

Risoluzione dei falsi positivi nell'analisi di idrocarburi petroliferi provenienti da sostanze organiche naturali

I rifiuti di legno, il letame e i terreni ricchi di sostanze organiche come la torba o il compost sono fonti tipiche e **ben note di interferenze che determinano falsi positivi nella analisi degli idrocarburi petroliferi totali** (PHC; C10-C40) per la presenza di composti organici di origine naturale.

La purificazione dell'estratto con Florisil dovrebbe consentire la rimozione della maggior parte dei composti interferenti di origine naturale, in base alla diversa polarità di questi dagli idrocarburi provenienti da oli minerali. In alcuni casi, tuttavia, la capacità di adsorbimento del Florisil utilizzato potrebbe non essere sufficiente.



Figura 1: Torbiera

Importanza dell'analisi degli idrocarburi C10-C40

La determinazione degli idrocarburi petroliferi, cioè degli idrocarburi non polari estraibili nell'intervallo C10-C40, a volte indicati come TPH, è un metodo non selettivo in cui i composti tendono a far parte di miscele diverse. Il contenuto di idrocarburi C10-C40 è un parametro regolamentato dalla legge. Nell'Unione europea, la [Decisione 2003/33/CE del Consiglio](#) definisce le modalità di smaltimenti dei rifiuti nelle diverse tipologie di discariche. In questa decisione si specifica, ad esempio, che per i rifiuti inerti il limite degli idrocarburi C10-C40 è (500 mg kg⁻¹).

Falsi positivi dovuti alla presenza non solo di sostanze naturali

Il principio dell'analisi per la determinazione degli idrocarburi C10-C40 sia delle matrici solide che acquose è la loro estrazione in un solvente organico, dove l'estratto purificato da Florisil viene analizzato su un gascromatografo con un rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID).

Viene misurata l'area totale del picco tra n-decano (n-C10H22) e n-tetracontano (n-C40H82).



Secondo le norme EN ISO 16703, EN ISO 9377-2 e EN 14039, tutti gli idrocarburi nell'intervallo di distillazione C10-C40 con punto di ebollizione compreso tra 175 °C e 525 °C,

i n-alcani compresi tra C10H22 e C40H82, gli isoalceni, i cicloalceni, gli alchilbenzeni, gli alchilnaftaleni e gli idrocarburi policiclici aromatici sono determinati come idrocarburi nell'intervallo di distillazione C10-C40, a meno che non vengano adsorbiti su Florisil durante la purificazione. Tuttavia, con questo approccio analitico, anche altri composti estraibili possono essere rilevati tramite GC-FID; questi possono essere definitivi come composti di origine non petrolifera. In particolare, i composti polari del gruppo degli acidi grassi, alcoli, steroli o altre sostanze steroidali, ecc. possono interferire con la determinazione degli idrocarburi petroliferi C10-C40 nei materiali naturali o nei terreni organici. La torba formata dall'accumulo di vegetazione parzialmente decomposta o di materia organica crea ecosistemi in molti luoghi dell'Europa. I campioni provenienti da questi siti possono facilmente superare i più severi limiti normativi locali per gli idrocarburi C10-C40 proprio a causa dell'interferenza dei composti biogenici, tipici nei loro profili cromatografici. Anche i rifiuti di legno, il compost, i terreni trattati con i fertilizzanti o gli aghi degli alberi e i trucioli di legno possono avere un impatto significativo sui risultati falsi positivi degli idrocarburi petroliferi C10-C40. L'utilizzo del Florisil è parte integrante della procedura per l'analisi di C10-C40 anche in campioni acquosi. Infatti, può facilmente eliminare alcune interferenze polari non biogeniche derivanti ad esempio da vari tensioattivi contenuti nei detersivi.

Principio di purificazione su Florisil per la determinazione degli Idrocarburi C10-C40

Il Florisil è altamente polare e la grande superficie attiva delle molecole rende questa forma amorfa di silicato di magnesio molto efficace per la cattura di composti polari (tipicamente le loro forme ossigenate). I composti non polari invece, tipici degli Idrocarburi petroliferi C10-C40, rimangono nell'estratto e sono analizzati tramite GC-FID. La procedura per la purificazione dell'estratto del campione mediante Florisil si basa sul principio di cui sopra, in cui si raccomanda l'uso di 2 g Florisil per la purificazione attraverso colonna (cromatografia in colonna). Tuttavia, è accettabile anche l'uso di tecniche di purificazione "in situ", a condizione che i risultati siano equivalenti a quelli della prova su colonna con Florisil. Sulla base dell'esperienza pratica, si può affermare però che la purificazione dell'estratto attraverso una colonna caricata con Florisil è più efficace nella rimozione di composti polari interferenti. Il flusso graduale dell'estratto attraverso la colonna riempita di Florisil fornisce un potenziale ancora maggiore di interazione con le nuove molecole di Florisil attivo rispetto alla purificazione "in situ"

