

**ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ**

**Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio,  
nichel e idrocarburi policiclici aromatici  
nelle deposizioni atmosferiche**

Edoardo Menichini, Gaetano Settimo, Giuseppe Viviano  
per il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità  
“Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali”

*Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria*

ISSN 1123-3117

**Rapporti ISTISAN**  
**06/38**

Istituto Superiore di Sanità

**Metodi per la determinazione di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche.**

Edoardo Menichini, Gaetano Settimo, Giuseppe Viviano per il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità  
“Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali”  
2006, v, 23 p. Rapporti ISTISAN 06/38

I metodi descritti consentono di determinare i flussi di deposizione atmosferica di alcuni inquinanti la cui misura è richiesta dalla Direttiva europea 2004/107/CE di prossimo recepimento in Italia. I metodi sono applicabili sia nelle stazioni di misura di fondo, così come richiesto dalla Direttiva, che in stazioni di altro tipo. Le deposizioni analizzate sono quelle totali, costituite dalla frazione secca più quella umida: vengono raccolte mediante esposizione passiva di un sistema “bottiglia più imbuto cilindrico” di dimensioni standardizzate, per un periodo compreso tra una settimana e un mese. I campioni depositati vengono filtrati, quindi si trattano sia il materiale particolato raccolto sul filtro che il filtrato. I metalli, dopo mineralizzazione del filtro e acidificazione del filtrato, vengono analizzati mediante GFAAS o ICP/MS. Gli idrocarburi policiclici aromatici vengono estratti con solvente e, dopo eventuale purificazione, determinati mediante GC/MS o HPLC/Fluorescenza.

*Parole chiave:* BaP, Benzo[a]pirene, Deposimetro, Inquinamento atmosferico, Metodi analitici

Istituto Superiore di Sanità

**Methods for the determination of arsenic, cadmium, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric depositions.**

Edoardo Menichini, Gaetano Settimo, Giuseppe Viviano for the Working Group Istituto Superiore di Sanità  
“Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali”  
2006, v, 23 p. Rapporti ISTISAN 06/38 (in Italian)

These methods enable the determination of the deposition rates of some atmospheric pollutants whose measurement is required by the European Directive 2004/107/EC. The methods are applicable both at background stations, as required by the Directive, and at other measurement stations. Total depositions are analysed as sums of dry and wet fractions: they are collected by passive exposure of a “bottle/cylindrical funnel” system with standardised dimensions, for a period covering one week to one month. The deposited samples are filtrated, then both the particulate matter collected on filter and the filtrate are processed. After filter mineralisation and filtrate acidification, the metals are determined by GFAAS or ICP/MS. Polycyclic aromatic hydrocarbons are solvent extracted, cleaned up if necessary, and determined by GC/MS or HPLC/Fluorescence.

*Keywords:* Analytical methods, Atmospheric pollution, BaP, Benzo[a]pirene, Deposimeter

Per informazioni su questo documento scrivere a: [gaetano.settimo@iss.it](mailto:gaetano.settimo@iss.it).

Il rapporto è accessibile online dal sito di questo Istituto: [www.iss.it](http://www.iss.it).

---

Presidente dell’Istituto Superiore di Sanità e Direttore responsabile: *Enrico Garaci*  
Registro della Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988

Redazione: *Paola De Castro, Sara Modigliani e Sandra Salinetti*  
La responsabilità dei dati scientifici e tecnici è dei singoli autori.

© Istituto Superiore di Sanità 2006

Composizione del Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità  
**“Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali”**

*Istituto Superiore di Sanità*

Viviano Giuseppe (coordinatore)  
di Domenico Alessandro  
Fuselli Sergio  
Marconi Achille  
Menichini Edoardo  
Merli Franco  
Settimo Gaetano  
Turrio Baldassarri Luigi  
Ziemacki Giovanni  
Sebastianelli Elena (segreteria)

*APAT*

Fortuna Fabio

*ARPA Marche*

Marcheggiani Massimo

*CNR, Istituto sull’Inquinamento Atmosferico*

Guerriero Ettore  
Rotatori Mauro

*ENEA*

Chiavarini Salvatore

*Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza sul Lavoro*

Di Filippo Patrizia

*Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare*

Penna Marina

*Ministero della Salute*

Quaresima Emma

*Ministero delle Attività Produttive*

Puglisi Giuseppe

*Provincia Autonoma di Trento*

Cattoni Bruno  
Tava Maurizio

*Regione Emilia Romagna*

Pagotto Piero

*Regione Lazio*

Corso Maria Antonietta

*Regione Lombardia*

Fabris Piero

*Regione Piemonte*

Contardi Carla

*Regione Toscana*

Romanelli Mario

Hanno inoltre contribuito alla definizione dei metodi:

ARPA Piemonte, Stefano Guerzoni (CNR, Istituto di Scienze Marine, Venezia), Simona Barbera (Istituto Superiore di Sanità), Angelo Cecinato, Pierfrancesco Gigliucci e Adriana Pietrodangelo (CNR, Istituto sull’Inquinamento Atmosferico, Montelibretti), Alessandra Fino (Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare), Maria Belli (APAT).

G. Settimo e G. Viviano hanno curato la preparazione del metodo per arsenico, cadmio e nichel.

E. Menichini e G. Settimo hanno curato la preparazione del metodo per gli idrocarburi policiclici aromatici.



# INDICE

<b>Premessa</b> .....	v
<b>Determinazione di arsenico, cadmio e nichel nelle deposizioni atmosferiche totali</b> .....	1
1. Abbreviazioni e simboli .....	1
2. Oggetto .....	1
3. Misure di sicurezza.....	1
4. Principio del metodo .....	1
5. Interferenze.....	2
6. Reagenti.....	2
7. Apparecchiatura .....	2
8. Deposimetro .....	3
9. Pulizia del sistema di raccolta e del sistema filtrante .....	3
10. Conservazione dei campioni e degli standard .....	4
11. Campionamento .....	4
11.1 Campioni contenenti neve .....	4
12. Preparazione post-campionamento.....	5
13. Filtrazione .....	5
14. Mineralizzazione e analisi .....	6
15. Controllo di qualità.....	6
15.1. Bianco di processo .....	7
15.2. Efficienza di recupero .....	7
16. Calcolo dei risultati .....	7
17. Resoconto della determinazione.....	8
<b>Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici nelle deposizioni atmosferiche totali</b> .....	9
1. Abbreviazioni e simboli .....	9
2. Oggetto .....	9
3. Misure di sicurezza.....	9
4. Principio del metodo .....	10
5. Interferenze.....	10
6. Reagenti.....	10
7. Apparecchiatura .....	11
8. Deposimetro .....	12
9. Pulizia della vetreria.....	12
10. Conservazione dei campioni e degli standard .....	13
11. Campionamento .....	13
11.1. Campioni contenenti neve .....	14
12. Preparazione post-campionamento.....	14
13. Filtrazione .....	14
14. Estrazione.....	15
15. Purificazione e analisi .....	16
16. Controllo di qualità.....	17
16.1. Bianco di processo .....	17
16.2. Efficienza di recupero .....	17
16.3. Ripetibilità .....	17
17. Calcolo dei risultati .....	18
18. Resoconto della determinazione.....	18
<b>Appendice</b> .....	19



## PREMESSA

La Direttiva europea 2004/107/CE del 15/12/2004 “concernente l’arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell’aria ambiente” richiede che vengano misurate le deposizioni atmosferiche totali di tali inquinanti in stazioni di campionamento “di fondo” da definirsi a livello nazionale. Quanto al metodo di riferimento da adottare, la Direttiva stabilisce che, in mancanza di un metodo CEN normalizzato, gli Stati membri sono autorizzati ad impiegare “metodi nazionali standard”.

Tale Direttiva è in corso di recepimento in Italia. Poiché i metodi CEN per questi inquinanti sono in preparazione e non saranno pronti entro tempi brevi, il Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare ha richiesto all’Istituto Superiore di Sanità di definire i metodi nazionali standard per quanto riguarda le deposizioni atmosferiche di arsenico, cadmio, nichel e idrocarburi policiclici aromatici.

Il reparto di Igiene dell’Aria dell’ISS ha ritenuto quindi, in accordo con lo stesso Ministero, che l’ambito più idoneo per la loro preparazione fosse il Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità “Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali”, in considerazione della presenza di esperti in materia di inquinamento atmosferico e dell’esperienza acquisita nella definizione di metodi di riferimento per gli inquinanti atmosferici.

