

**PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEL
MATERIALE DI RIFERIMENTO “*SUOLO
CONTAMINATO*” PER LA DETERMINAZIONE DI
ELEMENTI IN TRACCIA ED INQUINANTI
ORGANICI.**

Dr. ssa Silvia Arduini

Tutor: Dr. ssa Stefania Balzamo

Abstract

Lo scopo di questo lavoro è stato la produzione di un materiale di riferimento denominato “suolo contaminato” da utilizzare per uno studio collaborativo sulla caratterizzazione di siti di bonifica e tale da poter essere utilizzato per l’organizzazione di circuiti di interconfronto tra i laboratori delle ARPA/APPA sull’analisi di composti organici ed elementi metallici.

Per la produzione di tale materiale sono stati utilizzati due terreni diversi. Un terreno, a basso livello di contaminazione, proveniente dalla zona di Saliceto (CN), limitrofa all’ex-industria chimica “ACNA” ed un rifiuto proveniente dall’interno dell’“ACNA” altamente contaminato da metalli ed organici. I due materiali sono stati prima caratterizzati singolarmente sia da un punto di vista chimico (determinazione del contenuto in Carbonio, Azoto, elementi metallici e composti organici) che da un punto di vista fisico (determinazione della granulometria). Il materiale proveniente da Saliceto è stato utilizzato per miscelarlo con l’altro terreno altamente inquinato. Il materiale così ottenuto è stato quindi omogeneizzato e successivamente si è proceduto alle prove per la verifica dell’omogeneità. L’omogeneità della massa complessiva di materiale è stata determinata tramite analisi del contenuto di Carbonio (mediante analizzatore elementare CHNS-O), di elementi metallici (mediante spettrometria di fluorescenza a raggi X a dispersione di energia) e di composti organici (mediante gascromatografia/spettrometria di massa) Dopo verifica dell’omogeneità si è proceduto all’imbottigliamento.

Indice

1. Introduzione	5
1.1 Il MR denominato “Suolo contaminato”	6
1.2 Lavorare in sicurezza	7
2. Metodologia	8
2.1 Granulometro Laser	8
2.2 Analizzatore Elementare CHNS-O	9
2.3 Spettrometro di Fluorescenza a Raggi X a Dispersione di Energia (EDXRF)	10
2.4 Gascromatografo-Spettrometro di Massa (GC-MS)	11
3. Preparazione e caratterizzazione del terreno denominato “Saliceto”	12
3.1 Trattamenti di Macinazione e Setacciatura	13
3.2 Controllo della Granulometria	13
3.3 Analisi del Contenuto in Carbonio e Azoto	16
3.4 Analisi Elementare	16
4. Caratterizzazione del rifiuto denominato “ACNA”	17
4.1 Controllo della Granulometria	17
4.2 Analisi del Contenuto in Carbonio e Azoto	19
4.3 Analisi Elementare	20
5. Prove di Miscelazione di “Saliceto” con “ACNA”	21
5.1 Controllo Omogeneità (Carbonio e Azoto)	21
5.2 Controllo Omogeneità (Elementi)	22
6. Miscelazione di “Saliceto” con “ACNA”	23
6.1 Controllo Omogeneità (Carbonio e Azoto)	24
6.2 Controllo Omogeneità (Elementi)	26
6.3 Controllo Omogeneità (Composti Organici)	27
7. Conclusioni	29
8. Bibliografia	29

1. Introduzione

L' Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici (APAT) è l'autorità pubblica preposta a garantire uno stato dell'ambiente accurato ed affidabile. E' compito quindi dell' APAT assicurare la comparabilità dei dati ambientali prodotti da tutti i laboratori ambientali presenti sul territorio nazionale mediante l'armonizzazione dei metodi analitici e dei protocolli di indagine.

In questo quadro, l'Agenzia ha realizzato un laboratorio per la produzione e la caratterizzazione di materiali di riferimento (MR) i quali vengono utilizzati per l'effettuazione di circuiti di interconfronto che vedono la partecipazione dei laboratori appartenenti al sistema delle agenzie ambientali regionali (ARPA) e provinciali (APPA).

L'impiego di materiali di riferimento consente di valutare le prestazioni analitiche dei diversi laboratori e di individuare eventuali scostamenti tra valori misurati e valori di riferimento.

La partecipazione alle riunioni di discussione tecnica tra i laboratori partecipanti ai circuiti di interconfronto consente ai diversi laboratori, inoltre, di predisporre dove necessario le opportune azioni correttive.

I MR sono materiali in cui i valori di una o più proprietà sono sufficientemente omogenei e ben stabiliti da misurazioni adeguate.

Essi devono essere preparati secondo criteri definiti a livello internazionale e devono avere le seguenti caratteristiche:

- elevata omogeneità tra le unità distribuite ai diversi laboratori partecipanti ai circuiti di interconfronto;
- elevata stabilità chimica, fisica e biologica almeno per tutta la durata del circuito di interconfronto;
- valori "attesi" di riferimento e relative incertezze per le caratteristiche di interesse.

1.1 Il MR Denominato “Suolo Contaminato”

Lo scopo di questo lavoro è stato la preparazione e la caratterizzazione di un materiale di riferimento denominato “ Suolo contaminato” che verrà utilizzato in un circuito di interconfronto nel quale i vari laboratori partecipanti saranno invitati ad eseguire determinazioni analitiche del contenuto di metalli ed inquinanti organici. Sarà quindi necessario preparare un terreno contaminato da opportuni livelli di metalli ed inquinanti organici in particolare fenoli clorurati e non, aniline clorurate e non, nitroderivati clorurati e non. Il livello di contaminazione del MR “Suolo contaminato” dovrebbe essere prossimo ai limiti riportati nel D. 471 allegato 1 colonna A (suoli ad uso verde-residenziale). Per la preparazione del MR si è pensato, in un primo momento, di utilizzare un suolo prelevato nell'area di Saliceto (CN), zona a monte dell'ex-industria chimica denominata “ACNA”.

