



# Metodo per la determinazione di composti organostannici in sedimenti e matrici biologiche tramite GC-MS e GC-FPD

## 1. PREMESSA

Esistono in letteratura diversi metodi analitici per la determinazione dei composti butilici e fenilici dello stagno in matrici ambientali. Nella maggior parte dei casi l'analisi di questi composti è basata su una determinazione cromatografica.

Prima della determinazione cromatografica il campione deve essere sottoposto ad una serie di operazioni in sequenza tra loro, le più importanti delle quali sono l'estrazione, la derivatizzazione e la purificazione. Queste operazioni hanno lo scopo di estrarre gli analiti dal campione, di eliminare le interferenze e di trasformare i composti organostannici in una forma chimica più facilmente rivelabile dalla tecnica analitica scelta per la determinazione.

La procedura analitica descritta in questo protocollo, e riassunta schematicamente nel diagramma a flusso di seguito riportato, si basa su una determinazione gascromatografica.

Le tecniche gascromatografiche sono, a tutt'oggi, le più usate per l'analisi dei composti organostannici: infatti, vengono impiegate nel 60% dei metodi di determinazione proposti in letteratura.

I composti organostannici estratti dai campioni sono presenti generalmente sotto forma di sali, e sono, quindi, difficilmente determinabili mediante tecniche gascromatografiche, poiché poco volatili e poco stabili ad elevate temperature. Per questo motivo si rende necessaria una derivatizzazione degli analiti in forma più volatile.

Nonostante che l'introduzione di una fase di derivatizzazione aumenti la complessità della procedura di trattamento del campione, le fonti di errore e i tempi di analisi, la determinazione gascromatografica di questi composti presenta molti vantaggi:

- l'elevata risoluzione raggiunta nella determinazione simultanea dei diversi composti organostannici (derivati butilici, fenilici, cicloesilici, metilici, etilici, ottilici);
- l'elevato numero di composti organostannici determinabili;
- bassi limiti di rivelabilità;
- l'elevata flessibilità di questa tecnica nella possibilità di accoppiamento con diversi rivelatori;
- tempi di analisi cromatografica relativamente brevi (30-45 min.).

Le reazioni di derivatizzazione più eseguite sono l'alchilazione, mediante reazione con reattivi di Grignard o tetraetilborato di sodio, oppure la formazione di idruri, mediante reazione con sodioboroidruro. Il metodo di analisi qui descritto prende in considerazione una pentilazione mediante reazione con pentilmagnesio bromuro.

**Procedura analitica impiegata per l'analisi dei composti butilici e fenilici dello stagno  
in matrici biologiche e nei sedimenti.**

**ESTRAZIONE**

(0,1-0,5 g di campione + S.I.), (15 ml tropolone in metanolo 0,03% + 1 ml HCl 37%, 15 minuti ultrasuoni) x 2, separazione degli estratti mediante centrifugazione per 10 minuti a 3000 rpm e ripartizione liquido-liquido, per due volte, con 15 ml di CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + 100 ml NaCl 5%



**CAMBIAMENTO DEL SOLVENTE**

Evaporazione del solvente mediante evaporatore rotante, trasferimento dell'estratto in fiala con 2 ml di diclorometano + 1 ml di isoottano, evaporazione del solvente, sino quasi a secchezza sotto un debole flusso di azoto.



**DERIVATIZZAZIONE**

1 ml di PeMgBr 2 M in etere dietilico, distruzione dell'eccesso del reattivo con 1 ml di acqua + 5 ml di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, e successiva estrazione degli analiti con 2 ml di esano. Lavaggio degli estratti con due aliquote di 3 ml di NaHCO<sub>3</sub> e concentrazione a 0,5 ml sotto un debole flusso di azoto.



**PURIFICAZIONE**

3 g di gel di silice (matrici inorganiche) o Florisil (matrici biologiche), eluizione con 8 ml di una soluzione esano-toluene 1:1.



**PRECONCENTRAZIONE DEL CAMPIONE**

Concentrazione del campione a circa 1 ml, per evaporazione del solvente, sotto un debole flusso di azoto.



