

15.8.2 Rivelatore a cattura di elettroni

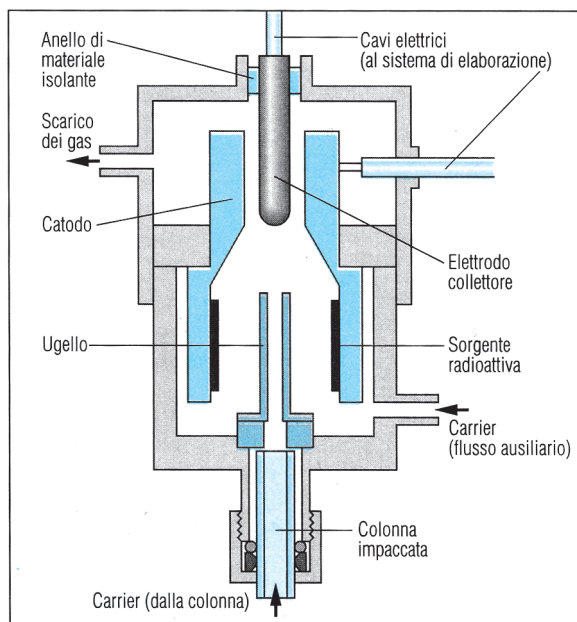
Il **rivelatore a cattura di elettroni** (*Electron Capture Detector*, ECD) è selettivo e non distruttivo, ha una sensibilità maggiore del FID e può fornire direttamente informazioni qualitative sulle sostanze rivelate.

Una debole sorgente di raggi β è posta all'interno di un blocco opportunamente schermato (►fig. 15.30). La sorgente radioattiva può essere costituita da:

- una lamina di acciaio rivestita da triziuro di titanio (TiT_4) che emette particelle β con energia media di 18 keV e può essere usata fino a 220 °C;
- una lamina d'oro rivestita di ^{63}Ni , o di un suo sale, che emette particelle β con energia media di 67 keV e può essere usata fino a 350 °C. Questa sorgente è usata soprattutto negli strumenti più recenti.

Figura 15.30

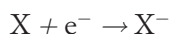
Rivelatore ECD in sezione. In questo caso la sorgente radioattiva è costituita da una lamina metallica su cui è stato depositato uno strato di ^{63}Ni sottoforma di metallo o di un suo sale. L'ugello impedisce che le sostanze in uscita dalla colonna si disperdano in tutta la camera del rivelatore in modo da ridurre la contaminazione della sorgente radioattiva.



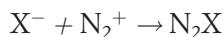
La sorgente radioattiva costituisce l'anodo di una coppia di elettrodi che generano un campo elettrico di intensità regolabile; il catodo, all'uscita del rivelatore, funge da collettore. Gli elettroni primari (veloci e che non vengono catturati dal campo elettrico), β emessi dalla sorgente, quando colpiscono le molecole del carrier (ad es. azoto) le ionizzano; si formano così elettroni secondari (più lenti e che vengono catturati dal circuito elettrico) il cui flusso dà luogo alla corrente di fondo (*background current*), di intensità variabile secondo la d.d.p. applicata fra i due elettrodi.



Quando il *carrier* contiene molecole elettroaffini, che possono catturare gli elettroni secondari



e anche



la corrente di fondo diminuisce.

La **sensibilità** di questi rivelatori dipende essenzialmente dalla d.d.p. applicata fra i due elettrodi che, per ciascun tipo di analisi, deve essere ottimizzata in modo da generare una corrente di fondo apprezzabile, ma non eccessiva. Infatti se gli elettroni vengono accelerati troppo, non possono essere catturati e inoltre possono rendere rivelabili anche le sostanze che hanno un basso potenziale di ionizzazione (che in genere non interessano).

Per migliorare le prestazioni dell'ECD, gli elettrodi possono essere alimentati mediante una tensione pulsante. Si ottiene così una risposta che dipende esclusivamente dalla elettroaffinità della sostanza presente nel rivelatore. Infatti durante la fase di «riposo» (fra un impulso e il successivo) gli elettroni secondari si pongono in equilibrio termico con il gas e quindi il segnale risulta più stabile. Gli ECD che funzionano in questo modo hanno una *dinamica di risposta lineare* di 10^2 - 10^3 . Questo limite può essere portato fino a 10^4 usando un diverso sistema di raccolta e misura degli elettroni, e cioè mantenendo costante la corrente mediante variazioni di frequenza degli impulsi. In altri termini, quando passa una sostanza elettroaffine, la popolazione degli elettroni nella camera di ionizzazione viene mantenuta costante mediante un circuito che provvede ad aumentare la frequenza degli impulsi.

I flussi ottimali di *carrier* sono di 60-80 mL/min. Se la colonna richiede flussi più bassi (è il caso delle colonne capillari), un condotto ausiliario posto a valle del rivelatore, all'uscita dalla colonna, spedisce una certa aliquota di *carrier* (detta **make up**) direttamente nel rivelatore e ne aumenta così la portata.

Il **rivelatore a sezione d'urto** è una variante dell'ECD in cui le particelle β vengono emesse dal trizio. Nelle normali condizioni di esercizio dell'ECD, questi elettroni hanno una bassa probabilità di intercettare, e ionizzare, le piccole molecole del *carrier* (idrogeno o elio) e quindi la corrente di fondo è molto bassa. Quando nel *carrier* passano molecole più grandi, e quindi di maggiore densità elettronica, la corrente aumenta e si può registrare un segnale.

