5160. Sostanze oleose (Grassi e oli animali e vegetali; idrocarburi totali)

Introduzione

La presenza di oli e grassi animali e vegetali è rilevante negli effluenti dell'industria alimentare (caseifici, mattatoi, oleifici, frantoi) e nei liquami di origine civile. Idrocarburi di origine petrolifera si ritrovano negli scarichi di industrie petrolifere e petrolchimiche in concentrazioni più o meno significative a seconda della tipologia del processo produttivo e dell'età degli impianti. La loro presenza nei corpi idrici è legata per lo più a sversamenti accidentali.
Nella determinazione delle sostanze oleose totali, degli idrocarburi totali e dei grassi e oli animali e vegetali non viene misurata la quantità assoluta di una sostanza specifica, bensì quella di un gruppo di sostanze le cui caratteristiche di solubilità in un determinato solvente organico sono simili.
Durante il procedimento di estrazione con solvente passano nella fase organica idrocarburi, acidi grassi, trigliceridi, tensioattivi, oli e ogni altro composto estraibile con il solvente nelle condizioni stabilite nel metodo. Da questa precisazione deriva che le definizioni di "sostanze oleose totali", "oli e grassi animali e vegetali" e "idrocarburi totali" dipendono dal metodo di analisi impiegato.
Quando bisogna distinguere tra oli e grassi animali e vegetali e idrocarburi totali è necessario operare nel modo seguente:

- effettuare la determinazione quantitativa delle sostanze oleose totali;
- effettuare la determinazione quantitativa degli idrocarburi totali;
- fare la differenza tra le rispettive concentrazioni di sostanze oleose totali e di idrocarburi totali.

Il valore ottenuto rappresenta la concentrazione di oli e grassi animali e vegetali.
Vengono proposti due metodi, uno gravimetrico per acque fortemente inquinate (Metodo A) ed uno spettrofotometrico all'infrarosso (Metodo B) per basse concentrazioni. Il solvente organico utilizzato per l'estrazione è rappresentato da una miscela di n-esano (80%) e metil-tert-butiletere (20%) nel caso della determinazione gravimetrica, mentre per il metodo all'infrarosso è indispensabile disporre di solventi che non assorbano nella regione di interesse. Composti come tetracloroetilene, tetracloruro di carbonio e 1,1,2-triclorotrifluoroetano rispondono al suddetto requisito ma il loro impiego costituisce un rischio a livello sanitario e/o ambientale. Nel presente metodo si è scelto di ricorrere all'1,1,2-triclorotrifluoroetano in accordo con quanto previsto da altre metodologie validate (Standard Methods, ASTM). Tuttavia in letteratura esistono altri metodi normati quali ad esempio il metodo ISO 9377-2 (2000), basato sull'impiego della gascromatografia.
Rispetto al metodo gravimetrico, la procedura all'infrarosso non prevedendo alcuna evaporazione dell'estratto consente di determinare eventuali idrocarburi volatili presenti nel campione.

Via Vinciguerra, 45 | 62019 RECANATI MC | Tel 071 7572490 | Fax 071 7574340
www.chimicacentro.it info@chimicacentro.it

