

Procedura di misurazione per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque

Delibera del Consiglio Federale. Seduta del 17.12.2014. Doc. n. 46/14 - CF



Procedura di misurazione per la determinazione degli idrocarburi totali nelle acque

Delibera del Consiglio Federale. Seduta del 17.12.2014. Doc. n. 46/14 - CF

Informazioni legali

L'istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo manuale.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

ISPRA, Manuali e Linee Guida 123/15
ISBN 978-88-448-0701-6

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

ISPRA

Grafica di copertina: Franco Iozzoli
Foto di copertina: Franco Iozzoli, Paolo Orlandi

Coordinamento editoriale:

Daria Mazzella
ISPRA – Settore Editoria

Marzo 2015

Autori

Il volume è stato redatto dai componenti del Gruppo di Lavoro interagenziale “Idrocarburi nelle acque” - Area Attività A, Armonizzazione Metodi di Analisi, Campionamento e Misura: Paolo de Zorzi (ISPRA), Laura Billi (ARPA Emilia Romagna), Patrizia Bolletti (ARPA Toscana), Elisa Calabretta (ISPRA), Silvio Capri (CNR-IRSA), Nicola Dell’Amico (ARPA Liguria), Valeria Frattini (ARPA Lombardia), Enrica Pipino (ARPA Piemonte), Enrico Veschetti (ISS), Francesca Zanon (ARPA Veneto).
Sabrina Barbizzi (ISPRA) ha contribuito per la trattazione statistica.

Lo Studio collaborativo di convalida della procedura è stato redatto da Paolo de Zorzi (ISPRA), Stefania Balzamo (ISPRA), Sabrina Barbizzi (ISPRA), Elisa Calabretta (ISPRA), Monica Potalivo (ISPRA).

Ringraziamenti

Si ringraziano tutti i laboratori delle ARPA/APPA che hanno partecipato volontariamente allo studio collaborativo di convalida della procedura di misurazione, Silvia Rosamilia (ISPRA), per la produzione dei materiali di riferimento utilizzati nello studio collaborativo e Teresa Guagnini (ISPRA) per il supporto fornito durante il suo svolgimento.

INDICE

PREMESSA	1
INTRODUZIONE.....	2
PROCEDURA DI MISURAZIONE PER LA DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI TOTALI NELLE ACQUE	4
ALLEGATO 1 - Studio Collaborativo ISPRA-SC008.....	22

PREMESSA

Nel 2010 è stato istituito dall'ISPRA un Gruppo di Lavoro ISPRA, ARPA/APPA, ISS, CNR-IRSA finalizzato all'armonizzazione dei metodi analitici utilizzati per la determinazione degli idrocarburi su matrici ambientali. Nel 2011 è stato pubblicato, con riferimento ai suoli sottoposti a bonifica, il documento "Procedura per l'analisi degli idrocarburi con C>12" (Manuale e Linee Guida 75/2011). Nel 2012 il Gruppo di Lavoro ha avviato la stesura di una nuova procedura per la determinazione degli idrocarburi nelle acque, consapevole della necessità di affrontare operativamente la problematica, rappresentata tanto da laboratori pubblici che privati, relativa alla determinazione degli idrocarburi totali in questa matrice per rispondere adeguatamente alle prescrizioni legislative vigenti. L'intervento in tal senso è legato anche al combinato disposto del Regolamento (UE) n. 1005/2009 sulle sostanze che riducono lo strato di ozono e del Regolamento CE n 291/2011 sugli usi essenziali di sostanze controllate, diverse dagli idroclorofluorocarburi per fini di laboratorio e di analisi nell'Unione ai sensi del regolamento (CE) n. 1005/2009.

Il lavoro è stato impostato con l'obiettivo di individuare, in accordo a norme internazionalmente accettate, un unico metodo basato su misure in GC-FID previa estrazione con solventi adeguati sotto tutti i profili (analitico, ambientale e della sicurezza). La procedura di misurazione sviluppata nel Gruppo di Lavoro è stata sottoposta a convalida tra il 2013 e il 2014 tramite uno studio collaborativo (ISPRA SC008) che ha consentito di definirne le caratteristiche di prestazione in termini di ripetibilità e riproducibilità ed i cui esiti hanno portato alla sua stesura finale.

Il presente Manuale e Linea Guida, a valle di un processo di valutazione che ha interessato il Comitato Tecnico Permanente del Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA), è stato definitivamente approvato dal Consiglio Federale del SNPA, con Delibera del 17 dicembre 2014 (Doc N: 46/14-CF).

INTRODUZIONE

Il parametro “idrocarburi totali” è assolutamente generico, potendo in teoria comprendere al suo interno tutti gli idrocarburi esistenti in natura, indipendentemente dal numero di atomi di carbonio, dalla tossicità e pericolosità degli stessi. Gli idrocarburi (lineari, ramificati, ciclici e aromatici) possono essere di origine petrolifera oppure biogenica, animale e vegetale, con pesi molecolari, caratteristiche chimiche e chimico-fisiche differenti. Nelle matrici ambientali essi si trovano in genere in rapporti differenti tra loro a secondo dell’origine del campione.

Trattandosi di una “famiglia” di composti, il parametro “idrocarburi totali” viene definito unicamente dal metodo utilizzato, in quanto procedure operative diverse possono fornire risultati non confrontabili con inevitabili riflessi a livello di contenziosi legali.

Nella stesura della normativa ambientale la scelta del metodo di analisi viene spesso considerata una procedura separata dal processo di definizione dei limiti di legge. Nel caso degli idrocarburi è particolarmente necessario non separare il metodo analitico scelto dal processo di definizione del parametro nella specifica matrice e dalla conseguente definizione dei limiti di legge.

Il D.lgs 152/2006 (Parte III, Allegato 5, Tabella 3) indica i limiti di emissione degli scarichi in acque superficiali e in fognatura. La norma prevede la determinazione di “oli e grassi animali/vegetali” e di “idrocarburi totali”. L’attuale definizione del parametro di legge “oli e grassi animali/vegetali” comporta nella pratica che esso sia determinato per differenza tra quanto estratto con Freon 113 (cosiddette “sostanze oleose totali”) e gli “idrocarburi totali” non adsorbiti su gel di silice/florisil, mediante spettrofotometria di assorbimento all’infrarosso (IR), secondo il metodo APAT-IRSA/CNR 5160B (APAT-IRSA/CNR “Metodi analitici per le acque” Manuali e linee guide N°29/2003, Vol.2). Tale procedura comporta l’utilizzo del Freon 113, dannoso per lo strato di ozono, o del tetracloruro di carbonio (CCl₄), cancerogeno di categoria 3, ecotossico nonché dannoso per lo strato di ozono, come solventi di estrazione degli idrocarburi e il fatto che il contenuto sia quantificato per sottrazione dei risultati derivanti da due misure. Il metodo APAT-IRSA/CNR 5160A prevede altresì la determinazione di tali parametri mediante tecnica gravimetrica.

Relativamente di recente è stato pubblicato il metodo ufficiale ASTM D7066-04 (2011) alternativo al metodo APAT-IRSA/CNR 5160B. Il metodo in spettrofotometria di assorbimento all’infrarosso (IR) utilizza, come solvente, un dimero/trimero del clorotrifluoretilene (S-316). Il metodo prevede la determinazione di “oli e grassi” e di “sostanze non polari”, parametro quest’ultimo non coincidente tuttavia con la dizione della norma italiana vigente (“idrocarburi totali”).

Per le acque superficiali e sotterranee è altresì prevista la determinazione del parametro “idrocarburi totali”, richiamato dal D.Lgs. 152/2006 (Parte IV, Titolo V, Allegato 5, Tabella 2). Sono ad oggi disponibili i seguenti principali metodi di misura:

- il metodo UNI EN ISO 9377-2: 2002, che consente la misura di un *indice di idrocarburi* con concentrazione al di sopra di 0,1 mg L⁻¹;
- il metodo APAT-IRSA 5160 B consente la determinazione degli “idrocarburi totali” previa estrazione con Freon 113 e purificazione su gel di silice/florisil e analisi all’IR (o FTIR) per concentrazioni di massa superiore a 0.5 mg L⁻¹;
- i metodi di estrazione mediante spazio di testa (EPA 5021 A) o Purge & Trap (EPA 5030 C) accoppiati con metodi di analisi con tecniche gascromatografiche con rivelatore a ionizzazione di fiamma GC-FID (EPA 8015 D) o con rivelatore a spettrometria di massa (EPA 8270 D).

Esistono anche altri metodi per la preparazione del campione e la determinazione strumentale degli idrocarburi in matrici acquose quali, ad esempio, quelli pubblicati dall’EPA per la preparazione del campione (EPA 3510 C), i metodi del MADEP (Massachusetts Department of Environmental Protection), il metodo canadese CCME (Canadian Council of Minister of the Environment) e il metodo OSPAR (Operational Strategic Planning and Research) della “Commission for the Protection of Marine Environment of the North East Atlantic”.

Il panorama legislativo e i vincoli analitici derivanti hanno spinto pertanto alla costituzione, nell’ambito delle attività del Sistema Nazionale per la Protezione dell’Ambiente (SNPA) finalizzate all’armonizzazione di metodi di analisi, campionamento e misura, di un Gruppo di Lavoro costituito da ISPRA, ARPA/APPA,

ISS, CNR-IRSA con l'obiettivo di adottare un unico metodo di prova per la determinazione degli idrocarburi totali in acque naturali ed acque reflue. Il lavoro del Gruppo di Lavoro ha portato alla definizione di un metodo che, qualora non sia richiesta la determinazione contestuale di "oli e grassi animali/vegetali", consente la quantificazione degli "idrocarburi totali" come somma delle concentrazioni in massa di due frazioni, esprimibili anche come n-esano:

- frazione volatile, relativa a idrocarburi con tempi di ritenzione compresi tra 2-metilpentano (C_6H_{14}) e n-decano ($C_{10}H_{22}$), inclusi gli estremi,
- frazione estraibile relativa a idrocarburi con tempi di ritenzione compresi tra n-decano ($C_{10}H_{22}$) e n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$), esclusi gli estremi.

Conseguentemente, per "idrocarburi totali" si è intesa la somma delle concentrazioni in massa di due classi di composti:

- gli idrocarburi, determinati mediante spazio di testa (EPA 5021 A) e analisi in gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID), compresi tra il 2-metilpentano (C_6H_{14}) e il n-decano ($C_{10}H_{22}$) inclusi (frazione volatile), sottratti il MTBE, l'ETBE, il TAME e il DIPE in quanto eteri¹;
- i composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo UNI EN ISO 9377-2:2002, sono rivelati mediante 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 ($C_{40}H_{82}$) (frazione estraibile).

La procedura di misurazione così sviluppata è applicabile per acque sotterranee, superficiali, acque reflue e acque da impianti di trattamento degli scarichi fognari e permette la determinazione degli idrocarburi totali in concentrazioni maggiori, sia per la frazione volatile che per quella estraibile, di $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Per le acque reflue è presa in considerazione la sola frazione estraibile. Sono incluse altresì le acque superficiali destinate ad uso potabile il cui contenuto in idrocarburi emulsionati o disciolti è determinato con riferimento alla sola frazione estraibile degli idrocarburi.

La procedura non consente la determinazione del contenuto di "oli e grassi animali/vegetali", per cui, nel caso di verifica del rispetto dei limiti di emissione degli scarichi in acque superficiali e in fognatura e qualora sia richiesta la contestuale determinazione dei parametri "oli e grassi animali/vegetali" e di "idrocarburi totali", operativamente si può procedere alla:

- determinazione di "oli e grassi animali/vegetali":
 - ✓ in accordo al metodo ASTM D7066-04 (2011), alternativo all'APAT-IRSA/CNR 5160B
 - o
 - ✓ in accordo al metodo APAT-IRSA/CNR 5160A.
- determinazione degli "idrocarburi totali" tramite GC-FID, in accordo alla procedura messa a punto dal Gruppo di Lavoro.

La procedura di misurazione degli idrocarburi totali nelle acque tramite GC-FID è stata sottoposta tra il 2013 e il 2014 ad un processo di convalida tramite studio collaborativo (ISPRA-SC008). Infatti, nell'ambito delle attività istituzionali di ISPRA volte a garantire la confrontabilità dei dati di monitoraggio ambientale prodotti sul territorio nazionale dal Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA), sono da anni organizzati confronti interlaboratorio:

- per la valutazione delle prestazioni dei laboratori (prove valutative);
- per la convalida di procedure di misurazione elaborati dal Sistema (studi collaborativi).

Le attività sono annualmente pianificate in accordo con una rete dei referenti ARPA/APPA, coordinata dal Servizio Metrologia Ambientale di ISPRA, a cui partecipano rappresentanti delle agenzie con funzione di supporto all'organizzazione dei confronti interlaboratorio. La pianificazione annuale deriva *i*) dagli obblighi conseguenti all'implementazione di direttive comunitarie (ad esempio in tema di qualità delle acque, con riferimento alle sostanze prioritarie, o dell'aria ambiente), *ii*) dalle attività già in essere nei diversi Gruppi di Lavoro istituiti nel quadro delle attività di Sistema, *iii*), da richieste avanzate dalle agenzie in relazione a specifici problemi analitici (emergenti o meno). In Allegato 1 è riportato per esteso il Rapporto conclusivo relativo allo studio collaborativo ISPRA-SC008.

¹ MTBE (Metil-terbutil-etero), ETBE (Etil-terbutil-etero), TAME (Ter-amil-metiletere), DIPE (Diisopropil-etero).

PROCEDURA DI MISURAZIONE PER LA DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI TOTALI NELLE ACQUE

1. Scopo

Questa procedura prevede la determinazione per via gascromatografica con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID) degli idrocarburi in acque superficiali, sotterranee e reflue.

In particolare, la procedura descrive i metodi per:

- determinazione della frazione volatile (Metodo A) relativa a idrocarburi con tempi di ritenzione compresi tra 2-metilpentano (C_6H_{14}) e n-decano ($C_{10}H_{22}$) inclusi,
- determinazione della frazione estraibile (Metodo B) relativa a idrocarburi con tempi di ritenzione compresi tra n-decano ($C_{10}H_{22}$) e n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$) esclusi.

La procedura consente la determinazione degli idrocarburi totali come somma delle due frazioni, esprimibili anche come n-esano..

2. Campo di applicazione

La procedura è applicabile per acque sotterranee, superficiali, acque reflue e acque da impianti di trattamento degli scarichi fognari e permette la determinazione degli idrocarburi totali in concentrazioni maggiori, sia per la frazione volatile che per quella estraibile, di $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Sono incluse altresì le acque superficiali destinate ad uso potabile il cui contenuto in idrocarburi emulsionati o disciolti è determinato mediante il Metodo B.

Per le acque reflue è presa in considerazione la sola frazione estraibile determinata con il Metodo B.

Nota: Il contenuto di idrocarburi totali così misurato per via gascromatografica nelle acque reflue non può essere sottratto dal contenuto di idrocarburi determinato con altri metodi, basati su principi differenti, per esprimere il contenuto relativo a specifiche frazioni di idrocarburi non quantificabili con la presente procedura.

3. Riferimenti

UNI EN ISO 5667-3:2013. *Qualità dell'acqua - Campionamento - Parte 3: Conservazione e trattamento di campioni d'acqua.*

ISO 8466-1:1990. *Water quality- Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics- Statistical evaluation of the linear calibration function.*

UNI EN ISO 9377-2:2002. *Qualità dell'acqua- Determinazione dell'indice di idrocarburi Metodo mediante estrazione con solvente e gascromatografia.*

EPA 5021A:2003. *Volatile Organic Compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis.*

EPA 8015D:2003. *Nonhalogenated Organics using GC/FID.*

4. Termini e definizioni

Idrocarburi totali è da intendersi come somma delle due seguenti classi di composti:

- a) idrocarburi, determinati mediante spazio di testa statico (EPA 5021 A) e analisi in gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID) compresi tra il 2-metilpentano (C_6H_{14}) e il n-decano ($C_{10}H_{22}$) inclusi (**frazione volatile**), sottratti il MTBE, l'ETBE, il TAME e il DIPE in quanto eteri;

-
- b) i composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo UNI EN ISO 9377-2:2002, sono rivelati mediante 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 ($C_{40}H_{82}$), esclusi (**frazione estraibile**).

Nota 1 Le sostanze conformi alla presente definizione sono gli idrocarburi alifatici, aliciclici, aromatici o aromatici alchil-sostituiti, a catena lunga o ramificata, in accordo alla definizione IUPAC.

Nota 2 La definizione pertanto ricomprende gli idrocarburi compresi tra quelli con numero di atomi di carbonio maggiori di 5 e inferiori a 40.

Nota 3 MTBE (Metil-terbuti-etero), ETBE (Etil-terbutil-etero), TAME (Ter-amil-metiletere), DIPE (Diisopropil-etero).

Bianco strumentale

Iniezione del solvente al GC/FID e, per la frazione volatile, corsa gascromatografica a vuoto con aria.

Bianco procedurale

Procedura di estrazione, purificazione ed analisi strumentale utilizzando tutti i reattivi indicati nel metodo nelle stesse quantità e in assenza di campione.

Nota Nella determinazione del contenuto di idrocarburi nella frazione volatile non è prevista alcuna fase di purificazione.

Taratura iniziale

Determinazione preliminare dell'intervallo di lavoro e della linearità dello strumento.

Taratura ordinaria

Analisi di almeno cinque diluizioni della miscela di riferimento di idrocarburi per la taratura, dopo aver stabilito l'intervallo di lavoro definitivo.

5. Interferenze

Per la determinazione della **frazione estraibile**, i composti a bassa polarità (per esempio gli idrocarburi alogenati) ed alte concentrazioni di sostanze polari possono interferire con la determinazione. Le sostanze tensioattive interferiscono con la fase di **estrazione**.

Per la determinazione della **frazione volatile** è importante che nei laboratori di analisi non ci sia contaminazione da solventi (soprattutto nei laboratori in cui si effettuano analisi con diclorometano).

In generale, sia per la frazione estraibile che volatile:

- quando si analizzano in sequenza campioni ad alta e bassa concentrazione è possibile una contaminazione per effetto memoria;
- i reattivi, la vetreria possono produrre interferenza: si dimostra l'assenza di interferenti nei materiali suddetti mediante analisi di bianchi procedurali.

METODO A - Determinazione della frazione volatile

1. Principio del metodo

La frazione volatile degli idrocarburi è poco solubile in acqua e tende ad occupare lo spazio di testa di flaconi ("vials") chiusi ermeticamente, in cui è contenuto il campione acquoso. La tecnica dello spazio di testa consiste nell'analisi gascromatografica (si utilizza il rivelatore a ionizzazione di fiamma, FID) della fase vapore del campione in equilibrio termodinamico con la fase liquida. Si

misura l'area del cromatogramma compresa tra il 2-metilpentano (C₆H₁₄) e il n-decano (C₁₀H₂₂) inclusi, quantificando mediante una retta di taratura esterna di benzina o di n-esano, in funzione delle modalità di espressione del risultato.

2. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere di qualità ed idonei allo scopo specifico. L'idoneità dei reattivi e delle soluzioni deve essere controllata effettuando una prova in bianco.

2.1 *Acqua per la preparazione di soluzioni*

Acqua distillata, o acqua da un generatore di acqua purificata in grado di rimuovere tracce organiche (ad esempio: acqua ultrapura tipo I di resistività < 18MΩ x cm).

2.2 *Metanolo* (CH₃OH) per analisi di pesticidi o equivalente.

2.3 *Acido minerale*, per esempio HCl 12 M (d=1.19 g/mL).

2.4 *Cloruro di sodio* (NaCl), grado ACS.

2.5 *Soluzione di modificante di matrice*

Aggiungere 90 g di cloruro di sodio a 500 mL di acqua ed agitare (possono essere utilizzati altri sali alla stessa concentrazione purché si provi che il pH della soluzione di modificante di matrice rimanga invariato).

2.6 *Soluzioni di riferimento*

2.6.1 Soluzione di riferimento di benzina

Soluzione di riferimento certificata di benzina verde.

2.6.2 Soluzione di riferimento di n-esano

Soluzione di riferimento certificata di n-esano.

2.6.3 Soluzioni di taratura

2.6.3.1 Soluzioni di taratura in benzina

Costruire una retta di taratura di almeno cinque punti. Preparare, oltre ad un bianco dei reattivi, una serie di soluzioni di taratura prelevando con siringa per gas (o micro-siringa e pipette graduate) aliquote della soluzione di riferimento (2.6.1) diluita in metanolo ed introducendole in matracci contenenti il modificante di matrice o nelle "vials" spazio di testa in cui sono stati aggiunti 10 mL di modificante di matrice. Prevedere la preparazione di soluzioni intermedie in modo che la quantità di metanolo aggiunto nella soluzione di taratura non sia maggiore di 20 µL in 10 mL.

Le concentrazioni scelte per le soluzioni di taratura possono essere, ad esempio, le seguenti:

50 µg·L⁻¹; 500 µg·L⁻¹; 1500 µg·L⁻¹; 2500 µg·L⁻¹; 3500 µg·L⁻¹.

Le soluzioni di taratura vanno preparate di fresco. La retta di taratura viene ripetuta periodicamente ma durante ogni sessione analitica deve essere verificata la validità della retta di taratura corrente. Fare riferimento al Sottoparagrafo 2.7.1.