Il Coordinatore del Gruppo di lavoro  
Giuseppe Viviano



# DETERMINAZIONE DI ARSENICO, CADMIO E NICHEL NELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE TOTALI

## 1. Abbreviazioni e simboli

d	giorno
GFAAS	spettroscopia di assorbimento atomico con fornetto di grafite
ICP/MS	plasma accoppiato induttivamente con spettrometria di massa
PTFE	politetrafluoroetilene
HDPE	polietilene ad alta densità

## 2. Oggetto

Descrizione di un metodo per la determinazione nelle deposizioni atmosferiche totali (frazione secca più umida) dei tre metalli (arsenico, cadmio e nichel) la cui determinazione è richiesta dalla Direttiva 2004/107/CE (“concernente l’arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell’aria ambiente”, *Gazzetta ufficiale UE L23/3 del 26/1/2005*). Il metodo è applicabile anche alla determinazione del piombo.

Le procedure descritte comprendono le operazioni di prelievo dei campioni, mediante deposimetro del tipo “bottiglia+imbuto”, e i controlli di qualità da eseguire; per quanto riguarda la mineralizzazione dei filtri e l’analisi, il metodo rimanda a una procedura già descritta in un metodo ufficiale.

Il metodo consente di determinare, con campionamenti mensili, flussi di deposizione di singoli metalli almeno nell’ordine di grandezza di  $1 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

## 3. Misure di sicurezza

In considerazione della pericolosità associata alle sostanze oggetto di questo metodo, occorre prestare la massima attenzione affinché la custodia, l’uso e lo smaltimento degli standard, delle loro soluzioni, dei campioni mineralizzati e dei reagenti avvenga sempre con le dovute cautele e nel rispetto della normativa, per non causare danni agli operatori e all’ambiente.

L’utilizzo di acido nitrico e di perossido di idrogeno necessita della massima attenzione a causa del loro forte potere ossidante.

## 4. Principio del metodo

Le deposizioni vengono raccolte mediante esposizione di un sistema “bottiglia+imbuto cilindrico” cilindrico per un periodo compreso tra una settimana e un mese. Il campione nella bottiglia viene filtrato su filtro a membrana. Il filtro viene quindi mineralizzato in un sistema di digestione a microonde che utilizza acido nitrico e perossido di idrogeno. Il filtrato viene acidificato con acido nitrico. La soluzione acida proveniente dalla mineralizzazione e il filtrato

acidificato vengono analizzati mediante GFAAS o ICP/MS, impiegando la procedura descritta nella Norma UNI EN 14902. Lo schema relativo al trattamento del campione dopo il prelievo è riportato in Appendice.

**Nota.** La determinazione contemporanea degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e dei metalli richiede distinti campioni raccolti con due diversi deposimetri, anche se le apparecchiature e le procedure di campionamento sono sostanzialmente le stesse.

## 5. Interferenze

Le interferenze possono essere costituite da altri metalli presenti nel campione (il verificarsi di questa interferenza dipende dalla tecnica analitica adottata) e da contaminanti presenti nell'apparecchiatura. L'uso, in particolare, del sistema filtrante scrupolosamente pulito (paragrafo 9) e di reagenti ad elevata purezza aiuta a minimizzare i problemi dovuti alle interferenze. L'analisi del bianco di processo (paragrafo 15.1) consente di tenere sotto controllo eventuali interferenze provenienti dai materiali e dai reagenti.

## 6. Reagenti

La purezza di tutti i reagenti deve essere tale che l'analisi del bianco di processo soddisfi i criteri riportati nel paragrafo 15.1.

6.1. Acido nitrico, perossido di idrogeno: ad elevata purezza o per analisi in tracce.

6.2. Acqua ultrapura.

**Nota.** In mancanza di un sistema di produzione di acqua ultrapura, si può usare acqua bidistillata, previo controllo dell'assenza sia di segnali analitici relativi ai metalli da determinare sia di loro interferenti, nelle condizioni sperimentali di applicazione del metodo.

6.3. Altri reagenti relativi all'analisi dei campioni: fare riferimento alla Norma UNI EN 14902 (paragrafo 14).

## 7. Apparecchiatura

7.1. Normale attrezzatura di laboratorio.

7.2. Deposimetro: v. descrizione nel paragrafo 8.

7.3. Sistema filtrante in vetro borosilicato con supporto per filtro da 47 mm in vetro sinterizzato oppure su buchner, operante sotto vuoto mediante pompa ad acqua o pompa aspirante equivalente.

7.4. Sistema a microonde con contenitori a pressione in PTFE e inserti di quarzo.

7.5. Bilancia tecnica (se si intende conoscere la quantità di deposizione umida raccolta).

7.6. Pinzette con punte in PTFE.

7.7. Filtri in acetato di cellulosa o nitrato di cellulosa o esteri misti di cellulosa, diametro 47 mm e porosità 0,45 µm.

7.8. Guanti di cotone bianco.

7.9. Altre apparecchiature relative alla mineralizzazione e all'analisi dei campioni: fare riferimento alla Norma UNI EN 14902 (paragrafo 14).

**Nota.** La purezza dei filtri viene verificata mediante il controllo del bianco di processo (paragrafo 15.1). Se il controllo analitico mostra interferenze, e un successivo controllo evidenzia che la contaminazione deriva dal filtro, quel lotto di filtri non può essere impiegato per la determinazione.

## 8. Deposimetro

Il deposimetro è costituito da una bottiglia di raccolta, es. da 5 L o 10 L (a seconda della piovosità prevista), munita di tappo (con guarnizione in PTFE), e da un sovrastante imbuto a parete cilindrica (diametro 25 cm  $\pm$  10%, rapporto tra altezza del parete cilindrica e diametro pari a 1:1 o maggiore, gambo corto), entrambi in materiale plastico (es. HDPE). L'imbuto e la bottiglia devono essere separabili per facilitarne la pulizia e il trasporto. Nessuna parte del deposimetro destinata a possibile contatto con il campione può essere in materiale metallico o in vetro.

**Nota 1.** È possibile modificare la capacità della bottiglia di raccolta. Una bottiglia da 5 L con un imbuto da 25 cm di diametro è sufficiente per una precipitazione di circa 100 L/m<sup>2</sup> (corrispondenti ad una precipitazione di 100 mm). Se si prevede una precipitazione maggiore nel periodo di campionamento, è possibile utilizzare più bottiglie nel corso di tale periodo oppure aumentare la capacità della bottiglia. Una bottiglia da 10 L dà migliori garanzie di non perdere campione anche in caso di elevata piovosità; se non necessaria, tuttavia, si tenga presente la sua minor praticità nella manipolazione e nel trasporto.

**Nota 2.** Se si è interessati a conoscere la quantità di deposizione umida raccolta, la bottiglia viene pre-pesata.

Per proteggere il campione dall'esposizione alla luce e al calore, con conseguente formazione di alghe, bottiglia e imbuto vengono alloggiati dentro un tubo in materiale plastico opaco il cui bordo superiore si trova all'altezza del bordo dell'imbuto. Per minimizzare il riscaldamento del campione raccolto, il tubo deve essere di colore chiaro e, tra il tubo e il sistema di raccolta in materiale plastico, deve esserci un'intercapedine d'aria.

Il tubo può essere munito, nella sua parte superiore, di un anello esterno per la protezione da animali e, in particolare, per impedire agli uccelli di utilizzare come posatoio il bordo del campionatore.

Tramite struttura di sostegno, il deposimetro viene posizionato in modo che il bordo superiore dell'imbuto si trovi ad un'altezza di ca. 180 cm.

Il deposimetro deve essere posizionato in un'area priva di ostacoli sovrastanti il deposimetro stesso, tali per cui i rimbalzi di gocce di pioggia o grandine possano entrare nell'imbuto di raccolta.

## 9. Pulizia del sistema di raccolta e del sistema filtrante

Tutta l'apparecchiatura deve essere pulita scrupolosamente per evitare ogni contaminazione del campione. Le procedure di pulizia possono variare con il tipo di campione e di trattamento adottato; quelle di seguito indicate sono riportate a titolo d'esempio.

In particolare, bisogna evitare di toccare la parete interna dell'imbuto e la parte inferiore del gambo che potrebbe venire in contatto con l'acqua raccolta: a tal fine, l'imbuto viene maneggiato con guanti, es. di cotone bianco.

