzione del loro coefficiente di ripartizione K_D , le sostanze eluite raggiungono il rivelatore, lo spettrometro di massa, dove sono ionizzate e frammentate. Gli ioni formati sono separati in base al rapporto massa/carica (m/z) e vengono raccolti da un rivelatore dove generano un segnale elettrico proporzionale al loro numero. Il sistema di elaborazione dati registra questi segnali elettrici in funzione del rapporto massa/carica e li converte in uno spettro di massa.

Tutti i componenti dello spettrometro di massa che provvedono alla formazione, alla separazione e alla rivelazione degli ioni sono contenuti in un blocco metallico ultrapulito e mantenuto sotto vuoto spinto (10^{-5} – 10^{-6} torr) mediante pompe rotative e diffusive. In tali condizioni, infatti le molecole entrano nella sorgente di ionizzazione in fase gassosa e non condensano sulla superficie dello spettrometro di massa; gli ioni formati presentano un cammino libero medio più lungo in quanto le collisioni intermolecolari sono più rare e quindi raggiungono integri il rivelatore; le parti metalliche della sorgente, dell'analizzatore e del rivelatore sono

protette dalla corrosione dell'aria e del vapor acqueo che potrebbero seriamente compromettere le prestazioni dello strumento.

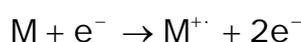
Esistono in commercio diversi tipi di spettrometri di massa, in questo lavoro è stato impiegato uno strumento che lavora ad impatto elettronico, con analizzatore a quadrupolo e elettromoltiplicatore come rivelatore.

3.1.2.1 Sorgente ionica ad impatto elettronico

La tecnica di ionizzazione più comunemente impiegata è quella ad impatto elettronico e che è particolarmente adatta all'accoppiamento con una colonna gas cromatografica in quanto le molecole si trovano già allo stato vapore e possono direttamente interagire, in condizioni di alto vuoto, con gli elettroni ad alta energia.

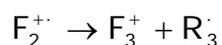
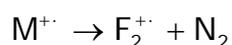
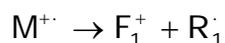
La sorgente ionica (Fig. 10) è costituita da una camera di circa 1 cm³ di volume e mantenuta alla temperatura di 200 °C, ove le molecole eluite dalla colonna sono bombardate da un fascio di elettroni ad alta energia (70 eV). Il fascio elettronico è generato da un filamento in lega renio-tungsteno riscaldato e posto perpendicolarmente alla direzione di ingresso delle molecole, inoltre è selezionato da una fenditura che confina l'interazione campione-elettroni in un piccolo volume al centro della sorgente ed è intercettato da un collettore metallico a potenziale positivo.

Per impatto elettronico parte dell'energia cinetica posseduta dagli elettroni è assorbita dalla molecola determinandone la ionizzazione, cioè la perdita di un elettrone con formazione di uno ione radicale positivo, il cosiddetto ione molecolare M⁺, che ha massa praticamente uguale a quella della molecola di partenza [26].



Visto che normalmente l'energia di ionizzazione è dell'ordine di 9 eV, la molecola non solo viene ionizzata, ma anche altamente eccitata. Questo

ecceso di energia non può essere trasferito all'ambiente circostante, a causa del vuoto, quindi alcuni legami si rompono e si induce quasi sempre una frammentazione della specie M^{+} . Per perdita di radicali (R) o frammenti neutri (N), si formeranno cationi, anioni e specie neutre che a loro volta si frammentano per dare prodotti più stabili. La frammentazione è tipica del composto di partenza.



Nella sorgente ionica sono prodotti contemporaneamente sia ioni positivi che negativi, ma dato che va scelta una polarità, lo spettro consisterà di soli ioni positivi o di soli ioni negativi. Le molecole non ionizzate ed i frammenti neutri sono allontanati dal sistema di pompaggio dell'apparecchio. In genere, in impatto elettronico, sono raccolti spettri di massa di ioni positivi in quanto nettamente più abbondanti.

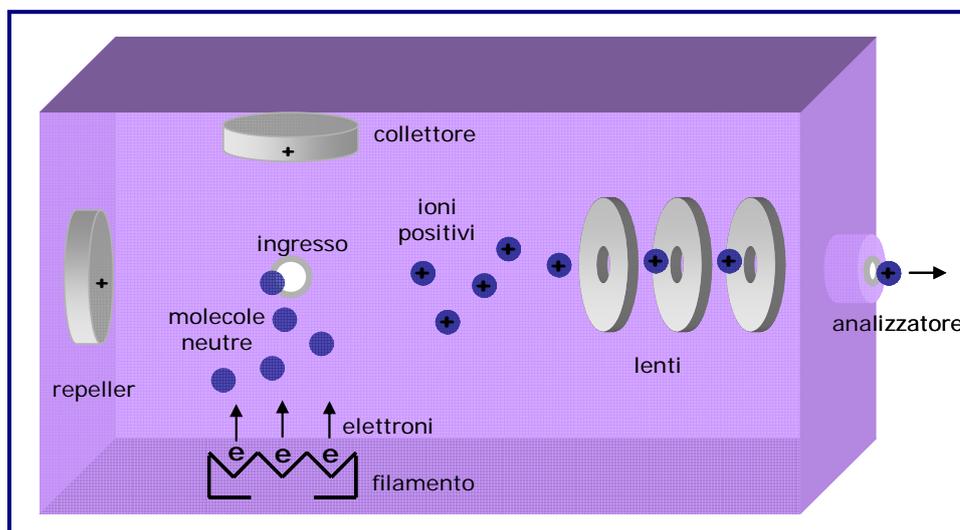


Figura 10: Sorgente ionica ad impatto elettronico.

Nel nostro caso si impiega un elettrodo repulsore (repeller) con potenziale positivo per provocare l'espulsione degli ioni positivi dalla sorgente ionica; gli anioni e gli elettroni invece sono attratti dall'elettrodo

collettore carico positivamente. Il fascio di cationi è quindi guidato nell'analizzatore mantenendo la sorgente ad un potenziale positivo rispetto a quello dell'analizzatore ed è nel contempo focalizzato applicando opportuni potenziali alle lenti situate tra sorgente ed analizzatore [27].

3.1.2.2 Analizzatore a quadropolo

Il quadropolo è l'analizzatore più utilizzato nella tecnica GC-MS, questo per la semplicità d'uso, la compattezza, la robustezza e i brevi tempi di scansione (importante per l'acquisizione di picchi cromatografici in tempo reale). Il filtro di massa a quadropolo è costituito da quattro barre di cromo-molibdeno a sezione iperbolica (lunghezza 20 cm), dette poli, disposte parallelamente all'interno di un tubo di alluminio a sezione quadrata (radiatore) alla temperatura di 100°C (Fig. 11).

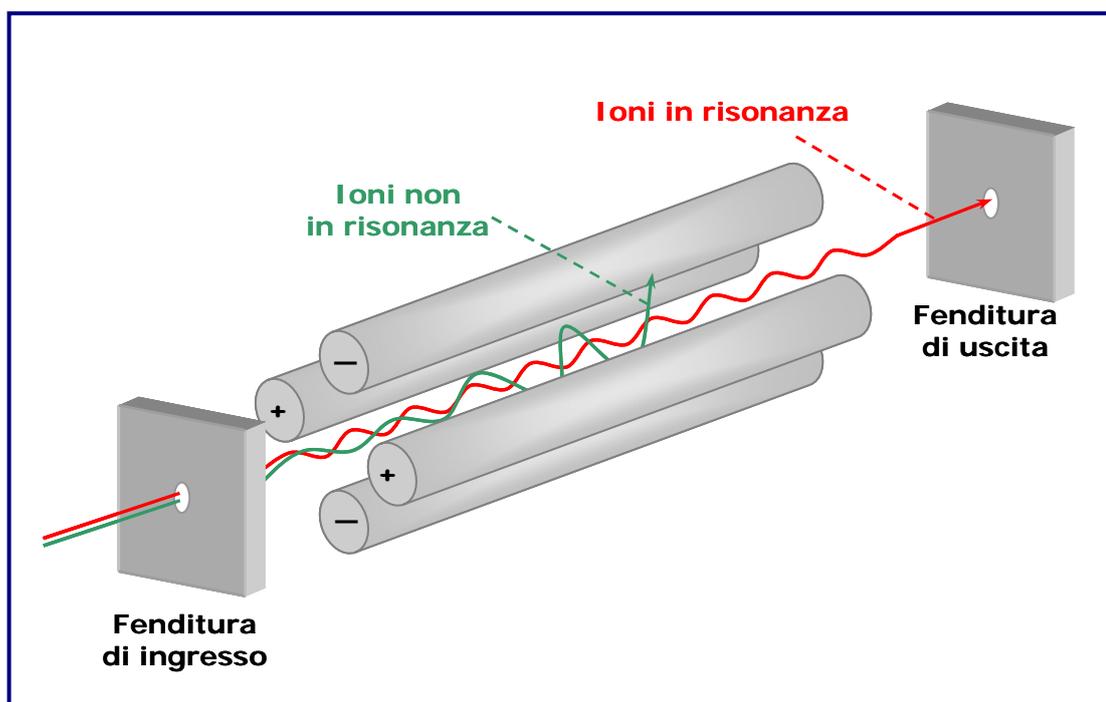


Figura 11: Analizzatore a quadropolo.

Alle coppie opposte di barre sono applicati campi elettrici continui (DC) e alternati a radiofrequenza (RF), i quali inducono alle particelle cariche un moto sinusoidale in un piano perpendicolare alla lunghezza

delle barre. Solo gli ioni con determinato valore m/z assumono traiettorie stabili e raggiungono il collettore, gli altri collidono sulle pareti. Variando sistematicamente la forza dei campi DC e RF, cambierà il valore di m/z che viene trasmesso attraverso l'analizzatore, effettuando così una scansione dell'intervallo di massa desiderato [27]. La risoluzione di un analizzatore a quadrupolo dipende dal rapporto dei potenziali DC e RF che viene quindi mantenuto costante ed è tale da discriminare ioni monocarica che differiscono di un'unità di massa, ovvero da distinguere m/z da $(m+1)/z$ in tutto l'intervallo di scansione possibile [28].

3.1.2.3 Elettromoltiplicatore

Dato che l'analizzatore permette il passaggio di un solo valore m/z alla volta, il numero di ioni che raggiunge il detector è limitato, diviene quindi necessario amplificare il segnale per mezzo di un elettromoltiplicatore. La superficie dell'elettromoltiplicatore, a tale scopo, è costituita da un vetro contenente piombo che possiede la capacità di espellere elettroni quando gli ioni positivi provenienti dall'analizzatore lo colpiscono. A loro volta gli elettroni espulsi incidono sulla superficie aumentando gli elettroni emessi ad ogni impatto. Lungo la superficie dell'elettromoltiplicatore è poi applicato un gradiente di potenziale (un potenziale altamente negativo, da -1,2 a -3 kV, alla sommità e potenziale nullo al fondo), in tal modo gli elettroni espulsi sono attratti verso l'interno del dispositivo (Fig. 12). In media per ogni collisione, sono emessi due elettroni e ad ogni urto si ha un incremento di segnale pari a 2^n (n numero totale di collisioni con la superficie). L'aumento di segnale finale è dell'ordine di 10^5 - 10^6 , paragonabile a 18-20 collisioni. Gli elettroni generati nell'ultima collisione costituiscono il segnale che viene inviato ad un circuito esterno di amplificazione del segnale elettrico ed infine al sistema di elaborazione dati [28].

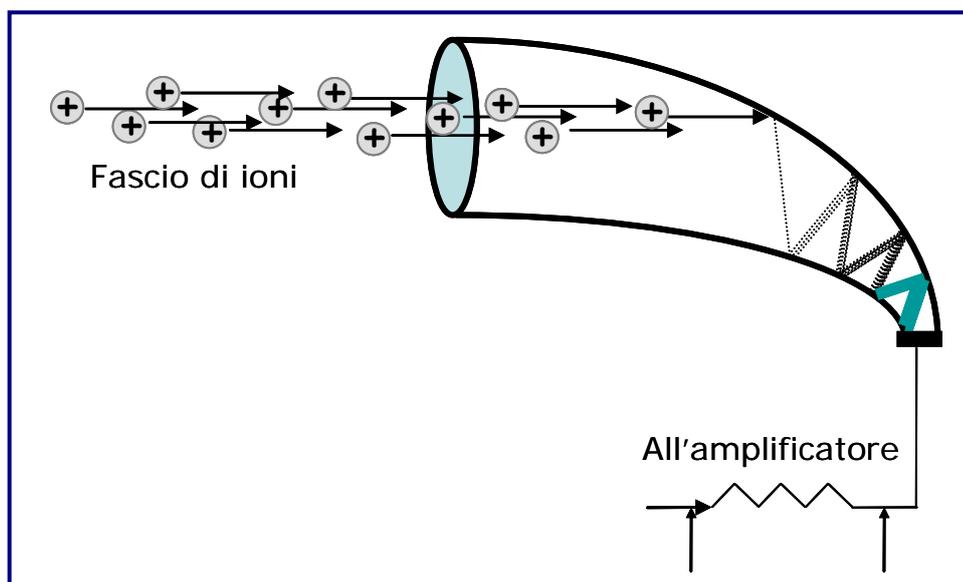


Figura 12: Elettromoltiplicatore.

3.1.2.4 Acquisizione dati

Come risultato dell'acquisizione dei dati l'elaboratore ricostruisce il cosiddetto Total Ion Chromatogram (TIC), un cromatogramma di corrente ionica totale, che riporta l'abbondanza degli ioni in funzione del tempo. Ogni picco cromatografico presente sul TIC rappresenta un composto eluito, il quale può essere identificato interpretando il relativo spettro di massa. Lo spettro di massa è un diagramma di abbondanza ionica in funzione del rapporto m/z , rappresentato in genere sottoforma di istogramma, caratteristico del composto eluito [27]. Per l'acquisizione di uno spettro di massa si può lavorare in due modi: fare una misura continua degli spettri (full-SCAN) o eseguire un monitoraggio selettivo degli ioni (selected ion monitoring, SIM). Prima di procedere all'analisi GC-MS è quindi opportuno scegliere la strategia più conveniente per l'acquisizione dei dati.