L'ECD è un rivelatore altamente *selettivo*, perché la cattura di elettroni dipende sia dall'affinità elettronica delle sostanze analizzate (► tab. 15.12) sia dall'energia degli elettroni che le bombardano. In particolare, è molto selettivo verso i composti alogenati.

Aumentando la d.d.p. fra i due elettrodi si aumenta la velocità (e quindi l'energia) degli elettroni al punto da escludere sostanze di bassa elettroaffinità (come idrocarburi ed eteri) dalla risposta del rivelatore.

La *sensibilità* dipende da diversi fattori: tensione di eccitazione, tipo e portata del *carrier*, tipo e stato della sorgente radioattiva. In pratica, una volta scelti il *carrier* (in genere azoto) e la sorgente, si modifica la tensione nel modo più opportuno. Nel caso di pesticidi cloro o fosforoderivati si può giungere a *limiti di rivelabilità* dell'ordine di 10^{-12} g. Tuttavia, poiché l'intervallo di linearità in genere non supera 10^3 - 10^4 , la linearità si mantiene solo fino a 10^{-8} g (per una sostanza rivelabile fino a 10^{-12} g). Può essere adattato alla Fast Chromatography.

Tabella 15.12 Scala di elettroaffinità (decescente)

Chinoni, 1,2-dichetoni, alogenoderivati (diiodo, tribromo, policloro e polifluoro), dinitroderivati
Aldeide cinnamica, benzofenone, alogenoderivati (monoiodo, dibromo, tri- e tetracloro), mononitroderivati, idrocarburi polinucleari
Antracene, anidridi e cloruri acilici, benzaldeide, tricloroderivati
Stilbene, acetofenone, alogenoderivati (monobromo, dicloro, esafluoro)
Alcoli alifatici, chetoni, aldeidi, ammine, nitrili, monofluoro e monocloroderivati
Eteri alifatici, esteri, naftalene
Alcani, alcheni, alchini, dieni, ciclopentadiene, benzene

15.8.3 Rivelatore a termoconducibilità

Il **rivelatore a termoconducibilità**, TCD (o *Hot Wire Detector*, HWD), detto anche **catarometro** o **rivelatore a filo caldo**, è di tipo universale e non distruttivo.

Sostanzialmente è formato da due sensori termosensibili; uno è lambito dal *carrier* puro e l'altro dal gas in uscita dalla colonna. I due sensori sono percorsi da una corrente elettrica di piccola intensità e la loro resistenza varia in funzione della temperatura a cui si trovano. Questa, a sua volta, dipende dalla conducibilità termica dei gas che lambiscono i sensori.

In definitiva, dunque, il segnale fornito dal rivelatore è direttamente proporzionale alla concentrazione delle sostanze presenti nel gas in uscita dalla colonna.⁴²

Un tipico HWD (►fig. 15.31a) è composto da due celle⁴³ opportunamente sagomate e termostate; all'interno delle quali sono posti dei filamenti di W o Pt, che hanno buona sensibilità, e danno una risposta lineare al variare della intensità della corrente di alimentazione. I filamenti sono inseriti in un ponte di Wheatstone (►fig. 15.31b), alimentato da una batteria, che consente di regolare la corrente su un valore ottimale. Quando il gas che si trova nella cella di riferimento e quello in uscita dalla colonna hanno la stessa composizione, il ponte è in equilibrio. Invece, quando nel gas in uscita dalla colonna è presente una sostanza eluita, la conducibilità termica del *carrier* si modifica e quindi varia la resistenza del filamento di misura. Il ponte risulta allora sbilanciato e viene emesso un segnale elettrico diretto al registratore.

L'HWD è un rivelatore *non selettivo*, adatto all'analisi di sostanze anche molto diverse (dai gas permanenti all'acqua). La *sensibilità*, e quindi i *limiti di rivelabilità*, dipendono fortemente dalla conducibilità termica del *carrier* per questo motivo si usano spesso idrogeno, elio o a volte argon, che hanno conducibilità termica elevata soprattutto rispetto alle comuni sostanze organiche.

