ALLEGATO I

Metodo di campionamento e di analisi per la misura delle concentrazioni di massa totale e per speciazione chimica del materiale particolato PM10 e PM 2.5

1. FINALITA'

Il presente allegato descrive due procedure analitiche per la determinazione delle specie chimiche presenti nel particolato atmosferico campionato su membrana filtrante, la prima finalizzata alla determinazione delle specie ioniche solubili in acqua, la seconda alla determinazione della speciazione del carbonio tra le forme carbonio organico (OC) e carbonio elementare (EC).

2. TERMINI E DEFINIZIONI

Per gli scopi di questo metodo si applicano i seguenti termini e definizioni.

2.1 Analita
Sostanza oggetto d'indagine quali/quantitativa, la cui presenza nel substrato deve essere confermata e quantificata.

2.2 Aria ambiente
Aria degli ambienti esterni, con esclusione di quella appartenente a luoghi di lavoro.

2.3 Carbonio elementare (EC)
Frazione del carbonio totale in un campione di PM, caratterizzata da non-volatilità secondo uno specifico protocollo termo/ottico; viene rilasciato dal campione solo per ossidazione.

2.4 Carbonio organico (OC)
Frazione del carbonio totale in un campione di PM che volatilizza o pirolizza quando viene applicato uno specifico protocollo termo/ottico.

2.5 Carbonio inorganico (IC)
Frazione del carbonio totale appartenente a specie minerali, inclusi i carbonati.

2.6 Carbonio totale (TC)
Quantità totale di atomi di carbonio in un campione di PM; comprende EC, OC e IC

2.7 Membrana bianco di laboratorio
Membrana filtrante che non è stata trasportata al di fuori del laboratorio e che è stata sottoposta alla stessa procedura analitica utilizzata per le membrane su cui è stato operato il campionamento della polvere atmosferica

2.8 Membrana bianco di campo
Membrana filtrante che è stata sottoposta alla stessa procedura applicata alle membrane su cui è stato operato il campionamento della polvere atmosferica, ma attraverso la quale non è stata fatta passare aria ambiente.

2.9 Soluzione di riferimento
Soluzione usata per tarare lo strumento d'analisi chimica, contenente gli analiti d'interesse a concentrazioni opportune; viene preparata per diluizione di una soluzione madre, che contiene gli analiti al massimo grado di purezza possibile.

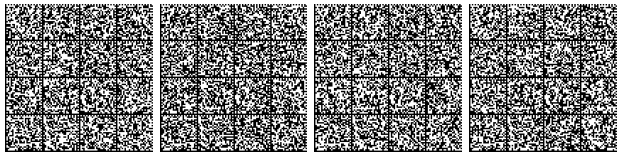
2.10 PM10
Materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM10 (norma UNI EN 12341), con un'efficienza di penetrazione del 50 per cento per materiale particolato di diametro aerodinamico pari a 10 µm.

2.11 PM2,5
Materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM2,5 (norma UNI EN 14907), con un'efficienza di penetrazione del 50 per cento per materiale particolato di diametro aerodinamico pari a 2,5 µm.

3. SIMBOLI E ABBREVIAZIONI

3.1 Simboli

γ_{amb} concentrazione di massa dello ione nell'aria ambiente, espressa in $\mu g/m^3$
a valore dell'area della superficie campionata della membrana filtrante, espressa in cm^2
B valore di carbonio misurato sulla porzione di membrana analizzata, espresso in $\mu gC/cm^2$
C_{amb} concentrazione di massa del carbonio nell'aria ambiente, espressa in $\mu g/m^3$
δ deviazione dalla retta di taratura
I_{blk} area cromatografica media del picco attribuibile allo ione nell'analisi delle membrane non campionate
I_{sam} area cromatografica del picco attribuibile allo ione nell'analisi della membrana campionata
k fattore di copertura, pari a 2 per un livello di fiducia del 95 %
m_{ext} massa di soluzione estraente, espressa in g
m_{ion} massa dello ione sulla membrana campionata, espressa in µg
R risoluzione cromatografica
s scarto tipo della ripetibilità analitica
t_x tempo di ritenzione del picco cromatografico, espresso in min
U_r incertezza estesa relativa (*relative expanded uncertainty)*: intervallo entro il quale si trova il valore del misurando con un più elevato livello di fiducia
$u(x)$ incertezza standard stimata di x (*estimated standard uncertainty)*



u_c Incertezza tipo composta (*combined standard uncertainty*): incertezza totale del risultato della misura
V_{amb} volume di aria ambiente campionato, espresso in m^3 (a temperatura e pressione ambiente)
V_{cal} pendenza della curva di taratura, espressa in g/µg.
x_{ext} frazione di massa dello ione nell'estratto, espressa in µg/g
w_x ampiezza del picco cromatografico, espressa in min

3.2 Abbreviazioni

EMEP Co-operative Program for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe
EUSAAR European Super-sites for Atmospheric Aerosol Research
IMPROVE US-Interagency Monitoring of Protected Visual Environments
NIOSH National Institute for Occupational Safety and Health
HDPE polietilene ad alta densità
PM materiale particellare sospeso in atmosfera
PyC carbonio prodotto dalla pirolisi del carbonio organico
R risoluzione cromatografica
UNI Ente Nazionale Italiano di Unificazione