In modalità SCAN, l'analizzatore scansiona tutti i valori del rapporto m/z all'interno di un certo intervallo in maniera ripetitiva, generalmente mai al di sotto di m/z 35 per evitare di registrare i picchi relativi all'aria, all'acqua e al gas carrier e poco oltre il valore m/z corrispondente al

composto in studio più pesante. Uno spettro in SCAN riporta tutte le frammentazioni subite dalla molecola nella camera di ionizzazione e rappresenta un'informazione univoca sull'identità della molecola. Pertanto la modalità SCAN è adatta per compiere analisi qualitative di miscele incognite in quanto sono misurati e registrati gli spettri di massa completi per ogni analita. In una singola analisi può essere determinato un gran numero di sostanze, ma con bassa sensibilità dato che sono acquisiti molti ioni in un tempo relativamente breve.

In modalità SIM, l'analizzatore è programmato per trasmettere solo determinati ioni opportunamente scelti dall'operatore, perché più caratteristici e più intensi. In questo modo il detector si sofferma maggior tempo (dwell time) a registrare l'abbondanza relativa degli ioni scelti piuttosto che lavorare su un ampio intervallo di masse. Come conseguenza si ha un notevole guadagno in termini di sensibilità e selettività e un abbassamento del limite di rivelabilità di un fattore 100. La modalità SIM è quindi adatta per compiere analisi quantitative ed è comunemente usata nella determinazione di sostanze organiche a livello di tracce e ultratracce. Infatti anche se si dispone di minori informazioni spettrali, la modalità SIM permette di eliminare le sostanze interferenti coeluite con gli analiti di interesse con un significativo aumento del rapporto segnale/rumore [25,29].

3.2 CTI–GC–MS: condizioni operative

Dato che il dispositivo PTI-TCT non prevedeva l'introduzione di un campione di aria on line ed è stata a tal fine introdotta una linea analitica esterna creando il dispositivo CTI, è stato necessario pianificare una serie di operazioni manuali da realizzare, come l'apertura e chiusura di rubinetti a tempi prestabiliti o il far fluire nella linea aria piuttosto che elio, che

permettono la crioconcentrazione nella trappola fredda dei composti volatili contenuti nel campione gassoso senza avere a perdere nella attendibilità risultato. Il sistema CTI-GC-MS così realizzato è stato poi ottimizzato ricercando per ogni elemento strutturale, i parametri che ne massimizzano le performance in termini di accuratezza, riproducibilità, linearità, limite di rivelazione, effetto memoria e tempo di analisi.

3.2.1 Cryofocusing Trap Injector

L'ottimizzazione delle condizioni strumentali dell'unità CTI consiste nel fissare i valori di tempo, temperatura e flusso nelle varie fasi di crioconcentrazione (Fig. 13) e iniezione degli analiti (Tab. 2).

Tabella 2: Condizioni operative del CTI.

Fase	Parametro	Valore
Precool	durata fase	2 min
	temperatura trappola	-120 °C
	flusso di elio	60 mL/min
Cryofocusing	durata fase	n* + 3 min
	temperatura trappola	-120 °C
	temperatura liner	200 °C
	flusso di elio/aria	10 mL/min
Injection	durata fase	1 min
	temperatura trappola	200 °C
	temperatura interfaccia	200 °C
	pressione in colonna	50 kPa
Backflush	durata fase	5 min
	temperatura liner	200 °C
	flusso di elio	150 mL/min

*: la durata del cryofocusing varia in base al volume di aria iniettato.

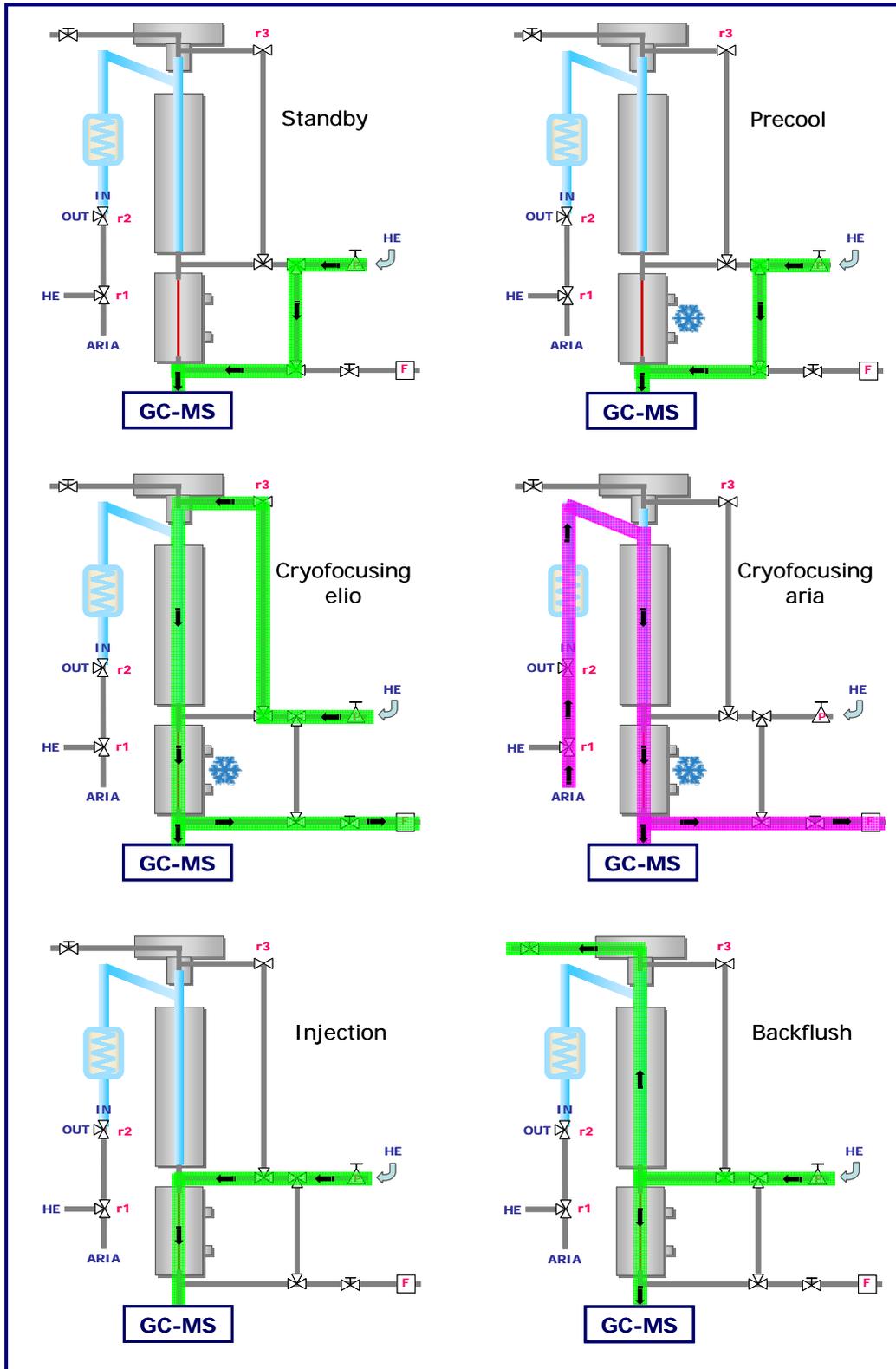


Figura 13: Configurazione dei flussi nelle varie fasi del CTI; in verde è indicato il percorso dell'elio, in rosa quello dell'aria.

- Fase di precool: la trappola fredda è pre-raffreddata a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ (vedi § 3.2.7), valore sufficientemente basso da bloccare in modo praticamente quantitativo tutte le sostanze di interesse senza però determinare nel contempo un consumo eccessivo di azoto liquido. Il tempo necessario affinché la trappola raggiunga la temperatura stabilita è di circa 1,5 minuti, pertanto la durata della fase di precool è impostata a 2 minuti. Il flusso di elio è mantenuto a 60 mL/min , valore consigliato dal manuale dello strumento.
- Fase di cryofocusing: l'aria e a turno l'elio, attraversati criostato e liner, giungono alla trappola fredda (mantenuta a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$) dove gli analiti sono intrappolati quantitativamente; il criostato è posto a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ per condensare l'eventuale umidità, mentre il liner è posto a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ per evitare possibili adsorbimenti da parte degli analiti in questa zona. Il flusso di aria e di elio è regolato dal flussimetro elettronico posto a valle del dispositivo CTI ed è fissato a 10 mL/min (vedi § 3.2.7); valore compatibile con il processo di crioconcentrazione e che permette misure di volume accurate. Il tempo della fase di cryofocusing è variabile e dipende dal volume di aria che si intende analizzare, posto che ad ogni immissione di aria nel sistema è previsto il passaggio di elio per 3 min; considerando il flusso costante di 10 mL/min e il passaggio di elio, per un'analisi tipo che prevede il campionamento di 80 mL di aria, la fase di cryofocusing durerà $8+3=11\text{ min}$.
- Fase di injection: al termine della fase di cryofocusing si ha l'iniezione delle sostanze nella colonna cromatografica per rapido desorbimento termico. Si ha, infatti, un riscaldamento flash della trappola fredda a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; anche l'interfaccia CTI-GC è mantenuta a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ per evitare perdite di analiti. La pressione in testa alla colonna del gascromatografo è posta a 50 kPa per spingere le sostanze evitando la loro diffusione e mantenendo contemporaneamente basso il flusso

durante la corsa cromatografica (1 mL/min) come richiesto dall'uso dello spettrometro di massa.

- Fase di backflush: contemporaneamente all'iniezione delle sostanze nel gascromatografo, il CTI si configura in modalità backflush. Per 5 min un flusso di elio di 150 mL/min percorre in senso inverso il cammino compiuto dagli analiti per pulire e condizionare il sistema. Anche in questa fase il liner è posto a 200 °C per evitare adsorbimenti.

3.2.1.1 Cryofocusing di un campione d'aria

L'introduzione del campione d'aria nella linea analitica è eseguita manovrando dei rubinetti a tempi prestabiliti, in modo da far fluire aria e a turno elio nella trappola fredda durante la fase di cryofocusing. In tal senso la fase di cryofocusing può essere vista come suddivisa a sua volta in 3 stadi:

- Flusso di testa: flusso di elio che condiziona il sistema per 1 min.
- Flusso di aria: terminato il flusso di testa, si gira il rubinetto r2 verso IN e contemporaneamente si chiude il rubinetto r3, in tal modo l'aria contenuta nel canister o nella bombola fluirà spontaneamente nella linea raggiungendo la trappola fredda; il campionamento ha durata variabile a seconda del volume necessario considerando che il flusso è mantenuto a 10 mL/min.
- Flusso di coda: terminato il campionamento di aria, si chiude il rubinetto r2 e contemporaneamente si apre il rubinetto r3; in tal modo si ristabilisce il flusso di elio che per 2 min condiziona il sistema. L'elio di coda è fondamentale per ripristinare al valore ottimale la pressione in testa alla colonna che durante l'introduzione dell'aria subisce un brusco aumento. Ciò avviene in quanto nell'assetto originario non era prevista l'immissione di gas

da una via di ingresso laterale, che pertanto non è sotto il controllo del regolatore di pressione posto all'interno del dispositivo.

Per maggior chiarezza, in Fig. 13 sono riportate le configurazioni dei flussi nelle diverse fasi di funzionamento del CTI.

3.2.1.2 Caricamento e pulizia della linea

Al fine di operare in modo riproducibile e nel contempo evitare o minimizzare l'eventuale effetto memoria da parte della strumentazione, particolare attenzione si è posta alle procedure di caricamento e pulizia.

Il caricamento, operazione da effettuare prima di ogni analisi e dalla durata di circa 4 min, si esegue riempiendo i condotti della linea fino al rubinetto r3 con il campione gassoso da analizzare. Tramite il controller del CTI si fa partire un cryofocusing con trappola calda (impostando tempo e temperatura di precool a 0) per impedire che composti volatili vengano qui bloccati; con il rubinetto r1 chiuso, si gira il rubinetto r2 verso IN e contemporaneamente si chiude il rubinetto r3, in tal modo il flusso in uscita dal CTI andrà rapidamente a zero. A questo punto si gira il rubinetto r1 verso ARIA e si fa fluire il campione gassoso per 1 min a 10 mL/min in modo da riempire il condotto; riempita la linea, si chiude il rubinetto r2 e contemporaneamente si apre il rubinetto r3 per ripristinare il passaggio di elio; dopo 2 min di ricondizionamento della linea si interrompe il cryofocusing (Fig. 14).

La pulizia della linea viene eseguita in automatico durante la fase di backflush, ma vista l'introduzione di componenti aggiuntive al dispositivo originario, il backflush assicura una pulizia parziale. Pertanto, durante la stessa fase di backflush, si gira il rubinetto r1 verso HE e si gira il rubinetto r2 verso OUT per alcuni secondi, in tal modo un elevato flusso di elio pulirà la linea dal rubinetto r1 al rubinetto r2. Al termine di ogni analisi si effettua poi un ulteriore lavaggio: impostato un cryofocusing con

trappola calda, si gira il rubinetto r1 verso HE, il rubinetto r2 verso IN e contemporaneamente si chiude il rubinetto r3; si lascia così fluire elio per 5 min il quale compie lo stesso percorso del campione d'aria lungo tutta la linea. Terminato il lavaggio si chiude il rubinetto r2, si apre il rubinetto r3 e passati i due minuti necessari al ricondizionamento si interrompe la funzione di cryofocusing (Fig. 14).

