

I composti organici volatili sono trasferiti alla colonna gascromatografica per riscaldamento rapido del liner a +125° (flash heating). Contemporaneamente la trappola adsorbente è riscaldata a 275°C sotto flusso di elio (20 mL/min) per eliminare le eventuali tracce di idrocarburi rimaste intrappolate dal ciclo analitico precedente.

La separazione dei composti è realizzata su colonna capillare di AL₂O₃/KC1 mediante gradiente di temperatura, sotto flusso di elio (flusso = 4 ml/min). Il programma di temperatura del gascromatografo è appresso riportato:

T1 = 50°C	isoterma1 = 2 min	I grad. temp = + 4°C/min	fino a T
T2 = 150°C	isoterma2 = 10 min	II grad. temp = + 10°C/min	Fino a T3
T3 = 200°C	isoterma3 = 18 min		

Operando in queste condizioni, il sistema consente di eseguire il monitoraggio dei composti d'interesse ad intervalli regolari di 60 minuti, campionando l'aria per 30 minuti ogni ora.

In sintesi, il ciclo analitico completo adottato per la misura dei COV C₂-C₇ è il seguente:

Iniezione backflush: Il liner di silice fusa è stato riscaldato istantaneamente ad una temperatura di + 125°C (flash heating) in modo da iniettare in colonna gli idrocarburi crio-concentrati nella fase precedente di desorbimento. Contemporaneamente la trappola adsorbente è stata riscaldata per 5 min ad una temperatura di +275°C e tenuta sotto flusso in controcorrente di elio (20 ml/min) per eliminare le eventuali tracce di composti non eliminati nel ciclo analitico precedente e quindi preparare la trappola stessa per l'analisi successiva.

Attesa: Questa fase (durata di 1 minuto) è usata dal sistema per sincronizzare il programma di temperatura dell'auto-campionatore con il ciclo gascromatografico.

Raffreddamento della trappola: La trappola è raffreddata fino ad una temperatura di -20°C mediante circuito criogenico ad azoto liquido per predisporla al successivo campionamento.

Campionamento dell'aria: Il campionamento ha la durata di 30 minuti e viene effettuato facendo passare il campione di aria nella direzione che va dall'adsorbente più debole al più forte mantenendo la trappola ad una temperatura di -20°C ed un flusso di elio di 20 ml/min.

Raffreddamento della trappola adsorbente: Mentre la fase di campionamento continuava, il liner di silice è stato raffreddato in 2 minuti ad una temperatura di -120°C, mediante circuito ad azoto liquido.

Desorbimento: La trappola adsorbente è stata riscaldata ad una temperatura di 250°C per 5 minuti in modo da trasferire e crioconcentrare i COV di interesse analitico nel liner di silice fusa mediante un flusso di gas di trasporto di 20 ml.

1.4.4. Calibrazione

Dopo aver definito e verificato la validità del ciclo operativo prescelto, sono eseguite le prove di calibrazione dello strumento ai fini della quantificazione dei COV atmosferici.

L'esigenza di ottenere un recupero quantitativo dei COV si riflette nella necessità di disporre di una bombola di taratura contenente in quantità esattamente calibrate tutti i COV di interesse, in modo da minimizzare gli errori nelle valutazioni quantitative.

Per calibrare il sistema sono processati almeno tre diverse miscele standard, contenenti gas in concentrazioni che comprendono i livelli riscontrati in atmosfera reale (ppb e frazioni). Ad ogni prova è processato un volume di miscela standard pari a quelli dei campioni di aria abitualmente analizzati (200ml). Il test su ciascuna miscela standard deve essere ripetuto almeno tre volte per definire la retta o curva di calibrazione strumentale. Si definiscono i fattori di risposta strumentale per ogni componente di interesse.

Le prove di calibrazione richiedono l'utilizzo di una bombola a miscela di gas con titolo noto ad elevata accuratezza (standard primario, fornito da Ditte o Enti certificati).

Lo strumento di misurazione è sottoposto a prove di calibrazione con un gas standard, a prove di diluizione per la valutazione della linearità della risposta nonché a misure in aria ambiente.

Le prove di calibrazione sono effettuate utilizzando un sistema composto da un modulo che diluisce l'atmosfera standard a concentrazione nota di COV con il gas di diluizione, regolando i rapporti tra le portate dei flussi di massa dei gas.

L'uso di Mass Flow Controller (MFC) aventi caratteristiche di elevata precisione è richiesto per ottenere un'alta accuratezza nella fase di miscelazione e assicurare quindi un Controllo di Qualità dello strumento sottoposto a calibrazione.

Le procedure di calibrazione sono effettuate mediante operazioni di verifica dei segnali di zero e su un prefissato punto intermedio della scala, detto di span, tipicamente pari all'80% del fondo scala. Allo scopo sono utilizzati gas di riferimento, ossia gas per lo zero e gas per lo span a concentrazione nota. In particolare le prove di calibrazione prevedono l'utilizzo di una bombola a miscela di gas con titolo noto e ad elevata accuratezza. I valori delle concentrazioni dei gas della bombola possono ritenersi precisi almeno dell'1%.

Per la calibrazione deve essere adottato un sistema Multi-Point.

La tecnica Multi-Point va utilizzata per generare atmosfere standard a diverse concentrazioni e attraverso di queste verificare la linearità della risposta strumentale entro il range di concentrazioni di interesse per lo studio di ambienti esterni. La miscela contenuta nella bombola di calibrazione è sottoposta ad un processo di diluizione con aria pulita. I rapporti di diluizione sono regolarmente controllati mediante sistemi per la misura della portata ad elevata precisione.