Analisi del contenuto di sostanze contaminanti effettuate dall' ARPA-Piemonte ha però rilevato livelli troppo bassi di tali sostanze. Si è ritenuto quindi opportuno innalzare tali livelli miscelando “Saliceto” con un rifiuto. Per la preparazione del MR “Suolo contaminato” sono stati quindi utilizzati due tipi di terreno:

1. Terreno proveniente da Saliceto.
2. Rifiuto proveniente dall'ex-industria chimica “ACNA” presente a Cengio/Valle Bormida.

Il rifiuto proveniente dall' ACNA è ricchissimo di metalli e composti organici collegati alle attività dell' industria chimica. L'ACNA nasce nel 1892 come dinamitificio e nel 1919 si converte alla produzione di coloranti.

Una prima analisi delle sostanze contenute nel rifiuto (effettuata dall' ARPA-Piemonte) ha mostrato la presenza di elevate concentrazioni di ossidi di ferro (utilizzato dall'industria per la riduzione dei nitroderivati aromatici ad aniline), di aniline clorurate

e non, di nitroderivati aromatici clorurati e non, di fenoli clorurati e non ecc. I dati ottenuti sono riportati in tabella 1.

Sostanza	mg/kg
Anilina	1617
4-Cloroanilina	4816
2,6-Dicloroanilina	172
2,3-Dicloroanilina	>27600
2,4,6-Triclorofenolo	3003
3,5-Dicloroanilina	2681
Difeniletere	9023
3,4-Dicloroanilina	12445
2-Naftolo	6577
2,4,5-Tricloroanilina	8292
2,3,4-Tricloroanilina	321
Pentacloroanilina	33813
Antrachinone	>25000
1-Amminoantrachinone	49842
1-Cloro-3-Nitrobenzene	2827
Pentacloronitrobenzene	3335
1,4-Diclorobenzene	7783
1,2-Diclorobenzene	5237
1,2,4-Triclorobenzene	39388
1,2,3-Triclorobenzene	4411
1,2,3,4-Tetraclorobenzene	34818
1,1'-Bifenile	2970
Pentaclorobenzene	5958
Esaclorobenzene	4209
1,1'-Binaftalene	6775

Tabella 1

1.2 Lavorare in Sicurezza

In accordo al D.Lgs. 626 sulla sicurezza nei luoghi di lavoro, durante tutto lo svolgimento dell'attività sperimentale sui terreni contaminati da sostanze pericolose sono state adottate le necessarie misure di prevenzione dei rischi associati all'esposizione a tali sostanze. In particolare si è fatto uso di guanti, camici, cuffie,

maschere opportune nonché di “glove box” nelle operazioni di macinatura ed imbottigliamento dei materiali.

2. Metodologia

L'attività progetto è stata approvata nell'ambito della certificazione ISO 9001 e tale certificazione è stata seguita durante l'esecuzione di tutte le attività sperimentali.

La strumentazione principale utilizzata durante le suddette attività è consistita nelle seguenti apparecchiature:

- Setacciatore analitico (ditta Retsch, modello AS400) e mulino rotante (ditta Retsch modello DR 100) per le operazioni di setacciatura e macinazione di “Saliceto”.
- Granulometro a diffrazione laser (ditta Sympatec Helos, modello H1550) per la determinazione della distribuzione granulometrica dei terreni.
- Analizzatore elementare (ditta Perkin Elmer, modello PE 2400 serie II) per l'analisi del contenuto in Carbonio e Azoto.
- Spettrometro di fluorescenza a raggi X (ditta Spectro, modello X-Lab 2000) per l'analisi elementare.
- Gascromatografo interfacciato con spettrometro di massa per la determinazione dei composti organici.

2.1 Granulometro Laser

Il Granulometro Laser utilizzato consente la determinazione della distribuzione granulometria di un campione attraverso lo scattering di un'unica sorgente laser (He-Ne con lunghezza d'onda 632,8 nm) con cavo a fibra ottica e unità di espansione a fascio fisso secondo il principio di Fraunhofer. La luce laser viene dispersa a causa dell'interazione della luce stessa con le particelle del campione in analisi. Di solito le particelle di piccole dimensioni

determinano angoli di diffrazione più grandi. A valle della dispersione, la luce viene focalizzata da un sistema di lenti (lenti di Fourier) con una lunghezza d'onda focale variabile che incide sull'intervallo di misurazione. Il modello di granulometro utilizzato ha la possibilità di installare fino a 5 campi di misura intercambiabili (lenti di Fourier) al fine di ottenere una suddivisione del campo di misura in differenti intervalli che permettono la misurazione delle dimensioni delle particelle da 0,18 μm a 875 μm . Attualmente sono installate due lenti, R2 e R5, alle quali corrispondono i seguenti intervalli di misura: 0,25 μm – 87,5 μm e 0,5 μm – 875 μm . Il campo di misura viene settato in maniera automatica e gestito attraverso il software Windox4. L'analizzatore granulometrico è in grado di analizzare polveri asciutte, grazie al sistema di dispersione a secco (Rodas) ed è in grado di lavorare con sospensioni ed emulsioni attraverso il sistema di dispersione ad umido (Succell).