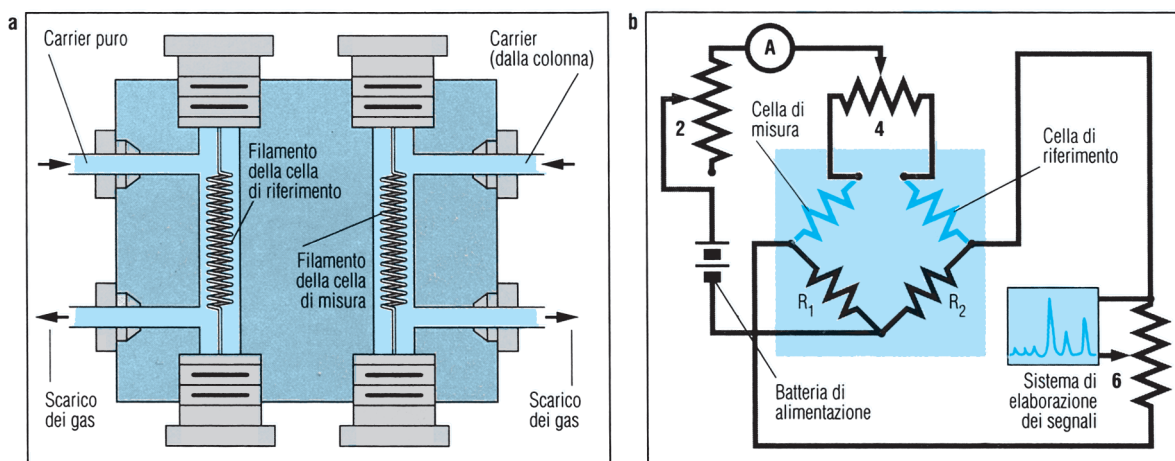
Anche l'intensità della corrente che attraversa i filamenti influenza in modo decisivo la sensibilità del rivelatore. Infatti, se si raddoppia l'intensità di corrente, la sensibilità migliora da 4 a 8 volte, anche per effetto dell'aumento di temperatura dei filamenti. In definitiva, i limiti di rivelabilità dell'HWD sono modesti (scendono difficilmente sotto le ppm, ovvero 10^6 g/mL di *carrier*), mentre la *risposta lineare* è abbastanza buona (da 10^4 a 10^6). I *tempi di risposta* sono relativamente lunghi; d'altra parte, l'HWD è un rivelatore robusto, stabile e, se ben tarato, preciso. I costi di esercizio sono piuttosto elevati (si usa elio invece di azoto, che è meno costoso), ma sono compensati dalla ridotta manutenzione di cui necessita.

⁴² Il *carrier* attraversa tutta la cella di misura, mentre nella cella di riferimento lambisce il filamento per diffusione. In questo modo vengono compensate le eventuali differenze di flusso e perciò si ottengono segnali più stabili.

⁴³ Il volume interno di queste celle deve essere minimo (0,2 mL circa, ma anche 0,125 mL nei modelli più recenti), per impedire un allargamento eccessivo delle bande in uscita dalla colonna.

Figura 15.31

Rivelatore HWD: (a) sezione; (b) schema elettrico. Tramite la resistenza variabile **2** si regola l'intensità della corrente che attraversa i filamenti; la resistenza **4** azzerava il ponte, mentre la resistenza **6** azzerava il segnale.



Per quanto ormai poco usato, l'HWD è ancora insostituibile per l'analisi di gas (soprattutto idrocarburi leggeri).

■ 15.8.4 Rivelatore termoionico (TDI, TSD o NPD) per composti azotati e fosforati

Il rivelatore termoionico ha soppiantato il rivelatore a fiamma alcalina (*Alkali Flame Ionisation Detector*, AFID). Come il FID, è alimentato da una fiamma H₂/aria, ma manifesta una spiccata sensibilità verso i composti contenenti N (50 volte superiore al FID) e P (500 volte superiore al FID).

La banda in uscita dalla colonna passa nella fiamma e i composti generati dalla pirolisi passano attraverso un letto caldo a 600-800 °C, costituito da silicato di Rb o Cs (nei vecchi rivelatori AFID si trattava di una pastiglia di alogenuro di Rb o Cs). I composti di demolizione che si formano (radicali PO• e CN•) acquistando elettroni formano specie ioniche negative (CN⁻ e PO⁻), che vengono rivelate come in un FID.

La sensibilità è molto elevata. Per i composti del fosforo si ottengono *limiti di rivelabilità* dell'ordine dei picogrammi (10⁻¹² g), mentre per i composti dell'azoto si arriva ai nanogrammi (10⁻⁹ g).

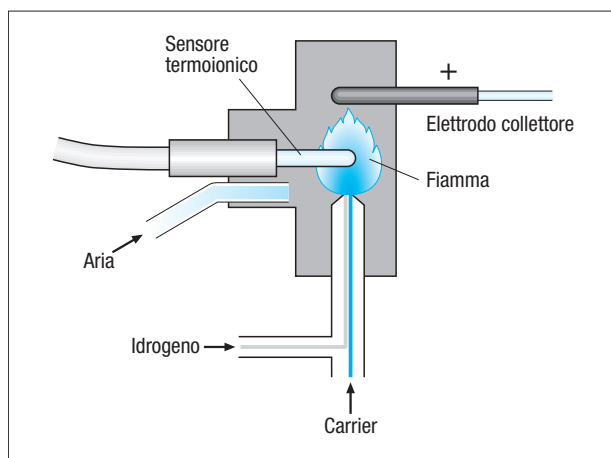


Figura 15.32
Rivelatore NPD in sezione.

■ 15.8.5 Rivelatore a conducibilità elettrolitica (ELCD)

Rivelatore selettivo è in grado di determinare composti alogenati, azotati o solforati eluiti dalla colonna gas-cromatografica, ma non contemporaneamente.

Il rivelatore è composto da più unità. Il gas in uscita dalla colonna passa in una camera di reazione riscaldata dove viene pirrolizzato in presenza di ossigeno (per la rivelazione di composti dello zolfo) o idrogeno (per alogeni e composti dell'azoto). In seguito a queste reazioni si formano HX (X = Cl, Br), NH₃, o SO₂. I prodotti in uscita vengono mandati in una cella per la misura della conducibilità posta tra 2 elettrodi nella quale è presente un solvente deionizzato (acqua o miscela di acqua e metanolo). L'aumento della conducibilità del solvente viene digitalizzato e amplificato e fornisce un segnale proporzionale alla massa di composti alogenati e azotati o solforati presenti nella miscela originale.

