

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/272686389>

Tehnici analitice performante pentru controlul calitatii apei (II)

Article · January 2013

CITATIONS

0

READS

53

1 author:



[Gabriela Geanina Vasile](#)

National Research and Development Instit...

46 PUBLICATIONS 47 CITATIONS

SEE PROFILE

TEHNICI ANALITICE PERFORMANTE PENTRU CARACTERIZAREA CALITĂȚII APEI (II)

4. Analiza compusilor organici volatili din diverse tipuri de apa (apa potabila, apa de suprafata, apa uzata) utilizand tehnica HS-GCMS

Tehnica headspace presupune injectarea gazului de deasupra lichidului dintr-o fiola etansa care este supusa agitarii si incalzirii blande. Agitarea si incalzirea fiolelor are loc intr-un cuptor prevazut cu un mecanism de agitare [4].

4.1. Metoda de indentificare a compusilor organici volatili - Metoda de screening

Premergator analizelor cantitative ale compusilor organici volatili, este necesara efectuarea analizei calitative - metoda de screening - care este realizata prin tehnica gaz cromatografica cuplata cu spectrometru de masa (GCMS) [5]. In figura 8 este prezentat echipamentul GC-MS utilizat in studiile experimentale.

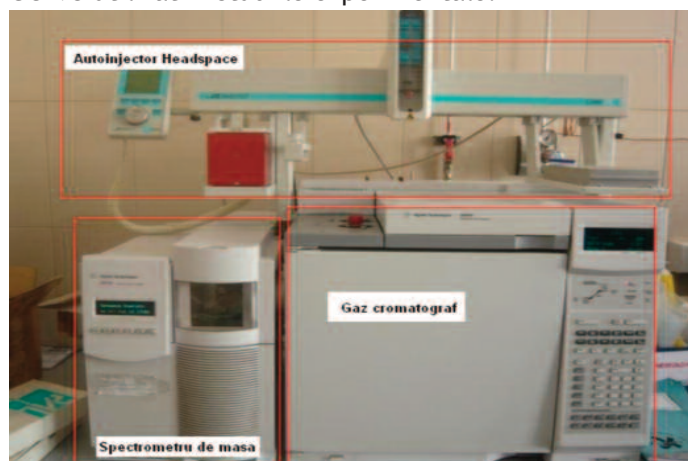


Fig. 8. Auto injector Headspace -
gaz cromatograf cuplat cu spectrometru de masa

ABSTRACT. In the paper are presented some methods used for characterization of water quality, in terms of organic pollutants and volatile metallic elements.

The working conditions for the quantification of toxic As, Se, Sb, Hg from drinking water using the modern technique based on flow injection - hydride generation combined with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (FIAS-ICP-EOS) are shown.

Determinations of several pharmaceutical compounds (analgesic, anti-inflammatory, anti-epileptic and stimulant classes) from wastewater (influent / effluent of Wastewater Treatment Plants) were performed by high performance liquid chromatography with UV detection (HPLC).

To analyze volatile organic compounds, two methods were developed using GC-MS equipment - a screening method to identify the sample compounds with the MS in full scan mode and a quantitative method with the MS in SIM mode, using specific ion for each compound.

The paper contains the characteristic parameters of the methods, such as: detection limit, quantification limit, precision, recovery which were evaluated with Certified Reference Materials / Reference Materials.

Keywords: As, Se, Sb, Hg, pharmaceutical compounds, VOCs, water, methods.

