



Determinazione veloce di idrocarburi nelle acque: tecniche a confronto



ANALISI IDROCARBURI NELLE ACQUE (Oil in Water): APPLICAZIONI

- Acque di processo e scarichi industriali
- Re-immissione di acque trattate
- Monitoraggio ambientale
- Monitoraggio di processo
- Bonifiche ambientali
- etc.



ANALISI IDROCARBURI NELLE ACQUE (Oil in Water)

Acque di scarico – valori limite di emissione

All. 5, P. Terza, D.Lgs n. 152 del 03.04.06

PARAMETRO	ACQUE SUPERFICIALI	RETE FOGNARIA
Grassi e olii animali /vegetali - TOG	20 mg/L	40 mg/L
Idrocarburi totali – TPH	5 mg/L	10 mg/L

METODI per ANALISI IDROCARBURI NELLE ACQUE (Oil in Water)

TECNICA	NORME	PRO	CONTRO
-	ASTM D7678 - Standard Test Method for Total Oil and Grease (TOG) and Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction using Mid-IR Laser Spectroscopy		
-	ASTM D8193 - Standard Test Method for Total Oil and Grease (TOG) and Total Petroleum Hydrocarbon (TPH) in Water and Wastewater with Solvent Extraction Using Non-Dispersive Mid-IR Transmission Spectroscopy		
MID-IR	- ASTM D7678 - ASTM D8193	• Veloce • Solvente economico e non persistente	• ?

SOLUZIONI PER L'ANALISI DI IDROCARBURI NELLE ACQUE



ERACHECK - Generazioni

Eracheck PRO (2009)

- CFC-free solvent
- Misure veloci
- Analizzatore portatile
- LoD basso
- Laser QCL

ASTM D7678



Eracheck ECO (2016) Eracheck X (2021)

- Costo ridotto
- Manutenzione semplificata

- Compatto e leggero
- Volume di solvente ridotto
- Estrazione semplificata
- Prezzo vantaggioso