I tipici limiti di rivelabilità sono di 10-20 pg composti azotati e solforati e di circa 5-10 pg per gli alogenati. La linearità di risposta spazia tra i 3 e i 6 ordini di grandezza, a seconda dei composti rivelati.

■ 15.8.6 Rivelatore amperometrico (ASD) per composti solforati

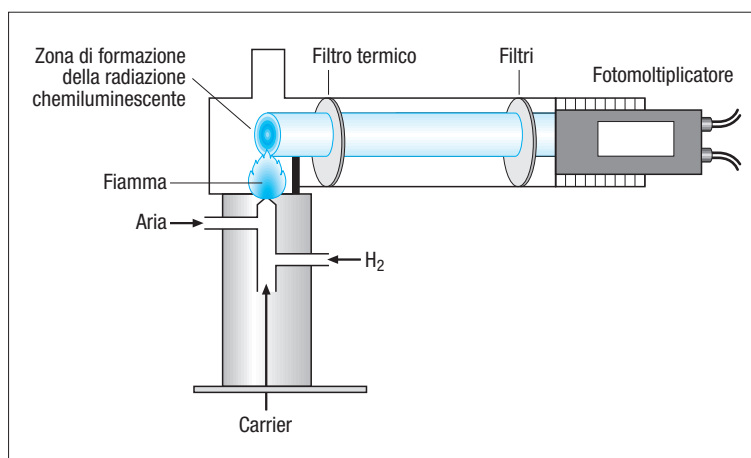
Simile all'ELSD, le sostanze separate sono pirrolizzate in un'atmosfera riducente. I composti contenenti zolfo vengono ridotti quindi a H_2S . La cella di rivelazione è un sistema amperometrico che registra la corrente generata dall'ossidazione dell' H_2S .

■ 15.8.7 Rivelatore fotometrico a fiamma (FPD)

Simile la FID, è alimentato con una fiamma fredda, ricca di idrogeno. Possiede un'ottica che consente la rivelazione delle emissioni di radiazioni conseguenti alle reazioni di chemiluminescenza caratteristiche di fosforo a 510 e 526 nm e zolfo a 394 nm. I limiti di rivelabilità per i composti solforati è di 10-100 pg, mentre per i fosforiti è di 1-10 pg.

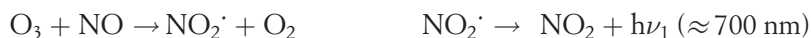
Figura 15.33

Rivelatore fotometrico a fiamma (FPD). La fiamma, come nel FID, è alimentata da flussi di aria e idrogeno, coassiali all'uscita del carrier dalla colonna. I filtri a interferenza intercambiabili per P (526 nm) e S (394 nm) consentono la rivelazione delle radiazioni di chemiluminescenza emesse dalla fiamma, in seguito alla combustione dei composti fosforati o solforati. Il filtro termico non permette il passaggio delle radiazioni IR che potrebbero interferire.



■ 15.8.8 Rivelatore a chemiluminescenza

Contrariamente al precedente, questo rivelatore è alimentato da un doppio bruciatore al plasma. Le elevate temperature in gioco fanno sì che i composti di azoto formino NO , mentre quelli allo zolfo, SO . Questi composti vengono fatti reagire con ozono per generare radiazioni di chemiluminescenza:

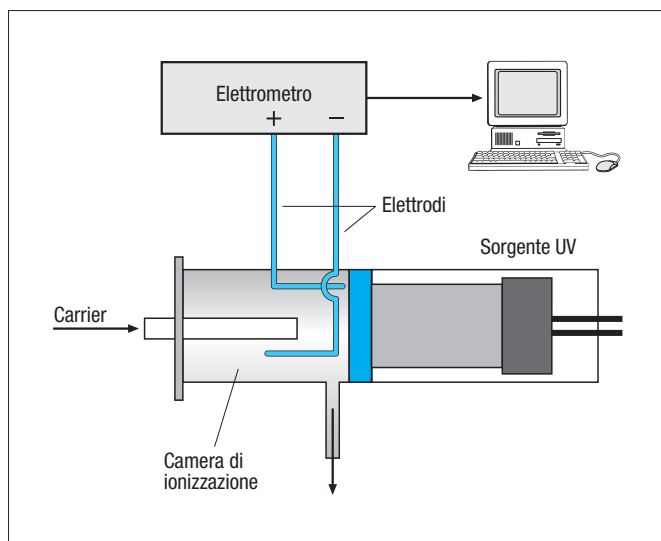


■ 15.8.9 Rivelatore a fotoionizzazione (PID)