2.2 Analizzatore elementare CHNS-O

L'analizzatore elementare utilizzato è una sorta di gascromatografo costituito da: una camera di combustione, 2 colonne di separazione per i gas di combustione e 1 rivelatore. I campioni pesati in capsule di stagno sono introdotte in un tubo di quarzo verticale mantenuto intorno a 1000°C, attraverso il quale fluisce una corrente costante d'elio, temporaneamente arricchita con ossigeno puro che dà luogo ad una “flash combustion” con conseguente conversione di tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti gassosi. I gas di combustione vengono fatti passare, in corrente d'elio, su opportuni catalizzatori, per completare il processo di ossidazione, e quindi su strato di rame per ridurre gli ossidi di azoto ad azoto molecolare. Successivamente la miscela gassosa viene separata per gascromatografia e CO₂, N₂, H₂O e SO₂ sono rilevati da un rivelatore a conducibilità termica.

La taratura dello strumento viene effettuata mediante combustione di un materiale di riferimento (Acetanilide) a composizione certificata; i dati ottenuti vengono memorizzati dallo strumento e fungono da riferimento per l'analisi dei campioni.

2.3 Spettrometro di Fluorescenza a Raggi X a Dispersione di Energia (EDXRF).

Lo spettrometro di fluorescenza a raggi X utilizzato si basa sull'emissione di fluorescenza X. L'emissione di fluorescenza X, prodotta irraggiando il campione con raggi X si manifesta quando il fotone incidente ha un'energia sufficientemente elevata da provocare in un atomo l'emissione di un elettrone dagli orbitali più interni. La vacanza lasciata libera può essere riempita da elettroni appartenenti ad orbitali più esterni producendo l'emissione di un fotone X con un'energia caratteristica dell'elemento chimico eccitato e pari alla differenza di energia fra i due orbitali coinvolti nella transizione. La misura dei raggi X emessi dal campione in esame consente dunque di individuare univocamente gli elementi chimici presenti in esso.

Lo spettrometro di fluorescenza utilizzato in questo lavoro è uno strumento a dispersione di energia: i campioni vengono irradiati e i raggi X emessi vengono misurati con un contatore proporzionale che funge direttamente da sistema di dispersione.

Inoltre il fascio di raggi X piuttosto che irradiare direttamente il campione irraggia prima un bersaglio secondario in grado di emettere radiazione X monocromatica o polarizzata e poi questa irraggia il campione. I bersagli sono di tre tipi:

- Molibdeno, che emette radiazione monocromatica.
- Allumina, che emette radiazione polarizzata.
- Grafite polarizzata che emette radiazione monocromatica e polarizzata.

Ogni bersaglio eccita un particolare insieme di elementi. Scegliendo opportunamente questo emettitore secondario, si possono raggiungere maggiori sensibilità per determinati elementi che altrimenti sarebbe difficile riuscire ad analizzare.

L'EDXRF è un metodo di analisi non distruttivo che richiede una preparazione del campione piuttosto semplice. Il campione da analizzare viene mescolato, negli opportuni rapporti, con una cera che serve da aggregante. Questa miscela viene poi introdotta all'interno di una pastigliatrice (pressa) in modo da trasformarla in una pasticca di dimensioni e caratteristiche superficiali adeguate ad essere introdotta nello spettrometro ed analizzata dallo stesso.

Lo strumento consente di effettuare più scansioni dello stesso campione. Nel nostro lavoro abbiamo ritenuto opportuno effettuare in tutte le misure EDXRF cinque scansioni dello stesso campione e considerare poi il valore medio come valore rappresentativo per quel determinato campione. In tutte le tabelle relative a misure effettuate con EDXRF la concentrazione dell'elemento che compare è la media aritmetica delle cinque misure dello stesso elemento effettuate sullo stesso campione.

2.4 Gascromatografo-Spettrometro di Massa (GC-MS).

La determinazione del contenuto di composti organici è stata effettuata presso i laboratori dell'Arpa Piemonte (Alessandria) utilizzando un gascromatografo interfacciato con uno spettrometro di massa. Il gascromatografo dotato di iniettore "splitless" è stato utilizzato con il seguente programma di temperatura:

- 40°C per 0,50 min;
- 10°C/min a T=290°C per 15 min;
- post run a T=305°C per 3 min.

L'unità spettrometro di massa consente di effettuare due tipi di scansione: una basata sulla corrente ionica totale (SCAN) ed un'altra basata sulla corrente di ioni selezionati (SIM). In questo

lavoro i campioni sono stati analizzati sia in modalità SCAN che in SIM. La preparazione dei campioni da iniettare nel gascromatografo è avvenuta nel modo seguente:

-Estrazione con CH_2Cl_2 mediante estrattore accelerato con solvente sotto pressione (ASE) utilizzando i seguenti valori di pressione (p) e temperatura (T):

p = 1500 psi ; T = 100°C per 5 minuti ; senza preriscaldamento; “flush”= 60%.

Il ciclo è stato ripetuto 2 volte. La cella per l'estrazione è stata riempita con 1g di campione di terreno e mescolata con un coadiuvante di filtrazione (Hydromatrix) fino al riempimento della cella stessa. Al campione è stata aggiunta tramite Gilson la miscela degli standard interni deuterati (2 µg di ognuno) utilizzati per la determinazione strumentale al GC-MS secondo il metodo EPA 8270D. Gli standard deuterati aggiunti sono:

- 1) 1,4 – Diclorobenzene D4;
- 2) Naftalene D8;
- 3) Acenaftene D10;
- 4) Crisene D12;
- 5) Fenantrene D10;
- 6) Fenilene D12.

-L'estratto così ottenuto è stato fatto passare su Na_2SO_4 (per eliminare l'umidità) e portato a 10 ml mediante evaporatore rotante.