ASTM D8193



ASTM D8193

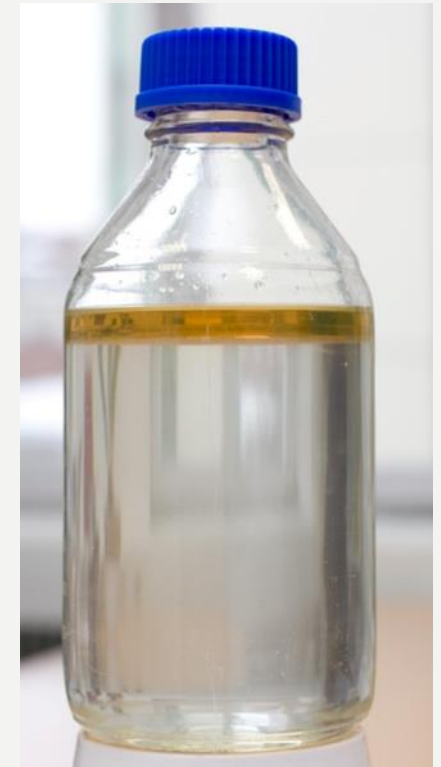


eracheck eco – Principio di misura

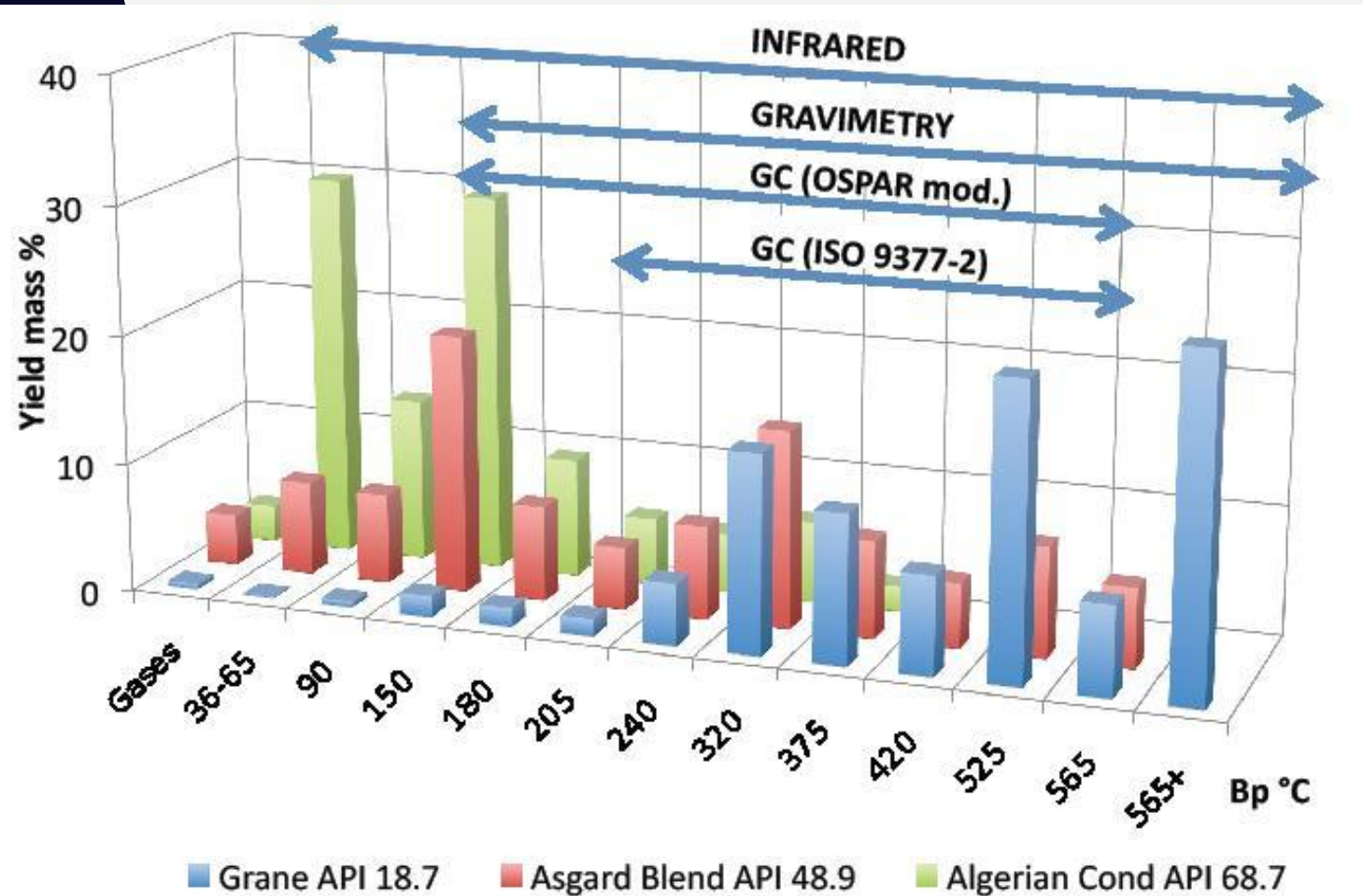


METODI OIL IN WATER

- Metodi Infrarosso:
 - ASTM D3921
 - ASTM D7678
 - **ASTM D8193**
- Gas Cromatografia:
 - ISO 9377-2
- Gravimetria (Evaporazione):
 - EPA 1664
- Fluorescenza



Crude Oil e metodi OIW differenti

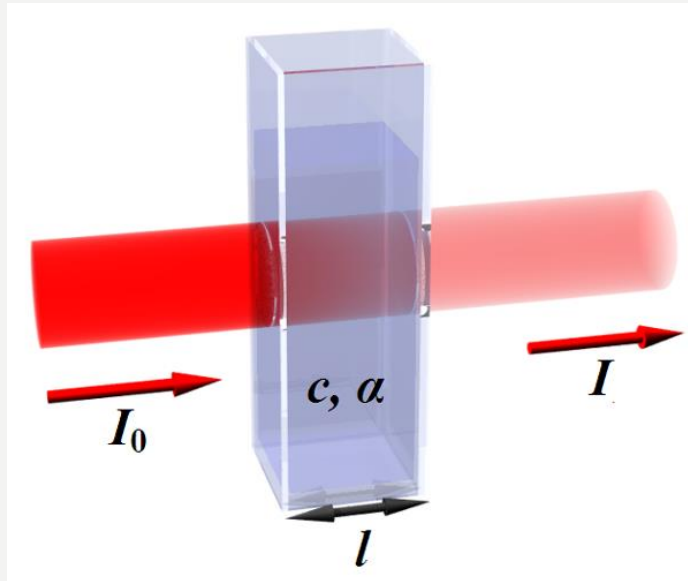


- Oil in water è un parametro definito dal metodo!
- Metodi IR (ASTM D8193) coprono componenti volatili non rilevabili da GC o gravimetria.

Principio di misura

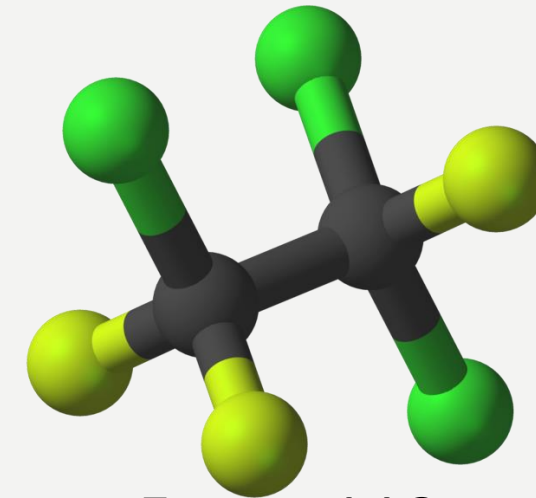
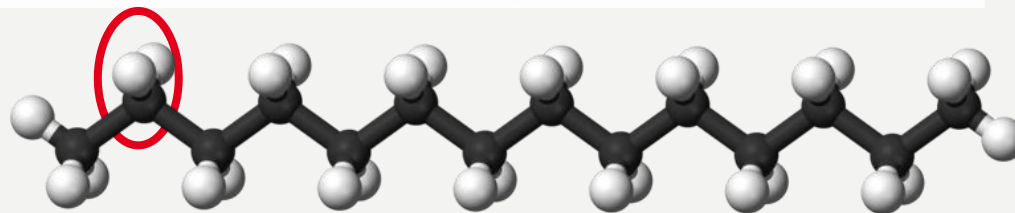
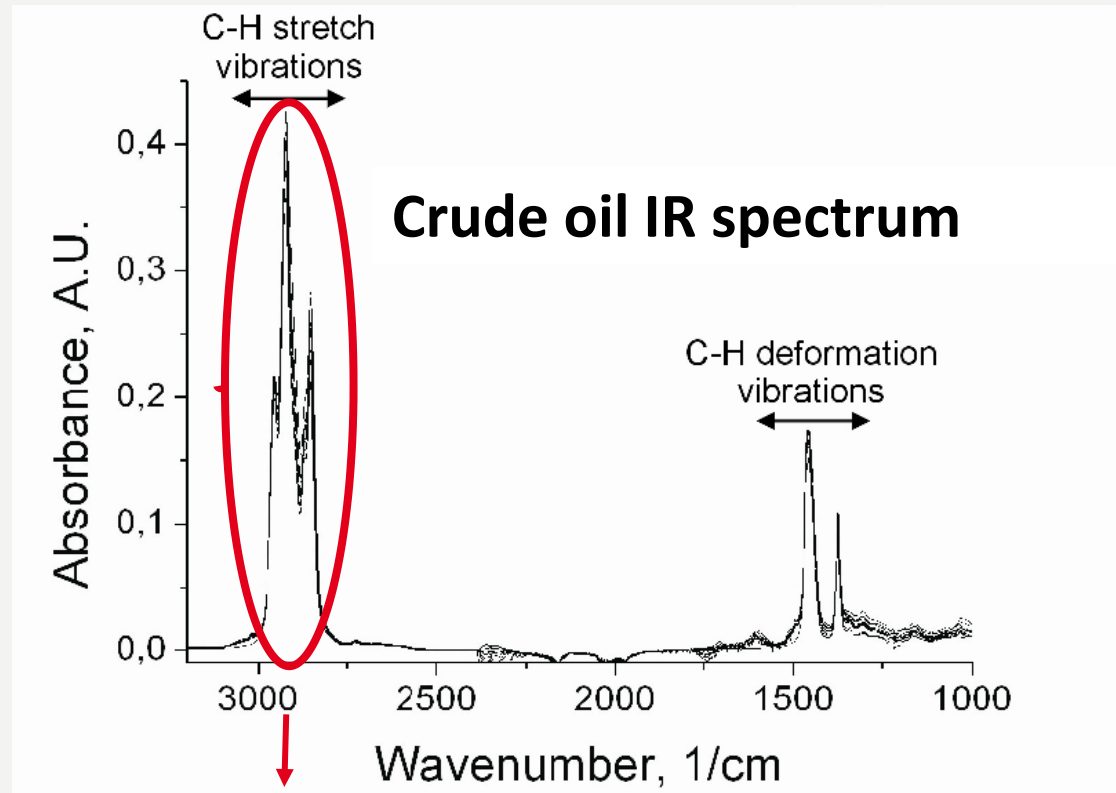
Misura in assorbanza IR:

