Allegato B

Metodi d'estrazione di IPA da campioni di polveri atmosferiche (esempi di condizioni sperimentali)

B.1 Generalità

Le condizioni d'estrazione con solvente descritte in questo Allegato sono state sperimentate in test di valutazione di laboratorio e di campo per la normativa riferimento europea per il benzo[a]pirene *UNI EN 15549* (par.10.2).

Se in sospensione o sul fondo del recipiente si osservano particelle o materiale del filtro dopo il processo d'estrazione, l'estratto è filtrato utilizzando un filtro appropriato, p.es. lana di vetro o lana di cotone preventivamente lavata. Allo scopo d'evitare perdite di campione durante la filtrazione, il materiale filtrante sia risciacquato a sufficienza con un solvente appropriato.

B.2 Estrazione in riflusso

Il filtro (o set di filtri) è tagliato a pezzetti o fini losanghe. Le porzioni del filtro sono adagiate in fondo al recipiente dell'apparato d'estrazione (*vessel*). Circa 7 ml di toluene sono aggiunti e il filtro a pezzetti è estratto per 1 h. Dopo raffreddamento, la soluzione è trasferita in un tubo da saggio con una pipetta di tipo Pasteur. Il vessel d'estrazione è risciacquato tre volte con circa 3 ml di toluene e le soluzioni di lavaggio sono aggiunte all'estratto. La soluzione è concentrata sotto flusso d'azoto, a temperatura ambiente, fino a un volume adatto (p.es., 1,0 ml) per l'analisi GC/MSD. Se l'analisi è eseguita in HPLC/FLD il solvente è cambiato per aggiunte e successive evaporazioni, finché il residuo finale è disciolto in 1,0 ml d'acetonitrile.

B.3 Estrazione in soxhlet

Ogni filtro o gruppo di filtri è trasferito in un estrattore di tipo soxhlet mediante pinzette pulite con solvente. I filtri sono estratti con circa 200 ml di toluene, per non meno di 20 h. Ogni estrattore è avvolto in fogli d'alluminio per ridurre l'intensità di luce che colpisce il campione e per mantenere caldo il sistema, favorendo così il ciclo d'estrazione (aumentandone la frequenza). Dopo il raffreddamento del solvente, l'estrattore è rimosso e tutto ilo solvente è raccolto nel pallone a fondo sferico. La soluzione è concentrata sotto azoto fino a un volume adatto (p.es., 1,0 ml), oppure fino a secco e ripresa con un altro solvente nei casi in cui l'analisi strumentale sia eseguita per GC/MSD. Se l'analisi è compiuta in HPLC/FLD il solvente è modificato, agendo con cura, per aggiunte e successive evaporazioni (par.10.2), finché il residuo finale è disciolto in 1,0 ml d'acetonitrile.

B.4 Estrazione a micro-onde

L'estrazione è compiuta mediante un sistema a digestione a micro-onde. Per essere sicuri del corretto svolgimento dell'operazione, rispettare le istruzioni del Costruttore. I filtri sono trasferiti in recipienti di PTFE in cui sono aggiunte quantità opportune di solvente (p.es., 15 ml). Dopo l'estrazione, tutti i recipienti sono raffreddati a temperatura ambiente prima d'essere aperti. Gli estratti sono filtrati e concentrati sotto flusso d'azoto fino a un volume adatto (p.es., 1,0 ml) per l'analisi GC/MSD. Se l'analisi è eseguita in HPLC/FLD, agendo con cura il solvente è modificato per aggiunte e successive evaporazioni (par.10.2), finché il residuo finale è disciolto in 1,0 ml d'acetonitrile.

ESEMPIO: L'estrazione è compiuta a 400 W di potenza, per 20 min (8 campioni in contemporanea).

B.5 Estrazione accelerata con solvente (tipo ASE o PFE)

Perché l'estrazione sia compiuta in maniera corretta, seguire fedelmente le istruzioni del Costruttore. Sabbia o biglie di vetro borosilicato possono essere usate per ridurre il volume di solvente necessario per riempire la cella d'estrazione.