2.6.3.2 Soluzioni di taratura in n-esano

Costruire una retta di taratura di almeno cinque punti. Preparare, oltre ad un bianco dei reattivi, una serie di soluzioni di taratura prelevando con siringa per gas (o micro-siringa e pipette graduate) aliquote della miscela di riferimento (2.6.2) diluita in metanolo ed introducendole in matracci contenenti il modificante di matrice o nelle “vials” spazio di testa in cui sono stati aggiunti 10 mL di modificante di matrice. Prevedere la preparazione di soluzioni intermedie in modo che la quantità di metanolo aggiunto nella soluzione di taratura non sia maggiore di 20 μL in 10 mL.

Le concentrazioni scelte per le soluzioni di taratura possono essere, ad esempio, le seguenti:

50 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 1500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 2500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; 3500 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le soluzioni di taratura vanno preparate di fresco. La retta di taratura viene ripetuta periodicamente ma durante ogni sessione analitica deve essere verificata la validità della retta di taratura corrente. Fare riferimento al Sottoparagrafo 2.7.2.

2.7 Soluzione di controllo di taratura indipendente

2.7.1 Benzina

Soluzione di riferimento di benzina di lotto diverso rispetto a quello della soluzione di riferimento utilizzata per la taratura del sistema cromatografico.

2.7.2 n-esano

Soluzione di riferimento di n-esano di lotto diverso rispetto a quello della soluzione di riferimento utilizzata per la taratura del sistema cromatografico.

2.8 Composti di riferimento

2.8.1 2-metilpentano (C_6H_{14})

2.8.2 n-decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)

2.8.3 Soluzione della finestra di integrazione: 2-metilpentano e n-decano

La soluzione di 2-metilpentano e n-decano, di concentrazione pari ad almeno 1000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in metanolo, è conservata in frigo ed è stabile per 6 mesi. Diluendo opportunamente tale soluzione con la soluzione di modificante di matrice (2.5) preparare una soluzione a 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La soluzione di finestra di integrazione deve essere preparata di fresco.

3. Apparecchiature

3.1 Vetreria di laboratorio

Pulire la vetreria con la normale procedura di laboratorio per questo tipo di analisi e controllarne la purezza (analisi di un bianco). Utilizzare flaconi (“vials”) da 22 mL per spazio di testa con tappo in PTFE.

3.2 Siringhe

Microsiringa da 10 μL , siringa per gas da 10 mL o pipette graduate per organici da 10 mL.

3.3 *Gascromatografo*, dotato di colonna capillare e di un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID); auto campionatore per spazio di testa statico.

3.4 *Colonna per gascromatografia*, in silice fusa, con le seguenti caratteristiche:

- fase stazionaria non polare o a media polarità;
- lunghezza: da 5 a 60m;
- diametro interno: da 0.25mm a 0.53 mm;
- spessore della pellicola: da 0.25 μm a 1.2 μm .

Esempio: fase stazionaria 100% dimetillpolisilossano, lunghezza 30 m, ID 0,32 mm, spessore film 1 μm . Colonne con caratteristiche di polarità differente possono essere utilizzate previa verifica delle prestazioni.

Si raccomanda di utilizzare una pre-colonna, compatibile con le caratteristiche geometriche della colonna (per esempio 2 m, silice fusa disattivata).

3.5 *Contenitori di campionamento*, in vetro, preferibilmente scuri, con tappo a tenuta.

4. **Campionamento e conservazione del campione**

Riempire il contenitore, a cui preliminarmente è aggiunto HCl 6 N in quantità tale da condizionare successivamente il campione a circa pH=2, assicurandosi che non ci sia spazio di testa, e chiudere ermeticamente. I campioni sono conservati a $4\pm 2^\circ\text{C}$ (minimo spazio di testa) fino al momento dell'analisi. Tutti i campioni devono essere analizzati entro 1 mese dal campionamento.

Nota Nel caso non si possa eseguire il condizionamento preventivo del campione, procedere all'analisi entro 7 giorni. Non procedere al condizionamento una volta trasportato il campione in laboratorio. Tale operazione può determinare significative perdite della frazione volatile di idrocarburi.

5. **Procedimento**

5.1 *Prova in bianco*

5.1.1 **Bianco strumentale**

Eseguire prove di bianco strumentale per ogni serie di prove mediante corse gascromatografiche a vuoto con aria

5.1.2 **Bianco procedurale**

Effettuare prove di bianco procedurale per ogni serie di prove. I bianchi vengono preparati adoperando gli stessi reattivi e la stessa vetreria utilizzati per il trattamento dei campioni. Il bianco è ritenuto accettabile quando presenta valori dell'area inferiori al 50% dell'area del punto di taratura corrispondente al limite di quantificazione. In caso contrario analizzare ciascun passaggio della procedura di misurazione ed introdurre gli opportuni correttivi.

5.2 *Controllo della finestra d'integrazione*

Ad ogni sessione d'analisi verificare l'intervallo della finestra di integrazione iniettando la soluzione 2.8.3. L'intervallo di integrazione è ritenuto valido quando i tempi di ritenzione del 2-metilpentano e n-decano risultano nell'intervallo di ± 5 secondi rispetto al valore impostato in fase di validazione.

5.3 *Controllo della qualità del dato*

Per il controllo sistematico della qualità dei dati si raccomanda, per ogni sessione analitica, di eseguire in doppio almeno un campione di prova incognito. Verificare che la ripetibilità osservata sia minore o uguale al limite di ripetibilità del laboratorio per il metodo.

5.4 *Procedimento di estrazione*

Prelevare il campione dal frigorifero e procedere immediatamente alla preparazione dell'aliquota di prova. 10 mL di campione vengono introdotti in un "vial" per spazio di testa con siringa di gas (o pipetta per organici da 10 mL) addizionati di 1,8 g di NaCl ed una quantità di metanolo compresa tra 2 µL e 20 µL.

5.5 *Determinazione mediante gascromatografia*

Prima di ogni determinazione analitica è necessario ottimizzare le condizioni strumentali (manutenzione dell'apparecchiatura, valutazione dei bianchi strumentali, valutazione della sensibilità della misura, etc.).

5.5.1 Taratura

5.5.1.1 Generalità

Per la taratura, si fa distinzione tra la taratura iniziale, la taratura di ordinaria e il controllo della validità della curva di taratura. La taratura iniziale determina l'intervallo di lavoro e la linearità della funzione di taratura in conformità alla norma ISO 8466-1. Eseguire tale taratura quando l'apparecchiatura è utilizzata per la prima volta.

Nella fase successiva, stabilire l'intervallo di lavoro finale ed eseguire la taratura ordinaria. Ripetere tale taratura dopo la manutenzione (per esempio sostituzione della colonna capillare), dopo la riparazione del sistema gascromatografico, nel caso il sistema non sia stato utilizzato per un periodo di tempo prolungato, o qualora i criteri di validità non possano essere soddisfatti. Controllare la validità della taratura iniziale con ogni serie di campioni da analizzare.

Nota Al fine di poter esprimere i risultati della misurazione direttamente in n-esano, se richiesto, occorre procedere direttamente alla taratura con soluzioni di riferimento di n-esano (2.6.2). In caso contrario, operare la taratura con soluzioni di riferimento certificate di benzina (2.6.1).

5.5.1.2 Taratura iniziale

Stabilire l'intervallo preliminare di lavoro analizzando almeno cinque diluizioni della miscela di taratura di riferimento appropriata. Nello specifico, nel caso di taratura in benzina utilizzare la soluzione 2.6.1, mentre nel caso della taratura in n-esano, utilizzare la soluzione 2.6.2. Effettuare la prova della linearità in conformità alla norma ISO 8466-1.

5.5.1.3 Taratura ordinaria

Dopo aver stabilito l'intervallo di lavoro finale, analizzare un minimo di cinque diluizioni della miscela di taratura di riferimento (2.6.1 o 2.6.2 a seconda si sia eseguita la taratura in benzina o n-esano). Calcolare una funzione di taratura mediante analisi della regressione lineare delle aree di picchi corrette del bianco. La sensibilità del metodo può essere stimata dalla funzione di regressione calcolata.

5.5.1.4 Controllo della validità della funzione di taratura

Controllare la validità della funzione di taratura ad ogni sessione analitica mediante analisi di almeno due soluzioni di riferimento, relative a due livelli di concentrazione, all'inizio ed al termine della sessione o dopo al massimo dodici campioni. La concentrazione di tali soluzioni di riferimento non devono differire di un $\pm 20\%$ rispetto ai valori delle corrispondenti soluzioni della taratura iniziale. Se tale criterio è soddisfatto, si presume che la taratura sia valida. In caso contrario, eseguire nuovamente la taratura in conformità a 5.5.1.3.

In caso di serie di campioni incogniti ad elevata contaminazione di idrocarburi, è opportuno eseguire con maggiore frequenza il controllo della validità della funzione di taratura.

5.5.2 Analisi

Analizzare i bianchi, i campioni di laboratorio incogniti ed i campioni di controllo.

Integrare tutti i picchi del gascromatogramma compresi tra 2-metilpentano e n-decano. Iniziare l'integrazione subito prima del picco del 2-metilpentano al livello di segnale a fronte del picco di solvente e terminare l'integrazione subito dopo il picco del n-decano sullo stesso livello di segnale (Figura 1). Controllare visivamente tutti i cromatogrammi per garantire una corretta integrazione. Riportare il dato finale come sommatoria delle aree dei picchi integrati. Individuare ed integrare i singoli picchi relativi al MTBE, ETBE, DIPE e TAME. Sottrarre i valori delle loro aree all'area totale metilpentano/n-decano.

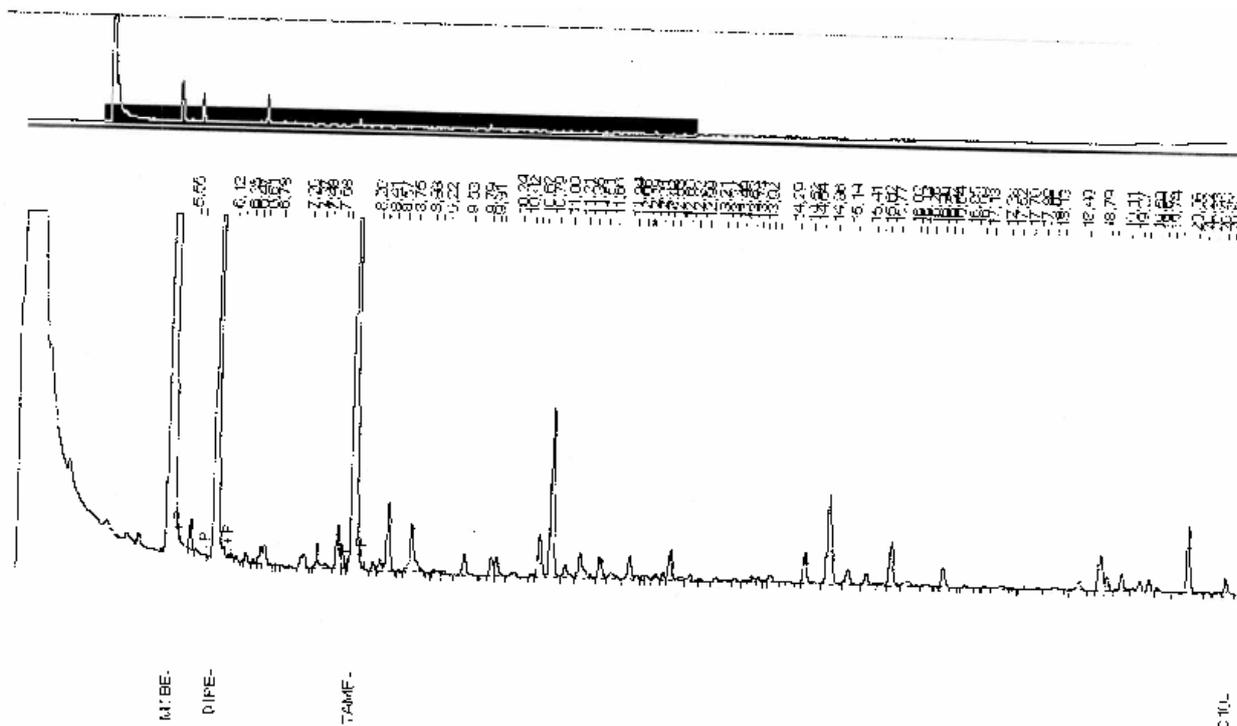


Figura 1 – Esempio di cromatogramma relativo alla frazione volatile

6. Calcoli

Il risultato della misura è ottenuto dalla retta di taratura. Riportare la concentrazione di idrocarburi della frazione volatile ($C_{volatile}$), in $mg \cdot L^{-1}$ con almeno 2 cifre significative.

Nel caso l'analisi sia stata eseguita facendo riferimento ad una retta di taratura di n-esano (5.5.1.1), la concentrazione degli idrocarburi risulta espressa in n-esano.

METODO B - Determinazione della frazione estraibile

1. Principio del metodo

Il metodo prevede l'estrazione del campione con solventi di idrocarburo singolo o miscela di idrocarburi con temperature di ebollizione rientranti all'interno dell'intervallo 36-69°C (ad esempio n-esano). Dopo rimozione delle sostanze polari mediante purificazione su Florisil, un'aliquota purificata è analizzata mediante cromatografia capillare utilizzando una colonna non polare ed un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). La concentrazione degli idrocarburi si ricava misurando l'area totale dei picchi compresi tra n-decano e n-tetracontano (estremi esclusi), mediante confronto

con una curva di taratura esterna ottenuta con soluzioni a concentrazioni note di una miscela consistente di due oli minerali specificati.

2. Reattivi

Tutti i reattivi devono essere di qualità ed idonei allo scopo specifico. L'idoneità dei reattivi e delle soluzioni deve essere controllata effettuando una prova in bianco.

2.1 *Acqua per la preparazione di soluzioni*

Acqua distillata, o acqua da un generatore di acqua purificata in grado di rimuovere tracce organiche, per esempio utilizzando carbone attivo.

2.2 *Solvente di estrazione*, solvente di idrocarburo singolo o miscela di idrocarburi con temperature di ebollizione rientranti all'interno dell'intervallo 36-69°C.

2.3 *Solfato di sodio anidro* (Na_2SO_4).

2.4 *Solfato di magnesio eptaidrato* ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

2.5 *Acido minerale* (per esempio HCl 12 M, $d=1.19 \text{ g/mL}$).

2.6 *Acetone* ($\text{CH}_3)_2\text{CO}$).

2.7 *Florisil*, granulometria da 150 μm a 250 μm (60-100 mesh), riscaldato a 140°C per 16 ore e conservato in un essiccatore.

2.8 *Miscela di oli minerali*

2.8.1 *Miscela di riferimento*

Pesare quantità uguali di due diversi tipi (tipo A e tipo B, entrambi non contenenti additivi) di olio minerale e aggiungere il solvente di estrazione (2.11.2) in quantità sufficiente da fornire una concentrazione totale di idrocarburi pari a circa 10 mg/mL.

Il tipo A dovrebbe mostrare picchi distinti nel gascromatogramma (per esempio il carburante diesel senza additivi), il tipo B dovrebbe avere un intervallo di ebollizione superiore a quello del tipo A e dovrebbe avere segnali non separati nel gascromatogramma (vedi lubrificante senza additivi).

Nota Per la preparazione delle soluzioni di riferimento di idrocarburi per la taratura si può ricorrere a soluzioni di riferimento commercialmente disponibili, come ad esempio la BAM-K010 "Calibration Standard"

2.8.2 *Miscela di taratura*

Preparare, oltre ad un bianco dei reattivi, almeno cinque diverse soluzioni di taratura diluendo aliquote della miscela di riferimento (2.8.1) con il solvente di estrazione (2.2). Le concentrazioni scelte per le soluzioni di taratura possono essere, ad esempio, seguenti:

0,05 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 0,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 1,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Per altre applicazioni possono essere consigliabili concentrazioni maggiori.

Conservare la miscela di taratura in frigorifero (tra 4 e 8°C). Le miscele di taratura sono stabili per sei mesi.

2.8.3 *Soluzione di controllo*

Preparare una soluzione conforme a 2.8.1 in acetone (2.6) avente una concentrazione, per esempio, di $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. La concentrazione esatta dovrebbe essere circa un migliaio di volte l'intervallo di applicazione desiderato.

La soluzione, conservata in frigorifero (tra 4 e 8°C), ermeticamente chiusa, è stabile fino a sei mesi.

2.9 *Soluzione di riferimento per il controllo delle prestazioni del sistema gascromatografico*

Sciogliere n-alcani con un numero di atomi di carbonio pari (C_{20} , C_{40} ed almeno altri tre n-alcani) nel solvente di estrazione (2.2) per fornire concentrazioni di circa $50 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$; dei singoli componenti.

Per la preparazione della soluzione (2.9) possono essere utilizzate soluzioni di riferimento commercialmente disponibili come ad esempio la TRPH Standard (Florida) $\text{C}_8\text{-C}_{40}$, $500 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; in n-esano.

La soluzione, conservata in frigorifero (da 4°C a 8°C), ermeticamente chiusa, è stabile fino a sei mesi. Tale soluzione è utilizzata per verificare l'idoneità del sistema gascromatografico per la risoluzione degli n-alcani, nonché per la risposta del rivelatore e per fornire informazioni sui tempi di ritenzione dei n-alcani.

2.10 *Composti di riferimento*

2.10.1 n-decano ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)

2.10.2 n-tetracontano ($\text{C}_{40}\text{H}_{82}$)

2.10.3 n-eicosano ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$)

2.11 *Solvente di estrazione contenente i composti di riferimento*

2.11.1 *Soluzione concentrata del solvente di estrazione*

Sciogliere 20 mg di n-tetracontano (2.10.2) nel solvente di estrazione (2.2), quindi aggiungere 20 \square di n-decano (2.10.1) e diluire in matraccio con il solvente di estrazione a 1000 mL.

La soluzione, conservata in frigorifero (tra 4 e 8°C), ermeticamente chiusa, è stabile fino a sei mesi.

Nota Il n-tetracontano è moderatamente solubile nel solvente di estrazione. Un leggero riscaldamento o un trattamento con ultrasuoni accelerano il processo di solubilizzazione.

2.11.2 *Soluzione di riferimento del solvente di estrazione*

Subito prima dell'uso, diluire 1:10 la soluzione concentrata del solvente di estrazione (2.11.1) con il solvente di estrazione (2.2).

2.11.3 *Soluzione di prova di stearil stearato ($\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$)*

Preparare una soluzione di prova di stearil stearato in rapporto 1:4 con la soluzione di riferimento di solvente di estrazione (2.11.2). Ad esempio, sciogliere 200 mg di stearil stearato in 100 mL di soluzione di riferimento di solvente di estrazione (2.11.2).

La soluzione, conservata in frigorifero (da 4°C a 8°C), ermeticamente chiusa, è stabile fino a sei mesi. Tale soluzione è utilizzata per verificare l'efficienza di purificazione del Florisil.

3. **Apparecchiature**

3.1 *Vetreteria di laboratorio*

Pulire la vetreria con la normale procedura di laboratorio per questo tipo di analisi e controllarne la purezza (misurazione di un bianco).

3.2 *Microsiringa da 10 µL*

3.3 *Gascromatografo*, dotato di un sistema di iniezione non discriminante (preferibilmente “on-column”), colonna capillare e di un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

3.4 *Colonna per gascromatografia*, in silice fusa, fase stazionaria non polare, e con le seguenti caratteristiche indicative:

- lunghezza: da 5 a 30 m;
- diametro interno: da 0.10 mm a 0.53 mm;
- spessore della pellicola: da 0.10 µm a 1.2 µm.

Si raccomanda di utilizzare una pre-colonna (ad esempio 2 m, diametro interno 0,53 mm, silice fusa disattivata).

3.5 *Sistema di elaborazione dati*, idoneo all'integrazione dell'area totale del gascromatogramma, alla compensazione per “spurgo colonna” e alla reintegrazione con una nuova linea di base.

3.6 *Contenitori di campionamento*, in vetro, preferibilmente scuro, o in alternativa bottiglie in vetro munite di tappo a smeriglio.

3.7 *Microseparatore*

3.8 *Colonna cromatografica per la purificazione*

Utilizzare colonne di vetro con diametro interno di circa 10 mm. La parte superiore della colonna dovrebbe essere più larga per utilizzarla come serbatoio di solvente, mentre la parte inferiore più stretta terminante a punta. In alternativa possono essere utilizzate le colonne preimpaccate di Florisil e solfato di sodio anidro.

3.9 *Apparecchiatura di concentrazione/evaporazione*

Apparecchio condensatore Kuderna Danish con matraccio da 250 mL o altra apparecchiatura idonea (ad esempio evaporatore rotante con vuoto controllato).

3.10 *Agitatore magnetico*

3.11 *Tube da centrifuga in vetro da 100 mL*

3.12 *Centrifuga*

4. Campionamento e conservazione del campione

Il campionamento e la conservazione del campione devono essere in conformità alla norma ISO 5667-3.

Riempire il contenitore di campionamento (3.6) per circa il 90%, chiudere ermeticamente e pesare (m_1). Conservare il campione a 4°C ed estrarre il campione il prima possibile, ma in ogni caso entro 4 giorni. Se il campione è stato prelevato con bottiglie scure travasare il contenuto in apposito contenitore per la successiva estrazione avendo cura di sciacquare con solvente il contenitore al fine di recuperare gli idrocarburi contenuti. In alternativa, se è stata usata la bottiglia con tappo a smeriglio, procedere direttamente come al Paragrafo 5.3.