METODO A – Determinazione gravimetrica

METODO A1 – Sostanze oleose totali

1. Principio del metodo

Il campione in esame viene acidificato ed estratto con una miscela di n-esano (80%) e metil-tert-butiletere (20%). L'estratto, raccolto in un recipiente ed evaporato, fornisce un residuo che viene determinato per via gravimetrica.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ad acque naturali, di scarico e di mare per concentrazioni in sostanze oleose superiori a 10 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Durante il procedimento di estrazione le sostanze si ripartiscono tra le due fasi in ragione del proprio coefficiente di ripartizione tra la miscela di solventi (6.6) e l'acqua, da cui può derivare una sottostima. La doppia estrazione serve a migliorare il recupero.
La rimozione del solvente comporta la perdita per evaporazione delle sostanze più leggere; la perdita che subiscono in questa operazione i distillati del petrolio, dalla benzina al gasolio, dipende dalla loro volatilità.
Alcuni oli greggi e combustibili pesanti contengono una percentuale apprezzabile di costituenti di natura bituminosa e polimerica che sono poco solubili nella miscela di solventi (6.6); il loro recupero è di conseguenza incompleto.
L'impossibilità, in molti casi, di conoscere "a priori" la composizione della miscela oleosa presente nel campione e, quindi, la necessità di utilizzare come soluzione di riferimento una miscela diversa da quella del campione costituisce la più rilevante causa di errori nella determinazione in oggetto.
Un graduale aumento di peso osservato durante la fase di evaporazione dell'estratto, se si opera in assenza di essiccatore, rappresenta una tipica causa di errore; l'incompleta eliminazione dell'acqua dall'estratto organico comporta, dopo essiccamento, la comparsa di cristalli di sodio solfato e quindi una sovrastima di sostanze oleose nel campione. Tale interferenza può essere rimossa sciogliendo nuovamente l'estratto nel solvente di estrazione e procedendo all'allontanamento del solfato di sodio per filtrazione.
Per ridurre il rischio di contaminazione dei campioni è consigliato l'uso di attrezzature in vetro con giunti normalizzati e smerigliati. È da escludere l'uso di lubrificanti.
La vetreria da laboratorio impiegata deve essere riservata specificatamente per questo tipo di indagine. Va lavata con detersivo, sciacquata con acqua deionizzata, asciugata in stufa e trattata, prima dell'uso, con la miscela di solventi (6.6).

4. Campionamento e conservazione del campione

Una particolare attenzione richiede la tecnica di prelievo di campioni di acqua, a causa del fatto che le sostanze oleose si presentano nei corpi idrici sotto forma di film superficiale o di goccioline.
Dal punto di vista pratico un prelievo omogeneo può essere effettuato:

- con la stessa bottiglia di raccolta nel caso di scarichi effettuati per caduta da apposite tubazioni;

Via Vinciguerra, 45 | 62019 RECANATI MC | Tel 071 7572490 | Fax 071 7574340
www.chimicacentro.it info@chimicacentro.it

- con l'uso di un dispositivo capace di raccogliere una sezione trasversale completa dello scarico.

I campioni vanno raccolti in bottiglie di vetro pulite, a collo e tappo smerigliato, lavate con la miscela di solventi (6.6) e asciugate prima dell'uso. Le bottiglie di raccolta non vanno riempite fino all'orlo, per evitare, durante il loro trasporto, perdite di composti oleosi stratificati in superficie. Allo scopo di inibire eventuali attività batteriche, il campione prelevato va subito portato a pH=2 con acido cloridrico diluito 1:1 e analizzato il più presto possibile, conservandolo, nel frattempo, a 4°C.

5. Apparecchiature

5.1 Normale attrezzatura di laboratorio

5.2 Bottiglia in vetro da campionamento a collo largo, da 200-3000 mL circa, con tappo smerigliato oppure con tappo a vite con guarnizione di tenuta in teflon.

5.3 Imbuti separatori da 500 mL a 3000 mL, muniti di rubinetto in teflon. In alternativa è possibile utilizzare bottiglie di campionamento in vetro dello stesso volume con chiusura a vite, tappo con guarnizione di tenuta in teflon, dotate di rubinetto in teflon per consentire l'estrazione degli analiti direttamente nella bottiglia.

5.4 Pallone da distillazione codato a fondo piatto da 300 mL con raccordo per l'inserimento del condensatore Liebig (5.8).

5.5 Capsule di porcellana o beaker di vetro (di peso non superiore a 70 g) da circa 100 mL.

5.6 Bagno termostatico ad acqua

5.7 Stufa a convezione naturale

5.8 Condensatore tipo Liebig, lungo 300 mm, con giunto sferico normalizzato 24/29 con raccordo al recipiente di raccolta del distillato (in alternativa qualunque dispositivo utilizzabile per la raccolta del solvente).