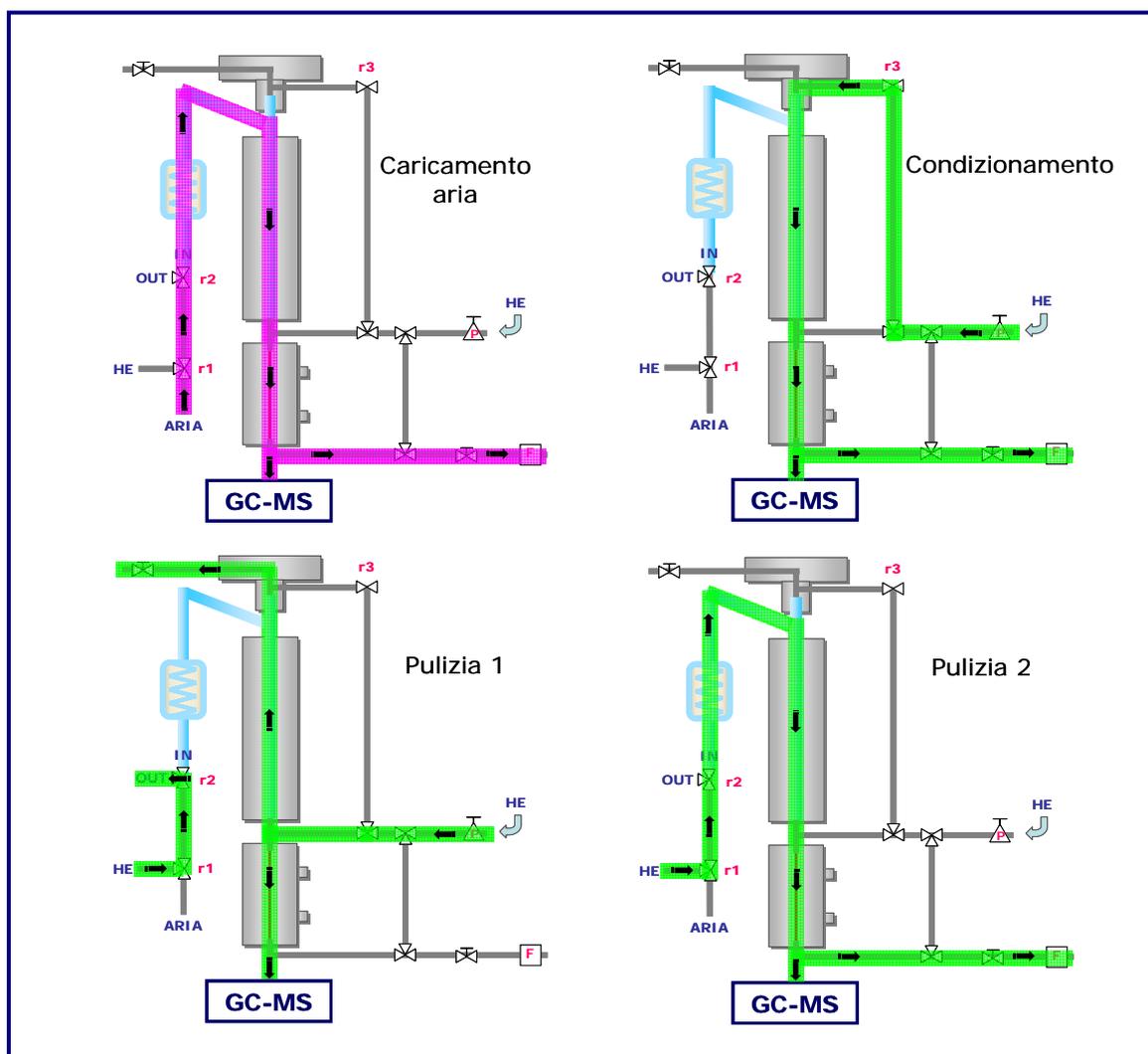


Figura 14: Configurazione dei flussi durante il caricamento e la pulizia della linea; in verde è indicato il percorso dell'elio, in rosa quello dell'aria.

3.2.2 Gas cromatografia

In uscita dal CTI gli analiti desorbiti sono iniettati nel gascromatografo spinti dal gas carrier, l'elio. La colonna capillare impiegata per la separazione cromatografica ha una fase fissa apolare, crosslinked 5% fenil-metil silicone, che eluisce le sostanze in funzione del loro punto di ebollizione (dalla più bassobollente alla più altobollente), dal diametro interno di 0,25 mm compatibile con l'esigenza di basso flusso di fase mobile (1 mL/min) richiesto dallo spettrometro di massa e con uno spessore tale (0,25 μm) da trattenere e separare le sostanze. Il gascromatografo è dotato di un sistema di abbassamento criogenico della temperatura del forno, necessario per un corretto trasferimento degli analiti in testa alla colonna, evitando l'allargamento della banda che li contiene. Grazie all'immissione di azoto liquido per mezzo di tubi di rame coibentati, il forno del gascromatografo può essere raffreddato ad di sotto della temperatura ambiente e gli analiti sono focalizzati in testa alla colonna. Durante la corsa cromatografica, gli analiti sono sottoposti ad un programma di temperature (Tab. 3) che consente da una parte di eluire tutte le sostanze ben separate tra loro e dall'altra di compiere la corsa in un tempo abbastanza breve (5,5 minuti).

Tabella 3: Programma termico della corsa cromatografica.

Temperatura iniziale	10 °C
Tempo iniziale	1,50 min
Rampa	40 °C/min
Temperatura finale	120 °C
Tempo finale	1,25 min

3.2.3 Spettrometria di massa

In uscita dal gascromatografo, i composti giungono separati al rivelatore, lo spettrometro di massa operante in modalità SIM. Per mettere a punto il programma di acquisizione in SIM, sono stati individuati gli ioni caratteristici di ogni sostanza. A tal fine sono stati analizzati i vapori delle sostanze allo stato puro, iniettandoli direttamente nel gascromatografo, e acquisendo lo spettro di massa in modalità SCAN nell'intervallo di massa 50-200 uma. Dallo studio dello spettro di massa e quindi delle frammentazioni peculiari subite, per ogni composto sono stati scelti gli ioni più caratteristici (Fig. 15). Trattando sostanze clorurate saranno sempre presenti nello spettro di massa i cosiddetti cluster isotopici: ogni frammento clorurato è accompagnato da un segnale caratterizzato da m/z superiore di due unità e abbondanza ridotta a 1/3 (il ^{35}Cl ha come isotopo il ^{37}Cl con abbondanza naturale 3 volte inferiore). Il picco isotopico rappresenta quindi una informazione aggiuntiva quando si lavora con sostanze clorurate. Individuati e selezionati gli ioni da ricercare per il programma in modalità SIM, in base al tempo di ritenzione caratteristico di ogni sostanza, sono stati stabiliti gli intervalli temporali di acquisizione (Tab. 4) ed è stato impostato un solvent delay (tempo morto in cui il filamento è spento) di 1 min.

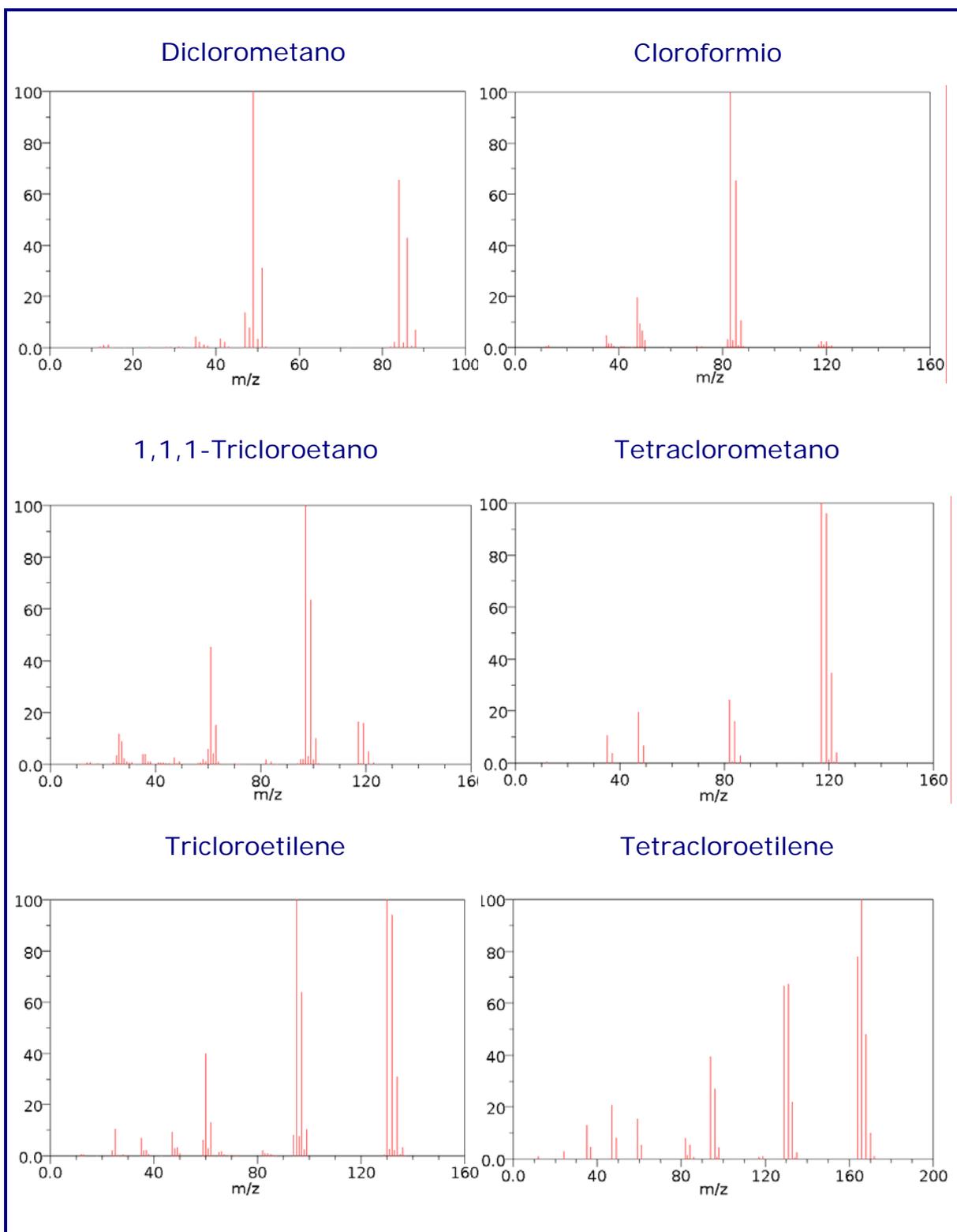


Figura 15: Spettri di massa (abbondanza relativa vs m/z) dei VCHC investigati. Da biblioteca digitale NIST.

Tabella 4: Programma di acquisizione in SIM;
sottolineati gli ioni impiegati per l'analisi quantitativa.

Composto	Tempo di ritenzione (min)	Finestra temporale (min)	Ioni (m/z)
CH ₂ Cl ₂	1,74	1,00-2,30	<u>49</u> 51 84 86
CHCl ₃	2,44	2,30-2,65	<u>83</u> 85 118 120
C ₂ H ₃ Cl ₃	2,68	2,65-3,15	82 84 <u>97</u>
CCl ₄	2,82		99 <u>117</u> 119
C ₂ HCl ₃	3,14	3,15-3,50	95 97 <u>130</u> 132
C ₂ Cl ₄	3,96	3,50-5,50	129 131 164 <u>166</u>

3.2.3.1 Tune

Giornalmente, all'accensione dell'unità di controllo del GC-MS e quindi prima di qualsiasi misura analitica è necessario operare una sintonizzazione, "tune", dello spettrometro di massa per verificarne le condizioni generali e mantenere alta la sensibilità. Tale operazione si effettua analizzando lo standard di riferimento, la perfluoroterbutilammina (PFTBA), il cui spettro deve presentare picchi con esatta indicazione di massa, appropriata ampiezza e sufficiente abbondanza. Per rispondere ai requisiti richiesti, il software dello spettrometro modificherà vari parametri quali i potenziali applicati alle lenti, al repeller e all'elettromoltiplicatore e la temperatura della sorgente; al fine di ottenere risultati migliori si può eseguire manualmente un'ulteriore ottimizzazione dei parametri. Naturalmente il campo di indagine dello strumento durante la fase di tune, sarà limitato al range di valori in cui rientra l'analita, in modo da

massimizzare la sensibilità dello spettrometro per le successive analisi dei campioni. Un risultato soddisfacente del tune è garanzia del regolare funzionamento dello spettrometro di massa nel corso della giornata.

3.2.4 Valutazione del bianco

A causa della bassa concentrazione degli analiti nelle matrici in studio, particolarmente importante è la valutazione del bianco. Come bianco, ovvero come sistema costituito da tutti i componenti della matrice in esame tranne le sostanze ricercate, è stato considerato il volume di gas carrier che viene globalmente intrappolato durante l'analisi di un campione di aria. Si tratta di 200 mL di elio ultrapuro (lungo la linea è stato inserito un purificatore di gas carrier specifico, vedi § 3.3), frazionato nei tre minuti che si aggiungono alla effettiva crioconcentrazione del campione (vedi § 3.2.1.1).

3.2.5 Riepilogo procedura analitica

In sintesi, la procedura analitica è la seguente: si effettua una fase di cryofocusing a trappola calda con elio ultrapuro in tutta la linea per 5 minuti (vedi § 3.2.1.2) e si effettua l'analisi del bianco anche per controllare la pulizia del sistema (vedi 3.2.4). Si carica la linea con il campione gassoso da analizzare (vedi § 3.2.1.2) e il sistema è così pronto per l'analisi dell'aria. Una volta raffreddata la trappola e il forno del gascromatografo, si preconcentra il campione di aria mediante la fase di criofofocalizzazione così suddivisa: 1 minuto di elio di testa, n minuti di aria (il tempo necessario varia a seconda del volume desiderato) e 2 minuti di elio di coda. A seguire si ha il riscaldamento flash della trappola, iniezione, separazione e rivelazione degli analiti. Durante la corsa cromatografica il sistema assume la configurazione di backflush fino al termine dell'analisi, dopo la quale si effettuerà nuovamente il lavaggio.

3.2.6 Miscela standard gassosa di VCHC

Come standard per l'analisi quantitativa è impiegata una miscela certificata dei composti di interesse in aria sintetica alla concentrazione di circa 100 pptv per ogni VCHC (Tab. 5). La concentrazione degli analiti è attualmente la più bassa raggiungibile, a causa dell'esistenza di un limite tecnico nel corso della preparazione. L'aria sintetica è costituita al 20,95% v/v di O₂ e il restante N₂, composizione percentuale che rispecchia il rapporto di mescolamento di ossigeno ed azoto nell'atmosfera. In tale miscela, oltre ai VCHC è presente anche un freon, il CFC 113 (1,1,2 tricloro-1,2,2 trifluoroetano), un composto con punto di ebollizione vicino ai composti studiati, scelto come standard interno per il controllo della stabilità della miscela nel tempo (vedi § 3.2.6.3).

La miscela, preparata col metodo gravimetrico a pressione (vedi § 3.2.6.2) e fornitaci dalla SIAD (Bergamo), è conservata in una bombola da 5 L con pareti interne inertizzate e alla pressione originaria di 150 bar, ottenendo un volume totale di circa 0,75 m³, che consente di effettuare più di 5000 analisi. In figura 16 è riportato il cromatogramma ottenuto dall'analisi della miscela (80 mL) con la tecnica CTI-GC-MS.

Tabella 5: Composizione della miscela standard.

