



FRANCESCO MANARINI, MARA RUSSO, MARCO VISENTIN, MARIA CHIARA PIETROGRANDE  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E FARMACEUTICHE  
UNIVERSITÀ DI FERRARA  
MNRFNC@UNIFE.IT

# DERIVATIZZAZIONE ASSISTITA DA ULTRASUONI PER L'ANALISI GC-MS DI COMPOSTI ORGANICI POLARI NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

*Si è sviluppato un metodo analitico che utilizza gli ultrasuoni per promuovere la reazione di derivatizzazione per l'analisi GC-MS delle molecole organiche polari presenti nel PM. Ottimizzando i parametri operativi con disegno sperimentale si è ottenuta una procedura adatta all'analisi ambientale che utilizza condizioni più blande ed ecocompatibili rispetto al metodo tradizionale.*

Il presente lavoro descrive lo sviluppo di un metodo analitico che sfrutta il grande potenziale degli ultrasuoni per promuovere una reazione di derivatizzazione per l'analisi GC-MS. Questa ricerca è in linea con la tendenza sempre più presente nella chimica analitica di spostarsi verso processi "green" che consentano di ridurre l'impatto ambientale delle procedure diminuendo il consumo di energia e di reagenti chimici e la produzione di rifiuti senza ridurre l'efficienza delle procedure.

Nello specifico, è stato sviluppato un metodo per l'analisi GC-MS delle specie organiche polari presenti nel particolato atmosferico (PM). Il metodo permette l'analisi simultanea di 30 specie organiche maggiormente presenti nel PM: 13 acidi carbossilici, 7 fenoli e 10 zuccheri. Si tratta di importanti marker molecolari che forniscono informazioni precise sulle sorgenti di emissione sia naturali che antropiche (es. attività industriale, traffico, combustione delle biomasse) e sui processi di fotossidazione che avvengono in atmosfera.

Data la polarità di questi analiti, la loro analisi mediante GC-MS richiede una preventiva derivatizzazione per diminuirne la polarità e per aumentarne la volatilità e la stabilità termica. In questo lavoro si è

messa a punto una procedura assistita da ultrasuoni, in quanto tali sistemi costituiscono un'efficace forma di energia alternativa per promuovere la conversione dei reagenti in prodotti migliorando la resa di reazione [1, 2].

La procedura è stata ottimizzata individuando le condizioni operative più opportune per massimizzare la resa di reazione utilizzando condizioni di reazione più blande, in termini di tempi e temperatura di reazione e quantità di reattivi impiegati. Tale ottimizzazione è stata eseguita applicando la tecnica del disegno sperimentale ed utilizzando il metodo della Response Surface Methodology (RSM) per studiare gli effetti combinati dei parametri di derivatizzazione.

## Metodo

Si è utilizzato il metodo di analisi precedentemente ottimizzato per l'analisi di composti organici del PM [3]. Brevemente, si è utilizzato un gascromatografo Focus GC (Thermo-Fisher Scientifics, Milano, Italia) accoppiato con uno spettrofotometro di massa a trappola ionica PolarisQ (Thermo-Fisher Scientifics, Milano, Italia). La colonna utilizzata è una DB-5MS (L = 30 m, I.D. = 0,25 mm, df = 0,25 mm film thickness; J&W Scientific, Rancho Cordova, CA, USA). Come carrier

L'articolo è basato sul contributo presentato in occasione delle "Giornate di Chimica Analitica" dedicate alla memoria del prof. Francesco Dondi - Ferrara, 10-11 luglio 2017.