Il primo lavaggio del sistema di raccolta (bottiglia e imbuto) deve essere effettuato appena possibile dopo l'uso, come segue. La bottiglia e l'imbuto dopo un primo lavaggio con acqua e sapone vengono lasciati per almeno 24 ore immersi in una soluzione acquosa al 2% HNO<sub>3</sub> e poi sciacquati, prima con acqua distillata e poi con acqua ultrapura. Dopo asciugatura la bottiglia viene tappata e l'imbuto viene conservato al riparo da contaminazioni esterne. L'ultimo lavaggio con acqua ultrapura, sia del sistema di raccolta (lavaggio della bottiglia e quello dell'imbuto combinati) e quello del sistema filtrante (paragrafo 13) possono essere conservati per eventuali controlli.

## 10. Conservazione dei campioni e degli standard

I campioni, a qualunque stadio del trattamento dopo il campionamento, vengono conservati in frigorifero a temperatura inferiore a 6 °C.

## 11. Campionamento

Per i criteri di scelta del sito di campionamento, si fa riferimento alla Direttiva 2004/107/CE, Allegato III.

La durata della raccolta di un singolo campione deve essere compresa tra una settimana e un mese ( $30 \pm 2$  giorni; normalmente 1 mese civile). Campioni relativi a raccolte inferiori al mese possono essere uniti a formare un unico campione mensile (12 misure l'anno).

**Nota.** Nel caso di prelievi mensili, poiché la perdita di un campione per cause accidentali (rottture, contaminazioni, ecc.) comporterebbe un'interruzione non trascurabile nella copertura temporale, si può prevedere di effettuare un campionamento in duplicato: uno dei due campioni viene temporaneamente conservato nel caso fosse necessario come riserva.

Il tappo o il foglio di carta bibula, usati per chiudere o proteggere la bottiglia e l'imbuto, vengono rimossi nel sito di campionamento subito prima dell'esposizione.

Alla fine del campionamento, la bottiglia e l'imbuto vengono scollegati e, dopo aver chiuso la bottiglia con il tappo e avvolto l'imbuto con foglio di carta bibula, vengono trasportati in laboratorio protetti dalla luce e da possibili contaminazioni: la bottiglia viene chiusa con il tappo e avvolta in un contenitore scuro (es. una busta nera); l'imbuto viene chiuso con foglio di carta bibula sul bordo superiore e sul gambo e poi avvolto in contenitore scuro.

Il campione deve essere trasportato nella bottiglia di raccolta e non suddiviso per praticità in bottiglie più piccole, al fine di ridurre il rischio di contaminazione.

### 11.1 Campioni contenenti neve

Se nel sito di prelievo sono attese possibili precipitazioni nevose, l'imbuto di raccolta può essere equipaggiato con un dispositivo di riscaldamento. In mancanza di questo dispositivo, se si suppone che ci possa essere stata una precipitazione nevosa, si deve andare sul sito di

campionamento per un controllo. Se l'imbuto contiene neve, viene coperto, es. con foglio di carta bibula. Poi si sostituisce il sistema di raccolta (bottiglia e imbuto) con un altro pulito, si porta quello già esposto in un ambiente chiuso (al riparo da luce solare diretta) e si lascia fondere la neve. Se occorre, si ripete l'operazione per le successive precipitazioni nevose fino a completamento del periodo di campionamento. Alla fine di tale periodo, i campioni vengono uniti versandoli nell'ultima bottiglia di raccolta. Prima del versamento, il campione deve essere agitato per raccogliere e portare in sospensione eventuali particelle.

## 12. Preparazione post-campionamento

Una volta giunto in laboratorio, l'imbuto viene esaminato visivamente: se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite. Poi l'imbuto viene lavato con una soluzione acquosa al 2% HNO<sub>3</sub> (es. 100 mL) e successivamente con acqua ultrapura, raccogliendo i lavaggi in beuta.

**Nota 1.** Insetti e altri corpi estranei, a contatto con l'acido, possono causare problemi di contaminazione del campione, es. a causa dell'impiego di fitofarmaci.

**Nota 2.** La bottiglia viene pesata a questo punto della procedura, se si è interessati a conoscere la quantità di deposizione umida raccolta.

Nel caso la bottiglia sia priva di deposizione umida, vi vengono versati 200 mL di acqua ultrapura e si agita, cercando di raccogliere e portare in sospensione le particelle eventualmente adese alla superficie interna della bottiglia.

Il campione raccolto (o l'acqua ultrapura aggiunta) ed il lavaggio dell'imbuto vengono conservati, rispettivamente nella bottiglia e nella beuta, in frigorifero e trattati entro 2 mesi.

## 13. Filtrazione

Dopo avere riportato il campione acquoso a temperatura ambiente, esso viene agitato, e sottoposto a filtrazione sotto vuoto su filtro in acetato di cellulosa o nitrato di cellulosa o esteri misti di cellulosa (paragrafo 7.7) raccogliendo il filtrato in una o più beute.

**Nota 1.** A seconda della quantità di materiale particellare raccolto, può essere necessario usare più di un filtro.

Si esamina visivamente il filtro su cui è stato raccolto il materiale particellare: se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite, sciacquandoli sopra il filtro stesso con acqua ultrapura.

La bottiglia viene lavata come segue: vi si aggiunge dapprima l'acqua acidula del lavaggio dell'imbuto (paragrafo 12); poi, la beuta che conteneva il lavaggio dell'imbuto viene lavata con acqua ultrapura e anche quest'ultima viene aggiunta nella bottiglia; si aggiunge infine nella bottiglia parte del campione acquoso filtrato (già raccolto in una beuta).

**Nota 2.** L'aggiunta di parte del campione acquoso filtrato consente la riduzione dell'acidità dovuta alla soluzione di lavaggio dell'imbuto, evitando il possibile danneggiamento del filtro a membrana.

La soluzione presente nella bottiglia viene usata per sciacquare la bottiglia stessa e poi viene sottoposta a filtrazione sotto aspirazione, lavando ulteriormente la bottiglia con piccole aliquote di acqua ultrapura; queste ultime vengono anche utilizzate per il lavaggio del sistema di filtrazione.

Si misura il volume del campione filtrato combinato (costituito dal campione acquoso raccolto e dai vari lavaggi), e se ne preleva per la successiva analisi un'aliquota di volume noto che viene ulteriormente acidificata con HNO<sub>3</sub> concentrato.

**Nota 3.** Al fine di aumentare la sensibilità del metodo, nel caso di campioni abbondanti, si può concentrare l'aliquota da analizzare, a temperatura inferiore a 60 °C in bicchiere di PTFE sotto cappa aspirante.

## 14. Mineralizzazione e analisi

Il filtro (o l'insieme dei filtri, se sono stati necessari più di uno) viene trasferito in un idoneo inserto di quarzo munito di tappo, insieme a 1 mL di HNO<sub>3</sub> concentrato (o più di 1 mL, se necessario a seconda del numero di filtri utilizzati). L'inserto viene quindi inserito in un contenitore di PTFE nel quale era stata preventivamente aggiunta una soluzione (es. 5 mL) di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5%.

**Nota 1.** La funzione del perossido di idrogeno è quella di assorbire i fumi acidi di ossidi di azoto, provenienti dalla riduzione dell'acido nitrico.

La mineralizzazione del filtro e l'analisi sia del filtro che del filtrato combinato acidificato vengono effettuate secondo la Norma UNI EN 14902: 2005 (*Qualità dell'aria ambiente – Metodo normalizzato per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni nella frazione PM<sub>10</sub> del particolato in sospensione*).

L'analisi del campione deve consentire la determinazione della deposizione totale di As, Cd e Ni. Il metodo consente inoltre la determinazione del Pb e, in linea di principio, anche di altri metalli (ma non del Hg).

**Nota 2.** La Norma UNI EN 14902 è stata sviluppata e validata per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni. Per la determinazione di altri metalli, essa necessita quindi di essere verificata ed eventualmente adattata, sulla base di criteri equivalenti a quelli previsti nella Norma UNI EN 14902.

## 15. Controllo di qualità

I seguenti controlli devono essere effettuati:

- inizialmente, prima di effettuare il prelievo dei campioni reali;
- come controllo regolare, in linea di massima ogni 30 determinazioni od ogni sei mesi;
- ogniqualvolta si modifichi la procedura di trattamento dei campioni;
- limitatamente al controllo del bianco di processo, ogniqualvolta si cambi marca, tipo o lotto di un qualunque materiale.

