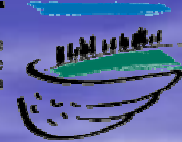




Regione Toscana
Diritti Valori Innovazione Sostenibilità

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

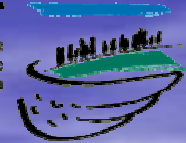


Materiali di riferimento, Armonizzazione di metodi ed Accreditemento dei laboratori

Roma 25-26 giugno 2009

Gli idrocarburi:
aspetti critici e procedure di
misura in matrici ambientali

Patrizia Bolletti ARPAT Toscana



Nella definizione dei limiti di legge
per un parametro generico come
“idrocarburi”

è necessario tenere conto del
metodo di prova

per garantire la confrontabilità dei
risultati



Nel 2007 è stato istituito il
Gruppo di Lavoro Idrocarburi
ISPRA, ARPA/APPA, ISS, CNR-IRSA, ex ICRAM
obiettivi:

- definire metodi per l'analisi degli idrocarburi per tutte le matrici ambientali
- convalidare i metodi individuati mediante studi collaborativi
- fornire un contributo al MATTM per la revisione della normativa vigente



Documento sintetico APAT sul parametro “idrocarburi” in alcune matrici ambientali

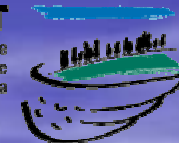
- 15 gennaio 2008 inviato al MATMM
- 10 marzo 2008 inviato a tutte le ARPA/APPA
- “La determinazione degli idrocarburi nelle matrici ambientali”
Giornale degli Igienisti Industriali Volume 33 n. 4 ottobre 2008



Regione Toscana

Diritti Valori Innovazione Sostenibilità

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



➤ metodi normati /validati riconosciuti a
livello europeo ed internazionale

ISO/CEN

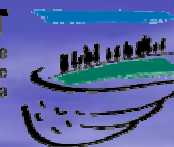
EPA

➤ il parametro idrocarburi compreso tra
C10 e C40



definizione operativa di idrocarburi totali

“l’insieme dei composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo, possono essere rilevati mediante gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC/FID), su colonna capillare non polare con tempi di ritenzione compresi tra quelli del n-decano ($C_{10}H_{22}$) e del n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$)”
Questa definizione si estende anche al parametro “idrocarburi pesanti $C > 12$ ” presente nella tab.1, All.5, Titolo V, Parte 4a del D.Lgs. 152/2006 partendo però dal composto n-dodecano ($C_{12}H_{26}$).