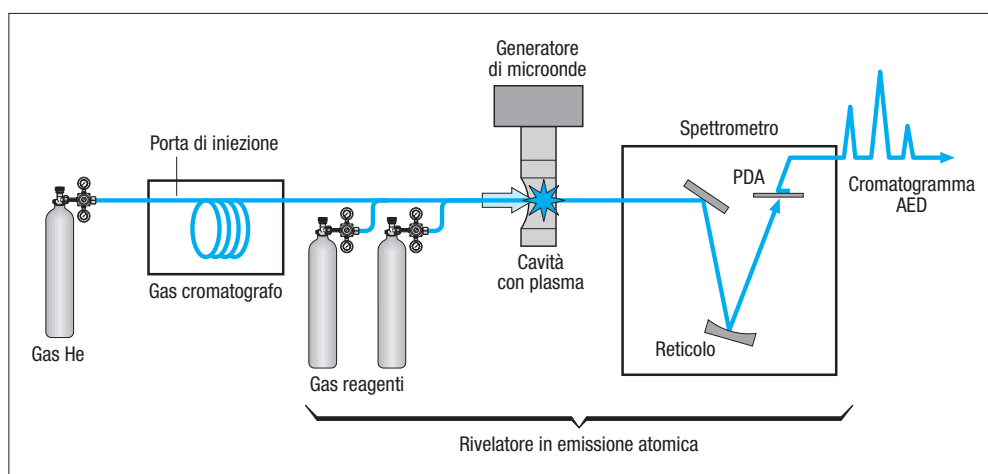
Usato per la rivelazione di sostanze a basso potenziale di ionizzazione come composti aromatici, alcheni e composti di zolfo e fosforo. Una sorgente di raggi UV ionizza positivamente le molecole in uscita dalla colonna. La corrente prodotta viene misurata tra due elettrodi e amplificata. I limiti di rivelabilità sono di circa 25-50 pg per gli aromatici e di 50-200 pg per gli alcheni.

■ 15.8.10 Rivelatore ad emissione atomica (AED)

Si tratta dell'accoppiamento tra un GC e un ICP. Il carrier in uscita dal GC entra in una torcia per ICP. Le radiazioni emesse tra 180 e 780 nm vengono raccolte da un rivelatore a serie di diodi.

**Figura 15.34**

Rivelatore a fotoionizzazione. I composti separati in uscita dalla colonna entrano nella camera di ionizzazione riscaldata e irrorata con raggi UV. I composti ionici prodotti generano una corrente tra i due elettrodi. Il segnale amplificato viene inviato al PC.

**Figura 15.35**

Rivelatore ad emission atomica.

Tabella 15.13 Caratteristiche dei diversi tipi di rivelatori

Rivelatore	Selettività	Limite di rivelabilità	Range linearità
TCD	Non selettivo	1 ng	10^6
FID	Idrocarburi	100 pg	10^7
ECD	Alogeni	50 fg Cl	10^4
ELCD	Composti di N, S, Cl	1 pg	10^4 - 10^6
ASD	Composti di S	10 ppb S	10^4
NPD	Composti di N, P	10 pg	10^4
FPD	Composti di S, P	100 pg	10^3
PID	Idrocarburi aromatici, eterocomposti	2 pg benzene	10^7
AED	Elementi	0,1- 20 pg/s	10^4
Chem	Composti di N, S	10 pg	10^4
MS	Specie	10 ng (SCAN), 10 pg (SIM)	10^5

■ 15.8.11 Accoppiamento GC-spettrometro di massa

Sotto molti aspetti, lo spettrometro di massa rappresenta il rivelatore ideale per la gascromatografia e, più in generale, per tutte le tecniche cromatografiche. L'**accoppiamento GC-MS**, in particolare, permette di analizzare in tempo reale i singoli picchi in uscita dalla colonna, effettuando la determinazione sia qualitativa sia quantitativa mediante il confronto dello spettro registrato con gli spettri memorizzati in una banca dati. La spettrometria di massa e le relative tecniche di accoppiamento con i GC sono illustrate nel Capitolo 18.

Sul piano puramente tecnico, l'accoppiamento fra i due sistemi si riduce alla scelta di un'opportuna interfaccia; lo spettrometro di massa deve infatti lavorare in condizioni di vuoto più o meno spinto e inoltre si deve eliminare, per quanto possibile, il *carrier*. Questi problemi si possono ormai considerare risolti e a costi che risultano sempre più accessibili. Nel caso di un gascromatografo per colonne capillari, il basso flusso del *carrier* permette di effettuare il collegamento diretto con lo spettrometro di massa.

Gli spettrometri di massa più comunemente interfacciati con gascromatografi su colonne impaccate sono del tipo a quadrupolo. In questi rivelatori, gli ioni passano fra quattro aste parallele e affacciate a due a due; a causa dei campi elettrici e del campo di radiofrequenze ad esse applicati gli ioni vengono deviati in modo selettivo secondo il rispettivo rapporto massa/carica.

Fra le tante varianti oggi disponibili citiamo solo lo spettrometro di massa **a trappola ionica** (*Ion Trap Detector*, ITD), che consente alte velocità di risposta. L'uscita della colonna viene collegata, tramite un sistema che permette di eliminare il *carrier*, alla camera di ionizzazione dello spettrometro. Da qui i frammenti passano in un analizzatore costituito da un elettrodo ad anello a cui è applicata una tensione in radiofrequenza. Modulando in modo opportuno il campo di radiofrequenze, si ottiene l'espulsione selettiva dei frammenti ionizzati verso il rivelatore. Si effettua così una rapida scansione di tutti i frammenti ionizzati secondo il loro rapporto massa/carica.

In generale, il sistema GC-MS fornisce *limiti di rivelabilità* estremamente bassi, dell'ordine dei picogrammi (10^{-12} g) e in alcuni casi anche dei femtogrammi (10^{-15} g), purché si lavori in condizioni operative tali da portare alla formazione del solo picco molecolare.⁴⁴

In genere l'*intervallo di linearità* si estende per almeno quattro decadi (10^4). A questo si aggiungono l'elevata *selettività* e la completa universalità. Anche questo rivelatore, nella sua variante a quadrupolo, può essere adattato alla Fast Chromatography.