**DETERMINAZIONE ANALITICA**

GC-FPD e/o GC-MS

**2. VETRERIA ED ACCESSORI**

- Tubi per centrifuga con tappo a vite teflonato (volume 25 ml).
- Imbuti separatori da 250 ml.
- Palloni a cuore da 100 ml.
- Imbuti (diametro 8 cm) per filtrazione su solfato di sodio.
- Tubi da reazione con tappo a vite teflonato (volume 12 ml).
- Pipette tipo Pasteur.
- Colonnine per purificazione (diametro 0,8 cm, lunghezza circa 30 cm).
- Cotone (sgrassato mediante estrazione in Soxhlet con esano/acetone 1:1).



### 3. SOLVENTI E REATTIVI

- Esano-per analisi residui pesticidi.
- Toluene-per analisi residui pesticidi.
- Isoottano-per analisi residui pesticidi.
- Diclorometano-per analisi residui pesticidi.
- Alcool metilico-per analisi residui pesticidi.
- Acido solforico-reattivo puro per analisi.
- Acido cloridrico-reattivo puro per analisi.
- Tropolone (1-idrossicicloeptatrienone)-per sintesi.
- Sodio bicarbonato-reattivo puro per analisi.
- Sodio solfato anidro-reattivo puro per analisi.
- Cloruro di sodio-reattivo puro per analisi.
- Pentilmagnesio bromuro (2 M in etere etilico)-per sintesi.
- Gel di silice 60 (70-230 mesh)-attivato a 180°C per 6 ore.
- Florisil (100-200 mesh)- attivato a 250° per 6 ore.

### 4. APPARECCHIATURE

- Bagno ad ultrasuoni.
- Centrifuga.
- Evaporatore rotante.
- Gas cromatografo con rivelatore FPD (senza filtro ottico), colonna capillare in silice fusa da 30 m di lunghezza e 0,53 mm di diametro interno con fase legata metilsiliconica e spessore del film 1,5 µm (DB-1 J&W Scientific o equivalente).
- Gas cromatografo con rivelatore MS, colonna capillare da 30 m di lunghezza, diametro interno 0,20 mm con fase legata metil-5% fenilsiliconica e spessore del film 0,25 µm (DB-5 della J&W Scientific o equivalente); rivelatore a selezione di massa a quadrupolo con ionizzazione ad impatto elettronico da 70 eV.

### 5. STANDARDS DEI COMPOSTI ORGANOSTANNICI

- Tripropilstagno cloruro
- Trifenilstagno cloruro
- Tributilstagno cloruro
- Difenilstagno cloruro
- Dibutilstagno cloruro
- Monofenilstagno cloruro
- Monobutilstagno cloruro

Tali composti possono essere acquistati da varie ditte, quali Alfa, Aldrich, Merck ecc, e vanno conservati a +4°C. Gli standards devono avere un grado di purezza superiore al 95% ed eventualmente essere controllati per la presenza di prodotti di degradazione.

In realtà ai fini della calibrazione sarebbe opportuno e necessario poter disporre anche di standards pentilati (per esempio pentiltributilstagno ecc.). Tali standards non sono tuttavia ancora disponibili sul mercato, anche se alcuni Istituti (per esempio la Free University di Amsterdam) li hanno sintetizzati, al fine di supportare progetti di ricerca e Programmi Europei.

#### 5.1. Preparazione delle soluzioni calibranti

Le soluzioni standard necessarie per la calibrazione sono ottenute derivatizzando opportune miscele di composti organostannici clorurati. La reazione di derivatizzazione è una reazione di Grignard, ovvero una pentilazione con pentilmagnesioibromuro.

La derivatizzazione dei composti butilici e fenilici dello stagno deve essere condotta separatamente dalla derivatizzazione dello standard interno (tripopilcloruro).

##### 5.1.1. Derivatizzazione dei composti butilici e fenilici dello stagno

Si prepara una soluzione concentrata di una miscela dei composti butilici e fenilici in metanolo, contenente lo 0,03% di tropolone (il tropolone, formando complessi con i composti di e monosostituiti dei com-

posti butilici e fenilici dello stagno, serve per minimizzare eventuali perdite per evaporazione di tali composti durante la fase di derivatizzazione).

