

Università Ca' Foscari Venezia

Dottorato di Ricerca in Scienze Ambientali – 22° ciclo
(A.A. 2006/2007 – A.A. 2008/2009)

**Tecniche fisiche di indagine
e loro potenziale applicazione
in tematiche attinenti alle Scienze della Terra**

SETTORE SCIENTIFICO-DISCIPLINARE DI AFFERENZA: GEO/08

Tesi di dottorato di Gabrio Valotto, matricola 955323

Coordinatore del dottorato
Prof. Bruno Pavoni

Tutor del dottorando
Prof. Giancarlo Rampazzo

Co-tutor del dottorando
Prof. Francesco Gonella

Indice

Introduzione	pag. 4
Capitolo 1: Campioni	pag. 6
1.1 Traforo del San Bernardo	pag. 6
1.2 Campioni di Road Dust	pag. 7
1.3 Mineralizzazione dei campioni con granulometria inferiore a 63 μm	pag. 10
Capitolo 2: Analisi granulometrica	pag. 12
2.1 Sedigrafo	pag. 13
2.2 Analisi campioni	pag. 14
2.2.1 <i>Campioni gruppo blu</i>	pag. 16
2.2.2 <i>Campioni gruppo rosso</i>	pag. 17
2.2.3 <i>Campioni gruppo verde</i>	pag. 18
2.2.4 <i>Campioni BCR-723 e EXTM<0063</i>	pag. 19
2.3 Conclusioni	pag. 20
Capitolo 3: ICP-OES	pag. 22
3.1 La tecnica ICP-OES	pag. 23
3.2 Analisi campioni	pag. 26
3.3 Conclusioni	pag. 33
Capitolo 4: Errore	pag. 38
4.1 Valutazione dell'errore associato alla pesata del campione di road dust	pag. 39
4.2 Valutazione dell'errore associato all'operazione di portata a volume di 50 cm ³ del campione mineralizzato	pag. 43
4.3 Valutazione dell'errore associato all'operazione di diluizione del campione liquido	pag. 44
4.4 Valutazione dell'incertezza attribuita al dato fornito dallo strumento ICP-OES	pag. 48
4.5 Contributo dei vari errori	pag. 49
4.6 Conclusioni	pag. 56
Capitolo 5: ICP-MS	pag. 58
5.1 PGEs	pag. 59
5.2 La tecnica ICP-MS	pag. 60
5.3 Strategie per eliminare gli errori sistematici della rivelazione della concentrazione di Pt	pag. 62
5.4 Analisi campioni	pag. 64
5.4.1 <i>Metodo delle aggiunte di Hf</i>	pag. 66
5.4.2 <i>Apparato DRC</i>	pag. 70
5.5 Conclusioni	pag. 73
Capitolo 6: XPS	pag. 78
6.1 Ferro	pag. 79
6.2 Manganese	pag. 80
6.3 Analisi campioni	pag. 81
6.4 Conclusioni	pag. 87