■ 15.8.12 Scelta del rivelatore

La scelta del tipo di rivelatore più adatto per ciascuna analisi dipende da diversi fattori: dalla natura della miscela e dei suoi componenti, dalle condizioni operative prescelte, dalle esigenze analitiche, dai limiti di rivelabilità che si intende raggiungere e anche dai costi.

Anzitutto si deve decidere fra rivelatori universali e non. Per quanto riguarda gli altri criteri, può essere utile consultare la tabella 15.14.

⁴⁴ In questo modo, infatti, aumenta il rapporto segnale/disturbo e quindi la sensibilità del rivelatore.

Tabella 15.14

Rivelatore	Limite di rivelabilità (g)	Intervallo di linearità	Applicazioni	Osservazioni
HWD	10^{-5} g/mL	10^4	Universale	Non distruttivo; costi contenuti; molto affidabile
FID	10^{-11}	10^7	Universale, esclusi alcuni gas permanenti e l'acqua; estratti acquosi	Distruttivo; molto affidabile
AFID (NPD)	10^{-10} - 10^{-12}	10^3	Derivati di azoto e fosforo	Distruttivo; manutenzione frequente (consumo della pastiglia)
ECD	10^{-12}	5×10^2	Alogenoderivati e composti di elementi elettronegativi (O, S, P, N); pesticidi, insetticidi	Non distruttivo; costi relativamente alti; risposta debole verso eteri e idrocarburi; si inquina facilmente; non molto stabile
Sezione d'urto	10^{-5}	10^4	Universale	Buona stabilità
GC-FTIR	10^{-9}	–	Universale	Non distruttivo
GC-MS	10^{-12}	10^4	Universale	Grande versatilità

15.9 SISTEMA DI ELABORAZIONE DEI SEGNALI

Il segnale in uscita dal rivelatore, opportunamente amplificato, passa al sistema di elaborazione dei segnali che può essere:

- un semplice registratore;⁴⁵
- un integratore;
- un software gestito da un personal computer (pc).

⁴⁵ È il sistema tradizionale con cui è nata la gascromatografia.

Registratore. Il segnale viene trasmesso a un pennino che si muove lungo l'asse y su un nastro di carta trascinato a velocità costante lungo l'asse x . L'area (o l'altezza) dei picchi viene calcolata manualmente. Il registratore non consente di usare i dati di picchi che vanno fuori scala.

Integratore elettronico. Questi strumenti, oltre a fornire il tracciato cromatografico, consentono di integrare l'area dei picchi e calcolarne l'altezza; possono anche eseguire i programmi di calcolo necessari per analisi quantitative e identificare i picchi in base al tempo di ritenzione delle sostanze che li hanno prodotti.

Software gestito da PC. Oltre alle prestazioni dell'integratore, consentono di gestire completamente o in parte il gascromatografo; in particolare possono controllare:

- le valvole di ingresso dei gas sia del gascromatografo sia dei dispositivi di campionamento;
- i sistemi di iniezione automatici e semiautomatici;
- le temperature dei componenti del gascromatografo e dei dispositivi accessori.

Possono anche:

- effettuare la programmazione della temperatura e della pressione;
- inviare le bande eluite verso altre colonne più selettive (*switching*);
- memorizzare diversi metodi di separazione;
- memorizzare i cromatogrammi ed elaborarli;
- verificare la qualità dell'analisi e del gascromatografo;
- calcolare i parametri cromatografici a partire dai dati ricavati dal cromatogramma;
- gestire rivelatori e dispositivi posti in serie, all'uscita della colonna, per il riconoscimento qualitativo delle sostanze;
- riconoscere qualitativamente i picchi caratteristici delle sostanze eluite in base alle istruzioni fornite;
- effettuare i calcoli previsti dai metodi analitici quantitativi.

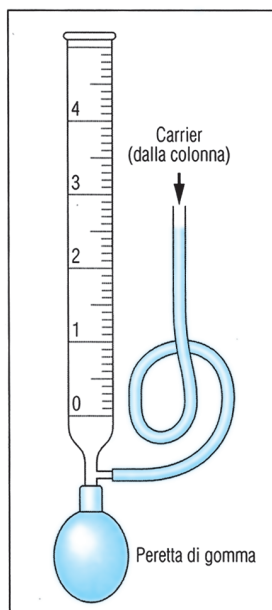


Figura 15.36

Flussimetro a bolla di sapone. La peretta di gomma contiene acqua saponata. Quando si collega la cannucina flessibile alla colonna si schiaccia la peretta in modo da formare un disco di acqua saponata alla base del tubo di vetro graduato. Spinto dal *carrier*, il disco scivola lungo la scala graduata; con un cronometro si misura di quale volume si sposta in un dato intervallo di tempo e si calcola il flusso (in mL/min).

15.10 DISPOSITIVI ACCESSORI

■ 15.10.1 Misuratori di flusso o portata

Gli strumenti più sofisticati, gestiti da PC, sono dotati di dispositivi per il controllo elettronico e la misura dei flussi e della pressione in testa alla colonna.

