



Idrocarburi nel suolo secondo D.Lgs 152/06

Davide Facciabene

Product Specialist GC & GC-MS



D.Lgs 152/06

Obiettivo: Tutela dell'ambiente naturale

Parte I: la definizione dell'ambito di applicazione della disciplina e le finalità

Parte II: le procedure per la Valutazione di Impatto Ambientale –VIA-, della Valutazione Ambientale Strategica – VAS – e dell'IPPC, Integrated Pollution Prevention and Control

Parte III: la difesa del suolo e la lotta alla desertificazione, la tutela delle acque dall'inquinamento e la gestione delle risorse idriche

Parte IV: la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti contaminati

Parte V: la tutela dell'aria e la riduzione delle emissioni in atmosfera

Parte VI: la tutela risarcitoria contro i danni all'ambiente

Idrocarburi – Definizione chimica

Insieme di composti organici costituiti da atomi di carbonio e idrogeno.

Oltre 130 mila suddivisi in due classi

Aromatici

Monoaromatici (BTEX...)
Nafteno-aromatici
IPA

Alifatici

Saturi (alcani)
Insaturi (alcheni e alchini)

- lineari (n)
- ramificati (iso)
- ciclici

Idrocarburi nel suolo secondo D.Lgs 152/06

DLgs 152/06 – Parte IV – Titolo V – Allegato V - Tab. 1

Idrocarburi leggeri $C \leq 12$	10 mg/kg ss siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale
	250 mg/kg ss siti ad uso industriale e commerciale
Idrocarburi pesanti $C > 12$	50 mg/kg ss siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale
	750 mg/kg ss siti ad uso industriale e commerciale

...il parametro idrocarburi viene considerato un indicatore di contaminazione di origine petrolifera...

Idrocarburi nel suolo secondo D.Lgs 152/06

DLgs 152/06 – Parte IV – Titolo V – Allegato V - Tab. 1
Parametro rappresentativo, la cui determinazione analitica è strettamente legata al metodo di prova.

La normativa non definisce in modo univoco il parametro idrocarburi, le metodiche di campionamento ed analisi e molte volte i valori limite sono espressi in modo diversificato.

Per questo ed altri motivi nel 2008 l'ISPRA ha istituito un gruppo di lavoro nazionale formato da APAT-ARPA/APPA, ISS, CNR-IRSA, ICRAM, CRA per:

- 1) Definire il parametro idrocarburi
- 2) Definire i metodi di analisi per le diverse matrici ambientali
- 3) Procedura di analisi degli idrocarburi nel suolo

Idrocarburi C > 12 nel suolo - Definizione operativa

“L'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo, possono essere rilevati mediante gascromatografia con rivelatore di fiamma (GC-FID), su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-dodecano e del n-tetracontano”

Riferimento bibliografico:

Procedura per l'analisi degli idrocarburi >C12 in suoli contaminati (Manuali e linee guida 75/2011, ISPRA)

Idrocarburi C > 12 nel suolo - Metodo

Metodo di riferimento: UNI EN ISO 16703

1) Pretrattamento

Essiccamento e cernita granulometrica

2) Estrazione con solvente

Sonicazione, Bagno ultrasuoni, agitazione meccanica, ASE

3) Purificazione

Colonna di Florisil

4) Analisi strumentali

GC-FID

Idrocarburi C > 12 nel suolo - Pretrattamento

1) Essiccamento :

Distendere il campione su un letto piano e lasciarlo essiccare all'aria in ambiente protetto



2) Cernita granulometrica:

Pestare il terreno con un matterello ricoperto di gomma e passarlo su setaccio a maglia < 2 mm

3) Misura umidità residua:

Differenza tra la massa di un campione di terra fine e la massa dello stesso campione dopo essiccamento a 105°C fino a massa costante

".. Il risultato finale va espresso sulla sostanza secca del campione ..."

Idrocarburi C > 12 nel suolo - Pretrattamento

Essiccamento :

- Rapidità (2 – 6 ore)
- Ripetibilità
- Conservazione VOC



Idrocarburi C > 12 nel suolo - Estrazione

Pesare 5 – 30 g di campione in contenitore di vetro

Aggiungere un volume doppio di Acetone e agitare per qualche secondo

Aggiungere un volume equivalente di soluzione RTW

Estrarre con ...

Retention Time Window

Soluzione di riferimento in eptano contenente circa 30 ppm di n-tetracontano e 21 ppm n-dodecano

Idrocarburi C > 12 nel suolo - Estrazione



Sonicatore (EPA 3550)

Idrocarburi C > 12 nel suolo - Estrazione



Agitatore meccanico

Idrocarburi C > 12 nel suolo - Estrazione



Bagno ad ultrasuoni (EPA 3550)

Idrocarburi C > 12 nel suolo - Estrazione

ASE - Accelerated Solvent Extraction (EPA 3545)

- massima efficienza di estrazione
- minima quantità di solvente
- riduzione dei tempi
- sistema automatico

Esempio:

10 g di campione

15 ml di solvente

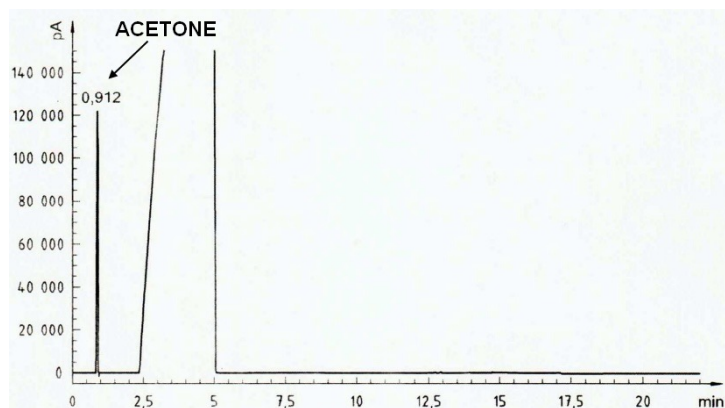
15 minuti



Idrocarburi C > 12 nel suolo - Estrazione

La soluzione estratta va evaporata a piccolo volume e ricostituita a 10 ml con la soluzione RTW.

