



Speciazione MOSH/MOAH tramite piattaforma GC×GC-FID/QTOF

Gli idrocarburi appartenenti alla categoria olio minerale (MOH), suddivisi in saturi (MOSH) e aromatici (MOAH), sono una nota fonte di contaminazione alimentare di diversa origine, potenzialmente presente già nella materia prima o dovuta processi di lavorazione e/o packaging.

Questo argomento è da anni al centro dell'attenzione e fonte di preoccupazione in Europa per il suo potenziale impatto sulla salute dei consumatori, in particolare per quanto riguarda i rischi correlati alla presenza di componenti aromatici multi-anello caratterizzati da elevata tossicità.

Le piattaforme LC-GC-FID attualmente utilizzate come metodologia di riferimento consentono di quantificare le frazioni di contaminanti alifatici ed aromatici, ma la complessità delle matrici può spesso rendere il compito arduo. Inoltre, non è possibile dare informazioni qualitative sulla tipologia di MOSH e MOAH presenti e quindi trarre conclusioni accurate sulla possibile tossicità. L'attuale richiesta da parte dei laboratori in merito all'analisi MOSH/MOAH è quella di poter effettuare, a fronte di campioni positivi, ulteriori e più approfondite indagini volte a meglio caratterizzare le frazioni.

In quest'ottica SRA Instruments ha condotto uno studio mirato a ricercare configurazione strumentale e metodologia analitica per rispondere alle stringenti necessità quali-quantitative richieste per l'analisi MOSH/MOAH. La soluzione offerta si basa piattaforma bi-dimensionale GC×GC in combinazione con rivelazione FID e spettrometria di massa ad alta risoluzione. Questa tecnica permette, a fronte di una preliminare separazione delle due frazioni tramite HPLC, di caratterizzare in modo più dettagliato i profili idrocarburi grazie ad una risoluzione cromatografica superiore.

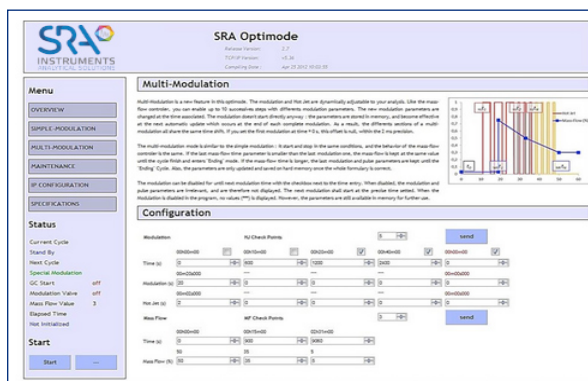
Il modulatore termico Zoex con refrigerazione a circuito chiuso (senza azoto liquido) è stato selezionato per l'eccellente performance cromatografica abbinata ad una elevata flessibilità, qui coadiuvata dall'unità Optimode, un prodotto sviluppato da

SRA Instruments per sfruttare al meglio la potenzialità della modulazione termica ottimizzando il consumo delle risorse. L'impiego della rilevazione in parallelo FID/QTOF consente di ridurre la quantità di campione necessaria limitando i tempi di analisi, garantendo una elevata produttività.