Se necessario, conservare il campione in campo mediante acidificazione con acido minerale, ad esempio HCl (2.5), a pH 2. In tal caso è possibile conservare il campione per 1 mese.

Se nelle acque è presente un alto contenuto di sostanze umiche, indicato da una colorazione bruno-giallastra del campione, non eseguire l'acidificazione del campione per evitare la precipitazione degli acidi umici al pH specificato. Se è attesa la formazione di emulsioni o in presenza di una concentrazione di oli animali e vegetali superiore a 150 mg/L, è consigliabile prelevare addizionalmente un volume di campionamento minore in un flacone da 250 mL.

5. Procedimento

5.1 *Determinazione del bianco di procedura*

Determinare il bianco di procedura per ogni serie di prove. I bianchi vengono preparati in accordo ai paragrafi seguenti 5.3 ed 5.4, impiegando gli stessi reattivi e la stessa vetreria utilizzati per il trattamento dei campioni.

I bianchi procedurali devono essere comunque inseriti prima di ogni sessione analitica e valutati nell'elaborazione del risultato.

Il bianco è ritenuto accettabile quando presenta valori dell'area inferiori al 50% dell'area del punto di taratura corrispondente al limite di quantificazione. In caso contrario analizzare ciascun passaggio della procedura di misurazione ed introdurre gli opportuni correttivi.

5.2 *Determinazione del recupero*

Determinare il recupero ad intervalli regolari, preferibilmente in ogni serie di prove, utilizzando 900 mL d'acqua (2.1) alla quale sono stati aggiunti 1,0 mL della soluzione di controllo (2.8.3). Eseguire la prova secondo quanto indicato al Paragrafo 5.3 e calcolare il recupero. Accertarsi che il recupero sia tra il 80% e il 110%.

5.3 *Estrazione*

Prelevare il campione dal frigorifero e procedere sul campione raffreddato (circa 10°C) per impedire perdite del solvente di estrazione per volatilizzazione.

Acidificare il campione a pH 2 aggiungendo acido minerale, ad esempio HCl (2.5), se ciò non è stato fatto in campo (vedi Paragrafo 4.1). Se necessario, trasferire il campione nella bottiglia utilizzata per l'estrazione.

Nel caso i campioni formino emulsioni aggiungere circa 80 g di solfato di magnesio (2.4) ogni 900 mL di campione.

Aggiungere 50 mL di soluzione di riferimento del solvente di estrazione (2.11.2) ed un'ancoretta magnetica, chiudere il flacone ed agitare vigorosamente per 30 minuti su agitatore magnetico (3.10).

Rimuovere il tappo e sostituirlo con il microseparatore (3.7).

Aggiungere acqua sufficiente (2.1) a consentire il prelievo della fase organica dal microseparatore (3.7), trasferirlo nella colonna di purificazione (3.8) evitando di prelevare anche l'acqua e procedere secondo quanto indicato al Paragrafo 5.4.

Si raccomanda di trasferire lo strato organico con l'ausilio di pipette in diverse fasi, oppure qualora si utilizzi il microseparatore (3.7), posizionando il menisco sotto il rubinetto.

In presenza di emulsioni che impediscono una efficace separazione delle fasi, centrifugare l'estratto nel modo seguente. Trasferire la fase organica insieme alla emulsione in tubo da centrifuga da 100 mL (3.11) e chiudere il tubo. La centrifugazione da 10 a 15 minuti è generalmente sufficiente.

Nota È consentita l'estrazione con quantità minori di solvente e mediante agitazione manuale (ad esempio con matraccio o contenitore in vetro a collo stretto idoneo a recuperare la fase organica surnatante), purché siano rispettati i criteri di accettabilità del recupero.

5.4 Purificazione dell'estratto

Trasferire la fase organica (vedi 5.3) in una piccola colonna riempita con 2 g di Florisil (2.7) e coperta con uno strato di 2 g di solfato di sodio (2.3), preventivamente attivata con alcuni millilitri di solvente di estrazione (2.2).

Aggiungere 10 mL di solvente di estrazione (2.2), e raccogliere l'eluato dalla colonna in un'idonea apparecchiatura di concentrazione (3.9).

Risciacquare la colonna con circa 10 mL di solvente di estrazione (2.2), raccogliendo nuovamente l'eluato.

Nota 1 Altri procedimenti che utilizzano la stessa quantità di Florisil per purificare l'estratto, per esempio agitando l'estratto totale con 2 g di Florisil per 30 minuti in un'idonea apparecchiatura, possono essere utilizzati in alternativa, purché i risultati siano equivalenti a quelli ottenuti con la colonna di Florisil.

Nota 2 : È possibile utilizzare per la purificazione anche cartucce commerciali preimpaccate, ad esempio con 2 g di Florisil e 2 g di solfato di sodio, purché i risultati relativi all'efficienza di recupero siano equivalenti alla colonna di Florisil. Seguire, a tal proposito, le indicazioni del fornitore sia per il condizionamento che per l'eluizione delle cartucce.

Nota 3 : È possibile eseguire la purificazione con colonne impaccate con quantità inferiori di Florisil e di solfato di sodio e proporzionalmente alla riduzione del volume della soluzione di riferimento del solvente di estrazione, purché siano soddisfatti i requisiti di idoneità del Florisil (5.6).

5.5 Concentrazione

Utilizzando l'apparecchiatura di evaporazione (3.9), concentrare l'estratto a un volume di circa 6 mL. Concentrare ulteriormente l'estratto a poco meno di 1 mL sotto flusso di azoto. Portare a un volume di 1.0 mL con il solvente di estrazione (2.2) oppure calcolare il volume esatto dell'estratto concentrato mediante pesata. Trasferire un'aliquota dell'estratto finale in una fiala a setto per analisi gascromatografica.

Lasciare sgocciolare il contenitore vuoto del campione per 5 minuti. Chiudere il contenitore con il tappo utilizzato in precedenza e determinarne la massa (m_2) con un'accuratezza di 1 g.

Nota La concentrazione dell'estratto a 1.0 mL può essere omessa nel caso di campioni con un elevato contenuto di idrocarburi o se sono iniettati grandi volumi per esempio 100 μ L, dell'estratto parzialmente concentrato o non concentrato per mezzo di opportuni sistemi di iniezione.

Quando si utilizza l'iniezione di grandi volumi, è necessario portare l'estratto a un volume noto, per esempio 50 mL o 100 mL dopo il trattamento con Florisil. In tal caso la concentrazione della soluzione di taratura (2.8) e della miscela di taratura degli n-alcani (2.9) dovrebbe essere corrispondentemente minore.

5.6 Prove di idoneità del Florisil

Controllare l'idoneità del Florisil ad intervalli regolari, impiegando ogni volta un nuovo lotto di Florisil essiccato, utilizzando una soluzione di prova di stearil stearato (2.11.3) e una soluzione di taratura di oli minerali (2.8).

Eseguire il procedimento di purificazione (5.4) con 10 mL di soluzione di stearil stearato, poi aggiungere il solvente di estrazione (2.11.2) fino a un volume di 25 mL. Trasferire un'aliquota della soluzione purificata in una fiala a setto e analizzarla mediante gascromatografia (5.7). Misurare le aree del picco di stearil stearato dopo il trattamento con Florisil. Diluire 0,5 mL di soluzione di stearil stearato con solvente di estrazione (2.11.2) fino a 25 mL e analizzarla mediante gascromatografia. Calcolare il rapporto delle aree dei picchi dello stearil stearato nelle soluzioni trattate e non trattate. Tale rapporto non dovrebbe essere minore di 1. In caso contrario, attivare il Florisil secondo le modalità indicate al Paragrafo 2.7.

Eseguire il procedimento di purificazione (5.4) con 10 mL di una soluzione di taratura avente una concentrazione di 2 mg/mL di oli minerali (2.8), poi aggiungere la soluzione di riferimento del solvente di estrazione (2.11.2) fino a un volume di 25 mL. Trasferire un'aliquota della soluzione purificata in una fiala a setto e analizzarla mediante gascromatografia.

Determinare il recupero di olio minerale misurando l'area compresa tra il picco C_{10} e C_{40} analizzando soluzioni di taratura trattate (con Florisil) e non trattate. Il recupero dovrebbe essere

almeno dell'80%. Se tale criterio non è soddisfatto, sciacquare il lotto di Florisil con abbondante acqua e attivare il Florisil come indicato in 2.7. Se la prova ripetuta mostra di nuovo che il criterio non è soddisfatto, provare un'altra partita di Florisil con un numero di lotto diverso.

Nota: L'utilizzo di colonne di Florisil preimpaccate disponibili in commercio può determinare valori elevati dei bianchi procedurali. Pertanto il loro impiego deve essere accompagnato da opportune verifiche dei livelli del bianco.

5.7 *Determinazione mediante gascromatografia*

Prima di ogni determinazione analitica è necessario ottimizzare le condizioni strumentali (manutenzione dell'apparecchiatura, valutazione dei bianchi strumentali, valutazione della sensibilità della misura, ecc.).

5.7.1 Controllo delle prestazioni del sistema gascromatografico

Selezionare una colonna capillare per analisi gascromatografica aventi caratteristiche come quelle indicate in 3.4. Regolare il gascromatografo fino a ottenere una separazione ottimale. I picchi nel gascromatogramma della miscela di riferimento di n-alcane (2.9) devono essere separati con la linea base. La risposta relativa (area dei picchi) di n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$) rispetto a n-eicosano ($C_{20}H_{42}$) dovrebbe essere almeno 0,8. In caso contrario, la discriminazione del sistema di iniezione è troppo alta e il sistema di iniezione deve essere ottimizzato o sostituito. Eseguire il controllo ad ogni cambio di colonna/precolonna o manutenzione e comunque dopo sei mesi dall'ultimo controllo.

5.7.2 Taratura

5.7.2.1 Generalità

Per quanto riguarda la taratura, si fa distinzione tra taratura iniziale, taratura ordinaria e controllo della validità della curva di taratura. La taratura iniziale determina l'intervallo di lavoro e la linearità della funzione di taratura in conformità alla norma ISO 8466-1. Eseguire tale taratura quando l'apparecchiatura è utilizzata per la prima volta o dopo manutenzione straordinaria.

Nella fase successiva, stabilire l'intervallo di lavoro finale ed eseguire la taratura ordinaria. Ripetere tale taratura dopo la manutenzione (per esempio sostituzione della colonna capillare), dopo la riparazione dei sistemi gascromatografici e nel caso il sistema non sia stato utilizzato per un periodo di tempo prolungato, o qualora i criteri di validità non possano essere soddisfatti. Controllare la validità della taratura iniziale con ogni serie di campioni da analizzare.

Correggere i cromatogrammi tenendo conto dello spurgo della colonna. A tal fine eseguire cromatogrammi del bianco (cromatogrammi con solo solvente) e utilizzarli per la correzione della linea base.

5.7.2.2 Taratura iniziale

Stabilire l'intervallo preliminare di lavoro analizzando almeno cinque diluizioni della miscela di riferimento per la taratura (2.8). Effettuare la prova della linearità in conformità alla norma ISO 8466-1.

5.7.2.3 Taratura ordinaria

Dopo aver stabilito l'intervallo di lavoro finale, analizzare almeno cinque diluizioni della miscela di riferimento per la taratura (2.8). Calcolare la curva di taratura mediante analisi della regressione lineare delle aree dei picchi corrette del bianco. La sensibilità del metodo può essere stimata dalla funzione di regressione calcolata.

5.7.2.4 Controllo della validità della funzione di taratura

Controllare la validità della curva di taratura ordinaria con ogni lotto di campioni mediante analisi di una soluzione di riferimento ogni dieci campioni. La concentrazione di tale soluzione deve essere compresa tra il 40% e l'80% dell'intervallo di lavoro. Accertarsi che i singoli risultati non si

scostino di più del 10% dai valori attesi sulla base della curva di taratura. Se tale criterio è soddisfatto, si presume che la taratura sia valida. In caso contrario, eseguire nuovamente la taratura come indicato in precedenza (5.7.2.3).

Nel caso vengano analizzati un gran numero di campioni, può essere ridotto il numero di analisi della soluzione di riferimento, purché vengano effettuate almeno tre determinazioni

5.7.3 Analisi

Analizzare il campione, le soluzioni di taratura e il bianco procedurale applicando le stesse condizioni cromatografiche. Si consiglia di inserire un bianco strumentale sia solvente che aria (da non considerare nell'elaborazione dei risultati) all'inizio della sequenza cromatografica per valutare il rilascio del setto e l'effetto memoria della colonna. Aggiungere ulteriori bianchi al centro e alla fine della sequenza cromatografica. A intervalli regolari, registrare un gascromatogramma (cromatogramma del bianco) mediante iniezione del solvente di estrazione (2.2), che verrà utilizzato per correggere le aree dei cromatogrammi dei campioni.

Integrare il gascromatogramma tra n-decano ($C_{10}H_{22}$) e n-tetracontano ($C_{40}H_{82}$). Iniziare l'integrazione subito dopo il picco dell'n-decano al livello di segnale a fronte del picco di solvente (S nella Figura 2). Terminare l'integrazione subito prima dell'inizio del picco del n-tetracontano sullo stesso livello di segnale (E nella Figura 2). Controllare visivamente tutti i cromatogrammi per garantire una corretta integrazione. Tracciare una linea retta da S a E. Marcare l'inizio e la fine dell'integrazione sul cromatogramma.

La presenza di picchi tra il picco del solvente e il n-decano indica che il campione probabilmente contiene idrocarburi volatili a basso punto di ebollizione.

Picchi distinti o un innalzamento della linea base alla fine del cromatogramma (tempo di ritenzione maggiore rispetto a quello dell'n-tetracontano) indicano che il campione contiene probabilmente idrocarburi con un alto punto di ebollizione. Ciò dovrebbe essere menzionato nel rapporto di prova.

Nota 1 Un aumento nello "spurgo della colonna" può indicare la contaminazione del sistema di iniezione o della colonna.

Nota 2 L'intervallo di numeri di atomi di carbonio degli n-alcani presenti nel campione è determinato confrontando il gascromatogramma dell'estratto del campione con quello della soluzione di riferimento degli n-alcani (2.9). L'intervallo di ebollizione corrispondente può essere ottenuto dall'Appendice C della norma UNI EN ISO 9377-2.

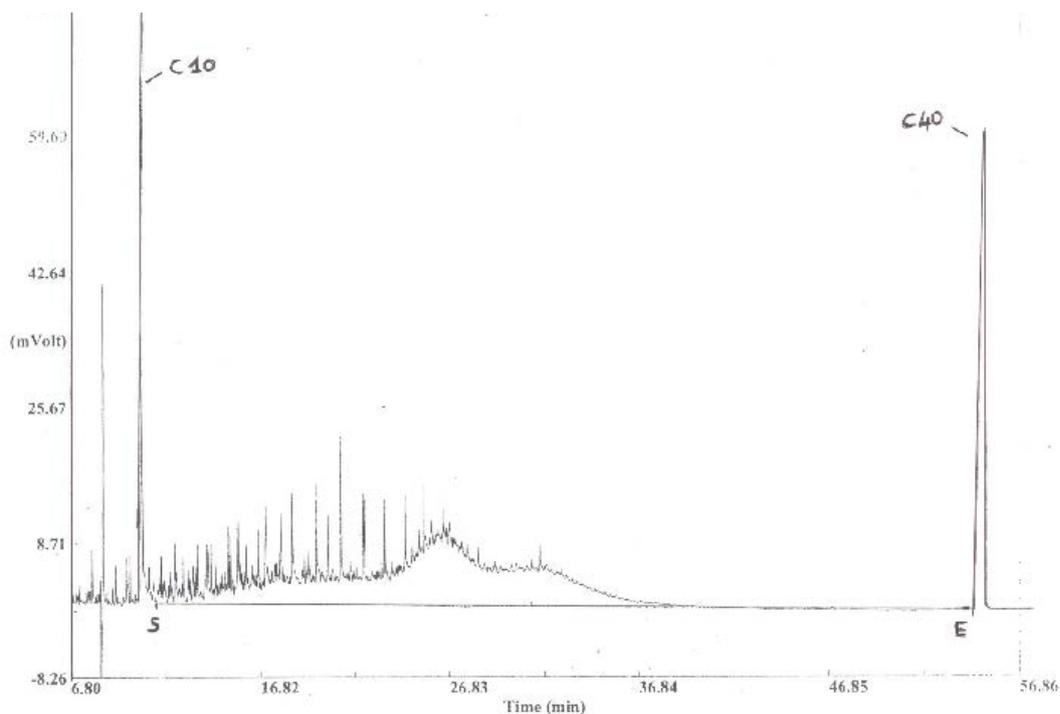


Figura 2 – Cromatogramma relativo alla frazione estraibile

5.8 Calcoli

Calcolare il contenuto di idrocarburi della frazione estraibile utilizzando l'equazione:

$$\rho_{estraiibile} = \frac{(A_m - b) \cdot f \cdot V \cdot w}{a \cdot (m_1 - m_2)}$$

dove:

$\rho_{estraiibile}$ = concentrazione in massa (mg L^{-1}) di idrocarburi della frazione estraibile;

a = pendenza (L mg^{-1}) della retta di taratura;

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

f = fattore di diluizione dell'estratto del campione;

m_1 = la massa (g) del contenitore di campionamento riempito;

m_2 = massa (g) del flacone del campione vuoto;

w = densità (g mL^{-1}) del campione d'acqua (per l'acqua, può essere utilizzato $1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$);

V = volume (mL) dell'estratto finale;

b = intersezione della retta sull'asse y, in unità dipendenti dalla strumentazione.

5.9 Espressione dei risultati

Riportare la concentrazione in massa di idrocarburi ($C_{estraiibile}$) esprimendo il risultato in mg L^{-1} , con almeno 2 cifre significative.

Il dato ottenuto può essere espresso come n-esano applicando un fattore di correzione (fattore di risposta) determinato sperimentalmente. Il fattore di risposta è dato dal rapporto tra il valore di concentrazione di idrocarburi ottenuto per un medesimo campione a fronte di una retta di taratura in n-esano (con solvente n-pentano) e quello ottenuto con una retta di taratura con miscela di oli minerali (tipo A + tipo B). Le rette di taratura devono essere costruite nello stesso intervallo di concentrazione. Utilizzando in condizioni ottimali un iniettore non discriminante ("on column" e PTV) e rivelatore FID il fattore di risposta degli idrocarburi alifatici risulta unitario. Nella tabella seguente sono riportati, a titolo esemplificativo, alcuni risultati sperimentali relativi alla determinazione del fattore di risposta utilizzando diversi n-alcani.

Retta 1 Miscela di taratura olio minerale (A+B)	Retta 2 n-esano (solvente n-pentano)	Area	Concentrazione Idrocarburi (mg/L) con retta 1	Concentrazione Idrocarburi (mg/L) con retta 2	Fattore di risposta calcolato
y=4044188+51801,1x	y=-552094,9+72252,38x	11796350	149,7	170,9	1,1
		12802170	169,1	184,8	1,1
		11287850	139,8	163,9	1,2
		11643010	146,7	168,8	1,1

Retta 1 Miscela di taratura olio minerale (A+B)	Retta 2 n-eptano	Area	Concentrazione Idrocarburi (mg/L) con retta 1	Concentrazione Idrocarburi (mg/L) con retta 2	Fattore di risposta calcolato
y=581297,6+52711,2x	y=11716,56+58777,82x	22582940	417,4	384,0	0,9
y=6629944+51801,1x	y=11716,56+58777,82x	24812130	351,0	421,9	1,2

Retta 1 Miscela di taratura olio minerale (A+B)	Retta 2 Miscela n-alcani	Area	Concentrazione Idrocarburi (mg/L) con retta 1	Concentrazione Idrocarburi (mg/L) con retta 2	Fattore di risposta calcolato
y=-28809+9077,7x	y=-3819,6+9611,9x	1600000	179	167	0,9

Nota 1 La tecnica analitica consente di esprimere il risultato della misura in mg L^{-1} con almeno due cifre significative (ad esempio $0,35 - 5,6 - 23 \text{ mg L}^{-1}$). Qualora sia richiesto esprimere il risultato in $\mu\text{g L}^{-1}$ con tre cifre significative (ad esempio per congruità a limiti di legge) si moltiplica il risultato espresso in mg L^{-1} per 1000. La cifre significative oltre

la seconda saranno sempre pari a zero (ad esempio 340 – 350 – 360 $\mu\text{g L}^{-1}$), operando di fatto un arrotondamento alla decina (o alle centinaia nel caso di misure dell'ordine del migliaio di microgrammi per litro).

Nota 2 Le modalità di utilizzo dell'iniettore (ad es. PTV operante in modalità "splitless") e del rivelatore FID influenzano direttamente il valore del fattore di risposta. Il rapporto combustibile-comburente e i tempi di apertura della valvola a spillo devono essere tali che tutte le frazioni di idrocarburi, dai più leggeri ai più pesanti, siano introdotti in colonna e che la loro combustione risulti completa. In tali condizioni il fattore di risposta è unitario. Si raccomanda, in fase di implementazione del metodo, una verifica preliminare delle condizioni ottimali che assicurano un fattore di risposta pari ad 1,0.

Nota 3 Le operazioni che richiedono l'utilizzo di n-pentano devono essere eseguite per quanto possibile in condizioni refrigerate, tali da ridurre fenomeni di volatilizzazione dei solventi.