4. PRINCIPIO DEL METODO

Il metodo consta di due fasi principali: il prelievo delle polveri sospese in aria ambiente, operato sul campo, e la successiva analisi chimica, effettuata in laboratorio.
Durante la prima fase (campionamento) la frazione di interesse delle polveri atmosferiche (PM10 o PM2,5) viene raccolta su una membrana filtrante in quarzo. Il campionamento viene effettuato aspirando attraverso la membrana un volume noto di aria mediante i sistemi di campionamento a basso volume (2,3 m^3/h) descritti rispettivamente nella norma UNI EN 12341:2001 e UNI EN 14907:2005. E' possibile utilizzare sistemi dotati di dispositivo automatico sequenziale per la sostituzione dei filtri. E' inoltre possibile utilizzare sistemi di misura della concentrazione di massa del particolato basati sull'attenuazione delle radiazioni beta, purché operanti su membrana da 47 mm di diametro, previa dimostrazione dell'equivalenza al metodo di riferimento eseguita in accordo alla "*Guide to the demontration of equivalence of ambient air monitoring methods – January 2010*". La durata del singolo campionamento è pari a 24 ore.
Al termine della prima fase le membrane vengono trasportate al laboratorio di analisi per la fase successiva.
Durante la seconda fase (analisi), le specie ioniche vengono estratte dalle membrane e sottoposte ad analisi strumentale per cromatografia ionica con rivelatore a conducibilità elettrica. Per la determinazione di EC ed OC le membrane vengono sottoposte, tal quali, ad analisi termo-ottica. Questa tecnica di analisi si basa su un processo di volatilizzazione ed ossidazione dei componenti carboniosi presenti nel campione di particolato atmosferico e sulla quantificazione dei gas rilasciati, con correzione ottica dell'annerimento dovuto alla pirolisi del OC che si verifica durante il processo.

5. PRELIEVO DELLE POLVERI

5.1 Controllo della strumentazione di campionamento

Devono essere pulite, prima dell'uso, le parti interne della testa di campionamento (*sampling inlet*), la linea di prelievo, ed ogni altra parte del campionatore che, secondo le istruzioni ed avvertenze del costruttore, possa venire a contatto con il filtro di raccolta delle polveri (es., il meccanismo di cambio dei filtri, i portafiltri ed i loro componenti). Ispezionare periodicamente (almeno ogni due settimane) le superfici d'impatto dell'impattore; se necessario, rimuovere la polvere depositata, pulirle e procedere ad un nuovo ingrassaggio.
Sul campionatore devono essere effettuati tutti i controlli di QA/QC previsti dalla norma UNI EN 14907 ed UNI EN 12341.

5.2 Preparazione delle membrane di campionamento

Le membrane in quarzo, di diametro pari a 47 mm, devono essere prive di leganti ed a basso contenuto di sodio e calcio. La loro manipolazione deve essere eseguita utilizzando pinzette a punta arrotondata e piatta, al fine di evitare contaminazioni e danneggiamenti.
Ogni membrana va ispezionata prima dell'uso, facendo attenzione che non siano presenti fori, sbavature, depositi, macchie, granelli, imperfezioni e non-uniformità del substrato. Le membrane che risultano in non perfetto stato di conservazione devono essere eliminate.
Ad ogni membrana deve essere assegnato un codice unico d'identificazione; la membrana deve essere quindi disposta in un contenitore di materiale appropriato (es.: HDPE) fornito d'etichetta. Il contenitore sarà usato per conservare e trasportare la membrana tra il laboratorio ed il luogo di campionamento e viceversa. Qualora risultasse necessario marcare la membrana ai fini identificativi (e non sia sufficiente etichettare il contenitore di trasporto), eseguire l'operazione ai margini della membrana stessa, in una sezione che non sarà analizzata in seguito (ad esempio, nel caso di membrane con anello esterno rimovibile, la marcatura deve essere fatta sull'anello).
Stabilire una sequenza di membrane e registrare l'operazione su un registro o su un supporto informatico, documentando la vita e le caratteristiche di ogni membrana. Se il sistema campionatore è del tipo sequenziale, che opera in automatico per un periodo stabilito, caricare il numero richiesto di membrane negli alloggiamenti porta-filtro e quindi nel caricatore dello strumento. L'insieme, pronto per l'impiego, deve essere sigillato e conservato tale nel trasporto, fino al momento del montaggio del caricatore all'interno del campionatore. Registrare quale membrana è collocata in ciascun alloggiamento e qual è la sua posizione nel caricatore.
Prevedere alcune membrane da utilizzare come "bianco di laboratorio". Manipolarle esattamente come i campioni reali, senza tuttavia trasportarle al luogo di campionamento.
Prevedere alcune membrane da utilizzare come "bianco di campo" (almeno una per ogni serie costituita da 15 membrane di campionamento). Trattare i "bianchi di campo" come se fossero campioni reali, trasportandoli al sito di campionamento, senza aspirare aria attraverso di essi, e mantenendoveli per un tempo equivalente a quello di permanenza dei campioni reali.
Per i "bianchi di campo" ed i "bianchi di laboratorio", l'analisi sarà condotta come per i campioni reali.

5.3 Raccolta e conservazione dei campioni

Nel caso di sistemi a singolo filtro, recuperare la membrana dal campionatore al termine del prelievo, quindi riporla in un contenitore da trasporto etichettato in modo inequivocabile e sigillarlo

per il trasporto al laboratorio di analisi. Nel caso di sistemi sequenziali, raccogliere la sequenza di membrane campionate, generalmente alloggiate all'interno di un caricatore, ed avvolgerla con un film isolante (p.es., alluminio e/o *parafilm*) per il trasporto al laboratorio di analisi.
Tutti i dettagli del campionamento devono essere annotati su registro o su supporto informatico (data di campionamento, volume campionato alle condizioni ambientali, eventuali interruzioni elettriche o malfunzionamenti, ed ogni altra informazione utile a valutare la qualità e rappresentatività del campione).
Il trasporto delle membrane campionate al laboratorio d'analisi deve avvenire, per ogni serie costituita da 15 filtri, entro due settimane dal termine del campionamento sull'ultimo filtro. Durante il trasporto le membrane devono essere mantenute ad un temperatura inferiore a 20°C. In laboratorio le membrane campionate devono essere conservate a temperature inferiori a 5°C; l'analisi deve essere eseguita entro 60 giorni dell'arrivo dei campioni.