SUOLI RIFIUTI SEDIMENTI

ISO 16703 : 2004

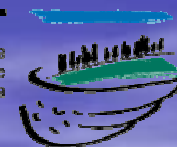
Soil quality

**Determination of content of hydrocarbon in
the range C10 to C40 by
gaschromatography (> 100 mg/kg)**

UNI EN 14039 : 2005

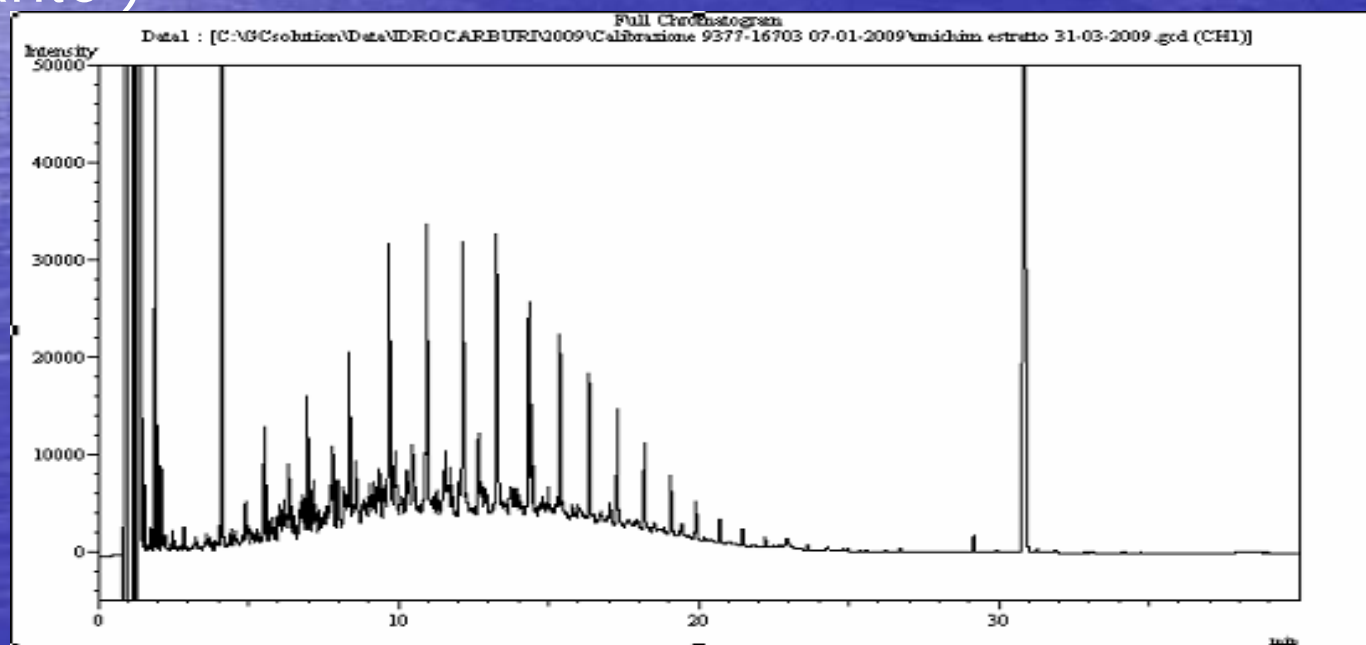
Caratterizzazione dei rifiuti –

**Determinazione del contenuto di
idrocarburi nell'intervallo compreso tra
C10 e C40 mediante gascromatografia
(> 100 mg/kg)**



ISO 16703:2004

- ✓ Estrazione con acetone-eptano: agitazione meccanica, ultrasuoni, ASE, microonde
- ✓ Purificazione: lavaggio acquoso per rimuovere l'acetone e passaggio su solfato di sodio anidro e Florisil
- ✓ Analisi GC-FID, iniettore OCI/PTV con standard esterno (miscela di due tipi di oli minerali es gasolio e olio lubrificante)





1° fase:

screening per la identificazione degli idrocarburi mediante spettrofotometria IR (ISO TR 11046:1994).
In caso di assenza (valori < al LR del metodo GC FID)
NON si procede alla analisi quantitativa

2° fase

Quantificazione del contenuto di idrocarburi utilizzando GC-FID (ISO 16703)

3a fase:

Ulteriori approfondimenti: identificazione con GC-FID o GC- MS di costituenti specifici.



SUOLI RIFIUTI SEDIMENTI

Pretrattamento

ISO 14507:2003:

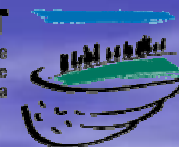
C10-C40 assimilabili a composti moderatamente volatili quindi:
essiccamento “chimico” con solfato di sodio e silicato di magnesio e macinazione meccanica a bassa temperatura (-196 °C)
Oppure se la macinazione non è possibile o non necessaria (il campione è già < 2mm) effettuare una omogeneizzazione manuale sul campione tq

DM 13/09/1999 Metodo II.1:

Essiccamento (aria) VagliatuRa 2 mm

Terra fine <2mm

Scheletro >2mm



SUOLI RIFIUTI SEDIMENTI

“idrocarburi leggeri C<12”

Idrocarburi determinati tramite spazio di testa statico o dinamico ed analisi gascromatografica con detector FID compresi tra il normal pentano C_5H_{12} ed il normal dodecano $C_{12}H_{26}$ inclusi

Campionamento volatili a bassa concentrazione metodo EPA 5035

- Nell'uso di tecniche di *Purg& Trap* e *spazio di testa* è raccomandabile l'uso di minicarotatori monouso (siringhe) da impiegare ortogonalmente alla carota, o sui coacervi di campione in caso di campionamento in trincea

Non si può eseguire la vagliatura dei materiali ma si deve procedere comunque all'allontanamento manuale dei corpi estranei e della frazione grossolana eventualmente presenti.





SUOLI RIFIUTI SEDIMENTI

serve un sistema di introduzione del campione adeguato che riduca al minimo la possibilità di perdita degli analiti.

EPA 5021A (spazio di testa statico)

EPA 5030C (Purge & Trap)

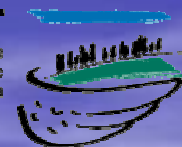
- **Analisi GC-FID**

- **EPA 8015D:2003 GRO (C₆-C₁₀)**

- **Analisi in GC-MS**

- **per es. EPA 8260C:2003**

- **MADEP VPH**



EPA 5021A : 2003 + EPA 8015D : 2003 GC-FID

(Dip.to ARPAT SI)

suoli ad alta concentrazione ($>0.2\text{mg/Kg}$)

5g di suolo + 10mL di metanolo

2' di agitazione manuale

2 ore a riposo

1mL di estratto + 9mL di soluzione satura
di NaCl in provette per l'analisi dello spazio di
testa statico poi in GC-FID



prove di ripetibilità a diverse conc

$$S_r = f(\text{Conc}) \quad S = 1.078C$$

$$r = t \cdot S_r \cdot \sqrt{2}$$

incertezza approccio metrologico

10mg/Kg \pm 50%

250mg/Kg \pm 10%



CRITICITA'

il risultato comprende i BTEX

VOCs differenti dalla benzina non sono
identificati nel gascromatogramma

Mancano circuiti interlaboratorio



SUOLI RIFIUTI SEDIMENTI

MADEP come metodo di riferimento da cui prendere spunto per lo sviluppo del protocollo per il dosaggio del parametro "idrocarburi volatili" anche per l'Analisi di Rischio che richiede la determinazione degli idrocarburi secondo le classi MADEP