- Il fascio IR passa attraverso la cella di misura
- L'assorbanza misurata (A) è proporzionale alla concentrazione secondo la legge di Lambert-Beer.



$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = c \cdot \alpha \cdot l$$

Principio di misura – metodi tradizionali

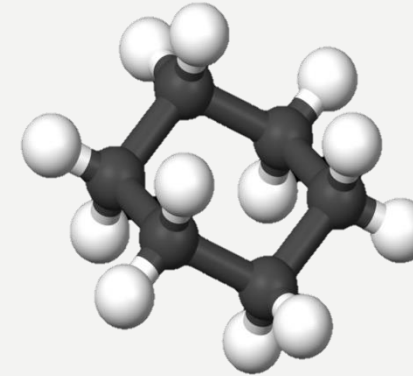
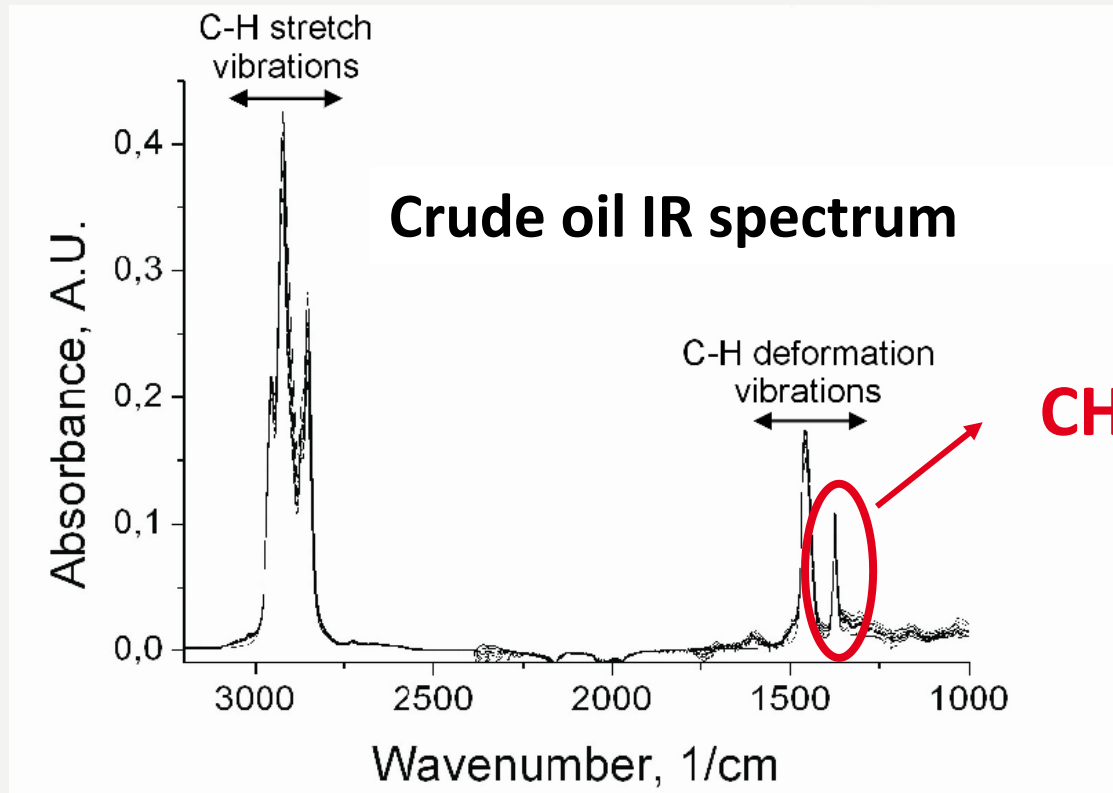


Freon 113

(no C-H bounds)

