

● **Analisi degli idrocarburi nelle acque**

dott. Davide Facciabene

GC & GC-MS Product Specialist at Thermo Fisher Scientific

www.dfchimica.it

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 nelle acque secondo D.Lgs 152/06

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

Espresso come:

Idrocarburi Totali

Limite:

≤ 5 ppm in acque superficiali

≤ 10 ppm in acque reflue

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

Idrocarburi nelle acque secondo D.Lgs 152/06

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

Idrocarburi Totali – Frazione estraibile (C > 10)

Metodo di riferimento: **UNI EN ISO 9377-2 / 2002**

1) Estrazione Liquido-Liquido con solvente

Solvente con p.e. compreso tra 36-69°C (pentano, esano, etere di petrolio, diclorometano)

2) Purificazione

Colonna di Florisil

3) Analisi strumentale

GC-FID

Idrocarburi Totali - Estrazione

Introdurre 900 ml di campione in un contenitore di vetro

Aggiungere 50 ml di soluzione estraente RTW

Agitare con agitatore magnetico per 30 minuti

Separare la fase organica (surnatante) dalla fase acquosa, ed introdurla nella colonna di purificazione

RTW - Retention Time Window

Soluzione di riferimento in eptano contenente 20 ppm di n-tetracontano e 20 ppm n-decano

Idrocarburi Totali - 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



Idrocarburi Totali – QC Florisil

Controllo idoneità del Florisil

1) Rec% di una soluzione di Steril Stearato

QC PASSED $\leq 5\%$

2) Rec% soluzione standard madre

QC PASSED $\geq 80\%$



In caso contrario, il Florisil va ricondizionato o sostituito.

Idrocarburi Totali – Ricostituzione

La soluzione estratta e purificata va portata a piccolo volume e ricostituita a 1 ml con la soluzione RTW.



Rotavapor



Reacti Therm



SpeedVap

Idrocarburi Totali – GC-FID

Volume di iniezione: 1 μ L

Iniettore:

SSL / PTV / OC 270/300°C – Splitless

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

30m 0,25/0,32 mm 0.25/1 μ m [PTV/SSL]

15m 0,32 mm 0,25 μ m [OC]

Forno:

80°C per 1 min

20°C/min >>> 320°C per 30 min

FID:

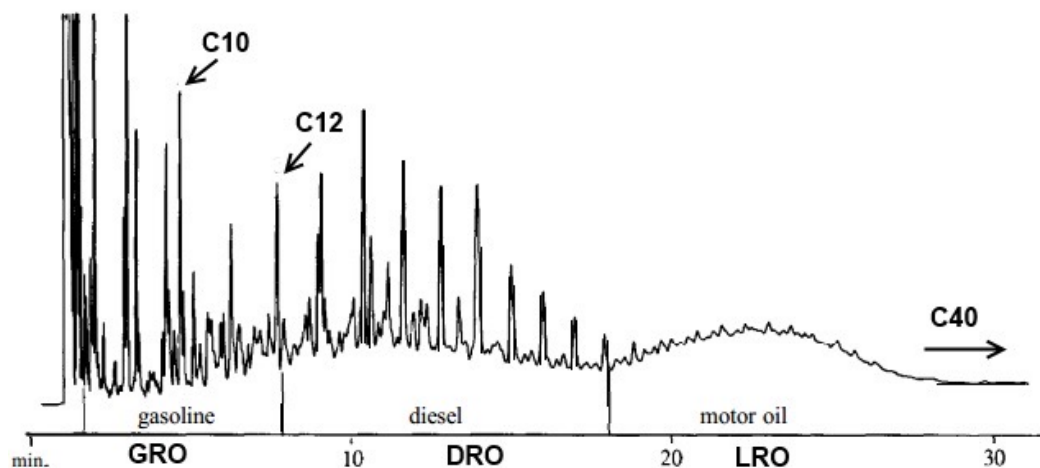
350°C – Aria/H₂ 300/30 ml/min – N₂ 30 ml/min