6. ANALISI DELLE SPECIE IONICHE

6.1 Attrezzatura

6.1.1 Apparecchiature e materiali di laboratorio

I campioni, le soluzioni di misura e le soluzioni di riferimento devono essere mantenuti in contenitori inerti rispetto agli analiti misurati, ad esempio contenitori in polietilene ad alta densità (HDPE).
L'attrezzatura da laboratorio deve essere lavata a fondo e risciacquata accuratamente con acqua deionizzata prima dell'uso.
Oltre alle attrezzature di laboratorio ordinarie, sono necessari matracci per la conservazione degli standard e delle soluzioni di riferimento, dosatori a volume variabile, filtri monouso da siringa (diametro pori: 0,45 µm), vasca ad ultrasuoni, pinzette a punta arrotondata e piatta, provette in HDPE.

6.1.2 Strumentazione

Cromatografo ionico. In generale, consiste dei seguenti componenti: serbatoio per l'eluente ed unità di degassaggio, pompa per cromatografia liquida ad alte prestazioni, sistema di iniezione del campione (capillare tarato [*loop*] di appropriate dimensioni, ad esempio 0,02 mL, oppure dispositivo auto-campionatore), pre-colonna di guardia e colonna separatrice, soppressore, rivelatore a conducibilità, sistema di registrazione ed elaborazione del segnale.

6.2 Procedura di analisi

6.2.1 Estrazione

Utilizzando le pinzette, inserire ogni membrana all'interno di una provetta in HDPE; aggiungere un volume di acqua deionizzata quanto più piccolo possibile ma sufficiente a ricoprire completamente il campione (tipicamente, per filtri da 47 mm di diametro sono sufficienti 10 mL).
Sottoporre le provette contenenti i campioni ad erogazione di ultrasuoni per almeno 15 minuti. Gli estratti sono stabili solo per alcuni giorni e vanno analizzati entro 48 ore dal momento dell'estrazione.

6.2.2 *Analisi*

Per effettuare l'analisi in cromatografia ionica introdurre, mediante una siringa, un piccolo volume dell'estratto (non più di 0,5 mL) nel sistema di iniezione dello strumento, avendo l'accortezza di inserire un filtro monouso nella siringa di iniezione allo scopo di rimuovere fibre di quarzo o altri corpi di piccole dimensioni eventualmente presenti in sospensione.
All'interno dello strumento il campione viene miscelato con l'eluente e pompato attraverso la colonna di guardia e la colonna per la separazione cromatografica. Gli analiti sono determinati mediante misura della conducibilità elettrica, con o senza l'uso di un sistema di soppressione.
L'identificazione degli ioni si basa sui tempi di ritenzione dei picchi cromatografici; per assicurare la corretta identificazione dei singoli ioni è necessario che all'interno della stessa serie di analisi la variazione dei tempi di ritenzione non superi il 10 % e la risoluzione cromatografica (R) per ogni coppia di picchi successivi sia superiore ad 1. La risoluzione cromatografica R viene calcolata come due volte il rapporto fra la differenza dei tempi di ritenzione (t_x) divisa per la somma dell'ampiezza dei picchi (w_x) misurata alla base:

$$R = 2\,(t_2 - t_1) / (w_1 + w_2)$$

6.2.3 *Taratura*

Il cromatografo ionico deve essere tarato mediante soluzioni di riferimento contenenti concentrazioni note degli ioni di interesse. Le soluzioni di riferimento devono essere preparate a partire da campioni certificati e riferibili ai campioni nazionali/internazionali prodotti da Istituti Metrologici Primari o da ditte accreditate ISO 17025 e ISO Guide 34 per la produzione di materiali di riferimento. Tali campioni possono consistere di soluzioni liquide certificate o composti salini sotto forma solida.
La curva di riferimento si costruisce utilizzando almeno cinque soluzioni di riferimento ed una "di zero" (acqua deionizzata). L'intervallo di concentrazione delle soluzioni di riferimento dipende dai campioni da analizzare e deve includere concentrazioni più basse e più alte di quelle che si prevede di misurare. Tipicamente, soluzioni standard di taratura contenenti 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 mg/L degli ioni da determinare sono adatti per l'analisi della maggior parte dei campioni prelevati nelle stazioni rurali. Per l'analisi dei campioni prelevati nelle stazioni urbane può rendersi necessario aggiungere un livello superiore di taratura, corrispondente a 50 mg/L, oppure effettuare la diluizione del campione con acqua deionizzata.
Le soluzioni di riferimento, preparate utilizzando contenitori in HDPE, devono essere conservate a temperatura <5°C e sono stabili per una settimana. Prima del loro utilizzo è necessario riportarle a temperatura ambiente.
La curva di riferimento dovrà soddisfare i seguenti requisiti:

- avere un coefficiente di correlazione superiore a 0,99;
- essere statisticamente passante per lo zero;
- i residui dovranno essere casualmente distribuiti;
- nessun punto della curva di taratura dovrà deviare dalla concentrazione nominale di una quantità superiore alla ripetibilità analitica calcolata per quel dato valore di concentrazione, ovvero dovrà essere rispettata la seguente relazione:

$$\delta_i / s_i \leq 1$$

dove:
δ_i = deviazione dell'i-esimo punto di taratura dalla retta di taratura
s_i = scarto tipo della ripetibilità analitica

6.3 Controlli di qualità

6.3.1 Bianco dei reagenti

Deve essere effettuato, per ogni serie di analisi, un controllo dei valori di bianco dei reagenti e dei materiali utilizzati (siringhe, filtri monouso, provette); le concentrazioni degli ioni devono risultare inferiori al limite di rivelabilità. In caso contrario, identificarne le cause ed effettuare le necessarie azioni correttive.

