

# Sviluppo di tecniche analitiche per la determinazione degli inquinanti caratteristici delle acciaierie

*Dott.ssa Alessandra Brunier*  
([a.brunier@arpa.vda.it](mailto:a.brunier@arpa.vda.it))

A.O. Acque e Spettrofotometria  
ARPA Valle d'Aosta

# Deposizione atmosferica

La deposizione totale è definita dal D.Lgs. 13 agosto 2010, n. 155 - Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa - come *“la massa totale di sostanze inquinanti che, in una data area e in un dato periodo, è trasferita dall'atmosfera al suolo, alla vegetazione, all'acqua, agli edifici e a qualsiasi altro tipo di superficie”*.



La misura dei tassi di deposizione è utile per la valutazione dell'**accumulo degli inquinanti** nel suolo che può provocare, nel breve periodo, una contaminazione per deposito superficiale e, nel lungo periodo, un aumento della contaminazione delle piante che vi crescono. Questo può aumentare il rischio di trasferimento di tali sostanze all'uomo sia per contatto diretto con piante e suolo sia mediante il consumo di vegetali provocando così l'ingresso di sostanze tossiche nella **catena alimentare** (*"Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds Position Paper"*, European Commission, 2001).

# Deposimetro tipo «Bulk»



→ imbuto

→ bottiglia



# Preparazione del campione

## 1. Filtrazione



Dopo aver rimosso tutti i corpi estranei (foglie, insetti) si procede con il lavaggio dell'imbuto per trasferire all'interno della bottiglia tutto il materiale adeso alle pareti. In caso di assenza di deposizione umida, si utilizzano i 200 ml di acqua ultrapura del lavaggio e si agita la bottiglia per recuperare tutto il materiale interno. Si procede quindi con la filtrazione dell'intero volume su filtri in esteri misti di cellulosa.

Al termine della filtrazione, si effettua il lavaggio del deposimetro con acido nitrico 1%. Si preleva un'aliquota di filtrato per la successiva analisi e si annota il volume combinato (campione raccolto + lavaggi).



## 2. Mineralizzazione

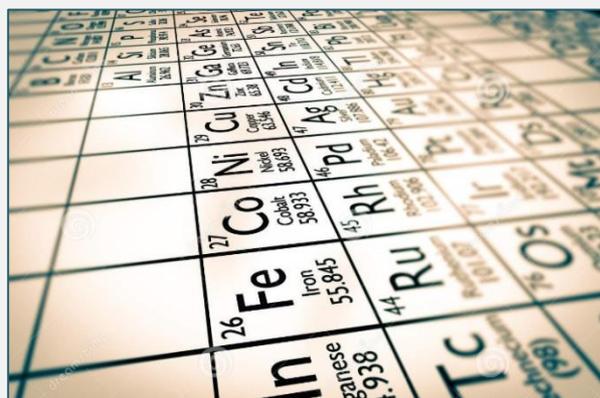
Il metodo in uso nel laboratorio prevede la mineralizzazione dei filtri con una miscela di acido nitrico e acqua ossigenata sfruttando uno specifico sistema di digestione a microonde. Il mineralizzato viene quindi trasferito in un matraccio da 50 ml e portato a volume con acqua ultrapura. La soluzione viene infine filtrata e trasferita in provette.



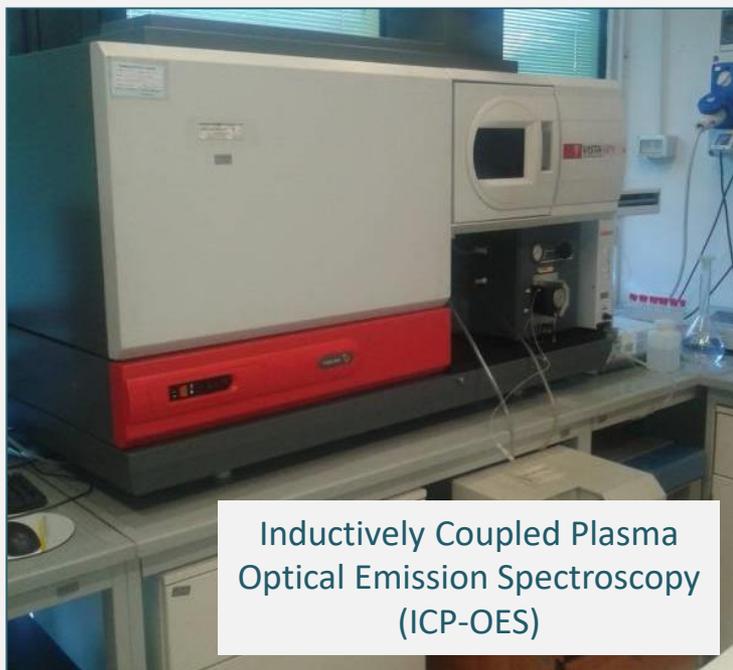
# La determinazione delle specie metalliche