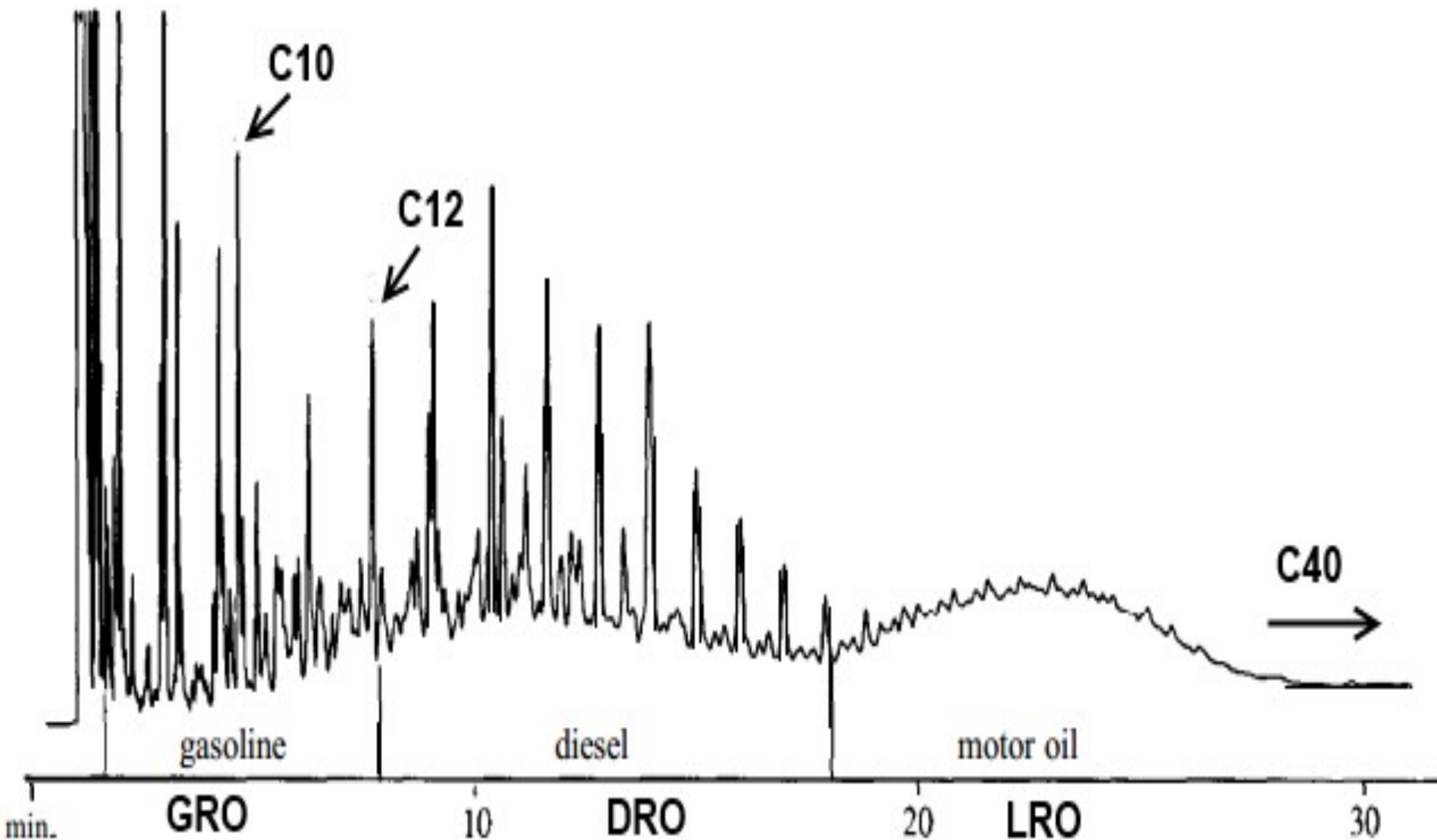
Idrocarburi Totali – Taratura

Taratura:

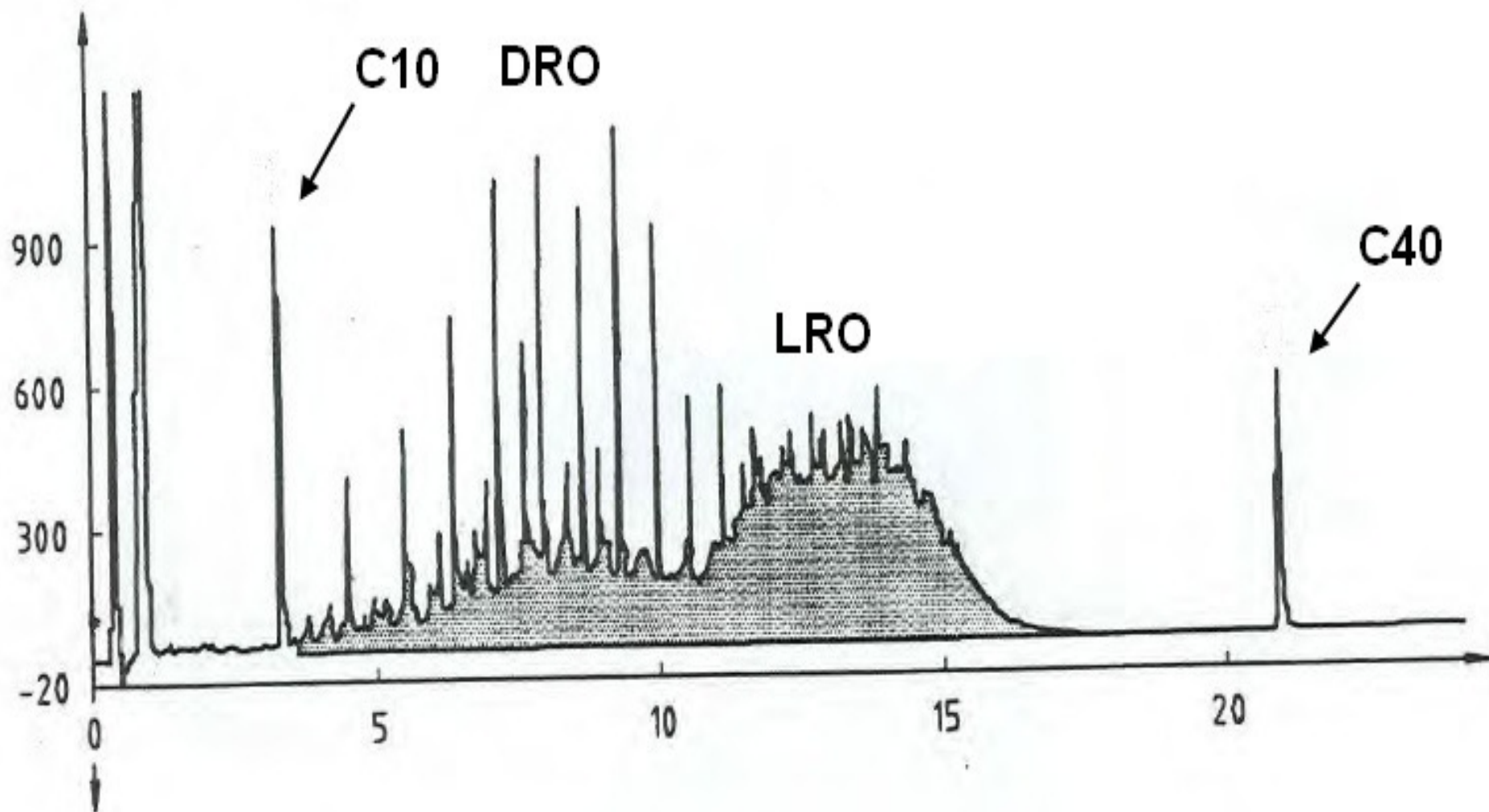
- Regressione lineare su almeno 5 livelli in soluzione di RTW
Es. 200 – 500 – 1000 – 3000 – 5000 ppm
- Standard di riferimento BAM-K010 (DRO + LRO)
- Sottrazione del fondo (bianco solvente)
- GRO: Gasoline Range Organic (C6-C10)
- DRO: Diesel Range Organic (C10-C28) [Tipo A]
- LRO: Lubrificant Range Organic (C18-C32) [Tipo B]