6.3.2 Bianco di laboratorio delle membrane filtranti

Deve essere valutato il livello di bianco di ogni lotto di membrane utilizzate per il campionamento della polvere atmosferica, analizzando un minimo di dieci membrane appartenenti al lotto di produzione in esame e sottraendo a tutti i risultati, per ogni ione, il valore medio del bianco così ottenuto, qualora risultasse superiore al limite di quantificazione.

6.3.3 Bianco di campo delle membrane filtranti

Eseguire un "bianco di campo" per ogni serie di 15 filtri posti in campionamento. I risultati delle analisi eseguite sui "bianchi di campo" non devono deviare significativamente dai valori dei bianchi di laboratorio, con un livello di probabilità del 95 %. In caso di deviazioni superiori, identificarne le cause ed effettuare le necessarie azioni correttive.

6.3.4 Ripetibilità analitica

Lo scarto tipo relativo (espresso come coefficiente di variazione percentuale), misurato su 10 replicati contenenti una quantità di analita corrispondente ad una concentrazione intermedia nell'intervallo di taratura, deve essere inferiore al 5 %. In caso di deviazioni superiori, identificarne le cause ed effettuare le necessarie azioni correttive.
La misura della ripetibilità analitica deve essere effettuata un volta per anno.

6.3.5 Ripetibilità della fase estrattiva

Eseguire, per ogni ione, un minimo di sette coppie di determinazioni, estraendo ed analizzando due porzioni equivalenti della stessa membrana. La differenza tra le misure (determinata con il test di Student per il confronto di due serie di dati appaiati) non deve essere significativamente diversa da zero, con un livello di probabilità del 95 %. Calcolare, per ogni ione, lo scarto tipo della ripetibilità della fase estrattiva sui 14 valori ottenuti; il risultato deve essere inferiore al 5 %. In caso di test di Student significativo e scarto tipo superiore al 5 %, devono essere identificate le cause delle deviazioni ed effettuate le necessarie azioni correttive.
La misura della ripetibilità della fase estrattiva deve essere effettuata un volta per anno.

6.3.6 Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità (m_{MDL}), espresso in µg, deve essere calcolato, per ogni analita, come 3 volte lo scarto tipo di *n* bianchi di laboratorio, in accordo alla seguente formula:

$$m_{MDL} = 3\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\overline{m}_{blk} - m_{blk,i}\right)^2}{n-1}}$$

dove:

$\overline{m}_{blk}$ è il valore medio delle *n* misure di $m_{blk,i}$;
$m_{blk,i}$ è la massa di analita misurata sull'i-esimo filtro bianco, espressa in µg.
Ci si attende che questo limite risulti non superiore a 500 ng per membrana.

6.3.7 *Limite di quantificazione*
Il limite di quantificazione (m_{MQL}), espresso in µg, deve essere calcolato, per ogni analita, come 10 volte lo scarto tipo di *n* bianchi di laboratorio, in accordo alla seguente formula:

$$m_{MQL} = 10\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\overline{m}_{blk} - m_{blk,i}\right)^2}{n-1}}$$

dove:
$\overline{m}_{blk}$ è il valore medio delle *n* misure di $m_{blk,i}$;
$m_{blk,i}$ è la massa di analita misurata sull'i-esimo filtro bianco, espressa in µg.

6.3.8 *Carte di controllo*
Scelta una concentrazione intermedia nell'intervallo di taratura, deve essere costruita una carta di controllo analizzando, all'inizio di ogni serie di misure, un campione di controllo e registrando il valore ottenuto. Il campione di controllo deve essere costituito da una soluzione di riferimento con differente catena di riferibilità ai campioni nazionali/internazionali rispetto alle soluzioni di riferimento con cui è stata costruita la curva di taratura.

6.4 Calcolo dei risultati
La concentrazione di massa degli anioni e dei cationi è calcolata secondo la seguente equazione:

$$\gamma_{amb} = m_{ion} / V_{amb} \qquad [1]$$

dove:
γ_{amb} è la concentrazione di massa dello ione nell'aria ambiente, espressa in µg/m^3
m_{ion} è la massa dello ione sulla membrana campionata, corretta per il valore di bianco di membrana, espressa in µg
V_{amb} è il volume di aria ambiente campionato, espresso in m^3 (a temperatura e pressione ambiente).

La massa m_{ion} è calcolata secondo la seguente equazione:

$$m_{ion} = m_{ext}\, x_{ext} \qquad [2]$$

dove:
m_{ext} è la massa di soluzione estraente, espressa in g
x_{ext} è la frazione di massa dell'anione o del catione nell'estratto, corretta per il valore di bianco di membrana, espressa in µg/g

La frazione di massa x_{ext} è calcolata secondo la seguente equazione:

$$x_{ext} = (I_{sam} - I_{blk}) / V_{cal} \qquad [3]$$

dove:
I_{sam} è l'area cromatografica del picco attribuibile allo ione nell'analisi della membrana campionata
I_{blk} è l'area cromatografica media del picco attribuibile allo ione nell'analisi dei filtri bianchi
V_{cal} è la pendenza della curva di taratura, espressa in g/µg.

La formula indicata è valida se si utilizza la stessa quantità di soluzione estraente (espressa in massa) sia per i filtri campionati che per i filtri bianchi. In caso contrario, si deve inserire un fattore correttivo che tenga conto della differente quantità utilizzata.