Il laboratorio di ARPA Valle d'Aosta utilizza il metodo UNI EN 15841:2010 per la determinazione di arsenico (**As**), cadmio (**Cd**), piombo (**Pb**) e nichel (**Ni**) nelle deposizioni atmosferiche.

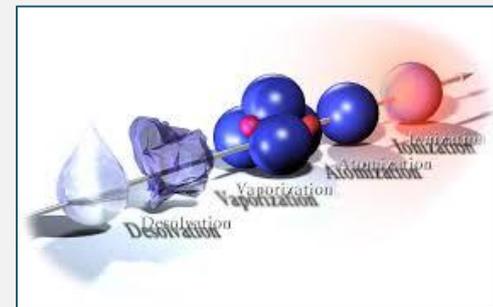
In aggiunta a questi quattro metalli, il laboratorio ricerca i metalli che, insieme al nichel, sono tipici della produzione dell'acciaio, ovvero cromo (**Cr**), manganese (**Mn**), ferro (**Fe**), zinco (**Zn**), cobalto (**Co**) e molibdeno (**Mo**). Infine viene eseguita la determinazione dei metalli legati al reparto scorie: calcio (**Ca**) e magnesio (**Mg**).



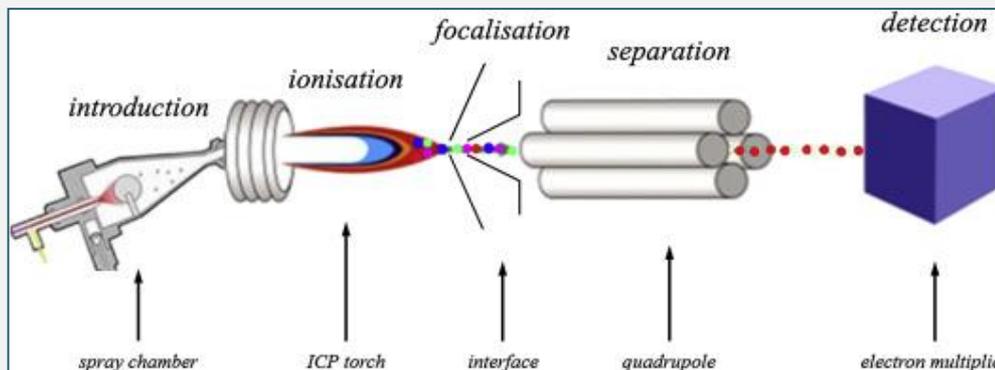
# L'analisi



# ICP-MS: Come funziona??



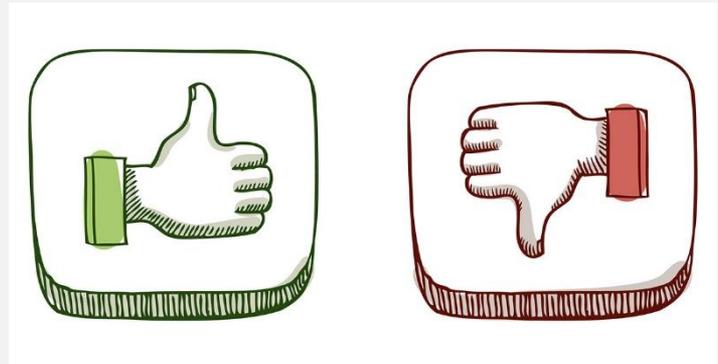
1. Introduzione del campione
2. Nebulizzazione: la matrice liquida è convertita in aerosol
3. A temperature crescenti le particelle vengono vaporizzate, atomizzate e ionizzate durante il tragitto all'interno del plasma
4. Gli ioni caricati positivamente che sono prodotti nel plasma sono estratti nel sistema del vuoto, tramite una coppia di coni
5. Le lenti di estrazione posizionate subito dopo tengono gli ioni concentrati in un compatto "fascio ionico" mentre passano attraverso il vuoto separando gli ioni dai fotoni che creerebbero un aumento del rumore di fondo sul rivelatore
6. Il fascio di ioni giunge al quadrupolo che permette l'identificazione dei vari isotopi secondo il loro rapporto massa/carica
7. Il successivo detector ne permette la quantificazione