*"Rimozione dell'acetone dagli estratti.
Lavaggio con acqua in imbuto separatore...
...e passaggio su Solfato di Sodio anidro"*



Idrocarburi C > 12 nel suolo - Purificazione

"Rimozione di sostanze polari, IPA e grasso di origine animale e vegetale"

Florisil su colonna

- 2 g di Florisil
- 2 g di Solfato di Sodio anidro
- non va attivata/lavata con solvente



*"Valutazione idoneità del Florisil...
... analisi del rec. % di una soluzione di Stearil Stearato.
Rec. % < 5%"*

Idrocarburi C > 12 nel suolo – GC-FID

Volume di iniezione: 1 uL

Iniettore:

SSL / PTV / OC 270/300°C – Splitless

Colonna tipo 5% (TR-5, TG-5ms)

30m 0,25/0,32 mm 0.25/1 um [PTV/SSL]

15m 0,32 mm 0,25 um [OC]

Forno:

80°C per 1 min

20°C/min >>> 320°C per 30 min

FID:

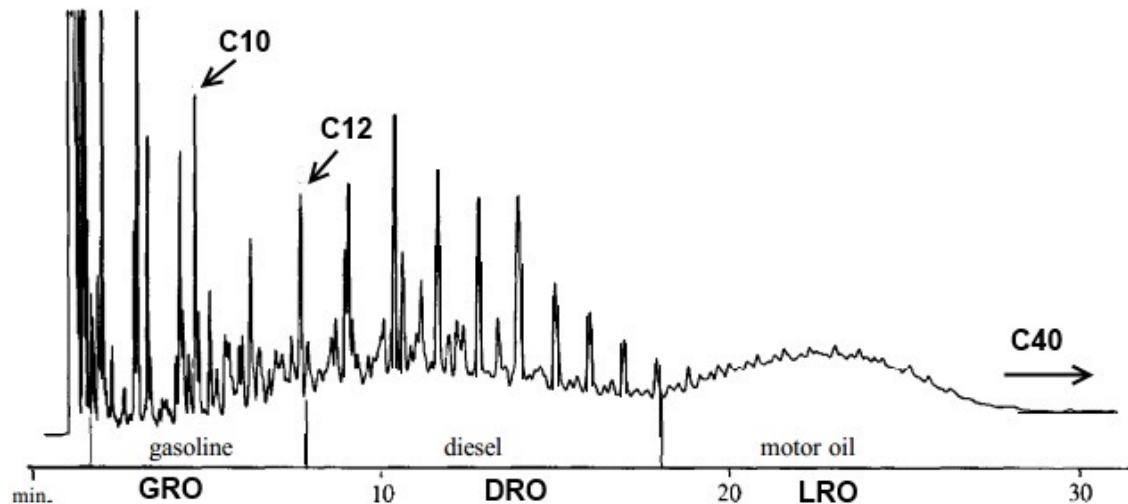
350°C – Aria/H₂ 300/30 ml/min – N₂ 30 ml/min



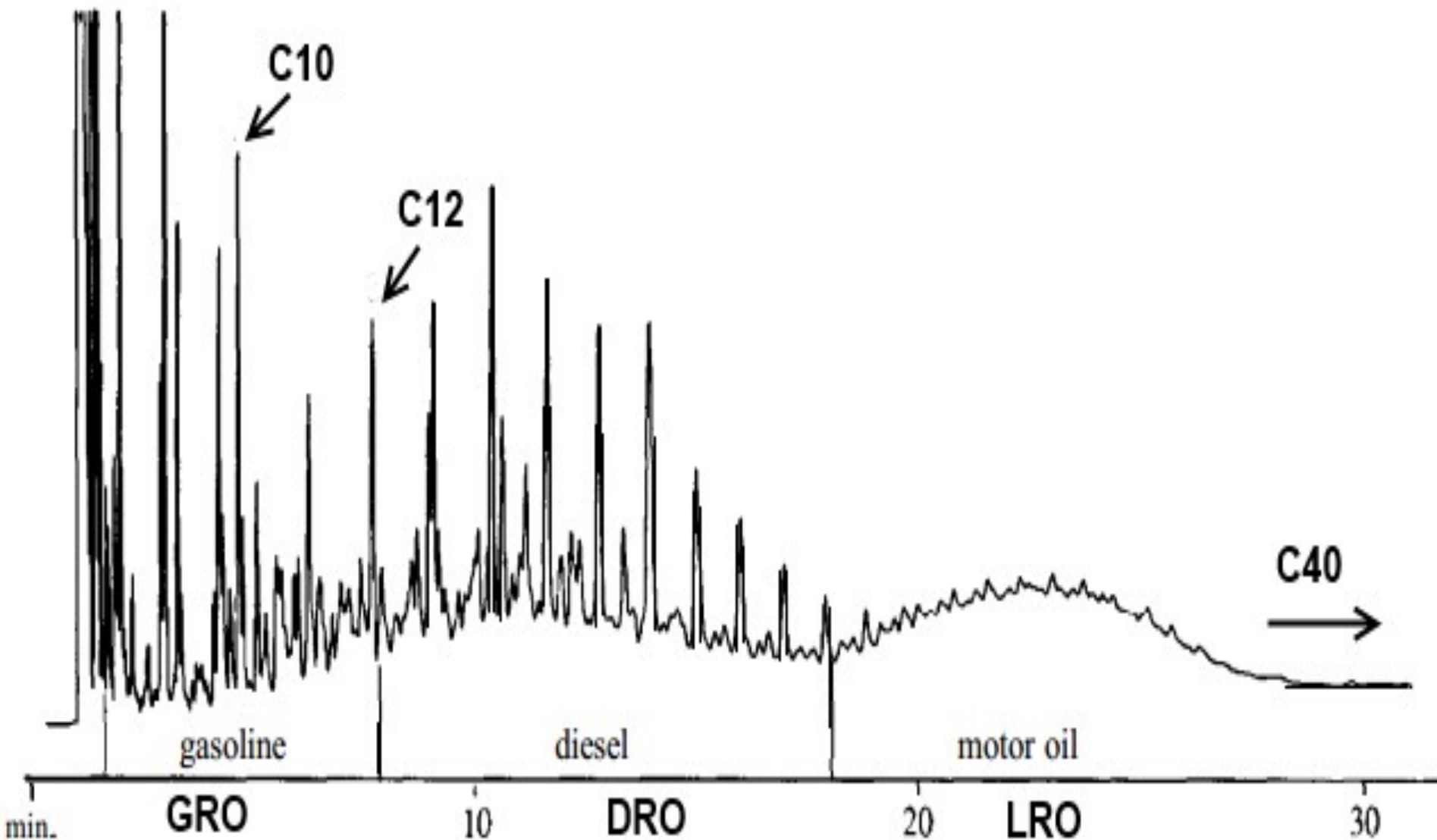
Idrocarburi C > 12 nel suolo – Taratura

Taratura:

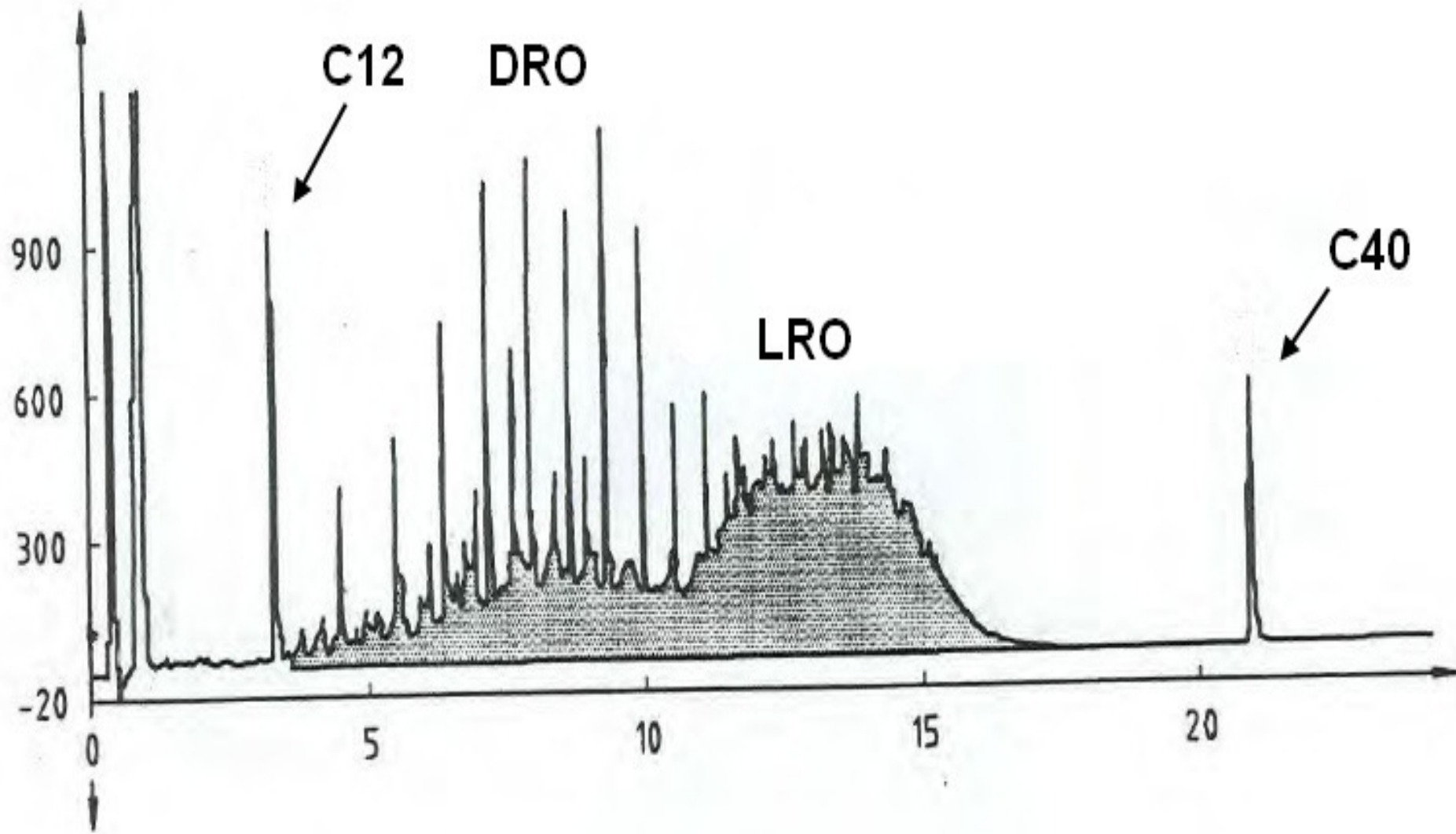
- Regressione lineare su almeno 5 livelli in soluzione di RTW
- Standard di riferimento BAM-K010 (DRO + LRO)
- GRO: Gasoline Range Organic (C6-C10)
- DRO: Diesel Range Organic (C10-C28) [Tipo A]
- LRO: Lubrificant Range Organic (C18-C32) [Tipo B]



Idrocarburi C > 12 nel suolo – Taratura



Idrocarburi C > 12 nel suolo – Cromatogramma



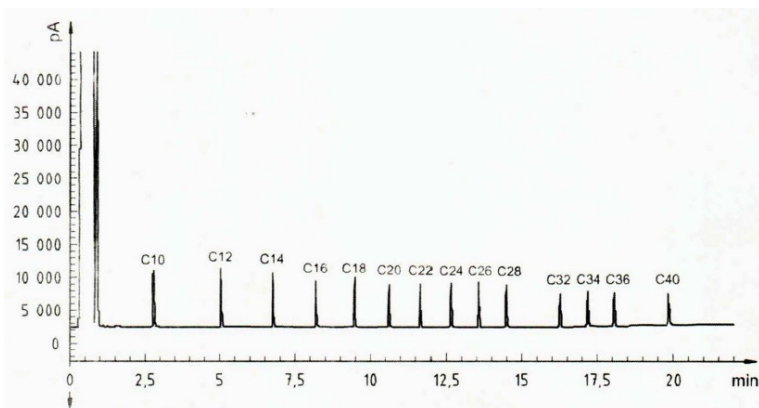
Idrocarburi C > 12 nel suolo – QC Sistema