6. Calcolo della concentrazione di idrocarburi totali

Il calcolo della concentrazione di idrocarburi totali C_{totali} è ottenuto dalla somma delle concentrazioni in massa di idrocarburi $C_{volatile}$ e $C_{estraibile}$, relativi rispettivamente alla frazione volatile (Metodo A) e alla frazione estraibile (Metodo B), secondo la formula:

$$C_{totali} = C_{volatile} + C_{estraibile}$$

La concentrazione degli idrocarburi totali è espressa in mg L^{-1} , con almeno 2 cifre significative.

Nota La tecnica analitica consente di esprimere il risultato della misura in mg L^{-1} con almeno due cifre significative (ad esempio 0,35 - 5,6 – 23 mg L^{-1}). Qualora sia richiesto di esprimere il risultato in $\mu\text{g L}^{-1}$ con tre cifre significative (ad esempio per congruità a limiti di legge), si moltiplica il risultato espresso in mg L^{-1} per 1000. Le cifre significative oltre la seconda saranno sempre pari a zero (ad esempio 340 – 350 – 360 $\mu\text{g L}^{-1}$), operando di fatto un arrotondamento alla decina (o alle centinaia nel caso di misure dell'ordine del migliaio di microgrammi per litro).

Nella situazione in cui la concentrazione in massa di idrocarburi totali debba esprimere la somma in cui almeno uno dei due addendi sia un valore inferiore al Limite di Quantificazione (LOQ) si procede nel modo seguente:

- nel caso di risultati di misura in cui uno solo dei valori sia inferiore al LOQ, si somma al valore quantificato il 50% del valore del LOQ (ad es. $C_{totali} = C_{volatile} + 1/2LOQ_{estraibile}$)
- nel caso in cui entrambi i valori siano inferiori al valore del LOQ si sommano il 50% di ciascun LOQ (ad es. $C_{totali} = 1/2LOQ_{volatile} + 1/2LOQ_{estraibile}$).

7. Calcolo del LOQ

E' possibile calcolare il LOQ mediante curva di taratura (punto di taratura più basso), dopo sottrazione del bianco.

8. Ripetibilità e Riproducibilità del metodo

Di seguito sono riportati i dati di scarto tipo di ripetibilità (S_r) e riproducibilità (S_R) in termini percentuali ottenuti, in accordo a UNI ISO 5725-2:2004, da uno studio collaborativo condotto nel 2014 (Tabelle 1-3). Con n è indicato il numero di risultati delle misure dei laboratori partecipanti allo studio collaborativo ed utilizzati per le valutazioni statistiche.

I valori di ripetibilità e riproducibilità sono relativi alla frazione volatile $C_{volatile}$, alla frazione estraibile $C_{estraibile}$ e agli idrocarburi totali C_{totali} , anche espressi in n-esano.

Tabella 1 – Ripetibilità e Riproducibilità – idrocarburi, frazione volatile

	Campione 1		Campione 2	
	$C_{volatile}$	$C_{volatile}$ (espressa in n-esano)	$C_{volatile}$	$C_{volatile}$ (espressa in n-esano)
Media mg L ⁻¹	0,18	0,13	0,66	0,49
Ripetibilità S_r %	7,9	6,5	4,6	6,1
Riproducibilità S_R %	39,8	28,0	44,2	35,5
n	14	11	14	12
Lab eliminati	0	1	0	0

Tabella 2 – Ripetibilità e Riproducibilità – idrocarburi, frazione estraibile

	Campione 3		Campione 4		Campione 5	
	$C_{estraibile}$	$C_{estraibile}$ (espressa in n-esano)	$C_{estraibile}$	$C_{estraibile}$ (espressa in n-esano)	$C_{estraibile}$	$C_{estraibile}$ (espressa in n-esano)
Media mg L ⁻¹	0,079	0,079	0,23	0,23	3,9	3,9
Ripetibilità S_r %	14,3	13,3	15,9	16,5	17,0	7,0
Riproducibilità S_R %	35,4	37,6	39,1	44,1	24,6	21,4
n	14	14	14	14	14	13
Lab eliminati	0	0	0	0	0	1

Tabella 3 – Ripetibilità e Riproducibilità – idrocarburi totali

	Idrocarburi totali bassa concentrazione		Idrocarburi totali alta concentrazione	
	C_{totali}	C_{totali} (espressa in n-esano)	C_{totali}	C_{totali} (espressa in n-esano)
Media mg L ⁻¹	0,25	0,19	4,0	4,0
Ripetibilità S_r %	6,5	6,5	8,7	8,8
Riproducibilità S_R %	31,2	15,5	20,5	13,0
n	13	11	13	12
Lab eliminati	0	1	0	0

9. Calcolo dell'incertezza

Dai valori di ripetibilità (S_r) e riproducibilità (S_R) di Tabelle 1-3 è possibile procedere, in accordo a ISO 21748:2010, al calcolo dell'incertezza da associare al risultato della misura. I laboratori possono valutare l'incertezza estesa (U) della propria misurazione applicando l'Equazione 1 (per $k=2$, intervallo di fiducia del 95%).

$$U = k * S_R \quad \text{Equazione 1}$$

Tuttavia, i laboratori, ad eccezione di quelli che hanno partecipato con esito positivo allo studio collaborativo da cui sono stati ottenuti i dati di ripetibilità e riproducibilità, devono dimostrare a priori che:

- il proprio scarto tipo di ripetibilità sia uguale o inferiore a quelli riportati,
- che lo scostamento, rispetto ad un materiale di riferimento certificato (CRM) idoneo allo scopo, sia trascurabile.

Nel caso in cui lo scostamento non risulti trascurabile, per il calcolo dell'incertezza tipo relativa deve essere usata la seguente formula:

$$\frac{U_c}{C} = \sqrt{S_R^2 + \left(\frac{u_{CRM}^2}{C_{CRM}}\right)^2} \quad \text{Equazione 2}$$

dove:

$$\frac{u_{CRM}^2}{C_{CRM}} = \sqrt{\left(\frac{u_{cert}}{C_{cert}}\right)^2 + \left(\frac{S_{mis}}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad \text{Equazione 3}$$

- S_{mis} = scarto tipo di n misure del CRM
- u_{cert} = incertezza ricavata dal certificato del CRM
- C_{cert} = concentrazione in massa del parametro idrocarburi nel certificato del CRM.

ALLEGATO 1



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

Studio Collaborativo per la convalida del procedimento di misurazione per la determinazione degli idrocarburi totali in matrice acquosa

Rapporto Conclusivo

Ottobre 2014

ISPRA, Servizio Metrologia Ambientale – Via Castel Romano, 100 – 00128 Roma

a cura di :

**Paolo de Zorzi, Stefania Balzamo, Sabrina Barbizzi, Elisa Calabretta, Teresa Guagnini,
Monica Potalivo**

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	3
2. PARTECIPANTI.....	5
3. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI	5
4. MATERIALI DI RIFERIMENTO	6
5. MODALITÀ DI ESECUZIONE DELLO STUDIO COLLABORATIVO	7
6. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI	8
7. RISULTATI	9
8. CALCOLO DELL'INCERTEZZA.....	10
9. CONCLUSIONI.....	17
10. RIFERIMENTI.....	20
APPENDICE A - Elenco dei laboratori partecipanti	22
APPENDICE B - Protocollo dello studio collaborativo.....	24
APPENDICE C - Risultati delle misure indipendenti dei laboratori.....	35

1. INTRODUZIONE

ISPRA ha promosso un'iniziativa mirata a definire e convalidare i metodi di misura per la determinazione del contenuto di idrocarburi in tutte le matrici ambientali. Tale iniziativa è nata nell'ambito di una collaborazione con le Agenzie Regionali e Provinciali dell'Ambiente (ARPA/APPA) del Sistema nazionale di protezione dell'ambiente e alcuni Istituti di Ricerca Nazionali (ISS, CNR-IRSA) ed ha i seguenti obiettivi:

- definire, sulla base delle norme esistenti e delle esperienze maturate a livello nazionale, metodi per la determinazione degli idrocarburi specifici per le diverse matrici (acqua, rifiuti, suoli);
- definire le frazioni di idrocarburi che si intende ricercare con il metodo/i proposto/i.

Il D.lgs 152/2006 (Parte III, Allegato 5, Tabella 3) [1] indica i limiti di emissione degli scarichi in acque superficiali e in fognatura. La norma prevede la determinazione di "oli e grassi animali/vegetali" e di "idrocarburi totali". L'attuale definizione del parametro di legge "oli e grassi animali/vegetali" comporta che esso sia determinato per differenza tra quanto estratto con Freon 113 (cosiddette "sostanze oleose totali") e gli "idrocarburi totali" non adsorbiti su gel di silice/florisil, mediante spettrofotometria di assorbimento all'infrarosso (IR), secondo il metodo APAT-IRSA 5160B [2]. Tale procedura comporta l'utilizzo del Freon 113, dannoso per lo strato di ozono, o del tetracloruro di carbonio (CCl₄), cancerogeno di categoria 3 ed ecotossico, come solventi di estrazione degli idrocarburi e il fatto che il contenuto sia quantificato per sottrazione dei risultati derivanti da due misure. Il metodo APAT-IRSA 5160A [2] prevede altresì la determinazione di tali parametri mediante tecnica gravimetrica. Di recente è stato pubblicato il metodo ufficiale ASTM D7066-04 (2011) [3], alternativo al metodo APAT-IRSA 5160B [2], per la determinazione di "oli e grassi" e di "sostanze non polari"². Il metodo in spettrofotometria di assorbimento all'infrarosso (IR) utilizza, come solvente, un dimero/trimero del cloro-trifluoretilene (S-316)..

Per le acque superficiali e sotterranee è prevista la determinazione del parametro "idrocarburi totali", richiamato dal D.Lgs. 152/2006 (Parte IV, Titolo V, Allegato 5, Tabella 2) [1]. Sono ad oggi disponibili i seguenti principali metodi di misura:

- il metodo UNI EN ISO 9377-2: 2002 [4], che consente la misura di un indice di idrocarburi con concentrazione al di sopra di 0,1 mg L⁻¹;

² Il parametro "sostanze non polari" (nel testo originale "non polar material") non coincide con la dizione del parametro richiamato dalla norma italiana vigente che richiede la determinazione di "idrocarburi totali".

- il metodo APAT-IRSA 5160B [2] consente la determinazione degli "idrocarburi totali" previa estrazione con Freon 113 e purificazione su gel di silice/florisil e analisi all'IR (o FTIR) per concentrazioni di massa superiore a 0.5 mg L⁻¹;
- i metodi di estrazione mediante spazio di testa (EPA 5021 A [5]) o Purge & Trap (EPA 5030 C [6]) accoppiati con metodi di analisi con tecniche gascromatografiche con rivelatore a ionizzazione di fiamma GC-FID (EPA 8015 D [7]) o con rivelatore a spettrometria di massa (EPA 8270 D [8]).

Esistono anche altri metodi per la preparazione del campione e la determinazione strumentale degli idrocarburi in matrici acquose quali, ad esempio, quelli pubblicati dall'EPA per la preparazione del campione (EPA 3510 C [9]), i metodi del MADEP (Massachusetts Department of Environmental Protection [10]), il metodo canadese CCME (Canadian Council of Minister of the Environment) e il metodo OSPAR (Operational Strategic Planning and Research) della "Commission for the Protection of Marine Environment of the North East Atlantic".

In tale contesto normativo, che determina significativi impatti nella pratica quotidiana dei laboratori, è stata messa a punto dal Gruppo di Lavoro (GdL) Idrocarburi, istituito presso ISPRA, una procedura di misurazione che consente la quantificazione degli "idrocarburi totali" come somma della concentrazioni in massa di due frazioni, esprimibili anche come n-esano:

- frazione volatile, relativa a idrocarburi con tempi di ritenzione compresi tra 2-metilpentano (C₆H₁₄) e n-decano (C₁₀H₂₂), inclusi gli estremi,
- frazione estraibile relativa a idrocarburi con tempi di ritenzione compresi tra n-decano (C₁₀H₂₂) e n-tetracontano (C₄₀H₈₂), esclusi gli estremi.

E' stato quindi previsto uno studio collaborativo per la convalida del suddetto metodo, nello specifico denominato ISPRA-SC008, di cui questo rapporto ne illustra i risultati. Il metodo in convalida è stato approvato nel luglio 2013 in sede di CTP (Comitato Tecnico Permanente) cui partecipano i Direttori Tecnici delle ARPA/APPA del Sistema nazionale di protezione dell'ambiente. Il metodo è applicabile per acque sotterranee, superficiali, acque reflue e acque da impianti di trattamento degli scarichi fognari e permette la determinazione degli idrocarburi totali in concentrazioni maggiori, sia per la frazione volatile che per quella estraibile, di 0,05 mg·L⁻¹. Sono incluse altresì le acque superficiali destinate ad uso potabile il cui contenuto in idrocarburi emulsionati o disciolti è quantificato in relazione alla frazione estraibile. Per le acque reflue è presa in considerazione la sola frazione estraibile.

La prospettiva generale è di presentare, nell'ambito di un convegno nazionale da svolgersi nell'autunno 2014, la nuova procedura di misurazione per la determinazione degli idrocarburi nelle matrici acquose, con la consapevolezza della complessità della problematica relativa alla quantificazione degli idrocarburi totali nelle acque e della necessità di affrontare la questione individuando, in accordo a norme internazionalmente accettate, un unico metodo basato su misure in GC-FID previa estrazione con solventi adeguati sotto tutti i profili (analitico e della sicurezza).

2. PARTECIPANTI

Allo studio collaborativo hanno partecipato i laboratori esperti nella misura del contenuto di idrocarburi nelle acque individuati nell'ambito del Gdl Idrocarburi. Lo studio ha avuto inizio a dicembre 2013, con l'adesione formale dei laboratori e il successivo invio ai laboratori a fine gennaio 2014 dei materiali di riferimento per lo svolgimento dello studio. Il protocollo dello studio prevedeva la consegna dei risultati all'organizzatore dello studio da parte dei laboratori entro il 18 aprile 2014. A causa di imprevisti problemi strumentali e logistici occorsi ad alcuni laboratori partecipanti, è stato necessario concedere ad alcuni di essi una proroga di 30 giorni per la restituzione dei risultati. La necessaria proroga ha consentito comunque, pur a fronte di un lieve slittamento dei tempi rispetto alla pianificazione, di garantire una adeguata numerosità di risultati dal punto di vista statistico per le finalità dello studio. Il presente rapporto è redatto a valle di una riunione di valutazione dei risultati delle misure con il Gdl Idrocarburi svolta nel mese di luglio 2014.

Allo studio collaborativo hanno aderito 16 laboratori, ognuno dei quali ha ricevuto gratuitamente da ISPRA i materiali di prova. In **APPENDICE A** è riportato l'elenco dei laboratori aderenti.

3. ACRONIMI E ABBREVIAZIONI

ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
ARPA/APPA	Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale – Agenzia Provinciale per la Protezione dell'Ambiente
SC	Studio Collaborativo
GC-FID	Gascromatografia accoppiata con rivelatore a ionizzazione di fiamma
LOQ	Limite di Quantificazione

4. MATERIALI DI RIFERIMENTO

Ai fini dello studio collaborativo si sono utilizzati materiali di riferimento costituiti da soluzioni e miscele certificate. I materiali di riferimento, acquisiti da ISPRA sul mercato e rispondenti a precise specifiche tecniche, sono stati prodotti in accordo a ISO Guide 34:2009 [11], ISO Guide 35:2006 [12] e UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 [13]. Omogeneità e stabilità sono garantite dal produttore stesso dei materiali di riferimento certificati.

Per eseguire la convalida del metodo di misura degli idrocarburi totali in matrice acquosa, ciascun laboratorio partecipante ha ricevuto:

- 1 unità (fiala) di benzina verde certificata a bassa concentrazione (circa 1,2 mL in metanolo), denominata ISPRA RM051;
- 1 unità (fiala) di benzina verde certificata a media concentrazione (circa 1,2 mL in metanolo), denominata ISPRA RM052;
- 5 unità (fiala) di miscela di olio minerale certificata a bassa concentrazione (circa 1,5 mL in acetone), denominate ISPRA RM053;
- 5 unità (fiala) di miscela di olio minerale certificata a media concentrazione (circa 1,5 mL in acetone), denominate ISPRA RM054;
- 5 unità (fiala) di miscela di olio minerale certificata ad alta concentrazione (circa 1,5 mL in acetone), denominate ISPRA RM055.

Per i materiali di riferimento distribuiti, da ricostituire in acqua in laboratorio secondo le indicazioni fornite ai laboratori partecipanti, i valori certificati delle concentrazioni in massa degli idrocarburi sono riportati in **Tabella 1**

Tabella 1 – Valori certificati per i materiali di riferimento

Benzine ^{3,4}		Miscele Oli Minerali ^{3,5}					
ISPRA RM051	ISPRA RM052	ISPRA RM053		ISPRA RM054		ISPRA RM055	
		Oil-A	Oil-B	Oil-A	Oil-B	Oil-A	Oil-B
25,00 ± 0,56	100 ± 2,2	49,6 ± 1,1	50,0 ± 1,1	172,5 ± 3,5	178,4 ± 3,6	2539 ± 89	2547 ± 89

³ Gasoline Unleaded solution

⁴ I materiali sono stati prodotti dalla ditta *02si Smart solution*, accreditata ISO Guide 34 per la produzione di materiale di riferimento. Le incertezze sono espresse in forma estesa ($k=2$, pari al 95% dell'intervallo di fiducia)

⁵ Mineral oil Type A and Type B, senza additivi in acetone

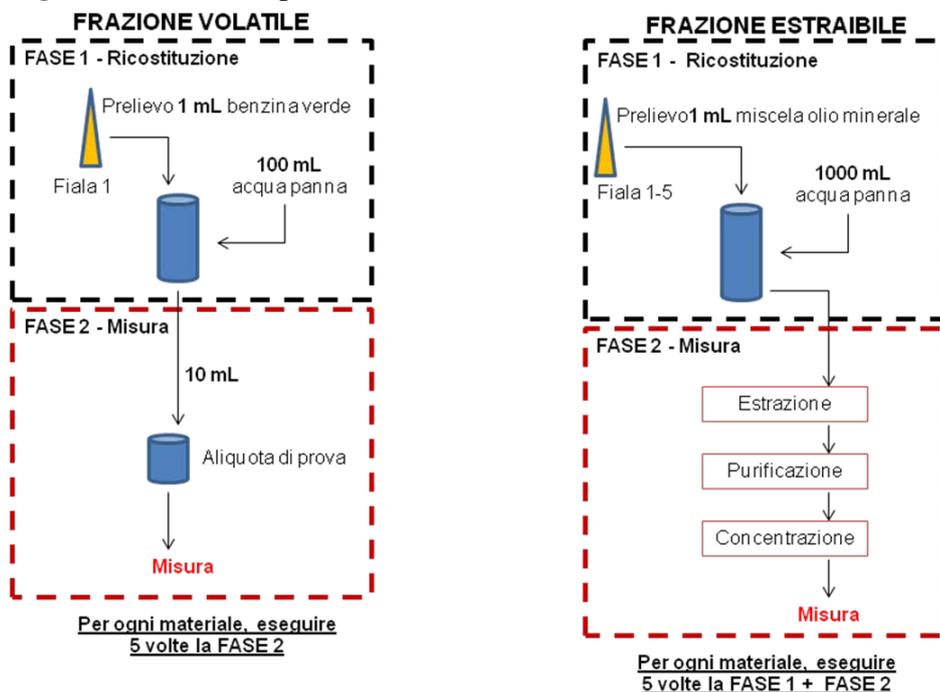
5. MODALITÀ DI ESECUZIONE DELLO STUDIO COLLABORATIVO

La procedura di misurazione in convalida, riportata in Appendice al Protocollo dello studio collaborativo (**APPENDICE B**), prevede la determinazione del contenuto di idrocarburi in due distinte frazioni: volatile e estraibile. E' stato concordato nel Gdl Idrocarburi, infatti, debba intendersi per "idrocarburi totali" la somma delle concentrazioni in massa di due classi di composti:

- i composti che, dopo i processi di estrazione e purificazione riportati nel metodo UNI EN ISO 9377-2:2002 [4], sono rivelati mediante 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 ($C_{40}H_{82}$) (frazione estraibile);
- gli idrocarburi, determinati mediante spazio di testa (EPA 5021A [5]) e analisi in gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID), compresi tra il 2-metilpentano (C_6H_{14}) e il n-decano ($C_{10}H_{22}$) inclusi (frazione volatile), sottratti il MTBE, l'ETBE, il TAME e il DIPE in quanto eteri⁶.

Lo studio di convalida ha richiesto che i materiali di riferimento ricevuti da laboratori, immediatamente prima dell'applicazione della procedura di misurazione, dovessero essere ricostituiti in acqua, seguendo scrupolosamente le indicazioni date nel Protocollo dello studio collaborativo. Lo schema previsto è riportato in **Figura 1**.

Figura 1 – Schema sperimentale



⁶ Le sostanze conformi alla presente definizione "idrocarburi totali" sono idrocarburi alifatici, aliciclici, aromatici o aromatici alchil-sostituiti, a catena lunga o ramificata. Nota 2: La definizione "idrocarburi totali" pertanto ricomprende gli idrocarburi compresi tra quelli con numero di atomi di carbonio maggiori di 5 e inferiori a 40. MTBE (Metil-terbuti-etero), ETBE (Etil-terbutil-etero), TAME (Ter-amil-metiletere), DIPE (Diisopropil-etero).