Le soluzioni dei sali dei composti organostannici si degradano facilmente, per cui sarebbe opportuno prepararle sempre al momento dell'uso. Le soluzioni molto concentrate (es. 1000 ppm) possono essere conservate a + 4°C al buio non oltre i 30 giorni.

Si preleva una piccola quantità della soluzione concentrata e la si pone in un tubo di reazione.

Si aggiunge un volume di toluene pari a circa 0,5 ml e si concentra la soluzione ottenuta sino ad un volume di circa 100 µl sotto un leggerissimo flusso di azoto.

Si aggiunge 1 ml di pentilmagnesio bromuro 2 M in etere etilico, si chiude il tubo con il tappo teflonato, e si lascia procedere la reazione per 15 minuti agitando saltuariamente.

Si elimina l'eccesso di reattivo aggiungendo cautamente, goccia a goccia, dell'acqua distillata sino ad un volume massimo di 2 ml. La reazione del reattivo di Grignard con l'acqua è abbastanza violenta e porta l'etere ad ebollizione. Bisogna quindi porre molta attenzione nelle aggiunte delle gocce di acqua, e comunque si deve evitare che la soluzione vada a secchezza a causa dell'evaporazione dell'etere. A tal fine prima dell'evaporazione completa si aggiunge 1 ml di esano.

Si aggiungono 5 ml di una soluzione acquosa di acido solforico 1 M, per eliminare ogni traccia del reattivo di Grignard, e si agita per qualche minuto. Dopo un tempo sufficiente per la separazione delle fasi si recupera la fase organica, e si ripete l'estrazione della fase acquosa con un'altra aliquota di 1 ml di esano.

I due estratti riuniti vengono fatti passare attraverso una colonnina (pipetta Pasteur) riempita con solfato di sodio al fine di eliminare le tracce di acqua. La soluzione recuperata viene trasferita in un matraccio tarato e portata a volume noto. Dalla soluzione ottenuta dei composti organostannici pentilati si ottengono per opportune diluizioni le soluzioni calibranti a diversa concentrazione.

[Esempio: se si prepara una soluzione di composti organostannici clorurati a concentrazione pari a 1000 mg/L (come contenuto in stagno per ogni composto), derivatizzando 100 µl di questa soluzione (circa 100 µg per ogni composto) e portando ad un volume di 100 ml la soluzione degli standard pentilati, si ottiene una concentrazione pari a 1000 µg/L. Da questa soluzione si possono preparare diverse soluzioni calibranti con una concentrazione compresa tra i 5 µg/L e i 1000 µg/L].

1 ml di ogni soluzione calibrante a diversa concentrazione viene posto in una fiala dotata di tappo a vite teflonato. Ad ogni aliquota delle soluzioni calibranti si aggiunge la stessa quantità nota di tripropilstagno pentilato.

Le soluzioni dei composti derivatizzati ad elevate concentrazioni sono stabili per almeno 3 mesi, se conservati al buio e a bassa temperatura (+4°C). Le soluzioni calibranti devono essere conservate al buio, a bassa temperatura (+4°C) e devono essere preparate ogni due settimane.

### 5.1.2. Derivatizzazione del tripropilstagno cloruro

La modalità di preparazione e di conservazione del tripropilstagno è la stessa descritta per gli standard pentilati degli altri composti organostannici.

Questo composto viene utilizzato come standard interno, per cui è necessario preparare una unica soluzione di tripropilstagno. Per la scelta della concentrazione di questa soluzione bisogna tener conto che nelle aliquote di 1 ml delle soluzioni calibranti va aggiunto una quantità di tripropilstagno tale che:

- 1) si abbia una quantità di tale composto confrontabile con quella aggiunta come cloruro nei campioni da analizzare (vedi procedura analitica);
- 2) il volume aggiunto sia minimo (es. < 50 µl).

