



## Piattaforma integralmente automatizzata per la determinazione dell'indice di idrocarburi secondo le specifiche previste dal metodo UNI EN ISO 9377-2

L'attuale normativa in materia di tutela ambientale prevede, in diversi ambiti, la determinazione della concentrazione di oli minerali. In particolare, il DLgs 152/06 riporta valori soglia per tale parametro per diverse matrici acquose, quali ad esempio:

- Limiti di emissione in acque superficiali (5.00 mg/l) e in fognatura (10.0 mg/l)
- Soglia di contaminazione nelle acque sotterranee (0.350 mg/l)
- Valore massimo per lo scarico diretto in mare in accordo alle modalità previste dal Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio, con riferimento alle attività di prospezione, ricerca e coltivazione di idrocarburi liquidi o gassosi (40.0 mg/l)
- Caratteristiche di qualità per acque superficiali destinate alla produzione di acqua potabili (variabile da 0.050 a 1.00 mg/l)

Il metodo attualmente più diffuso (UNI EN ISO 9377-2) consta di diversi passaggi, in particolare:

- Estrazione su 900 ml di campione
- Disidratazione dell'estratto e purificazione su florisil®
- Concentrazione tramite dispositivo Kuderna Danish
- Ulteriore concentrazione sotto flusso di azoto (opzionale)
- Iniezione in opportuno sistema GC-FID

Il metodo prevede numerosi controlli volti a garantire l'attendibilità del dato analitico, i più importanti dei quali sono:

- Non discriminazione sul range C10-C40
- Efficienza di purificazione su florisil®
- Valutazione del recupero.

Nella presente nota applicativa è stata verificata la possibilità di operare uno **scale-down**, lavorando su pochi ml di campione e operando in modalità Large Volume Injection (LVI), così da evitare qualunque step di concentrazione.



La piattaforma preparativa proposta è in grado di portare a termine tutte le operazioni richieste dal metodo, ivi compresa la preparazione degli standard necessari a costruire la curva di calibrazione, mantenendo performance in linea con quelle richieste.

**Grazie all'ottimizzazione dei parametri di preparativa e iniezione, è possibile trarre un LOQ di 50 µg/l mg/l ed un LOD di 35 µg/l, così da raggiungere gli attuali requisiti normativi.**

## Automazione del metodo

Alla base del sistema vi è la tecnica di iniezione **LVI su on-column**, resa possibile dall'adozione di una valvola capace di ventilare in sede di iniezione oltre 450 µl di solvente. In tal modo è possibile ridurre i volumi in gioco ed eliminare lo step di concentrazione. L'estrazione viene condotta su circa 18 ml di campione utilizzando un **agitatore oscillante** ad elevata efficienza (fino a 4000 Hz), La drastica riduzione di volumi consente di utilizzare meno di 2 ml di miscela estraente per campione.

Anche le fasi di disidratazione e purificazione su florisil® sono state ottimizzate grazie all'utilizzo della SPE dispersiva, anch'essa automatizzata, che garantisce una efficace rimozione di acqua e sostanze polari in pochi secondi.

In questo upgrade della precedente piattaforma è inoltre stato implementato il **modulo di centrifugazione**, grazie al quale è possibile rompere eventuali emulsioni, ed un **decapper automatico** per eliminare il problema di contaminazione da silossani.

Infine, la possibilità di utilizzare siringhe a diversi volumi e di diverse tipologie sulle due torrette, permette l'iniezione immediata in GC dell'estratto finale ed il processamento via HS della frazione volatile: un'unica piattaforma consente di determinare integralmente l'indice idrocarburico in accordo con le linee guida ISPRA (delibera del Consiglio federale. Seduta del 17.12.2014. Doc. n. 46/14 CF).



Gerstel Quickmix per MPS Robotic<sup>Pro</sup>



Gerstel DeCapper per MPS Robotic<sup>Pro</sup>



Gerstel Compact Centrifuge per MPS Robotic<sup>Pro</sup>



Cambio siringa automatico per Gerstel MPS Robotic<sup>Pro</sup>

## Performance strumentali

La verifica delle specifiche richieste dal metodo ufficiale deve tenere in considerazione lo scale-down. A tal proposito sono stati eseguiti test mirati con soluzioni a concentrazioni opportune.

## Assenza di discriminazione

Il settaggio accurato delle condizioni di iniezione consente di lavorare in assenza di discriminazione sul range di lavoro C10-C40, come evidenziato dal cromatogramma di seguito, figura 1.