Capitolo 7: EXAFS	pag. 90
7.1 Esperimento e analisi dati	pag. 91
7.2 Risultati e discussione	pag. 92
7.2.1 XANES: risultati alla soglia K del Fe	pag. 94
7.2.2 EXAFS: risultati alla soglia K del Fe	pag. 98
7.2.3 XANES: risultati alla soglia K del Mn	pag. 101
7.2.4 EXAFS: risultati alla soglia K del Mn	pag. 105
7.3 Conclusioni	pag. 109
Capitolo 8: IBIL	pag. 111
8.1 La tecnica IBIL	pag. 111
8.2 Analisi campioni	pag. 115
8.3 Conclusioni	pag. 128
Conclusioni	pag. 130
Analisi granulometrica mediante sedigrafo	pag. 130
Analisi multielementale mediante ICP-OES	pag. 131
Rivelazione della concentrazione del platino mediante ICP-MS	pag. 132
Analisi dello stato di ossidazione del ferro e del manganese mediante XPS	pag. 133
Analisi dell'intorno chimico-strutturale del ferro e del manganese mediante XAS	pag. 133
Analisi preliminare dei campioni di road dust con la tecnica IBIL	pag. 134
Work in progress	pag. 135
Appendice 1: ICP-OES Concentrazioni	pag. 138
Appendice 2: ICP-OES Deriva strumentale	pag. 150
Appendice 3: ICP-OES Contributi	pag. 168
Appendice 4: Processo di fotoemissione e XPS	pag. 172
a4.1 Il processo di fotoemissione	pag. 172
a4.2 Interpretazione di uno spettro fotoelettrico	pag. 174
a4.3 Analisi quantitativa	pag. 177
a4.4 Elaborazione dei dati	pag. 177
a4.5 Apparato strumentale	pag. 178
Appendice 5: Spettroscopia di assorbimento di radiazione X e EXAFS	pag. 180
a5.1 Spettroscopia di assorbimento di radiazione X	pag. 180
a5.2 Misura del coefficiente di assorbimento	pag. 184
a5.3 Fenomenologia EXAFS	pag. 185
a5.4 Metodo di analisi dati	pag. 186
a5.5 Radiazione di sincrotrone	pag. 190
a5.6 ESRF: European Synchrotron Radiation Facility	pag. 191
a5.7 Linea BM8-GILDA di ESRF	pag. 194
Bibliografia	pag. 198
Ringraziamenti	pag. 206
Estratto per riassunto della tesi di dottorato	pag. 208
Dichiarazione di riproducibilità	pag. 210

Introduzione

Lo studio dell'aerosol, e nello specifico del particolato atmosferico, assume particolare rilevanza nell'ambito della ricerca nelle Scienze della Terra applicate alle Scienze Ambientali perché fornisce informazioni necessarie alla ricerca nei campi della modellistica, della chimica dell'atmosfera e dell'evoluzione degli ecosistemi. In particolare, il monitoraggio di questa matrice in aree localizzate a varie distanze da definite sorgenti di inquinanti può contribuire significativamente allo sviluppo o al perfezionamento di modelli preposti alla caratterizzazione delle vie di diffusione degli inquinanti in atmosfera. Lo studio della speciazione chimica elementare lungo queste vie di diffusione permette inoltre di caratterizzare le reazioni chimiche che avvengono in atmosfera, definendone le relative cinetiche. Infine, l'analisi di questa matrice risulta importante in ambito ecologico perché essa è responsabile del fenomeno di acidificazione delle piogge e della riduzione della trasparenza dell'atmosfera, contribuisce al fenomeno di eutrofizzazione degli ecosistemi a causa della deposizione di solfati e nitrati di origine secondaria, ha pesanti effetti sul bilancio radiativo terrestre e concorre al deterioramento dei materiali lapidei esposti. Inoltre, lo studio del particolato atmosferico è rilevante in ambito sanitario perché numerosi studi epidemiologici hanno evidenziato una correlazione fra l'aumento della concentrazione delle polveri sottili e l'incremento di morbilità (stato di malattia) e mortalità soprattutto nei soggetti con disturbi cardiovascolari e respiratori.

Con il termine "road dust" si intendono le particelle di origine antropica e naturale campionabili sulla superficie e ai bordi delle strade. Lo studio di questo tipo di matrice è di fondamentale importanza in quanto questo materiale contribuisce significativamente alla concentrazione del particolato atmosferico mediante risospensione delle particelle più fini e, nelle aree urbane e industrializzate, può addirittura rappresentare la sorgente dominante di PM_{10} (particolato atmosferico con diametro aerodinamico inferiore a $10\ \mu m$).