Idrocarburi Totali – Taratura



Idrocarburi Totali – Cromatogramma



Idrocarburi Totali – QC Taratura

Verifica Taratura

Per ogni serie di campioni , è necessario verificare la taratura del sistema.

Pertanto va iniettato uno standard a conc. intermedia rispetto alla curva di calibrazione

La concentrazione misurata non deve discostarsi oltre il 10% rispetto alla concentrazione nominale, in caso contrario bisogna rifare la curva di taratura.

Idrocarburi Totali – QC Sistema

Controllo prestazioni del sistema

Standard “FLORIDA”

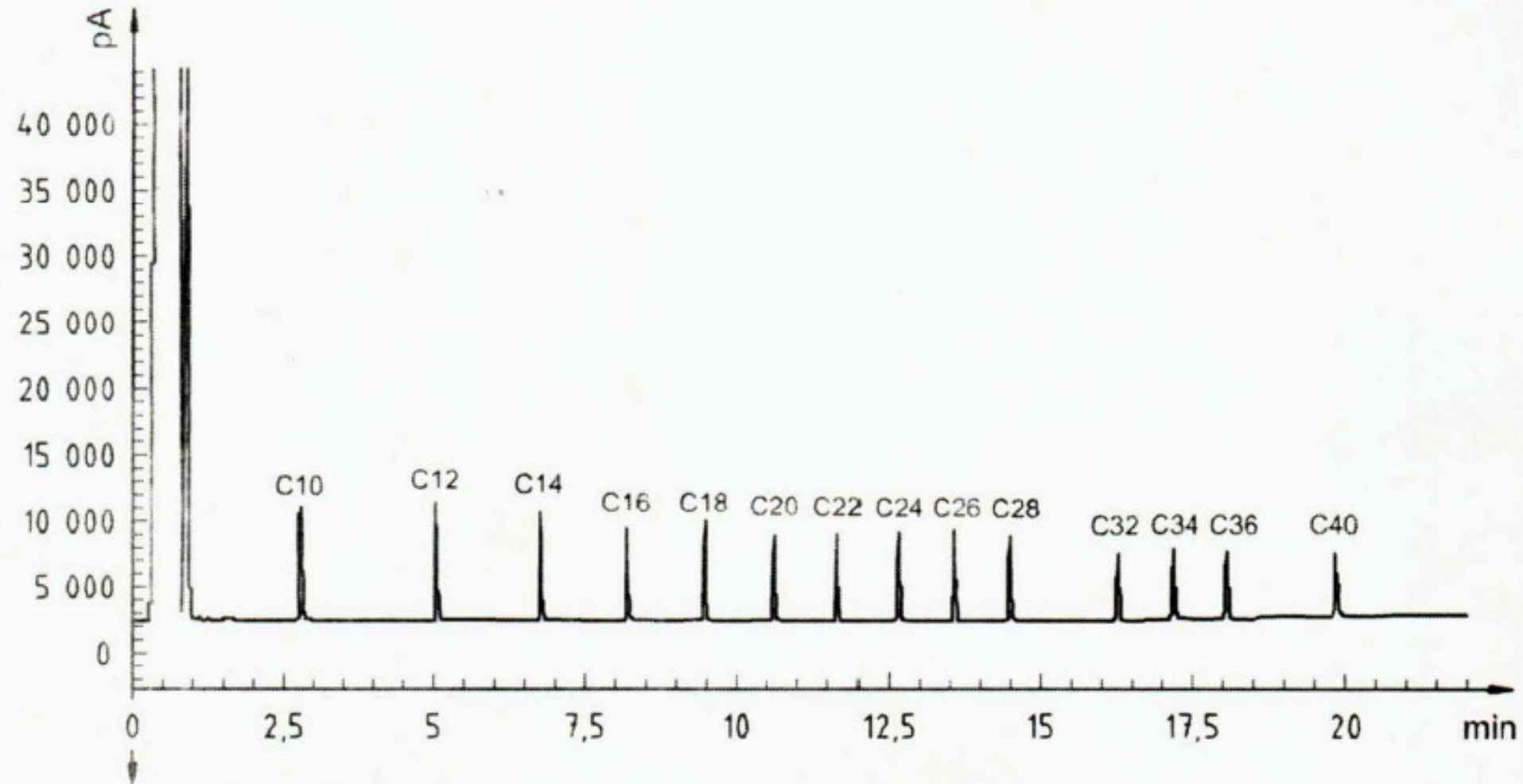
Mix di alcani lineari C8-C40 a 50 ppm per singolo p.a.