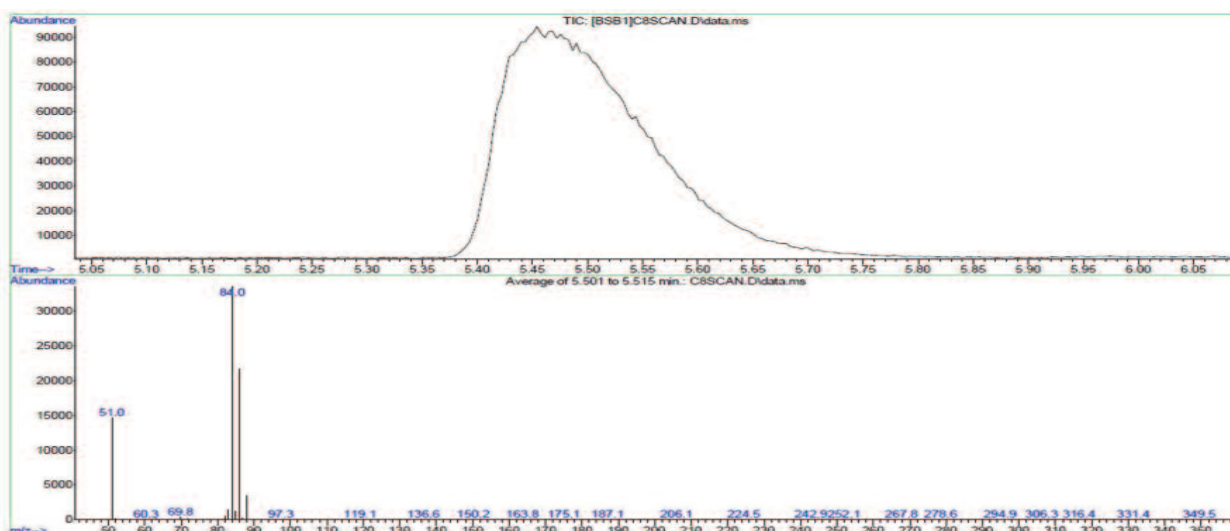


Fig. 9a. Pic cromatografic si spectrul de masa corespunzator pentru un compus organic volatile identificat in analiza screening.

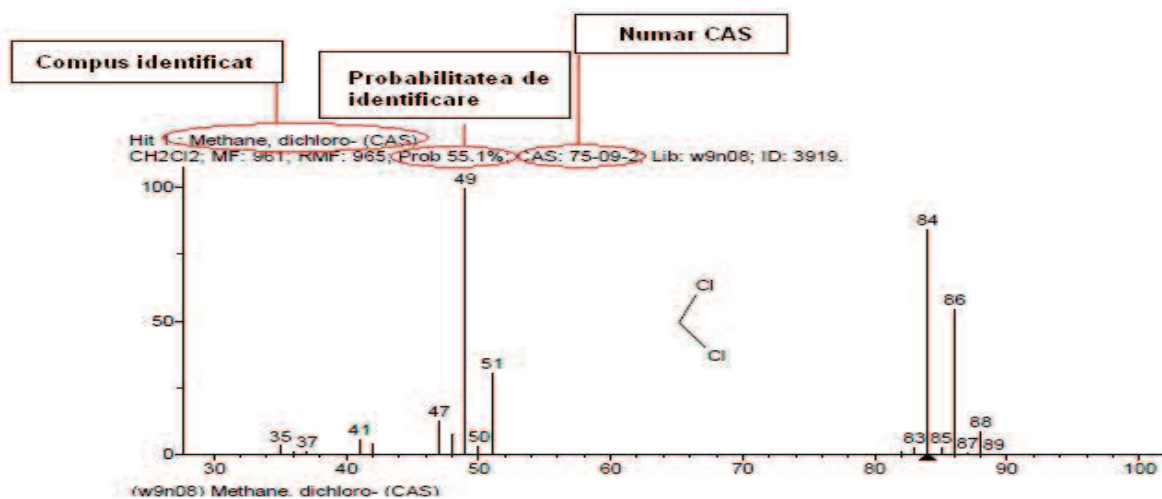


Fig. 9b. Identificarea compusilor din spectrul de masa cu ajutorul bibliotecii spectrale.