In genere, però, soprattutto su colonne impaccate, il flusso del *carrier* viene misurato (a temperatura ambiente) con un flussimetro che può essere:

- classico, **a bolla di sapone** (► fig. 15.36), posto all'uscita della colonna. Questo dispositivo, pratico ed economico, è sufficientemente preciso per le comuni analisi. Il flussimetro può essere collegato direttamente a valle di rivelatori non distruttivi (come HWD ed ECD); nel caso di FID, invece, si deve smontare il blocco del rivelatore e chiudere l'ingresso dei gas (idrogeno e aria) che alimentano la fiamma. Questo tipo di flussimetro non è adatto per le colonne capillari, perché i flussi in uscita (1-5 mL/min) che le caratterizzano porterebbero a errori non trascurabili;
- **elettronico**, che consente di misurare i flussi anche di colonne capillari con sufficiente precisione. In genere, però, quando si lavora su colonne capillari si preferisce calcolare la velocità lineare media di un composto iniettato in colonna e non trattenuto da essa (come per es. il metano, che è presente nel gas della rete urbana).

■ 15.10.2 Altri accessori

- Sistemi di iniezione automatica di più campioni. Richiedono la completa automazione dell'apparecchiatura.
- Raccoglitori di frazioni.
- Sistemi per indagini qualitative sulle frazioni (spettrometro di massa, spettrofotometri IR o UV/visibile).

15.11 VARIANTI E TECNICHE PARTICOLARI

Il sistema classico, iniettore-colonna-rivelatore, adatto a gran parte dei casi analitici, può essere modificato in modo da essere adattato a specifiche esigenze di analisi.

Rivelatori in serie. Accoppiando due o più rivelatori (mettendo a monte quelli non distruttivi), si possono ottenere, con una sola iniezione, informazioni molto complete. Un tipico esempio è l'accoppiamento ECD-FID. Prima con l'ECD vengono rilevati i composti molto elettroaffini (come gli alogeno derivati), poi il FID rivela pressoché completamente tutti i componenti della miscela.

L'accoppiamento ECD-NPD è più specifico. Per esempio, nel caso di analisi di pesticidi si rivelano i cloroderivati con l'ECD, mentre l'NPD fornisce il cromatogramma dei fosfoderivati.

Sistema per gascromatografia multidimensionale. A volte le miscele da separare sono talmente complesse che, anche con le moderne colonne capillari, non si riesce a realizzare la completa separazione dei componenti. Con il sistema 2D-GC si separa dapprima in modo grossolano la miscela su una colonna capillare apolare; successivamente tutte le bande in uscita dalla colonna vengono splittate in un altro sistema gascromatografico

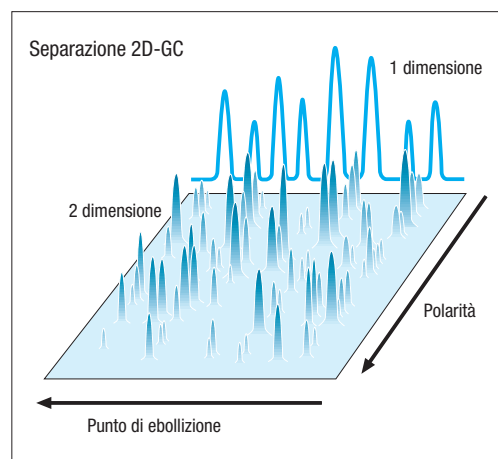


Figura 15.37

Separazione 2D-GC. La prima colonna, apolare, separa le bande secondo i punti di ebollizione. La seconda, polare, separa le singole bande secondo la polarità. Si ottiene così un gascromatogramma bidimensionale.

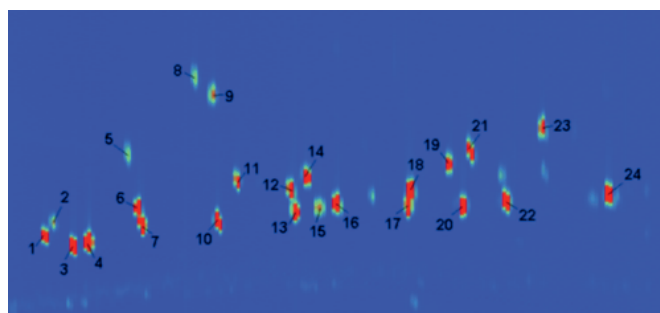
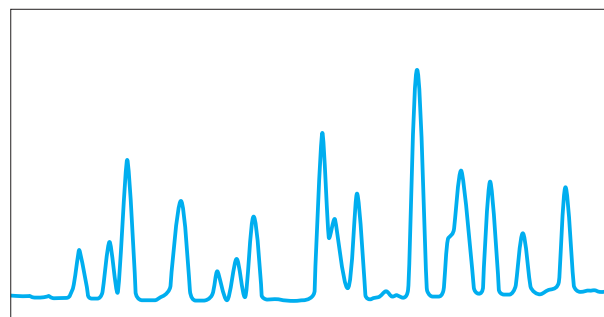
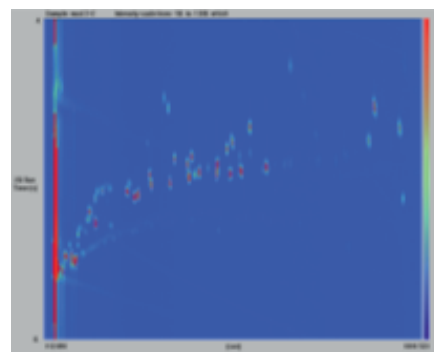


Figura 15.38

Separazione di VOC (composti volatili del carbonio) secondo EPA 502.524. Il cromatogramma di sinistra è stato separato su colonna apolare e le singole bande, anche quelle eluite con scarsa risoluzione, sono state eluite in una seconda colonna, a dare il cromatogramma bidimensionale a destra.