[Esempio: caso in cui si aggiunge nei campioni una quantità di tripropilstagno cloruro pari a 0,1 µg come stagno. Se si prepara una soluzione di tripropilstagno cloruro a concentrazione pari a 200 mg/L come contenuto in stagno, derivatizzando 100 µl di questa soluzione (circa 20 µg di composto) e portando ad un volume di 10 ml la soluzione dello standard pentilato, si ottiene una concentrazione pari a 2 mg/L. Aggiungendo 50 µl (circa 0,1 µg di composto) di questa soluzione alle aliquote di 1 ml delle soluzioni calibranti, si avrà in queste una concentrazione di tripropilstagno di 100 µg/L].

## 6. MATERIALI DI RIFERIMENTO CERTIFICATI

### 6.1. CRM 477

Il CRM 477 è un materiale di riferimento certificato per il contenuto dei composti butilici dello stagno nei

mitili. La concentrazione certificata di questi composti, riferita al peso secco, è riportata nella tabella a fianco.

Tributilstagno (TBT)	Dibutilstagno (DBT)	Monobutilstagno (MBT)
(2,20 ± 0,19) mg/kg	(1,54 ± 0,12) mg/kg	(1,50 ± 0,27) mg/kg

## 6.2. CRM 462

Il CRM 462 è un materiale di riferimento certificato per il contenuto dei composti del tributilstagno e dibutilstagno in un sedimento marino. La concentrazione certificata di questi composti, riferita al peso secco, è riportata nella tabella a fianco.

Tributilstagno (TBT)	Dibutilstagno (DBT)
(54 ± 15) µg/kg	(68 ± 12) µg/kg

I CRM elencati sopra sono disponibili presso *Institute of Reference Materials and Methods* (IRMM) della Unione Europea.

## 7. CONSERVAZIONE E PRETRATTAMENTO DEL CAMPIONE

L'elevata tendenza alla degradazione di questi composti nei campioni reali rende necessaria la conservazione del campione in opportune condizioni. L'umidità del campione e la luce sono i maggiori responsabili della degradazione dei composti organostannici. Per minimizzare tale rischio, è necessario liofilizzare, omogeneizzare e conservare i campioni al buio a -20°C immediatamente dopo il loro prelievo.

## 8. PROCEDURA ANALITICA

### 8.1. Trattamento del campione

Il trattamento del campione deve essere eseguito nel minor tempo possibile poiché i sali dei composti organostannici presenti nei campioni non sono stabili in ambiente acido e in presenza di luce. Pertanto è opportuno non interrompere la procedura prima della derivatizzazione, e comunque terminare il trattamento del campione entro una giornata lavorativa.

#### 8.1.1. Estrazione

Una quantità da 0,1 a 0,5 g di campione viene posta in un tubo da centrifuga. Si aggiunge una quantità nota di tripropilstagno cloruro (la concentrazione di tale composto nella soluzione derivante dal trattamento del campione, su cui si effettua la determinazione analitica, deve essere simile a quella degli analiti da determinare).

Si aggiungono in sequenza 15 ml di una soluzione metanolica allo 0,03% di tropolone e 1 ml di acido cloridrico concentrato. Il campione viene posto in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti, quindi si raccoglie l'estratto dopo centrifugazione a 3000 rpm per 10 minuti. Si ripete l'estrazione sul campione residuo e si riuniscono gli estratti in un imbuto separatore.

#### 8.1.2. Cambiamento del solvente

Agli estratti si aggiungono 100 ml di una soluzione acquosa di cloruro di sodio al 5% (serve per minimizzare la possibilità che si formino delle emulsioni) e 15 ml di diclorometano. Si agita per qualche minuto (l'agitazione non deve essere violenta poiché favorisce la formazione di emulsioni, specialmente nel caso di campioni ricchi di grassi, e quindi rende difficile la separazione delle fasi) e dopo la separazione si raccoglie la fase organica in un pallone a cuore, facendola passare attraverso un filtro di solfato di sodio. Si ripete l'estrazione con un'altra aliquota di 15 ml di diclorometano. Agli estratti si aggiungono 0,5 ml di isoottano.

L'estratto viene concentrato fino ad un volume di circa 1 ml in un evaporatore rotante, ad una temperatura non superiore a 35°C e sotto vuoto moderato (si deve evitare l'ebollizione del solvente). Viene quindi trasferito quantitativamente in un tubo di reazione da 12 ml, lavando le pareti del pallone a cuore con 2 ml di diclorometano ed 1 ml di isoottano ed infine ulteriormente concentrato fino ad un volume di circa 100 µl sotto leggerissimo flusso di azoto.