**Nota.** Si raccomanda di programmare l'approvvigionamento di ogni materiale (filtri, reagenti, contenitori e tappi per la mineralizzazione, ecc.) in modo da effettuare un insieme quanto più numeroso possibile di determinazioni senza modificare marca, tipo e lotto di alcun materiale.

### 15.1. Bianco di processo

Il campione “bianco” (cioè, non esposto) è costituito da 500 mL di acqua ultrapura aggiunti in una bottiglia, lasciando scorrere parte dell’acqua lungo la parete dell’imbuto. Si sottopone tale campione all’intero processo analitico, a partire dal lavaggio dell’imbuto con una soluzione acquosa al 2% HNO<sub>3</sub> e poi sciacquati con acqua bidistillata e acqua ultrapura, (paragrafo 12), nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l’analisi dei campioni reali.

Se l’analisi del bianco di processo rileva contaminazione dei metalli o di loro interferenti, occorre ricercare ed eliminare (o almeno ridurre a livelli trascurabili in funzione dell’obiettivo dell’indagine) la causa della contaminazione. Se, dopo questo tentativo, essi sono ancora presenti, occorre tenerne conto nel calcolo dei risultati, mediante opportune correzioni. In questo caso, la quantità della contaminazione deve essere calcolata come media di tre campioni, a causa della variabilità dell’intensità dei segnali nel bianco di processo.

### 15.2. Efficienza di recupero

Il controllo viene effettuato in triplicato su un campione “bianco” (paragrafo 15.1).

Si utilizza una soluzione contenente gli standard dei metalli da determinare. Un’aliquota, tale che le quantità risultanti dei metalli siano sull’ordine di grandezza di quelle attese nei campioni reali, viene aggiunta al campione “bianco” nella bottiglia. Si esegue l’intera procedura nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per i campioni reali.

Ai fini di una corretta applicazione del metodo in un determinato laboratorio, i controlli relativi all’efficienza di recupero devono essere effettuati da ognuno dei potenziali operatori di quel laboratorio.

## 16. Calcolo dei risultati

Il flusso di deposizione del singolo metallo nel campione prelevato viene calcolato separatamente per filtro e filtrato, mediante la seguente equazione:

$$Flusso = \frac{C \cdot V}{A \cdot t}$$

dove

*Flusso* è il flusso di deposizione, in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$

*C* è la concentrazione del metallo nell’aliquota analizzata, in  $\mu\text{g/mL}$  (eventualmente corretta se l’aliquota prelevata per l’analisi strumentale è stata concentrata)

*V* è il volume finale del campione (prima dell’analisi strumentale, per il filtro; prima del prelievo dell’aliquota da acidificare per l’analisi strumentale, per il filtrato), in mL

*A* è l’area di raccolta (area dell’imbuto), in  $\text{m}^2$

*t* è la durata del prelievo, in d

Flusso di deposizione totale = flusso calcolato per il filtro+flusso calcolato per il filtrato

## 17. Resoconto della determinazione

Devono essere riportate almeno le seguenti indicazioni:

- 17.1. Esatta indicazione del punto di campionamento, possibilmente con georeferenziazione.
- 17.2. Descrizione della tipologia del sito e della stazione, secondo i criteri indicati nel decreto di recepimento della Direttiva 2004/107/CE.
- 17.3. Data e ora di inizio e fine prelievo.
- 17.4. Riferimento al presente metodo.
- 17.5. Eventuali modifiche a cui si è dovuto far ricorso ed eventuali particolarità rilevate durante il campionamento (es. anomali emissioni potenziali di metalli, anomali situazioni meteorologiche) o durante l'applicazione del metodo.
- 17.6. Risultati.
- 17.7. Limite di rivelabilità stimato per i metalli determinati (in particolare, per quelli risultati "non rivelabili").

**Nota.** Per il trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità, si raccomanda di applicare il protocollo riportato nel Rapporto Istisan 04/15 (Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali". Trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità nel calcolo dei risultati analitici. ISS, 2004).

# DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI NELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE TOTALI

## 1. Abbreviazioni e simboli

BaP	benzo[a]pirene
CV	coefficiente di variazione
d	giorno
DCM	diclorometano
GC	gascromatografia
GC/FID	gascromatografia con rivelatore a ionizzazione di fiamma
GC/MS	gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa
HPLC	cromatografia liquida ad alta prestazione
HPLC/FL	cromatografia liquida ad alta prestazione con rivelatore a fluorescenza
IPA	idrocarburi policiclici aromatici
PTFE	politetrafluoroetilene
t <sub>R</sub>	tempo di ritenzione

## 2. Oggetto

Descrizione di un metodo per la determinazione degli IPA nelle deposizioni atmosferiche totali (frazione secca più umida). Le procedure descritte comprendono il prelievo, mediante deposimetro del tipo “bottiglia+imbuto”, e l'estrazione dei campioni; per la purificazione e l'analisi, il metodo rimanda a procedure già descritte in metodi ufficiali.

Il metodo è applicabile, in particolare, agli IPA la cui determinazione è richiesta dalla Direttiva 2004/107/CE (concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente; *Gazzetta Ufficiale UE* L23/3 del 26/1/2005): benz[a]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[j]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pirene, indeno[1,2,3-cd]pirene, dibenz[a,h]antracene.

Il metodo consente di determinare, con campionamenti mensili, flussi di deposizione di singoli IPA almeno nell'ordine di grandezza di  $1 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .

## 3. Misure di sicurezza

In considerazione dell'attività cancerogena associata alle sostanze oggetto di questo metodo, occorre prestare la massima attenzione affinché la custodia, l'uso e lo smaltimento degli IPA, delle loro soluzioni, dei campioni estratti e dei reagenti avvenga sempre con le dovute cautele e nel rispetto della normativa, per non causare danni agli operatori e all'ambiente.

## 4. Principio del metodo

Le deposizioni vengono raccolte mediante esposizione di un sistema “bottiglia+imbuto cilindrico” cilindrico per un periodo compreso tra una settimana e un mese. Il campione nella bottiglia viene filtrato su filtro in fibra di vetro: filtro e filtrato vengono sottoposti a estrazione con DCM, rispettivamente mediante ultrasuoni e in imbuto separatore. I lavaggi diclorometanici della bottiglia e dell’imbuto vengono combinati e filtrati anch’essi su filtro in fibra di vetro: il filtro e il filtrato vengono combinati, rispettivamente, con il filtro e il filtrato provenienti dal campione nella bottiglia e quindi estratti con essi. Tutti gli estratti vengono combinati, essiccati e concentrati. L’eventuale purificazione dell’estratto e l’analisi, mediante GC/MS o HPLC/FL, vengono condotte impiegando le procedure descritte in uno dei metodi standard (ISO, CEN o italiano) disponibili per l’aria ambiente. Lo schema relativo al trattamento del campione dopo il prelievo è riportato in Appendice.

**Nota.** La determinazione contemporanea degli IPA e dei metalli pesanti richiede distinti campioni raccolti con due diversi deposimetri, anche se le apparecchiature e le procedure di campionamento sono sostanzialmente le stesse.

## 5. Interferenze

Le interferenze possono essere costituite, oltre che da altri IPA presenti nel campione, anche da contaminanti presenti nei solventi, nei reagenti, nella vetreria ed in altra attrezzatura di laboratorio. L’uso, in particolare, di vetreria scrupolosamente pulita (paragrafo 9) e di solventi ad elevata purezza aiuta a minimizzare i problemi dovuti alle interferenze. L’analisi del bianco di processo (paragrafo 16.1) consente di tenere sotto controllo eventuali interferenze provenienti dai materiali e dai reagenti.

In HPLC, interferisce qualunque composto fluorescente che, presente nel campione dopo la purificazione, eluisca con  $t_R$  approssimativamente uguale a quello degli IPA da determinare.

L’esposizione a calore e a luce ultravioletta (paragrafo 7.15) può causare degradazione degli IPA durante il prelievo, la conservazione e il trattamento del campione.

## 6. Reagenti

La purezza di tutti i reagenti deve essere tale che l’analisi del bianco di processo soddisfi i criteri riportati nel paragrafo 16.1.

- 6.1. Acetone, diclorometano, *n*-esano, toluene: ad elevata purezza (per analisi o per HPLC o equivalente).
- 6.2. Acqua ultrapura.