Controllo prestazioni del sistema

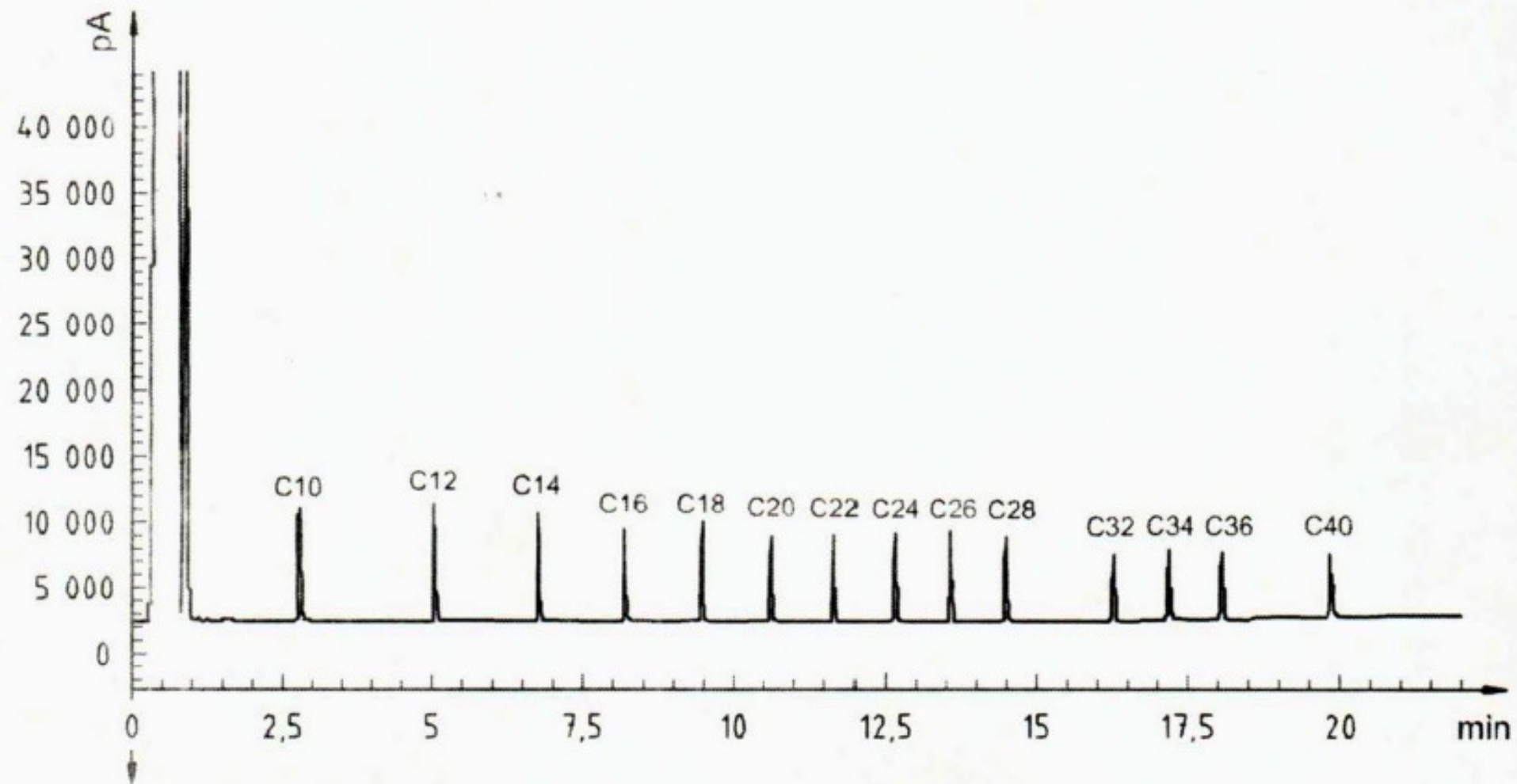
Standard “FLORIDA”

Mix di alcani lineari C8-C40 a 50 ppm per singolo p.a.

- Risoluzione cromatografica
- Rapporto area C40/C20 > 0,80



Idrocarburi C > 12 nel suolo – QC Sistema



Idrocarburi C < 12 nel suolo - Definizione operativa

“L'insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo, possono essere rilevati mediante gascromatografia con rivelatore di fiamma (GC-FID), su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-esano e del n-dodecano”

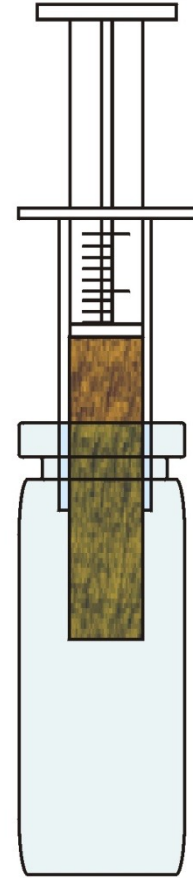
Idrocarburi C < 12 nel suolo - Pretrattamento

Campionamento sul posto mediante mini carotaggio con apposita siringa

Introduzione di un paio di g di campione in vial per spazio di testa tarata

Aggiunta di 10 ml di acqua u.p.

Crimpaggio con apposito tappo



Rajandrea Sethi 2002

Idrocarburi C < 12 nel suolo - Metodo

Metodo di riferimenti: EPA 5021A e EPA 8015D

- EPA 5021A – Spazio di testa statico
- EPA 8015D – GC-FID



Idrocarburi C < 12 nel suolo – GC-FID + HS

Volume di iniezione: 1 mL

Iniettore:

SSL / PTV 250°C – Split – Ratio 1:50

Colonna tipo 5% (TR-5, TG-5ms)

30m 0,25/0,32 mm 0.25/1 um [PTV/SSL]

Forno:

40°C per 5 min

20°C/min >>> 200°C per 2 min

Incubatore:

50 min a 85°C

FID:

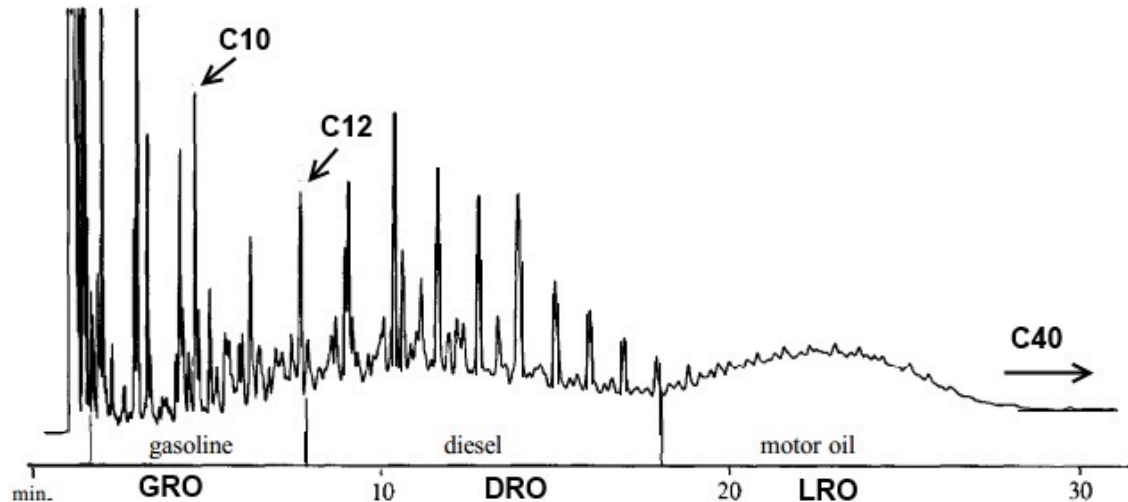
250°C – Aria/H₂ 300/30 ml/min – N₂ 30 ml/min



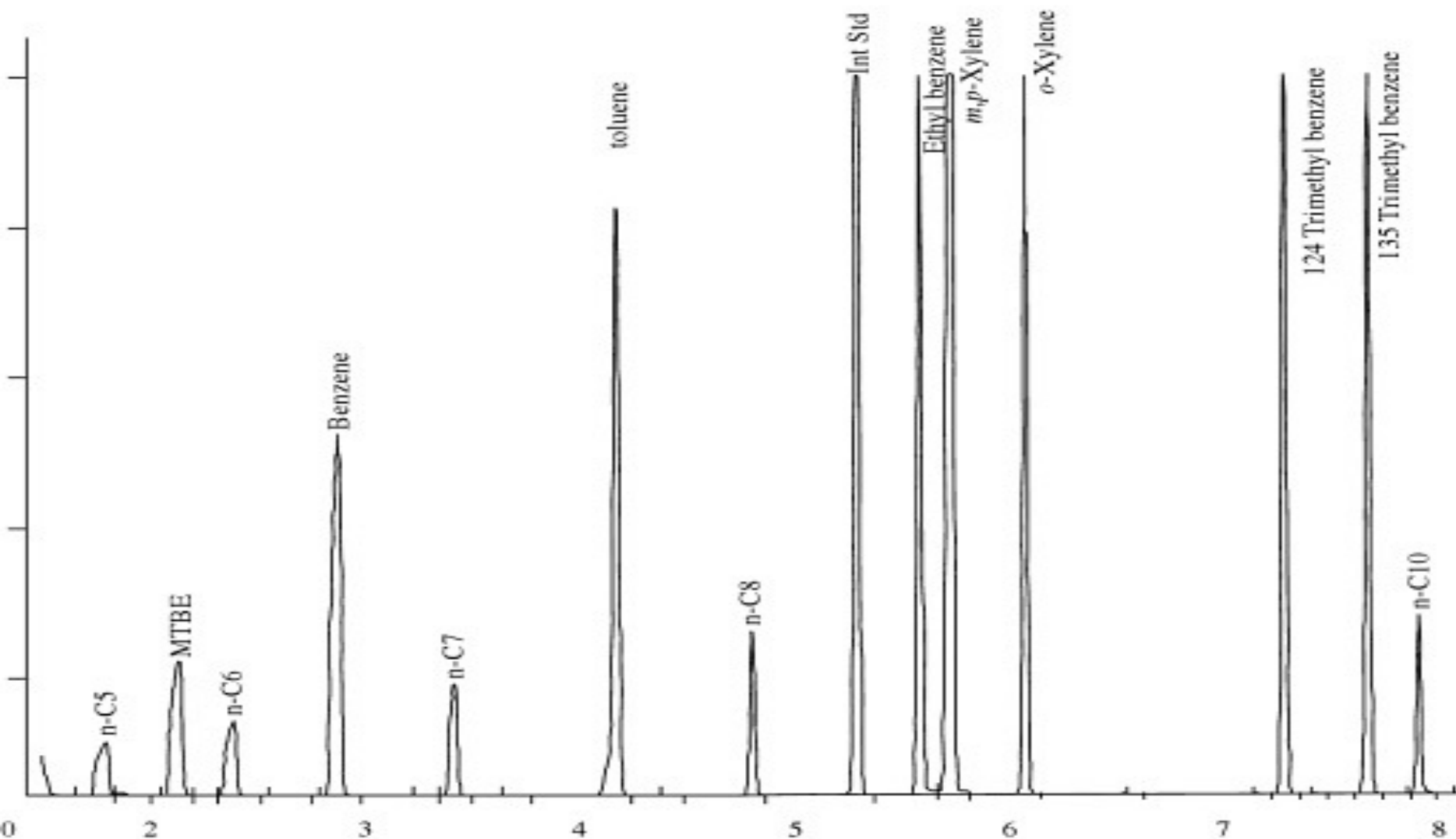
Idrocarburi C < 12 nel suolo – GC-FID + HS

Taratura:

- Regressione lineare su almeno 5 livelli in soluzione di RTW
- Standard di riferimento GRO
- GRO: Gasoline Range Organic (C6-C10)
- DRO: Diesel Range Organic (C10-C28) [Tipo A]
- LRO: Lubrificant Range Organic (C18-C32) [Tipo B]



Idrocarburi C < 12 nel suolo – GC-FID + HS



TriPlus RSH Autocampionatore : un sicuro investimento

Configurazione base
compatibile con tutte le opzioni



Agitator and Heated oven for HS, SPME or sample prep



SPME fiber conditioning for SPME applications



Peltier heating or cooling of samples



Vortexer for Intensive sample mix



Barcode reader for sample tracking



More sample trays for higher capacity

TriPlus RSH: Tecniche di iniezione

Liquidi



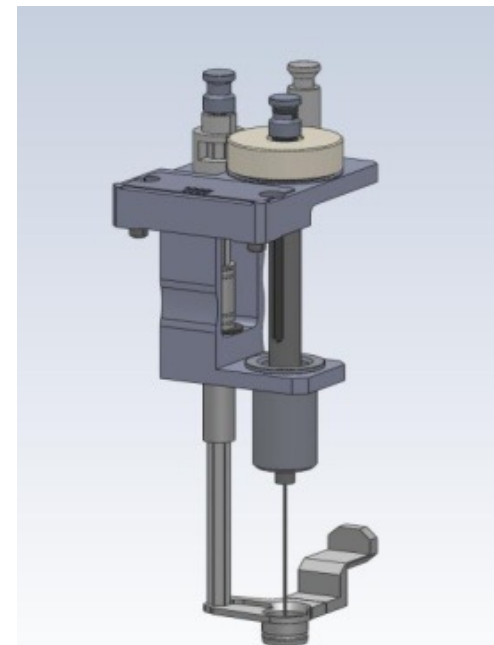
*Magnetic transportation for
2 ml vials
Large magnetic ring for
10/20 ml Vials*