#### 8.1.3. Derivatizzazione.

Si aggiunge 1 ml di pentilmagnesio bromuro 2 M in etere etilico, si chiude il tubo con il tappo teflonato, e si lascia procedere la reazione per 15 minuti agitando saltuariamente. A questo punto si elimina l'eccesso

di reattivo aggiungendo cautamente, goccia a goccia, dell'acqua distillata sino ad un volume massimo di 2 ml. La reazione del reattivo di Grignard con l'acqua è abbastanza violenta e porta l'etere ad ebollizione. Bisogna quindi porre molta attenzione nelle aggiunte delle gocce di acqua, e comunque si deve evitare che la soluzione vada a secchezza a causa dell'evaporazione dell'etere. A tal fine prima dell'evaporazione completa si aggiunge 1 ml di esano. A questo punto si aggiungono 5 ml di una soluzione acquosa di acido solforico 1 M, per eliminare ogni traccia del reattivo di Grignard, e si agita per qualche minuto.

Dopo un tempo sufficiente per la separazione delle fasi si recupera la fase organica, e si ripete l'estrazione della fase acquosa con un'altra aliquota di 1 ml di esano.

Ai due estratti riuniti in un tubo di reazione si aggiungono 3 ml di una soluzione acquosa di bicarbonato di sodio 0,1 M. Si agita, si elimina la fase acquosa e si ripete il lavaggio (tale lavaggio ha lo scopo di eliminare sostanze, come per esempio polialcoli, che interferirebbero nella fase di purificazione). La fase organica, quindi, si trasferisce in una fiala e si concentra, per evaporazione sotto un debole flusso di azoto, sino ad un volume di 0,5 ml.

#### 8.1.4. Purificazione

##### a) Sedimenti

Si prepara una colonnina di purificazione riempiendola con 3 g di gel di silice, e ponendo in testa uno strato da 1 cm di solfato di sodio. Prima dell'eluizione del campione si fanno passare in colonna 2 ml della soluzione eluente, che è una miscela di esano e toluene 1:1 (tale trattamento ha lo scopo di eliminare i siti più attivi della fase adsorbente con le tracce di acqua contenute nei solventi). Successivamente l'estratto viene trasferito in testa alla colonna ed eluito prima con 3 aliquote di 1 ml della soluzione eluente con cui si è effettuato il lavaggio della fiala contenente l'estratto, e successivamente con altri 5 ml di eluente. L'eluato raccolto viene concentrato ad un volume di circa 1 ml sotto debole flusso di azoto.

##### b) Matrici biologiche

Si prepara una colonnina di purificazione riempiendola con 3 g di Florisil, e ponendo in testa uno strato da 1 cm di solfato di sodio. Si procede come nel caso "(a) Sedimenti".

### 8.2. Determinazione analitica

#### 8.2.1. Analisi mediante GC-FPD

Per l'analisi in GC-FPD si impiega una colonna capillare in silice fusa di 30 m di lunghezza e 0,53 mm di diametro interno, con una fase legata metilsiliconica di spessore pari a 1,5 µm (megabore DB1 della J&W Scientific o equivalente). I gas utilizzati come combustibile, comburente, gas di trasporto e come make-up sono, rispettivamente, idrogeno, aria, elio e azoto. Il volume di campione da iniettare è di 2 ml, e le condizioni operative dello strumento utilizzato (Varian 3600) sono:

- **Flussi:**

- idrogeno: 130 ml/min
- aria 1: 83 ml/min
- aria 2: 173 ml/min
- carrier (elio): 20 ml/min
- carrier + make up (azoto): 33 ml/min.

- **Temperature:**

- iniettore: 240°C
- rivelatore: 240°C

- **Programma di temperatura:** temperatura iniziale di 80°C mantenuta per un minuto, innalzamento della temperatura fino a 280°C con una velocità di 10°C/min, temperatura finale 280°C mantenuta per tre minuti.

Con tali parametri l'ordine di uscita e i tempi indicativi di ritenzione dei composti organostannici sono quelli riportati nella tabella a fianco.