**Nota 1.** In mancanza di un sistema di produzione di acqua ultrapura, si può usare acqua bidistillata, previo controllo della non rivelabilità degli IPA o di loro interferenti, nelle condizioni sperimentali del metodo.

- 6.3. Solfato di sodio anidro, per analisi.
- 6.4. Cloruro di sodio, per analisi.
- 6.5. Standard surrogato/i: fare riferimento al metodo da adottare per l’analisi (paragrafo 15).

**Nota 2.** Lo standard surrogato è una sostanza (IPA o altro composto poliaromatico) che si aggiunge ad ogni campione, prima della filtrazione del campione raccolto. Esso consente di stimare l'efficienza di recupero degli IPA relativamente al trattamento del singolo campione (esclusa la fase del campionamento). Più in generale, conoscendone il recupero nelle condizioni del metodo (determinato in prove replicate sul bianco di processo), esso consente di tenere sotto controllo l'efficienza di recupero del metodo e l'applicazione sostanzialmente corretta del metodo al singolo campione in esame; consente, cioè, di verificare l'assenza di errori grossolani nel trattamento del campione. Lo standard surrogato deve avere le seguenti caratteristiche: (a) recupero simile a quella degli IPA da determinare; (b) presenza in quantità non rivelabili o trascurabili nella matrice in esame e nel bianco di processo; (c)  $t_R$  cromatografico (GC o HPLC) compreso nell'intervallo dei  $t_R$  degli IPA da determinare; (d)  $t_R$  cromatografico tale che il segnale esca in una zona quanto più possibile libera da interferenti.

6.6. Altri reagenti relativi alla purificazione e all'analisi dei campioni: fare riferimento al relativo metodo da adottare (paragrafo 15).

## 7. Apparecchiatura

- 7.1. Normale attrezzatura di laboratorio.
- 7.2. Deposimetro: v. descrizione nel paragrafo 8.
- 7.3. Sistema filtrante in vetro borosilicato con supporto per filtro da 47 mm in vetro sinterizzato oppure su buchner, operante sotto vuoto mediante pompa ad acqua o pompa aspirante equivalente.
- 7.4. Evaporatore rotante, collegato ad una pompa da vuoto ad acqua (o sistema equivalente), con controllo della temperatura del bagno.
- 7.5. Vasca a ultrasuoni.
- 7.6. Bilancia tecnica (se si intende conoscere la quantità di deposizione umida raccolta).
- 7.7. Palloni per evaporatore rotante in vetro scuro.
- 7.8. Flaconcini (vials) in vetro a fondo conico, con tappo a vite munito di guarnizione in PTFE.
- 7.9. Pinzette con punte rivestite in PTFE.
- 7.10. Filtri in fibra di vetro, diametro 47 mm, senza leganti organici.

**Nota 1.** La purezza dei filtri viene verificata mediante il controllo del bianco di processo (paragrafo 16.1). Se il cromatogramma mostra interferenze, e un successivo controllo evidenzia che la contaminazione deriva dal filtro, quel lotto di filtri non può essere impiegato per la determinazione. La contaminazione di natura organica dei filtri può essere ridotta o sostanzialmente eliminata mediante riscaldamento, es. a 300 °C per almeno 12 ore. Occorre tuttavia prestare attenzione al fatto che i filtri così trattati possono diventare fragili.

- 7.11. Ovatta sgrassata (es. mediante estrazione in Soxhlet con *n*-esano per una notte).
- 7.12. Rotolo di foglio d'alluminio.

**Nota 2.** Il foglio d'alluminio deve essere pre-lavato sul lato a contatto con l'apparecchiatura, es. con *n*-esano, o in alternativa occorre verificare che esso sia privo di interferenze.

- 7.13. Guanti di cotone bianco.

- 7.14. Altre apparecchiature relative alla purificazione e all'analisi dei campioni: fare riferimento al relativo metodo da adottare (paragrafo 15).
- 7.15. Illuminazione del laboratorio: usare illuminazione al tungsteno. Le lampade fluorescenti possono essere usate solo se fornite di schermo per le radiazioni ultraviolette. Deve essere evitata l'esposizione a luce solare diretta dei campioni durante la raccolta e a qualunque stadio della procedura, e degli standard di IPA in soluzione.

## 8. Deposimetro

Il deposimetro è costituito da una bottiglia di raccolta, es. da 5 L o 10 L (a seconda della piovosità prevista), munita di tappo (smerigliato o in PTFE o a vite con guarnizione in PTFE), e da un sovrastante imbuto a parete cilindrica (diametro 25 cm  $\pm$  10%, rapporto tra altezza della parete cilindrica e diametro pari a 1:1 o maggiore, gambo corto), entrambi in vetro giallo borosilicato o Pyrex o Duran (o equivalente). L'imbuto e la bottiglia devono essere separabili per facilitarne la pulizia e il trasporto. Nessuna parte del deposimetro destinata a possibile contatto con il campione può essere in materiale plastico (eccetto PTFE).

**Nota.** È possibile modificare la capacità della bottiglia di raccolta. Una bottiglia da 5 L con un imbuto da 25 cm di diametro è sufficiente per una precipitazione di circa 100 L/m<sup>2</sup> (corrispondenti ad una precipitazione di 100 mm). Se si prevede una precipitazione maggiore nel periodo di campionamento, è possibile utilizzare più bottiglie nel corso di tale periodo oppure aumentare la capacità della bottiglia. Una bottiglia da 10 L dà migliori garanzie di non perdere campione anche in caso di elevata piovosità; se non necessaria, tuttavia, si tenga presente la sua minor praticità nella manipolazione e nel trasporto.

Per proteggere il campione dall'esposizione alla luce, bottiglia e imbuto vengono alloggiati dentro un tubo in materiale opaco il cui bordo superiore si trova all'altezza del bordo dell'imbuto. Per minimizzare il riscaldamento del campione raccolto, il tubo deve essere di colore chiaro e, tra il tubo e il sistema di raccolta in vetro, deve esserci un'intercapedine d'aria.

Il tubo può essere munito, nella sua parte superiore, di un anello esterno per la protezione da animali e, in particolare, per impedire agli uccelli di utilizzare come posatoio il bordo del campionatore.

Tramite struttura di sostegno, il deposimetro viene posizionato in modo che il bordo superiore dell'imbuto si trovi ad un'altezza di ca. 180 cm.

Il deposimetro deve essere posizionato in un'area priva di ostacoli sovrastanti il deposimetro stesso, tali per cui i rimbalzi di gocce di pioggia o grandine possano entrare nell'imbuto di raccolta.

## 9. Pulizia della vetreria

Tutta la vetreria deve essere pulita scrupolosamente per evitare ogni contaminazione del campione. Le procedure di pulizia possono variare con il tipo di campione e di trattamento adottato; quelle di seguito indicate sono riportate a titolo d'esempio.

In particolare, bisogna evitare di toccare la parete interna dell'imbuto e la parte inferiore del gambo che potrebbe venire in contatto con l'acqua raccolta: a tal fine, l'imbuto viene maneggiato con guanti, es. di cotone bianco.

Il primo lavaggio della vetreria deve essere effettuato appena possibile dopo l'uso, come segue.

La bottiglia e l'imbuto vengono sciacquati in successione, prima abbondantemente con acetone e acqua distillata, e poi con acqua ultrapura, acetone per analisi e infine *n*-esano. La rimanente vetreria viene sciacquata abbondantemente con l'ultimo solvente impiegato (con acetone nel caso sia stata a contatto con una fase acquosa) e poi con acetone per analisi e infine *n*-esano.

L'ultimo lavaggio esanico del sistema di raccolta (lavaggio della bottiglia e quello dell'imbuto combinati) e quello del sistema filtrante (paragrafo 13) possono essere conservati per eventuali controlli.

Una volta evaporato il residuo di *n*-esano dalle pareti, la vetreria viene conservata chiusa con l'eventuale tappo o avvolta in foglio d'alluminio.

Se si intende conoscere la quantità di deposizione umida raccolta, la bottiglia viene pesata.

## 10. Conservazione dei campioni e degli standard

I campioni, a qualunque stadio del trattamento dopo il campionamento, così come gli standard sia puri che in soluzione, devono essere conservati in frigorifero a temperatura inferiore a 6 °C.

## 11. Campionamento

Per i criteri di scelta del sito di campionamento, si fa riferimento alla Direttiva 2004/107/CE, Allegato III.