1 clorobenzene; **2** 1,1,1,2-tetracloroetano; **3** etilbenzene; **4** p/m-xilene; **5** bromoformio; **6** stirene; **7** o-xilene; **8** 1,1,2,2-tetracloroetano; **9** 1,2,3-tricloropropano; **10** isopropilbenzene; **11** bromobenzene; **12** 2-clorotoluene; **13** n-propilbenzene; **14** 4-clorotoluene; **15** impurità; **16** 1,3,5-trimetilbenzene; **17** tert-butilbenzene; **18** 1,2,4-trimetilbenzene; **19** 1,3-diclorobenzene; **20** sec-butilbenzene; **21** 1,4-diclorobenzene; **22** p-isopropiltoluene; **23** 1,2-diclorobenzene; **24** n-butilbenzene.

che funziona in fast o ultrafast GC, con colonna polare e rivelatore ad velocità di acquisizione (inferiore ai 100 Hz) e separate. Una trappola a freddo, inserita all'uscita della prima colonna, consente di condensare la banda (o le bande) concentrandola in una più stretta. In seguito la stessa trappola viene rapidamente riscaldata, per iniettare la banda (o le bande) separata nella seconda colonna. Il tutto viene realizzato sotto il controllo di un'unità computerizzata.

Inversione di flusso. A volte il campione contiene sostanze altobollenti di cui interessa solo la quantità complessiva rispetto ai componenti volatili. In questi casi non è necessario portare a termine (alle elevate temperature richieste, o comunque con tempi di lavoro molto lunghi) l'intera separazione cromatografica. Perciò si eluiscono per prime le sostanze con tempi di ritenzione brevi, poi si aziona un dispositivo che inverte il flusso. Le sostanze rimaste in colonna ripercorrono il cammino inverso e si riuniscono in una sola banda prima di essere inviate al rivelatore, che nel frattempo viene collegato in modo automatico alla nuova uscita della colonna. Nel cromatogramma compare un unico picco, da cui si può calcolare la quantità totale delle sostanze altobollenti presenti nel campione. Una tipica applicazione è l'analisi di miscele di idrocarburi volatili rispetto a idrocarburi più altobollenti (con più di 5 atomi di C).

15.12 TRATTAMENTO DEL CAMPIONE

Spesso l'analisi gascromatografica non può essere condotta direttamente sul campione o su una sua soluzione. Infatti, da un lato il sistema cromatografico può inquinarsi o disattivarsi, mentre dall'altro il campione può decomporsi oppure, se si tratta di un solido o di un liquido molto viscoso, non può essere iniettato in modo diretto nella colonna. In altri casi, anche se l'iniezione del campione è tecnicamente possibile, i risultati potrebbero non essere soddisfacenti a causa, per esempio, della scarsa volatilità di alcuni componenti della miscela oppure perché la fase stazionaria ne blocca alcuni in modo irreversibile. Infine, a volte è semplicemente necessario preconcentrare il campione, come nell'analisi di inquinanti atmosferici.

Esaminiamo ora gli accorgimenti più usati per ovviare a questi inconvenienti.

■ 15.12.1 Disidratazione

Quando si lavora con fasi stazionarie particolarmente sensibili all'umidità e quando si usa come rivelatore l'ECD, che ne risente negativamente, si deve eliminare dai campioni (oltre che dal *carrier*) qualsiasi traccia di acqua.

A questo scopo, i campioni gassosi vengono fatti passare attraverso setacci molecolari (purché non ci sia pericolo di ritenzione dei componenti della miscela) oppure attraverso cloruro di calcio o gel di silice. I campioni liquidi vengono disidratati con sodio, potassio o litio metallico, con solfato di sodio anidro, e così via.⁴⁶

⁴⁶ Ovviamente queste sostanze non devono reagire con i componenti della miscela.

■ 15.12.2 Derivatizzazione

L'analisi di sostanze altobollenti richiede temperature molto elevate, con forte rischio di decomposizioni, polimerizzazioni o addirittura carbonizzazioni. Questi problemi si presentano, per esempio, durante l'analisi in GC di macromolecole o di piccole molecole

che formano molti legami idrogeno (come i monosaccaridi). D'altra parte, ci sono anche sostanze che si decompongono al solo contatto con le parti metalliche dello strumento, anche a temperature relativamente basse.

In tutti questi casi può essere utile «derivatizzare» le sostanze che costituiscono il campione in modo da formarne altre più volatili o meno affini alla fase stazionaria.⁴⁷ Con questo procedimento, inoltre, si possono amplificare le differenze fra composti chimicamente molto simili; estrone, estradiolo ed estriolo, per esempio, possono essere separati molto bene se trasformati nei rispettivi sililderivati.⁴⁸

⁴⁷ I gruppi -OH, -NH₂, -COOH, per esempio, con molti tipi di fase stazionaria danno luogo a picchi asimmetrici (*tailing*).

⁴⁸ A questo proposito si possono trovare informazioni più dettagliate nella pubblicazione *Derivatizing Agents* della Carlo Erba.