# ICP-MS: vantaggi e svantaggi

- Analisi simultanea
- Analisi multielementare
- Analisi con diverse condizioni di lavoro per eliminare le interferenze (senza e con gas di reazione/collisione)
- Alta sensibilità
- Intervallo di linearità esteso da ppt a ppm

- Interferenze di matrice
- Interferenze spettrali

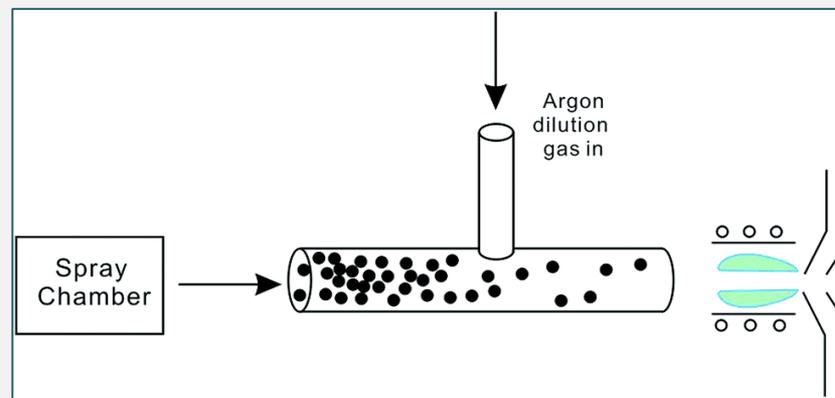
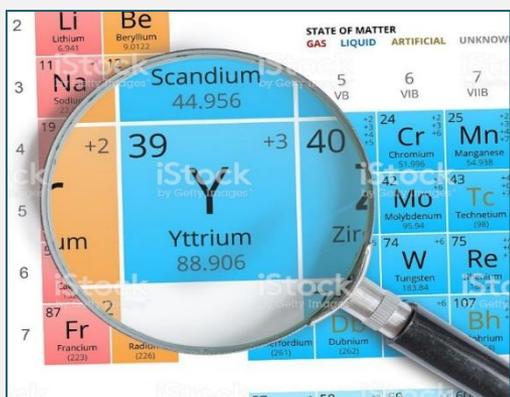


# Interferenze di matrice

L'interferenza di matrice è dovuta alla soppressione del segnale a causa delle differenze di viscosità e tensione superficiale tra i campioni in analisi e gli standard acquosi di taratura. Le soluzioni adottate sono:

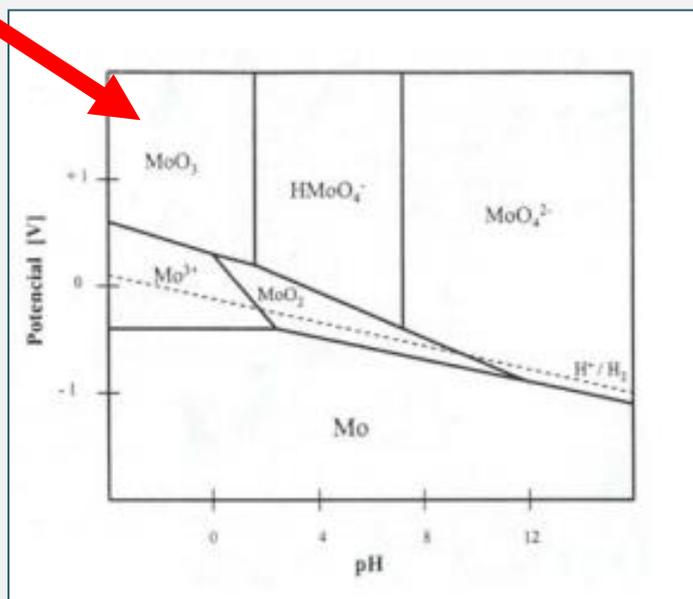
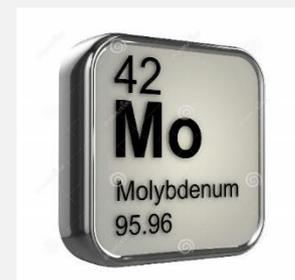
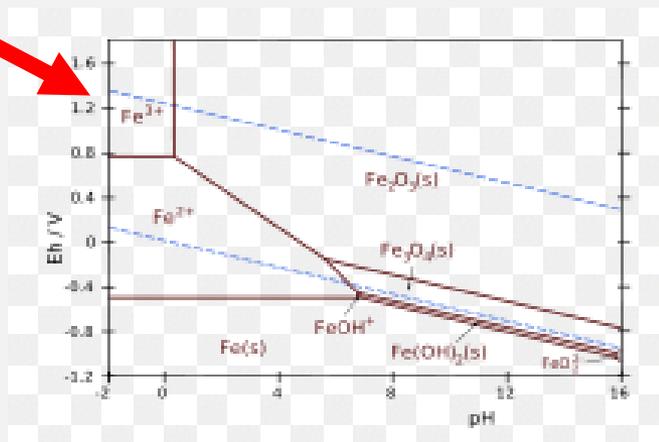
Utilizzo dello standard interno

Diluzione in linea con gas argon

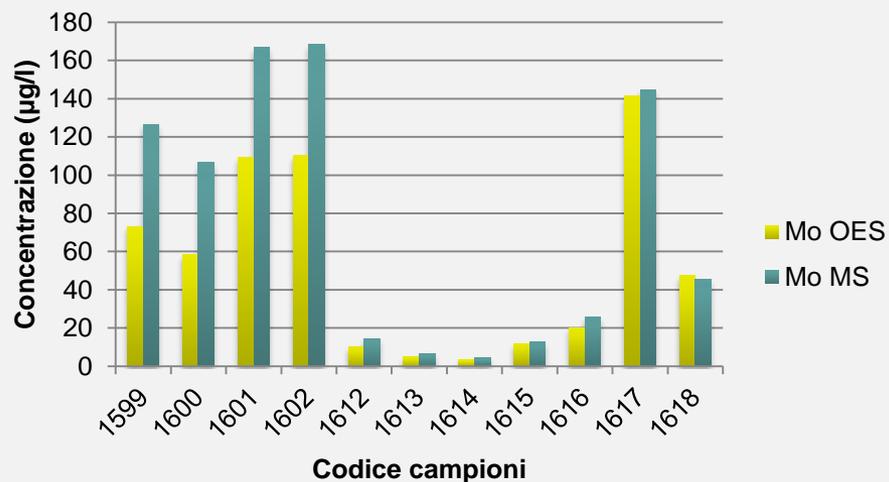


# L'effetto memoria del molibdeno

Diagrammi di Pourbaix



Confronto dati Mo ICPOES- ICPMS



# Le interferenze spettrali



Le interferenze spettrali sono dovute alla presenza o formazione di atomi, ioni o molecole che risultano avere lo stesso rapporto  $m/z$  (es.  $^{114}\text{Cd}$  su  $^{114}\text{Sn}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$  su  $^{56}\text{Fe}$ ).

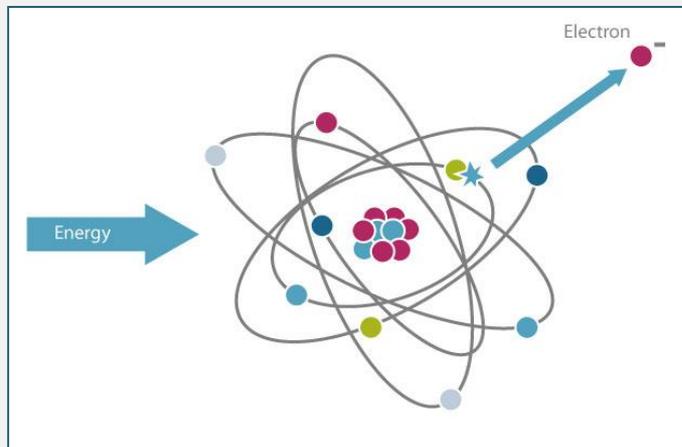
Le interferenze spettrali si suddividono in:

- Interferenze dovute alla **formazione di ioni a doppia carica** derivanti da specie atomiche che hanno perso due elettroni anziché uno solo;
- Interferenze **isobariche** causate da isotopi di differenti elementi che formano ioni singoli aventi lo stesso rapporto  $m/z$  dell'elemento da determinare;
- Interferenze **poliatomiche** causate dalla presenza di ioni poliatomici derivanti dalla combinazione di due o più specie atomiche che si formano nel plasma e/o derivano dai reagenti o dai componenti della matrice o dal gas plasmogeno.