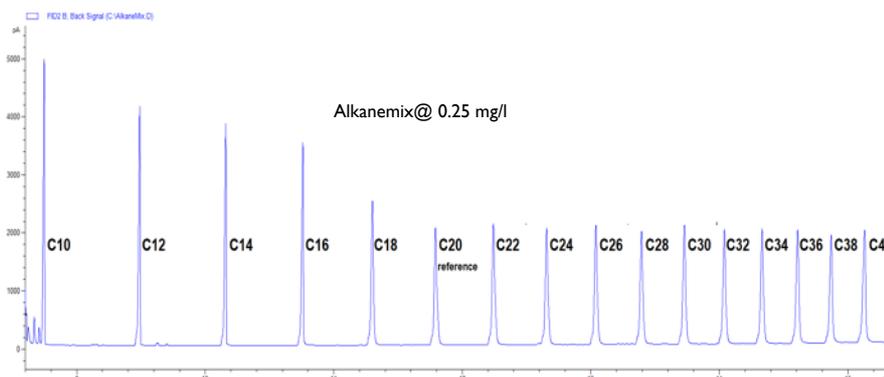


Fig.1: Alkanemix @ 0.25 mg/l each (cfr metodo 9377-2 sez. 9.6)

#	RT	Compound	Area	C20 ratio
1	8.75	C10	3545	114%
2	9.49	C12	3410	110%
3	10.16	C14	3289	106%
4	10.76	C16	3208	103%
5	11.30	C18	3246	105%
6	11.79	C20_referece	3103	100%
7	12.24	C22	3293	106%
8	12.66	C24	3135	101%
9	13.04	C26	3213	104%
10	13.40	C28	3051	98%
11	13.73	C30	3267	105%
12	14.04	C32	3082	99%
13	14.33	C34	3115	100%
14	14.61	C36	3089	100%
15	14.87	C38	2882	93%
16	15.13	C40	3282	106%

### Efficienza di purificazione

È stata testata una soluzione di stearil stearato @ 300 mg/l, trattata in modalità SPE dispersiva utilizzando 300 mg di florasil®.

In figura 2 viene riportato confronto tra la soluzione purificata ( $S_t$ ) e la diluizione 1/20 del tal quale ( $S_{nt}$ ), con relativo valore  $S_t/S_{nt} \ll 1$  (cfr metodo 9377-2 sez. 9.6).

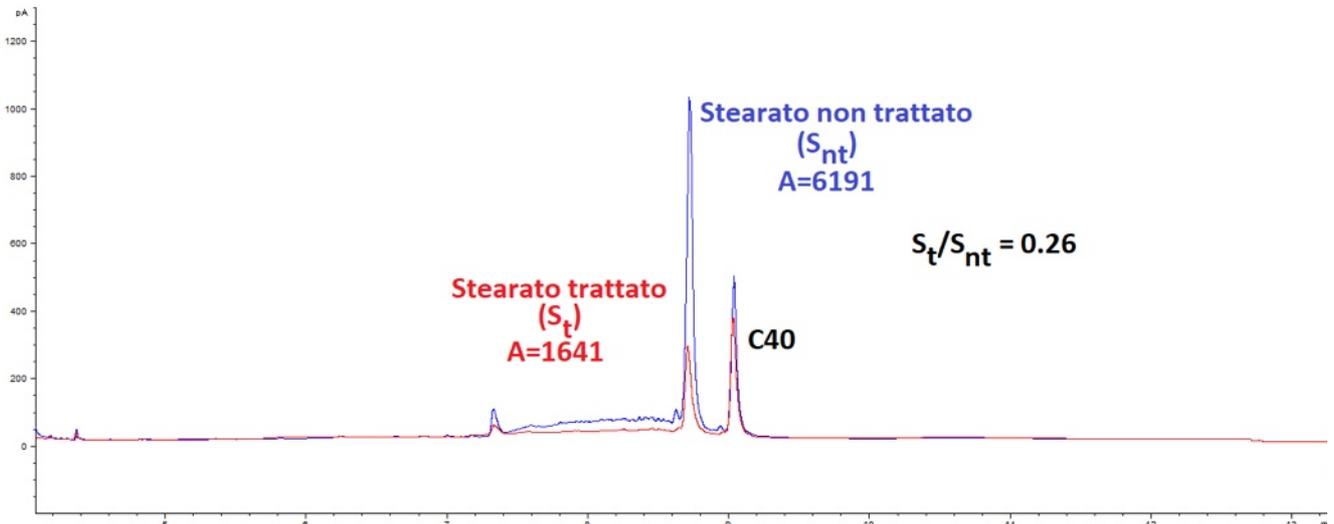


Fig.2: Verifica dell'efficienza della purificazione su florasil®

### Valutazione del recupero

Il metodo prescrive un recupero percentuale compreso tra 80% e 110%; la rispondenza a tale requisito è stata verificata per tutte le soluzioni utilizzate per la costruzione della curva di calibrazione, ottenendo valori compresi tra 88% e 104%. A titolo di esempio sono riportati di seguito i calcoli relativi allo standard a concentrazione pari a 0.216 mg/l.