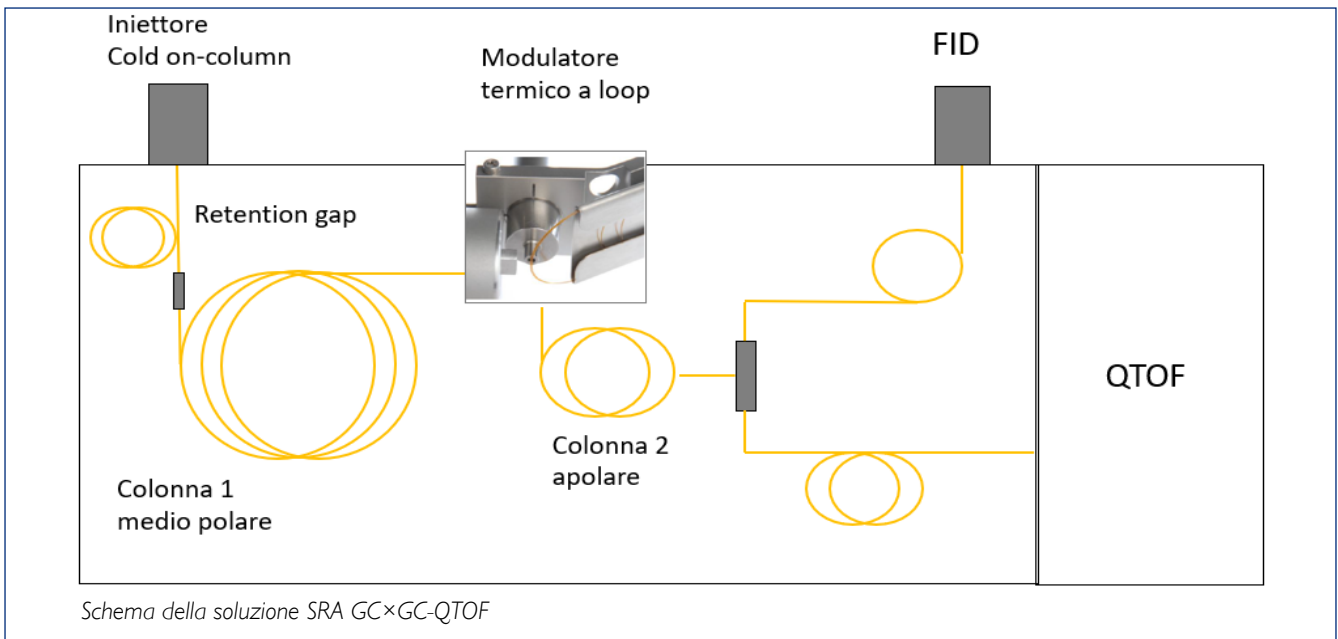


La soluzione SRA GC×GC-QTOF si compone di:

- GC Agilent 8890 - QTOF 7250
- Modulatore termico Zoex ZX2 (senza ausilio di fluidi criogenici)
- Optimode SRA