**Solvente tipico
per spettroscopia IR: CFCs**

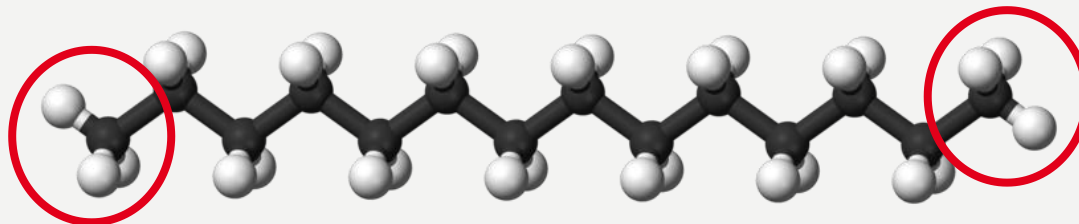
Principio di misura – ERACHECK



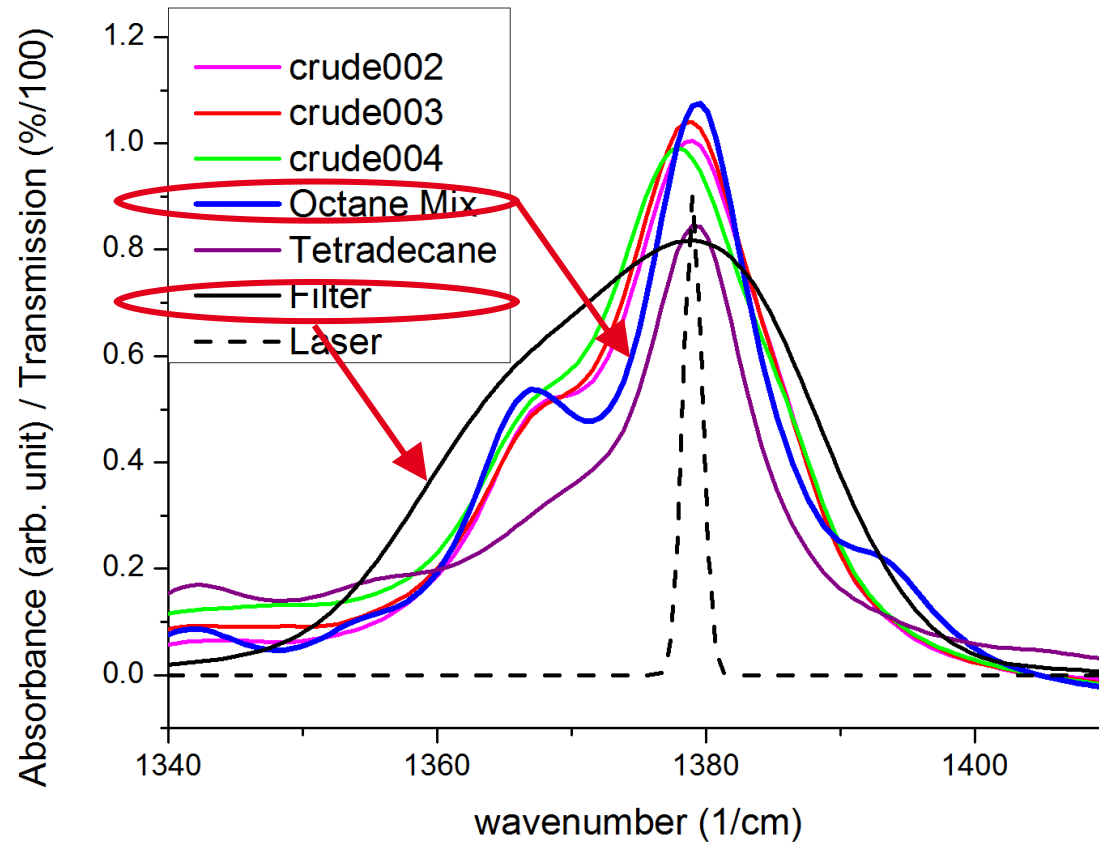
Cyclohexane
(no CH₃)

CH₃ vibrazioni

**Solvente per eracheck eco / ASTM
D8193: Cyclohexane**

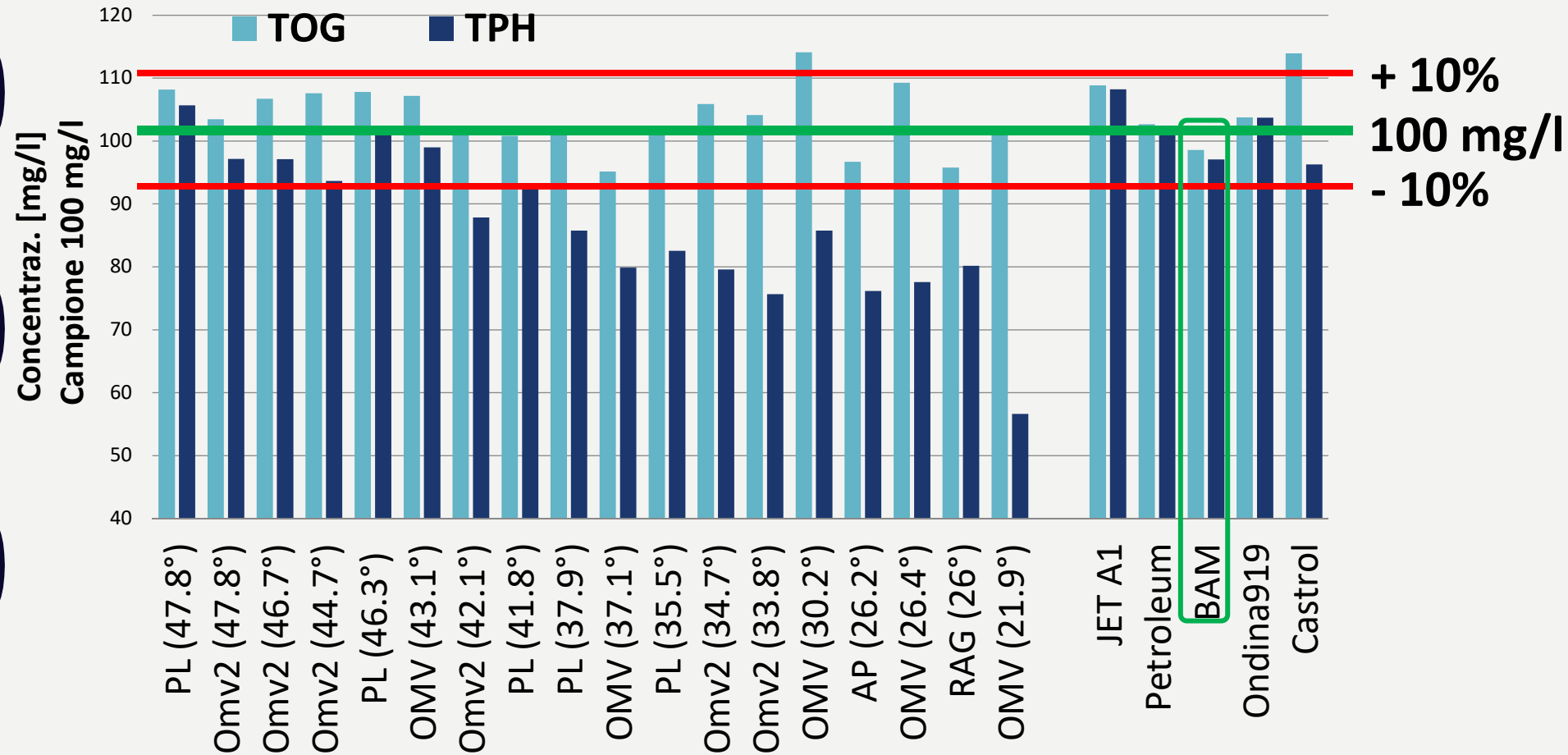


Calibrazione– ERACHECK



- **ASTM D8193**: spettroscopia di assorbimento IR non-dispersivo (filtro ottico), rilevamento a circa 1350-1400 cm⁻¹
- Calibrazione default: Mix n-Ottano/iso-Ottano
- Buona somiglianza spettroscopica con molti greggi per la calibrazione predefinita rispetto al laser a infrarossi