6.5 Incertezza di misura

Le equazioni [1], [2] e [3] possono essere combinate ottenendo la seguente equazione:

$$\gamma_{amb} = \frac{m_{ext}\left(I_{sam} - I_{blk}\right)}{V_{amb}\, V_{cal}} \qquad [4]$$

La stima dell'incertezza di ogni singola misura può essere calcolata seguendo le indicazioni riportate nella norma ISO GUM (Guida all'espressione dell'incertezza di misura). Il calcolo fornisce l'incertezza tipo composta relativa per la misura della concentrazione di massa dell'analita $u_c(\gamma_{amb}) / \gamma_{amb}$:

$$\frac{u_c(\gamma_{amb})}{\gamma_{amb}} = \sqrt{\frac{u^2(m_{ext})}{m_{ext}^2} + \frac{u^2(I_{sam}) + u^2(I_{blk})}{(I_{sam} - I_{blk})} + \frac{u^2(V_{amb})}{V_{amb}^2} + \frac{u^2(V_{cal})}{V_{cal}^2}} \qquad [5]$$

dove *u(x)* è l'incertezza standard stimata di *x*.

L'incertezza estesa relativa, U_r, dei risultati della misura può essere calcolata come segue:

$$U_r = k\,\frac{u_c(\gamma_{amb})}{\gamma_{amb}}$$

dove *k* è il fattore di copertura, in genere pari a 2 per un livello di confidenza del 95 %.

Un esempio su come calcolare i diversi contributi all'incertezza di misura è riportato nell'allegato C della norma CEN/TR 16269:2011.

6.6 Artefatti e interferenze

La qualità dei risultati può essere influenzata da artefatti di campionamento e da interferenze analitiche.

Durante la fase di campionamento è possibile che si verifichino perdite di materiale particellare sulle pareti della linea di campionamento, adsorbimento di specie inorganiche gassose (es. SO_2, NH_3, HNO_3) sulla membrana e sul materiale particellare depositato su di essa, rilascio di componenti semi-volatili (prevalentemente sali di ammonio) dal materiale campionato in conseguenza delle variazioni dell'equilibrio gas-particella che possono verificarsi durante il campionamento.

Al momento non è possibile fornire indicazioni specifiche per eliminare completamente questi artefatti; tuttavia, indicazioni utili per il loro contenimento possono essere reperite nella norma UNI EN 14907:2005.

NOTA: In accordo con il protocollo EMEP, una misura accurata delle specie ioniche in atmosfera si ottiene usando linee di campionamento composte da più denuders di diffusione seguiti da un filter-pack. Utilizzando tali sistemi le specie gassose (HCl, HNO_2, HNO_3, SO_2, NH_3) vengono trattenute sui denuders, ricoperti con adeguati strati reattivi per la/le specie di interesse e posti in serie. Le specie in fase particellare, invece, attraversano inalterate i denuders e vengono campionate sul filter-pack, posto a valle. Il filter-pack è composto da una prima membrana, generalmente in

teflon, per la raccolta del materiale particellare, e due membrane di back-up, generalmente di carta con ricoprimento l'uno acido (es.: acido fosforoso) e l'altro basico (es.: carbonato di sodio), per il campionamento delle specie rispettivamente alcaline ed acide rilasciate dalla prima membrana.

Durante la fase di analisi, possibili interferenze possono essere generate da specie ioniche con un tempo di ritenzione simile a quello dello ione di interesse. Tuttavia, gli estratti dei filtri campionati in aria ambiente in genere non contengono interferenti di questo tipo.
In alcuni sistemi, il picco negativo dell'acqua all'inizio del cromatogramma può interferire con la determinazione dello ione cloruro. Ciò può essere evitato aggiungendo una piccola quantità di eluente concentrato alle soluzioni standard e a tutti i campioni, fino ad eguagliare la concentrazione dell'eluente.
Nell'analisi di campioni prelevati in siti costieri, le alte concentrazioni di sodio possono provocare interferenze nella determinazione dello ione ammonio; in questi siti è consigliabile valutare con oculatezza le prestazioni della colonna cromatografica prescelta.

7. ANALISI DI CARBONIO ELEMENTARE E CARBONIO ORGANICO

7.1 Attrezzatura

7.1.1 Apparecchiature e materiali di laboratorio

- gas ad elevata purezza, a basso contenuto di umidità: elio con purezza minima 99,999 % in volume, idrogeno con purezza minima 99,997 % in volume;
- gas di riferimento (es.: 5 % metano in elio) per la taratura automatica dell'analizzatore;
- soluzioni di riferimento di saccarosio preparate in modo da coprire l'intervallo di concentrazione atteso per i campioni (tipicamente, 0,4 – 4 μgC/μL)
- fustella di precisione in acciaio;
- pinzette in acciaio per la manipolazione del campione;
- superficie pulita per l'utilizzo della fustella (foglio in alluminio);
- siringa analitica (volume: 10 μL) per la calibrazione con la soluzione di riferimento;
- forno ad alta temperatura per il pretrattamento delle membrane filtranti.

7.1.2 Strumentazione

Analizzatore termo-ottico che consente la ripartizione tra EC ed OC mediante correzione ottica del *charring* (pirolisi), usando la trasmittanza e/o la riflettenza del campione. Devono essere utilizzati analizzatori che consentono la correzione ottica mediante entrambi i metodi.

7.2 Procedura di analisi

7.2.1 Pretrattamento delle membrane

Le membrane utilizzate per il campionamento della polvere atmosferica sono soggette all'adsorbimento di vapori organici; per questo motivo, prima dell'utilizzo esse vanno pre-trattate in forno, alla temperatura di circa 500 °C, per 3 ore.
Dopo il pre-trattamento le membrane devono essere conservate in scatoline poste in un contenitore chiuso fino al momento del loro utilizzo, che deve avvenire entro 4 settimane.

