



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 (40.0mg/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 (opzionale) concentrazione sotto flusso di azoto.
- Iniezione in 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.

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 300 µl di solvente.

L'estrazione viene condotta su meno di 20 ml di campione in un **agitatore magnetico termostatabile** a 6 posizioni, il che garantisce la possibilità di lavorare anche in batch. La drastica riduzione di volumi consente di utilizzare circa 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, resa possibile dall'implementazione di un **agitatore oscillante ad elevata efficienza** (fino a 4000 Hz), che garantisce una efficace rimozione di acqua e sostanze polari in pochi secondi.

Infine, la **possibilità di utilizzare siringhe a diversi volumi sulle due torrette** (o, in alternativa, di sostituire in automatico la siringa nelle versioni Robotic^{pro}), permette l'iniezione immediata in GC dell'estratto finale.



Gerstel Quickmix per MPS Robotic^{pro}



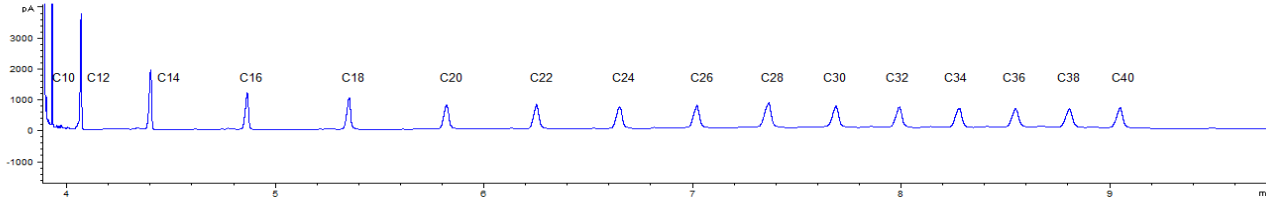
A fianco: Cambio siringa automatico per Gerstel MPS Robotic^{pro}

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 (Fig. 1).



Alkane	Time	Area	Height	Area%	ratio vs C20
C10	3.93	1560	9951	6.8%	111%
C12	4.07	1510	3774	6.5%	108%
C14	4.40	1544	1941	6.7%	110%
C16	4.86	1338	1192	5.8%	95%
C18	5.35	1390	1033	6.0%	99%
C20	5.82	1404	781	6.1%	100%
C22	6.25	1487	804	6.4%	106%
C24	6.65	1413	698	6.1%	101%
C26	7.02	1430	727	6.2%	102%
C28	7.36	1533	800	6.6%	109%
C30	7.69	1484	679	6.4%	106%
C32	7.99	1448	657	6.3%	103%
C34	8.28	1418	622	6.1%	101%
C36	8.55	1355	589	5.9%	97%
C38	8.81	1370	606	5.9%	98%
C40 (>80% vs C20)	9.05	1379	658	6.0%	98%

Fig. 1: Iniezione di 320 µl di alkane mix @ 0.2 mg/l each (cfr metodo 9377-2 sez. 6.9).