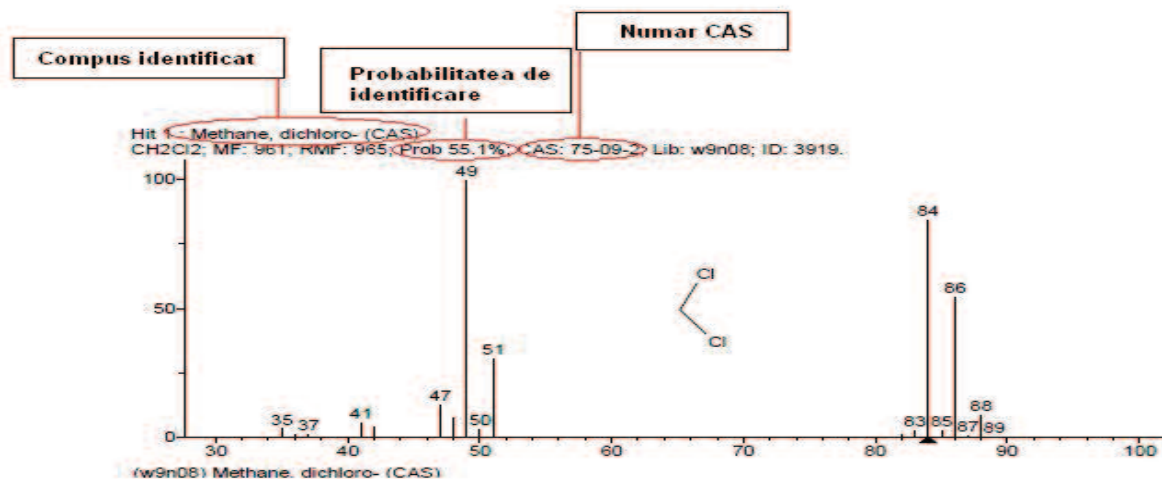


Fig. 10 . Cromatograma amestecului de compusi organici volatile.

Tabel 7.

Parametrii de performanta ai metodei de analiza pentru compusi organici volatili

Compus	LOD (µg/L)	Precizie (µg/L)	Acuratete (µg/L)	Recuperare (%)	Repetabilitate (%)
11-Dicloroetena	0.06	0.57	0.4	87	4.4
Diclorometan	0.05	0.46	0.29	102	5.2
12-Dicloroetena (cis)	0.03	0.32	0.15	95	4.1
12-Dicloroetena (trans)	0.03	0.31	0.14	97	3.8
Cloroform	0.02	0.24	0.07	114	4.7
111-Tricloroetan	0.04	0.42	0.25	92	5
12-Dicloroetan	0.02	0.52	0.35	88	4.1
Benzen	0.02	0.25	0.08	84	4.4
Tetraclorura de carbon	0.02	0.32	0.15	86	5.2
Tricloroetena	0.03	0.36	0.19	83	4
12-Dicloropropan	0.04	0.47	0.3	87	4.3
Bromodiclorometan	0.03	0.35	0.18	102	4.1
13-Dicloropropena (cis)	0.02	0.32	0.15	94	5.2
Toluen	0.02	0.44	0.27	87	3.7
13-Dicloropropena (trans)	0.04	0.37	0.2	90	4.4
112-Tricloroetan	0.02	0.31	0.14	88	4.9
Dibromoclorometan	0.05	0.36	0.19	92	4.2
Tetracloroetena	0.01	0.22	0.05	94	3.3
m,p-Xilen	0.02	0.24	0.07	86	4
o-Xilen	0.02	0.26	0.09	88	4.1
Bromoform	0.04	0.33	0.16	85	4.8
14-Diclorobenzen	0.03	0.29	0.12	92	3.2

4.1.1. Pregatirea probelor

Pentru analiza screening a compusilor volatili, se preia o cota de apa, si se transfera intr-o fiola etansa, in care a fost adaugata in prealabil o cantitate de Na₂SO₄ sau NaCl. Aceste fiole vor fi utilizate pentru injectorul automat headspace. In cazul in care se doreste conservarea unei contraprobe, cantitatea alicota de apa se va trata cu H₃PO₄ pana la un pH de 2-3 si se va pastra la temperatura joasa 5-7°C.

4.1.2 Parametrii de operarea a echipamentului HS-GCMS

4.1.2.1. Parametrii autoinjector Headspace.

Temperatura de incalzire a cuptorului este setata la o valoare suficienta pentru a permite volatilizarea compusilor prezenti in apa. Agitarea este setata la o valoare medie, favorizand omogenizarea probei. Timpul de incubare este setat la o valoare suficienta pentru a permite cresterea concentratiei compusilor volatili in faza gazoasa de deasupra lichidului. Seringa de injectare are o temperature cu 100C mai mult decat cuptorul de incalzire a fiolelor pentru a evita condensarea vaporilor.