7.2.2 *Analisi*

Disporre la membrana campionata su una superficie pulita (es.: un foglio di alluminio). Prelevare, mediante la fustella in acciaio, una porzione della membrana pari a 1 cm^2 oppure 1,5 cm^2 ed inserirla all'interno del forno dello strumento di analisi, poggiandola sull'apposito supporto in quarzo.

Il campione viene quindi sottoposto a due successive fasi di analisi.

Durante la prima fase, condotta in atmosfera inerte (elio), la temperatura del forno viene aumentata fino a raggiungere 870 °C (la temperatura raggiunta durante questa fase può variare, a seconda del protocollo seguito, fra 550 e 900 °C). L'OC presente nel campione viene rilasciato dalla membrana e rimosso dal gas di trasporto; una parte di esso subisce un processo di pirolisi.

Nella seconda fase il forno viene raffreddato e quindi riscaldato nuovamente in atmosfera ossidante (nel gas di trasporto viene aggiunto 5-10 % di ossigeno) fino a circa 900 °C. In questa fase vengono rilasciati dalla membrana l'EC ed il carbonio pirolitico (PyC) prodotto nella fase precedente.

Tutte le specie rilasciate dalla membrana durante le due fasi di analisi vengono in contatto con biossido di manganese ed ossidate a CO_2. La CO_2 prodotta può essere analizzata direttamente mediante rivelatori NDIR oppure può essere ridotta a metano ed essere successivamente determinata mediante un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

NOTA: Nella comunità scientifica vengono attualmente utilizzati 4 diversi protocolli termici per il riscaldamento del campione: NIOSH-like (QUARTZ), NIOSH 5040, IMPROVE ed EUSAAR-2. Questi protocolli differiscono soprattutto nel valore massimo della temperatura della prima fase: IMPROVE (utilizzato negli USA) ed EUSAAR-2 (utilizzato in Europa) sono protocolli a temperatura medio-bassa, in cui la prima fase termina a 550 °C (IMPROVE) o a 650 °C (EUSAAR-2), mentre i due protocolli NIOSH terminano la prima fase a 870 °C (QUARTZ) o a 850 °C (NIOSH 5040). Altre differenze fra i protocolli riguardano il numero, la temperatura e la durata dei vari steps della seconda fase. In particolare, nel protocollo IMPROVE ogni innalzamento di temperatura avviene solo dopo che il segnale generato alla temperatura precedente è ritornato a zero.

In generale, i protocolli a temperatura medio-bassa determinano concentrazioni di EC superiori a quelle risultanti dall'utilizzo dei protocolli ad alta temperatura. Ciò può essere dovuto ad una non completa evoluzione di OC nella prima fase dei protocolli a medio-bassa temperatura (sottostima di OC, che porta ad una sovrastima di EC), oppure ad un effetto di pre-combustione dell'EC nei protocolli ad alta temperatura (sottostima di EC e conseguente sovrastima di OC). La pre-combustione dell'EC può essere dovuta alla presenza di impurezze di ossigeno nel gas di trasporto o al rilascio di ossigeno da parte di ossidi di metalli presenti nel campione. Lavori sperimentali effettuati rimuovendo, mediante lavaggio, alcune componenti idrosolubili responsabili della pre-combustione hanno mostrato che questa procedura porta ad un miglioramento nell'accordo fra i diversi protocolli e ad un aumento della frazione di EC rispetto ai campioni non trattati. Questi risultati confermano la presenza dell'effetto di pre-combustione nei protocolli ad alta temperatura.

Tuttavia, nei campioni prelevati in alcuni siti urbani è stata dimostrata anche la presenza di specie organiche refrattarie non assorbenti, che possono portare ad una sovrastima delle concentrazioni di EC qualora esse non evolvano nella prima fase dell'analisi, circostanza che si verifica nei protocolli a medio-bassa temperatura (EUSAAR-2 e IMPROVE). In pratica, in queste condizioni l'EC determinato dai protocolli a temperatura medio-bassa coincide con la somma di EC e OC4 (ultimo step della prima fase di analisi) determinati con i protocolli a temperatura alta. Le specie organiche refrattarie responsabili di questo effetto sono probabilmente di tipo organico (humic-like substances), di origine biogenica oppure generate durante la combustione di biomasse. Poiché la combustione di biomasse per riscaldamento domestico sta assumendo un'importanza crescente nel nostro Paese, i protocolli a medio-bassa temperatura risultano, in prospettiva, inadeguati ad una corretta determinazione dell'EC, che in queste condizioni risulterebbe sensibilmente sovrastimato.

Il protocollo termico che risulta più adatto all'utilizzo nell'ambito di reti dove coesistano stazioni di fondo e stazioni urbane è il protocollo "NIOSH quartz". Il protocollo EUSAAR-2, che è stato proposto come standard per i siti di fondo regionali europei, sembra inadeguato all'utilizzo nei siti urbani, per la sua incapacità di attribuire correttamente le specie organiche refrattarie. Data la notevole differenza di concentrazione fra EC ed OC che esiste nel particolato ambientale, è da considerare che i possibili problemi di sottostima per pre-combustione dell'EC presentati dal protocollo "NIOSH quartz" conducono ad un errore inferiore a quello che sarebbe causato dalla sovrastima di EC dovuta alla non completa evoluzione di OC nella prima fase dell'analisi nei protocolli a bassa temperatura.