La durata della raccolta di un singolo campione deve essere compresa tra una settimana e un mese ( $30 \pm 2$  giorni; normalmente 1 mese civile). Campioni relativi a raccolte inferiori al mese possono essere uniti a formare un unico campione mensile (12 misure l'anno).

**Nota.** Nel caso di prelievi mensili, poiché la perdita di un campione per cause accidentali (rotture, contaminazioni, ecc.) comporterebbe un'interruzione non trascurabile nella copertura temporale, si può prevedere di effettuare un campionamento in duplicato: uno dei due campioni viene temporaneamente conservato nel caso fosse necessario come riserva.

Il tappo o il foglio d'alluminio, usati per chiudere o proteggere la vetreria del sistema di raccolta, vengono rimossi nel sito di campionamento subito prima dell'esposizione.

Alla fine del campionamento, la bottiglia e l'imbuto vengono scollegati e trasportati in laboratorio protetti dalla luce e da possibili contaminazioni: la bottiglia viene chiusa con il tappo e avvolta in un contenitore scuro (es. una busta nera); l'imbuto viene chiuso con foglio d'alluminio sul bordo superiore e sul gambo e poi avvolto in contenitore scuro.

Il campione deve essere trasportato nella bottiglia di raccolta e non suddiviso per praticità in bottiglie più piccole, al fine di ridurre il rischio di contaminazione da vetreria.

### 11.1. Campioni contenenti neve

Se nel sito di prelievo sono attese possibili precipitazioni nevose, l'imbuto di raccolta può essere equipaggiato con un dispositivo di riscaldamento. In mancanza di questo dispositivo, se

si suppone che ci possa essere stata una precipitazione nevosa, si deve andare sul sito di campionamento per un controllo. Se l'imbutto contiene neve, viene coperto, es. con foglio d'alluminio. Poi si sostituisce il sistema di raccolta (bottiglia e imbuto) con un altro pulito, si porta quello già esposto in un ambiente chiuso (al riparo da luce solare diretta) e si lascia fondere la neve. Se occorre, si ripete l'operazione per le successive precipitazioni nevose fino a completamento del periodo di campionamento. Alla fine di tale periodo, i campioni vengono uniti versandoli nell'ultima bottiglia di raccolta. Prima del versamento, il campione deve essere agitato per raccogliere e portare in sospensione eventuali particelle.

## 12. Preparazione post-campionamento

Una volta giunto in laboratorio, l'imbutto viene esaminato visivamente: se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite sciacquandoli con acqua ultrapura e raccogliendo l'acqua di lavaggio in una beuta. Poi l'imbutto viene lavato con acetone, raccogliendo i lavaggi in una beuta (diversa da quella con l'acqua). Infine, l'imbutto viene pulito con un batuffolo di ovatta sgrassata (paragrafo 7.11) per raccogliere le particelle adese al vetro, conservando l'ovatta.

**Nota.** Insetti e altri corpi estranei, a contatto con il solvente organico d'estrazione, possono causare problemi di contaminazione del campione.

La bottiglia viene pesata, se si è interessati a conoscere la quantità di deposizione umida raccolta. Nel caso la bottiglia sia priva di deposizione umida, vi vengono versati 200 mL di acqua ultrapura e si agita, cercando di raccogliere e portare in sospensione le particelle eventualmente adese al vetro.

Il campione raccolto (o l'acqua ultrapura aggiunta), i lavaggi acquosi e acetonicici dell'imbutto, e l'ovatta vengono conservati in frigorifero e trattati entro 2 mesi.

## 13. Filtrazione

Dopo avere riportato il campione acquoso a temperatura ambiente, si aggiunge dentro la bottiglia di raccolta lo standard surrogato o la miscela di standard surrogati (paragrafo 6.5; in funzione del metodo analitico che sarà adottato), disciolto/a in un piccolo volume di solvente organico, es. in 100  $\mu$ L di toluene, in quantità tale da risultare dell'ordine di grandezza atteso degli IPA da determinare nel campione.

Il campione viene quindi agitato, cercando di raccogliere e portare in sospensione le particelle eventualmente adese al vetro, e sottoposto a filtrazione sotto vuoto su filtro in fibra di vetro (paragrafo 7.10) raccogliendo il filtrato in una beuta.

**Nota.** A seconda della quantità di materiale particellare raccolto, può essere necessario usare più di un filtro.

Si esaminano visivamente i filtri su cui è stato raccolto il materiale particellare: se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite, sciacquandoli sopra il filtro stesso con acqua ultrapura: a tal fine si utilizza l'eventuale acqua di lavaggio proveniente dalla pulizia dell'imbutto (paragrafo 12); si completa

la filtrazione con l'aspirazione sotto vuoto. L'acqua filtrata viene raccolta nella beuta già contenente il campione acquoso filtrato.

Si versa sul filtro il lavaggio acetone proveniente dalla pulizia dell'imbutto (paragrafo 12), completando la filtrazione con l'aspirazione sotto vuoto. L'acetone filtrato viene raccolto nella beuta già contenente il campione acquoso filtrato.

La bottiglia viene lavata con DCM, versando i lavaggi sul filtro. Il DCM filtrato viene raccolto nella beuta già contenente il campione acquoso filtrato e i lavaggi.

## 14. Estrazione

14.1. I filtri (o il filtro, se è stato sufficiente uno solo) vengono trasferiti, insieme all'ovatta usata per la pulizia dell'imbutto (paragrafo 12), in un becher (o, se necessario, in più di uno) nel quale viene aggiunto DCM. Il becher viene chiuso superiormente con foglio d'alluminio e messo in vasca a ultrasuoni sotto cappa aspirante, attivando il generatore di ultrasuoni per 15 min. Dopo il trattamento, la soluzione viene travasata in beuta filtrandola su ovatta sgrassata. L'estrazione viene ripetuta altre due volte, aggiungendo ogni volta DCM fresco. Il volume di ogni aliquota di DCM dipende dal numero di filtri usati per il campione (es. 30+20+20 mL per un filtro, e 50+40+40 mL per tre filtri). Dopo la prima e la seconda estrazione, l'ovatta usata per la filtrazione viene trasferita nel becher insieme ai filtri e all'ovatta proveniente dalla pulizia dell'imbutto, prima di effettuare la successiva estrazione.

14.2. Il filtrato combinato (costituito dal campione acquoso raccolto e dai lavaggi acquoso, acetone e diclorometanico; paragrafo 13) viene versato in un imbuto separatore ed estratto tre volte con DCM. In caso di volumi relativamente elevati di acqua, il campione viene suddiviso in più aliquote ognuna estratta tre volte.

**Nota 1.** Eventuali emulsioni durante l'estrazione possono essere rotte aggiungendo cloruro di sodio.

**Nota 2.** Come solvente d'estrazione, sia per il filtro che per il filtrato, può essere usato anche il toluene. Nel seguito del metodo, si farà riferimento all'uso del DCM: se si usa il toluene, occorre modificare la procedura laddove pertinente.

**Nota 3.** A titolo indicativo, in una prova effettuata su cinque campioni di deposizione totale raccolti in un sito urbano, nel filtrato sono state trovati gli IPA richiesti dalla Direttiva in concentrazioni fino al 15% (8% in media) di quelle totali (ottenute sommando quelle trovate nel filtrato e nel materiale particellare raccolto su filtro).

14.3. Gli estratti dei filtri e del filtrato combinato vengono raccolti in una beuta, essiccati per una notte su solfato di sodio anidro e concentrati, dapprima mediante evaporatore rotante e poi, dopo trasferimento in vial a fondo conico, sotto leggero flusso d'azoto.

**Nota 4.** La temperatura del bagno dell'evaporatore rotante non deve superare i 30 °C.

## 15. Purificazione e analisi

Se l'estratto necessita di purificazione, esso viene concentrato a un volume idoneo per la procedura di purificazione da usare (es. a 0,2-2 mL). Se necessario, si sostituisce il DCM con il solvente idoneo per la purificazione (es. *n*-esano o cicloesano).

Se l'estratto non necessita di purificazione, si sostituisce il DCM con un volume noto (es. 200-500 µL) di un solvente idoneo per l'analisi (es. *n*-esano o toluene per l'analisi GC/MS; acetonitrile per l'analisi HPLC/FD). L'analisi viene condotta mediante GC/MS o HPLC/FL.