# Interferenze da ioni a doppie cariche

Le specie a doppia carica ( $M^{2+}$ ) sono significativamente ridotte grazie alla configurazione strumentale del doppio coil: ogni coil genera un campo elettromagnetico con una radiofrequenza in direzione opposta e questo permette di evitare la formazione della carica secondaria e di ottenere un plasma con la caratteristica forma a punta.

In questo modo l'energia del plasma è infatti dell'ordine dei 5-10 eV mentre i potenziali di seconda ionizzazione sono caratterizzati da valori più elevati.



# Interferenze isobariche

La scelta degli isotopi va effettuata considerando il miglior compromesso possibile tra il minor numero di interferenze spettrali originate e la maggiore abbondanza isotopica (maggiore sensibilità). Le soluzioni attuate sono:

- Scelta di un isotopo alternativo non interferito come nel caso di  $^{40}\text{Ca}$  che interferisce con  $^{40}\text{Ar}$  → viene scelto per l'analisi l'isotopo  $^{44}\text{Ca}$ ;
- Applicazione di un'equazione di correzione come nel caso di  $^{114}\text{Cd}$  che interferisce con  $^{114}\text{Sn}$ .

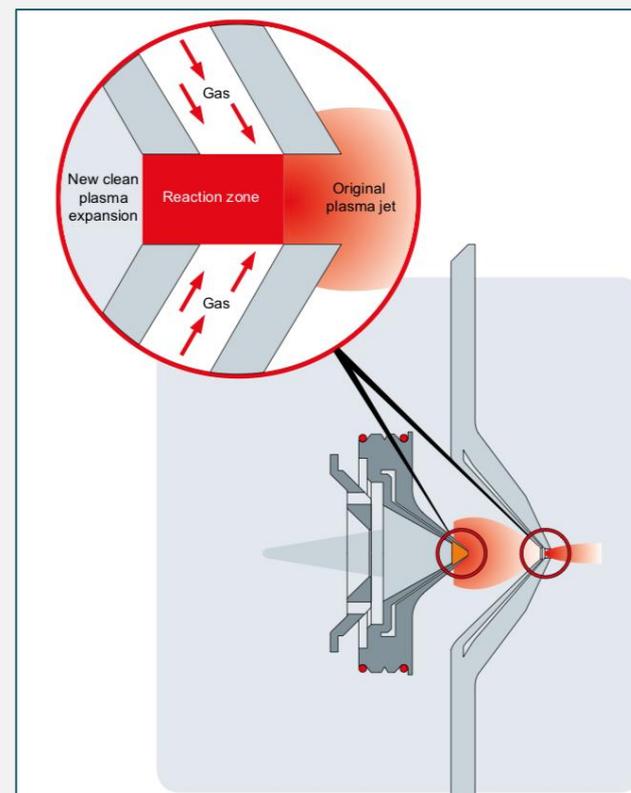


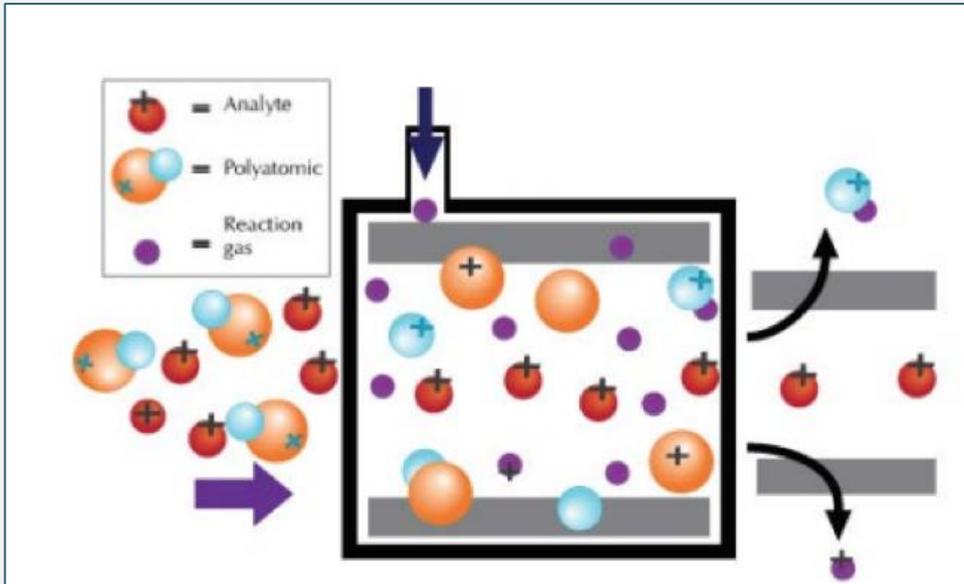
# Interferenze poliatomiche

Le specie poliatomiche si formano durante la misura e variano a seconda delle concentrazioni presenti nei diversi campioni. In particolare ad esempio  $^{114}\text{Cd}$  è interferito dalla specie  $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$ .

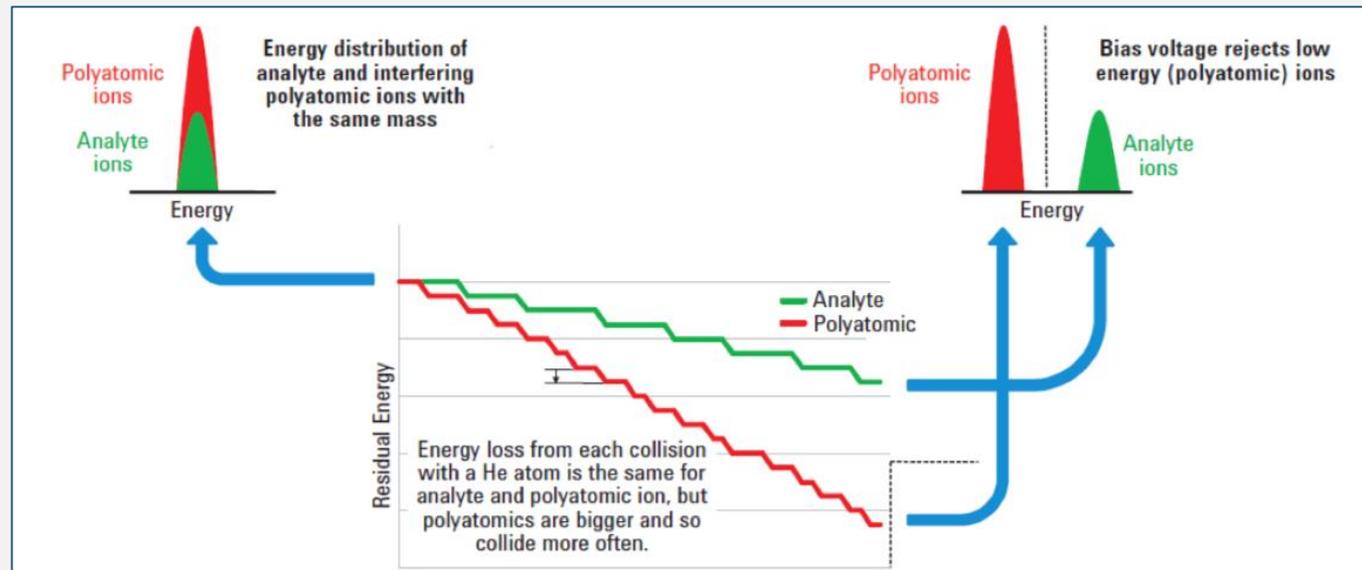
Non essendo possibile eliminare o prevenire la formazione di queste specie si utilizzano gas di reazione/collisione per “romperle”.

Il gas di reazione/collisione sono direttamente iniettati tra il sampler cone e lo skimmer cone.





# Cosa accade all'interno dei coni??



# Qualità del dato

PERCENTUALE DI RECUPERO (Recovery %): rapporto percentuale tra la quantità di analita determinata sperimentalmente in campioni a titolo noto ed il valore atteso riportato sul materiale di riferimento certificato.