Per una corretta attribuzione ad OC e non ad EC del carbonio generato piroliticamente durante l'analisi, viene utilizzato un laser; la radiazione luminosa emessa da questo è impiegata per determinare in continuo la trasmittanza o la riflettanza della porzione di membrana sottoposta ad analisi. A seguito della formazione di carbonio pirolitico, la trasmittanza o riflettanza della membrana varia; determinando la quantità di carbonio elementare che è necessaria a riportare la trasmittanza o riflettanza ad un valore pari a quello iniziale, è possibile effettuare la correzione. Poiché l'utilizzo della riflettanza o della trasmittanza può generare risultati diversi nella determinazione del punto di divisione fra OC ed EC, si raccomanda di utilizzare entrambi i sistemi e di archiviare entrambi i risultati ottenuti.

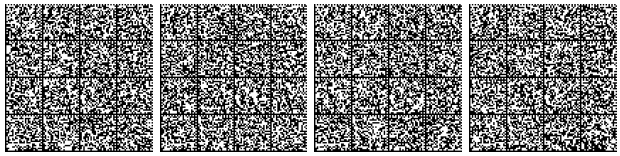
NOTA: L'utilizzo del laser per la correzione del charring presuppone che durante la seconda fase il carbonio generato piroliticamente venga ossidato prima del carbonio elementare, e che PyC ed EC assorbano o riflettano la luce, per unità di massa, con la stessa intensità, condizioni non sempre verificate.

NOTA: Un ulteriore problema è legato al'utilizzo della radiazione emessa dal laser per la valutazione del PyC. E' stato infatti verificato che il segnale di attenuazione della radiazione è lineare solo fino a quantità di EC pari a 15 µg/cm^2 (coefficiente specifico pari a 20 m^2/g); per quantità superiori di materiale assorbente la modulazione del segnale laser viene persa (saturazione) e la determinazione di EC diviene affetta da un errore importante, indipendentemente dal protocollo termico utilizzato.
Ciò implica che in ambiente urbano le misure di EC ed OC effettuate campionando membrane da 47 mm di diametro alla portata di 2,3 m^3/h, secondo quanto imposto dalla norma UNI EN 12341, possono risultare frequentemente inaffidabili (in queste condizioni il limite di 15 µg/cm^2 corrisponde ad una concentrazione di poco più di 3 µg/m^3).
Per ovviare a questo problema si suggerisce, ove possibile, di effettuare la misura di EC ed OC su membrane prelevate utilizzando campionatori dedicati. E' possibile utilizzare campionatori dotati di opzione "duty cycle", attivando il campionamento per 10 minuti ogni ora, o, in alternativa, effettuare almeno tre campionamenti della durata di 8 ore per ogni giorno di misura.

Le analisi devono essere effettuate secondo il protocollo "NIOSH quartz", che prevede quattro fasi con gas di trasporto inerte, una fase di raffreddamento e cinque fasi in atmosfera ossidante. La temperatura e la durata di ogni fase sono riportati in Tabella.

Protocollo NIOSH-quartz		
FASE	temperatura (°C)	durata (s)
He 1	310	60-80
He 2	475	60
He 3	615	60
He 4	870	90
He	Raffreddamento	50
He/O_2 1	550	45-60
He/O_2 2	625-650	45-60
He/O_2 3	700	45-60
He/O_2 4	770-775	45-60
He/O_2 5	870-890	110-165

Il limite di rivelabilità della tecnica è dell'ordine di 0,2 µgC/cm^2, sia per EC che per OC. Per il carbonio organico, il limite di rivelabilità si riferisce a filtri pre-trattati termicamente per rimuovere le specie organiche adsorbite; i filtri non trattati possono contenere quantità di OC pari a 2-5 µgC/cm^2, il che innalza il limite di rivelabilità di almeno un ordine di grandezza.
L'intervallo ottimale di misura è compreso fra 5 e 400 µg/cm^2 per OC e 1-15 µg/cm^2 per EC.



Poiché le maggiori incertezze legate all'impiego dell'analisi termo-ottica sono legate alla distinzione fra OC ed EC mentre la determinazione del materiale carbonioso totale (TC) risulta molto più accurata delle due determinazioni distinte, devono essere effettuate ed archiviate sia le misure di TC che quelle di OC ed EC.

7.2.3 *Taratura*

La taratura dello strumento con riferimento interno (metano) viene effettuata automaticamente dopo ogni corsa analitica. Ciò permette di correggere eventuali derive nella risposta del rivelatore.

Per la taratura con riferimento esterno preparare una soluzione di saccarosio, dissolvendo 9,5 g di saccarosio in 100 mL di acqua ultrapura. Questa soluzione, che ha una concentrazione di 40 µgC/µL, deve essere conservata alla temperatura di 4 °C ed è stabile per 6 mesi. Per la preparazione del riferimento esterno, diluire la soluzione di saccarosio con acqua ultrapura. Ad esempio, una diluizione 1:10 consente di ottenere un riferimento con concentrazione di 4 µgC/µL.

Prelevare una porzione di una membrana filtrante in quarzo pulita pari a 1 cm^2 o 1,5 cm^2 ed inserirla, utilizzando le pinzette, all'interno del forno dello strumento di analisi, sull'apposito supporto in quarzo. Effettuare un normale ciclo di analisi. Al termine, aprire il forno ed estrarre parzialmente il supporto in quarzo, esponendo la porzione di membrana. Utilizzando una siringa analitica, depositare 10 µL della soluzione di riferimento di saccarosio sulla porzione di membrana. Chiudere il forno ed attendere che il filtro si asciughi (10-20 minuti), controllando che la pressione del forno rientri nell'intervallo 0,5 - 4 psi. Procedere all'analisi del campione. Paragonare il risultato dell'analisi con la quantità attesa. Se la differenza supera il 10 % o 0,5 µg C/cm^2 (se il 10 % dal valore atteso è inferiore a 0,5 µg C/cm^2) effettuare una delle seguenti azioni:

- ripetere l'analisi del riferimento esterno;
- preparare una nuova soluzione di riferimento;
- modificare la costante di calibrazione dello strumento.