La ricerca nel campo del particolato atmosferico, come tutti gli studi sperimentali, abbisogna di tecniche di caratterizzazione chimica e fisica in grado di fornire informazioni che dipendono di volta in volta dalla specificità dell'obiettivo dell'indagine. Ad esempio, in alcuni casi la caratterizzazione elementare può rappresentare l'istanza fondamentale nel caso di indagini volte a determinare la presenza di traccianti o di particolari correlazioni fra le concentrazioni degli elementi nel campione in esame; altre situazioni richiedono invece la capacità analitica di individuare le forme chimiche nelle quali i costituenti del particolato tendono a strutturarsi. Lo studio della speciazione chimica di un particolare elemento è infatti di fondamentale importanza nella caratterizzazione di matrici che possono interagire con l'essere umano (come il particolato atmosferico e il road dust) alterandone la salute. Le informazioni complementari fornite da tecniche diverse, oltre a caratterizzare il campione in esame in tutti i suoi aspetti, possono favorire la comprensione di dati di difficile interpretazione e validare le rivelazioni di ciascuna.

Questa tesi riguarda la caratterizzazione di campioni di road dust raccolti all'interno dell'impianto di aerazione forzata del traforo del San Bernardo (confine Italo – Svizzero nei pressi di Aosta). La principale sorgente di road dust campionabile lungo le strade ad alto scorrimento è il traffico veicolare, quindi il sito di campionamento scelto rappresenta un'area ideale per lo studio del particolato emesso dai veicoli a motore perché è scarsamente contaminato da altre sorgenti ambientali e antropiche ed è rappresentativo dell'emissione media dei veicoli a motore. Infatti, la flotta che lo attraversa è composta da tutte le tipologie di mezzi alimentati con vari carburanti e caratterizzati da molteplici stati di usura. Per di più, la temperatura e l'umidità (legata principalmente all'acqua che percola attraverso il Massiccio del Gran San Bernardo e attraversa il

traforo) di questo sito non variano significativamente durante l'anno e il road dust che si concentra al suo interno non è soggetto a reazioni di tipo fotochimico perché la luce solare e quella artificiale sono assenti. Per queste ragioni, le condizioni che determinano la speciazione chimica dei vari elementi possono quindi essere considerate costanti.

L'obiettivo principale di questa tesi di dottorato è di utilizzare, esplorandone le potenzialità, alcune tecniche fisiche di indagine (come ad esempio le tecniche che utilizzano la luce di sincrotrone) che non rientrano nella prassi sperimentale usuale della ricerca in Scienze della Terra, perché di complesso utilizzo in sede di laboratorio e di analisi dati. In generale, le potenzialità delle tecniche sotto descritte sono state sfruttate per caratterizzare i campioni in esame definendo, ad esempio, la composizione elementare, lo stato di ossidazione e la struttura dell'intorno chimico di particolari elementi. Le informazioni ottenute, sulla base della loro complementarietà, hanno permesso la caratterizzazione del road dust del traforo del San Bernardo che, come già detto, è una matrice ideale per lo studio del particolato emesso dai veicoli a motore. Nello specifico, nell'arco del triennio sono state impiegate le seguenti tecniche:

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), basata sull'analisi spettroscopica dei fotoelettroni emessi dal campione irraggiato con un fascio X.

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy), basata sullo studio delle oscillazioni della resa di assorbimento X in vicinanza a un *edge* di assorbimento atomico. Le analisi sono state effettuate presso i laboratori della linea di luce di sincrotrone italiana GILDA (General purpose Italian beam Line for Diffraction and Absorption) presso la European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) a Grenoble (Francia).

IBIL (Ion Beam Induced Luminescence), basata sullo studio della luminescenza del campione sotto fascio ionico.

A quelle sopra descritte sono state affiancate tecniche più tradizionali, di vasto e consolidato utilizzo in Scienze della Terra, quali **ICP-OES** (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy), **ICP-MS** (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) e una tecnica sedimentologica standard per l'analisi granulometrica dei campioni di road dust.