Composto	CFC ₁₁₃	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₂ H ₃ Cl ₃	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄	O ₂	N ₂
Concentrazione	100 pptmol	100 pptmol	101 pptmol	101 pptmol	100 pptmol	99 pptmol	100 pptmol	20,94 %mol	resto

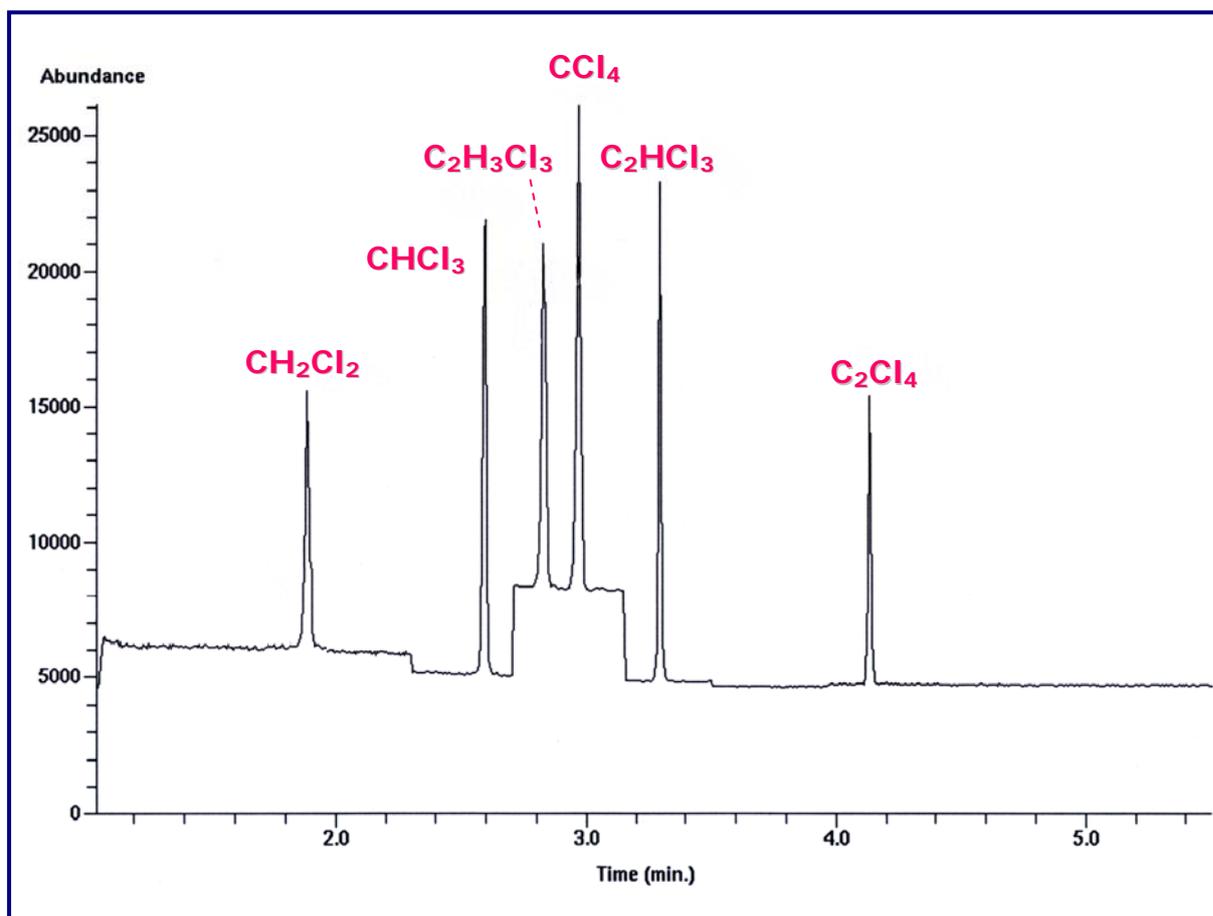


Figura 16: Cromatogramma ottenuto dall'analisi della miscela standard (80 mL).

3.2.6.1 Caratteristiche di una miscela standard gassosa

Una miscela standard gassosa è costituita essenzialmente dal gas complementare (quello più abbondante) e da uno o più microcostituenti [30], entrambi ad elevata purezza.

La miscela per essere impiegata con fini analitici, deve rispondere a diverse caratteristiche [31]. La miscela deve essere stabile, a composizione costante per lunghi periodi e a vita media nota. Va preparata misurando grandezze come peso, temperatura e pressione e l'accuratezza con cui è stata determinata la sua composizione deve essere almeno tre volte superiore a quella del sistema analitico impiegato. Tutte le possibili fonti di errore vanno esattamente definite e il loro contributo

soppesato; in particolare le impurezze eventualmente presenti non devono inficiare l'analisi. Non ultimo, la miscela deve essere disponibile in quantità sufficiente per la ricerca da svolgere.

L'apparato utilizzato per la preparazione della miscela deve anch'esso rispondere a diversi requisiti. Deve, infatti, essere a perfetta tenuta, perfetta pulizia e con assenza di effetto memoria. Deve essere costituito di materiale inerte e i collegamenti caratterizzati dal minimo volume morto. Infine, i parametri usati per calcolare la concentrazione della miscela devono poter essere determinati con la massima accuratezza e precisione.

3.2.6.2 Preparazione della miscela standard

La miscela standard utilizzata nel corso di questa ricerca è stata preparata e certificata su nostra richiesta dalla società SIAD (Bergamo) con il metodo gravimetrico a pressione. Tale metodo è stato messo a punto circa venti anni fa e migliorato nel corso del tempo, da parte del NIST (National Institute of Standards and Technology) all'interno del programma SRM (Standard Reference Material) per la preparazione di miscele standard pressurizzate contenenti composti alogenati in tracce in gas ultrapuro [32,33]. Con questo metodo si riesce ad ottenere una miscela stabile nel tempo e si raggiunge una concentrazione degli analiti dell'ordine di ppt v/v.

Per preparare una miscela standard con il metodo gravimetrico a pressione si pone il liquido puro del microcomponente in un capillare di vetro e lo si collega ad una bombola evacuata e prepesata, trasferendovi quantitativamente il materiale organico. Pesando il capillare, prima e dopo tale operazione, su un'ultramicrobilancia elettronica si ricava la quantità esatta di analita introdotto. Tale operazione è ripetuta per ogni composto organico che si intende porre in miscela; nel caso in cui un componente

della miscela sia gassoso già a temperatura ambiente, lo si condensa in un tubo impaccato di ghiaccio secco prima di trasferirlo nel capillare. Alla bombola è poi aggiunto del gas ultrapuro come azoto, argon o aria fino alla pressione voluta, dopodichè la bombola è ripesata e le concentrazioni dei composti presenti saranno calcolate dal loro peso e da quello del gas complementare ed espresse in rapporto molare. Naturalmente prima della preparazione della miscela standard, la bombola sarà stata sottoposta ad operazioni di lavaggio e trattamento delle pareti interne per la loro disattivazione, mentre la purezza del gas complementare e dei composti organici sarà stata accuratamente controllata.

Con la procedura descritta non si può preparare uno standard a concentrazione dell'ordine di ppt/mol, in quanto si commetterebbero errori non trascurabili. Si prepara quindi prima uno standard gravimetrico a concentrazione alta, poi per successive diluizioni si arriva al titolo voluto, prelevando dallo standard di primo livello un volume di gas a composizione nota e trasferendolo in una nuova bombola, cui si aggiunge un volume prestabilito di gas complementare. Lo standard così ottenuto è infine analizzato mediante GC-ECD e confrontato con standard gravimetrici alla stessa concentrazione già preparati.

3.2.6.3 Stabilità della miscela standard

La bombola contenente la miscela standard, poiché pressurizzata, arriva a contenere alcune centinaia di litri di gas, quindi è destinata ad esaurirsi dopo lunghi periodi. Per tale ragione è necessario che la composizione dello standard resti stabile nel tempo. Le sostanze che costituiscono la miscela possono, in teoria, essere adsorbite sulle pareti della bombola, diffondere o reagire per la loro instabilità, soprattutto in presenza di ossigeno [31,32]. Proprio per evitare tali fenomeni si utilizzano bombole in alluminio con pareti interne passivate; grazie a

queste ultime, in miscele standard contenenti VCHC in azoto ultrapuro, il tetraclorometano presenta una stabilità di due anni, il tricloroetilene e il tetracloroetilene superiore ai due anni (prove condotte dal NIST).

La miscela standard fornitaci dalla SIAD è a composizione garantita per 1 anno, ma è stata, in ogni caso, monitorata nel tempo per verificarne la stabilità. A tal fine contiene, su nostra indicazione, una sostanza usata come riferimento interno, caratterizzata da un'elevata stabilità (tempo di vita medio 85 anni), il CFC 113 cioè l'1,1,2 tricloro-1,2,2 trifluoroetano. Controllando che nel tempo non vari il rapporto tra il segnale di ciascun analita e il segnale del CFC 113, detto rapporto di abbondanza R_{ABD} , si può affermare che la composizione non ha subito alterazioni.

Per controllare la stabilità della miscela standard vanno apportate alcune modifiche al programma in SIM (Tab. 6) per rendere possibile la contemporanea determinazione del freon suddetto e degli idrocarburi clorurati in esame. Sono da acquisire in più gli ioni con $m/z = 101$ e $m/z = 151$; quelli che, in base alla letteratura, alle biblioteche digitali e alle prove di laboratorio, risultano i più intensi nello spettro di massa del CFC 113 (Fig. 17). Non è stato invece necessario apportare modifiche alla temperatura della trappola fredda o del gascromatografo in quanto il freon considerato ha una temperatura di ebollizione (48°C) prossima a quelle dei VCHC studiati.

Tabella 6: Programma di acquisizione in SIM per il controllo della stabilità della miscela standard; sottolineati gli ioni impiegati per il calcolo di R_{ABD} .

Composto	Tempo di ritenzione (min)	Finestra temporale (min)	Ioni (m/z)
CFC 113	1,69	1,00-2,30	<u>49</u> 84 <u>101</u> 151
CH ₂ Cl ₂	1,74		
CHCl ₃	2,44	2,30-2,65	<u>83</u> 85 118 120
C ₂ H ₃ Cl ₃	2,68	2,65-3,15	82 84 <u>97</u> 99 <u>117</u> 119
CCl ₄	2,82		
C ₂ HCl ₃	3,14	3,15-3,50	95 97 <u>130</u> 132
C ₂ Cl ₄	3,96	3,50-5,50	129 131 164 <u>166</u>

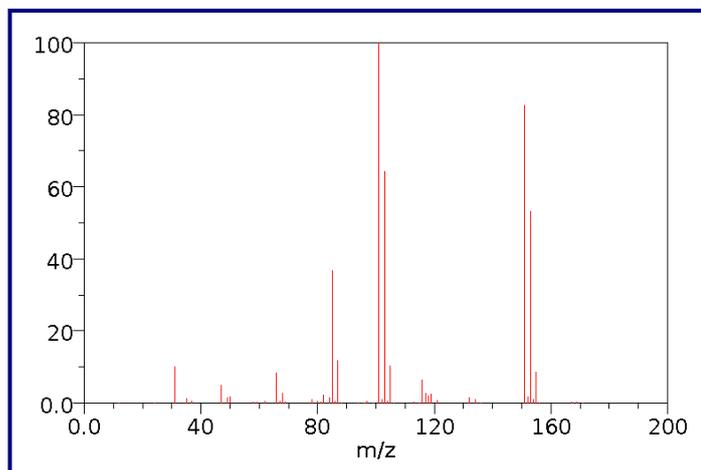


Figura 17: Spettro di massa (abbondanza relativa vs m/z) del CFC 113. Da biblioteca digitale NIST.

Misurando il rapporto tra l'abbondanza di ciascun analita e quella del CFC 113 (indice R_{ABD}) sempre nelle stesse condizioni sperimentali, ma a distanza di tempo, è stata monitorata la stabilità della miscela standard (Fig. 18); dopo 11 mesi non sono state osservate deviazioni significative nella composizione (Tab. 7).

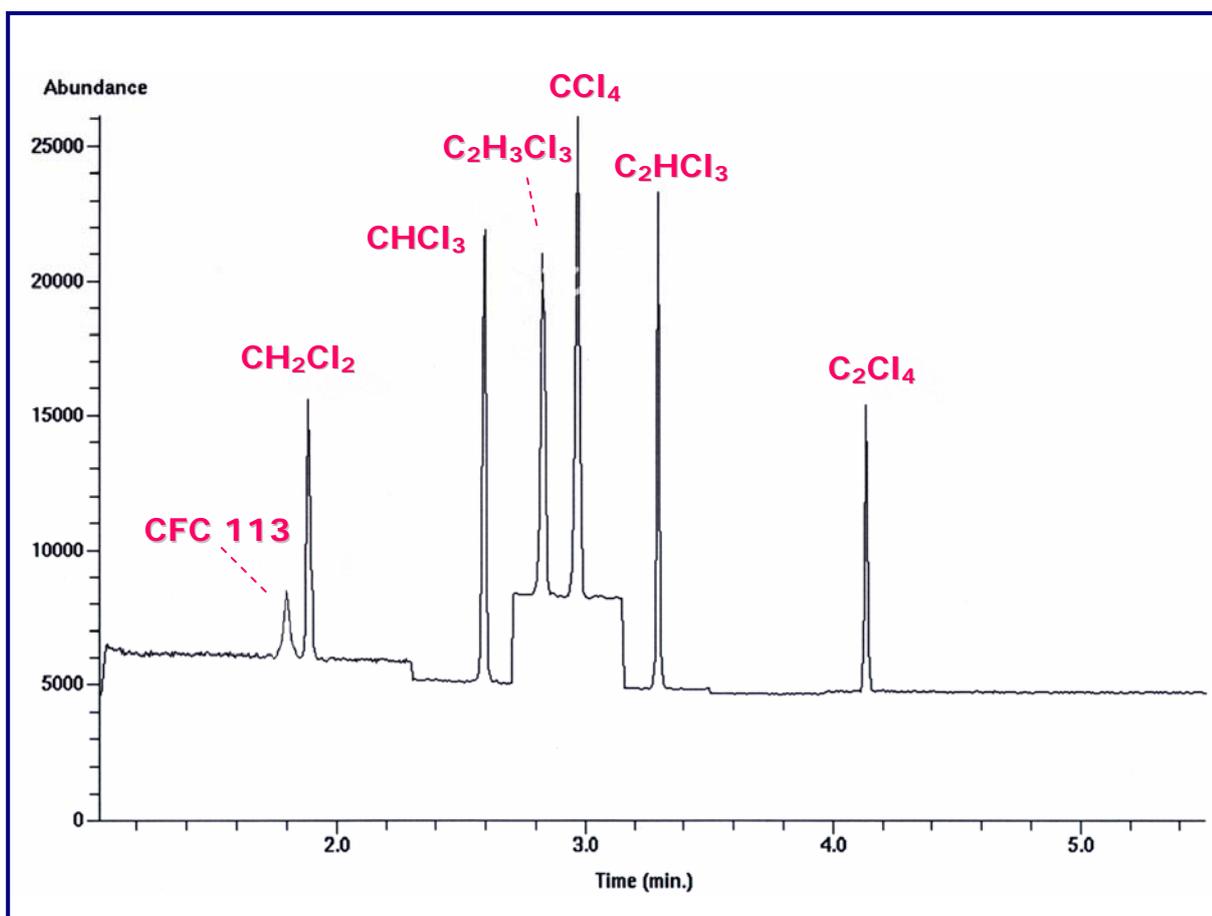


Figura 18: Cromatogramma ottenuto dall'analisi della miscela standard (80 mL) per il controllo della stabilità; programma in SIM contenente il freon 113.