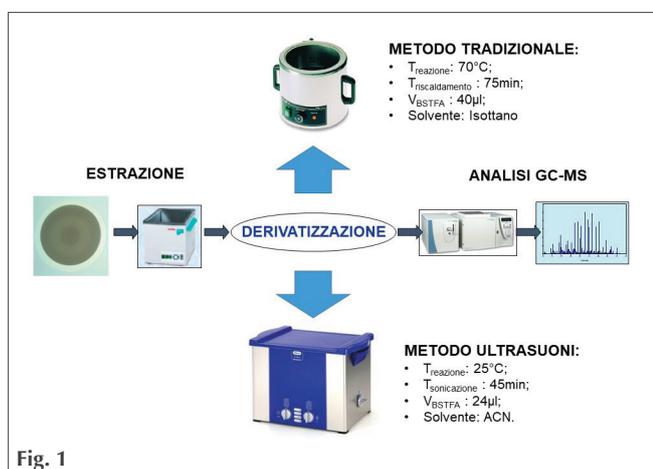


Fig. 1

viene utilizzato elio ad una velocità di 1,5 ml min<sup>-1</sup>. L'analisi cromatografica viene svolta in condizioni di temperatura programmata da 70 a 300 °C. La rivelazione è stata condotta in modalità SIM (Selective Ion Monitoring) mediante acquisizione in full scan. La reazione di derivatizzazione è stata eseguita utilizzando come reagenti *N,O*-bis-(trimetilsilil)trifluoroacetamide (BSTFA) contenente 1% di trimetilclorosilano e piridina. Alla miscela è stato aggiunto dodecano deutero ( $C_{12}D_{26}$ , in isottano) come standard interno. È stato utilizzato un sonicatore Elmasonic 100H (Elma Schmidbauer GmbH, Singen, Germany) con una frequenza ultrasonica di 37 KHz e una potenza effettiva di 150 W.

## Risultati

Partendo dalle condizioni sperimentali della procedura di derivatizzazione che utilizza un sistema di riscaldamento tradizionale con bagno d'acqua (riscaldamento ad una temperatura di 75 °C per 70 minuti con l'utilizzo di 40  $\mu$ L di reattivo) [4] si è studiato l'effetto sulla resa di reazione dei diversi parametri operativi della derivatizzazione assistita da ultrasuoni, quali la temperatura e la durata della reazione, la polarità del solvente e la quantità di BSTFA. Per quanto riguarda la temperatura, studi preliminari svolti a valori compresi tra 5 e 60 °C hanno mostrato che la resa di reazione non viene particolarmente influenzata da questo parametro. Pertanto si è deciso di lavorare a temperatura ambiente, nell'ottica di sviluppare un metodo più in linea con la chimica verde, ovvero con ridotti consumi di energia.

Per studiare in modo sistematico l'effetto degli altri parametri si è utilizzata una procedura di disegno sperimentale adoperando il modello Central Composite Design (CCD). Le condizioni di contorno sono state scelte sulla base dei valori utilizzati del metodo tradizionale in modo renderle più blande. Per la quantità di BSTFA si è studiato l'intervallo di volumi compresi tra 5 e 40  $\mu$ l, mentre per il tempo di reazione l'intervallo tra 5 e 70 min. La polarità del solvente è stata descritta mediante l'indice di Snyder,  $P'$ , e si è studiato l'effetto di diversi solventi con polarità adeguata per solubilizzare analiti e reagenti, ovvero: acetonitrile (ACN,  $P'=5,8$ ), acetone ( $P'=5,1$ ), acetato di etile ( $P'=4,4$ ), diclorometano ( $P'=3,1$ ) e isottano ( $P'\approx 0,0$ ).

I dati ottenuti dagli esperimenti individuati dal disegno sperimentale sono stati analizzati mediante un fitting polinomiale quadratico di secondo ordine per determinare gli effetti di interazione delle variabili considerate. La superficie di risposta ottenuta (Fig. 1) mostra che la resa di reazione è massimizzata utilizzando 24  $\mu$ l di BSTFA e lavorando per 45 min in solvente ACN.

Confrontando questi valori con quelli del metodo tradizionale si nota che si tratta di condizioni più blande, cioè si è diminuita sensibilmente la quantità di BSTFA utilizzato (24  $\mu$ l vs. 40  $\mu$ l) e si sono ridotti i tempi di derivatizzazione (45 min vs 70 min), nonché la temperatura (ambiente vs. 75 °C), come riportato nello schema di Fig. 2.