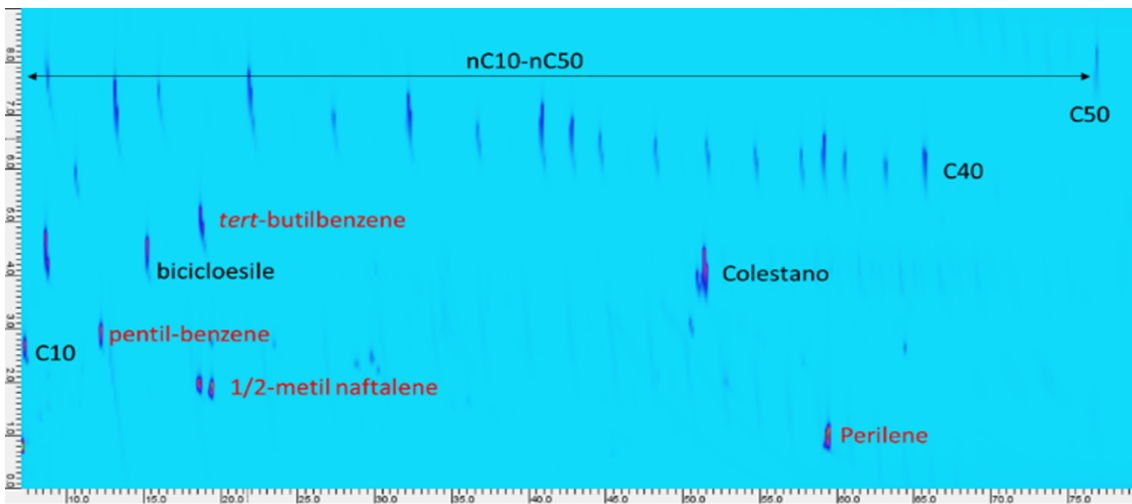
SRA OPTIMODE Control Interface



Performance analitica

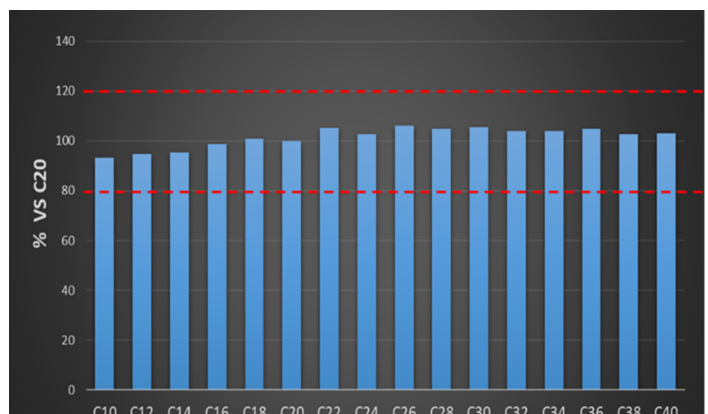
Configurazione e metodo sono stati calibrati in modo da bilanciare la rivelazione in parallelo e ottenere tracciati consistenti tra FID e QTOF. Ciò permette un'agevole traslazione delle informazioni tra i due segnali al fine di facilitare un'efficace integrazione delle informazioni qualitative e quantitative.

L'assenza di discriminazione è stata verificata con esito positivo per composti alifatici ed aromatici nell'intervallo C10-C50. Il recupero, calcolato come risposta al FID rispetto all'alcane lineare C20 preso come riferimento, è stato in tutti i casi compreso tra 80 e 120%.