-Il campione in questo modo preparato era pronto per essere iniettato in GC-MS.

3. Preparazione del Terreno denominato “Saliceto”.

Il terreno “Saliceto” prima di essere miscelato al rifiuto “ACNA” ha subito una serie di trattamenti finalizzati ad ottenere una

determinata granulometria che garantisce successivamente una buona omogeneizzazione con il rifiuto “ACNA”.

I trattamenti effettuati sono stati nell'ordine:

- 1) Essiccazione del terreno in stufa a 50° C per 2 settimane.
- 2) Macinazione e setacciatura.
- 3) Controllo della granulometria.

Successivamente il terreno è stato sottoposto ad analisi di tipo chimico per la determinazione del contenuto di Carbonio ed Azoto (mediante analizzatore elementare CHNS-O) e del contenuto di elementi metallici (mediante EDXRF).

3.1 Trattamenti di Macinazione e Setacciatura.

51,3 kg di terreno essiccato sono stati setacciati un po' alla volta mediante l'utilizzo di un setacciatore analitico. I vagli utilizzati sono stati nell'ordine:

- 2mm
- 1mm
- 0,5 mm
- 0,125 mm.

E' stato raccolto sia il passante che il trattenuto a 0,125mm.

Queste due frazioni sono state quindi sottoposte a macinazione in mulino rotante per ottenere un terreno con granulometria inferiore ai 90µm.

Alla fine dai 51,3 kg di terreno di partenza si sono ottenuti circa 18 kg di terreno di granulometria opportuna.

3.2 Controllo della granulometria

Il controllo della granulometria è stato effettuato utilizzando il granulometro a diffrazione laser con il sistema di dispersione ad umido (Sympatec SUCELL) e con il sistema di dispersione a secco (Sympatec RODOS).

I risultati ottenuti con il primo sistema sono mostrati in figura 1 mentre i risultati ottenuti con il secondo sistema sono mostrati in figura 2.

Dimens./mm	Distribuz.Cumul./%
4,50	14,17
5,50	17,40
6,50	20,44
7,50	23,32
9,00	27,35
11,00	32,28
13,00	36,77
15,50	41,84
18,50	47,29
21,50	52,19
25,00	57,34
30,00	63,90
37,50	72,33
45,00	79,30
52,50	84,96
62,50	90,67
75,00	95,30
90,00	98,22
105,00	99,43
125,00	99,95
150,00	100,00
180,00	100,00
215,00	100,00

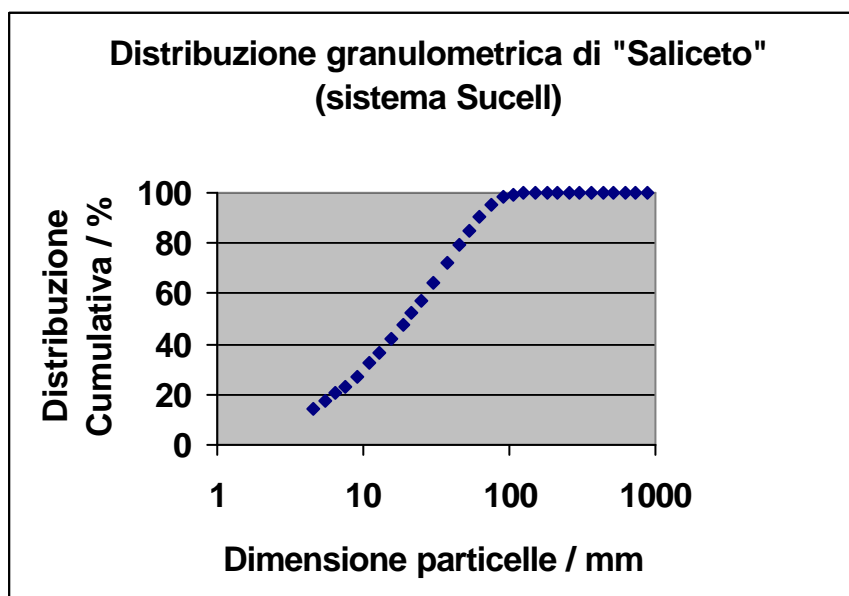


Figura 1

Dimens./mm	Distribuz.Cumul./%
4,50	10,56
5,50	13,02
6,50	15,39
7,50	17,66
9,00	20,91
11,00	25,02
13,00	28,88
15,50	33,44
18,50	38,56
21,50	43,39
25,00	48,70
30,00	55,76
37,50	65,27
45,00	73,46
52,50	80,31
62,50	87,41
75,00	93,34
90,00	97,21
105,00	98,91
125,00	99,72
150,00	100,00
180,00	100,00
215,00	100,00