Tabella 7: Rapporto di abbondanza dei VCHC rispetto al CFC 113; risultati relativi al controllo nell'arco di 11 mesi.

Composto	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₂ H ₃ Cl ₃	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
R_{ABD}	3,2±0,4	2,6±0,3	1,7±0,2	1,6±0,2	1,1±0,1	1,5±0,2

3.2.7 Ottimizzazione del sistema CTI-GC-MS

Il sistema CTI-GC-MS è stato ottimizzato dal punto di vista strumentale ricercando i parametri che ne massimizzano le performance. Sono state realizzate una serie di prove variando il flusso e il tempo di campionamento, così come la temperatura della trappola fredda per trovare le condizioni ideali, tenendo conto di diverse esigenze. In seguito, avendo avuto cura di allontanare tutte le possibili fonti di interferenza, si è passati alla verifica della rispondenza del CTI-GC-MS ai requisiti necessari ad un'accurata determinazione quantitativa: riproducibilità, intervallo di linearità, limiti di determinazione. Era necessario, infatti, verificare che le modifiche apportate al dispositivo originario, l'inserimento di una linea analitica esterna e le procedure adottate di caricamento, introduzione del campione e pulizia, producessero risultati analitici attendibili e in particolare con limiti di rivelabilità compatibili con le basse concentrazioni di VCHC presenti nell'aria delle zone remote.

Per trovarne le condizioni migliori, sono stati testati vari flussi e tempi di campionamento dell'aria (standard o campione), realizzando prove con flusso costante e tempo di campionamento variabile e viceversa e ricercando la combinazione che garantisse soprattutto la riproducibilità maggiore in termini di volume iniettato; contemporaneamente si è ricercato quale fosse il massimo volume iniettabile. Dai risultati è emerso come relativamente allo standard a 100 pptv, il massimo volume iniettabile sia di 240 mL, corrispondente a circa 1 ng di VCHC, al di sopra del quale si arriva alla saturazione della trappola fredda (Fig. 19). Appare chiaro poi che un flusso di aria troppo elevato non permette agli analiti di essere bloccati quantitativamente nella trappola fredda, mentre un tempo di campionamento troppo lungo determina il parziale rilascio di analiti nel corso del cryofocusing; i valori di compromesso che forniscono da una parte un flusso compatibile con la strumentazione adottata e

dall'altra un tempo di campionamento ragionevole si concretizzano con un flusso costante pari a 10 mL/min e un tempo di campionamento dell'aria variabile da 2 a 20 min a seconda del volume da analizzare. Tali valori si sono dimostrati quelli che assicurano la maggior riproducibilità a parità di volume iniettato, con una RSD% (deviazione standard relativa) dei segnali relativi a ciascun analita per 6 misure consecutive, inferiore al 5%.

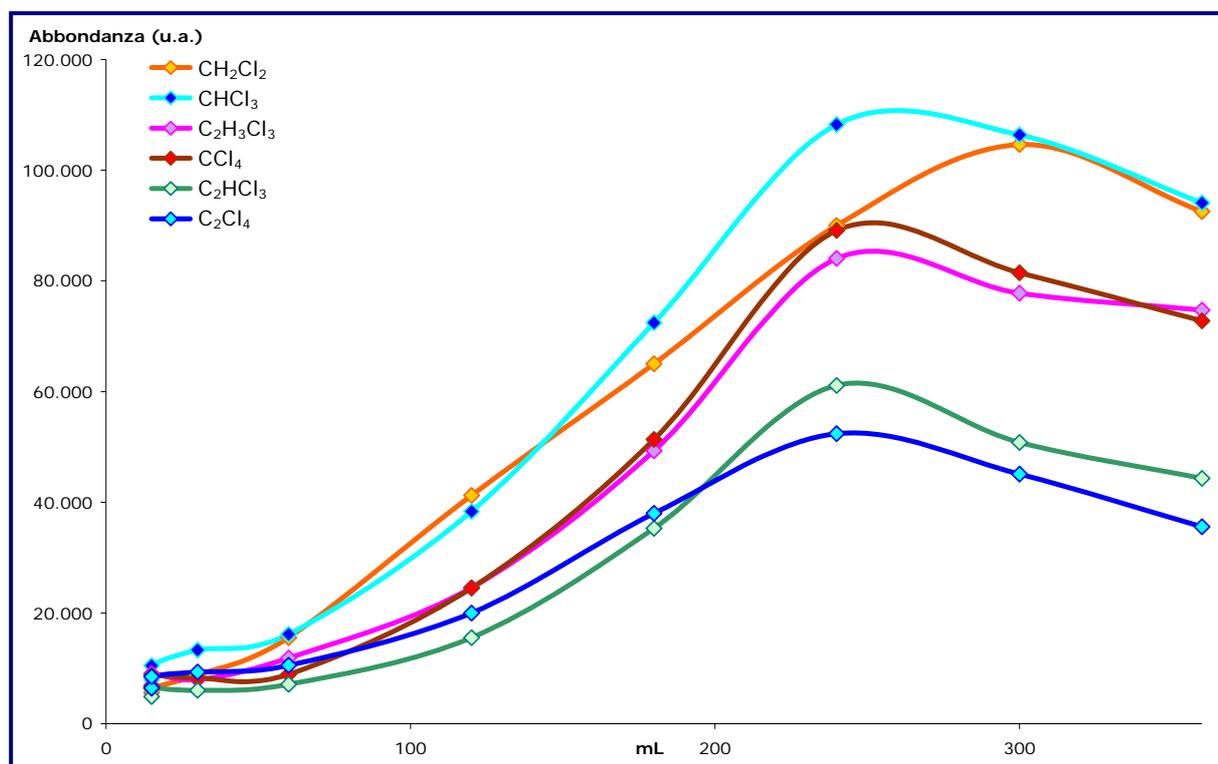


Figura 19: Efficienza di intrappolamento al variare del volume di aria.

È stata poi studiata la temperatura della trappola fredda (Fig. 20), tenendo conto del fatto che una temperatura troppo alta può non bloccare quantitativamente gli analiti bassobollenti, mentre una temperatura troppo bassa può da una parte determinare un rilascio non completo degli altobollenti durante la fase di desorbimento (la cui durata non è variabile) e dall'altra essere potenziale fonte di scarsa riproducibilità in quanto è difficile da mantenere costante. La temperatura di compromesso, che si è dimostrata adatta alla crioconcentrazione pressoché quantitativa dei VCHC

presenti nel campione di aria, senza per altro consumare troppo azoto liquido (in modo da poter effettuare almeno 20 analisi in un giorno), e che contemporaneamente permette il totale desorbimento degli analiti intrappolati nella fase successiva, è intorno ai -120°C .

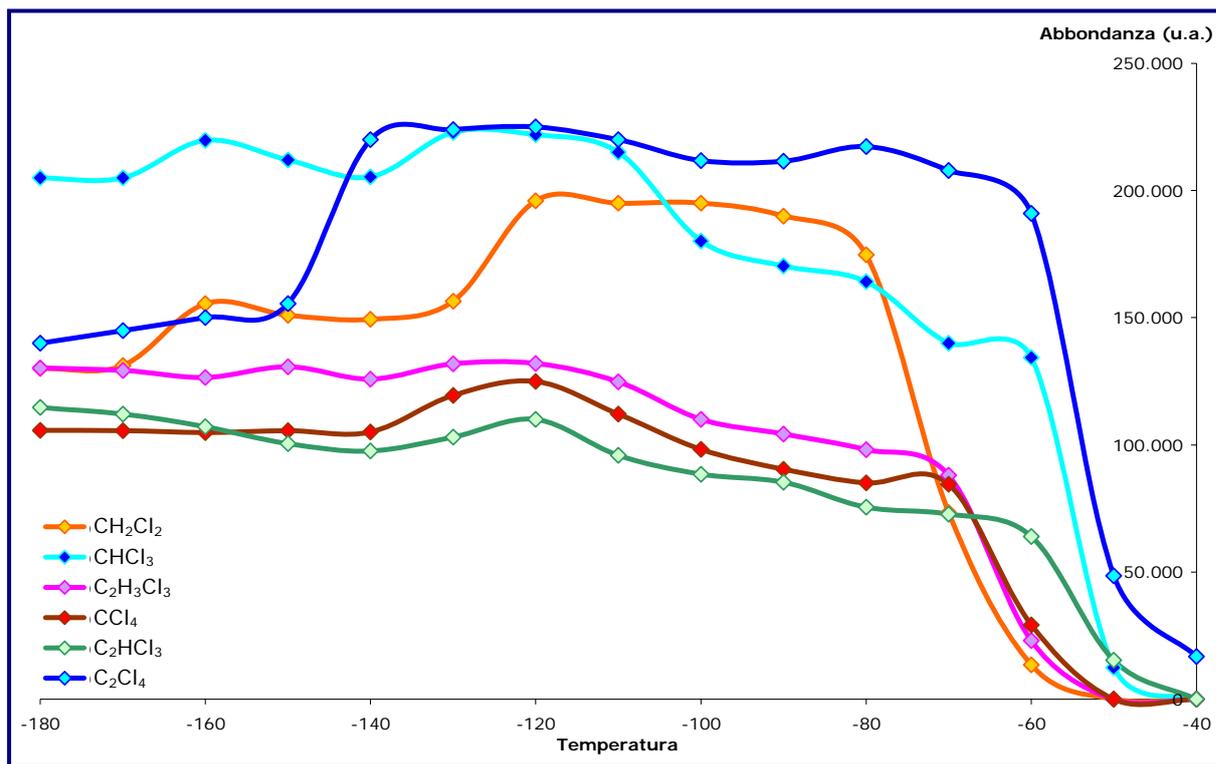


Figura 20: Efficienza di intrappolamento dei VCHC al variare della temperatura della trappola fredda.

Per studiare la risposta del sistema sono state costruite più rette di calibrazione nello stesso giorno e in giorni differenti, secondo il metodo della standardizzazione esterna. Come già accennato (vedi § 3.2.6) è stata impiegata una miscela standard certificata, contenente i VCHC a livello di 100 pptv in aria sintetica. Dal momento che si dispone di uno standard ad un unico livello di concentrazione ed essendo per le matrici gassose problematica l'operazione di diluizione, invece di procedere analizzando volumi uguali a concentrazione crescente come di consueto, si sceglie di analizzare volumi crescenti della stessa miscela [34].

Conoscendo la concentrazione di partenza degli analiti, attraverso un fattore moltiplicativo, la calibrazione viene riparametrata in funzione della quantità assoluta iniettata. È stata ottenuta una buona linearità per ogni analita (Fig. 21) nel range di concentrazione investigato, da unità di pptV a 1-2 ppbV, con un R^2 (coefficiente di regressione) sempre superiore al 0,997. Per quanto riguarda la sensibilità, i limiti di determinazione (LOD) sono stati definiti come la quantità di analita che produce un rapporto segnale/rumore pari a 3 volte la linea di base; i LOD sono di alcuni pg, i quali corrispondono a una concentrazione in aria dell'ordine di unità pptV per ogni analita.

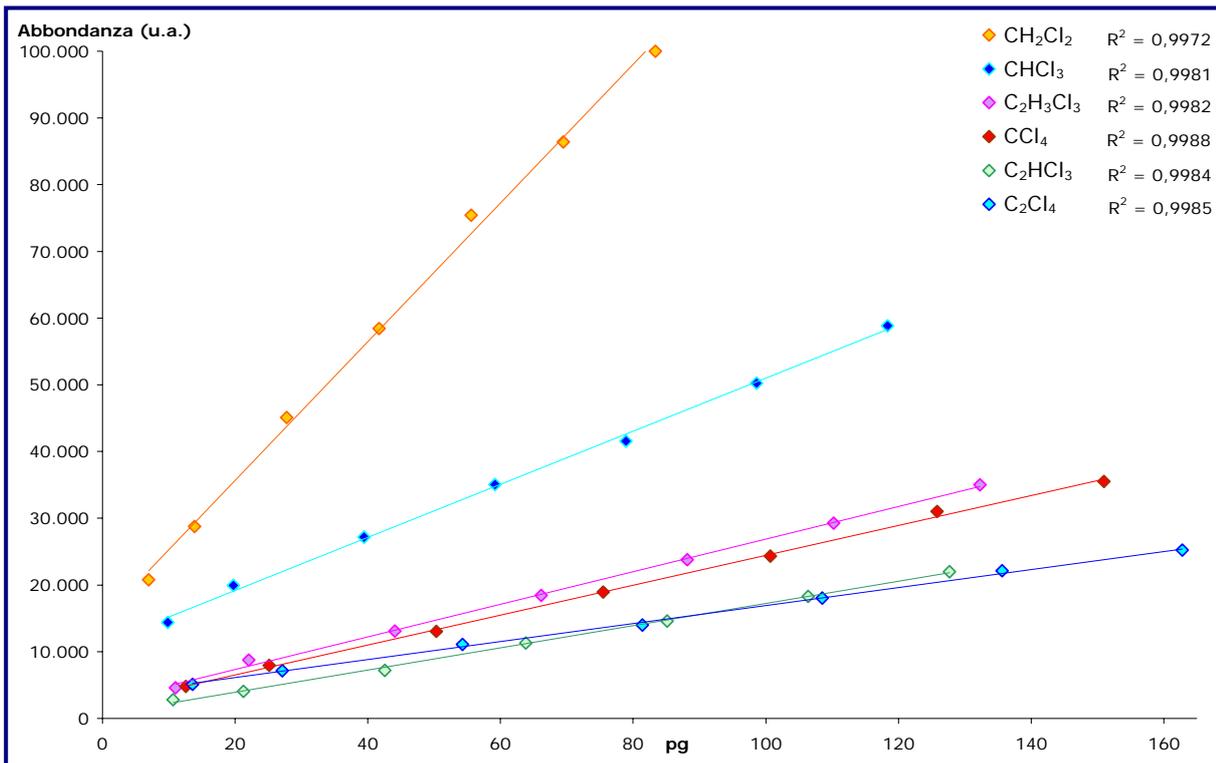


Figura 21: Rette di calibrazione dei VCHC in studio.

