



Analisi di oli minerali in packaging & food.

Speciazione on-line LC-GC di frazioni alifatiche e aromatiche (MOSH/MOAH)

Nell'ottica di rispondere alle esigenze analitiche, di produttività e di automazione, SRA ha sviluppato un analizzatore per analisi on-line in grado di gestire all'interno della sequenza analitica sia la separazione delle fasi idrocarburiche sia l'iniezione delle stesse in GC-FID.

Introduzione

Nella valutazione dell'idoneità degli imballaggi ha particolare importanza la classe denominata: materiali e oggetti a contatto con gli alimenti (MOCA), di grande attualità è la valutazione e la determinazione del contenuto di oli minerali negli imballaggi destinati al confezionamento di prodotti alimentari. In virtù della potenziale tossicità, l'eventuale presenza di idrocarburi deve essere accuratamente monitorata in particolare in tutti i materiali prodotti a partire, in misura variabile, da carta di riciclo.

E' fondamentale non solo il dosaggio dei cosiddetti Oli Minerali (MO), ma anche la caratterizzazione della composizione degli stessi in termini di frazione alifatica e aromatica; tale distinzione si esplicita in: MOAH Mineral Oil Aromatic Hydrocarbons, e MOSH Mineral Oil Saturated Hydrocarbons.

Pur non esistendo al momento una legislazione ad hoc, molti enti stanno lavorando per armonizzare i metodi di analisi nell'ottica di ottenere dati analitici omogenei; tra i lavori più accreditati, è da annoverare lo studio effettuato presso il Kantonales Labor di Zurigo (CH), che rappresenta ad oggi la via maestra non solo per l'approccio prettamente analitico ma anche per l'attenzione dedicata all'automazione del metodo¹.

Sulla base delle indicazioni emerse da tale lavoro e per soddisfare le esigenze operative dei laboratori impegnati in questa specifica applicazione SRA ha sviluppato il sistema on-line di seguito descritto

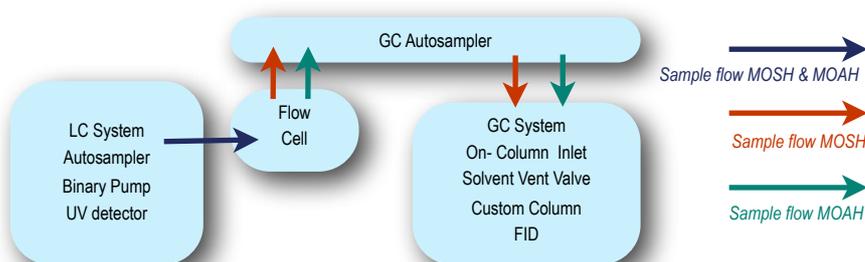


L'analizzatore è costituito da:

- Sistema preparativo LC con rivelatore UV
- Cella di flusso per prelievi isocinetici o in modalità "split sampling" delle frazioni eluite in LC
- Campionatore multifunzione MPS per la gestione di prelievo/stoccaggio/iniezione delle frazioni eluite in LC
- Sistema GC-FID equipaggiato con iniettore COC e sistema Solvent Venting

Il campione introdotto nel sistema LC viene separato nella componente: alifatica ed aromatica. Il rivelatore UV è in grado, con opportuni accorgimenti, di monitorare l'uscita di entrambe le frazioni.

L'eluato viene inviato ad una cella di flusso dalla quale l'autocampionatore preleva le frazioni. Il prelievo può essere effettuato in regime isocinetico (raccolta completa) o in modalità "split sampling" (raccolta parziale).



Risultati sperimentali

Al fine di valutare l'efficienza del sistema, in accordo con il lavoro di riferimento di Grob et al., è stata processata una miscela contenente una serie di idrocarburi alifatici ed aromatici.

Soluzione MOSH: dodecano, tetradecano, esadecano, colestano

Soluzione MOAH: 1,3,5-tri-terbutilbenzene, esilbenzene, fenilnonano, bifenile, perilene

La miscela contenente tutti e nove gli analiti è stata iniettata nel sistema LC, le frazioni separate sono state raccolte ed iniettate nel sistema GC-FID.