Composto	Tempi indicativi di ritenzione (min)
Tripopilpentilstagno	8,88
Tributilpentilstagno	11,32
Dibutildipentilstagno	12,16
Monobutiltripentilstagno	12,96
Monofeniltripentilstagno	15,10
Difenildipentilstagno	16,47
Trifenilpentilstagno	17,89

La quantità minima quantificabile è dell'ordine di 20 pg di composto (come stagno) iniettato, mentre il campo di linearità arriva sino ad una quantità iniettata pari a circa 400 pg.

L'analisi quantitativa viene eseguita con il metodo della curva di calibrazione nell'intervallo di linearità della risposta.

Le curve di calibrazione sono costruite riportando sulle ascisse la concentrazione delle soluzioni standard, impiegate per costruire le stesse curve, e sulle ordinate il rapporto tra l'altezza del picco cromatografico del composto rispetto all'altezza del picco dello standard interno.

I picchi cromatografici dei composti organici dello stagno, ottenuti mediante la determinazione con il rivelatore a fometria di fiamma, presentano la caratteristica di essere codati. Ciò è dovuto ad un effetto di "fouling" degli ossidi di stagno che si formano nella fiamma, che per la loro bassa volatilità e per la geometria del sistema non abbandonano velocemente la camera di combustione, ma aderiscono alle pareti della camera, continuando ad emettere. La codatura è tanto più pronunciata quanto maggiore è la quantità di composto analizzato. Questa caratteristica presenta da una parte un notevole vantaggio per il riconoscimento di tali composti, dall'altra presenta dei problemi per l'analisi quantitativa. L'area dei picchi cromatografici, infatti, non è linearmente correlabile con la concentrazione dei composti organostannici eluiti. Tuttavia esiste una buona correlazione con le altezze dei picchi, che quindi vengono considerati per effettuare l'analisi quantitativa.

### 8.2.2. Analisi mediante GC-MS

Per l'analisi in GC-MS si utilizza una colonna capillare lunga 25 m e con un diametro interno di 0,20 mm, con una fase legata metil-5% fenilsiliconica di spessore pari a 0,25 µm (DB 5 della J&W Scientific o equivalente). Il rivelatore è a selezione di massa a quadrupolo con ionizzazione ad impatto elettronico da 70 eV. La rivelazione degli analiti viene effettuata mediante monitoraggio a singolo ione (SIM). Il gas utilizzato come gas di trasporto è l'elio. Il volume di campione da iniettare è di 1 ml, e le condizioni operative dello strumento utilizzato (HP-5980, MS HP 5970) sono:

- **Pressione del gas di trasporto in testa alla colonna:** 120 KPa.
- **Temperature:**
  - iniettore (splitless): 240°C
  - "transfer line": 280°C
- **Programma di temperatura:** temperatura iniziale di 80°C mantenuta per un minuto, innalzamento della temperatura fino a 280°C con una velocità di 10°C/min, temperatura finale 280°C mantenuta per tre minuti.
- **Programma di acquisizione dati SIM (selected ions monitoring):**

Composto	Start time	m/z	Dwell time
TPrT	6.5	277, 275, 273	100
TBT	9.5	305, 303, 301	100
DBT	11	319, 317, 305	100
MBT	12	319, 317, 315	100
MPhT	15.5	339, 337, 335	100
DPhT	18	345, 343, 341	100
TPhT	20.5	351, 349, 347	100

Con tali parametri l'ordine di uscita e i tempi indicativi di ritenzione dei composti organostannici sono quelli riportati nella tabella a fianco.

La quantità minima quantificabile è dell'ordine di 3 pg di composto (come stagno) iniettato, mentre il campo di linearità arriva sino ad una quantità iniettata pari a circa 1000 pg.