3.3 Materiali ed apparecchiature

- Dispositivo iniettore: CP-4010 Purge and Trap – Thermal Desorption System, Chrompack, Middelburg (Olanda) opportunamente modificato per essere adatto all'analisi di aria, dotato di relativo modulo di controllo e dispositivo di condensazione Chrompack Cryo-bath.
- Linea di collegamento canister/bombola-crioiettore mediante tubi e rubinetti di acciaio inox Swagelok, Solon OH (USA).
- Elio HeN55, utilizzato come gas carrier della colonna cromatografica, per la pulizia della linea analitica e per pulire e riempire i canister, a titolo 99.9995% fornito dalla Air Liquid s.r.l., Roma (Italia).
- Purificatore di gas carrier, Mass Spectrometer Gas Purifier, Hewlett Packard, Avondale PA (USA).
- Microtrappola di particelle solide a valle del canister e della bombola contenente la miscela standard.
- Flussimetro elettronico regolatore e misuratore di flusso GFC17, AALBORG, Oranbeburg NY (USA).
- Azoto liquido per l'alimentazione della trappola fredda contenuto in un Dewar autopressurizzante della Chrompack, Middelburg (Olanda).
- Trancio di colonna cromatografica utilizzata per la trappola fredda: Hewlett-Packard HP-1 (metil silicone gum) (15 cm x 0,53 mm x 2,65 μm).
- Gascromatografo Hewlett-Packard 5890 series II, accoppiato ad uno spettrometro di massa quadrupolare Hewlett-Packard 5989 A e dotato di un sistema di gestione dati Chemstation 59940 A.
- Colonna cromatografica: Hewlett-Packard HP5-MS (crosslinked 5% fenil-metil silicone) (30m x 0,25mm x 0,25 μm).
- Miscela gassosa certificata contenente CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 e $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ (CFC113) in aria sintetica, fornita dalla SIAD s.r.l., Bergamo (Italia).

CAPITOLO IV

Applicazioni della tecnica CTI-GC-MS su campioni reali

Dopo aver ottimizzato la tecnica CTI-GC-MS, per verificarne il corretto funzionamento e la validità analitica, si è passati all'analisi di campioni reali. La tecnica è stata inizialmente testata su campioni di aria prelevati in Italia di differente origine. In seguito, grazie alla partecipazione del nostro gruppo al PNRA (vedi § 1.2.1) sono stati raccolti, nel corso di spedizioni italiane in Antartide, diversi campioni di aria; pertanto è stato possibile analizzare aria proveniente dal continente antartico. Infine è stata valutata e messa a confronto la presenza e la distribuzione dei VCHC in atmosfera e nelle matrici acquose sia italiane che antartiche.

4.1 Analisi di VCHC in aria

Nel corso di questo lavoro sono state compiute svariate campagne di campionamento di aria; con la tecnica CTI-GC-MS sono stati analizzati campioni di aria italiana di differente origine per quanto riguarda il grado di industrializzazione e urbanizzazione: si tratta di aria prelevata in pieno centro città, nelle zone più periferiche e in aree rurali cioè in montagna, campagna e mare.

I VCHC in esame sono stati trovati in tutti i campioni, con concentrazioni che variano, in media, da decine di pptV a un massimo di 2000 pptV. In Tabella 8 sono stati riportati a titolo di esempio, i dati relativi alla campagna di campionamento eseguita nel marzo 2007; i valori rinvenuti rappresentano le concentrazioni tipiche presenti nelle tipologie di

aria considerata. Mediando i risultati ottenuti nelle diverse campagne di campionamento portate a termine, si nota che, come era prevedibile, le concentrazioni rinvenute nei campioni del centro-città e a seguire quelli della periferia sono quelle più alte, vista la prossimità con le potenziali fonti e punti di dispersione di VCHC (Fig. 22). In Fig. 23, a titolo di esempio, è riportato il cromatogramma relativo all'analisi di un'aria campionata in una zona suburbana.

Tabella 8: Livelli di concentrazione medi (pptV; RSD<5%) in aria dei VCHC considerati in vari siti di campionamento italiani; campagna del marzo 2007.

	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₂ H ₃ Cl ₃	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
Area Urbana (RM) – Sito 1	840	331	35	118	63	68
Area Urbana (RM) – Sito 2	954	1704	33	134	58	636
Area Suburbana (RM) – Sito 1	396	216	73	60	168	254
Area Suburbana (RM) – Sito 2	90	33	22	109	175	71
Area rurale (LT) – Sito 1	60	49	23	130	7	31
Area rurale (LT) – Sito 2	47	72	20	119	9	35
Area rurale (BN) – Sito 1	37	34	21	104	5	22
Area rurale (BN) – Sito 2	32	44	26	172	20	38
Area rurale (BN) – Sito 3	119	38	22	131	15	106
Area rurale (BN) – Sito 4	33	29	26	143	6	32

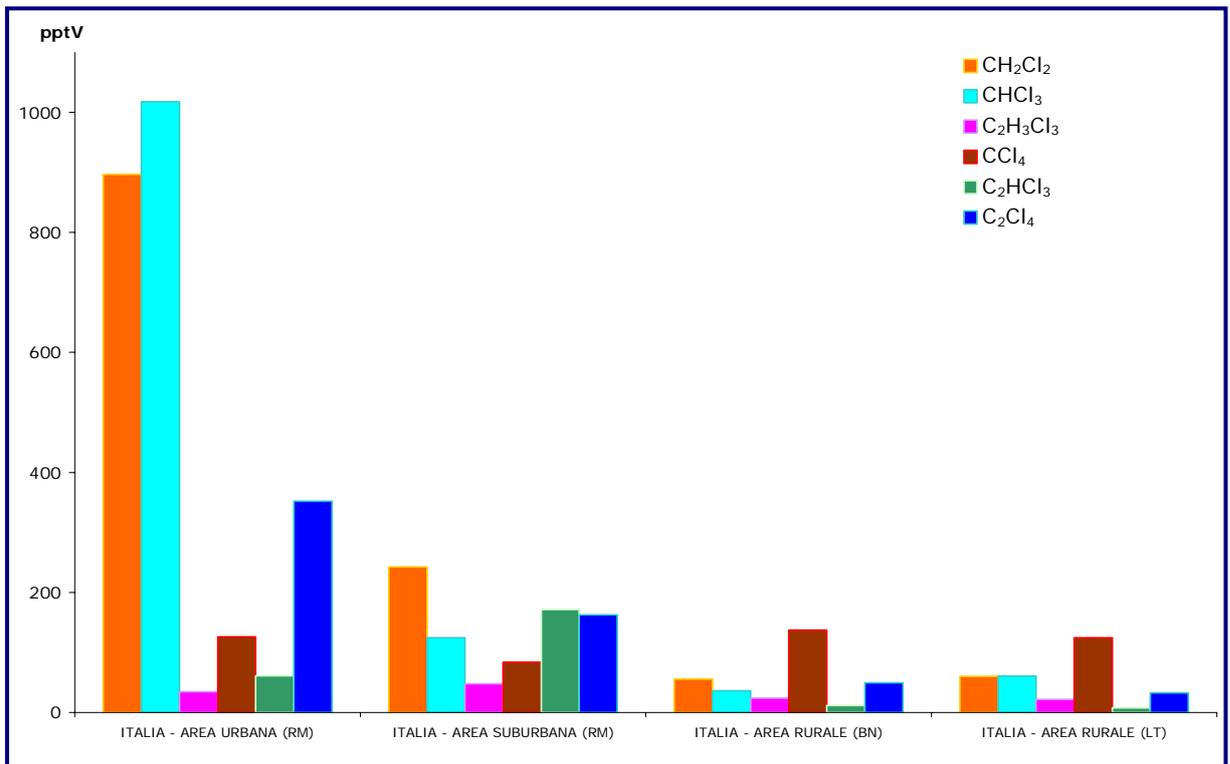


Figura 22: Valori di concentrazione medi (pptV) dei VCHC oggetto di studio nelle diverse tipologie di campioni di aria considerati.

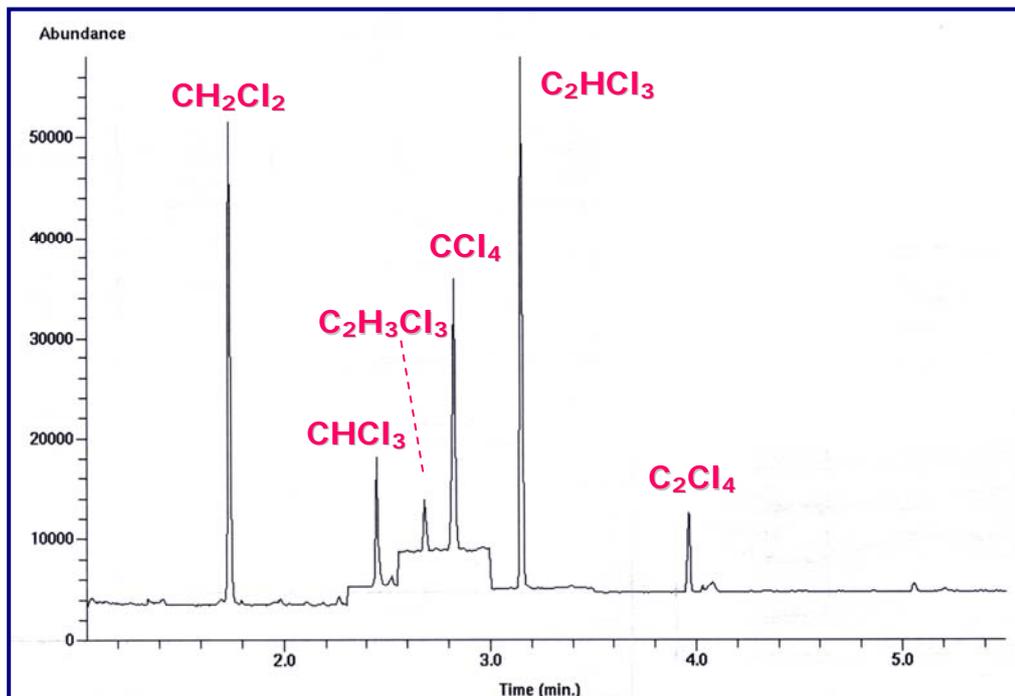


Figura 23: Cromatogramma relativo all'analisi di aria campionata in una zona periferica di Roma.

Come preannunciato, grazie alla nostra partecipazione al Progetto Nazionale di Ricerche in Antartide, è stato possibile prelevare e analizzare campioni di aria provenienti dalla zona più remota del Pianeta (Tab. 9). Anche in questo caso i VCHC oggetto di studio sono stati ritrovati in tutti i campioni, ma con valori mediamente inferiori a quelli italiani, con concentrazioni che variano da unità di pptV fino a un massimo di 120-130 pptV (Tab. 10).

Tabella 9: Coordinate dei siti di campionamento dell'aria in Antartide.

	Latitudine Sud	Longitudine Est	Quota m
Thethys Bay	74° 41'	164° 02'	5
Edmonson Point	74° 20'	165° 08'	150

Tabella 10: Livelli di concentrazione medi (pptV; RSD<5%) in aria dei VCHC oggetto di studio in Antartide.

	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₂ H ₃ Cl ₃	CCl ₄	C ₂ HCl ₃	C ₂ Cl ₄
Thethys Bay – Campione 1	77	69	35	103	4	11
Thethys Bay – Campione 2	31	47	41	116	3	5
Thethys Bay – Campione 3	66	27	38	120	4	6
Edmonson Point – Campione 1	90	21	40	109	3	6
Edmonson Point – Campione 2	15	15	38	134	3	5

Raffrontando le concentrazioni medie riscontrate nelle zone rurali italiane, quindi quelle relative all'aria italiana per così dire più pulita, con quelle relative all'Antartide, emerge che tali concentrazioni sono confrontabili e non differiscono per più di un ordine di grandezza (Fig. 24). Ciò conferma come i VCHC siano una classe di contaminanti a diffusione globale. In Fig. 25, a titolo di esempio, è riportato il cromatogramma relativo all'analisi di un'aria campionata in Antartide.