Calibrazione – ERACHECK



Accuratezza: entro $\pm 10\%$ per la maggior parte dei campioni

eracheck eco – Procedura di misura



Misura OIW - ESTRAZIONE

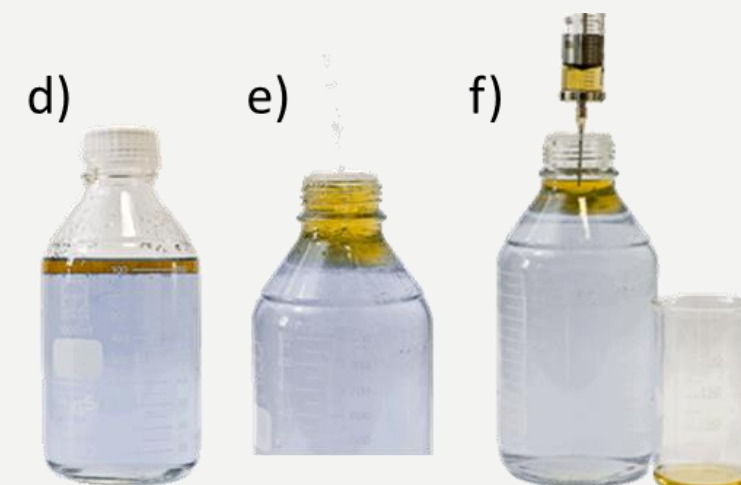
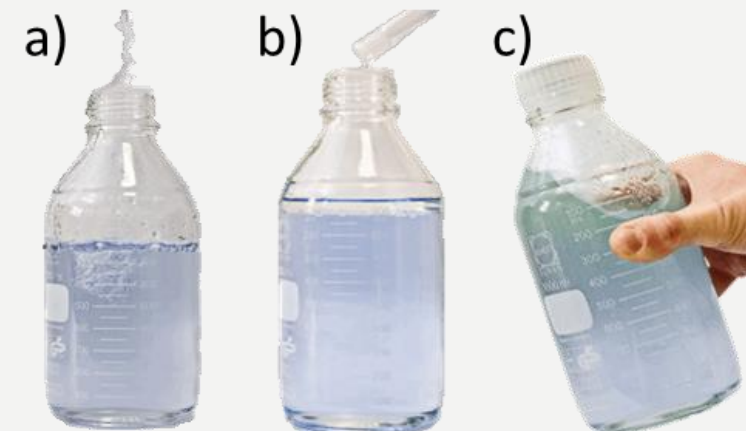
Preparazione del campione → Estrazione

- Concentrazione degli idrocarburi nel solvente
- Separazione della frazione inorganica (Sali, ecc.)

- Campionamento acqua (+ acidificazione)
- Aggiunta solvente
- Agitazione/mescolamento

--- Attendere la separazione delle fasi ---

- Separazione delle fasi complete
- Aggiunta di acqua distillata per alzare il livello del solvente
- Prelevamento del solvente



Misura OIW con eracheck eco

1) Estrazione

- 900 mL acqua / 50 mL Cicloesano
- (50 mL acqua / 50 mL Cicloesano for > 1000 mg/L OIW)

2) Specificare parametri di misura

- Selezionare la calibrazione
- Inserire il nome campione
- Specificare il rapporto acqua/solvente (fattore di arricchimento)

3) Misura del background

- Cicloesano fresco (15 mL circa)
- 2 min

4) Misura del campione

- 15 mL campione (aliquota dell'estratto)
- 2 min

5) Fine

- Pulizia con cicloesano fresco

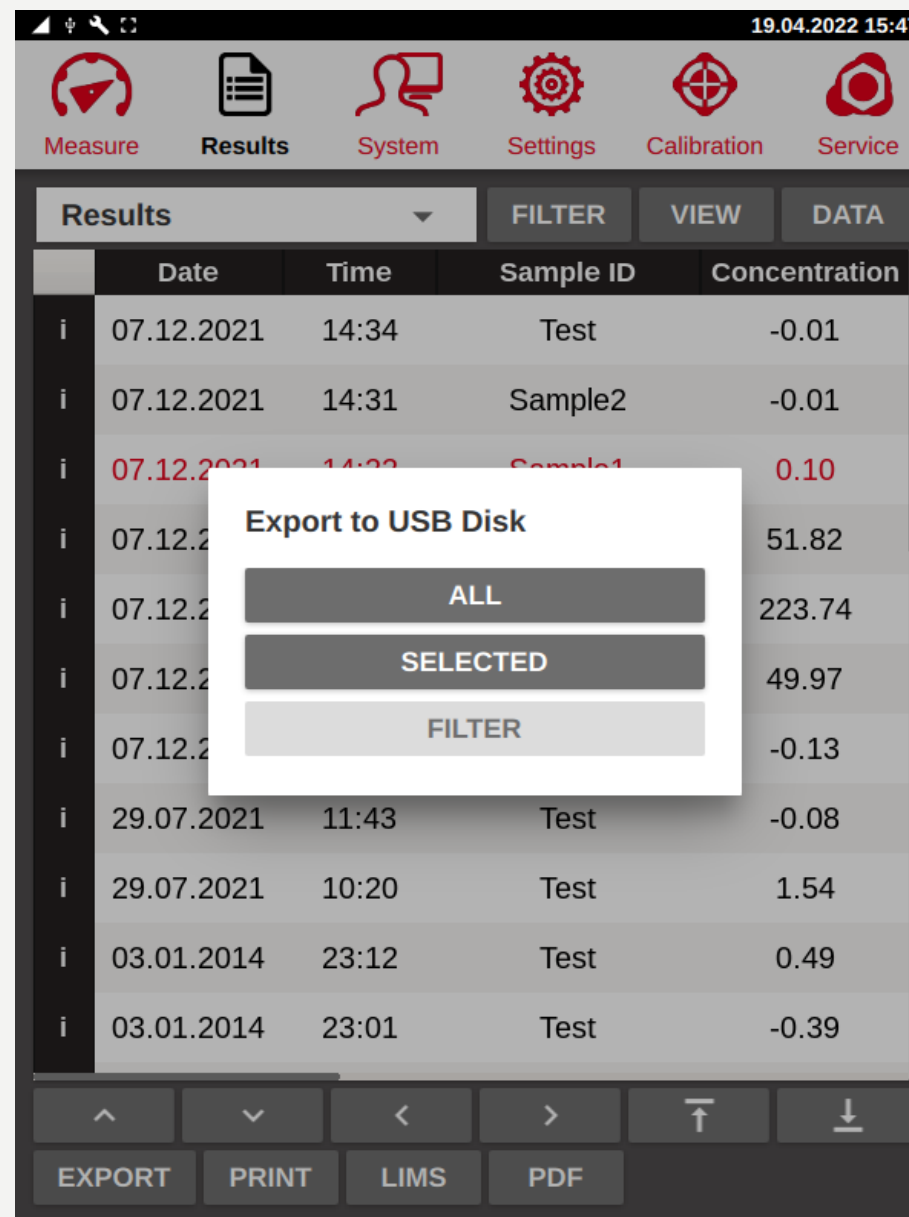
[>> Operation Video <<](#)