Spazio di Testa



*Syringe temperature:
40°C up to 200°C, in
1°C steps
Syringe flush with inert
gas flow through X-Y-Z
axis*

SPME

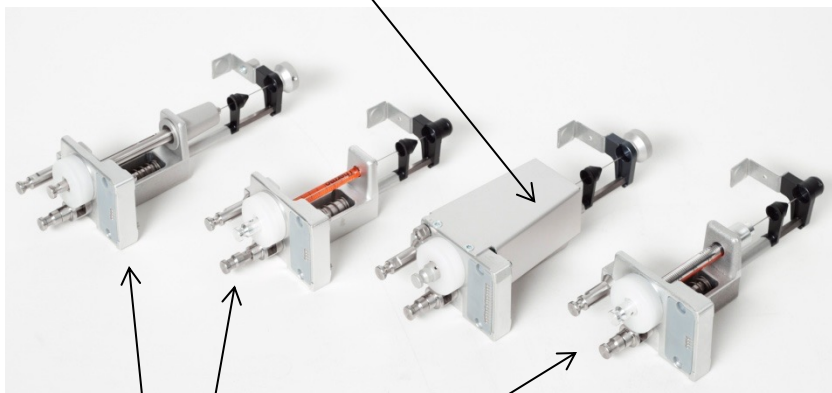


*SPME syringe
fiber Tool
includes a
combination of 4
different fibers
for starting-up*

Triplus RSH: Porta-siringhe e la nuova stazione ATC/TR

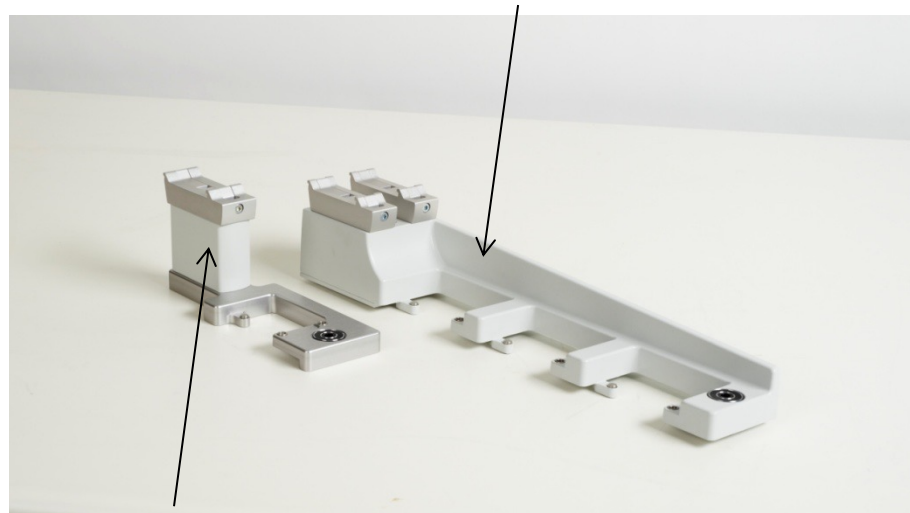
- Triplus RSH è compatibile con una vasta gamma di volumi di siringa.
- La stazione ATC permette lo scambio di siringhe durante una sequenza.

Porta-siringhe per HS



Differenti porta-siringhe per SPME.

ATC (Automatic Tool Change) Stazione per il riconoscimento automatico e cambio siringa durante il funzionamento.

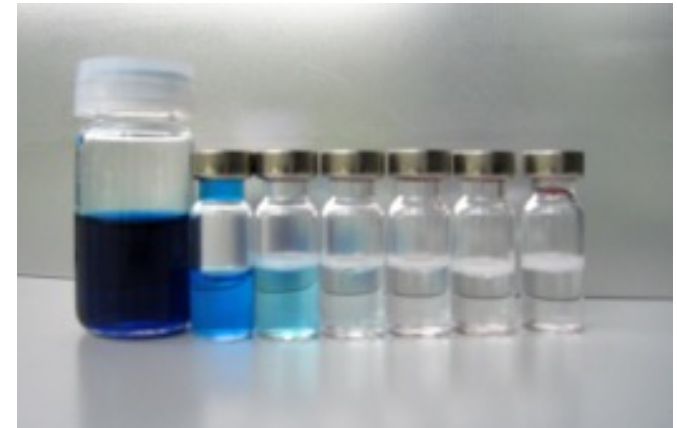
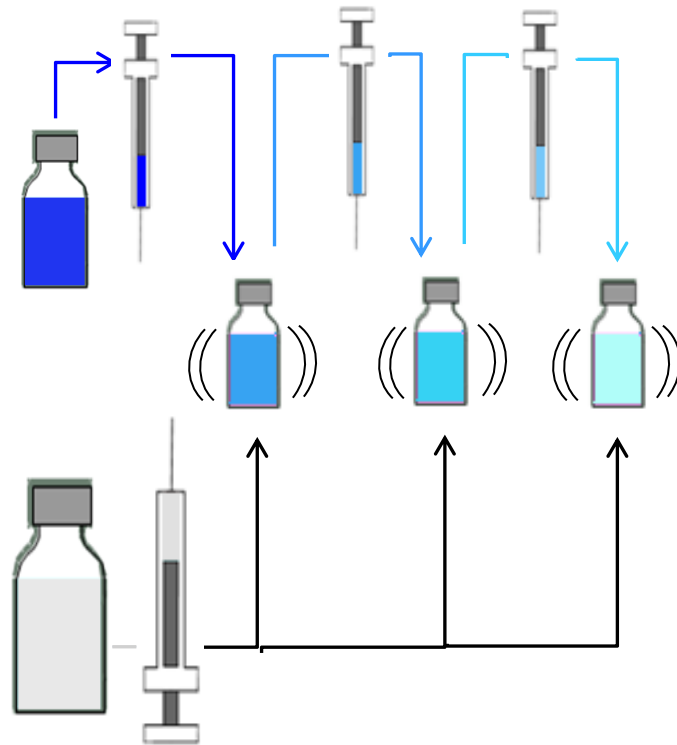