L'elaborato è strutturato in otto capitoli, dedicati ciascuno alla caratterizzazione del road dust con una delle tecniche sopraelencate, applicate al caso di studio dei campioni in esame. I primi cinque sono dedicati alla descrizione dei campioni, alla loro analisi granulometrica e alla definizione degli esperimenti effettuati utilizzando le tecniche ICP-OES e ICP-MS. Negli ultimi tre invece sono riportate le analisi effettuate con XPS, EXAFS e IBIL. È stata scelta questa struttura in quanto le prime tecniche hanno fornito delle informazioni indispensabili per la buona interpretazione degli esperimenti effettuati utilizzando le ultime tre. Ciascun capitolo è composto da un'introduzione, nella quale viene descritta la problematica scientifica e l'opportunità di utilizzare quella specifica tecnica. Il capitolo prosegue poi con l'esposizione dell'applicazione della tecnica ai campioni in esame, sottolineando le peculiarità che la caratterizzano e fornendo una descrizione del caso di studio specifico. Alla fine del capitolo vengono quindi riassunte le informazioni estratte e discussi i pregi e le carenze di ciascuna tecnica.

Capitolo 1

Campioni

In questo capitolo vengono descritti i campioni di road dust prelevati all'interno dell'impianto di aerazione forzata del traforo del San Bernardo che sono stati sondati con le tecniche d'indagine chimico-fisiche descritte nei seguenti capitoli.

1.1 Traforo del San Bernardo

Il traforo del Gran San Bernardo ha una lunghezza di 5798 metri ed è composto da una singola carreggiata con due corsie a doppio senso di marcia. L'imbocco sud (versante italiano) è situato a quota 1875 metri, quello nord (versante svizzero) a quota 1918 metri sul livello del mare. L'accesso al traforo è facilitato da strade di adeguata larghezza e limitata pendenza, dotate di una copertura in cemento armato che protegge la sede dalle intemperie. La strada statale di accesso sul versante italiano (SS27) ha una lunghezza complessiva di 9900 metri di cui 6150 risultano coperti, mentre sul versante svizzero la strada coperta è lunga 5.750 metri. Il grafico di Fig. 1.1 mostra il numero di veicoli che hanno attraversato il traforo distinto fra automobili, autobus e camion dal giorno di apertura (19 marzo 1964) fino al 31 dicembre 2007.