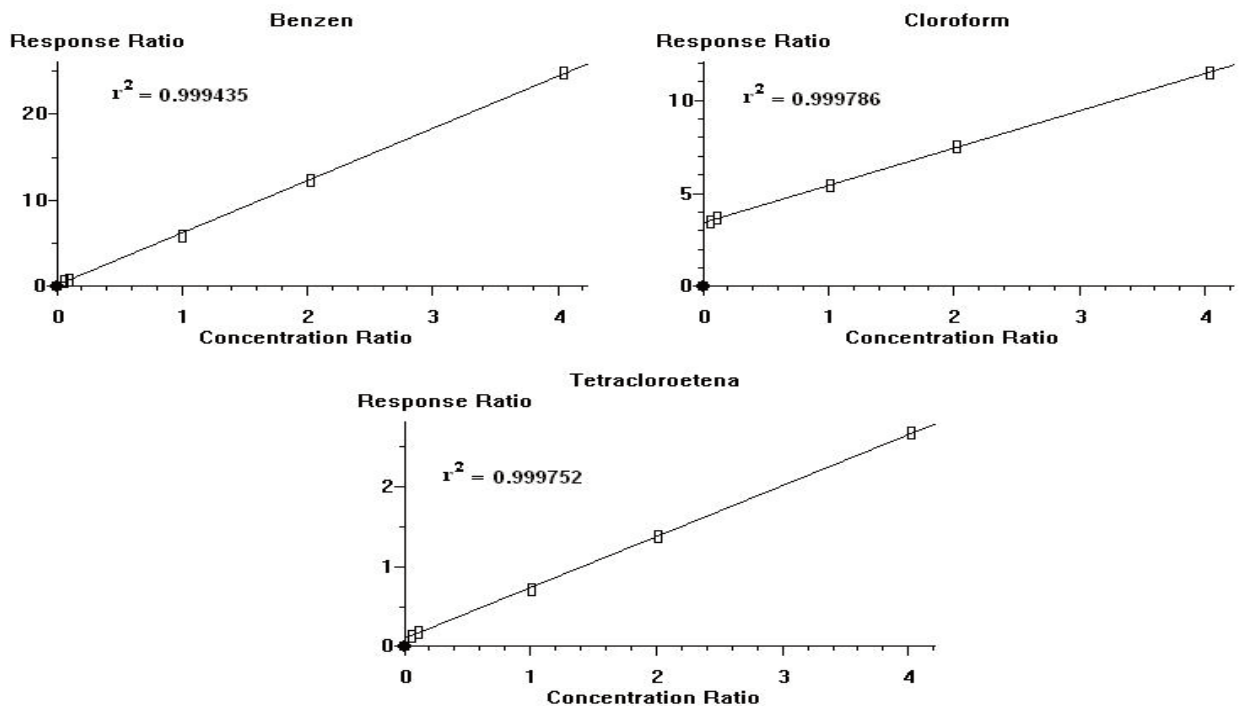


Fig. 11. Exemple de regresii lineare ale metodei de cuantificare.

4.1.2.2. *Parametrii cromatografului de gaze.* Se utilizeaza un port de injectie tip SSL utilizata in mod Splitless. Coloana capilara nepolară, 60m, 0.25mm, 0.25 μ m. Debit gaz purtator(Heliu): 1 ml/min.

Program de temperatura: initial de la 400C pana la 2000C, cu trei rampe de temperatura intermediare.

4.1.2.3. *Parametrii spectrometrului de masa.* Mod de achizitie date: scanare totala pe domeniul de masa : 50-450.

4.1.3 Identificarea spectrala

Pentru identificarea compusilor separati din proba de apa se utilizeaza biblioteci de spectre de masa care sunt comparate cu spectrele obtinute in urma analizei (fig. 9a). In urma comparatia dintre spectrele din biblioteca si spectre obtinute, programul de analiza calculeaza o probabilitate de identificare procentuala (fig. 9b) [6].

Domeniu de probabilitate identificare pozitiva este de 50-100%, in cazul in care probabilitatea de identificare este mai mica de 50% se efectueaza verificarea spectrului respectiv prin analizarea unui etalon al compusului respectiv. Repetabilitatea probabilitatii de identificare este de 15%.

4.2 Analiza cantitativa a compusilor organici volatili

Analiza cantitativa se efectueaza cu ajutorul metodei standardului intern folosindu-se doua standarde interne si anume: 4-bromofluorobenzenul - pentru cunatificarea benzenului si a omologilor acestuia si 2-bromo-1-cloropropanul pentru cunatificarea trihalometanilor si a hidrocarburilor alifatice clorurate (fig. 10).