OUTPUT dei dati

Direttamente sullo strumento

- **“ESPORTA”**
 - Salva i risultati su chiavetta USB in .txt o .csv
- **“STAMPA”**
 - Stampa i risultati su stampante collegata con USB, RS232 o in rete
- **“LIMS”**
 - Esporta i risultati su PC o direttamente su un server, in .txt o .csv
 - Industria 4.0
- **“PDF”**
 - Genera un PDF su una chiavetta USB



The screenshot displays the instrument's software interface. At the top, there is a navigation bar with icons for Measure, Results, System, Settings, Calibration, and Service. The main area shows a table of results with columns for Date, Time, Sample ID, and Concentration. A dialog box titled 'Export to USB Disk' is overlaid on the table, offering three options: ALL, SELECTED, and FILTER. The bottom of the screen features a control panel with buttons for EXPORT, PRINT, LIMS, and PDF, along with navigation arrows.

	Date	Time	Sample ID	Concentration
i	07.12.2021	14:34	Test	-0.01
i	07.12.2021	14:31	Sample2	-0.01
i	07.12.2021	14:33	Sample1	0.10
i	07.12.2021			51.82
i	07.12.2021			223.74
i	07.12.2021			49.97
i	07.12.2021			-0.13
i	29.07.2021	11:43	Test	-0.08
i	29.07.2021	10:20	Test	1.54
i	03.01.2014	23:12	Test	0.49
i	03.01.2014	23:01	Test	-0.39

eracheck eco – Accessori



Autocampionatore a 10 posizioni

Vantaggi:

- Posizione automatica di background (posizione 10)
- Misure automatiche
- Risultati veloci
- Può essere utilizzato con cartucce TPH



Estrattore

Vantaggi:

- L'Estrattore si connette alla bottiglia del campione dopo l'estrazione
- La separazione di fasi è facilitata (emulsioni)
- Il tubo di campionamento si può introdurre direttamente nell'Estrattore, eliminando siringhe e beacker



eracheck eco – Vantaggi e specifiche tecniche



ERACHECK ECO - SPECIFICHE TECNICHE

Standard	ASTM D8193
Correlation to:	EPA 1664, ASTM D7066, D7678, OSPAR, ISO9377-2
Applications	TOG (Total Oil and Grease) TPH (Total Petroleum Hydrocarbon)
Measurement time	5 min
Extraction Solvent	Cyclohexane (or Tetrachloroethylene)
Sample Volume	900 mL Water and 50 mL Cyclohexane (typically)
Measurement range	0 – 1000 mg/L oil-in-water (900:50 H ₂ O:solvent)
Repeatability (SD)	0.2 mg/L (0 – 50 mg/L OIW) 0.5 mg/L (50 – 300 mg/L OIW) 1.2 mg/L (300 – 1000 mg/L OIW)
Interfaces	USB, RS232, ethernet, Wi-Fi (via USB-dongle)
Dimensions	W x D x H = 29 x 35 x 34 cm
Weight	9.7 kg

ERACHECK ECO - Vantaggi

- Estrazione senza CFC
 - solvente innocuo per l'ambiente
 - relativamente economico
- Procedura di misurazione automatica
- Autocampionatore disponibile
- Comoda misura del TPH con le cartucce in dotazione
- Precisione e ripetibilità eccezionali
- Misurazione di tutti i componenti dell'olio (nessuna perdita di sostanze volatili!)
- Calibrazioni / correlazioni personalizzate disponibili
- TCE (Tetracloroetilene) come solvente alternativo
- Più semplice del GC, più preciso della gravimetria
- Connettività LIMS diretta (nessun PC richiesto)



ERACHECK ECO o ERACHECK X

eracheck eco:

- Procedura di misurazione automatica
- Autocampionatore disponibile
- Utilizzabile con cartucce per TPH
- Ripetibilità leggermente migliore
- **Per molti campioni & basse concentrazioni**



eracheck X:

- Facile pulizia e manutenzione
- Meno solvente richiesto
- Ingombro ridotto
- Prezzo competitivo
- **Analizzatore versatile per la maggior parte delle applicazioni**



eracheck eco – Studio interlaboratorio



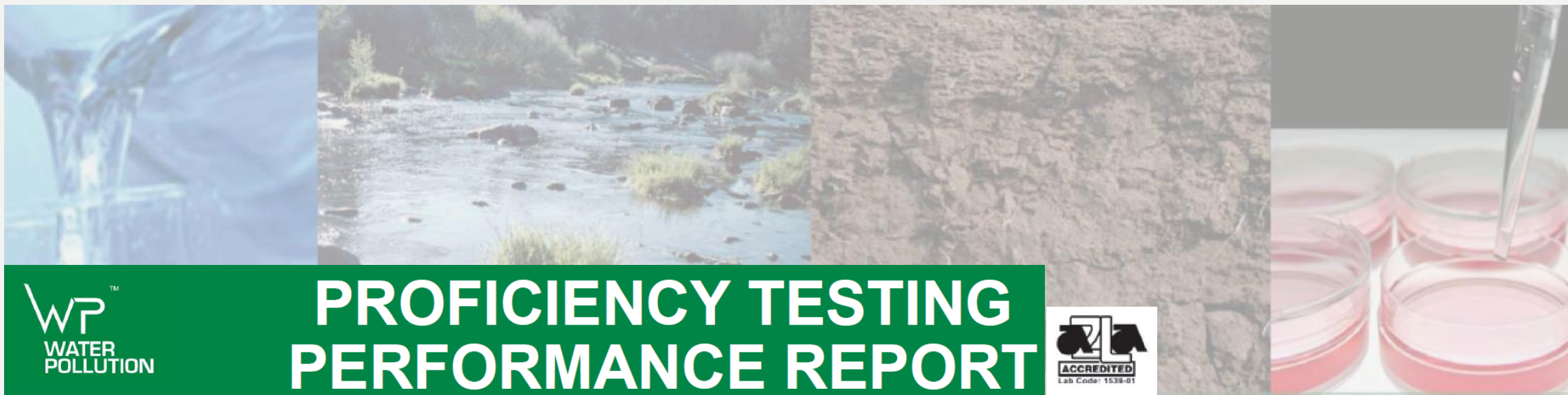
TQ Technologies for Quality



Studio Interlaboratorio Internazionale

Studio interlaboratorio

- Possibilità di partecipazione tramite circuito ERA
- Parametri TPH e TOG
- ERACHECK sempre all'interno delle tolleranze



**PROFICIENCY TESTING
PERFORMANCE REPORT**

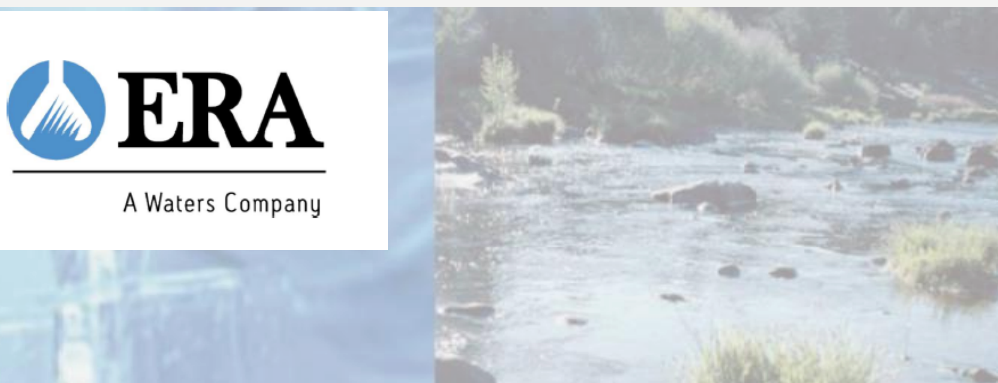


TQ Technologies for Quality



Laboratory	R553358	PT Scheme	Water Pollution for Wastewater
Product Name	Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) in Water	PT Round Number	327
Lot Number	P327-642	Analyst	
Analyte (CAS)	TPH (IR) (—)	Analysis Date	18 May 2022

TPH – Total Petroleum Hydrocarbons



WP
WATER POLLUTION

PROFICIENCY PERFORMANCE

Group Summary

Your Reported PT Result	145.7
Your z Score	1.25
Your Performance Evaluation	Satisfactory
Relative Recovery	101 %
Reported Method	ASTM D7678
Formulation/Certified Value	144 mg/L
Uncertainty of Certified Value	0.397 %
Assigned Value (X)	110
Robust Mean	110
SDPA	29.0
Satisfactory Range	51.6 - 167
Average Relative Recovery	76.0 %
Relative Standard Deviation	26.4 %
Percent Acceptable	100 %
Number of Data Points	12

TQ Technologies for Quality



Laboratory	R553358	PT Scheme	Water Pollution for Wastewater
Product Name	Oil & Grease	PT Round Number	327
Lot Number	P327-518	Analyst	
Analyte (CAS)	n-Hexane Extractable Material(O&G)(IR) (—)	Analysis Date	18 May 2022

TOG – Total Oil and Grease

Group Summary

Your Reported PT Result	115.7
Your z Score	-0.537
Your Performance Evaluation	Satisfactory
Relative Recovery	78.2 %
Reported Method	ASTM D7678
Formulation/Certified Value	148 mg/L
Uncertainty of Certified Value	0.397 %
Assigned Value (X)	131
Robust Mean	131
SDPA	27.8
Satisfactory Range	75.0 - 186
Average Relative Recovery	88.3 %
Relative Standard Deviation	21.3 %
Percent Acceptable	100 %
Number of Data Points	12



