



CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

**ISTITUTO INTERNAZIONALE PER LE RICERCHE GEOTERMICHE**

56127 PISA (Italy) – Via G. Moruzzi, 1 - Tel. 0503152381 – 0503152383 – 0503152384  
Fax 050312562322 – 05031562323 e-mail: [geotermia@iirg.pi.cnr.it](mailto:geotermia@iirg.pi.cnr.it) pagina web: [www.iirg.pi.cnr.it](http://www.iirg.pi.cnr.it)

**Limite di rilevabilità e di quantificazione per i composti gassosi di  
origine geotermica e/o vulcanica analizzati in gascromatografia. Loro  
determinazione.**

A cura di P.I. Antonio Caprai

e-mail: [caprai@iirg.pi.cnr.it](mailto:caprai@iirg.pi.cnr.it)

tel. ++39 050 3152391

Febbraio 2001

## **Definizione di LOD e di LOQ**

I limiti di rilevabilità e di quantificazione nell'analisi gascromatografica obbediscono alle regole dettate dalla IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).

Il limite di rilevabilità (LOD, Limit of Detection), espresso come concentrazione, è dato dalla più piccola misura che può essere rilevata con ragionevole certezza per una data procedura analitica.

Il limite di rilevabilità è valutato in  $n + 3s$  dove  $n$  rappresenta il rumore medio ed  $s$  la deviazione standard dedotta da un adeguato numero di misure (20/30) di una linea di base significativa.

Il limite di quantificazione (LOQ, limit of quantification) di una procedura analitica è la più piccola concentrazione di analito in un campione che può essere determinata quantitativamente con un accettabile livello di precisione ed accuratezza.

Il limite di rilevabilità è misurato secondo la normativa IUPAC ed è espresso come  $n + 10s$ .

La loro applicazione permette di definire la soglia al di sotto della quale un composto non è più, rispettivamente, rilevabile o quantificabile con ragionevole certezza.

## **Procedura di calcolo**

I valori dei limiti sopra descritti dipendono dalle condizioni di lavoro (tipo e purezza del gas carrier, temperatura ed efficienza della colonna gascromatografica, ecc.), dalla sensibilità strumentale, dalla qualità del rilevatore, dalla rumorosità della colonna gascromatografica e dalla forma del picco. I tempi di ritenzione e la capacità termica, variabili per ciascun gas analizzato, conducono a limiti sensibilmente diversi a parità di condizioni operative e strumentali.

Il laboratorio I.I.R.G. ha condotto la valutazione del LOD e del LOQ introducendo nel loop della valvola il gas standard a 1000 mBar, cosa che non sempre è possibile e/o conveniente. Introducendo, per esempio, il campione a 100 mBar i valori riportati in tabella (1) aumenteranno di 10 volte ( $1000/100=10$ ).

La procedura adottata è stata quella suggerita dalla IUPAC. Essendo il LOD dipendente sia dall'altezza del picco, sia dal rumore di fondo, è stato calcolato il rumore medio e la deviazione standard in mV durante una corsa in "bianco" per ciascun gruppo di componenti (Ar-O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>+Ar-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>, He-H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) (fig. 1, 2 e 3).

L'introduzione in colonna dei componenti standard a bassa concentrazione ha permesso di misurare l'altezza dei vari picchi (in mV), per calcolare con buona precisione il limite di rilevabilità.

La stessa procedura è stata adottata per il calcolo del LOQ.

## **Caratteristiche strumentali del laboratorio I.I.R.G.**

Descrizione delle apparecchiature gascromatografiche in uso presso il laboratorio I.I.R.G.

- a) Gascromatografo Perkin Elmer mod. 3920 (anno di acquisto 1977) con rivelatore a termistori (HWD). Viene usato attualmente per l'analisi in flusso di Ar (o N<sub>2</sub>) dei componenti He-H<sub>2</sub> con colonna MS 5A lunga 2 mt. Viene usato inoltre per l'analisi in flusso di He dei componenti CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Aria, N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, Ar. Le colonne usate sono Chromosorb 102 da 2 mt e MS 5A da 2 metri.
- b) Gascromatografo Perkin Elmer mod. 8550 (anno di acquisto 1988) con rivelatore F.I.D. e catalizzatore di zirconio. E' usato per analisi di idrocarburi e di CO. La colonna usata è una Silica gel lunga 2 mt.
- c) Programmi di analisi e calcolo della P.E. (omega e turbochrom)

## Risultati ottenuti

Prestazioni ottenute secondo normativa IUPAC

Componente	LOD (ppm)	LOQ (ppm)	P intr. gas (mBar)	V loop (cc)	detector tipo	corrente mA	carrier
Ar	90	185	1000	1	HWD	225	He
O <sub>2</sub>	110	225	1000	1	HWD	225	He
CO <sub>2</sub>	40	85	1000	1	HWD	225	He
H <sub>2</sub> S	150	325	1000	1	HWD	225	He
O <sub>2</sub> +Ar	15	30	1000	1	HWD	225	He
N <sub>2</sub>	20	35	1000	1	HWD	225	He
CH <sub>4</sub>	45	80	1000	1	HWD	225	He
CH <sub>4</sub>	0,1	0,15	1000	5	FID		He
CO	0,1	0,15	1000	5	FID		He
He	20	35	1000	1	HWD	125	Ar
H <sub>2</sub>	15	25	1000	1	HWD	125	Ar
C <sub>2</sub>	0,05	0,08	1000	5	FID		He
C <sub>3</sub>	0,04	0,07	1000	5	FID		He
C <sub>4</sub>	0,03	0,06	1000	5	FID		He

Tab. 1

Legenda: FID – Flame Ionization Detector

HWD – Hot Wire Detector

P intr. gas – Pressione di introduzione del gas nel loop della valvola

V loop – Volume del loop

Formula per la determinazione del LOD<sub>1</sub> a pressioni di introduzione (y) diversa da 1000 mBar:  $\text{LOD}_1 = \text{LOD} * 1000 / (y)$ . Analoga formula è usabile per la determinazione del LOQ<sub>1</sub>.