4.2.1 Parametrii de operarea a echipamentului HS-GCMS

3.2.1.1. *Parametrii autoinjector Headspace.* Parametrii de operare sunt identici cu cei de la analiza de screening singura diferenta fiind timpul de incubare mai scurt.

3.2.1.2. *Parametrii cromatografului de gaze.* Temperatura port de injectie-fara divizare (SSL) : 1800C.Coloana capilara nepolară, 60m, 0.25mm, 0.25 μ m.

Debit gaz purtator(Heliu): 1 ml/min.Program de temperatura: initial de la 400C pana la 1450C, cu o rampa de temperature.

3.2.1.3. *Parametrii spectrometrului de masa.* Mod de achizitie date: SIM .

Domeniu de scanare: 3 ioni semnificativi pentru fiecare analit.

4.2.2 Parametrii de performanta a metodei de analiza cantitativa

Parametrii de performanta ai metodei determinati experimental pentru principalii compusi organici volatili analizati sunt inscriși in tabelul 7.

Etalonarea echipamentului este efectuata prin metoda regresiei lineare. Domeniul de concentratie al compusilor analizati este intre 0.5-40 $\mu\text{g/L}$ iar coeficientii de corelatie ale dreptelor (r^2) variaza intre 0.9994-0.9999 (fig. 11).

Utilizarea standardelor interne scade valoarea repetabilitatii si elimina erorile provenite de la sistemul automat de injectare. Metoda de analiza dezvoltata permite analiza compusilor organici volatili, sub limitele impuse de reglementarile legale in vigoare pentru apa potabila (Legea 458(r1)/2002), republicata in 2011, precum si pentru apele de suprafata si apele uzate (HG 1038/2010).

5. Aplicatii practice / studii de probe reale

Tehnicile analitice prezentate mai sus au fost utilizate la determinarea compusilor organici si a elementelor metalice volatili din diferite categorii de ape. Astfel, o serie de probe de ape potabile au fost recoltate din mai multe municipii din tara pornind de la Operatorul de Apa, de traseul de distributie municipal si pana la robinetul consumatorului.

In toate probele analizate, concentratiile de metale As, Se, Sb, Hg determinate prin tehnica FIAS-ICP-EOS s-au situat sub limita de detectie a metodelor utilizate.

In ceea ce priveste compusii organici volatili, in unele probe analizate, s-au identificat trihalometani (in special cloroform), in majoritatea cazurilor in concentratii situate sub valoarea maxim admisa de 100 $\mu\text{g/L}$, atat in apa produsa cat si la consumatori. Acesti compusi au fost depistati in special in probele de apa potabila dupa tratarea prin clorinare a apelor de suprafata.

S-a investigat prezenta unor medicamente de tip antiinflamatoare/analgezice (ibuprofen, naproxen, diclofenac, ketoprofen, triclosan), a cafeinei si a unui preparat antiepileptic (carbamazepina) in influentii si efluentii unor statii municipale de epurare. Toti compusii au fost detectati in probele analizate atat in efluenti cat si in influenti, cea mai mare concentratie inregistrandu-se pentru ibuprofen (99,33 $\mu\text{g/L}$).

6. Concluzii

Studiile experimentale au dovedit faptul ca metodele propuse si validate utilizand tehnici analitice performante precum FIAS-ICP-EOS, HPLC, HS-GCMS permit determinarea elementelor in urme in conformitate cu cerintele legislatiei in vigoare pentru calitatea apei.

Bibliografie

- [1] Perkin Elmer, Inc., Flow Injection Mercury/Hydride Analyses. Recommended Analytical Condition and General Information, 2000, USA;
- [2] Hibbert, D. B., Quality Assurance for the Analytical Chemistry Laboratory, Oxford, University Press, 2007;
- [3] Tanase, I. Gh., Radu, G.L., Pana, A., Buleandra, M., Analytical method validation, Printech Press, Bucharest, 2007;
- [4] Methods for Environmental Trace Analysis, John R. Dean, 2003;
- [5] Analytical Chemistry third ed., Ulrich J. Krull, Michael Thompson, 2001;
- [6] Mass Spectrometry - Principles and Applications, third ed., Edmond Hoffman, Vincent Stroobant, 2007.