7.3 Controlli di qualità

7.3.1 Bianco di laboratorio delle membrane filtranti

Per ogni lotto di membrane usate per il campionamento, devono essere effettuati, dopo il pre-trattamento ad alta temperatura, controlli dei valori di bianco, utilizzando 10 membrane per ogni lotto di produzione. Il valore medio del bianco così ottenuto deve risultare inferiore al limite di quantificazione.

7.3.2 Bianco di campo delle membrane filtranti

Eseguire un "bianco di campo" per ogni serie di 15 filtri; i risultati delle analisi eseguite sui "bianchi di campo" devono essere inferiori a 5 µgC/cm^2; in caso di valori superiori, identificarne le cause ed effettuare le necessarie azioni correttive.

7.3.3 Taratura mediante riferimento esterno

Deve essere effettuato giornalmente il controllo della taratura mediante soluzione di riferimento esterna (soluzione di saccarosio); i risultati non devono differire di più del 10 % dal valore atteso (o di più di 0,5 µg C/cm^2, se il 10 % dal valore atteso è inferiore a 0,5 µg C/cm^2).

7.3.4 *Ripetibilità analitica*

Lo scarto tipo relativo (espresso come coefficiente di variazione percentuale), misurato su 10 porzioni di membrana su cui è stata depositata la soluzione di riferimento esterna in concentrazione paragonabile a quella attesa per i campioni, deve essere inferiore al 5 %.

7.3.5 *Limite di rivelabilità*

Il limite di rilevabilità dello strumento deve essere pari a 0,2 µg C/cm^2.

7.3.6 *Limite di quantificazione*

E' la concentrazione minima di analita alla quale la ripetibilità uguaglia quella massima accettabile (5 %); ci si attende che questo limite risulti dell'ordine di 5-10 µg C per membrana.

7.4 Calcolo dei risultati

La concentrazione di massa del carbonio elementare e del carbonio organico è calcolata secondo la seguente equazione:

$$C_{amb} = B\ a\ /\ V_{amb}$$

dove:

C_{amb} è la concentrazione di massa del carbonio nell'aria ambiente, espressa in µg/m^3

B è il valore di carbonio misurato sulla porzione di membrana analizzata, espressa in µg C/cm^2

a è il valore dell'area della superficie campionata della membrana filtrante, espressa in cm^2

V_{amb} è il volume di aria ambiente campionato, espresso in m^3 (a temperatura e pressione ambiente).

7.5 Artefatti e interferenze

Nell'applicazione del metodo va tenuto conto dell'esistenza di alcuni possibili problemi ed artefatti che possono inficiare l'accuratezza delle concentrazioni di EC e OC:

- perdita di specie organiche semi-volatili durante la fase di campionamento;
- adsorbimento di specie organiche durante la fase di campionamento;
- reazioni chimiche fra le specie campionate o fra le specie campionate e la matrice della membrana, che possono portare a perdita o produzione di specie organiche durante la fase di campionamento;
- adsorbimento o rilascio di specie organiche durante le fasi di trasferimento e di conservazione dei campioni;
- reazioni fra le specie campionate durante la fase di analisi, che possono influenzare la suddivisione fra EC ed OC;
- presenza di carbonio inorganico nel campione (prevalentemente carbonati, contenuti quasi esclusivamente nella frazione grossolana delle polveri e quindi di interesse per la misura del PM10), che decompone nell'intervallo di temperatura 450-650 °C e che può essere conteggiato come OC o come EC a seconda del protocollo termico considerato (nel protocollo "NIOSH quartz", viene conteggiato come OC);
- reazioni catalitiche o altre reazioni che avvengono durante l'analisi e che possono influenzare il punto di divisione fra OC ed EC.

Bibliografia:

1. Comparison of IMPROVE and NIOSH carbon measurements. Aeroso/ Sci. Technol.34(1)'.23-34
2. D. lgs 13 agosto 2010, n. 155. Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa. Gazzetta Ufficiale n. 216 del 15 settembre 2010.
3. EN 12341:2001, Air Quality – Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter – Reference method and field test procedure to demonstrate equivalence of measurement methods.
4. EUSAAR_2 protocol: Cavalli F, Putaud J, Viana M, Yttri K, Genberg J. Toward a Standardised Thermal-Optical Protocol for Measuring Atmospheric Organic and Elemental Carbon: The EUSAAR Protocol.Atmospheric Measurement Techniques 3 (1); p. 79-89, 2010
5. FD CEN/TR 16269.2011, Ambient air quality - Guide for the measurement of anions and cations in PMz.s
6. FD CEN/TR 16243.2011, Ambient air quality - Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters
7. "Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods". EC Working group on Guidance for the demonstration of Equivalence. January 2010
8. IMPROVE protocol: Chow, J.C., Watson, J.G., Crow, D., Lowenthal, D.H. and Merrifield, T. (2001)
9. ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement . Part 3: guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
10. NIOSH/STN protocol: Peterson, M.R. and Richards, M.H. (2002), Thermal-optical-transmittance anatysis for organic, elemental, carbonate, total carbon, and OCX2 in PM2s by the EPNNIOSH method (Session 5,Paper #83). Presentation at the Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology in San Francisco, CA, Nov., 2002. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA. This protocol is also described in Watson et al., Aerosol and Air Quality Research, Vol. 5, 65-102, 2005
11. UNI EN 14907:2005. Qualità dell'aria ambiente – Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massica $PM_{2,5}$ del particolato in sospensione