A titolo esemplificativo le figure 1, 2 e 3 rendono l'idea della rumorosità della linea di base in condizioni analitiche e strumentali diverse (è necessario valutare la diversa amplificazione della scala in mV).

La fig.1 mostra la rumorosità della colonna Molecular Sieve 5A in flusso di He (20 cc/min.) ad una temperatura di  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , Esempio di calcolo di rumore medio in un settore della linea di base (da effettuare per 20/30 volte).

La fig. 2 mostra invece la rumorosità della colonna Chromosorb 102 il flusso di He (20 cc/min) ad una temperatura di  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , condizioni operative atte a separare i componenti  $\text{N}_2 + \text{Ar} + \text{O}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S}$ .

La fig. 3 mostra la rumorosità della colonna Molecular Sieve 5A da 2 metri in flusso di Ar (30 cc/min.) ad una temperatura di  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , condizioni operative atte a separare i componenti He -  $\text{H}_2$ .

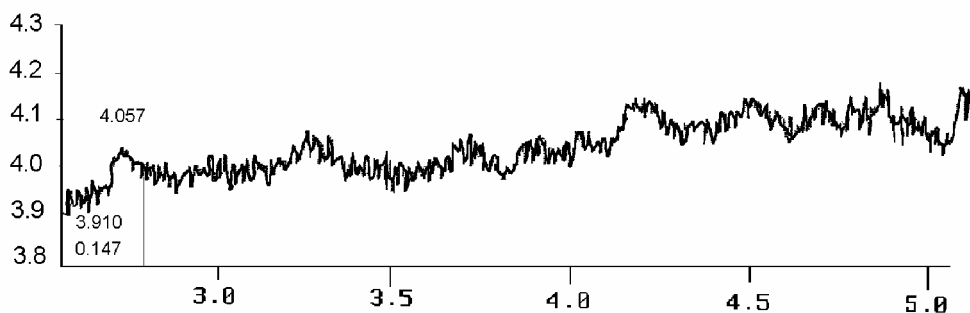


Fig. 1

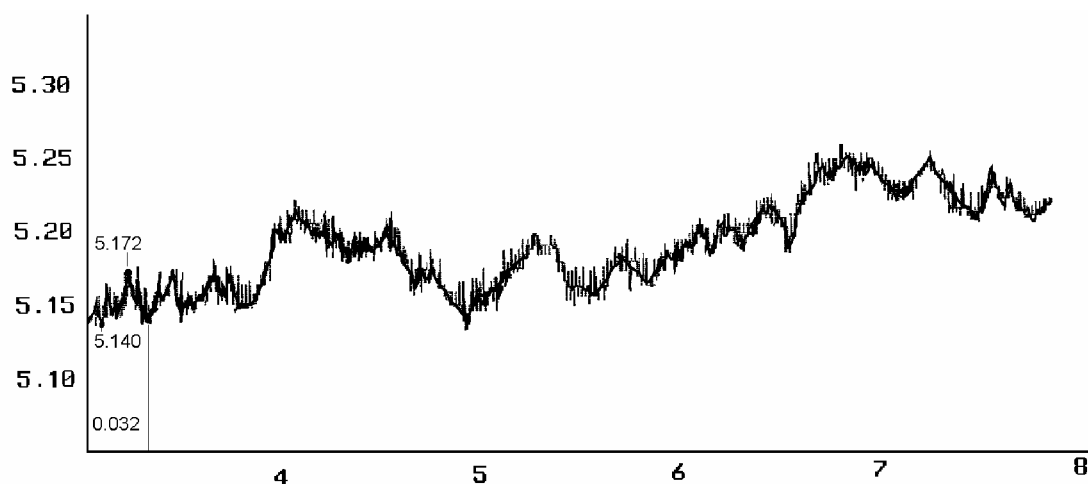


Fig. 2

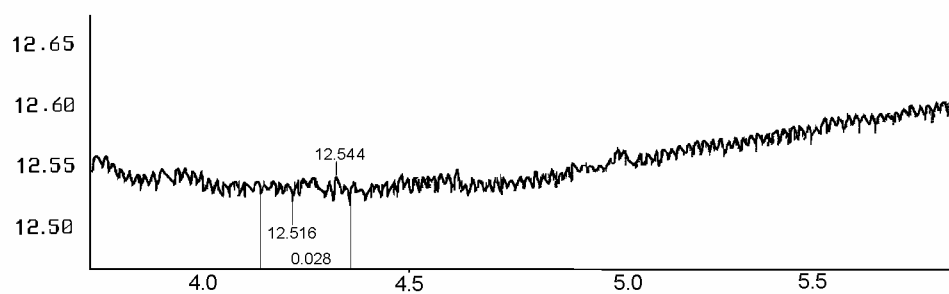


Fig. 3

#### Bibliografia:

IUPAC Compendium of chemical terminology (1997) 2° edizione

Mussi, M., Caprai, A. (1996) Limite di rilevabilità ed errore nell'analisi di elio, idrogeno, ossigeno, azoto e metano usando una colonna chromosorb di 6 metri in flusso di argon.

Caprai, A. (1996) determinazione del limite di rilevabilità per i composti gassosi di origine geotermica e/o vulcanica analizzati in gascromatografia.