5.9 Imbuto filtrante a setto poroso

6. Reattivi

6.1 Acido cloridrico (d=1,19), diluito 1:1 (v/v).

6.2 n-Esano

6.3 Metil-tert-butiletere

6.4 Cloruro di sodio, solido.

6.5 Sodio solfato anidro (Na_2SO_4) per analisi, trattato a 400°C per 4 ore; conservare in essiccatore.

6.6 Miscela di solventi

Preparare la miscela ponendo in un recipiente 80 volumi di n-esano (6.2) e 20 volumi di metil-tert-butiletere (6.3).

Via Vinciguerra, 45 | 62019 RECANATI MC | Tel 071 7572490 | Fax 071 7574340
www.chimicacentro.it info@chimicacentro.it

7. Procedimento

7.1 Estrazione

Il procedimento descritto è relativo a volumi di campione di 2 L circa. È consigliabile in tal caso usare una bottiglia marcata al segno di 2 litri. Trasferire quantitativamente il campione in un imbuto separatore da 3000 mL, procedere all'aggiunta di 5 mL/L di HCl 1:1 (6.1), se non è stata già effettuata all'atto del campionamento. Controllare che il pH sia ≤2, in caso contrario aggiungere altro HCl 1:1. Aggiungere 10 g di cloruro di sodio (6.4) e versare nell'imbuto 100 mL della miscela di solventi (6.6) dopo aver lavato con la stessa la bottiglia che aveva contenuto il campione, computando la quantità eventualmente già impiegata per il lavaggio del dispositivo di campionamento. Agitare vigorosamente l'imbuto separatore per 2 minuti oppure per 20 minuti mediante agitazione meccanica. Dopo qualche secondo di agitazione è opportuno aprire il rubinetto allo scopo di ridurre la pressione. Imprimere un movimento rotatorio al liquido contenuto nell'imbuto separatore per favorire la separazione delle due fasi. Dopo aver separato le due fasi, filtrare l'estratto organico attraverso un imbuto filtrante contenente circa 3 g di solfato di sodio anidro (6.5) uniformemente distribuito sul setto e raccogliere l'estratto organico nel recipiente 5.4. L'utilizzo di un filtro GF/F, da porre sul setto dell'imbuto filtrante, consente di minimizzare il passaggio di sali nell'estratto organico e di evitare una sovrastima del contenuto di sostanze oleose nell'estratto.
Versare altri 100 mL di miscela (6.6), estrarre nuovamente come descritto sopra e raccogliere l'estratto organico nel pallone di distillazione (5.4). Lavare il solfato di sodio con 2 aliquote di miscela (6.6) (15 mL per volta) e raccogliere l'eluato nel recipiente 5.4.

7.2 Evaporazione e pesata

Distillare cautamente l'estratto impiegando l'apparecchiatura di distillazione di cui ai punti 5.4 e 5.8, su bagno termostatico, concentrando fino a circa 10 mL.
Versare la soluzione residua nel recipiente 5.5 (*) (pulito, condizionato per 60 minuti in stufa a 55°C, lasciato raffreddare per 30 minuti in essiccatore e pesato), risciacquare poi il pallone con una modesta quantità di miscela (6.6) e recuperare i lavaggi nel medesimo recipiente 5.5.
Portare quasi a secchezza il contenuto del recipiente 5.5, esponendolo ai vapori del bagno termostatico mantenuto a circa 80°C.
Tenere quindi il recipiente 5.5 in stufa a 55°C per 60 minuti.
Lasciare raffreddare in essiccatore per 30 minuti e quindi pesare.

8. Calcoli

Calcolare la concentrazione delle sostanze oleose totali, espressa in mg/L, nel modo seguente:

$$C = \frac{A - B}{V}$$

dove:
C = concentrazione di sostanze oleose totali (mg/L);
A = peso (mg) del residuo nel recipiente (5.5), estratto dal campione;
B = peso (mg) dell'eventuale residuo rimasto dopo una prova in bianco, condotta su 230 mL di miscela (6.6), procedimento descritto al Paragrafo (7.2);
V = volume (L) di campione.