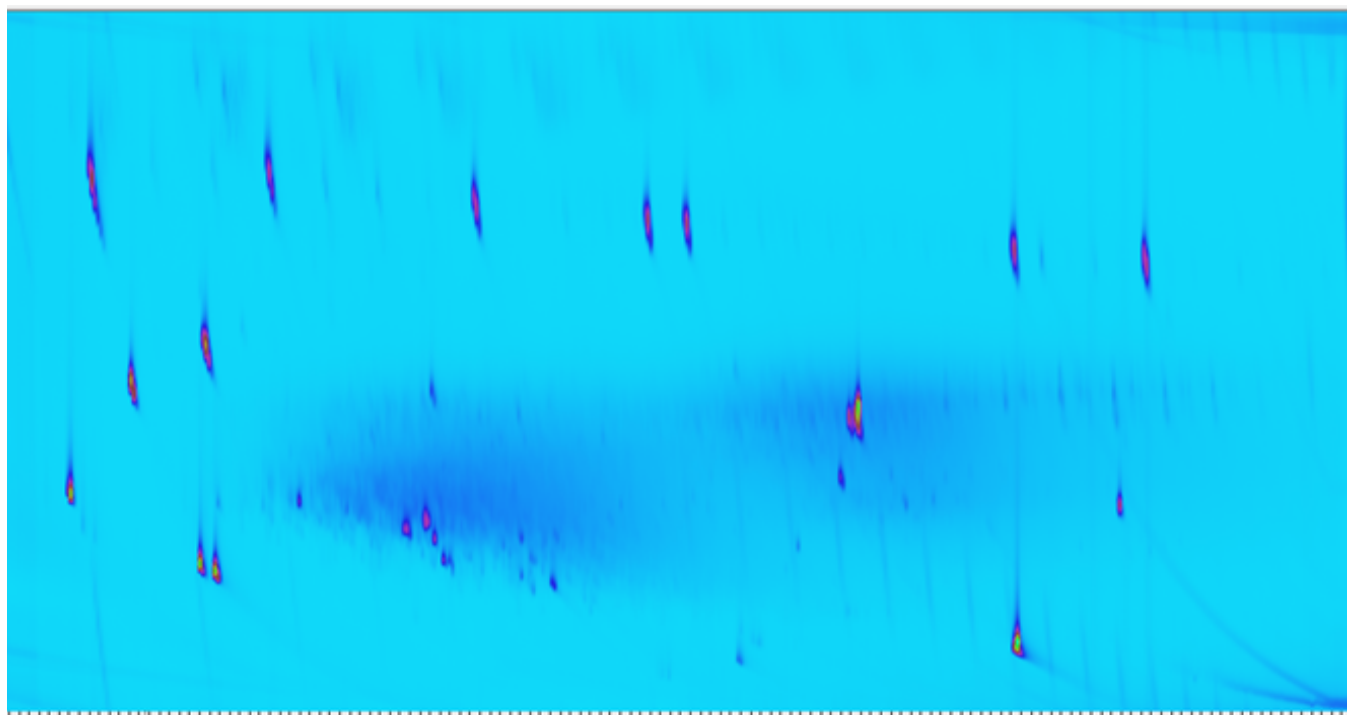
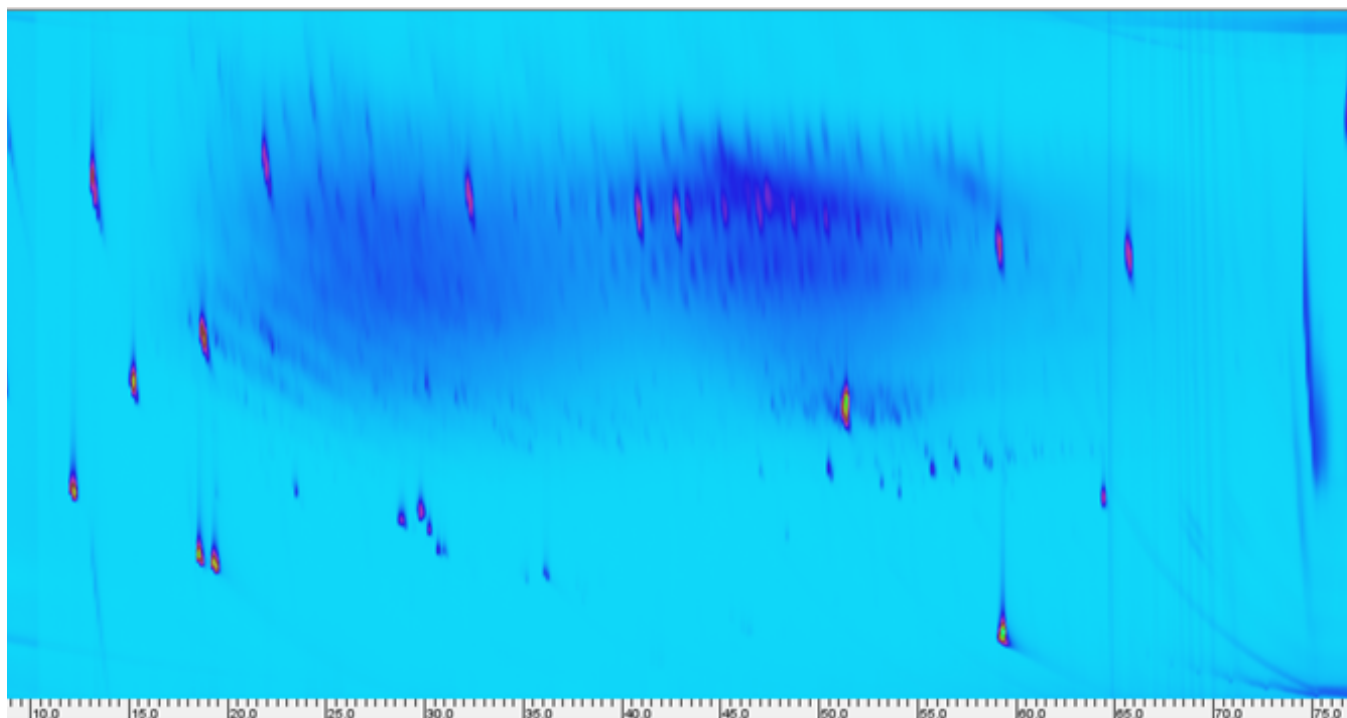
Profilo di eluizione 2D per alcani lineari C10-50 e marker alifatici (in nero) e aromatici (in rosso).