Analita	Valore Certificato ( $\mu\text{g}/\text{filtro} \pm \text{Incertezza}$ )	Valore Misurato ( $\mu\text{g}/\text{filtro} \pm \text{SD}$ )	Recovery (%)
As	3,97 $\pm$ 0,02	3,52 $\pm$ 0,07	88,7
Cd	7,77 $\pm$ 0,04	6,97 $\pm$ 0,12	89,7
Co	19,3 $\pm$ 0,1	17,8 $\pm$ 0,1	92,2
Cr	24,8 $\pm$ 0,1	23,3 $\pm$ 0,5	94,0
Cu	39,0 $\pm$ 0,2	37,7 $\pm$ 1,3	96,7
Fe	271 $\pm$ 1	263,9 $\pm$ 5,6	97,4
Mg	38,7 $\pm$ 0,2	37,8 $\pm$ 2,4	97,7
Mn	77,7 $\pm$ 0,4	70,3 $\pm$ 1,6	90,5
Mo	19,5 $\pm$ 0,1	18,9 $\pm$ 0,3	96,9
Ni	31,3 $\pm$ 0,2	30,0 $\pm$ 0,8	95,8
Pb	19,2 $\pm$ 0,1	18,7 $\pm$ 0,4	97,4
Zn	117 $\pm$ 1	106,5 $\pm$ 2,5	91,0

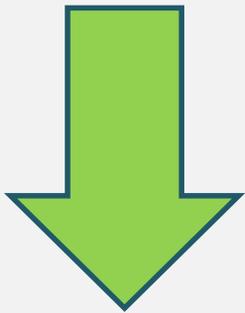
I materiali di riferimento certificati utilizzati per la validazione del metodo sono filtri in esteri misti di cellulosa campionati in ambiente indoor e successivamente spikati con una soluzione acquosa dei diversi metalli.



# Deposizione totale ed emissioni diffuse

La deposizione totale può essere utilizzata come misura indiretta delle cosiddette **emissioni diffuse**, ovvero di quelle emissioni che durante i processi industriali sfuggono ai sistemi di aspirazione e non vengono quindi convogliate agli appositi camini fuoriuscendo dagli edifici e andando incontro a fenomeni di risollevarimento dal suolo.

La deposizione è espressa come quantità in massa di sostanze che si depositano sull'unità di superficie in 24 ore, ovvero  $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$



**METODO  
ANALITICO???**



After sampling, the deposit gauges are tightly sealed and transferred to the laboratory. Obviously extraneous matter such as leaves and insects are removed and the contents of the jars are carefully evaporated to dryness. The dry residue can then be weighted for the determination of the total dust precipitation. Subsequently, the dry residue is digested and analyzed for heavy metals and metalloids by the same methods already described in chapter 3.3.1.2 (e.g. by atomic absorption spectrometry (AAS), by inductively coupled plasma spectrometry (ICP) or X-Ray Fluorescence (XRF)). A method using AAS has been described in a national standard [63].

*("Ambient air pollution by As, Cd and Ni compounds Position Paper", 2001)*

## Metodo adottato da ARPA Umbria:

Esposizione in parallelo di un secondo deposimetro destinato all'evaporazione completa

Deposizione totale = determinazione gravimetrica del residuo rimanente dopo l'evaporazione

## Metodo adottato da ARPA Valle d'Aosta:

Unico deposimetro, separazione della componente disciolta da quella indisciolta tramite filtrazione

Deposizione totale = deposizione sul/i filtro/i + deposizione nel filtrato

# Procedimento

I filtri e le capsule in ceramica utilizzate per l'evaporazione vengono condizionati in stufa a 105° C e poi in essiccatore fino a peso costante. La determinazione della quantità di materiale presente sui filtri e di quella del residuo rimanente dopo l'evaporazione dell'aliquota di filtrato avviene per via gravimetrica.

Il risultato della pesata del residuo viene rapportato al volume totale di deposizione ottenendo la deposizione della frazione disciolta.

La deposizione totale si ottiene a questo punto dalla somma delle pesate ottenute per i filtri e da quella ottenuta per la deposizione umida.