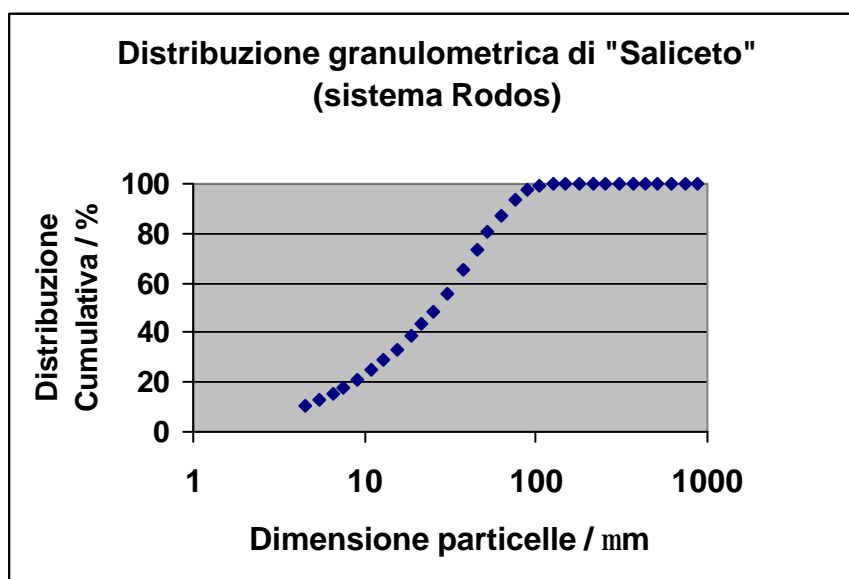


Figura 2

L'analisi con il sistema di dispersione Sucell ha dato come risultato che il 95,3 % delle particelle ha una granulometria inferiore a 75µm mentre l'analisi con il sistema di dispersione Rodos ha fornito come risultato che il 93,34 % delle particelle ha una granulometria inferiore a 75 µm.

3.3 Analisi del Contenuto in Carbonio e Azoto

Per determinarne il contenuto in Carbonio ed Azoto il terreno è stato analizzato mediante analizzatore elementare CHNS-O.

Sono state effettuate misure su 5 campioni diversi. I risultati corredati di media, deviazione standard e coefficiente di variazione percentuale (CV%) sono mostrati in tabella 1. La percentuale media di Carbonio è risultata pari all' 1,93%, quella di Azoto allo 0,03%.

Campione	% C	%N
1	1,86	0,02
2	1,88	0,03
3	1,89	0,02
4	2,06	0,04
5	1,96	0,03
Media	1,93	0,03
Dev. Stand.	0,08	0,01
CV%	4,24	29,88

Tabella 1.

3.4 Analisi Elementare

L'analisi elementare effettuata mediante EDXRF ha fornito i risultati mostrati in tabella 2:

	Al (mg/g)	Si (mg/g)	S (mg/g)	Ca (mg/g)	Cr (mg/g)
Media	86100	261440	551,9	20371,3	539,9
Dev. Stand.	1096,59	750,999	11,4849	439,624	29,9964
CV%	1,37363	0,28726	2,08092	2,15805	5,55558
	Fe (mg/g)	Ni (mg/g)	Cu (mg/g)	As (mg/g)	Pb (mg/g)
Media	42030	244,7	33,9	36,7	50,4
Dev. Stand.	79,8212	12,0318	1,08285	0,86426	1,00157
CV%	0,18992	4,91628	3,18861	2,35195	1,98803

Tabella 2

4 Caratterizzazione del Rifiuto Denominato “ACNA”.

Prima di essere miscelato con il terreno “saliceto” il rifiuto proveniente dalle lavorazioni industriali dell’ ACNA è stato caratterizzato dal punto di vista granulometrico e dal punto di vista chimico con l’analisi del contenuto in Carbonio ed Azoto e del contenuto di tutti gli elementi.

4.1 Controllo della granulometria

Il controllo della granulometria è stato fatto con lo stesso granulometro laser utilizzato per la caratterizzazione di “Saliceto”.

L’analisi è stata effettuata con sistema di dispersione a umido (Sucell). I risultati sono mostrati in figura 3.

Dimens./mm	Distribuz.Cumul./%
0,45	1,38
0,55	2,07
0,65	2,79
0,75	3,53
0,90	4,66
1,30	7,79
1,55	9,80
1,85	12,26
2,15	14,75
3,00	21,83
3,75	27,92
4,50	33,61
5,25	38,74
6,25	44,79
9,00	58,09
10,50	63,83
12,50	70,26
15,00	76,77
18,00	82,83
21,50	88,13
25,50	92,44
30,50	95,94
36,50	98,26
43,50	99,42
61,50	99,99
73,50	100,00
87,50	100,00

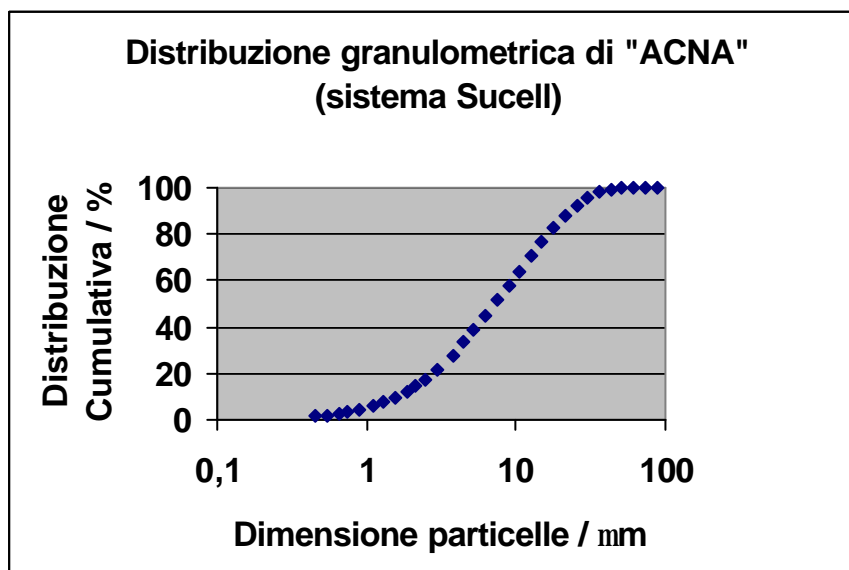


Figura 3

L'analisi ha dato come risultato che il 99,99% delle particelle ha una granulometria inferiore a 61,50 μm .