- Nota 1.** La procedura di purificazione può non essere necessaria per campioni relativamente puliti. La valutazione si basa anche sul tipo di strumentazione analitica impiegata (GC o HPLC).
- Nota 2.** Il cambio di solvente può essere effettuato: (a) portando con cautela a secco il campione e aggiungendo, immediatamente dopo, un volume noto del nuovo solvente; (b) se l'estratto è in DCM, diluendo il campione con il nuovo solvente e concentrando senza arrivare a secco, e ripetendo l'operazione almeno due volte: in questo caso, se il campione deve essere analizzato, il volume finale viene misurato dentro il vial con una microsiringa di capacità immediatamente superiore al volume del campione.
- Nota 3.** La GC/FID (il cui uso viene descritto per esempio nel metodo "Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità" di seguito citato) può essere utilmente impiegata in una fase di screening dei campioni.

Per la purificazione e l'analisi si applicano le procedure descritte in uno dei seguenti metodi:

Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità "Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali". Determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Metodo gascromatografico. (Revisione settembre 1997). Rapporti ISTISAN 97/35.

ISO. Ambient air - Determination of total (gas and particle-phase) polycyclic aromatic hydrocarbons - Collection on sorbent-backed filters with gas chromatographic/mass spectrometric analyses. ISO International Standard 12884:2000.

ISO. Ambient air - Determination of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons by high performance liquid chromatographic analysis. ISO International Standard 16362:2005.

CEN. Air quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pirene in ambient air. prEN 15549:2006 (metodo in fase di approvazione, di prossima pubblicazione).

- Nota 4.** Il metodo CEN è stato sviluppato e validato per il BaP. Esso necessita quindi di essere adattato alla determinazione degli altri IPA, sulla base di criteri equivalenti a quelli previsti per il BaP.

L'analisi del campione deve consentire la determinazione della deposizione totale, almeno, dei seguenti sette IPA: benzo[a]pirene, benz[a]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[j]fluorantene, benzo[k]fluorantene, indeno[1,2,3-cd]pirene, dibenz[a,h]antracene. Analizzando i campioni mediante GC/MS, i tre benzofluoranteni isomeri suddetti possono essere determinati cumulativamente.

Una volta accertato che il metodo consente la determinazione dei suddetti IPA, esso è, in linea di principio, idoneo anche alla determinazione del contenuto degli altri IPA nelle deposizioni totali (salvo verifica, in particolare per quanto riguarda le interferenze).

## 16. Controllo di qualità

I seguenti controlli devono essere effettuati:

- inizialmente, prima di effettuare il prelievo dei campioni reali;
- come controllo regolare, in linea di massima ogni 30 determinazioni od ogni sei mesi;
- ogniqualvolta si modifichi la procedura di trattamento dei campioni;
- limitatamente al controllo del bianco di processo, ogniqualvolta si cambi marca, tipo o lotto di un qualunque materiale.

**Nota 1.** Si raccomanda di programmare l'approvvigionamento di ogni materiale di consumo (filtri, solventi, reagenti, adsorbenti per la purificazione, ecc.) in modo da effettuare un insieme quanto più numeroso possibile di determinazioni senza modificare marca, tipo e lotto di alcun materiale.

Il CV relativo ad ogni aliquota deve risultare  $\leq 20\%$  per ogni IPA e per il surrogato.

Ai fini di una corretta applicazione del metodo in un determinato laboratorio, i controlli relativi all'efficienza di recupero e alla ripetibilità devono essere effettuati da ognuno dei potenziali operatori di quel laboratorio.

**Nota 2.** Questa esigenza deriva dalla elevata manualità insita nella procedura di trattamento del campione, per cui efficienza di recupero e ripetibilità possono variare con il variare dell'operatore.

### 16.1. Bianco di processo

Il campione "bianco" (cioè, non esposto) è costituito da 500 mL di acqua ultrapura aggiunti in una bottiglia, lasciando scorrere parte dell'acqua lungo la parete dell'imbuto. Si sottopone tale campione all'intero processo analitico, a partire dal lavaggio dell'imbuto con DCM (paragrafo 12), nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per l'analisi dei campioni reali.

Se l'analisi del bianco di processo rileva contaminazione da IPA o da loro interferenti, occorre ricercare ed eliminare (o almeno ridurre a livelli trascurabili in funzione dell'obiettivo dell'indagine) la causa della contaminazione. Se, dopo questo tentativo, essi sono ancora presenti, occorre tenerne conto nel calcolo dei risultati, mediante opportune correzioni. In questo caso, la quantità della contaminazione deve essere calcolata come media di tre campioni, a causa della variabilità dell'intensità dei segnali nel bianco di processo.

### 16.2. Efficienza di recupero

Il controllo viene effettuato in triplicato su un campione "bianco" (paragrafo 16.1).

Si utilizza una soluzione contenente gli standard degli IPA da determinare più lo standard surrogato (o gli standard surrogati; paragrafo 6). Un'aliquota, tale che le quantità risultanti di IPA siano sull'ordine di grandezza di quelle attese nei campioni reali, viene aggiunta al campione "bianco" nella bottiglia. Si esegue l'intera procedura nelle stesse condizioni e con gli stessi materiali impiegati per i campioni reali.

Se la scelta dello standard surrogato è stata corretta in termini di rappresentatività, il suo recupero deve risultare simile a quello degli IPA.

**Nota.** Per coprire l'intera gamma degli IPA da determinare, può risultare necessario usare più di uno standard surrogato.

Il recupero di ogni IPA e del surrogato deve risultare  $\geq 60\%$ , con un CV relativo alle tre determinazioni  $\leq 20\%$ .

### 16.3. Ripetibilità

A causa delle caratteristiche della matrice in esame, la ripetibilità ottenibile nell'applicazione del metodo (da parte di un determinato operatore con una determinata apparecchiatura) può essere valutata limitatamente alla procedura post-estrazione. A tal fine, si sottopone un

campione reale relativamente “carico” alla procedura sopra descritta, fino all’essiccamento su solfato di sodio dell’estratto combinato filtro+filtrato (paragrafo 14.3). L’estratto viene suddiviso in tre aliquote, ognuna delle quali viene trattata nelle stesse condizioni, dallo stesso operatore e con la stessa apparecchiatura.

## 17. Calcolo dei risultati

Il flusso di deposizione del singolo IPA nel campione prelevato viene calcolato mediante la seguente equazione:

$$Flusso = \frac{C \cdot V \cdot 10}{A \cdot t}$$

dove

*Flusso* è il flusso di deposizione, in ng m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>

*C* è la concentrazione dell’IPA nell’aliquota analizzata (iniettata nel cromatografo), in pg/μL (calcolata adottando le pertinenti equazioni del metodo analitico impiegato, ed eventualmente corretta per l’efficienza di recupero in accordo con la procedura del metodo analitico impiegato)

*V* è il volume del campione finale, in μL

*A* è l’area di raccolta (area dell’imbuto), in cm<sup>2</sup>

*t* è la durata del prelievo, in d

L’espressione del flusso in μg m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> può risultare giustificata per campioni prelevati in aree ad elevato inquinamento.

## 18. Resoconto della determinazione

Devono essere riportate almeno le seguenti indicazioni:

- 18.1. Esatta indicazione del punto di campionamento, possibilmente con georeferenziazione.
- 18.2. Descrizione della tipologia del sito e della stazione, secondo i criteri indicati nel decreto di recepimento della Direttiva 2004/107/CE.
- 18.3. Data e ora di inizio e fine prelievo.
- 18.4. Riferimento al presente metodo.
- 18.5. Eventuali modifiche a cui si è dovuto far ricorso ed eventuali particolarità rilevate durante il campionamento (es. anomali emissioni potenziali di IPA, anomali situazioni meteorologiche) o durante l’applicazione del metodo.
- 18.6. Riferimento al metodo usato per l’eventuale purificazione e per l’analisi.
- 18.7. Risultati.
- 18.8. Limite di rivelabilità stimato per tutti gli IPA determinati (in particolare, per quelli risultati inferiori al limite di rivelabilità).