TR (Tool Releasing) Stazione manuale per lo scambio di porta-siringhe

TriPlus RSH: significativa riduzione dei costi di gestione

Automazione, manipolazione del campione di base e preparazione del campione

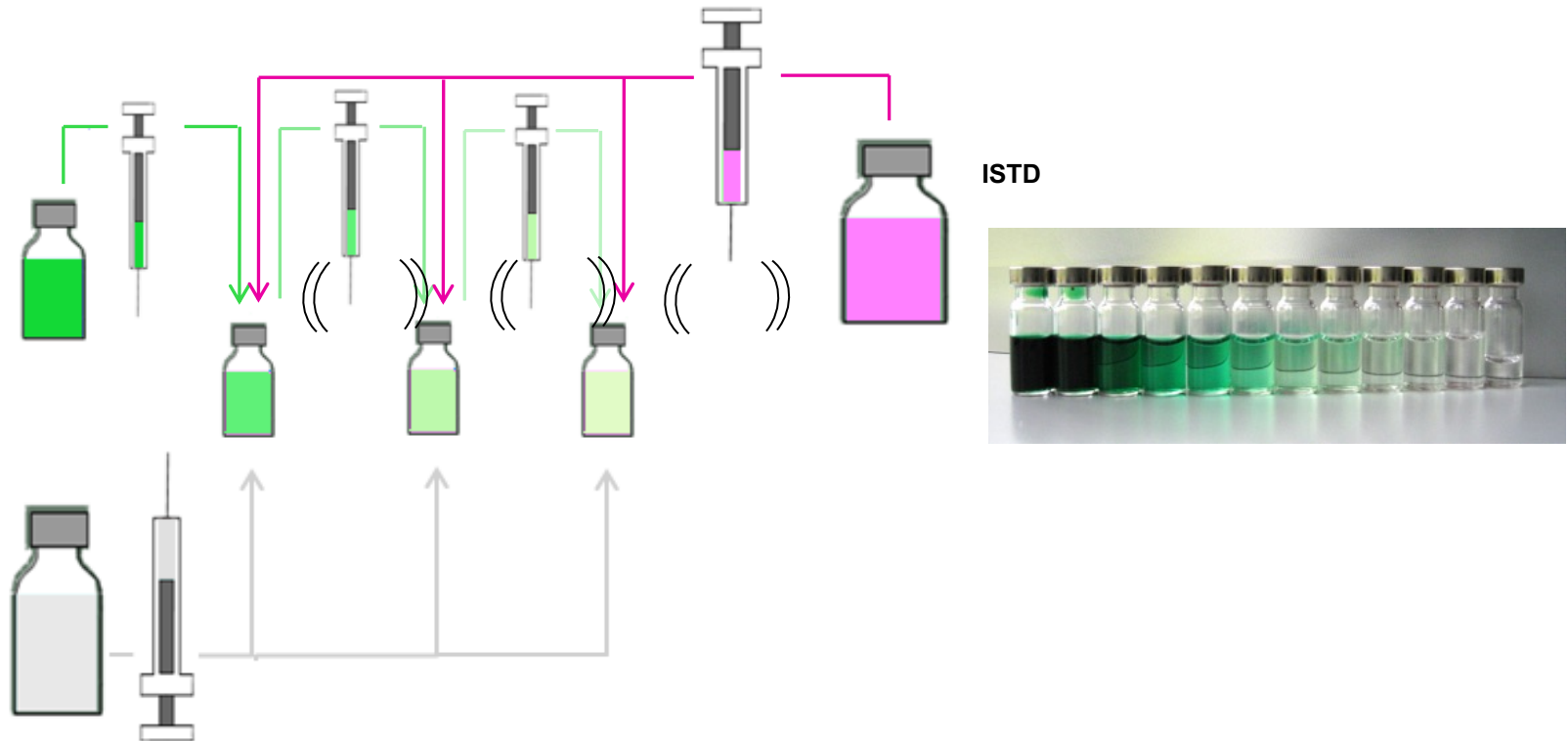
- **Diluizione sequenziale:** diluire uno standard commerciale per soddisfare i requisiti analitici