4.2 Analisi del Contenuto in Carbonio e Azoto

La percentuale di Carbonio ed Azoto contenuta nel rifiuto "ACNA" è stata determinata sia sul rifiuto tal quale che sulle ceneri ottenute in seguito a calcinazione del rifiuto in muffola a 900°C. L'analizzatore elementare utilizzato è lo stesso che è stato impiegato per l'analisi di "Saliceto". I risultati ottenuti dall'analisi del tal quale sono mostrati in tabella 3 mentre i risultati ottenuti analizzando le ceneri sono mostrati in tabella 4.

Campione	% C	%N
1	2,87	-0,03
2	2,73	0,03
3	3,05	0,09
4	3,00	0,06
5	1,99	0,03
Media	2,73	0,04
Dev. Stand.	0,43	0,04
CV%	15,79	123,60

Tabella 3

Campione	% C	%N
1	0,03	-0,04
2	0,04	-0,05
3	0,05	-0,05
4	0,03	-0,05
5	0,03	-0,05
Media	0,04	-0,05
Dev. Stand.	0,01	-0,05
CV%	24,85	-9,32

Tabella 4

4.3 Analisi Elementare

L'analisi elementare è stata effettuata con lo stesso spettrometro utilizzato per l'analisi di "Saliceto". La determinazione è stata effettuata sia sul tal quale che sulle ceneri ottenute dopo calcinazione a 900° C in muffola del tal quale. I risultati relativi al tal quale sono mostrati in tabella 5 mentre quelli relativi alle ceneri si trovano in tabella 6.

	Al (mg/g)	Si (mg/g)	S (mg/g)	Ca (mg/g)	Cr (mg/g)
Media	14715,3	44919,3	11390	39530,7	454,9
Dev. Stand.	912,272	2884,34	712,4	1971,55	15,9254
CV%	6,19947	6,42116	6,25461	4,98739	3,50033
	Fe (mg/g)	Ni (mg/g)	Cu (mg/g)	As (mg/g)	Pb (mg/g)
Media	340867	341,9	910,4	220,1	859,9
Dev. Stand.	5511,11	16,597	15,0888	4,5124	21,7566
CV%	1,6168	4,85359	1,6574	2,05034	2,53015

Tabella 5

	Al (mg/g)	Si (mg/g)	S (mg/g)	Ca (mg/g)	Cr (mg/g)
Media	15405,71	47105	17140	48628,6	547,9
Dev. Stand.	1082,673	1936,82	973,471	1103,95	34,8457
CV%	7,028	4,112	5,68	2,27	6,36
	Fe (mg/g)	Ni (mg/g)	Cu (mg/g)	As (mg/g)	Pb (mg/g)
Media	379806,70	380,9	963,1	244,1	913,9
Dev. Stand.	8409,048	21,8301	50,0121	12,0968	23,1655
CV%	2,214	5,732	5,193	4,955	2,535

Tabella 6

5. Prove di Miscelazione di “Saliceto” con “ACNA”

La miscela di prova di “Saliceto” con “ACNA” è stata preparata utilizzando il 70% di “Saliceto” ed il 30% di “ACNA” . La bottiglia di vetro contenente la miscela è stata poi messa a mescolare per 48 ore in un agitatore rotante a rovesciamento.

Dopo 48 ore la bottiglia è stata rimossa dal mescolatore e posta in posizione orizzontale. Mantenendo la bottiglia in questa posizione sono stati prelevati 10 campioni di miscela da punti diversi. I 10 campioni di miscela sono stati quindi analizzati per la valutazione del grado di omogeneità raggiunto.

5.1 Controllo Omogeneità (Carbonio e Azoto)

La determinazione del contenuto di Carbonio ed Azoto in ognuno dei 10 campioni è stata effettuata con lo stesso analizzatore elementare CHNS-O utilizzato per le analisi di “Saliceto” ed “ACNA”. I risultati, mostrati in tabella 7, indicano un buon livello di omogeneità nel contenuto di Carbonio e Azoto.

Campione	% C	%N
1	2,28	0,12
2	2,31	0,13
3	2,22	0,12
4	2,23	0,12
5	2,14	0,11
6	2,29	0,12
7	2,27	0,12
8	2,28	0,12
9	2,24	0,12
10	2,27	0,12
Media	2,25	0,12
Dev. Stand.	0,05	0,0047
CV%	2,15	3,93

Tabella 7

5.2 Controllo Omogeneità (Elementi)

Le prove di omogeneità nel contenuto di elementi sono state effettuate mediante lo stesso spettrometro EDXRF utilizzato per le analisi di “Saliceto” e di “ACNA”. Dai risultati mostrati in tabella 8/A e 8/B si può osservare che gli unici elementi ad avere un CV% un po' alto sono il Rame e lo Zolfo mentre gli altri elementi presentano CV% abbastanza basso il che indica una buona omogeneità.

Campione	Al (mg/g)	Si (mg/g)	S (mg/g)	Ca (mg/g)	Cr (mg/g)
1	61670	199860	3483,8	27406	559,7
2	61994	204380	3494,8	27940	562,94
3	61394	205460	3406	27832	564,74
4	59662	195780	3266,2	26622	569,7
5	60830	199920	3567,6	27524	573,02
6	60550	201975	3470,5	27830	568,475
7	60826	203460	3665,6	27870	551,76
8	61498	201160	3722,8	27728	563,6
9	62318	200300	3638	27580	568,54
10	61308	203340	3484	27762	560,48
Media	61205	201563,5	3519,93	27609,4	564,2955
Dev. Stand.	767,67	2805,72	134,01	385,47	6,11
CV%	1,3	1,4	3,8	1,4	1,1