Test discriminazione di alcani lineari

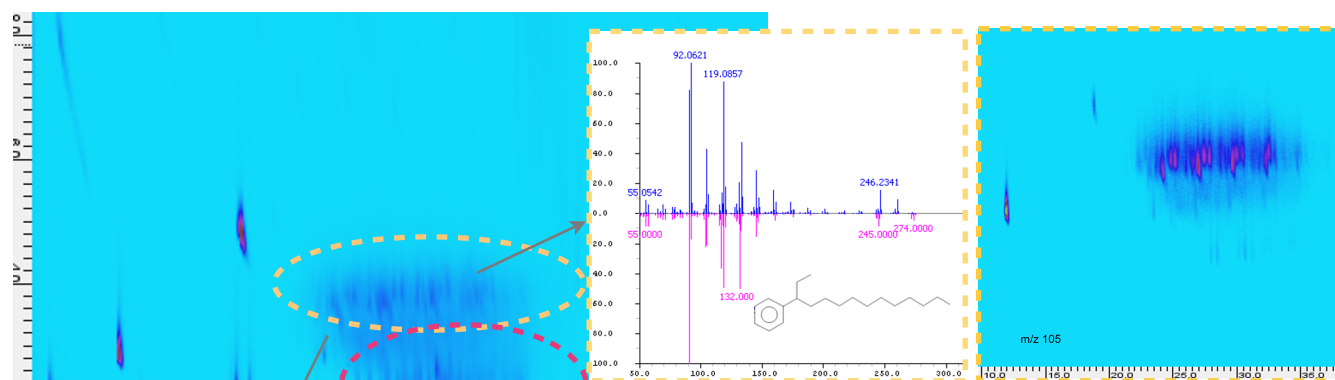


I profili cromatografici 2D ottenuti per matrici reali - campioni e lubrificanti possibile fonte di contaminazione - evidenziano il valore aggiunto dell'approccio bidimensionale. Composti e gruppi chimici vengono distribuiti nello spazio di separazione seguendo una logica dettata dalla proprietà chimico fisiche e relative interazioni con le fasi selezionate. La separazione è più dettagliata e informativa, ciò permette di trarre conclusioni più accurate e sulla composizione delle miscele complesse.