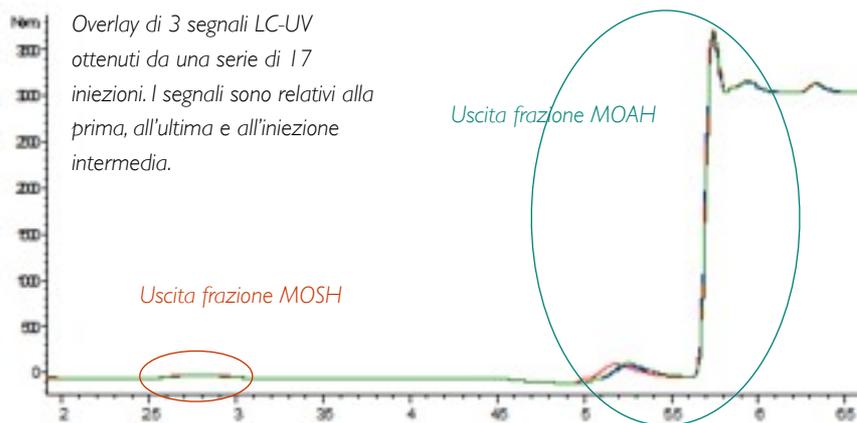
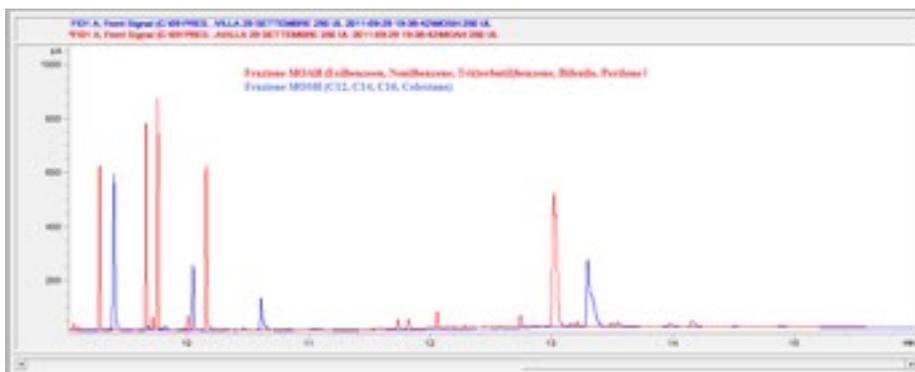
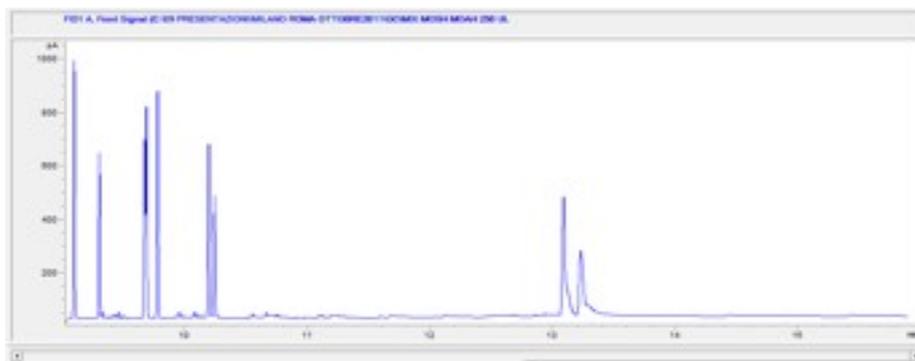
I risultati sono visualizzati nei cromatogrammi a fianco. È evidente come la separazione tra le fasi sia del tutto soddisfacente

Oltre all'efficienza separativa, si sottolinea con i cromatogrammi riportati a fianco la robustezza del sistema LC.

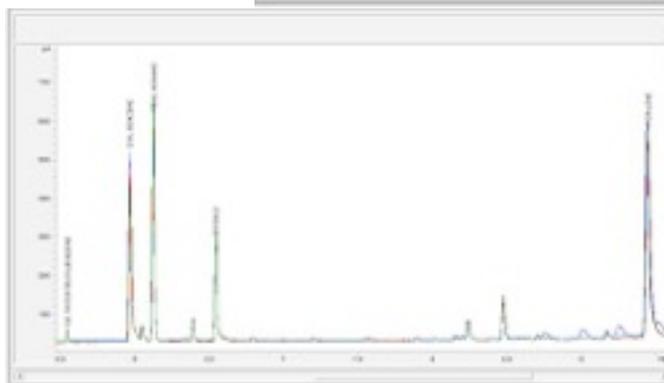
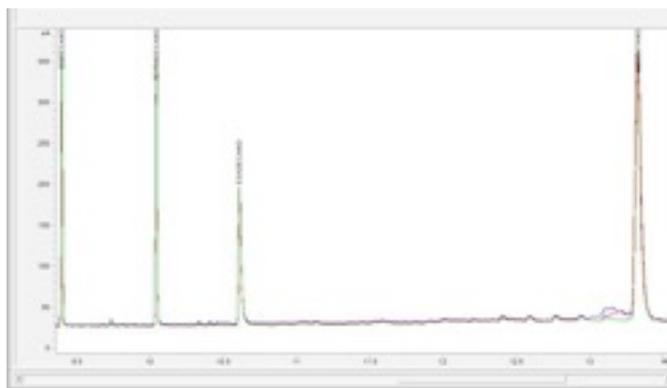
Al fine di valutare la robustezza del sistema nel suo complesso, la ripetibilità della separazione LC è condizione necessaria ma non sufficiente: è infatti indispensabile che la stessa affidabilità nel tempo venga mantenuta anche sul prelievo e sulla separazione cromatografica in GC. Questa condizione viene soddisfatta e a fianco si riporta la sovrapposizione per le frazioni MOSH e MOAH, di tre iniezioni (#1, #10, #20) relative ad una sequenza on-line di 20 processi separativi consecutivi.