Tabella 8/A

Campione	Fe (mg/g)	Ni (mg/g)	Cu (mg/g)	As (mg/g)	Pb (mg/g)
1	127500	311,04	284,1	87,24	283,4
2	127800	307,54	280,64	85,44	284,76
3	127560	307,98	283,66	85,94	290,86
4	125160	305,88	271,2	85,18	280,74
5	127120	308,34	285,66	84,68	287,22
6	126250	304,875	278,6	84,775	285,45
7	126040	303,78	306,8	86	287,22
8	126060	307,7	279,06	83,08	284,22
9	127240	305,38	275,4	84,42	281,4
10	126860	312,26	275,96	84,76	286,22
Media	126759	307,4775	282,108	85,1515	285,149
Dev. Stand.	847,72	2,67	9,74	1,11	2,98
CV%	0,7	0,9	3,5	1,3	1,0

Campione	Cl (%)	Zn (mg/g)	Hg (mg/g)
1	0,032858	144,96	24,32
2	0,030306	142,24	25,96
3	0,030654	145,44	22,32
4	0,034	144,02	22,72
5	0,030286	143,84	23,10
6	0,0303	143,9	24,03
7	0,030486	145,2	24,42
8	0,032514	141,54	23,78
9	0,031902	146,06	23,94
10	0,033058	144,44	23,56
Media	0,0316	144,10	23,68
Dev. Stand.	0,0014	1,23	1,48
CV%	4,4	0,9	6,2

Tabella 8/B

6. Miscelazione di “Saliceto” con “ACNA”

La miscelazione vera e propria di “Saliceto con “ACNA” è stata effettuata utilizzando la stessa percentuale dei due componenti usata nelle prove di miscelazione (70% di “Saliceto” e 30% di “ACNA”). I 1000 g di miscela preparati sono stati messi ad omogeneizzare per 12 giorni all'interno di un miscelatore rotante. Dopo 12 giorni il miscelatore è stato bloccato e dal contenitore mantenuto in posizione orizzontale sono stati prelevati 5 campioni

di miscela da punti diversi. I 5 campioni sono stati quindi analizzati per valutare il grado di omogeneità raggiunto.

6.1 Controllo Omogeneità sul “bulk” (Carbonio e Azoto)

La determinazione del contenuto di Carbonio in ognuno dei 5 campioni è stata effettuata con lo stesso analizzatore elementare CHNS-O utilizzato per le analisi di “Saliceto” , “ACNA” e della miscela “ACNA”/ “Saliceto” di prova. L’analisi di ogni campione è stata ripetuta tre volte. I risultati dove viene riportata la media delle 3 misure su ogni campione e la media delle medie sui 5 campioni sono riportati in tabella 9.

Campione	replica	%C
1	A	2,14
1	B	2,17
1	C	2,15
	media	2,15
	dev.stand.	0,02
	CV %	0,71
Campione	replica	%C
2	A	2,19
2	B	2,16
2	C	2,21
	media	2,19
	dev.stand.	0,03
	CV %	1,15
Campione	replica	%C
3	A	2,23
3	B	2,42
3	C	2,16
	media	2,27
	dev.stand.	0,13
	CV %	5,93
Campione	replica	%C
4	A	2,19
4	B	2,23
4	C	2,20
	media	2,21
	dev.stand.	0,02
	CV %	0,94
Campione	replica	%C
5	A	2,17
5	B	2,26
5	C	2,33
	media	2,25
	dev.stand.	0,08
	CV %	3,56
media delle medie		2,21
dev stand delle medie		0,048
CV% tra le medie		2,16

Tabella 9

6.2 Controllo Omogeneità sul “bulk” (Elementi)

Le prove di omogeneità dei 5 campioni nel contenuto di elementi è stato effettuato con lo stesso strumento EDXRF utilizzato per le analisi di “ACNA”, “Saliceto” e della miscela di prova “ACNA”/“Saliceto”. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 10.

Campione	Al (mg/g)	Si (mg/g)	S (mg/g)	Ca (mg/g)	Cr (mg/g)
1	59576	193020	3674,4	26196	428,14
2	58218	189680	3563,2	25952	443,1
3	59182	192280	3708,8	26724	443,22
4	58146	191540	3641,2	26566	445,88
5	64200	209440	3751,2	27270	402,8685
Media	59864	195192	3667,76	26541,6	432,64
Dev. Stand.	2500	8061	71,29	507,8	18,05
CV%	4	4	1,9	1,9	4,2
Campione	Fe (mg/g)	Ni (mg/g)	Cu (mg/g)	As (mg/g)	Pb (mg/g)
1	131520	260,26	279,1	86,92	279,24
2	128840	259,28	278,9	85,18	278
3	132020	264,18	291,6	89,46	288,54
4	132000	265,14	288,68	88,22	287,3
5	135360	260,24	260,24	87,9	278,28
Media	131948	261,82	284,57	87,54	282,27
Dev. Stand.	2318	2,64	6,54	1,6	5,19
CV%	2	1	2,3	1,8	1,8
Campione	Cl (mg/g)	Zn (mg/g)	Hg (mg/g)		
1	0,041012	143,58	18,96		
2	0,044948	142,22	18,92		
3	0,040184	147,96	20,44		
4	0,04404	146,52	28,32		
5	0,04229	144,66	20,88		
Media	0,0425	144,99	21,5		
Dev. Stand.	0,002	2,29	3,91		
CV%	4,7	1,6	18,2		

Tabella 10

6.3 Controllo Omogeneità sul “bulk”

(Composti Organici)

La determinazione dei composti organici è stata effettuata mediante GC/MS seguendo la procedura descritta precedentemente. Per l'analisi in modalità SCAN ciascun campione è stato iniettato come 9/10 cioè concentrato mentre per l'analisi in modalità SIM il campione è stato iniettato come 1/10. Per ognuno dei 5 campioni è stato determinato il rapporto tra l'area del picco della sostanza in esame e l'area del picco dello standard interno rispetto a cui quella sostanza viene determinata. Sono stati quindi calcolati i CV% tra i rapporti dei 5 campioni. Questi valori sono riportati in tabella 11 (modalità SIM) ed in tabella 12 (modalità SCAN).