PROFICIENCY PERFORMANCE

eracheck eco – FAQ



FAQ – TOG, TPH & FOG

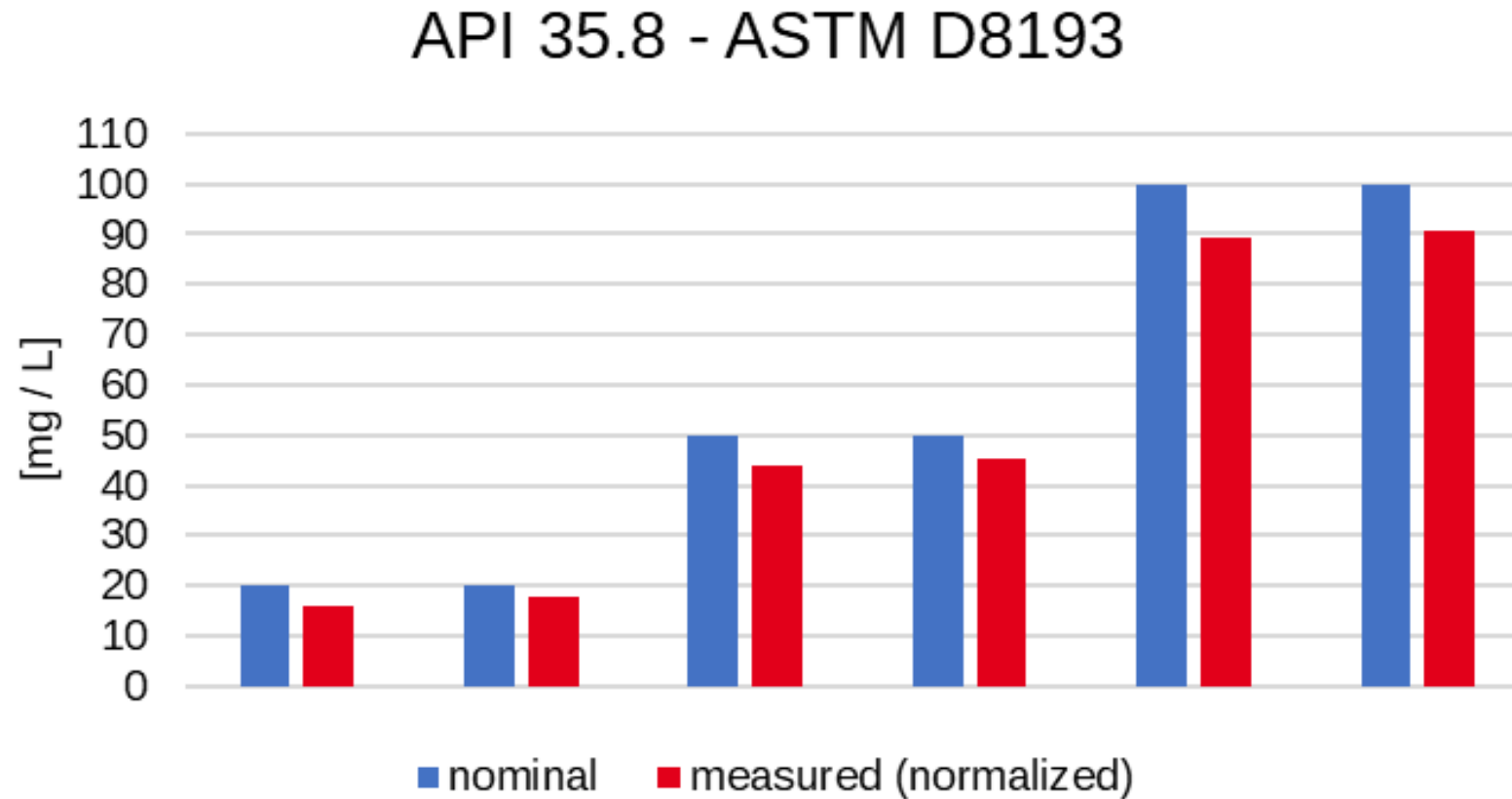
Cosa significano le sigle TOG, TPH e FOG?

- **TOG: Total Oil and Grease**
 - Misura del materiale estratto dal solvente
- **TPH: Total Petroleum Hydrocarbons**
 - Misura del materiale estratto dal solvente non assorbito dal Florisil® (Cartucce TPH)
- **FOG: Fat, Oil and Grease**
 - Come TOG, con calibrazione ottimizzata per materiali biologici

FAQ – Correlazioni

Erache
(EPA 1

- Sì, ma tu
È possibi
- I volatili
ASTM D8



into,

FAQ – Manutenzione Preventiva

Riguardo la manutenzione preventiva?

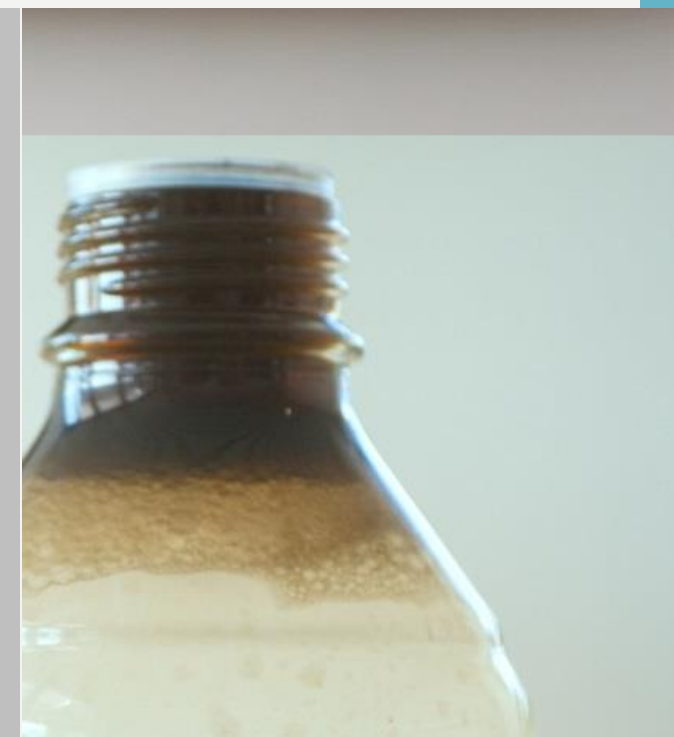
- Si consiglia di sciacquare con cicloesano fresco dopo una misurazione per evitare la contaminazione incrociata.
- Controllare/sostituire regolarmente il filtro di ingresso.
- Sostituire il tubo della pompa ogni due anni.
- La cella può essere pulita manualmente se necessario.
- La (ri)calibrazione non è necessaria!



FAQ – Emulsioni

Il mio campione produce emulsioni – cosa posso fare?

- Quasi tutti i metodi **OIW** richiedono un'estrazione
 - questo riguarda tutti gli analizzatori, non solo l'**eracheck eco!**
- Esistono tecniche per rompere le emulsioni:
 - Aggiunta di sale(i)
 - Acidificazione
 - Usando una centrifuga
- Un estrattore speciale è fornito da eralytics.



FAQ – Solventi

Posso usare qualsiasi solvente?

- Si raccomanda cicloesano di alta qualità
 - Contaminazione polare → segnale negativo
 - Contaminazione non polare → intensità/contrasto ridotti
 - Il solvente può essere controllato con una misurazione in bianco; campione estratto con acqua pura.
- Solvente alternativo: TCE (Tetracloroetilene)

**Grazie per
l'attenzione**