È garantita un'eccellente ripetibilità relativamente a tutti gli aspetti del processo, ovvero:

- Separazione LC
- Prelievo dalla cella di flusso
- Iniezione di 100 µl in modalità LV-COC (vedi oltre)
- Acquisizione GC-FID



Frazione MOSH Overlay di 3 tracciati GC-FID ottenuti da una serie di 20 iniezioni



Frazione MOAH Overlay di 3 tracciati GC-FID ottenuti da una serie di 20 iniezioni

Sensibilità

L'orientamento attuale è quello di ritenere accettabili LOQs attestati sulle centinaia di ppb.

Tale limite è difficilmente raggiungibile, iniettando volumi standard (pochi μl), anche a fronte di una fase di concentrazione dell'estratto.

È stato pertanto adottato un diverso approccio: il sistema è stato configurato in modo da poter iniettare fino a 250 μl (in Solvent Vent), mantenendo comunque la bassa discriminazione garantita dall'iniettore COC.

In tali condizioni, sui singoli analiti, è possibile scendere fino ai livelli richiesti, come risulta dalle curve di calibrazione riportate a fianco.

Curve di calibrazione

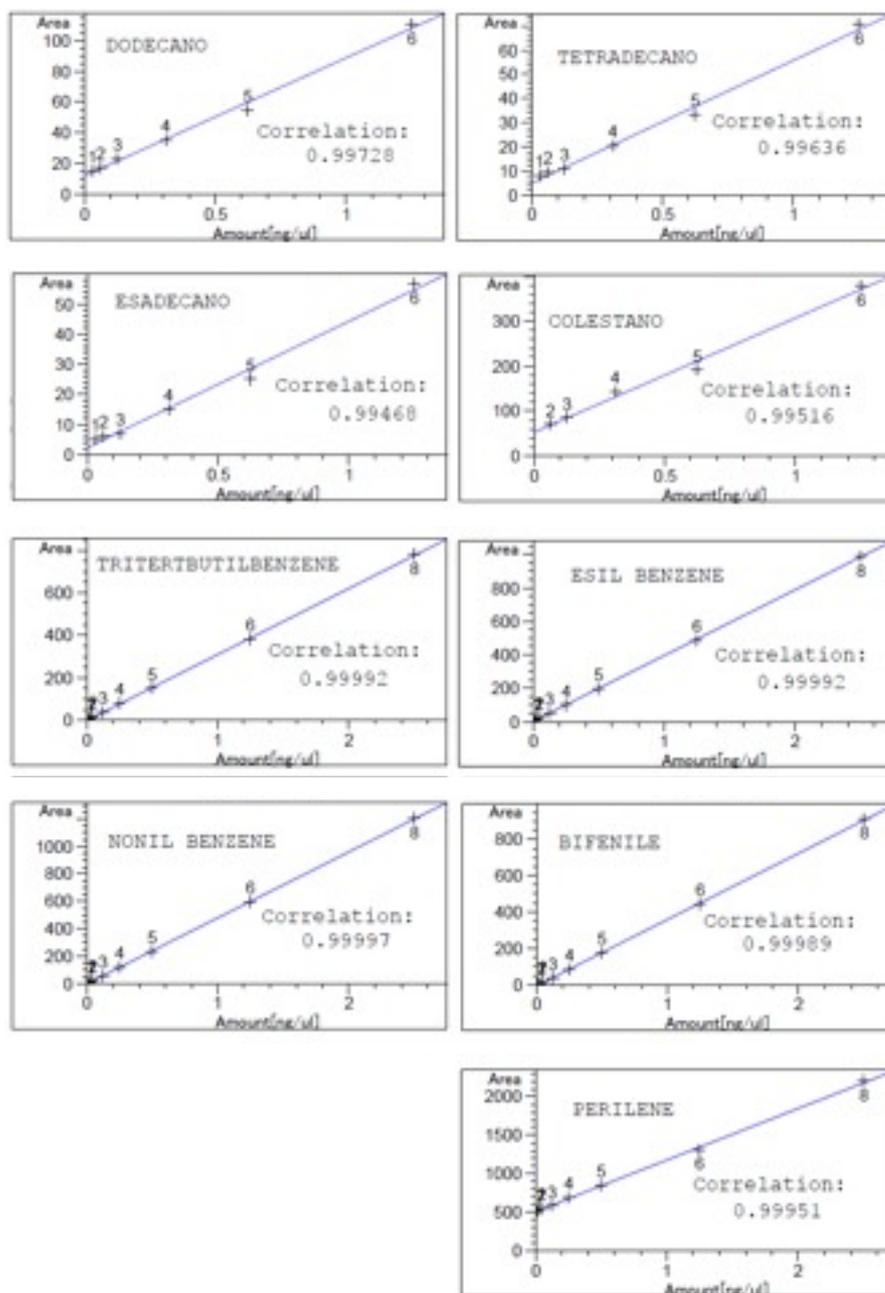
Le curve di calibrazione sui singoli analiti sono state ottenute drogando 10 g di campione (pasta di semola di grano duro).