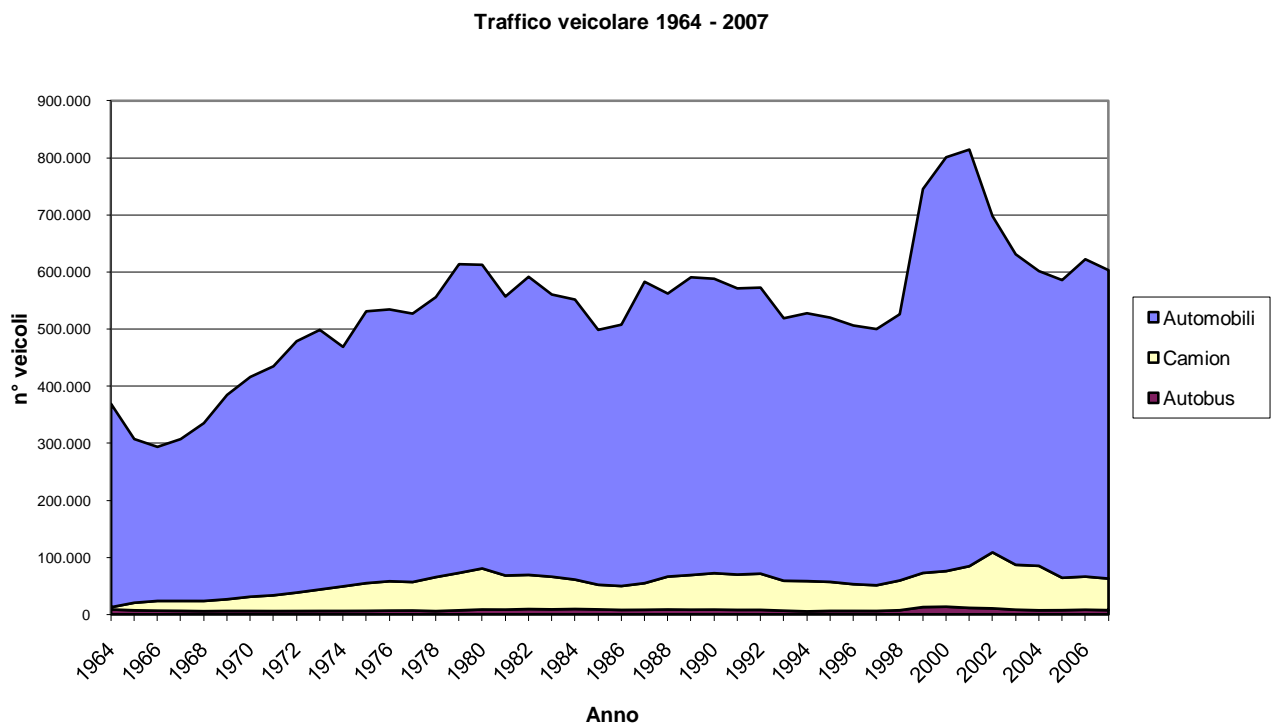


Fig. 1.1: Grafico del transito veicolare distinto fra automobili, autobus e camion dal giorno di apertura del traforo del San Bernardo (19 marzo 1964) fino al 31 dicembre 2007

Il flusso annuale medio di veicoli dall'anno 2000 è stato di circa 670000 mezzi di cui il maggior contributo è fornito dal transito automobilistico.

Le sezioni di Fig. 1.2 mostrano il sistema di aerazione forzata del traforo composto da un condotto di ventilazione collocato sulla volta della galleria e da due camini verticali comunicanti con l'esterno, alti rispettivamente 354 m e 169 m. Il gradiente di pressione prodotto dalla rotazione

delle turbine localizzate alla base dei due camini impone l'entrata di aria "pulita" dai due imbocchi del traforo, il passaggio dell'aria "viziata" attraverso apposite finestre che collegano la galleria con il condotto di ventilazione e l'espulsione attraverso i due camini.