Efficienza di purificazione

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

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

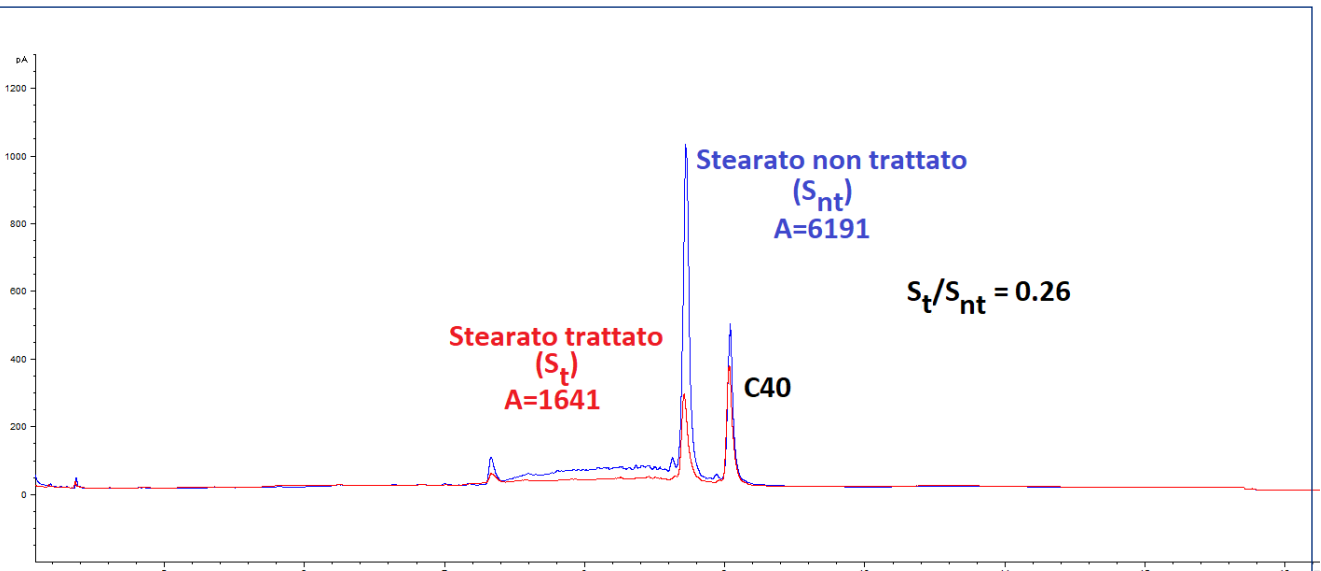
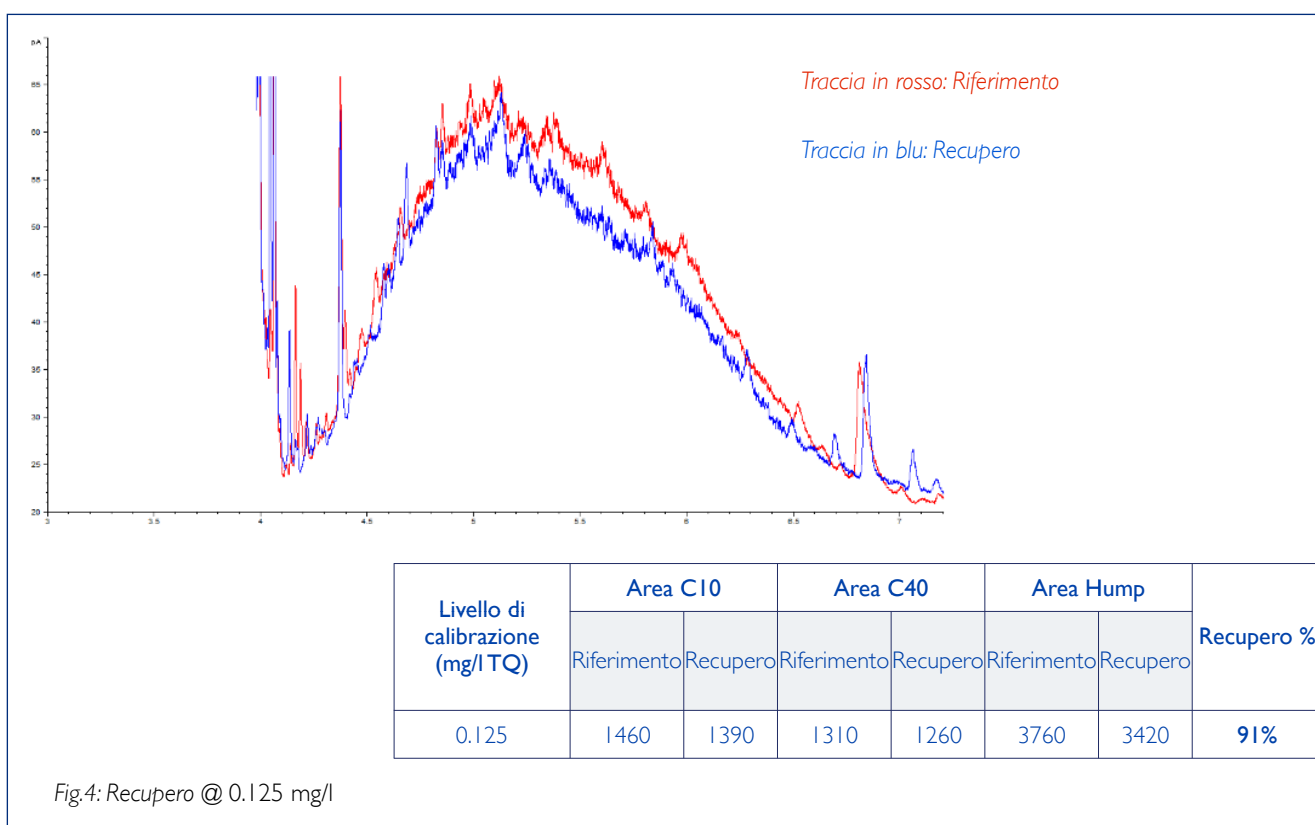
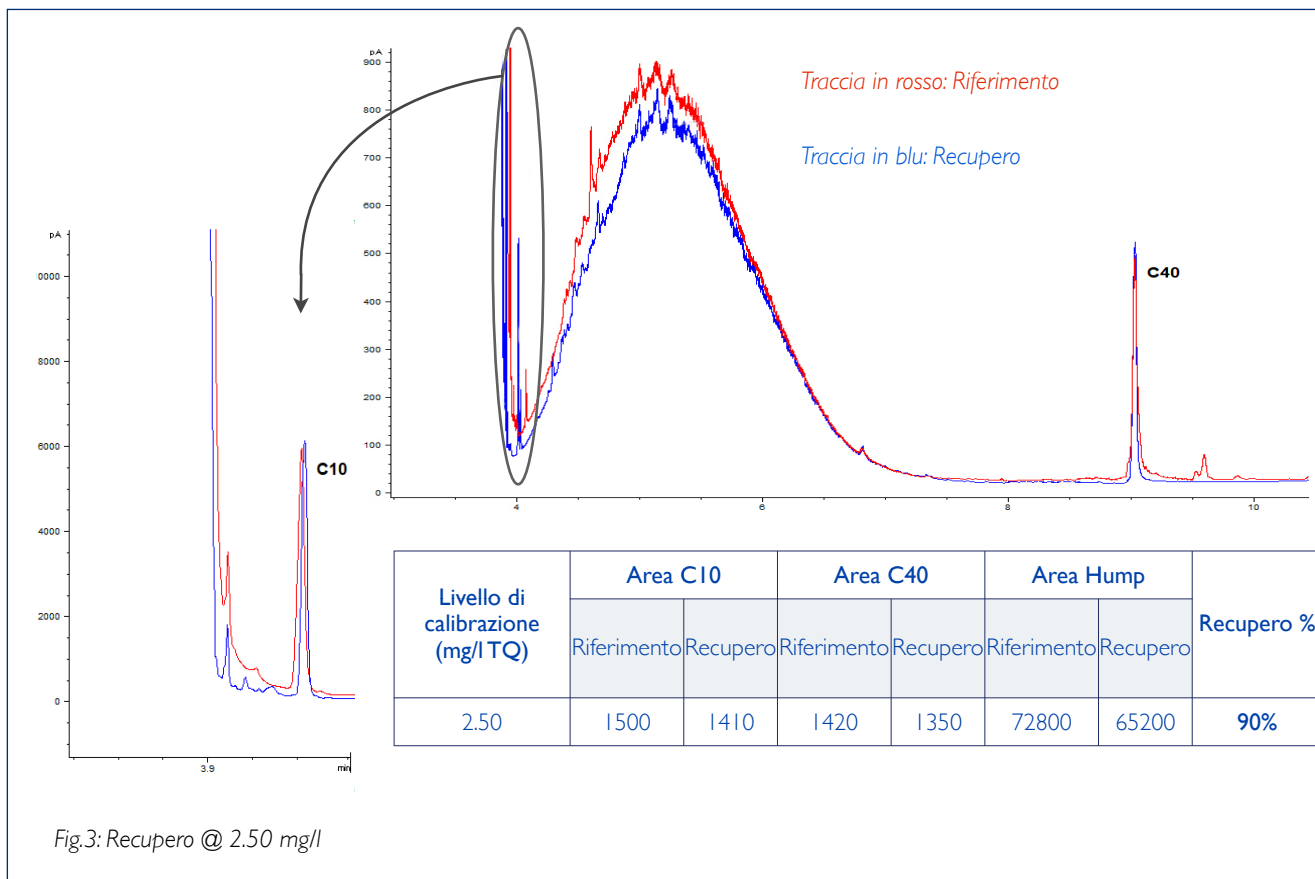