Il campione è stato sottoposto ad estrazione con 10 ml di esano in bagno a ultrasuoni per 24h.

Una aliquota dell'estratto (senza ulteriori manipolazioni) è stata processata nel sistema LC-GC.

Iniezione: 250 μl

Intervallo di calibrazione: 0,1 ÷ 2 ppm (TQ)



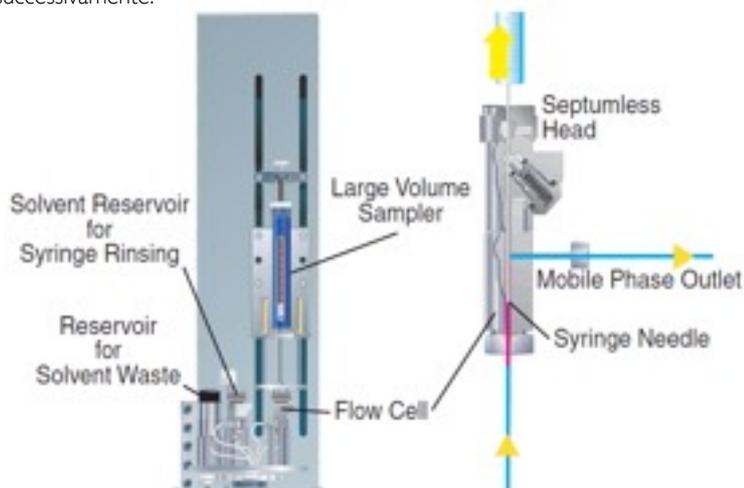
Bibliografia

¹Cfr: "Aromatic Hydrocarbons of Mineral Oil Origin in Foods: Method for Determining the Total Concentration and First Results", Maurus Bledermann, Katell Fiselier and Koni Grob, JAF 2009, 57, 8711-8721

L'interfacciamento tra il sistema preparativo LC e analitico GC è garantito da due elementi distintivi:

Cella di flusso

L'eluato LC fluisce in continuo all'interno della cella; l'autocampionatore preleva in corrispondenza dell'uscita delle due frazioni e inietta in modalità on-column in GC. In alternativa: le frazioni possono essere stoccate in vial e gestite/iniettate successivamente.



SRA LC-GC Coupling System

Tale sistema è stato interamente sviluppato da SRA Instruments e consiste in un modulo di interfacciamento segnali e in un software ad esso completamente dedicato.

Il modulo ha il compito di gestire tutti i segnali di remoto provenienti dal sistema LC e dal sistema GC, trasformandoli in comandi operativi per attivare le fasi di raccolta delle due frazioni.

L'utilizzo di un evoluto algoritmo di triggering del segnale UV del detector; permette di riconoscere, in maniera univoca, il picco da prelevare all'interno della cella, eliminando picchi di matrice che potrebbero generare falsi segnali.

Il sistema permette di operare sia in **modalità online**: raccolta delle frazioni di interesse e loro iniezione in GC che in **modalità offline**: raccolta delle frazioni e loro deposito in vial. Le frazioni raccolte possono essere quindi iniettate in un secondo momento.