(*) A causa della notevole delicatezza dell'analisi i beaker o le capsule non devono essere mai toccati direttamente con le mani, ma soltanto con apposite pinze di acciaio inossidabile e devono essere appoggiate su superfici perfettamente pulite (ad esempio vetri da orologio).

Via Vinciguerra, 45 | 62019 RECANATI MC | Tel 071 7572490 | Fax 071 7574340
www.chimicacentro.it info@chimicacentro.it

9. Qualità del dato

Prove effettuate da quattro laboratori su soluzioni di acqua deionizzata contenenti 20 mg/L di sostanze oleose hanno fornito uno scarto tipo di 2,59 mg/L per il singolo operatore e 3,67 mg/L come riproducibilità.

METODO A2 – Idrocarburi totali

1. Principio del metodo

Il campione in esame viene acidificato ed estratto con una miscela di n-esano (80%) e metil-tert-butiletere (20%). L'estratto viene percolato attraverso una colonna riempita di gel di silice, per eliminare le sostanze polari eventualmente presenti, raccolto in un recipiente ed evaporato. Il residuo viene determinato per via gravimetrica.

2. Campo di applicazione

Il metodo è applicabile ad acque naturali, di scarico e di mare per concentrazioni in idrocarburi totali superiori a 10 mg/L.

3. Interferenze e cause di errore

Durante il procedimento di estrazione le sostanze si ripartiscono tra le due fasi in ragione del proprio coefficiente di ripartizione tra la miscela di solventi (6.6) e l'acqua, da cui può derivare una sottostima. La doppia estrazione serve a migliorare il recupero.
La rimozione del solvente comporta la perdita per evaporazione delle sostanze più leggere; la perdita che subiscono in questa operazione i distillati del petrolio, dalla benzina al gasolio, dipende dalla loro volatilità.
Alcuni oli greggi e combustibili pesanti contengono una percentuale apprezzabile di costituenti di natura bituminosa e polimerica che sono poco solubili nella miscela di solventi (6.6); il loro recupero è di conseguenza incompleto.
L'impossibilità, in molti casi, di conoscere "a priori" la composizione della miscela oleosa presente nel campione e, quindi, la necessità di utilizzare come soluzione di riferimento una miscela diversa da quella del campione costituisce la più rilevante causa di errori nella determinazione in oggetto.
Un graduale aumento di peso osservato durante la fase di evaporazione dell'estratto, se si opera in assenza di essiccatore, rappresenta una tipica causa di errore; l'incompleta eliminazione dell'acqua dall'estratto organico comporta, dopo essiccamento, la comparsa di cristalli di sodio solfato e quindi una sovrastima di sostanze oleose nel campione. Tale interferenza può essere rimossa sciogliendo nuovamente l'estratto nel solvente di estrazione e procedendo all'allontanamento del solfato di sodio per filtrazione.
Per ridurre il rischio di contaminazione dei campioni è consigliato l'uso di attrezzature in vetro con giunti normalizzati e smerigliati. È da escludere l'uso di lubrificanti.
La vetreria da laboratorio impiegata deve essere riservata specificatamente per questo tipo di indagine. Va lavata con detersivo, sciacquata con acqua deionizzata, asciugata in stufa e trattata, prima dell'uso, con la miscela di solventi (6.6).

Via Vinciguerra, 45 | 62019 RECANATI MC | Tel 071 7572490 | Fax 071 7574340
www.chimicacentro.it info@chimicacentro.it

9. Qualità del dato

Prove effettuate da quattro laboratori su soluzioni di acqua deionizzata contenenti 20 mg/L di sostanze oleose hanno fornito uno scarto tipo di 2,59 mg/L per il singolo operatore e 3,67 mg/L come riproducibilità.