Relativamente alla frazione volatile (ISPRA RM051 e ISPRA RM052), i laboratori hanno eseguito cinque (5) misure indipendenti, prelevando dal campione di riferimento ricostituito (100 mL) cinque (5) aliquote da 10 mL ognuna. Per la frazione estraibile (ISPRA RM053, ISPRA RM054 e ISPRA RM055) hanno eseguito cinque (5) misure indipendenti, una per ciascun campione di riferimento ricostituito (1 L), in accordo alla procedura di misurazione.

I partecipanti allo studio hanno quantificato, previa ricostituzione in acqua dei materiali di riferimento certificati, la concentrazione in massa di idrocarburi espressi in mg L^{-1} , con almeno due cifre significative:

- per la frazione volatile (C_{volatile});
- per la frazione estraibile ($C_{\text{estraibile}}$).

La concentrazione degli idrocarburi doveva essere espressa anche in n-esano.

Tutti i dati sperimentali, unitamente ad informazioni riguardanti il procedimento di misurazione adottato, sono stati restituiti dai laboratori partecipanti all'organizzatore mediante la "Scheda Raccolta Risultati". Ciascun laboratorio ha riportato, oltre ai risultati delle misure:

- informazioni sulla strumentazione utilizzata;
- informazioni sul controllo della taratura e sulle soluzioni di riferimento per la taratura utilizzate;
- commenti e raccomandazioni sulla procedura utilizzata;
- informazioni riguardo irregolarità o problemi avvenuti durante le analisi, inclusi gli eventuali cambiamenti alla procedura introdotti dall'operatore per ovviare a specifici problemi analitici.

6. ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI

L'insieme dei risultati forniti dai laboratori ha costituito la base su cui calcolare, ai sensi della UNI ISO 5725-2:2004 [14], le stime dello scarto tipo di ripetibilità e di riproducibilità per il metodo in convalida. Le valutazioni di ripetibilità e riproducibilità sono state eseguite sulle misure del contenuto di idrocarburi delle singole frazioni (C_{volatile} – ISPRA RM051, ISPRA RM052 e $C_{\text{estraibile}}$ – ISPRA RM053, ISPRA RM054, ISPRA RM055).

Poiché la procedura di misurazione è volta ad esprimere il contenuto di "idrocarburi totali", si è proceduto, sulla base dei risultati dei laboratori, alla somma del contenuto di idrocarburi misurato

dai laboratori nelle frazioni volatile e estraibile. Il successivo calcolo dello scarto tipo di ripetibilità e riproducibilità è stato eseguito specificatamente su misure di idrocarburi totali:

- “bassa concentrazione”, ottenute sommando i risultati delle misure di ciascun laboratorio per ISPRA RM051 (volatile) e ISPRA RM053 (estraibile);
- “alta concentrazione”, ottenute sommando i risultati delle misure di ciascun laboratorio per ISPRA RM051 (volatile) e ISPRA RM055 (estraibile).

I dati dei laboratori partecipanti allo studio sono stati sottoposti ad una accurata verifica preliminare. La verifica ha riguardato, la correttezza nell’espressione dei risultati delle misure (unità di misura, appropriato inserimento nei campi dedicati), la completezza delle informazioni inviate, propedeutiche all’elaborazione statistica, e la congruità tra quanto dichiarato dai laboratori, relativamente al procedimento di misurazione eseguito, e quanto previsto dal protocollo dello studio. E’ stata avviata, ove necessario, una fase di verifica con i singoli laboratori al fine di acquisire integrazioni e/o correzioni ai dati ricevuti con il conseguente invio da parte dei laboratori, in taluni casi, di revisioni delle schede dei risultati. Sulla base di dati così costituita, i valori di ripetibilità e riproducibilità della procedura di misurazione sono stati calcolati in accordo alla norma ISO 5725-2:1994 [14], previa applicazione dei test di Grubb e Cochran per la verifica di valori dubbi (struggler) e anomali (outlier) sia per le medie che per le varianze (intra-laboratorio). Sono stati inoltre eseguiti i test secondo la *statistica h e k (Mandel)*, per valutare graficamente la consistenza statistica dei risultati dei laboratori (intra e tra laboratorio). La procedura di calcolo di ripetibilità e riproducibilità si basa su un processo iterativo che mira ad escludere dal calcolo finale degli scarti tipo di ripetibilità e riproducibilità i risultati dei laboratori che siano considerati, sulla base dei test suddetti, dubbi e/o anomali. Tale processo ha escluso dalle valutazioni finali:

- Lab-07 per il materiale ISPRA RM051 (solo per le misure espresse in n-esano);
- Lab-05 per il materiale ISPRA RM055 (solo per le misure espresse in n-esano);
- Lab-07 per il parametro idrocarburi totali “bassa concentrazione” (solo per le misure espresse in n-esano);

7. RISULTATI

Nelle **Tabelle 2 e 3** sono riportati i risultati delle misure (migliori stime) dei laboratori partecipanti allo studio così come comunicati dai laboratori ad ISPRA. In **APPENDICE C** sono riportati i valori delle singole misure indipendenti utilizzati per le elaborazioni statistiche previste.

Nelle **Figure 2-8** sono riportati in forma grafica i dati delle misure dei laboratori partecipanti allo studio condotte sui materiali di riferimento ricostituiti in acqua. I grafici riportano per ciascun

laboratorio i valori delle migliori stime del contenuto di idrocarburi volatili (**Figura 2 e 3**), idrocarburi estraibili (**Figure 4-6**) e idrocarburi totali (**Figure 7 e 8**) espresse in mg L^{-1} .

Sulla base dei dati dei laboratori (misure indipendenti), passati al vaglio delle verifiche statistiche, sono stati stimati per ciascun materiale (**Tabella 4-6**):

- il valore medio della concentrazione di idrocarburi;
- lo scarto tipo percentuale di ripetibilità;
- lo scarto tipo percentuale di riproducibilità.

8. CALCOLO DELL'INCERTEZZA

Come è noto, disporre di valori di ripetibilità e riproducibilità per un metodo è elemento utile ai fini del calcolo dell'incertezza da associare al risultato della misura, in accordo a ISO 21748:2010 [15]. Infatti dai dati di riproducibilità ottenuti in accordo alla UNI ISO 5725-2:2004 [14], il laboratorio che ha partecipato con successo allo studio collaborativo può valutare l'incertezza estesa (U) della sua misurazione applicando la seguente formula ($k=2$, intervallo di fiducia del 95%).

$$U = k * s_R \quad \text{Eq. 1}$$

Tuttavia, al laboratorio è richiesto di dimostrare che il suo scostamento rispetto ad un CRM idoneo allo scopo sia trascurabile. In caso negativo, per il calcolo dell'incertezza tipo relativa deve essere usata la seguente formula:

$$\frac{U_c}{C} = \sqrt{S_R^2 + \left(\frac{u_{CRM}^2}{C_{CRM}}\right)^2} \quad \text{Eq. 2}$$

dove:

$$\frac{u_{CRM}^2}{C_{CRM}} = \sqrt{\left(\frac{u_{cert}}{C_{cert}}\right)^2 + \left(\frac{S_{mis}}{\sqrt{n}}\right)^2} \quad \text{Eq. 3}$$

- S_{mis} = scarto tipo di n misure
- u_{cert} = incertezza composta ricavata dal certificato del CRM
- C_{cert} = concentrazione in massa del parametro idrocarburi nel CRM

Se, invece, il laboratorio non ha partecipato allo studio collaborativo o se ha partecipato ed è risultato "outlier", è possibile utilizzare comunque il dato relativo alla riproducibilità, valutando l'incertezza estesa della sua misurazione applicando la sopracitata Eq.1. Il laboratorio, tuttavia, deve dimostrare *i*) che lo scostamento rispetto ad un CRM idoneo allo scopo sia trascurabile (e in caso negativo utilizzare Eq.2 e Eq. 3) e *ii*) che, *a priori*, il proprio scarto tipo di ripetibilità sia uguale o inferiore a quello dello studio collaborativo.

Tabella 2 – Migliori stime dei laboratori partecipanti allo studio per le singole frazioni, previa ricostituzione in acqua

LAB	ISPRA RM051		ISPRA RM052		ISPRA RM053		ISPRA RM054		ISPRA RM055	
	Idrocarburi C _{volatile}	Idrocarburi C _{volatile} (espressa in n- esano)	Idrocarburi C _{volatile}	Idrocarburi C _{volatile} (espressa in n- esano)	Idrocarburi C _{cestraibile}	Idrocarburi C _{cestraibile} (espressa in n- esano)	Idrocarburi C _{cestraibile}	Idrocarburi C _{cestraibile} (espressa in n- esano)	Idrocarburi C _{cestraibile}	Idrocarburi C _{cestraibile} (espressa in n- esano)
	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
1	0,126	0,189	0,581	0,871	0,031	0,034	0,039	0,043	2,827	3,11
3	0,26	0,17	0,89	0,59	0,056	0,054	0,21	0,2	3,61	3,5
4	0,25	0,16	0,82	0,57	0,069	0,069	0,19	0,19	3,9	3,9
5	0,24	0,13	0,86	0,46	0,066	0,066	0,23	0,23	3,9	3,9
6	0,288	0,146	1,166	0,573	0,062	0,062	0,151	0,151	3,716	3,716
7	0,197	0,192	0,62	0,488	0,121	0,133	0,342	0,376	4,203	4,623
8					0,111	0,122	0,368	0,405	5,133	5,645
9	0,205		0,496							
10	0,156		0,578		0,11	0,11	0,24	0,24	2,3	2,3
11	0,193	0,102	1,108	0,585	0,101	0,101	0,301	0,301	3,834	3,834
12	0,19	0,1	0,81	0,3	0,09	0,09	0,29	0,29	4,48	4,48
13	0,0835	0,0881	0,305	0,326	0,044	0,069	0,21	0,27	3,52	4,44
14	0,087	0,09399	0,19622	0,22878	0,0606	0,0468	0,212	0,166	5,072	3,958
15	0,097	0,103	0,49	0,482	0,071	0,07	0,213	0,209	3,843	3,766
16	0,097	0,104	0,359	0,388	0,098	0,076	0,22	0,171	5,029	3,922

Tabella 3 – Migliori stime dei laboratori partecipanti allo studio per il parametro idrocarburi totali

LAB	SOMMA ⁽¹⁾ VOLATILE + ESTRAIBILE Bassa concentrazione		SOMMA ⁽²⁾ VOLATILE + ESTRAIBILE Alta concentrazione	
	Idrocarburi totali C idrocarburi totali	Idrocarburi totali C idrocarburi totali (espressa in n-esano)	Idrocarburi totali C idrocarburi totali	Idrocarburi totali C idrocarburi totali (espressa in n-esano)
	mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
1	0,157	0,223	2,95	3,30
3	0,316	0,224	3,87	3,67
4	0,319	0,229	4,15	4,06
5	0,306	0,196	4,14	4,03
6	0,350	0,208	4,00	3,86
7	0,318	0,325	4,40	4,82
10	0,266		2,46	
11	0,294	0,203	4,03	3,94
12	0,280	0,190	4,67	4,58
13	0,128	0,157	3,60	4,53
14	0,148	0,141	5,16	4,05
15	0,168	0,173	3,94	3,87
16	0,195	0,180	5,13	4,03

(1) Somma delle concentrazioni di ISPRA RM051 (volatile) e ISPRA RM053 (estraibile), previa ricostituzione in acqua

(2) Somma delle concentrazioni di ISPRA RM051 (volatile) e ISPRA RM055 (estraibile), previa ricostituzione in acqua

Tabella 4 – Ripetibilità e Riproducibilità – idrocarburi, frazione volatile

	ISPRA RM051		ISPRA RM052	
	Idrocarburi C volatile	Idrocarburi C volatile (espressa in n-esano)	Idrocarburi C volatile	Idrocarburi C volatile (espressa in n-esano)
Media mg L ⁻¹	0,18	0,13	0,66	0,49
Ripetibilità S _r %	7,9	6,5	4,6	6,1
Riproducibilità S _R %	39,8	28,0	44,2	35,5
n° Lab	14	11	14	12
Lab eliminati	0	LAB-07	0	0

Tabella 5 – Ripetibilità e Riproducibilità – idrocarburi, frazione estraibile

	ISPRA RM053		ISPRA RM054		ISPRA RM055	
	Idrocarburi C _{estraibile}	Idrocarburi C _{estraibile} (espressa in n- esano)	Idrocarburi C _{estraibile}	Idrocarburi C _{estraibile} (espressa in n- esano)	Idrocarburi C _{estraibile}	Idrocarburi C _{estraibile} (espressa in n- esano)
Media mg L⁻¹	0,079	0,079	0,23	0,23	3,9	3,9
Ripetibilità S_r %	14,3	13,3	15,9	16,5	17,0	7,0
Riproducibilità S_R %	35,4	37,6	39,1	44,1	24,6	21,4
n° Lab	14	14	14	14	14	13
Lab eliminati	0	0	0	0	0	LAB-05

Tabella 6 – Ripetibilità e Riproducibilità – idrocarburi totali

	Idrocarburi totali bassa concentrazione ⁽³⁾		Idrocarburi totali alta concentrazione ⁽⁴⁾	
	C _{idrocarburi totali}	C _{idrocarburi totali} (espressa in n- esano)	C _{idrocarburi totali}	C _{idrocarburi totali} (espressa in n- esano)
Media mg L⁻¹	0,25	0,19	4,0	4,0
Ripetibilità S_r %	6,5	6,5	8,7	8,8
Riproducibilità S_R %	31,2	15,5	20,5	13,0
n° Lab	13	11	13	12
Lab eliminati	0	LAB-07	0	0

(3) Somma delle concentrazioni di ISPRA RM051 (volatile) e ISPRA RM053 (estraibile)

(4) Somma delle concentrazioni di ISPRA RM051 (volatile) e e ISPRA RM055 (estraibile)