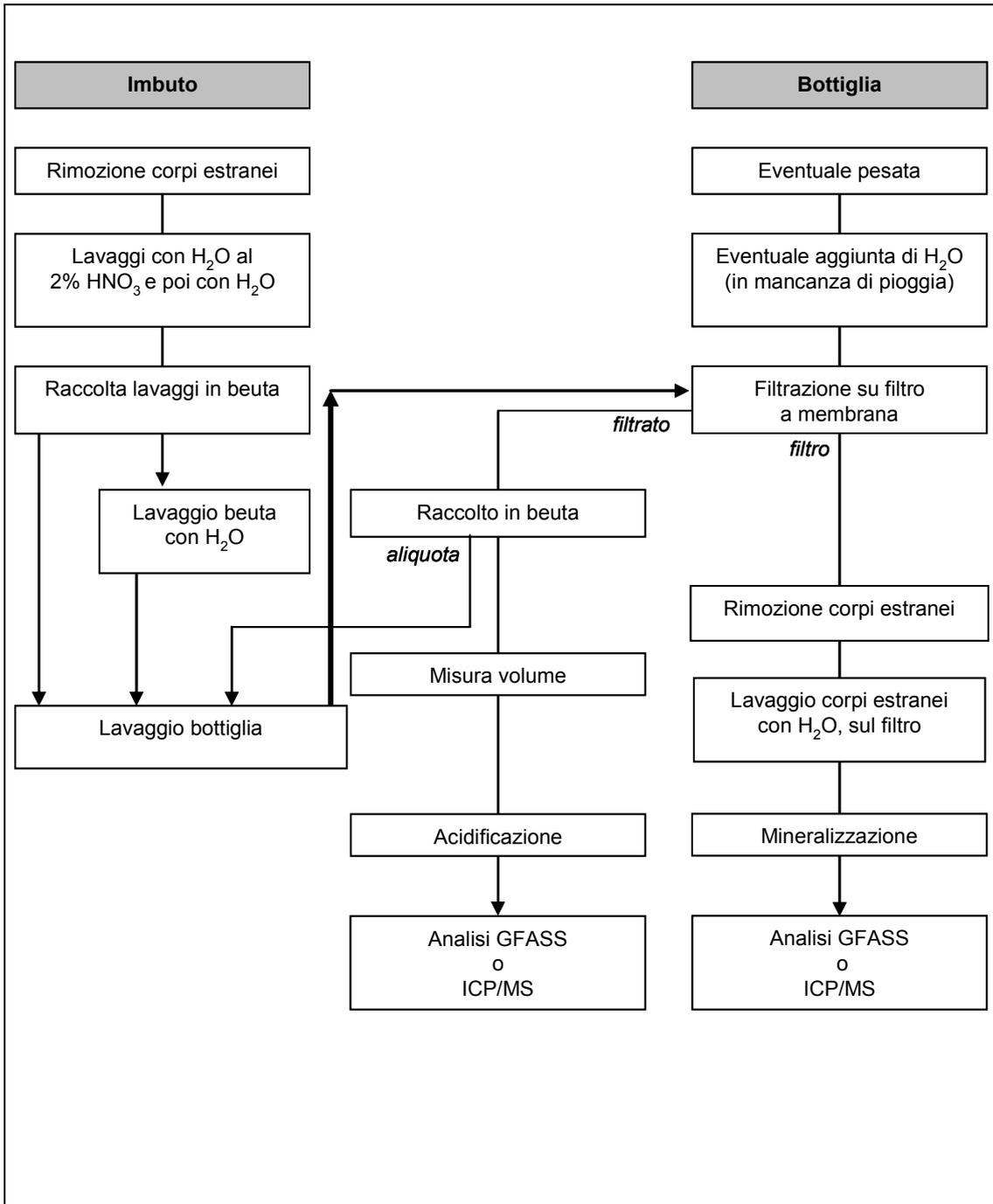
**Nota.** Per il trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità, si raccomanda di applicare il protocollo riportato nel Rapporto Istisan 04/15 (Gruppo di lavoro Istituto Superiore di Sanità “Metodiche per il rilevamento delle emissioni in atmosfera da impianti industriali”. Trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità nel calcolo dei risultati analitici. ISS, 2004).

## **Appendice**

**Schemi relativi al trattamento del campione dopo il prelievo**

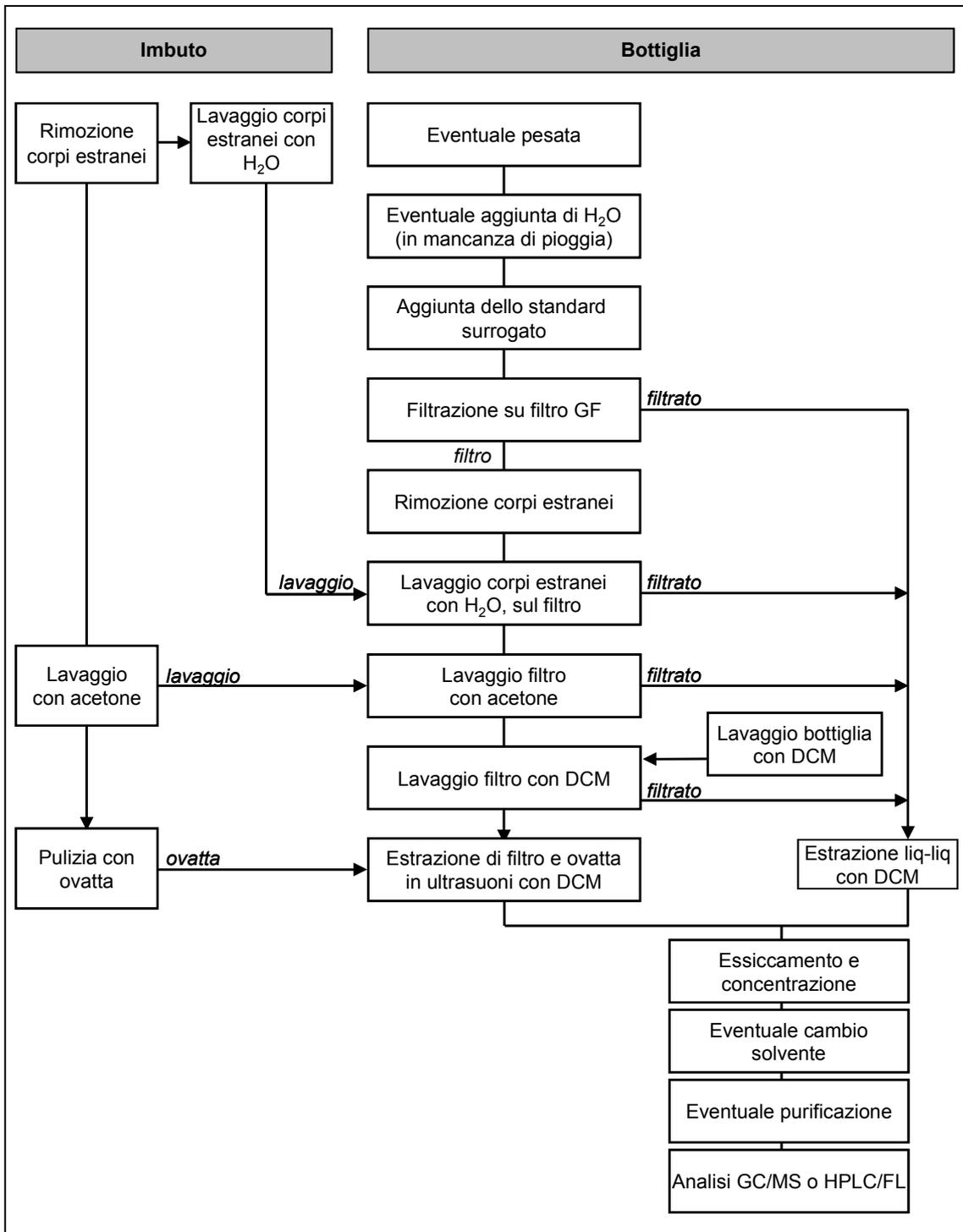


**Schema relativo alla deposizione totale (frazione secca più umida)  
di arsenico, cadmio e nichel: trattamento post-campionamento**





**Schema relativo alla deposizione totale (frazione secca più umida) di idrocarburi policiclici aromatici: trattamento post-campionamento**



*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN  
deve essere preventivamente autorizzata.  
Le richieste possono essere inviate a: [pubblicazioni@iss.it](mailto:pubblicazioni@iss.it).*

*Stampato da Tipografia Facciotti srl  
Vicolo Pian Due Torri 74, 00146 Roma*

*Roma, dicembre 2006 (n. 4) 10° Suppl.*