Il filtro (o gruppo di filtri) è collocato nella cella d'estrazione ed estratto con diclorometano a 120°C, 140 bar per 5 min. L'estrazione è ripetuta tre volte e gli estratti sono ricombinati automaticamente dall'apparecchio. La soluzione è concentrata sotto flusso d'azoto fino a un volume adatto (p.es., 1,0 ml) per l'analisi GC/MSD. Se l'analisi è eseguita in HPLC/FLD, agendo con cura il solvente è modificato per aggiunte e successive evaporazioni (par.10.2), finché il residuo finale è disciolto in 1,0 ml d'acetonitrile.

NOTA : Poiché il trattamento a pressione e temperatura può, in linea di principio, decomporre in parte i composti più reattivi (p.es. il BaP), con l'ASE di consiglia d'usare una soluzione di riferimento interno per ogni analita (il suo omologo). Allo scopo, sono reperibili in commercio sia soluzioni in miscela di IPA perdeuterati, sia materiali di riferimento puri individuali.

B.6 Bagno a ultrasuoni

Ogni filtro o set di filtri è tagliato, se necessario, in pezzetti o strisce sottili, collocato in beaker, coperto con il solvente ed estratto in un bagno ultrasonico per 15 min. L'estratto è filtrato (par.B.1) e il residuo della filtrazione è rimesso nel beaker e nuovamente estratto. La procedura è ripetuta ancora una volta e i tre estratti sono combinati. La soluzione risultante è concentrata sotto flusso d'azoto a un volume appropriato di solvente (p.es., 1,0 ml) per l'analisi GC/MSD. Se necessario ai fini dell'analisi strumentale, con successive evaporazioni e ridissoluzioni si opera il cambio di solvente. Se l'analisi è eseguita in HPLC/FLD, agendo con cura il solvente è modificato per aggiunte e successive evaporazioni (par.10.2), finché il residuo finale è disciolto in 1,0 ml d'acetonitrile.

NOTA:L'efficienza dell'ultrasonicazione dipende fortemente dalla potenza dell'estrattore, nonché dalla miscela solvente adottata. I risultati di test di laboratorio specifici indicheranno se, nelle condizioni operative adottate, un solo ciclo d'estrazione sia sufficiente per recuperare gli IPA d'interesse dal substrato.

B.7 Solventi raccomandati per l'estrazione degli IPA

Tabella B.1 elenca i solventi raccomandati per l'estrazione degli IPA dalle polveri atmosferiche.

Tabella B.1 – Solventi raccomandati

metodo d'estrazione	solvente
estrazione sotto riflusso	toluene
estrazione in soxhlet	toluene, esano/acetone (1:1), diclorometano
estrazione a micro-onde	esano/acetone (1:1)
ASE	toluene, diclorometano, diclorometano/esano 1:1
estrazione in bagno ultrasonico	diclorometano, toluene, acetonitrile, esano/acetone (40:60); diclorometano/acetone (4:1)

NOTA:Solventi privi di stabilizzante possono contenere impurezze reattive come perossidi, acidi o radicali liberi. Durante il test di campo, per esempio, l'estrazione di filtri di campo operata con l'ASE e diclorometano può causare la degradazione del BaP e del BaA, se non si usa sabbia per ridurre il volume di solvente. L'estrazione in soxhlet di polveri atmosferiche può causare perdite di riferimento surrogato, nel caso d'impiego di benz[a]antracene-d_{12}, in percentuali comprese tra 0% e 50%. In tutti i casi, l'entità della degradazione del campione non è costante e non è applicabile un "fattore di correzione" fisso; d'altra parte, la degradazione di IPA di solito non è osservata nel caso in cui si processi il materiale di riferimento certificato (CMR NIST 1649a; SRM NIST 2786, 2787). Per risolvere il problema, la procedura d'estrazione deve essere valutata con molta cura utilizzando filtri bianchi, drogati con una quantità nota di IPA, oppure mediante filtri di campo contenenti quantità note di IPA se s'impiegano nuovi solventi. In alternativa, il metodo adottato deve essere confrontato con un'altra procedura d'estrazione per verificarne le prestazioni (par.6.3.1).