Figura 2 - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM051

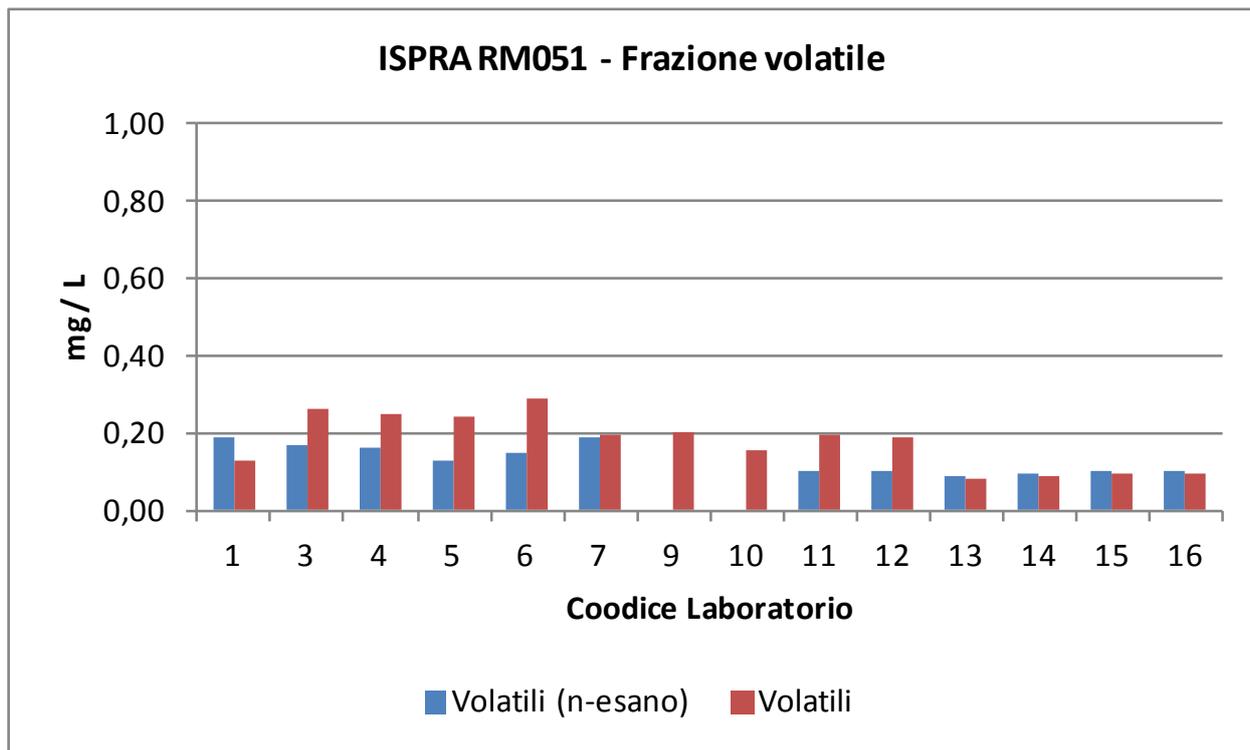


Figura 3 - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM052

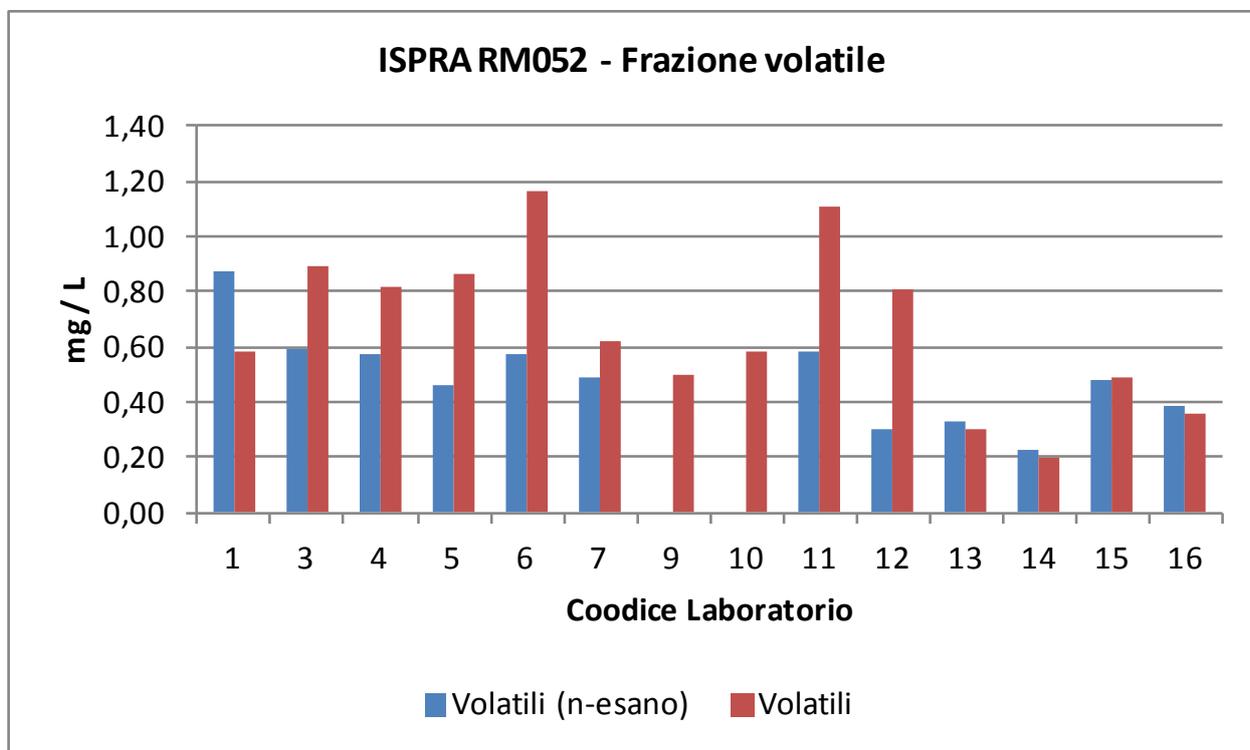


Figura 4 - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM053

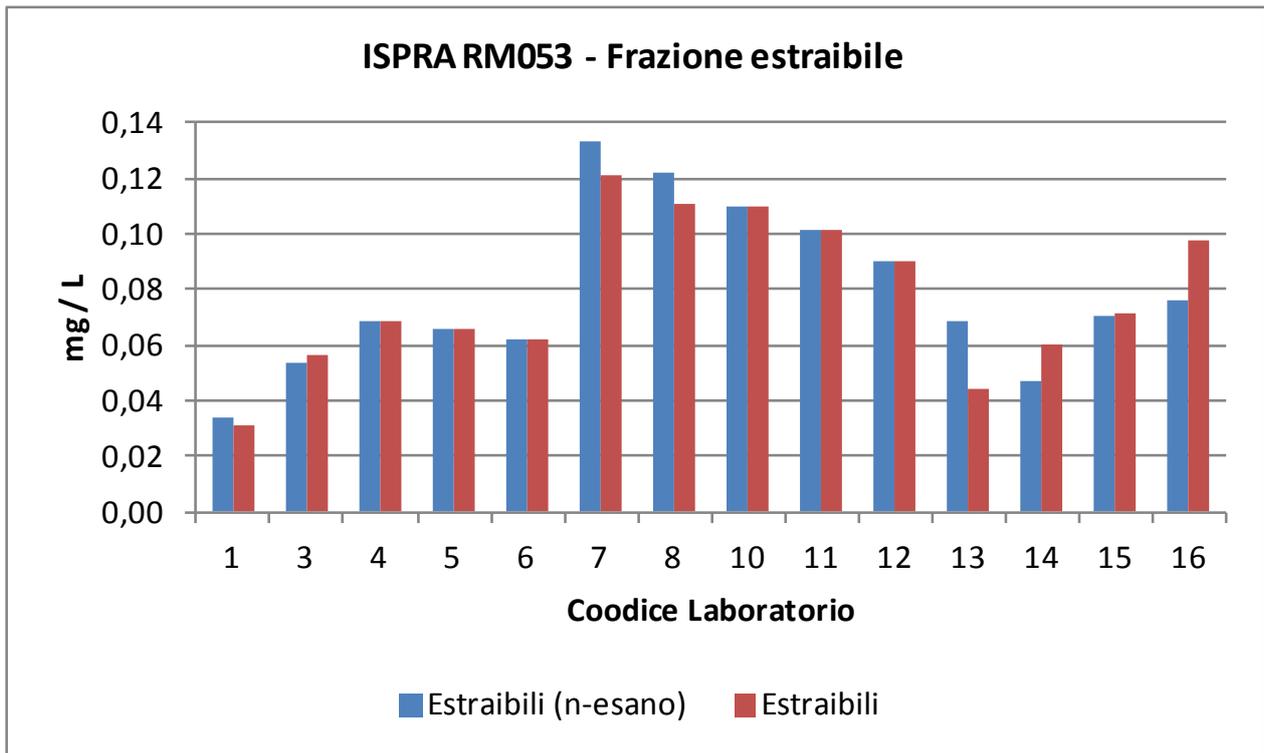


Figura 5 - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM054

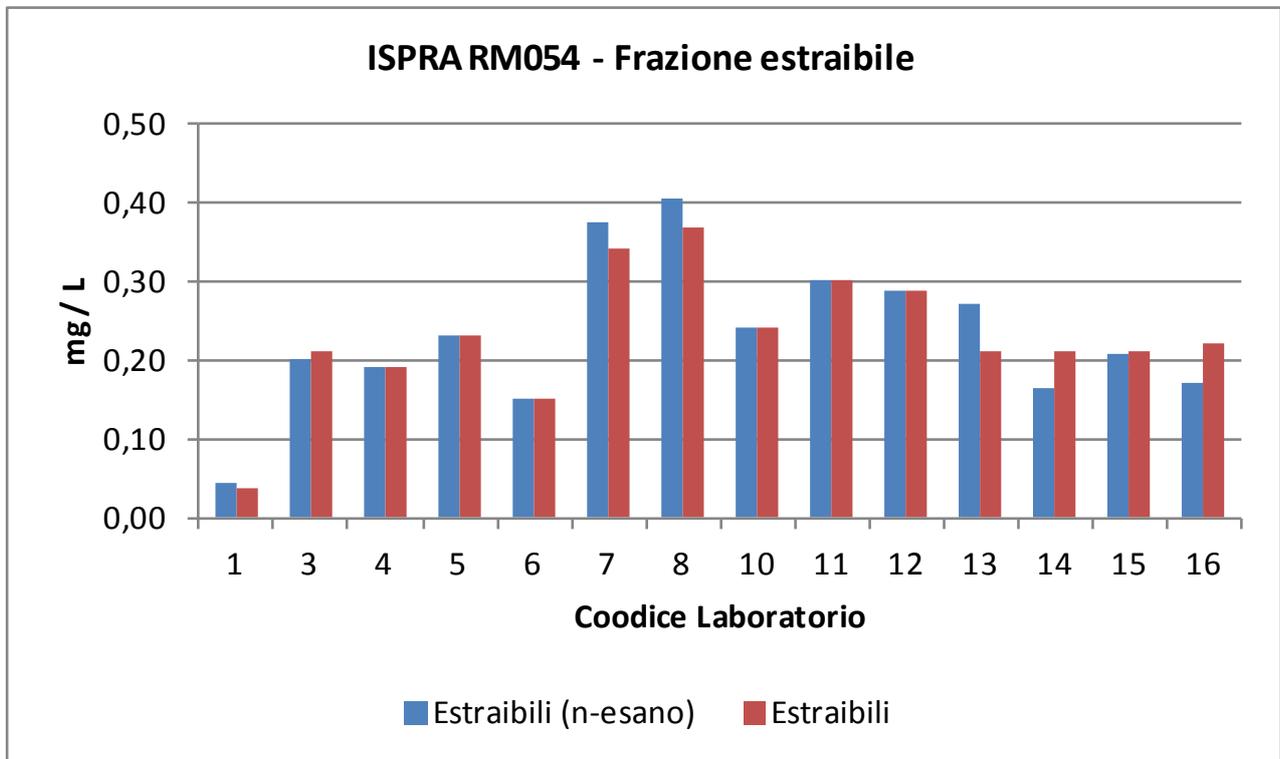


Figura 6 - Migliori stime dei laboratori per il materiale ISPRA RM055

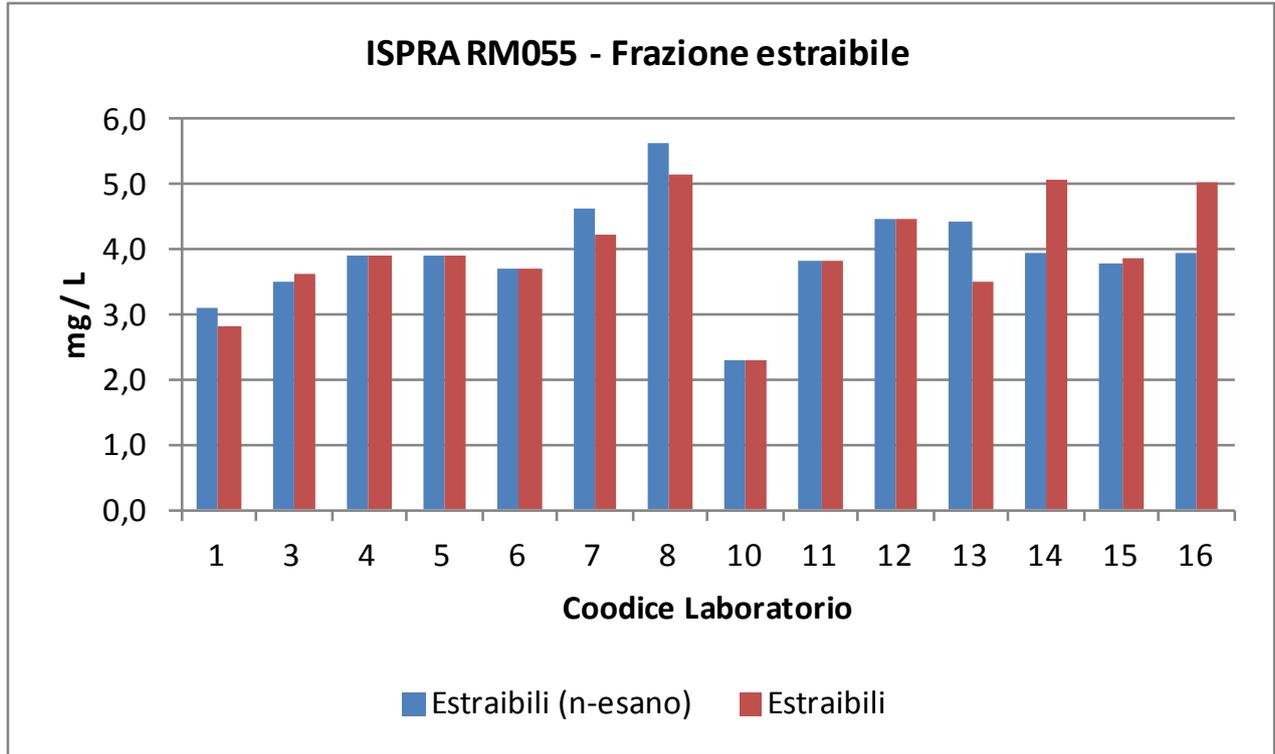


Figura 7 - Migliori stime dei laboratori per idrocarburi totali – bassa concentrazione

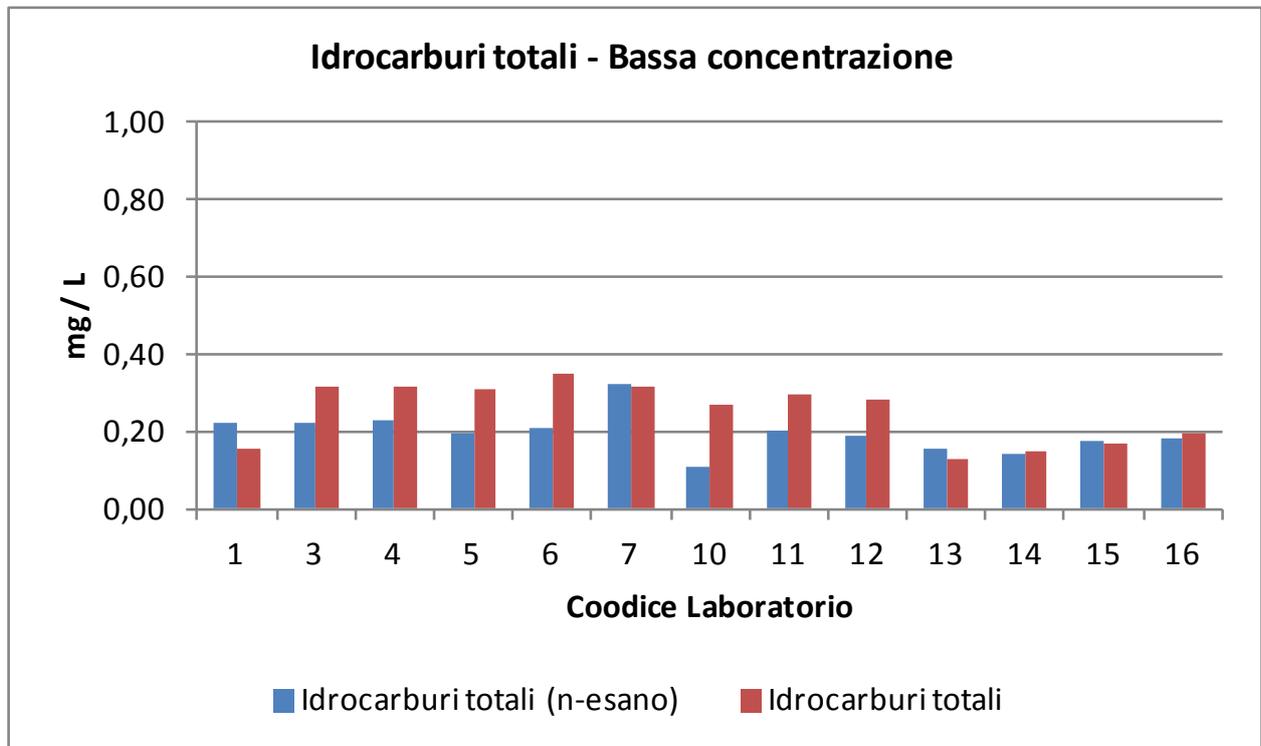
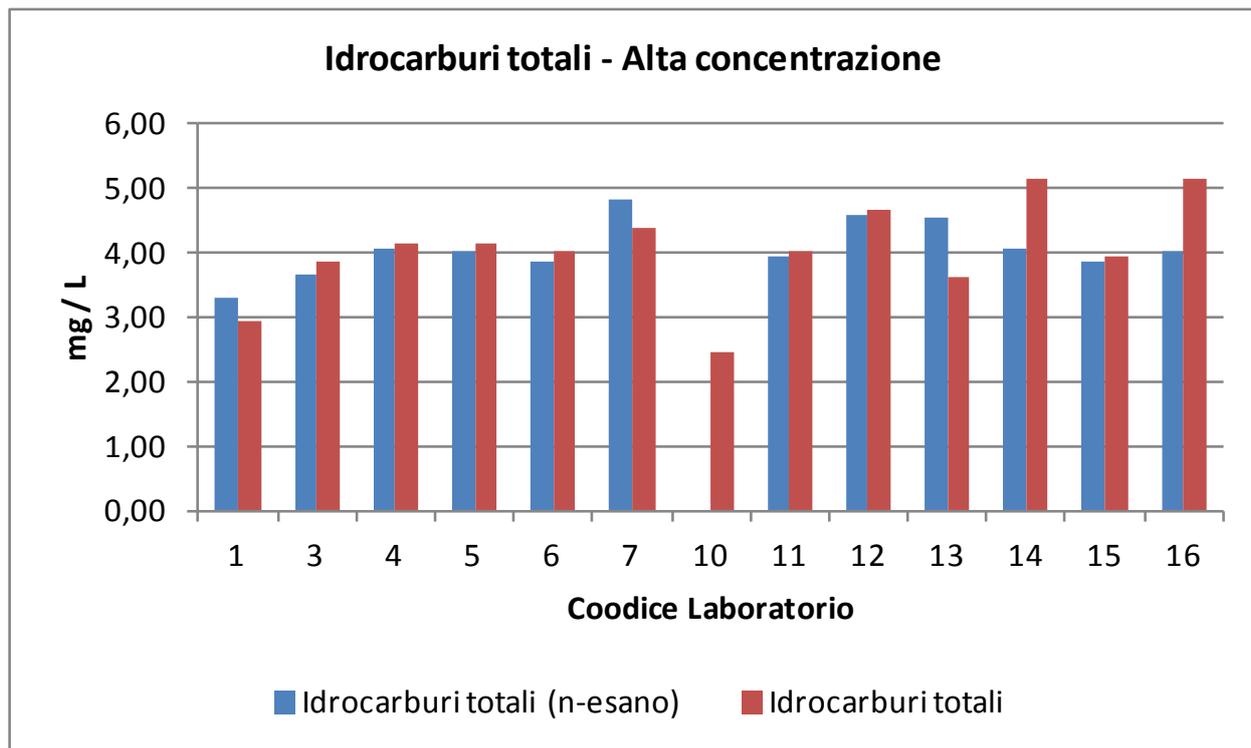


Figura 8 - Migliori stime dei laboratori per idrocarburi totali – alta concentrazione



9. CONCLUSIONI

Lo studio collaborativo si inserisce nell'ambito delle iniziative volte a convalidare un metodo di misura per la determinazione degli idrocarburi nelle acque. Specificatamente, la procedura di misurazione, attraverso la determinazione del contenuto di idrocarburi rispettivamente nella frazione volatile e nella frazione estraibile, è applicabile per acque sotterranee, superficiali, acque reflue e acque da impianti di trattamento degli scarichi fognari e permette la determinazione degli idrocarburi totali in concentrazioni maggiori, sia per la frazione volatile che per quella estraibile, di $0,05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Sono incluse altresì le acque superficiali destinate ad uso potabile il cui contenuto in idrocarburi emulsionati o disciolti è quantificato in relazione alla frazione estraibile. Per le acque reflue è presa in considerazione la sola frazione estraibile.

I risultati dello studio hanno evidenziato, con riferimento ai cinque distinti materiali di riferimento, costituiti da soluzioni certificate di benzina verde (ISPRA RM051 e ISPRA RM052) e miscele certificate di oli minerali (ISPRA RM053, ISPRA RM054 e ISPRA RM055) a diverse concentrazioni, e previa ricostituzione in acqua:

- valori di scarto tipo di ripetibilità $<8\%$, per gli idrocarburi volatili, e $<17\%$ per la frazione estraibile;

- valori di scarto tipo di riproducibilità nell'intervallo 39-44% per i volatili, e 25-35% , per la frazione estraibile.
- Lievi differenze si osservano nel caso le misure siano espresse in termini di n-esano. Per le misure della frazione volatile ciò è presumibilmente dovuto alle modalità con cui sono costruite le rette di taratura (rispetto a n-esano o a soluzione di benzina certificata), mentre per la frazione estraibile le differenze, più contenute, sembrano per lo più attribuibili alle modalità utilizzate dai laboratori per il calcolo del valore in n-esano (stima del fattore di risposta dato dal rapporto tra il valore di concentrazione di idrocarburi ottenuto per un medesimo campione a fronte di una retta di taratura in n-esano e quello ottenuto con una retta di taratura con miscela di oli minerali tipo A + tipo B). Tale rapporto

In termini di recupero, sulla base del rapporto tra valore medio delle misure di tutti i laboratori (**Tabelle 3-4**) e il valore "atteso" di concentrazione di massa degli idrocarburi in ciascun materiale, complessivamente si registrano valori compresi tra il 66-79%. I valori "attesi" teorici, per effetto delle modalità di ricostituzione in acqua dei materiali di riferimento certificati distribuiti ai laboratori, sono pari rispettivamente a 1/100 del valore certificato, per ISPRA RM051 e ISPRA RM052, e a 1/1000 del valore certificato, per ISPRA RM051, ISPRA RM052 e ISPRA RM055 (**Tabella 1**).

Da un raffronto con i dati di prestazione disponibili per il metodo UNI EN ISO 9377-2:2002 [4] e relativi alla sola frazione estraibile C₁₀-C₄₀, si osservano valori di ripetibilità dello studio collaborativo ISPRA-SC008 in generale superiori (14-17 % contro un massimo di 14% per ISO 9377) e valori di riproducibilità maggiormente allineati (25-35% contro 10-41%).

Relativamente alla determinazione del contenuto di idrocarburi totali, intesi come somma del contenuto di idrocarburi nelle frazioni volatile e estraibile, il calcolo dello scarto tipo di ripetibilità e riproducibilità, per due distinte concentrazioni (0,25 mg L⁻¹ e 4,0 mg L⁻¹), ha evidenziato valori compresi nell'intervallo 6-9%, per la ripetibilità, e nell'intervallo 20-30%, per la riproducibilità, con in questo caso il valore massimo associato alla somma a più bassa concentrazione.

Lo studio collaborativo ha altresì posto in evidenza alcuni aspetti tecnici della procedura di misurazione potenzialmente influenti sui risultati delle misure, tanto per la frazione volatile che estraibile. Alcuni di tali aspetti suggeriscono l'introduzione di parziali correzioni della procedura di

misurazione stessa al fine di assicurare ai laboratori una maggiore chiarezza nella sua applicazione.

In particolare le principali riguardano:

Retta di taratura in benzina. Con riferimento alla determinazione degli idrocarburi nella frazione volatili, il metodo prevede la costruzione della retta di taratura ricorrendo a soluzioni di benzine. E' esperienza dei laboratori osservare variazioni anche dell'ordine del 15 % nei risultati delle misure a seconda dell'uso di soluzioni certificate o di soluzioni commerciali di composizione simile a quelle che si suppone siano ricercate nel campione incognito. Ciò è dovuto alla diversa composizione percentuale delle frazioni che costituiscono le soluzioni di benzina e della conseguente diversa costruzione della retta di taratura. La necessità di garantire una riferibilità delle misure e di favorire l'armonizzazione e la confrontabilità dei risultati delle misure eseguite da diversi laboratori, in luoghi e tempi diversi, conferma la scelta dell'utilizzo di soluzioni certificate.

Aggiunta metanolo. Analogamente, si osserva come l'entità delle aggiunte di metanolo, previste per le diluizioni delle soluzioni di riferimento di benzina, possano influenzare la determinazione analitica. In particolare aggiunte eccessive di metanolo possono interferire con variazioni dell'ordine anche del 5%. Si raccomanda, pertanto, di introdurre nella procedura di misurazione una annotazione in tal senso.

Solvente di estrazione. Con riferimento alla frazione estraibile, la procedura di misurazione prevede l'estrazione con l'utilizzo di n-esano. La procedura è ispirata sostanzialmente al metodo UNI EN ISO 9377-2:2002 [4], che prevede il ricorso a solventi di idrocarburo singoli o miscela di idrocarburi con temperature di ebollizione rientranti all'interno dell'intervallo 36-69°C. Poiché i risultati ottenuti con estrazioni con n-pentano, rientrante al pari del n-esano all'interno del suddetto intervallo, mostrano risultati comparabili, si suggerisce di introdurre nella procedura, con riferimento alla scelta del solvente di estrazione, la più generale specificazione dell'intervallo di ebollizione in analogia al metodo UNI EN ISO 9377-2:2002 [4].

Sistema di iniezione. Non risultano effetti sulla qualità delle determinazioni analitiche in funzione della tipologia di sistema di iniezione, per cui è accettabile l'uso tanto di sistemi di iniezioni non discriminanti (tipo on-column) che discriminanti (split/splitless). Nell'ambito dello studio collaborativo 7 laboratori hanno utilizzato sistemi discriminanti e 8 laboratori sistemi non-discriminanti.

Accettabilità del bianco. Per il metodo relativo alla frazione volatile è necessario definire un criterio di accettabilità delle misure di bianco procedurale che è fissato a valori di misura inferiori a 1/2 del limite di quantificazione adottato per il metodo.

Nel corso dello studio collaborativo ai laboratori è stato richiesto di calcolare il proprio limite di quantificazione (LOQ) tanto per la frazione volatile che estraibile. La quasi totalità dei laboratori hanno dichiarato $LOQ \leq 0,05 \text{ mg L}^{-1}$, confermando pertanto che il campo di applicazione della procedura è per concentrazioni di massa di idrocarburi superiori a tale limite.