Il valore espresso in  $\mu\text{g}$  viene poi rapportato alla superficie dell'imbuto del deposimetro ( $0,0346 \text{ m}^2$ ) e al numero dei giorni in cui il deposimetro è stato esposto all'aria.

# Deposimetro tipo «Bulk»

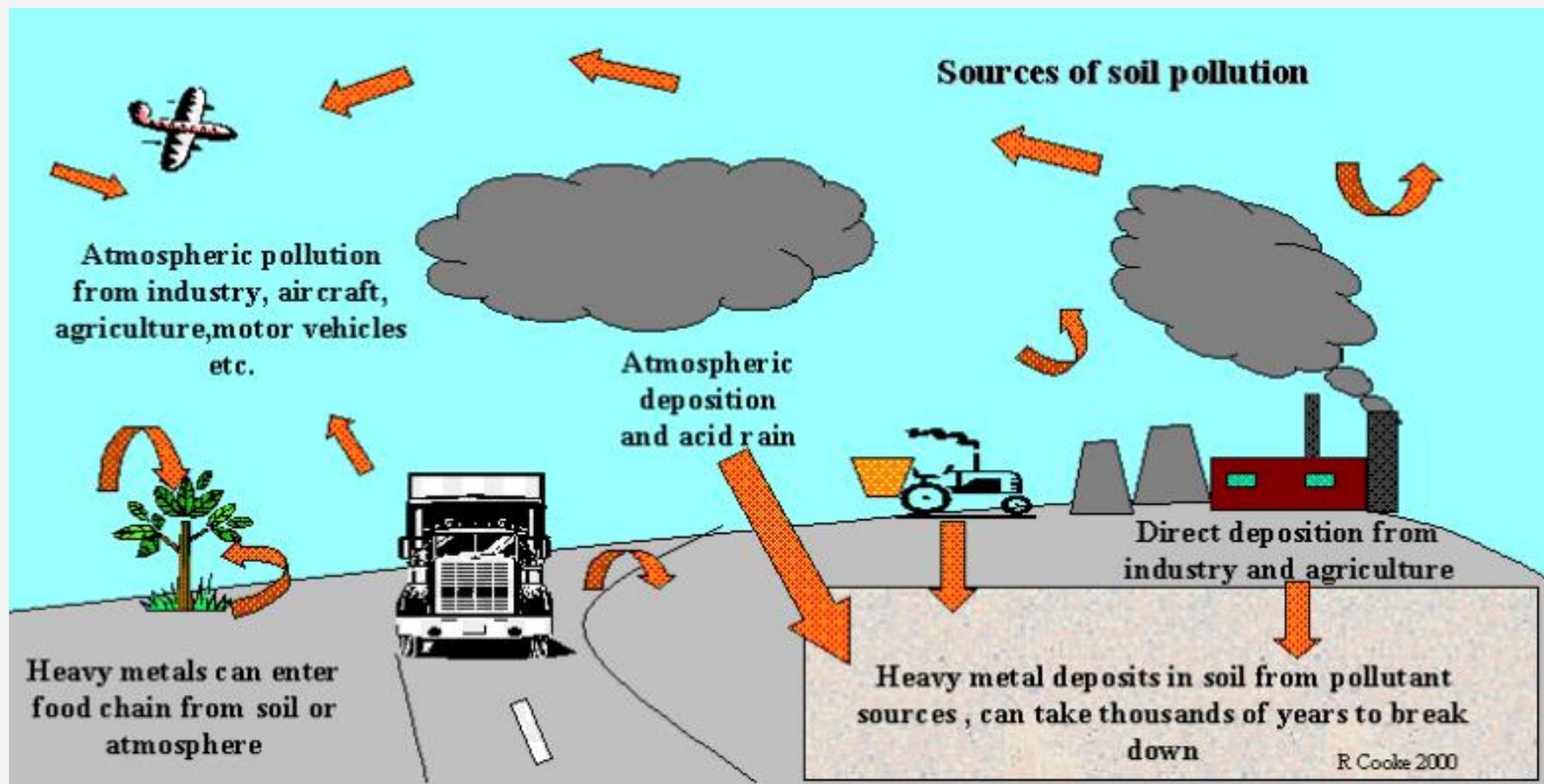


→ imbuto

→ bottiglia



# Prospettive future



## Analisi dei metalli nel suolo e nei vegetali



*Grazie per l'attenzione!*