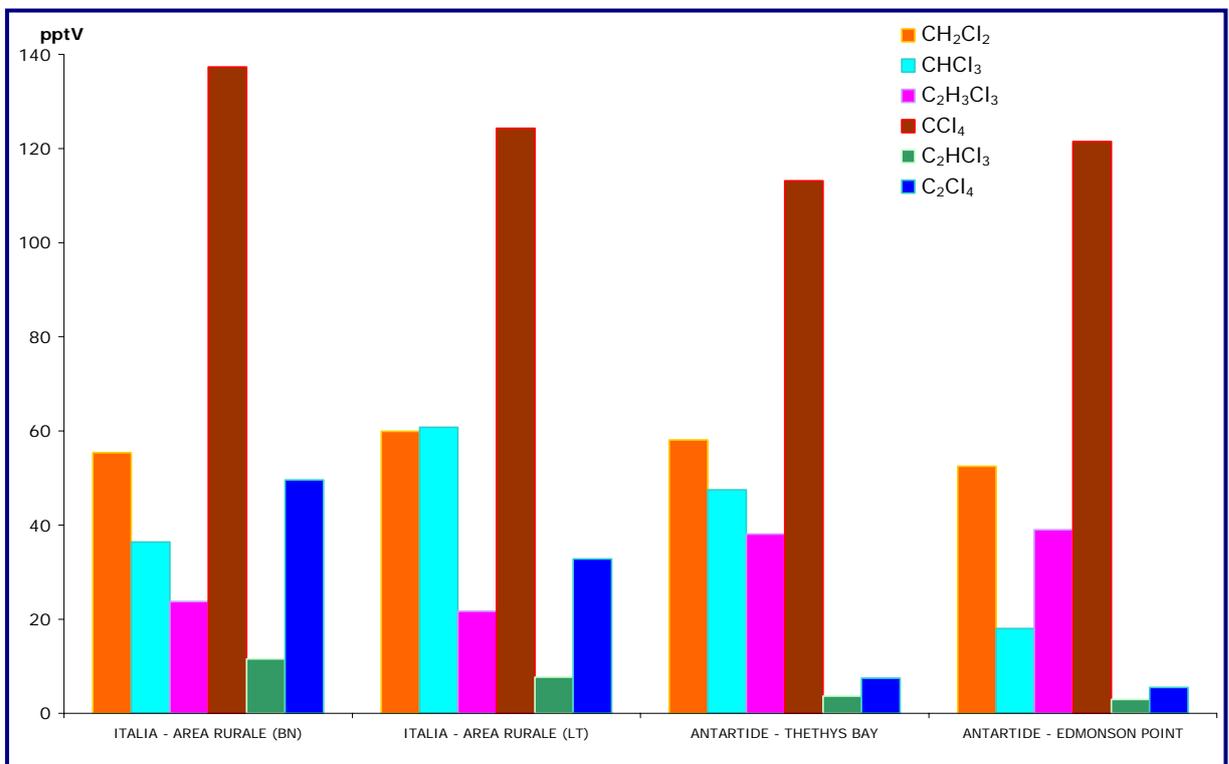


Figura 24: Confronto tra i livelli di concentrazione (pptV) dei VCHC oggetto di studio nell'aria italiana di zone rurali e nell'aria antartica.

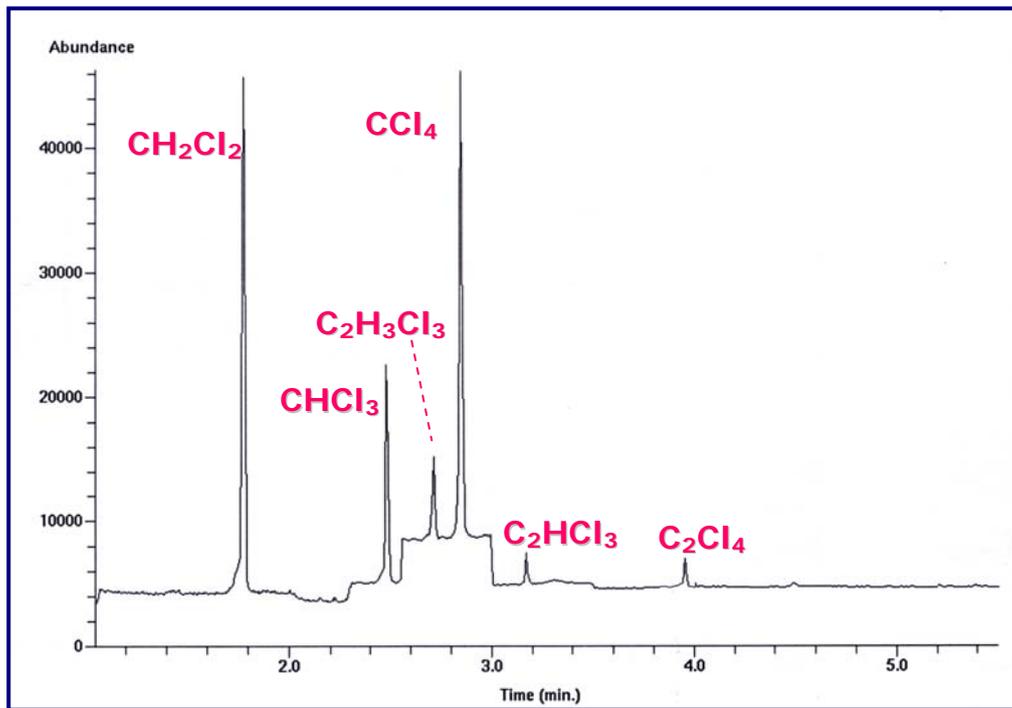


Figura 25: Cromatogramma relativo all'analisi di aria campionata in Antartide.

4.2 Determinazione del rapporto di concentrazione

L'aspetto principale, applicativo e di interesse ambientale, di questo lavoro di dottorato è l'analisi di campioni reali per la misura del rapporto di concentrazione dei VCHC oggetto di studio tra atmosfera ed ambiente acquatico, confrontando i risultati ottenuti da campioni prelevati in Italia con i risultati ottenuti da campioni prelevati in Antartide, al fine di comprenderne i meccanismi di trasporto, di deposizione e di distribuzione. Il rapporto di concentrazione è il parametro che abbiamo scelto come indicatore della distribuzione tra aria e matrici acquose dei VCHC studiati. La distribuzione, risente fortemente delle dimensioni dei domini di residenza ma soprattutto delle condizioni atmosferiche, in particolare della temperatura, e dei processi di deposizione dell'umidità presente nell'atmosfera. Pertanto è stato studiato come il rapporto di concentrazione atmosfera/ambiente acquatico dei VCHC cambi passando

da una zona temperata e industrializzata come l'Italia a una zona polare e remota come l'Antartide, per mettere in luce comportamenti ambientali presumibilmente differenti, viste le diverse condizioni ambientali. Infatti, in Antartide, la presenza di neve e ghiaccio per la maggior parte dell'anno altera la velocità di scambio aria-acqua e aria-neve; in generale, il comportamento dei composti negli ecosistemi polari può essere abbastanza differente dal relativamente ben caratterizzato comportamento negli ecosistemi temperati, soprattutto per il cambiamento delle proprietà chimico-fisiche dai loro valori standard a 25°C. [6].

Pertanto, per comprendere il comportamento ambientale dei VCHC e come questi si ripartiscono tra i due compartimenti in una situazione reale, durante le campagne di campionamento dell'aria, sono stati effettuati campionamenti contemporanei di aria e acqua o aria e neve, sia in Italia che in Antartide. I campioni di aria sono stati analizzati con la tecnica CTI-GC-MS messa a punto in questo lavoro di dottorato, mentre i campioni di acqua e neve sono stati analizzati con una tecnica specifica per la determinazione di VCHC in matrici acquose a livello di ng/L messa a punto in precedenza [4].

Per avere uno sguardo d'insieme sulla presenza dei VCHC in Italia e in Antartide, in Fig. 26 sono state riportate le medie dei valori ottenuti dall'analisi delle matrici considerate. I dati concernenti la composizione dell'aria derivano dalle medie dei risultati ottenuti durante le campagne di campionamento dell'aria effettuate tra il 2005 e il 2007, nel corso delle quali sono stati compiuti simultaneamente anche i prelievi delle matrici acquose disponibili. I dati concernenti la composizione delle matrici acquose (acqua e neve) derivano dai risultati dei campionamenti contemporanei di aria e acqua e aria e neve, e in parte da misure realizzate in precedenti campagne di campionamento incentrate sullo

studio della sola matrice acquosa; abbiamo ritenuto lecito mediare tali dati in quanto non mostravano tra di loro rilevanti differenze.

Le concentrazioni sono riportate in molecole/cm³ (cm³ di aria, acqua o neve fusa in condizioni normali) una tipica unità di misura usata per le basse concentrazioni in matrici ambientali che permette il diretto confronto tra il contenuto di VCHC in atmosfera e nell'ambiente acquatico e che quindi consente una semplice e immediata valutazione del rapporto di concentrazione. Come si può notare le concentrazioni più alte si registrano nella neve e nell'acqua, mentre i valori in aria sono inferiori di uno-due ordini di grandezza. Quindi il rapporto di concentrazione atmosfera/ambiente acquatico è risultato sempre in favore dell'ambiente acquatico, cioè sempre inferiore all'unità, come ci si poteva aspettare considerando le proprietà chimico-fisiche dei composti in esame.

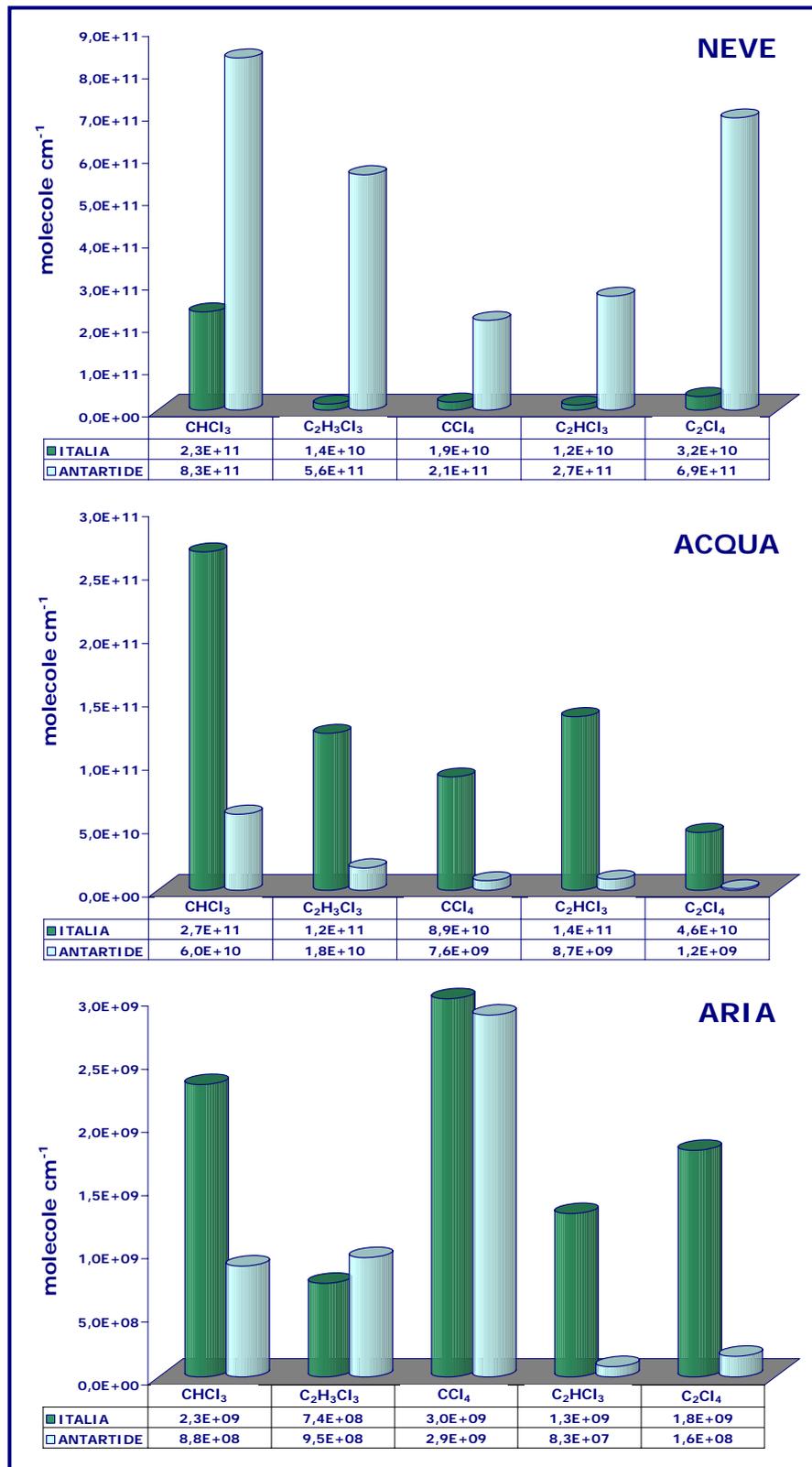


Figura 26: Concentrazioni medie (molecole cm⁻¹) dei VCHC nella neve, nell'acqua e nell'aria italiana e antartica.

Il rapporto aria/acqua (Fig. 27) antartico è risultato superiore a quello italiano; cioè in Italia è favorita la presenza dei VCHC in acqua. Se andiamo a vedere i valori medi di concentrazione in Italia e in Antartide nelle 2 matrici in esame, vediamo che la concentrazione nelle acque italiane è superiore; risultato plausibile considerando la relativa prossimità dei siti di campionamento italiani alle potenziali sorgenti di VCHC, la persistenza dei VCHC e il grado di emissione. Invece la concentrazione in aria è dello stesso ordine di grandezza, risultato non sorprendente considerando l'elevata attività fotochimica dell'atmosfera italiana che riduce la concentrazione dei VCHC più rapidamente in Italia che in Antartide e tenendo conto che per il cloroformio e per l'1,1,1-tricloroetano esistono anche fonti naturali, sebbene non se ne conosca con certezza l'entità [35,36].

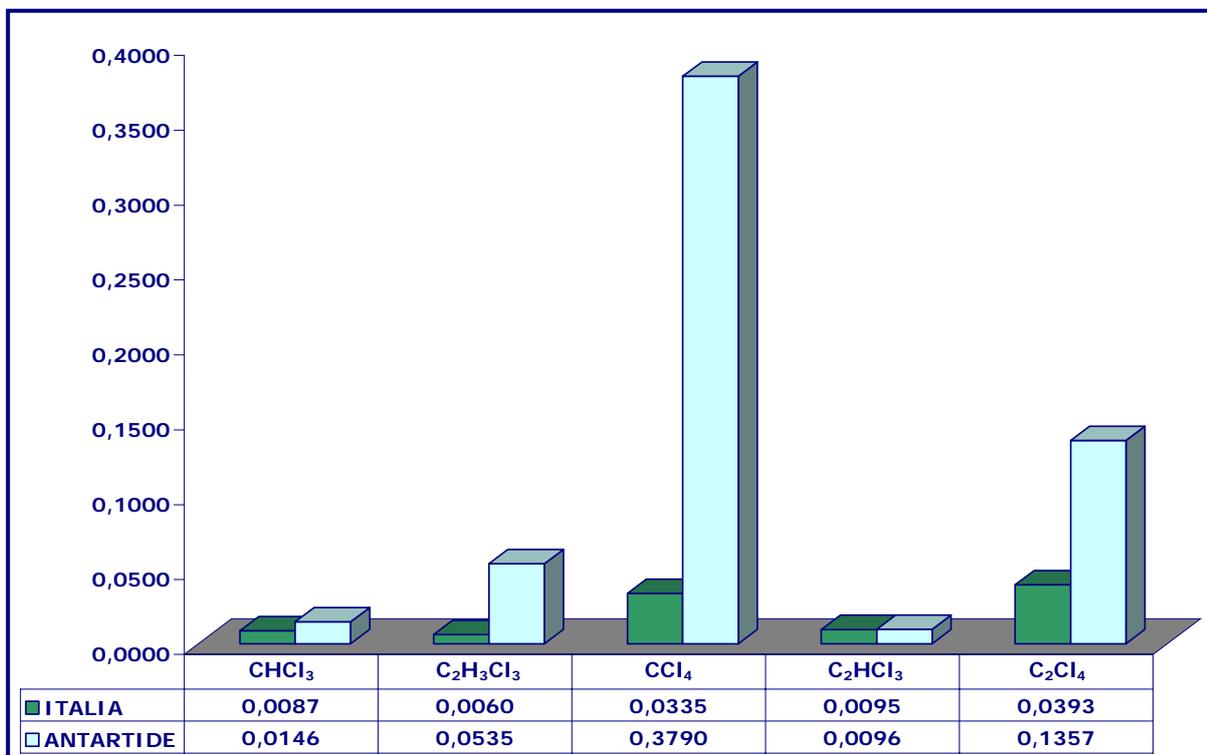


Figura 27: Rapporto di concentrazione **aria/acqua** dei VCHC oggetto di studio in Italia e in Antartide.