10. RIFERIMENTI

1. Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152, "Norme in materia ambientale" GU n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96
2. APAT-IRSA/CNR "Metodi analitici per le acque" Manuali e linee guide N°29/2003, Vol.2
3. ASTM D7066-04 (2011), "Standard Test Method for dimer/trimer of chlorotrifluoroethylene (S-316) Recoverable Oil and Grease and Nonpolar Material by Infrared Determination
4. UNI EN ISO 9377-2:2002 (E), "Qualità dell'acqua. Determinazione dell'indice di idrocarburi. Metodo mediante estrazione con solvente e gascromatografia"
5. U.S. EPA 5021A (2003), "Volatile Organic compounds in soil and other matrices using equilibrium headspace analysis"
6. U.S. EPA 5030C (2003), "Purge & trap for aqueous samples".
7. U.S. EPA 8015D (2003), "Nonhalogenated organics using GC/FID"
8. U.S. EPA 8270D (2007), "Semivolatile organic compounds by gascromatography/mass spectrometry (GC-MS)"
9. U.S. EPA 3510C (1996), "Separatory funnel liquid-liquid extraction"
10. Massachusetts Department of Environmental Protection (MADEP), "Method for the determination of extractable petroleum hydrocarbons (EPH)" May 2004 Revision 1.1
11. ISO Guide 34:2009, "General requirements for the competence of reference material producers"
12. ISO Guide 35:2006, "Reference Material-General and statistical principles for certification"
13. UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2010 (E) "Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura"
14. UNI ISO 5725-2:2004, "Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e dei metodi di misurazione - Parte 2: Metodo base per determinare la ripetibilità e la riproducibilità di un metodo di misurazione normalizzato"
15. ISO 21748:2010, "Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation"

APPENDICE A - Elenco dei laboratori partecipanti

APPENDICE A

Istituzione-Servizio-Laboratorio	Nominativo Referente
ARPAL Dipartimento Provinciale di La Spezia	Nicola dell'Amico
ARPA PIEMONTE - Dipartimento di Torino - Struttura di laboratorio SS 06.03	Gerardo Melchionna
ARPAT SETTORE Laboratorio Area Vasta Centro UO Chimica I	Stefania Dini
ARPAT SETTORE Laboratorio Area Vasta Sud	Patrizia Bolletti
ARPAT SETTORE Laboratorio Area Vasta Costa UO Chimica II	Paolo Altemura
ARPA EMILIA ROMAGNA - Laboratorio Integrato - Sezione Provinciale di Ravenna	Laura Billi
ARPA EMILIA ROMAGNA - Laboratorio Integrato - Sezione Provinciale di Reggio Emilia	Antonia Incerti
ARPA EMILIA ROMAGNA - Laboratorio Integrato di Piacenza	Fiorella Achilli
ARPA EMILIA ROMAGNA - Laboratorio Integrato di Bologna	Cristina Barbieri
ARPAV Dipartimento Regionale Laboratori, Sede Operativa di Verona	Alberto Ogheri
ARPAV Dipartimento Regionale Laboratori, Sede Operativa di Venezia	Francesca Zanon
ARPA LOMBARDIA - UO Laboratorio di Milano, sede laboratoristica di Juvara	Pasquale Robles
ARPA LOMBARDIA - Laboratorio di Milano, sede laboratoristica di Parabiago	Livio Mauri
ARPA LOMBARDIA - UO Laboratorio di Milano, sede laboratoristica di Monza	Daniela Daverio
ARPA LOMBARDIA - UO Laboratorio di Brescia - Settore laboratori	Marco Volante

APPENDICE B - Protocollo dello studio collaborativo



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

PROTOCOLLO ISPRA SC008

STUDIO COLLABORATIVO PER LA CONVALIDA DEL PROCEDIMENTO DI MISURAZIONE PER LA DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI TOTALI IN MATRICE ACQUOSA

NOVEMBRE 2013

INDICE:

Sezione	Pag.
1 INTRODUZIONE	2
2 SCOPO	2
3 DESTINATARI	3
4 REGOLE GENERALI	3
5 CALENDARIO ATTIVITA'	3
6 MATERIALI DI PROVA	4
6.1 Parametri	4
7 PROCEDURA DI MISURAZIONE	5
7.1 Modalità di esecuzione della prova	5
7.2 Restituzione dei risultati	7
8 ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI	7
9 RAPPORTO CONCLUSIVO	7
10 INFORMAZIONI SULLA RISERVATEZZA	7
11 COSTI	8
12 RIFERIMENTI	8
APPENDICE 1 PROPOSTA DI PROCEDURA PER L'ANALISI DEGLI IDROCARBURI TOTALI IN MATRICE ACQUOSA	9

1) INTRODUZIONE

ISPRA ha promosso un'iniziativa mirata a definire e convalidare i metodi di misura per la determinazione del contenuto di idrocarburi in tutte le matrici ambientali. Tale iniziativa nasce nell'ambito di una collaborazione con le Agenzie Regionali e Provinciali dell'Ambiente (ARPA/APPA) e gli Istituti di Ricerca Nazionali (ISS, CNR-IRSA) ed ha i seguenti obiettivi:

- definire, sulla base delle norme esistenti e delle esperienze maturate a livello nazionale, metodi per la determinazione degli idrocarburi specifici per le diverse matrici (acqua, rifiuti, suoli);
- definire le frazioni di idrocarburi che si intende ricercare con il metodo/i proposto/i.

In tale contesto è stata messa a punto dal **Gruppo di Lavoro (GdL)** Idrocarburi la procedura di misurazione per la determinazione della concentrazione in massa di idrocarburi totali in matrice acquosa (frazione volatile ed estraibile) ed è stato previsto uno studio collaborativo per la sua convalida.

Lo studio prevede l'invio di due (2) diversi tipi di materiale di prova liquidi acquistati dal Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA e distribuiti gratuitamente direttamente dalla Ditta rivenditrice ai partecipanti allo studio. Ogni materiale di prova è caratterizzato da livelli diversi di contaminazione da idrocarburi.

Il presente Protocollo disciplina le modalità di esecuzione dello studio collaborativo. **Risultati e valutazione degli esiti dello studio esigono da parte dei partecipanti l'esecuzione integrale della procedura di misurazione oggetto di convalida.**

2) SCOPO

Il presente studio collaborativo è finalizzato alla convalida del metodo per la determinazione per via gascromatografica (GC-FID) del contenuto di idrocarburi in acque superficiali, sotterranee e reflue, elaborato dal Gruppo di Lavoro Idrocarburi. Sono determinati lo scarto tipo di ripetibilità e di riproducibilità del metodo a diversi livelli di concentrazione.

3) DESTINATARI

Al circuito partecipano i laboratori esperti nell'analisi degli idrocarburi delle ARPA/APPA individuati dal GdL Idrocarburi.

4) REGOLE GENERALI

ISPRA provvede ad inviare ai laboratori partecipanti il presente protocollo e la Scheda di Adesione che dovrà essere compilata e restituita ad ISPRA entro il **15 DICEMBRE 2013**.

L'adesione allo studio collaborativo implica che le strutture partecipanti garantiscano l'analisi di tutti i materiali di prova forniti

Dettagli circa le caratteristiche dei Materiali di Prova sono riportati nella Sezione 6.

Ad ogni laboratorio partecipante viene attribuito un codice identificativo a cui saranno associati i propri risultati. Tale codice sarà reso noto al Responsabile del laboratorio partecipante allo studio collaborativo unitamente ai materiali di riferimento da analizzare.

I Partecipanti effettueranno le misure e restituiranno i dati sperimentali richiesti, unitamente ad informazioni di dettaglio sulle modalità di esecuzione della procedura di misurazione (estrazione, purificazione, le soluzioni di riferimento utilizzate, etc.), entro i termini temporali fissati nel calendario delle attività (Sezione 5).

Prima dell'elaborazione dei dati sperimentali, l'organizzatore dello studio collaborativo può chiedere ai laboratori partecipanti una conferma dei dati trasmessi.

Ad ogni partecipante, al GdL Idrocarburi e alla Rete dei referenti-Area A per il supporto all'organizzazione dei circuiti d'interconfronto, sarà inviata, dopo l'elaborazione dei dati sperimentali, una Bozza del Rapporto Conclusivo con le valutazioni statistiche (scarto tipo di ripetibilità e riproducibilità del metodo).

A conclusione dello studio collaborativo verrà organizzato da ISPRA un Convegno a livello nazionale sul tema della determinazione degli idrocarburi nelle matrici ambientali.

5) CALENDARIO ATTIVITA'

ISPRA SC008 si svolge indicativamente secondo la tempistica sotto riportata:

2 dicembre 2013 ISPRA invia ai laboratori il Protocollo di ISPRA SC008 insieme alla scheda di adesione
15 dicembre 2013 I laboratori inviano ad ISPRA tramite e-mail (sc008@isprambiente.it) la scheda di adesione compilata
29 gennaio 2014 Spedizione da parte del rivenditore dei Materiali di Prova ai laboratori partecipanti.
18 aprile 2014 Trasmissione ad ISPRA da parte dei laboratori partecipanti dei risultati delle misure effettuate sui materiali di riferimento.

entro giugno 2014 Invio della Bozza del rapporto conclusivo dello studio collaborativo ai laboratori partecipanti , ai referenti del GdL Idrocarburi

Entro luglio 2014 Riunione GdL Idrocarburi e laboratori per valutazioni conclusive dello studio collaborativo.

Entro settembre 2014 Invio Rapporto Conclusivo.

6) MATERIALE DI PROVA

I materiali di prova sono stati prodotti in accordo a ISO Guide 34 [1], ISO Guide 35 [2] e UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005 [3]. Omogeneità e stabilità sono garantite dal produttore dei materiali di prova certificati.

Per eseguire la convalida del metodo di misura degli idrocarburi totali in matrice acquosa, ciascun laboratorio partecipante riceverà gratuitamente:

- 1 unità (fiala) di benzina verde a bassa concentrazione (circa 1,2 mL in metanolo);
- 1 unità (fiala) di benzina verde a media concentrazione(circa 1,2 mL in metanolo);
- 5 unità (fiala) di miscela di olio minerale a bassa concentrazione (circa 1,5 mL in acetone);
- 5 unità (fiala) di miscela di olio minerale a media concentrazione (circa 1,5 mL in acetone);
- 5 unità (fiala) di miscela di olio minerale ad alta concentrazione (circa 1,5 mL in acetone).

Per i materiali di prova le concentrazioni in massa degli idrocarburi sono da intendersi comprese nei seguenti intervalli:

- ✓ Benzina verde
 - 20 – 50 mg L⁻¹ (media concentrazione),
 - 80 – 120 mg L⁻¹ (alta concentrazione);
- ✓ Miscela oli minerali
 - 50 – 150 mg L⁻¹ (bassa concentrazione),
 - 200 – 450 mg L⁻¹ (media concentrazione),
 - 3000 – 6000 mg L⁻¹ (alta concentrazione).

Ciascun materiale di prova ai fini dello studio collaborativo, immediatamente prima l'esecuzione della procedura di misurazione oggetto di convalida, **dovrà essere ricostituito in acqua così come riportato nella sezione 7**

Prima dell'esecuzione delle misure, è cura del laboratorio partecipante provvedere a conservare il materiale ricevuto nel suo contenitore di origine, sigillato, al buio e ad una temperatura di $\leq 6^{\circ}\text{C}$ (per la benzina verde) e a $\leq -10^{\circ}\text{C}$ (per la miscela oli minerali), in accordo alle indicazioni fornite dai certificati emessi dal produttore dei materiali di prova.

6.1 Parametri

Per ciascun materiale di prova, previa ricostituzione in acqua, deve essere quantificata, in accordo alla procedura di misurazione di cui all'**Appendice 1**, la concentrazione in massa di idrocarburi espressi in mg L⁻¹, con almeno due cifre significative:

- per la frazione volatile (C_{volatile} – mg L⁻¹);
- per la frazione estraibile (C_{estraibile} – mg L⁻¹).

La concentrazione degli idrocarburi deve essere espressa anche in n-esano.

Ulteriori informazioni che il laboratorio deve fornire nell'ambito dello studio collaborativo sono illustrate nel Paragrafo 7.2.

Ai laboratori è altresì richiesto di calcolare il Limite di Quantificazione (LOQ) del metodo in accordo a quanto riportato nella procedura di misurazione.

7) PROCEDURA DI MISURAZIONE

I Laboratori partecipanti allo studio collaborativo devono condurre le misure seguendo in modo rigoroso tutte le fasi della procedura di misurazione definita dal GdL Idrocarburi (**Appendice 1**), nonché le ulteriori specificazioni riportate dal presente Protocollo. Eventuali e ingiustificati scostamenti dalla procedura da convalidare possono inficiare la validità dell'analisi dei dati e delle elaborazioni statistiche per il calcolo dello scarto tipo di ripetibilità e di riproducibilità.

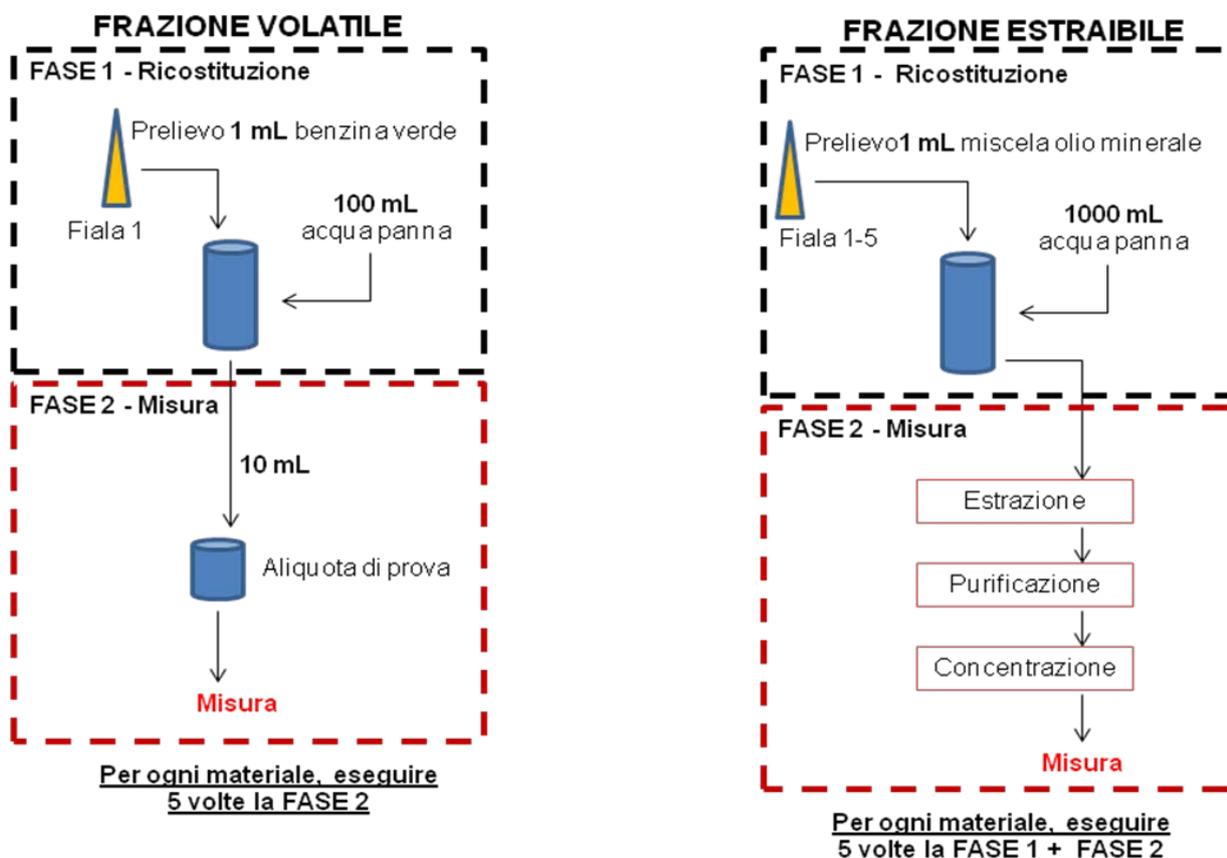
E' obbligatorio, pertanto, eseguire le misure per entrambe le frazioni (estraibile e volatile)

7.1 Modalità di esecuzione della prova

Si consiglia di eseguire le prove sui materiali di prova il prima possibile dal ricevimento dei materiali stessi. La data di ricevimento e quella di analisi devono essere comunque riportati precisamente sulla Scheda Risultati. Seguire le indicazioni di conservazione per tutti i materiali di prova come descritto nel Paragrafo 6.

In **Figura 1** è esemplificato lo schema sperimentale dello studio collaborativo che deve essere ripetuto per ognuno dei materiali di prova distribuiti.

Figura 1 – Schema sperimentale



Frazione Volatile

- **Ricostituzione: prelevare dalla fiala 1 mL di soluzione e portare a 100 mL** in un contenitore adeguato per aggiunta di acqua (Acqua Panna). Ripetere l'operazione per ogni materiale di prova;
- Eseguire le misure immediatamente dopo la fase di ricostituzione in acqua;
- Eseguire **cinque (5) misure indipendenti**, prelevando dal campione di prova ricostituito (100 mL) cinque (5) aliquote in accordo alla procedura di misurazione (10 mL ognuna). L'esecuzione delle **5 misure indipendenti** deve avvenire in condizioni di ripetibilità ristretta (stesso operatore, stessa sequenza analitica, senza alcuna ri-taratura intermedia dello strumento);
- eseguire **un bianco procedurale** per ogni materiale di prova.
se il bianco procedurale risulta contaminato, tutto il gruppo di prove relativo al materiale analizzato deve essere ripetuto; se il bianco procedurale presenta un tracciato cromatografico con una presenza di idrocarburi $\leq 25\%$ di quella presente nei campioni, il valore della misura del bianco dovrà essere sottratto;
- rispettare il seguente ordine nella sequenza analitica:
B_s, S_{rc}, B_s, B₁, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, B_s, S_{rc}, B_s, B₂, C₂₁, C₂₂, C₂₃, C₂₄, C₂₅, S_{rc}.
dove:
 - B_s: Bianco strumentale per i materiali di prova (Appendice 1, Metodo A, Punto 5.1.1),
 - B₁₋₂: Bianco procedurale per i materiali di prova (Appendice 1, Metodo A, Punto 5.1.2),
 - S_{rc}: soluzione di riferimento di controllo (Appendice 1-Metodo A, punto 5.5.1.4),
 - C_{1n}: Campione a basso contenuto di idrocarburi, *n* (numero progressivo delle misure indipendenti),
 - C_{2n}: Campione a medio contenuto di idrocarburi, *n* (numero progressivo delle misure indipendenti).

Frazione Estraibile

- **Ricostituzione: Prelevare dalla fiala 1 mL di soluzione e portare a 1000 mL** in un contenitore adeguato per aggiunta di acqua (Acqua Panna). Ripetere l'operazione per ogni fiala. Si otterranno, per ciascun materiale, 5 campioni di prova da 1 L (15 campioni di prova);
- Eseguire le misure immediatamente dopo la fase di ricostituzione in acqua;
- Eseguire **cinque (5) misure indipendenti**, una per ciascun campione di prova ricostituito (1 L), in accordo alla procedura di misurazione. L'esecuzione delle **5 misure indipendenti** deve avvenire in condizioni di ripetibilità ristretta (stesso operatore, stessa sequenza analitica, senza alcuna ri-taratura intermedia dello strumento);
- eseguire **un bianco procedurale** per ogni materiale di prova.
se il bianco procedurale risulta contaminato, tutto il gruppo di prove relativo al materiale analizzato deve essere ripetuto; se il bianco procedurale presenta un tracciato cromatografico con una presenza di idrocarburi $\leq 25\%$ di quella presente nei campioni, il valore della misura del bianco dovrà essere sottratto;
- rispettare il seguente ordine nella sequenza analitica:
B_s, S_{rc}, B_s, B₁, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, B_s, S_{rc}, B_s, B₂, C₂₁, C₂₂, C₂₃, C₂₄, C₂₅, B_s, S_{rc}, B_s, B₃, C₃₁, C₃₂, C₃₃, C₃₄, C₃₅, S_{rc}, dove:
 - B_s: Bianco strumentale (Appendice 1, Metodo B, Punto 5.1),
 - B₁₋₃: Bianco procedurale per i materiali di prova (Appendice 1, Metodo B, Punto 5.1),
 - S_{rc}: soluzione di riferimento di controllo (Appendice 1-Metodo B, punto 5.7.2.4),
 - C_{1n}: Campione a basso contenuto di idrocarburi, *n* (numero progressivo delle misure indipendenti),

- C2_n: Campione a medio contenuto di idrocarburi, *n* (numero progressivo delle misure indipendenti),
- C3_n: Campione ad alto contenuto di idrocarburi, *n* (numero progressivo delle misure indipendenti).

Riportare la determinazione del LOQ come valore numerico del Limite di Quantificazione in accordo alla procedura in **Appendice 1** del presente protocollo.

7.2 Restituzione dei risultati

La scheda dei risultati sottoforma di file Excel (ad esempio LAB-10.xls) sarà inviata ai laboratori tramite e-mail al responsabile del laboratorio partecipante allo studio collaborativo e dovrà essere compilata dopo l'effettuazione delle misure.

Il file Excel è composto da otto (8) fogli in cui la parte di colore verde viene compilata dall'organizzatore e la parte in colore giallo/arancione viene compilata dal laboratorio partecipante.