Composto	Tempi indicativi di ritenzione (min)
Tripopilpentilstagno	7,09
Tributilpentilstagno	10,20
Dibutildipentilstagno	11,40
Monobutiltripentilstagno	12,59
Monofeniltripentilstagno	16,10
Difenildipentilstagno	18,50
Trifenilpentilstagno	20,95

L'analisi quantitativa viene eseguita con il metodo della curva di calibrazione nell'intervallo di linearità della risposta. Per ogni composto le curve di calibrazione sono costruite riportando sulle ascisse la concentrazione delle soluzioni standard, impiegate per costruire le stesse curve, e sulle ordinate il rapporto tra l'area del picco cromatografico del composto rispetto all'area del picco dello standard interno.

## 9. COMMENTI

La presente procedura analitica è stata ottimizzata nei laboratori della sezione TEIN-CHIM del C.R. ENEA Casaccia. Le attrezzature e gli strumenti utilizzati con i relativi parametri strumentali sono stati descritti nei precedenti paragrafi. Naturalmente nell'applicazione di tale metodo con altre attrezzature e strumenti analitici si potrebbero ottenere diverse performance, per cui si consiglia di ottimizzare lo stesso metodo nel proprio laboratorio.

Una volta ottimizzato il metodo in base alle peculiarità del proprio laboratorio, è opportuno procedere alla sua validazione. I mezzi più validi per validare un metodo sono:

- 1) analisi di materiali di riferimento certificati (CRM);
- 2) la partecipazione a studi interlaboratorio.

Una volta validato il metodo deve essere tenuto costantemente sotto controllo, e la sua riproducibilità a lungo termine deve essere controllata. A tal fine si consiglia di adottare carte di controllo di qualità.

### LAVORI PUBBLICATI DALLA SEZIONE TEIN-CHIM DELL'ENEA

- T. Ferri, R. Morabito, A. Perini (1988) *Organotin determination by GFAAS*, in Heavy Metals in the Hydrological Cycle. Ed. M. Astruc e J.N. Lester, London p. 413-418.
- S. Chiavarini, C. Creminini, T. Ferri, R. Morabito, A. Perini (1991) *Monitoring of organotins in the La Spezia gulf - I - Analytical methods and preliminary results (summer 1989)*. Sci. Tot. Environ., 101, 217-227.
- S. Chiavarini, C. Creminini, R. Morabito (1991) *Distribution and fate of TBT and its degradation products in the La Spezia Gulf*. FAO/UNEP/IAEA MAP Technical Report Series No. 59, pp. 179-187.
- A. M. Caricchia, S. Chiavarini, C. Creminini, R. Morabito, R. Scerbo (1991) *Organotin compounds in marine mussel collected from Italian coasts*. Analytical Sciences, 7, 1193-1196.
- A. M. Caricchia, S. Chiavarini, C. Creminini, M. Fantini, R. Morabito (1992) *Monitoring of organotins in the La Spezia gulf - II. Results of the 1990 sampling campaigns and concluding remarks*. Sci. Tot. Environ., 121, 133-144.
- S. Chiavarini, C. Creminini, T. Ferri, R. Morabito, C. Ubaldi (1992) *Liquid-solid extraction of butyltin compounds from marine samples*. Appl. Organomet. Chem., 6, 147-153.
- A. M. Caricchia, S. Chiavarini, C. Creminini, R. Morabito, C. Ubaldi (1993) *Analytical methods for the determination of organotins in the marine environment*. Int. J. Env. An. Chem., 53, 37-52.
- A. M. Caricchia, S. Chiavarini, C. Creminini, M. Fantini, R. Morabito, R. Scerbo, M. Vitali (1993) *Concentrations of organotins in water, sediment and mussels from Taranto harbour (Italy)*. In: Heavy Metals in the environment. R.J. Allan and J.O. Nriagu Eds., Toronto.
- A. M. Caricchia, S. Chiavarini, C. Creminini, R. Morabito, R. Scerbo (1994) *Influence of the storage conditions on the organotin determination in mussel samples*. Anal. Chim. Acta, 286, 329-334.
- Ph. Quevauviller, R. Ritsema, R. Morabito, W.M.R. Dirx, S. Chiavarini, J.M. Bayona, O.F.X. Donard (1994) *Critical Consideration with respect to the identification of tin species in the environment*. Appl. Organomet. Chem., 8, 541-549.
- T. Ferri, F. Roberti, S. Chiavarini, C. Creminini, R. Morabito (1994) *Influence of tropolone on voltammetric speciation analysis of butyltin compounds*. Appl. Organomet. Chem., 8, 587-593.
- R. Morabito, S. Chiavarini, C. Creminini (1995) *GC-MS for the speciation of organotin compounds in environmental samples*" In: Quality assurance of Environmental Analysis within the BCR-programme, B. Griepink and Ph. Quevauviller Eds., Elsevier Publ., Chapter 17, 435-464.
- R. Morabito (1995) *Speciation of organotin compounds in environmental matrices*. Microchem. J., 51, 198-206.
- Ph. Quevauviller, S. Chiavarini, C. Creminini, R. Morabito, M. Bianchi, H. Muntau (1995) *Preparation and homogeneity study of a mussel candidate reference material for the certification of organotin compounds*. Mikrochim. Acta, 120, 281-287.
- S. Chiavarini, C. Creminini, R. Morabito (1996) *Organotin compounds in marine organisms*. In: Element speciation in bioinorganic chemistry. S. Caroli Ed., J. Wiley & Sons Publ., 9, 287-329.
- Ph. Quevauviller, M. Astruc, L. Ebdon, H. Muntau, W. Cofino, R. Morabito, B. Griepink (1996) *A programme to improve the quality of butyltin determinations in environmental matrices*. Mikrochim. Acta, 123, 163-173.
- F. Pannier, A. Astruc, M. Astruc, R. Morabito (1996) *Determination of butyltin compounds in mussel samples: a comparative study of analytical procedures*. Appl.