Minimizzare i falsi positivi

ALS Repubblica Ceca è un laboratorio che fornisce proprio questa forma più efficiente di rimozione delle sostanze interferenti. Al fine di ottenere una purificazione ottimale per quei campioni in cui ci si aspettano sostanze biogeniche interferenti, è stata sviluppata un'ulteriore procedura di purificazione ancora superiore e che avviene attraverso due colonne, cioè con quantitativi di Florisil doppi rispetto a quanto riportato negli standard ISO. La figura 2 mostra i sistemi di purificazione secondo procedura standard e secondo procedura "superiore" allo standard.



Figura 2: Sistemi a colonna e a doppia colonna per la purificazione degli estratti prima della determinazione degli Idrocarburi C10-C40.

Un esempio dell'efficacia della purificazione sul Florisil si può osservare nei risultati della determinazione degli Idrocarburi C10-C40 in un reale campione di suolo. Nella Figura 3, il profilo cromatografico è quello tipico della presenza di torba quando l'estratto non viene purificato via Florisil prima dell'analisi GC FID (C10-C40: 428 mg/kg campione secco).

La Figura 4 mostra invece l'efficacia della purificazione (C10-C40: 33 mg/kg campione secco). In questo esempio di campione reale, fino al 93% di ciò che è stato determinato nella frazione C10-C40 è in realtà di origine biogenica.

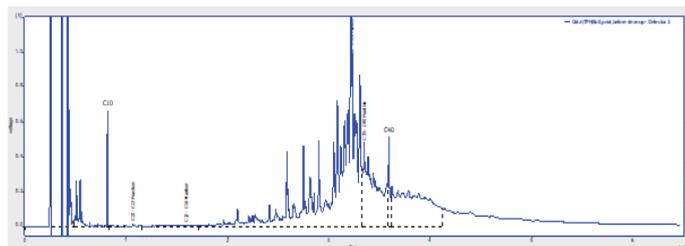


Figura 3: Profilo cromatografico dell'estratto prima della purificazione con Florisil (C10-C40: 428 mg/kg ss)

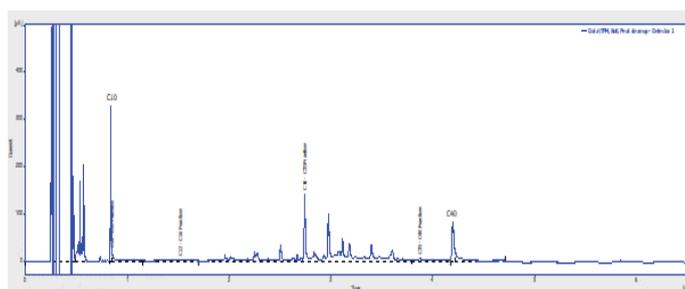


Figura 4: Profilo Cromatografico dell'estratto dopo la sua purificazione con Florisil (C10-C40: 33,3 mg/kg ss).

Cromatogramma e valutazione qualitativa della contaminazione - inquinamento da Idrocarburi

Grazie al suo personale altamente qualificato e professionale, ALS CZ è sempre pronta a suggerire, e nella maggior parte dei casi anche a specificare, l'origine della contaminazione da idrocarburi.

Previa consultazione, può essere fornito un cromatogramma o anche una valutazione qualitativa più approfondita della contaminazione a seguito del confronto del profilo cromatografico con la libreria interna misurata di standard sul GC-FID. Un esempio di tale report in appendice ai risultati può essere la comparazione nella figura 5 riportata di seguito.

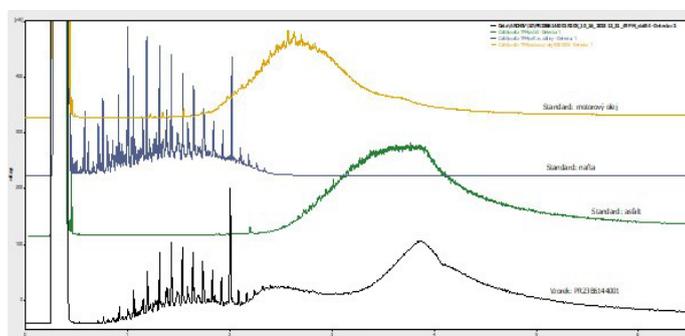


Figura 5: Confronto del profilo cromatografico per la valutazione qualitativa sull'origine della contaminazione del campione

MAGGIORI INFORMAZIONI

ALS Italia | 0434 638 200 | info.zpp@alsglobal.com