Il rapporto aria/neve (Fig. 28) antartico è risultato inferiore a quello italiano; cioè in Antartide è favorita la presenza dei VCHC sulla neve. Mentre la concentrazione in aria è dello stesso ordine di grandezza, la concentrazione nella neve antartica è risultata superiore a quella italiana. Ciò potrebbe essere dovuto a una maggiore efficienza di scavenger da parte delle precipitazioni nevose che come è noto dalla letteratura [37] è potenziata dalle basse temperature. Tale risultato rende conto di un meccanismo di deposizione più efficiente in Antartide attribuibile al clima antartico stesso ed è sintomatico del fenomeno dell'accumulo di questi composti nella neve [5].

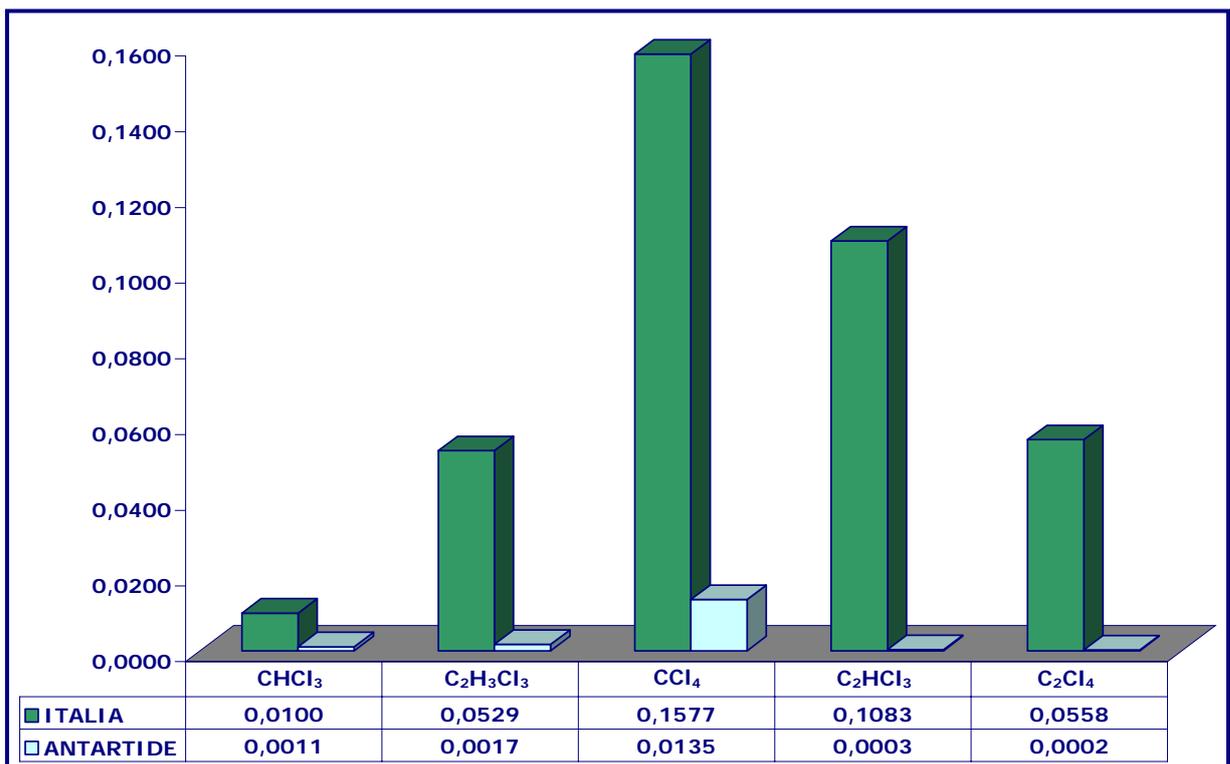


Figura 28: Rapporto di concentrazione **aria/neve** dei VCHC oggetto di studio in Italia e in Antartide.

Conclusioni

Il monitoraggio ambientale dei VCHC, per determinarne la concentrazione e la distribuzione in vari compartimenti, è di fondamentale importanza in quanto fornisce una base scientifica per comprendere l'entità del problema; questo soprattutto in relazione alla loro sospetta cancerogenicità e a una possibile ecotossicità in particolare per l'Antartide.

Proprio allo scopo di monitorare la presenza dei VCHC in aria, in questo lavoro di dottorato sono state messe a punto metodologie per il campionamento e l'analisi di VCHC in aria a livello di tracce, che fossero compatibili con le caratteristiche climatiche antartiche e con i valori di concentrazione riscontrabili in zone remote.

Sono stati quindi prelevati e analizzati campioni di aria italiani di differente provenienza, riscontrando concentrazioni dell'ordine di centinaia di pptV. Nonostante i livelli atmosferici dei VCHC siano notevolmente inferiori ai valori limite per l'esposizione umana (che per es per il tetraclorometano è di alcuni ppmV), è comunque prudente monitorare tali composti in quanto anche bassi livelli di fondo potrebbero arrecare danno alle forme di vita del Pianeta. È stata poi studiata la distribuzione tra i vari compartimenti ambientali (con campionamenti simultanei di aria e acqua e aria e neve) ed è emerso come nelle zone temperate i VCHC tendano a trovarsi nelle matrici acquose, tanto che hanno portato alla contaminazione di tutte le acque, comprese quelle superficiali e di falda; ciò è confermato da un rapporto di concentrazione aria/acqua molto basso.

Nel contempo sono stati prelevati e analizzati campioni di aria e matrici acquose nel continente antartico. Dai risultati ottenuti, è stata ulteriormente confermata l'ubiquità dei VCHC. Questi ultimi, una volta in atmosfera, raggiungono le zone più remote del Pianeta attraverso i cicli di

distillazione e la circolazione delle masse d'aria; arrivati nel continente antartico tendono ad accumularsi sulla neve, dove vi giungono attraverso lo scavenger delle precipitazioni nevose e per deposizione secca. Il fenomeno dell'accumulo è avvalorato anche da un rapporto di concentrazione aria/neve che in Antartide è risultato nettamente a favore della matrice acquosa.

Riguardo la presenza di composti di origine antropica nelle zone remote del Pianeta, alcuni potrebbero pensare che sia un vantaggio che tali contaminanti tendano a trasferirsi e a condensare alle regioni polari dove vivono poche persone, piuttosto che accumularsi in zone altamente popolate e dove quindi sono potenzialmente esposte più persone. Ma se da una parte esiste un problema etico dietro alla considerazione dei poli come discarica, dall'altra esiste soprattutto un problema ambientale in quanto i contaminanti in Antartide, così come al Polo Nord, possono alterare il delicato equilibrio dell'ecosistema polare e portare in atto delle vere e proprie modificazioni globali.

I dati sperimentali acquisiti in questo lavoro possono essere un utile supporto per l'elaborazione di modelli di distribuzione e destino ambientale dei VCHC nei climi polari per i quali al momento non esiste uno studio specifico sul comportamento ambientale di queste specie chimiche.

Bibliografia

1. L. Zoccolillo, M. Rellori, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 55 (1994) 27.
2. L. Zoccolillo, L. Amendola, G.A. Tarallo, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 63 (1996) 91.
3. L. Zoccolillo, C. Abete, L. Amendola, R. Ruocco, A. Sbrilli, M. Termine, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 84 (2004) 513.
4. L. Zoccolillo, L. Amendola, C. Cafaro, S. Insogna, *J. Chromatogr. A* 1077 (2005) 181.
5. L. Zoccolillo, L. Amendola, C. Cafaro, S. Insogna, *Chemosphere* 67 (2007) 1897.
6. F. Wania, D. Mackay, *Ambio*, 22 (1993) 10.
7. F. Wania, D. Mackay, *Sci. Total Environ.*, 160/161 (1995) 211.
8. P. Fernandez, J.O. Grimalt, *Chimia* 57 (2003) 514.
9. F. Wania, D. Mackay, *Environ. Sci. Tech.*, 30 (1996) 390.
10. Global distillation, www.unep.org
11. M. Manzoni, *La natura dell'Antartide*, Springer (2001).
12. La ricerca polare del CNR, www.area.fi.cnr.it/r&f/n13/azzolini1.htm
13. SCAR, Role of Antarctic in "global change", www.scar.org/GLOCHANT/GlochIntIntro.html
14. Italia in Antartide, www.pnra.it/ANTARTIDE/HTML_it/italia_in.html
15. A. McCulloch, M.L. Aucott, T.E. Graedel, G. Kleiman, P.M. Midgley, Y.-F. Li, *J. Geophys. Res.* 104 (1999) 8417.
16. Guidelines for drinking water quality, http://www.who.int/water_sanitation_health.
17. Colin Bayerd, *Chimica Ambientale*, ed. Zanichelli (1997).
18. F.T. Campbell, R. Pfefferkorn, J.F. Rounsaville (Eds.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim (1985).
19. V. Camel, M. Caude, *J. Chromatogr. A*, 710 (1995) 3.

20. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air, Second edition, January 1999 (EPA/625/R-96/010b).
21. B. Tomkins. et al., *Journal Assoc. Off. Anal. Chem. Intern.*, 75 (1992) 1091.
22. J. Dewulf, H. Van Langenhonve , *Atm. Env.*, 31 (1997) 3291.
23. K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A*, 1153 (2007) 130.
24. CP-4010 TCT/PTI Manual, Chrompack.
25. *Current Practice of Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, edited by W. M. A. Niessen Leiden (2001).
26. Meyers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry-Applications, Theory and Instrumentations*, Edited by Mayers R. A., Vol. 13 (2000).
27. *What is Mass Spectrometry*, ASMS American Society for Mass Spectrometry (1994).
28. M.R. Smith, K.L. Busch, *Understanding Mass Spectra*, Technical Editor (1999).
29. W. L. Budde, *Analytical Mass Spectrometry Strategies for Environmental and Related Applications*, edited by American Chemical Society, Washington D.C. & Oxford University Press New York, 2001.
30. DFG DeutscheForshung Gemeinschaft, *Analyses of Hardous Substances in Air*, Vol.3 (1999).
31. J. Namiesnik, *J. Chromatogr. A*, 300 (1984) 79.
32. C.G. Rhoderick, W.L. Zielinski, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 2454.
33. C.G. Rhoderick, W.L. Zielinski, R. Miller , *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 2849.
34. G.A. Sturrock, P.G. Simmonds, G. Nickless, *J. Chromatogr. A*, 707 (1995) 255.

35. T. Saito, Y. Yokouchi, S. Aoki, T. Nakazawa, Y. Fujii, O. Watanabe, *Chemosphere*, 63 (2006) 1209.
36. D.R. Worton, W.T. Sturges, J. Schwander, R. Mulvaney, J.-M. Barnola, J. Chappelaz, *Atmos. Chem. Phys.*, 6 (2006) 2847.
37. Y.D. Lei, F. Wania, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 3557.

Bibliografia

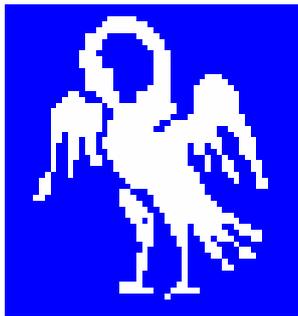
APPENDICE

Differenza tra Contaminante e Inquinante

Il *contaminante* è una sostanza chimica che è presente in un dominio ad una concentrazione più alta di quella naturale, ma per tale modifica, al momento non è stato accertato un danno all'ambiente. L'*inquinante* invece è presente ad una concentrazione tale da causare danni accertati alle forme viventi e non. La distinzione non è solo formale in quanto esistono delle conseguenze dal punto di vista medico, biologico, meteorologico o di qualsiasi altra disciplina coinvolta nelle ripercussioni di un inquinamento. Inoltre la distinzione è importante anche dal punto di vista della chimica analitica in quanto svolgere ricerche sulla contaminazione ambientale è completamente diverso dall'occuparsi di fenomeni di inquinamento. Lo studio di fenomeni di inquinamento riguarda essenzialmente zone antropizzate e richiede approcci metodologici meno sofisticati oltre che un intervento per la tutela della salute pubblica e dell'ecosistema, visti i danni provocati. Invece la ricerca di contaminanti di origine antropica richiede l'utilizzo di metodologie analitiche avanzate, affidabili ed accurate, che consentano l'indagine nel campo di tracce ed ultratracce. Si distingue poi tra contaminante *globale*, che risulta essere presente al di sopra di una certa concentrazione in qualsiasi punto del pianeta, e contaminante *locale*, che invece si riscontra solo in un'area ad ampiezza variabile, ma comunque limitata. Per avere conferma della contaminazione globale da parte di una specie chimica bisogna analizzare campioni prelevati in zone remote del Pianeta, non esposte a sorgenti locali di tali sostanze in un intorno geografico sufficientemente ampio.

Alla luce di quanto detto, la nostra ricerca si inserisce nello studio di fenomeni di contaminazione, in quanto i valori di concentrazione indagati sono inferiori a quelli che determinerebbero un danno ambientale

evidente, in particolare questo lavoro tratta contaminanti globali, che pur non indicando una situazione di inquinamento, denunciano una modificazione che ha subito il Pianeta.



La ricerca di questa Tesi di Dottorato si è svolta presso il Dipartimento di Chimica della Sapienza Università di Roma.

Si ringrazia il Progetto Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA) per il supporto economico e logistico per il prelievo dei campioni nel continente antartico.