TriPlus RSH: significativa riduzione dei costi di gestione

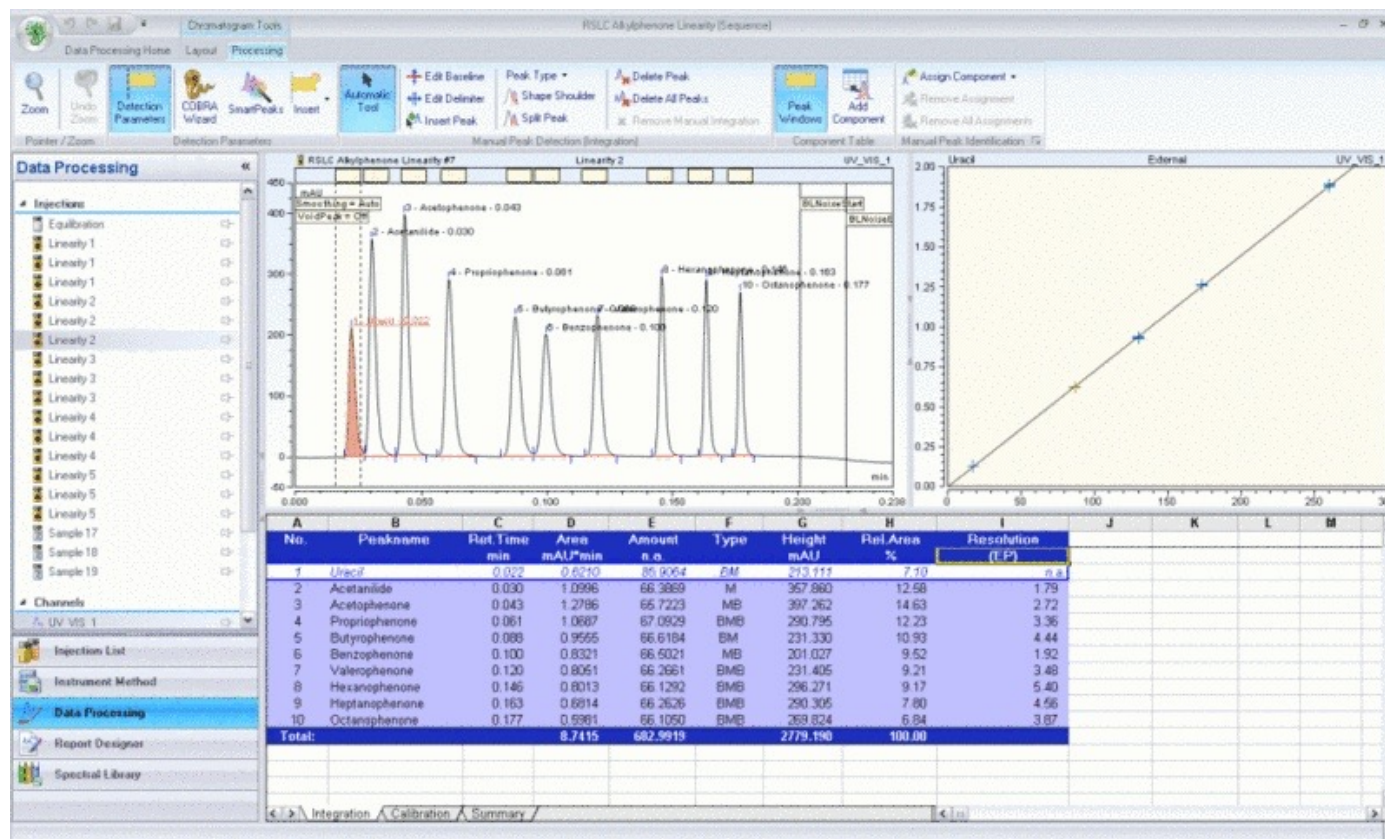
Automazione, manipolazione del campione
di base e preparazione del campione

- **Calibrazione:** preparazione in automatico dei punti di calibrazione con aggiunta di standard interni



SOFTWARE : Chromeleon 7

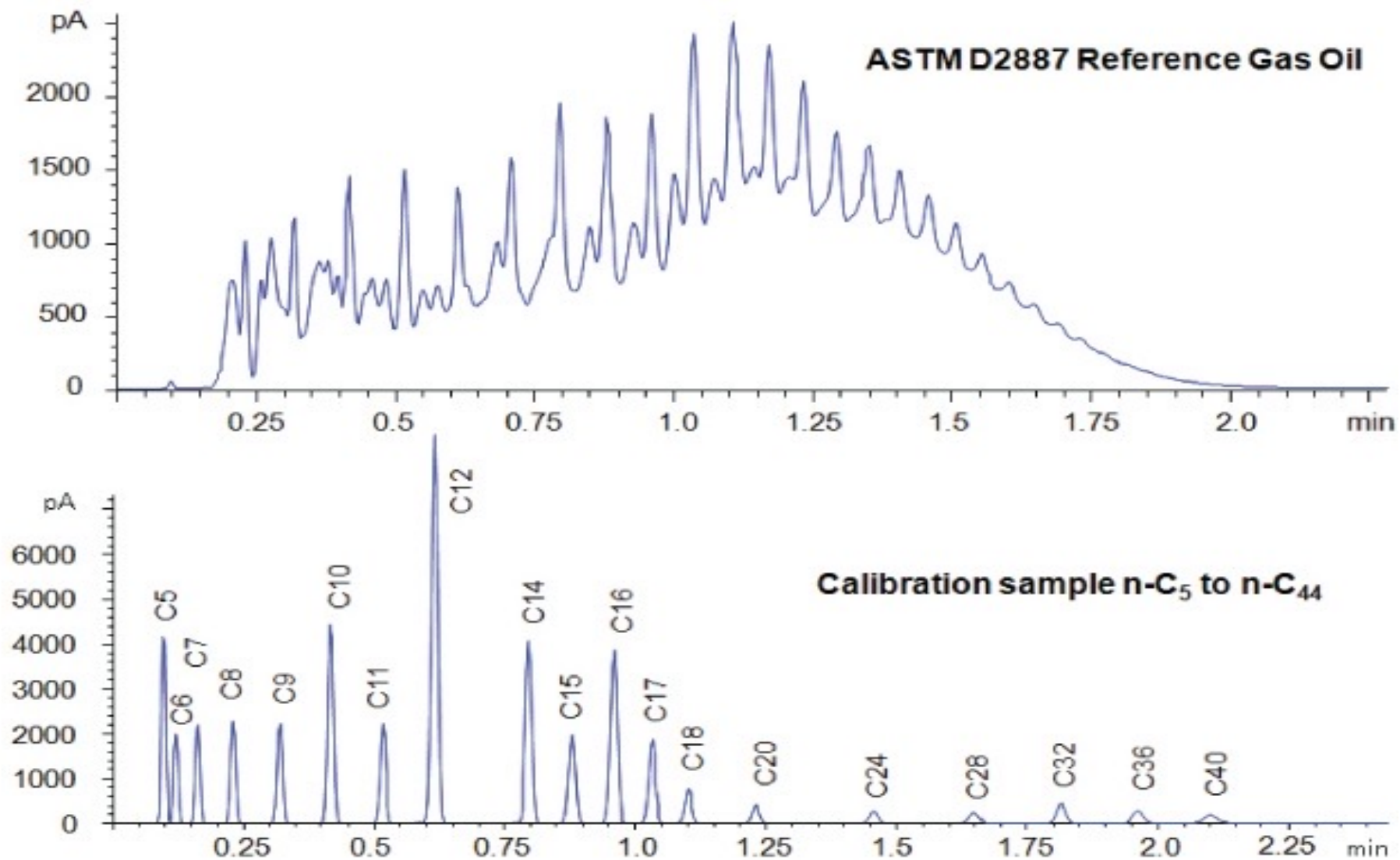
Unico software per tutta la cromatografia IC, GC ed LC



ULTRA FAST GC



ULTRA FAST GC



FINE

Grazie per l'attenzione