- Organomet. Chem., 10, 471-476.
- M.B. de la Calle-Guntinàs, R. Scerbo, S. Chiavarini, Ph. Quevauviller, R. Morabito (1997) *Comparison of different derivatization methods for the determination of butyl- and phenyltin compounds in mussel by gas chromatographic methods*. Appl. Organomet. Chem., 11, 693-702.
  - Ph. Quevauviller, W. Cofino, R. Cornelis, P. Fernandez, R. Morabito, H. Van der Sloot (1997) *The EC-SM&T programme in support to the improvement of quality control of environmental analysis*. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 67, 173-184.
  - Ph. Quevauviller, R. Morabito, L. Ebdon, W. Cofino, H. Muntau, M.J. Campbell (1997) *The certification of the contents (mass fractions) of monobutyltin, dibutyltin and tributyltin in mussel tissue (CRM 477)*. EU Report, EUR 17921 EN, 1-45.
  - R. Morabito, P. Soldati, M.B. de la Calle, Ph. Quevauviller (1998) *An attempt to certify phenyltin compounds in a mussel reference material*. Appl. Organomet. Chem., 12, 621-634.
  - A. Lamberty, Ph. Quevauviller, R. Morabito (1998) *The recertification of the contents (mass fractions) of tributyltin and dibutyltin in coastal sediment (CRM 462)*. EU Report, EUR 18406 EN, 1-45.
  - R. Morabito (1998) *Organotin compounds in filter-feeding organisms*. Speciation 21 Newsletter, 1st Issue.
  - R. Morabito, H. Muntau, W. Cofino, Ph. Quevauviller (1999) *Certification of monobutyltin, dibutyltin and tributyltin in mussel tissue (CRM 477)*. J. Environ. Monitor., 1, 75-82.
  - R. Morabito, P. Massanisso, Ph. Quevauviller (2000) *Derivatization methods for the determination of organotin compounds in environmental samples*. TrAC, 19, 97-106.
  - C. Pellegrino, P. Massanisso, R. Morabito (2000) *Comparison of 12 selected extraction methods for the determination of butyl- and phenyl-tin compounds in mussel samples*. TrAC, 19, 86-96.
  - Ph. Quevauviller, M. Astruc, R. Morabito, F. Ariese, L. Ebdon (2000) *Collaborative evaluation of methods for tributyltin determinations in sediment and mussel tissue*. TrAC, 19, 180-188.
  - R. Morabito (2000) *Source of errors in organotin speciation analysis*. Proceedings of the Post Conference Symposium on Metal Speciation in the Environment, N. S. Thomaidis and T. D. Lekkas Eds., Global Nest Publ., 49-64.