SUOLI RIFIUTI SEDIMENTI

MADEP (VPH) Massachusetts Department of Environmental Protection

determina la concentrazione totale degli idrocarburi volatili di origine petrolifera in acque e suoli nel range 5-10 mg/kg

idrocarburi volatili alifatici $C_5 - C_8$ e $C_9 - C_{12}$

Idrocarburi aromatici : $C_9 - C_{10}$

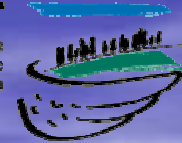
**Gascromatografia Purge & trap con
detector PID e FID in serie**



SUOLI RIFIUTI SEDIMENTI

- **PID detector**: permette di determinare le concentrazioni degli idrocarburi aromatici C9-C10 e degli analiti target (BTEX, MTBE, naftalene)
- **FID detector** permette di determinare le concentrazioni Degli idrocarburi alifatici per le classi C5 -C8 e C9- C12

Il suolo è disperso in metanolo : una aliquota di solvente è poi analizzata in purge & trap GC



Acque superficiali e sotterranee

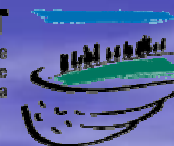
Idrocarburi totali (espressi come n-esano)

a) frazione estraibile

Composti che dopo processo di estrazione e purificazione riportati nel metodo UNI EN ISO 9377-2:2002 sono rivelati mediante GC-FID ..con tempi di ritenzione compresi tra il n-decano $C_{10}H_{22}$ ed il n-tetracontano $C_{40}H_{82}$

b) Frazione volatile

composti con un numero di carboni compresi tra $C_5 H_{12}$ e $C_{10} H_{22}$ inclusi determinati mediante spazio di testa o purge & trap e analisi gascromatografica

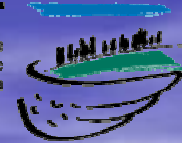


Acque superficiali e sotterranee

frazione estraibile $C > 10$

UNI EN ISO 9377-2 : 2002

Qualità dell'acqua - Determinazione
dell'indice di idrocarburi - Metodo
mediante estrazione con solvente e
gascromatografia ($> 0,1 \text{ mg/L}$)



Acque superficiali e sotterranee

➤ PROCEDIMENTO DI ESTRAZIONE

Il campione (900 ml), refrigerato ed acidificato fino a pH 2 (HCl) , viene estratto con 50 ml di soluzione di riferimento di solvente di estrazione

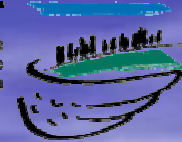
(solvente b.p. 36°-69°C con standard n- decano C10 – n- tetracontano C40= sol. RTW)

➤ PROCEDIMENTO DI PURIFICAZIONE

Purificazione della fase organica in colonna contenente 2g di Florisil.

➤ CONCENTRAZIONE

Concentrazione dell'estratto (portare quasi a secco e riprendere con 0,5 ml di solvente RTW).



Acque superficiali e sotterranee

➤ DETERMINAZIONE QUANTITATIVA

Analisi GC-FID, iniettore non discriminante (OCI/PTV) con standard esterno miscela di due tipi di oli minerali A e B (diesel e olio lubrificante senza additivi)

Per esprimere il risultato come n-esano viene utilizzato come standard esterno il n- decano o n- dodecano



Acque superficiali e sotterranee

frazione volatile C<10

Idrocarburi C<10 (espressi come n-esano)

EPA 8015D 2003 + EPA 5021A 2003

(GC-FID + Spazio di testa statico)

EPA 8015D 2003 + EPA 5030C:2006

(Purge & Trap)



Acque reflue

APAT-IRSA 5160 B

- Oli e grassi animali e vegetali
- Idrocarburi totali

Estrazione con freon 113 e passaggio
su gel di silice /florisil tecnica IR



Acque reflue

Sostituzione del parametro oli e grassi animali
e vegetali
con il parametro TOC (UNI EN 1484:1999)
e definizione di un LL corrispondente

Determinazione degli idrocarburi totali con ISO
9377-2:2002



CONCLUSIONI

1. Il gdl ha proposto una definizione univoca del parametro idrocarburi per le matrici ambientali (C10-C40)
2. Ha individuato metodi di prova per la frazioni C10-C40 per le matrici suolo , rifiuti e acque : per la matrice suolo sarà effettuato uno studio collaborativo in settembre per la validazione del metodo
3. Ha proposto al MATMM la revisione dei parametri idrocarburi nelle tabelle richiamate dai testi legislativi con l'obiettivo di uniformare metodi di prova e garantire risultati confrontabili
4. Sta valutando metodi di prova per la determinazione delle frazioni di idrocarburi volatili
5. Sta valutando metodi di prova che rispondano alle necessità di individuazione delle classi di idrocarburi da utilizzare per le analisi di rischio
6. Il gdl si sta interfacciando con il gdl relativo al campionamento