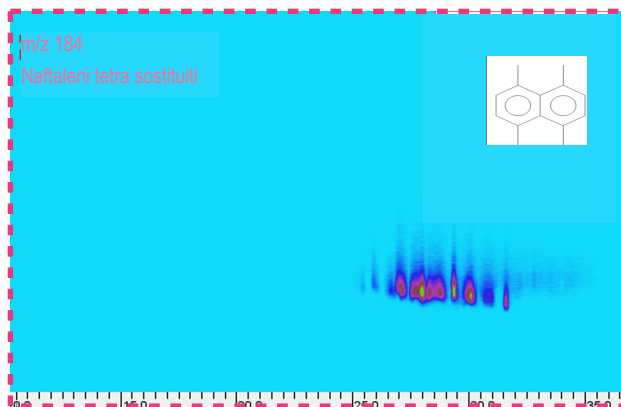
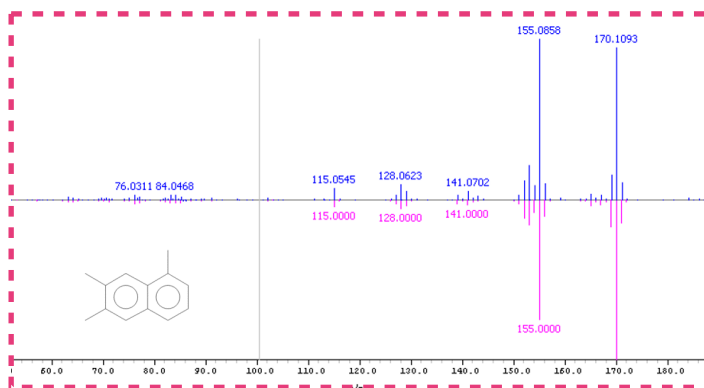
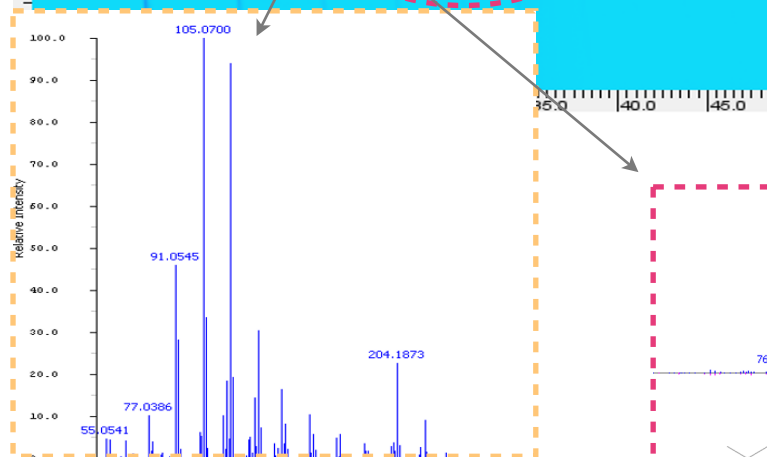
L'alto grado di complessità delle miscele idrocarburiche rende i tracciati altamente specifici e quindi idonei a una mappatura selettiva. Ciò si può rivelare particolarmente efficace per un approccio di tipo fingerprinting mirato a una rapida identificazione qualitativa rapida ed affidabile delle contaminazioni.



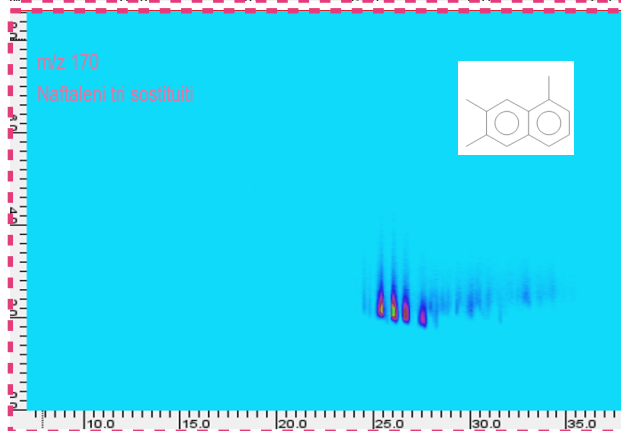
Profili di eluzione 2D al FID per frazioni MOSH e MOAH di miscele di lubrificanti precedentemente separati tramite HPLC. Entrambe le frazioni sono state fortificate con miscele standard di alcani lineari e marker.



Benzeni mono sostituiti



m/z 194
Nafaleni tetra sostituiti



m/z 170
Nafaleni tri sostituiti

Cromatogramma 2D al QTOF per la frazione MOAH di un lubrificante con esempi di caratterizzazione qualitativa.

Conclusioni

La piattaforma GC×GC-FID/QTOF consente di apprezzare la caratterizzazione delle complesse frazioni alifatiche e aromatiche in modo molto più dettagliato ed accurato rispetto alla GC ID. La soluzione sviluppata combina buone prestazioni ed elevata flessibilità, ponendosi come un potente strumento analitico, complementare alla metodologia tradizionale, per indagini di conferma e approfondimento su campioni positivi alla contaminazione.