- Risoluzione cromatografica

-Rapporto area C40/C20 > 0,80

“Con iniettore SSL o PTV, può capitare di non raggiungere il rapporto di 0.80, in questo caso è consigliato eseguire un iniezione di tipo Hot Needle”

Idrocarburi Totali – Cromatogramma std Florida



Idrocarburi Totali – Calcolo

Calcolo

Calcolare l'indice di idrocarburi utilizzando l'equazione:

$$\rho = \frac{(A_m - b) \cdot f \cdot V \cdot w}{a \cdot (m_1 - m_2)} \quad [\text{due cifre significative}]$$

dove:

ρ è l'indice di idrocarburi, in milligrammi al litro;

a è la pendenza della funzione di taratura, in litri al milligrammo;

A_m è l'area di picco integrata dell'estratto del campione, in unità dipendenti dalla strumentazione;

f è qualsiasi fattore di diluizione dell'estratto del campione;

m_1 è la massa del flacone di campionamento riempito, in grammi;

m_2 è la massa del flacone del campione vuoto, in grammi;

w è la densità del campione d'acqua, in grammi al millilitro (per l'acqua fresca, può essere utilizzato 1,00 g/ml);

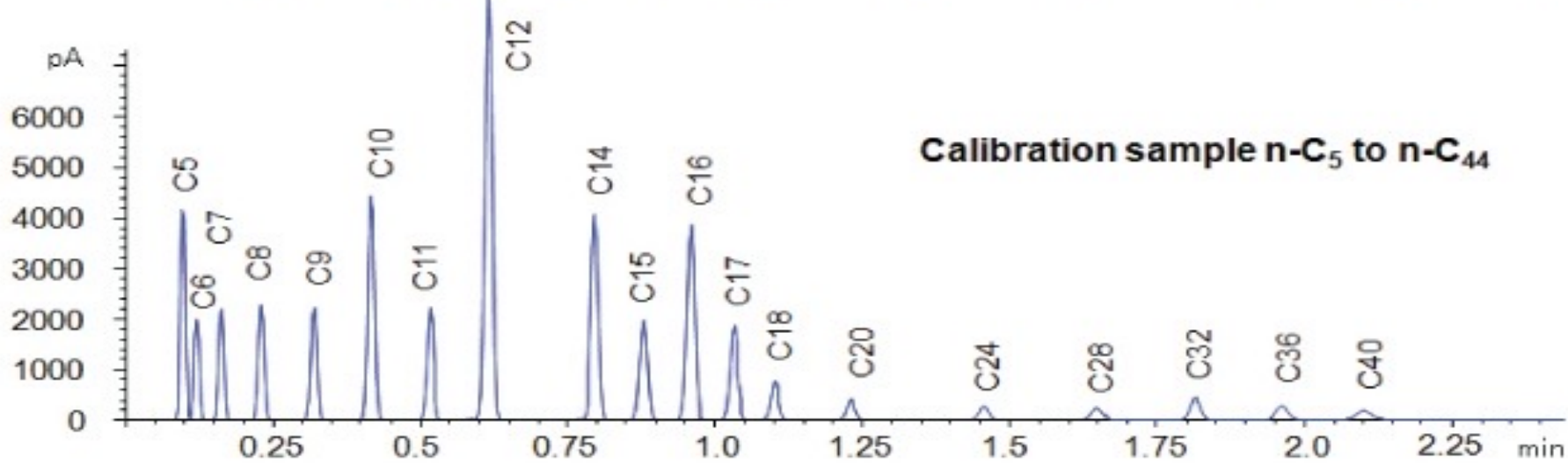
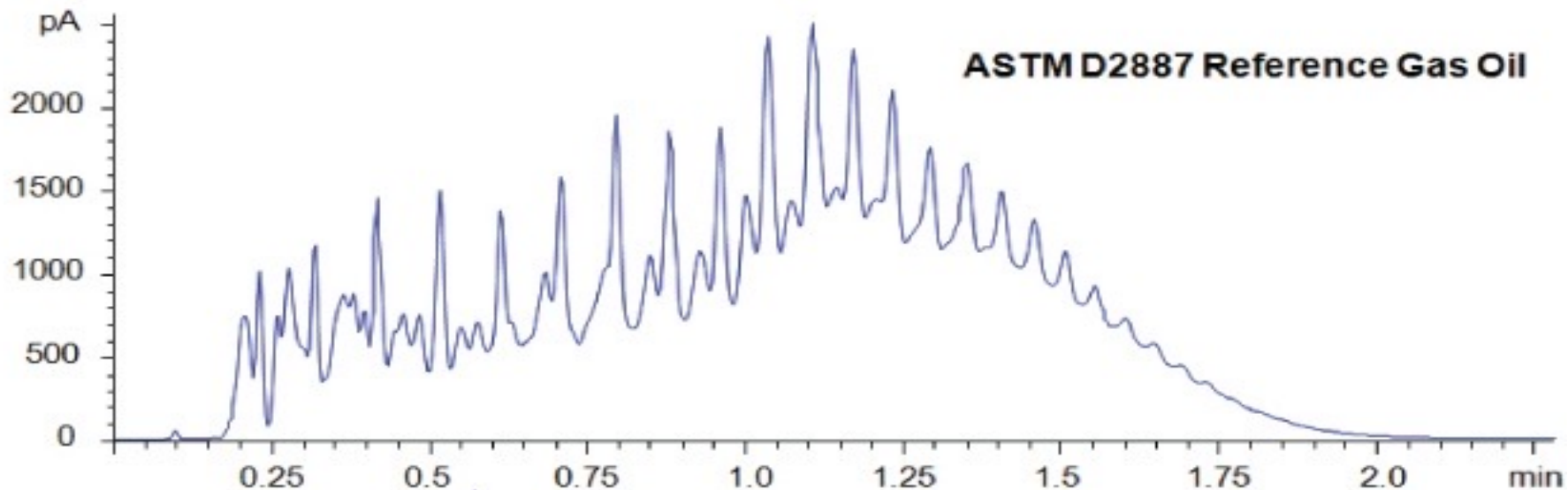
V è il volume dell'estratto finale, in millilitri;

b è l'intersezione dell'asse y in unità dipendenti dalla strumentazione.

ULTRA FAST GC



ULTRA FAST GC



FINE

Grazie per l'attenzione



www.dfchimica.it