Fig.2: Verifica dell'efficienza della purificazione su florisil®

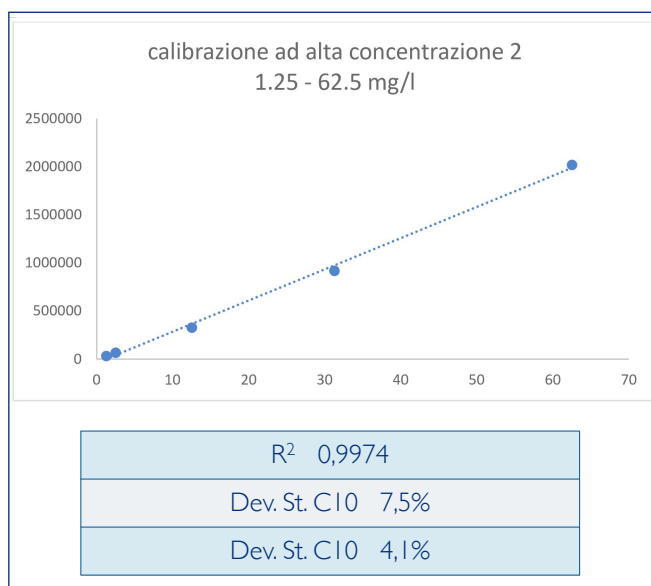
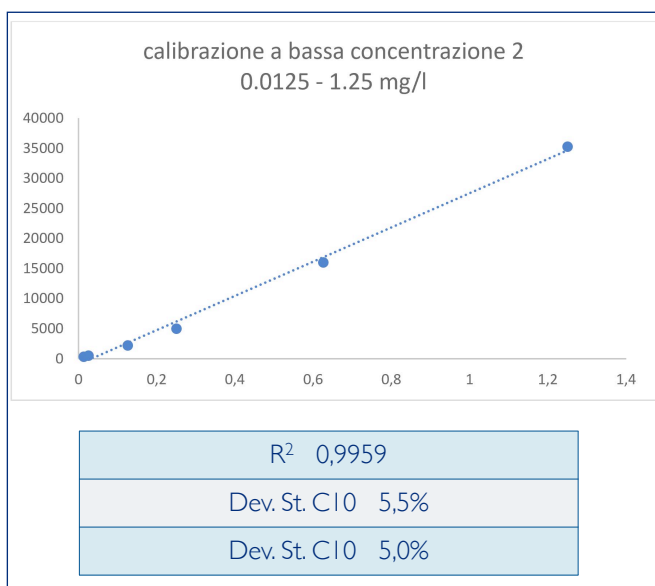
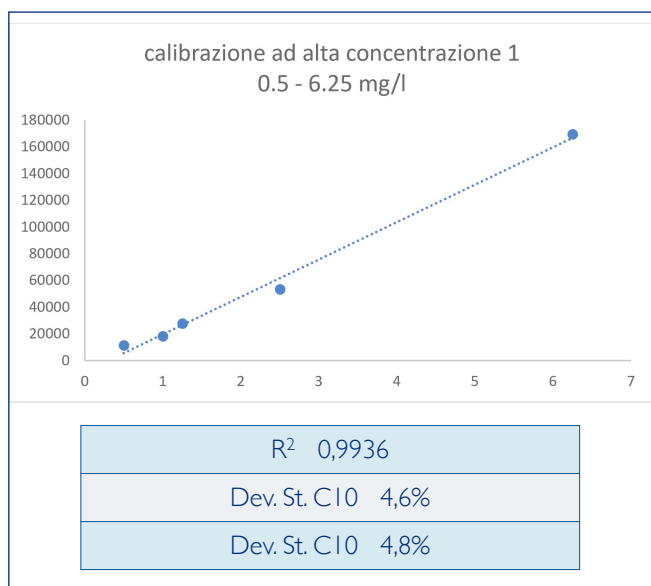
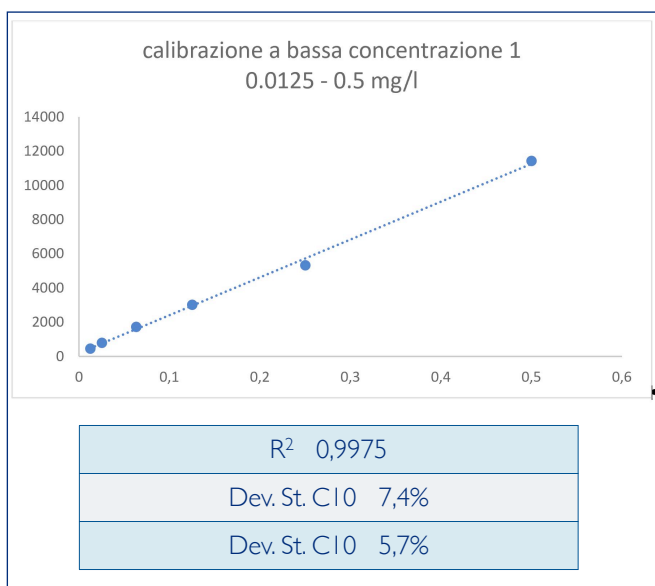
Valutazione del recupero

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 (vedi sezione successiva), ottenendo valori compresi tra 84% e 106%. A titolo di esempio sono riportati di seguito i calcoli relativi agli standard aventi concentrazione pari a 0.125 mg/l e 2.50 mg/l.



Linearità e Ripetibilità

Sono state preparate diverse curve di calibrazione relative a vari intervalli in un range complessivo 0.0125 – 62.5 mg/l. Per ciascuna curva è inoltre stata valutata la ripetibilità interna in termini di deviazione standard sulle aree di C10 e C40.



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.
- Soddisfare i requisiti della metodica ufficiale.

In tal modo la soluzione strumentale garantisce una maggiore produttività, riducendo al minimo gli errori casuali derivanti da un approccio manuale.