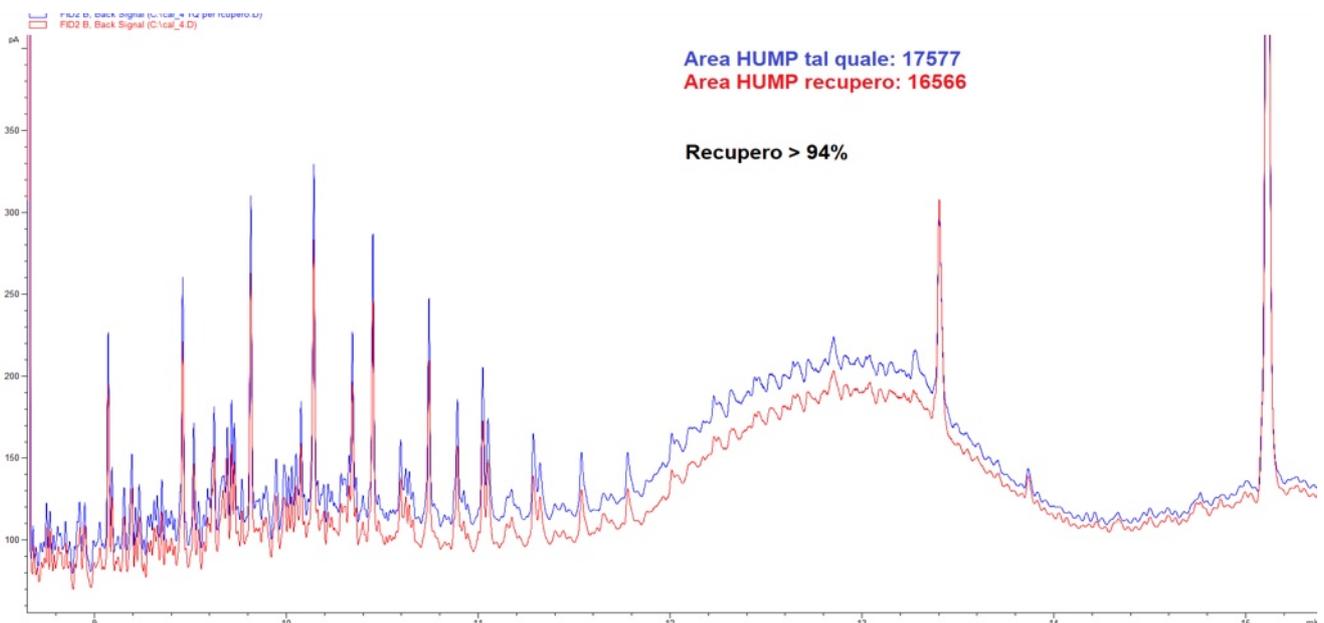


Fig.3: Recupero - calcoli relativi allo standard a concentrazione pari a 0.216 mg/l

## Linearità e Ripetibilità

La calibrazione ottenuta in matrice, in completa automazione, copre il range 43-1260 µg/l, come evidenziato in figura 4.

Accuratezza e precisione sono state valutate su 6 ripetizioni di un campione spiked a concentrazione pari a 500 µg/l, figura 5.