SIM su 1/10	
Sostanza	CV%
1,4-diclorobenzene	11,67
1,2-diclorobenzene	13,86
1,2,4-triclorobenzene	7,89
1,2,3-triclorobenzene	10,14
1,2,4,5-tetraclorobenzene	7,32
2,3-dicloroanilina	3,36
1,2,3,4-tetraclorobenzene	3,19
1,1'-bifenile	10,82
difeniletere	18,42
2,4,6-tricloroanilina	4,72
pentaclorobenzene	3,30
esaclorobenzene	5,18
pentacloronitrobenzene	4,03
pentacloroanilina	3,10
antrachinone	7,40
1-amminoantrachinone	24,36
1,1'-dinaftalene	3,72
crisene	3,98

Tabella 11

SCAN su 9/10	
Sostanza	CV%
1,4-diclorobenzene	10,26
1,2-diclorobenzene	14,25
2-cloroanilina	15,62
1,2,4-triclorobenzene	13,09
4-cloroanilina	15,68
1,2,3-triclorobenzene	14,77
1-cloro-3-nitrobenzene	10,84
2,6-dicloroanilina	10,75
1-cloro-(2+4)-nitrobenzene	13,65
1,2,4,5-tetraclorobenzene	13,16
2,3-dicloroanilina	11,70
2,5-dicloronitrobenzene	11,83
2,4,6-triclorofenolo	13,70
1,2,3,4-tetraclorobenzene	13,32
1,1'-bifenile	17,60
3,4-dicloronitrobenzene	17,82
2,3-dicloronitrobenzene	13,69
difeniletere	18,99
3,5-dicloroanilina	16,99
2,4,6-tricloroanilina	13,16
3,4-dicloroanilina	22,67
acenaftene	11,98
pentaclorobenzene	13,74
2,4,5-tricloroanilina	15,64
naftolo	17,48
2,3,4-tricloroanilina	15,09
esaclorobenzene	12,19
pentacloronitrobenzene	12,09
pentacloroanilina	12,06
antrachinone	8,90
1-amminoantrachinone	17,11
1,1'-dinaftalene	11,39
crisene	13,05
benzo[b]fluorantene	16,38
indenopirene	22,86

Tabella 12

Dai dati riportati si nota come lo scarto tipo migliori nell'analisi in SIM questo perché in SIM diminuendo il rumore di fondo il picco migliora e l'integrazione dell'area sottesa dal picco è più accurata.

Inoltre possiamo dire che il materiale in questione è omogeneo anche con CV% dell'ordine del 15%. Per chiarire se lo scarto tipo è associato alla metodica propria di estrazione uno stesso campione

è stato estratto più volte e valutato il CV% e risultando questo simile a quello presente nella tabella sopra riportata possiamo affermare che a quella analisi “nella sua completezza” tale è il valore di incertezza che si deve associare.

7. Conclusioni

Da tutte le prove effettuate sia sui due materiali separatamente che poi sul “bulk” finale della miscela dei due terreni, si può ritenere che il materiale prodotto ha raggiunto una sufficiente omogeneità da poter essere candidato come Materiale di Riferimento APAT RM009 e conseguentemente imbottigliato.

Una verifica definitiva dell’omogeneità dovrà essere condotta all’interno di una singola bottiglia e “tra” varie bottiglie (generalmente cinque).

Questo nuovo materiale di riferimento verrà utilizzato prima tutto per uno studio collaborativo sulla caratterizzazione di siti di bonifica; potrà, inoltre, essere utilizzato per l’organizzazione di circuiti di interconfronto tra i laboratori delle ARPA/APPA sull’analisi di composti organici ed elementi metallici. Per quest’ultimo utilizzo sarà necessario una ulteriore caratterizzazione che dovrà identificare un valore di riferimento per i parametri che si vorranno comparare. Durante l’effettuazione del circuito di interconfronto dovrà essere controllata la stabilità dei diversi composti o dei metalli.

8. Bibliografia

- 1.European Commission, SMTP Programme. Guidelines for the production and certification of BCR reference materials. Doc. BCR/01/97 – Part A Recommendations to proposers of reference materials projects, 1997.
- 2.A.M.H. van der Veen, T. Linsinger, A. Lamberty, J. Pauwels; “Uncertainty calculations in the certification of reference

- materials. 3. Stability study”, Accreditation Quality Assurance 6, pp. 257-263, 2001.
3. IAEA (Vienna), Histo a software for elaboration of PT results – IAEA Interregional Training Course on Organizational, Reporting and Certification Aspects of Proficiency Testing, 8-19 March 2004.
4. Technical brief No. 6. Robust statistics: a method of coping with outliers, Apr 2001 (Royal Society of Chemistry 2001). AMC Technical Briefs can be found via http://www.rsc.org/lap/rsccom/amc/amc_index.htm.
5. ISO 5725-2:1994. International Organization for Standardization, Geneva, 1994
6. APAT Rapporti 49/2005 Interconfronto IC001- Sedimenti lacustri, pp. 7-16
7. APAT Rapporti 67/2006 Rapporto Conclusivo Interconfronto APAT-IC002, Final Report Proficiency Test APAT-IC002, Metalli in Compost, pp. 7-20.