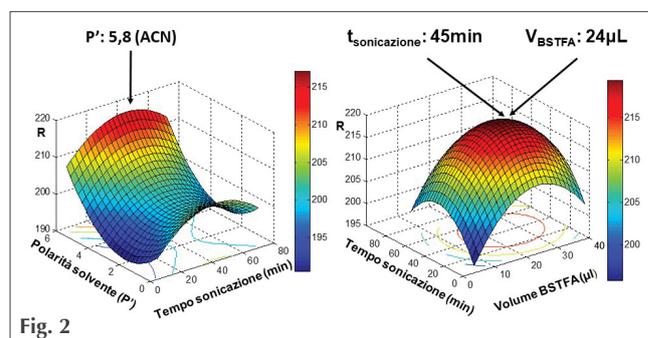


Fig. 2

Lo studio ha quindi portato ad ottenere un metodo notevolmente più green rispetto a quello convenzionale, riducendone l'impatto dal punto di vista energetico, diminuendo la temperatura, i tempi di analisi e la quantità di reagente impiegata.

La procedura ottimizzata è stata validata valutandone i parametri analitici, quali ripetibilità, linearità, limiti di rilevabilità e stabilità dei prodotti derivatizzati, e confrontando i risultati ottenuti con quelli del metodo tradizionale. Lo studio ha mostrato una precisione analitica comparabile tra i due metodi (RDS% intra day, 4÷6%) e un'elevata sensibilità idonea per le analisi sul PM, come dimostrato dai limiti di rilevabilità ( $X_{LOD}$ , 0,34÷5,50  $\eta\text{g}/\mu\text{l}$ ). Inoltre il metodo ottimizzato mostra una sensibilità nettamente superiore per gli zuccheri (in particolare mono e di saccaridi) rispetto al metodo tradizionale ( $X_{LOD}$  ~ 1,1  $\eta\text{g}/\mu\text{l}$  e ~ 2,1  $\eta\text{g}/\mu\text{l}$ ). I composti derivatizzati con il metodo ottimizzato mostrano una stabilità nel tempo superiore a quella dei prodotti ottenuti con il metodo tradizionale, come dimostrato da una variazione minore delle aree dei picchi GC-MS dopo due giorni dalla derivatizzazione (-5% vs -9%).

Infine il metodo ottimizzato è stato applicato con successo nell'analisi di tre filtri di  $\text{PM}_{2,5}$  campionati nella zona urbana di Bologna in differenti stagioni dell'anno.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M.C. Pietrogrande *et al.*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, **409**(17), 4279.
- [2] F. Priego-Capote, M.D. Luque de Castro, *Analytical Applications of Ultrasound*, Elsevier, 2007, Vol. 26.
- [3] M.C. Pietrogrande *et al.*, *Atmospheric environment*, 2013, **75**, 279.
- [4] M.C. Pietrogrande *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 2011, **689**(2), 257.

### Ultrasound-Assisted Derivatization for GC/MS Analysis of Polar Organic Species in the Particulate Matter

A GC-MS method was developed based on ultrasound-assisted derivatization for the analysis of polar organic compounds in ambient particulate matter. Operative parameters were optimized by experimental design. The developed protocol uses meddler derivatization conditions compared to the traditional method, still maintaining the analytical characteristics required by the environmental analysis.

## VETRINA SCI

**Polo SCI** - Polo a manica corta, a tre bottoni, bianca ad effetto perlato, colletto da un lato in tinta, dall'altro lato a contrasto con colori bandiera (visibili solo se alzato), bordo manica dx con fine inserto colore bandiera in contrasto, bordo manica a costine, spacchetti laterali con colore bandiera, cuciture del collo coperte con nastro in jersey colori bandiera, nastro di rinforzo laterale. Logo SCI sul petto. Composizione: piquet 100% cotone; peso: 210 g/mq; misure: S-M-L-XL-XXL; modello: uomo/donna. Costo 25 € comprese spese di spedizione.



**Distintivo SCI** - Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo.

La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00.

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.



**Francobollo IYC 2011** - In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: [www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino\\_illustrativo.pdf](http://www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf)

Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



**Foulard e Cravatta** - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como ([www.mantero.com](http://www.mantero.com)) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta.

Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a [simone.fanfoni@soc.chim.it](mailto:simone.fanfoni@soc.chim.it)