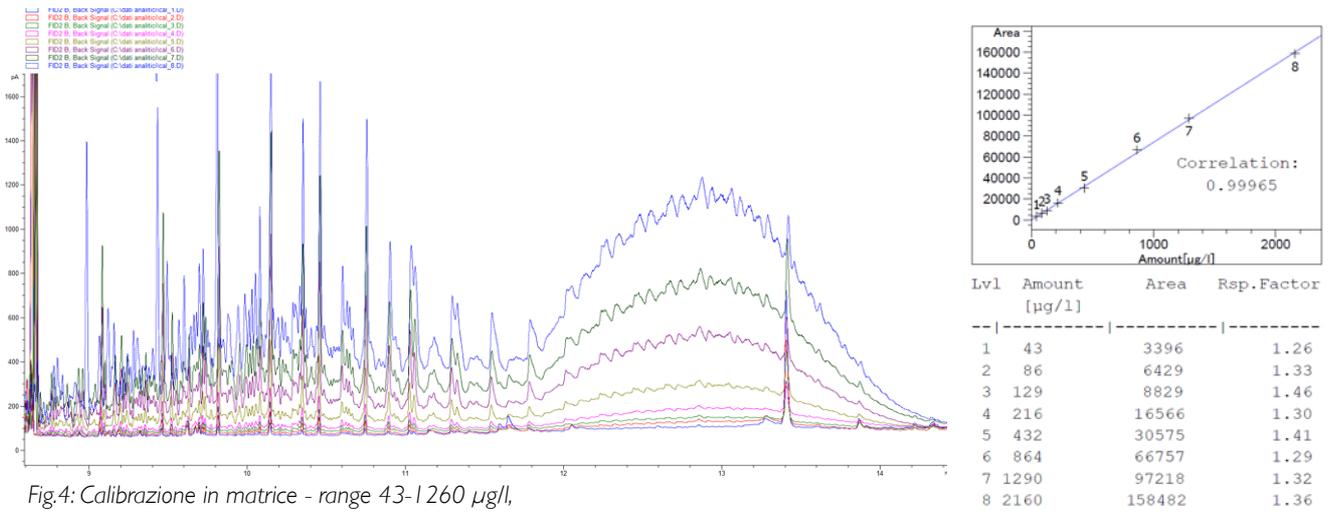


Fig.4: Calibrazione in matrice - range 43-1260 µg/l,

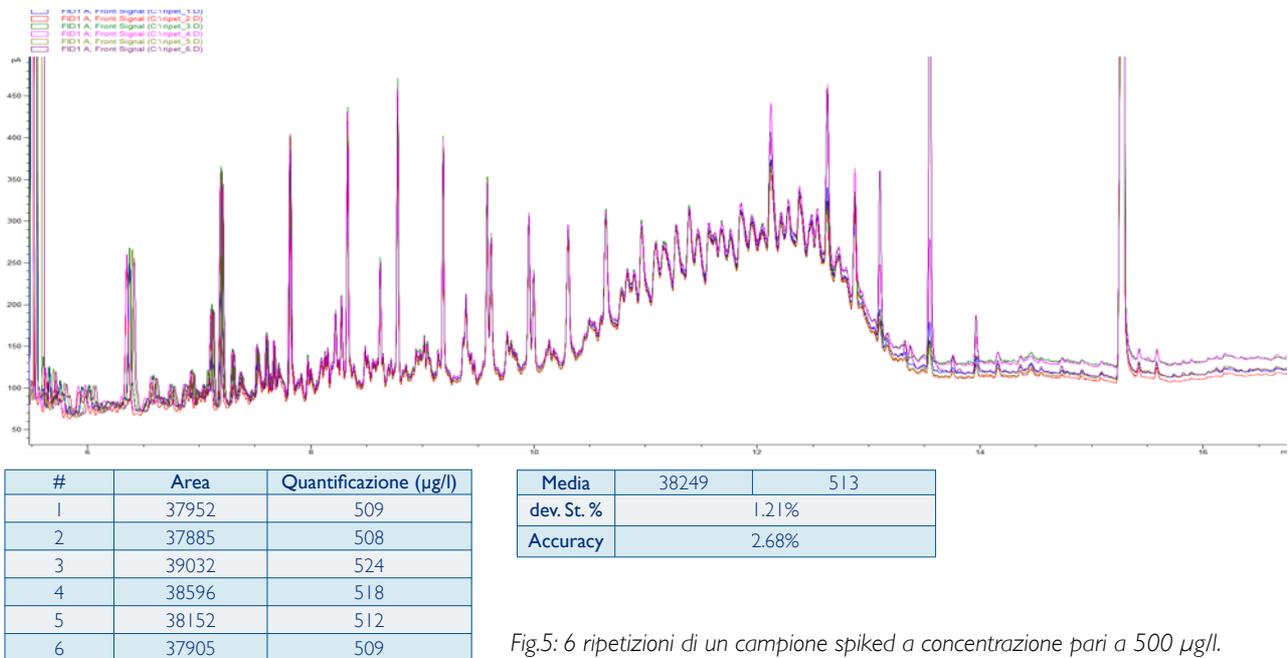


Fig.5: 6 ripetizioni di un campione spiked a concentrazione pari a 500 µg/l.

## Conclusioni

La stazione preparativa proposta consente di:

- Ridurre la quantità di campione necessario per l'analisi di oltre un ordine di grandezza
- Limitare il volume di solvente a meno di 2 ml per campione
- Automatizzare l'intero processo
- Evitare la fase di evaporazione
- Raggiungere ottimi livelli di LOQ e LOD
- Soddisfare i requisiti della metodica ufficiale

- Condurre interamente la determinazione dell'indice idrocarburico
- Eliminare la contaminazione da silossani

Garantendo in tal modo una maggiore produttività e riducendo al minimo gli errori casuali derivanti da un approccio interamente manuale

**Attraverso un minimo upgrade, è inoltre possibile il processamento di terreni e rifiuti.**