La struttura della scheda è la seguente:

1. Foglio 1 - "Generalità" del laboratorio partecipante: viene compilato principalmente dall'organizzatore, per un riscontro sull'esattezza dei dati inviati; i partecipanti possono apportare eventuali correzioni se necessario. Viene inoltre assegnato il codice identificativo del laboratorio partecipante;
2. Foglio 2 - "estraibile bassa" riportare: la data di ricevimento del materiale di prova e di analisi, i risultati delle 5 misure indipendenti, la migliore stima, il limite di quantificazione;
3. Foglio 3 - "estraibile media" riportare: la data di ricevimento del materiale di prova e di analisi, i risultati delle 5 misure indipendenti, la migliore stima, il limite di quantificazione;;
4. Foglio 4 - "estraibile alta" riportare: la data di ricevimento del materiale di prova e di analisi, i risultati delle 5 misure indipendenti, la migliore stima, il limite di quantificazione;
5. Foglio 5 - "volatile bassa" riportare: la data di ricevimento del materiale di prova e di analisi, i risultati delle 5 misure indipendenti, la migliore stima, il limite di quantificazione;
6. Foglio 6 - "volatile media" riportare: la data di ricevimento del materiale di prova e di analisi, i risultati delle 5 misure indipendenti, la migliore stima, il limite di quantificazione;;
7. Foglio 7 - "Procedimento di Misurazione": il laboratorio dovrà riportare, oltre alle informazioni relative alle grandezze necessarie per la quantificazione delle concentrazioni in massa degli idrocarburi:
 - a. informazioni sulla strumentazione utilizzata;
 - b. informazioni sul controllo della taratura e sulle soluzioni di riferimento per la taratura utilizzate;
 - c. commenti e raccomandazioni sulla procedura utilizzata, compilando i campi appositi;
 - d. informazioni riguardo irregolarità o problemi avvenuti durante le analisi, inclusi gli eventuali cambiamenti alla procedura introdotti dall'operatore per ovviare a specifici problemi analitici (da riportare nelle note);
8. Foglio 8 - "Bianco": specificare i bianchi analizzati e informazioni circa l'accettabilità delle misure ottenute.

Le Schede Risultati vanno rese ad ISPRA entro e non oltre il 18 aprile 2014 al seguente indirizzo e-mail: sc008@isprambiente.it.

8) ELABORAZIONE STATISTICA DEI DATI

I dati analitici forniti dai Laboratori partecipanti saranno analizzati secondo la norma UNI ISO 5725-2:2004 [4] ai fini del calcolo dello scarto tipo di ripetibilità e di riproducibilità della procedura di misurazione.

9) RAPPORTO CONCLUSIVO

Bozza del Rapporto Conclusivo, che contiene i risultati dell'elaborazione statistica, sarà inviata per commenti ai membri del GdL Idrocarburi Acque e ai laboratori partecipanti entro **giugno 2014**

10) INFORMAZIONI SULLA RISERVATEZZA

Le informazioni acquisite durante l'esecuzione dello SC saranno trattate in modo confidenziale.

11) COSTI

Per i partecipanti non è previsto alcun costo per la fornitura dei materiali di prova distribuiti da ISPRA-Servizio Metrologia Ambientale attraverso la Ditta rivenditrice.

12) RIFERIMENTI

- 1 ISO Guide 34:2009 "General requirements for the competence of reference material producers";
- 2 ISO Guide 35:2006 "Certification of reference materials general and statistical principles"
- 3 UNI CEI EN ISO/IEC 17025: 2005. Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura
- 4 UNI ISO 5725-2:2004 Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati dei metodi di misurazione – Parte 2: Metodo base per determinare la ripetibilità e la riproducibilità di un metodo di misurazione normalizzato.

Per ogni ulteriore chiarimento in relazione allo svolgimento dello studio collaborativo, fare riferimento a:

ISPRA- Servizio di Metrologia Ambientale

Via di Castel Romano, 100 - 00128 ROMA

Tel: 06/5007 3211-3228 – Fax: 06/5050519

e-mail: sc008@isprambiente.it - paolo.dezorzi@isprambiente.it – stefania.balzamo@isprambiente.it

APPENDICE 1

PROPOSTA DI PROCEDURA PER L'ANALISI DEGLI IDROCARBURI TOTALI IN MATRICE ACQUOSA

OMISSIS

APPENDICE C - Risultati delle misure indipendenti dei laboratori

Appendice C1 - Risultati delle misure indipendenti – frazione volatile

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM051		ISPRA RM052	
		Idrocarburi C _{volatile}	Idrocarburi C _{volatile} (espresso in n-esano)	Idrocarburi C _{volatile}	Idrocarburi C _{volatile} (espresso in n-esano)
		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
1	misura 1	0,120	0,181	0,556	0,834
	misura 2	0,134	0,201	0,583	0,875
	misura 3	0,124	0,186	0,596	0,879
	misura 4	0,130	0,195	0,586	0,894
	misura 5	0,120	0,180	0,583	0,875
3	misura 1	0,26	0,17	0,89	0,59
	misura 2	0,27	0,18	0,92	0,61
	misura 3	0,24	0,16	0,87	0,58
	misura 4	0,24	0,16	0,88	0,59
	misura 5	0,27	0,18	0,9	0,6
4	misura 1	0,26	0,16	0,83	0,58
	misura 2	0,25	0,15	0,81	0,56
	misura 3	0,26	0,16	0,82	0,56
	misura 4	0,24	0,15	0,83	0,57
	misura 5	0,26	0,16	0,83	0,57
5	misura 1	0,24	0,13	0,9	0,49
	misura 2	0,25	0,14	0,86	0,46
	misura 3	0,23	0,12	0,83	0,45
	misura 4	0,23	0,11	0,84	0,45
	misura 5	0,23	0,13	0,85	0,44
6	misura 1	0,284	0,144	1,177	0,579
	misura 2	0,304	0,153	1,212	0,596
	misura 3	0,287	0,145	1,225	0,602
	misura 4	0,266	0,135	1,068	0,526
	misura 5	0,301	0,152	1,148	0,564
7	misura 1	0,17	0,166	0,603	0,428
	misura 2	0,177	0,173	0,644	0,57
	misura 3	0,202	0,197	0,612	0,46
	misura 4	0,206	0,202	0,612	0,459
	misura 5	0,23	0,224	0,631	0,523
8	misura 1				
	misura 2				
	misura 3				
	misura 4				
	misura 5				
9	misura 1	0,243		0,462	
	misura 2	0,205		0,526	
	misura 3	0,188		0,486	
	misura 4	0,180		0,500	
	misura 5	0,210		0,507	
10	misura 1	0,141		0,604	
	misura 2	0,175		0,584	
	misura 3	0,162		0,602	
	misura 4	0,144		0,547	
	misura 5	0,16		0,554	

Appendice C1 - Risultati delle misure indipendenti – frazione volatile

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM051		ISPRA RM052	
		Idrocarburi C _{volatile}	Idrocarburi C _{volatile} (espresso in n-esano)	Idrocarburi C _{volatile}	Idrocarburi C _{volatile} (espresso in n-esano)
		mg L ⁻¹			
11	misura 1	0,18	0,095	1,056	0,557
	misura 2	0,165	0,087	1,137	0,6
	misura 3	0,201	0,106	1,109	0,585
	misura 4	0,207	0,109	1,089	0,575
	misura 5	0,211	0,112	1,149	0,606
12	misura 1	0,18	0,1	0,8	0,29
	misura 2	0,2	0,1	0,82	0,3
	misura 3	0,18	0,1	0,8	0,29
	misura 4	0,19	0,1	0,86	0,32
	misura 5	0,19	0,1	0,76	0,28
13	misura 1	0,0769	0,0822	0,299	0,32
	misura 2	0,0766	0,0819	0,299	0,321
	misura 3	0,0878	0,0921	0,304	0,325
	misura 4	0,0922	0,096	0,299	0,321
	misura 5	0,0839	0,0885	0,326	0,344
14	misura 1	0,08907	0,09167	0,19769	0,23498
	misura 2	0,08515	0,0956	0,18116	0,22515
	misura 3	0,08868	0,09553	0,20658	0,22898
	misura 4	0,08585	0,09228	0,19954	0,2274
	misura 5	0,08627	0,09487	0,19612	0,2274
15	misura 1	0,097	0,106	0,44	0,44
	misura 2	0,098	0,108	0,53	0,57
	misura 3	0,106	0,108	0,53	0,43
	misura 4	0,101	0,105	0,44	0,47
	misura 5	0,083	0,087	0,49	0,50
16	misura 1	0,104	0,111	0,386	0,417
	misura 2	0,088	0,094	0,359	0,388
	misura 3	0,097	0,104	0,354	0,383
	misura 4	0,096	0,103	0,301	0,325
	misura 5	0,114	0,122	0,382	0,413

Appendice C2 - Risultati delle misure indipendenti – frazione estraibile

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM053		ISPRA RM054	
		Idrocarburi C _{estraibile}	Idrocarburi C _{estraibile} (espresso in n-esano)	Idrocarburi C _{estraibile}	Idrocarburi C _{estraibile} (espresso in n-esano)
		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
1	misura 1	0,0290	0,032	0,032	0,035
	misura 2	0,0360	0,032	0,034	0,037
	misura 3	0,0320	0,035	0,058	0,064
	misura 4	0,0290	0,032	0,032	0,035
	misura 5	0,0290	0,032	0,037	0,041
3	misura 1	0,061	0,059	0,2	0,19
	misura 2	0,052	0,05	0,23	0,22
	misura 3	0,055	0,053	0,19	0,18
	misura 4	0,036	0,035	0,23	0,22
	misura 5	0,076	0,074	0,21	0,2
4	misura 1	0,074	0,074	0,25	0,25
	misura 2	0,068	0,068	0,16	0,16
	misura 3	0,066	0,066	0,21	0,21
	misura 4	0,071	0,071	0,14	0,14
	misura 5	0,065	0,065	0,17	0,17
5	misura 1	0,061	0,061	0,17	0,17
	misura 2	0,058	0,058	0,15	0,15
	misura 3	0,07	0,07	0,25	0,25
	misura 4	0,073	0,073	0,21	0,21
	misura 5	0,07	0,07	0,14	0,14
6	misura 1	0,078	0,078	0,094	0,094
	misura 2	0,054	0,054	0,18	0,18
	misura 3	0,061	0,061	0,139	0,139
	misura 4	0,053	0,053	0,149	0,149
	misura 5	0,065	0,065	0,192	0,192
7	misura 1	0,12	0,132	0,306	0,337
	misura 2	0,12	0,132	0,392	0,431
	misura 3	0,126	0,139	0,299	0,329
	misura 4	0,12	0,132	0,387	0,426
	misura 5			0,326	0,358
8	misura 1	0,103	0,113	0,394	0,433
	misura 2	0,099	0,109	0,289	0,318
	misura 3	0,107	0,118	0,406	0,447
	misura 4	0,135	0,148	0,321	0,353
	misura 5			0,428	0,471
9	misura 1				
	misura 2				
	misura 3				
	misura 4				
	misura 5				
10	misura 1	0,12	0,12	0,28	0,28
	misura 2	0,09	0,09	0,22	0,22
	misura 3	0,11	0,11	0,21	0,21
	misura 4	0,1	0,1	0,23	0,23
	misura 5	0,13	0,13	0,26	0,26

Appendice C2 - Risultati delle misure indipendenti – frazione estraibile

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM053		ISPRA RM054	
		Idrocarburi $C_{\text{estraibile}}$	Idrocarburi $C_{\text{estraibile}}$ (espresso in n-esano)	Idrocarburi $C_{\text{estraibile}}$	Idrocarburi $C_{\text{estraibile}}$ (espresso in n-esano)
		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
11	misura 1	0,111	0,111	0,266	0,266
	misura 2	0,102	0,102	0,29	0,29
	misura 3	0,103	0,103	0,298	0,298
	misura 4	0,095	0,095	0,291	0,291
	misura 5	0,094	0,094	0,362	0,362
12	misura 1	0,08	0,08	0,3	0,3
	misura 2	0,1	0,1	0,28	0,28
	misura 3	0,09	0,09	0,28	0,28
	misura 4	0,09	0,09	0,29	0,29
	misura 5	0,09	0,09	0,29	0,29
13	misura 1	0,045	0,057	0,28	0,35
	misura 2	0,055	0,069	0,21	0,26
	misura 3	0,055	0,069	0,16	0,2
	misura 4	0,06	0,076	0,22	0,27
	misura 5	0,06	0,076	0,21	0,26
14	misura 1	0,07	0,052	0,23	0,18
	misura 2	0,095	0,074	0,13	0,1
	misura 3	0,028	0,022	0,21	0,16
	misura 4	0,064	0,05	0,25	0,2
	misura 5	0,046	0,036	0,24	0,19
15	misura 1	0,055	0,054	0,216	0,212
	misura 2	0,079	0,077	0,208	0,204
	misura 3	0,077	0,075	0,199	0,195
	misura 4	0,07	0,069	0,2	0,196
	misura 5	0,074	0,073	0,241	0,236
16	misura 1	0,104	0,081	0,213	0,166
	misura 2	0,099	0,077	0,202	0,158
	misura 3	0,095	0,074	0,22	0,172
	misura 4	0,092	0,072	0,227	0,177
	misura 5	0,098	0,076	0,221	0,171

Appendice C2 - Risultati delle misure indipendenti – frazione estraibile

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM055	
		Idrocarburi C _{estraibile}	Idrocarburi C _{estraibile} (espresso in n-esano)
		mg L ⁻¹	
1	misura 1	3,029	3,332
	misura 2	3,119	3,431
	misura 3	3,166	3,483
	misura 4	2,435	2,679
	misura 5	2,387	2,626
3	misura 1	3,73	3,62
	misura 2	3,62	3,51
	misura 3	3,74	3,63
	misura 4	3,74	3,63
	misura 5	3,22	3,12
4	misura 1	3,7	3,7
	misura 2	3,9	3,9
	misura 3	3,9	3,9
	misura 4	3,7	3,7
	misura 5	4,1	4,1
5	misura 1	2,23	2,23
	misura 2	4,25	4,25
	misura 3	3,85	3,85
	misura 4	3,7	3,7
	misura 5	3,8	3,8
6	misura 1	3,892	3,892
	misura 2	3,72	3,72
	misura 3	3,856	3,856
	misura 4	3,88	3,88
	misura 5	3,232	3,232
7	misura 1	4,666	5,132
	misura 2	4,871	5,259
	misura 3	3,386	3,725
	misura 4	3,978	4,376
	misura 5		
8	misura 1	4,897	5,387
	misura 2	0,509	5,593
	misura 3	4,982	5,480
	misura 4	5,435	5,978
	misura 5	5,264	5,790
9	misura 1		
	misura 2		
	misura 3		
	misura 4		
	misura 5		
10	misura 1	2,1	2,1
	misura 2	2,3	2,3
	misura 3	2,3	2,3
	misura 4	2,3	2,3
	misura 5	2,3	2,3

Appendice C2 - Risultati delle misure indipendenti – frazione estraibile

LAB	Misure indipendenti	ISPRA RM055	
		Idrocarburi $C_{\text{estraibile}}$	Idrocarburi $C_{\text{estraibile}}$ (espresso in n-esano)
		mg L ⁻¹	
11	misura 1	3,706	3,706
	misura 2	3,75	3,75
	misura 3	3,838	3,838
	misura 4	3,881	3,881
	misura 5	3,995	3,995
12	misura 1	4,33	4,33
	misura 2	4,63	4,63
	misura 3	4,38	4,38
	misura 4	4,47	4,47
	misura 5	4,59	4,59
13	misura 1	3,55	4,47
	misura 2	3,6	4,54
	misura 3	3,45	4,35
	misura 4	3,6	4,54
	misura 5	3,4	4,28
14	misura 1	5,15	4,02
	misura 2	5,23	4,08
	misura 3	4,63	3,61
	misura 4	5,15	4,02
	misura 5	5,2	4,06
15	misura 1	3,602	3,53
	misura 2	3,662	3,589
	misura 3	3,976	3,896
	misura 4	3,998	3,918
	misura 5	3,977	3,897
16	misura 1	4,385	3,771
	misura 2	5,201	4,057
	misura 3	5,029	3,922
	misura 4	5,401	4,212
	misura 5	4,612	3,598

Appendice C3 - Risultati delle misure indipendenti – somma

LAB	Misure indipendenti	Somma "bassa concentrazione" ⁽¹⁾		Somma "alta concentrazione" ⁽¹⁾	
		Idrocarburi totali	Idrocarburi totali (espresso in n-esano)	Idrocarburi totali	Idrocarburi totali (espresso in n-esano)
		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
1	misura 1	0,149	0,213	3,149	3,513
	misura 2	0,17	0,233	3,253	3,632
	misura 3	0,156	0,221	3,29	3,669
	misura 4	0,159	0,227	2,565	2,874
	misura 5	0,149	0,212	2,507	2,806
3	misura 1	0,321	0,229	3,99	3,79
	misura 2	0,322	0,23	3,89	3,69
	misura 3	0,295	0,213	3,98	3,79
	misura 4	0,276	0,195	3,98	3,79
	misura 5	0,346	0,254	3,49	3,3
4	misura 1	0,334	0,234	3,96	3,86
	misura 2	0,318	0,218	4,15	4,05
	misura 3	0,326	0,226	4,16	4,06
	misura 4	0,311	0,221	3,94	3,85
	misura 5	0,325	0,225	4,36	4,26
5	misura 1	0,301	0,191	2,47	2,36
	misura 2	0,308	0,198	4,5	4,39
	misura 3	0,30	0,19	4,08	3,97
	misura 4	0,303	0,183	3,93	3,81
	misura 5	0,30	0,20	4,03	3,93
6	misura 1	0,362	0,222	4,176	4,036
	misura 2	0,358	0,207	4,024	3,873
	misura 3	0,348	0,206	4,143	4,001
	misura 4	0,319	0,188	4,146	4,015
	misura 5	0,366	0,217	3,533	3,384
7	misura 1	0,29	0,298	4,836	5,298
	misura 2	0,297	0,305	5,048	5,432
	misura 3	0,328	0,336	3,588	3,922
	misura 4	0,326	0,334	4,184	4,578
	misura 5				
8	misura 1				
	misura 2				
	misura 3				
	misura 4				
	misura 5				
9	misura 1				
	misura 2				
	misura 3				
	misura 4				
	misura 5				
10	misura 1	0,261		2,241	
	misura 2	0,265		2,475	
	misura 3	0,272		2,462	
	misura 4	0,244		2,444	
	misura 5	0,29		2,46	

(1) I valori delle singole misure dei laboratori è calcolata dalla somma delle misure per ISPRA RM051 e ISPRA RM053

(2) I valori delle singole misure dei laboratori è calcolata dalla somma delle misure per ISPRA RM051 e ISPRA RM055

Appendice C3 - Risultati delle misure indipendenti – somma

LAB	Misure indipendenti	Somma "bassa concentrazione" ⁽¹⁾		Somma "alta concentrazione" ⁽²⁾	
		Idrocarburi totali	Idrocarburi totali (espresso in n-esano)	Idrocarburi totali	Idrocarburi totali (espresso in n-esano)
		mg L ⁻¹		mg L ⁻¹	
11	misura 1	0,291	0,206	3,886	3,801
	misura 2	0,267	0,189	3,915	3,837
	misura 3	0,304	0,209	4,039	3,944
	misura 4	0,302	0,204	4,088	3,99
	misura 5	0,305	0,206	4,206	4,107
12	misura 1	0,26	0,18	4,51	4,43
	misura 2	0,3	0,2	4,83	4,73
	misura 3	0,27	0,19	4,56	4,48
	misura 4	0,28	0,19	4,66	4,57
	misura 5	0,28	0,19	4,78	4,69
13	misura 1	0,1219	0,1392	3,6269	4,5522
	misura 2	0,1316	0,1509	3,6766	4,6219
	misura 3	0,1428	0,1611	3,5378	4,4421
	misura 4	0,1522	0,172	3,6922	4,636
	misura 5	0,1439	0,1645	3,4839	4,3685
14	misura 1	0,15907	0,14367	5,23907	4,11167
	misura 2	0,18015	0,1696	5,31515	4,1756
	misura 3	0,11668	0,11753	4,71868	3,70553
	misura 4	0,14985	0,14228	5,23585	4,11228
	misura 5	0,13227	0,13087	5,28627	4,15487
15	misura 1	0,152	0,16	3,699	3,636
	misura 2	0,177	0,185	3,76	3,697
	misura 3	0,183	0,183	4,082	4,004
	misura 4	0,171	0,174	4,099	4,023
	misura 5	0,157	0,16	4,06	3,984
16	misura 1	0,208	0,192	4,489	3,882
	misura 2	0,187	0,171	5,289	4,151
	misura 3	0,192	0,178	5,126	4,026
	misura 4	0,188	0,175	5,497	4,315
	misura 5	0,212	0,198	4,726	3,72

(1) I valori delle singole misure dei laboratori è calcolata dalla somma delle misure per ISPRA RM051 e ISPRA RM053

(2) I valori delle singole misure dei laboratori è calcolata dalla somma delle misure per ISPRA RM051 e ISPRA RM055



ISPRA
ARTA Abruzzo
ARPA Basilicata
ARPA Calabria
ARPA Campania
ARPA Emilia-Romagna
ARPA Friuli Venezia Giulia
ARPA Lazio
ARPA Liguria
ARPA Lombardia
ARPA Marche
ARPA Molise
ARPA Piemonte
ARPA Puglia
ARPA Sardegna
ARPA Sicilia
ARPA Toscana
ARPA Umbria
ARPA Valle d'Aosta
ARPA Veneto
APPA Bolzano
APPA Trento