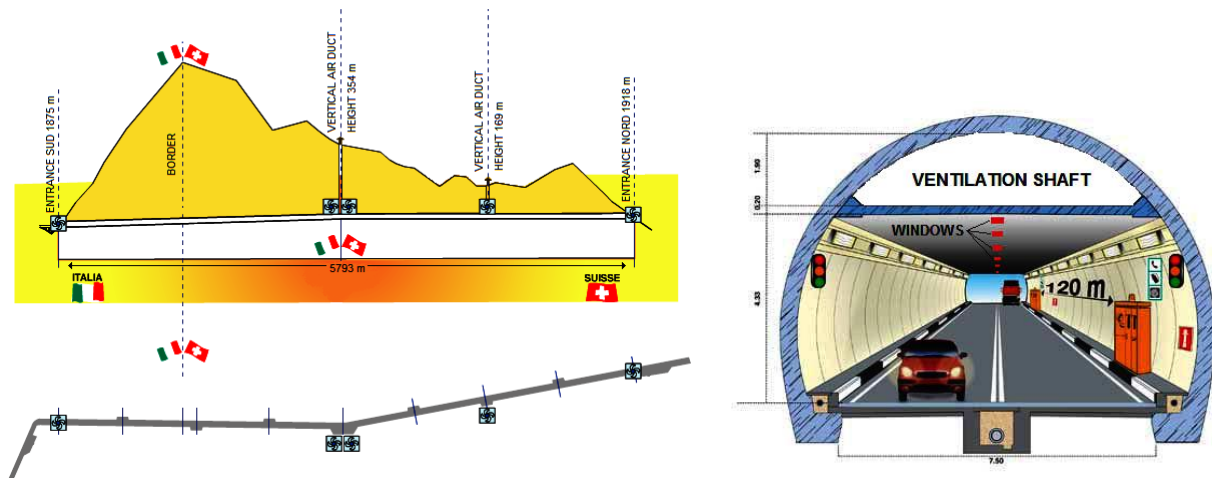


Fig. 1.2: Sezione longitudinale e verticale del traforo del San Bernardo



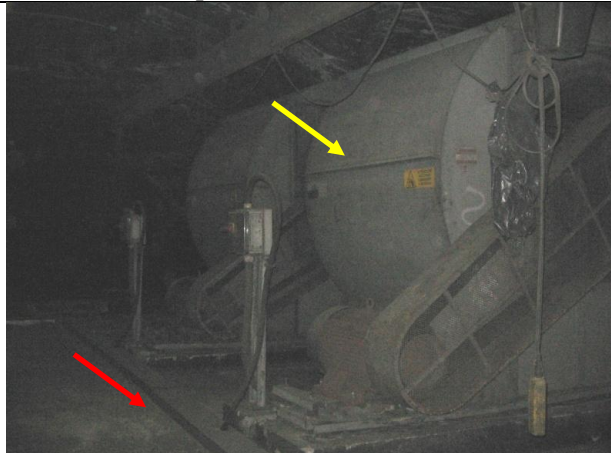
1.2 Campioni di road dust

Il 3 dicembre 2007, all'interno di questa struttura accessibile mediante apposite aree di servizio, sono stati raccolti undici campioni di road dust adeso alle pareti e depositato sul pavimento del condotto utilizzando robuste spazzole e palette normalmente impiegate per lavori di saldatura industriale. La polvere raccolta è stata stoccata all'interno di contenitori in teflon. Per questa campagna sono state seguite le modalità di campionamento e immagazzinamento dei campioni utilizzate nella raccolta di road dust impiegato per la preparazione dello standard ambientale certificato BCR-723¹ [StandardBCR-723].

In tabella 1.1 vengono descritti i siti di campionamento e sono riportate alcune foto rappresentative delle modalità e degli strumenti utilizzati per il prelievo dei rispettivi campioni. Dieci sono stati raccolti all'interno del camino italo-svizzero alto 354 metri o nelle sue immediate vicinanze e uno nei pressi dell'imbocco Italiano.

Campione	Descrizione del sito di campionamento	Figura del sito di campionamento
PA	Pseudo sedimento presente sul pavimento del camino di aerazione Italo-Svizzero. Diversamente dagli altri campioni questo è composto, oltre dal particolato emesso dal traffico veicolare, da varie forme di detrito portato in sede dalle calzature dei manutentori nel corso degli anni e da una frazione organica di origine animale. Alla base del camino sono stati infatti trovati alcuni frammenti di metallo (bulloni, viti etc), cadaveri di volatili e diverse tracce di guano.	 <p>Fig. 1.3: Foto del sito di campionamento PA</p>

¹ Standard certificato per gli elementi Pt, Pd, Rh composto da Road dust con granulometrica inferiore a 90 µm, raccolto all'interno del condotto di aerazione del tunnel di Tanzenberg nel 1998 (localizzato a 50 Km dalla città di Graz - Austria) [StandardBCR-723].

A	Polvere adesa alle pareti della base del condotto prelevata ad una altezza compresa fra 0,5 e 2 m.	 <p data-bbox="874 645 1391 674">Fig. 1.4: Foto del sito di campionamento A</p>
1	Polvere adesa alle pareti del camino ad una altezza compresa fra 2 e 2,5 m	 <p data-bbox="896 1480 1369 1547">Fig. 1.5: Foto rappresentativa dei siti di campionamento 1,2,3,4 e 5</p>
2	Polvere adesa alle pareti del camino ad una altezza compresa fra 2,5 e 3,5 m	
3	Polvere adesa alle pareti del camino ad una altezza compresa fra 3,5 e 4,5 m	
4	Polvere adesa alle pareti del camino ad una altezza compresa fra 4,5 e 5,5 m	
5	Polvere adesa alle pareti del camino ad una altezza compresa fra 5,5 e 6,8 m	
EXTP	Sedimento prelevato all'esterno del camino (nel condotto di aerazione localizzato sulla volta del traforo) nei pressi delle turbine che spingono l'aria attraverso il camino. Le frecce rossa e gialla indicano dove è stato raccolto il campione e la turbina, rispettivamente.	 <p data-bbox="849 1998 1417 2033">Fig. 1.6: Foto del sito di campionamento EXTP</p>


EXTM	Polvere prelevata sopra un supporto passacavo posizionato ai lati del condotto nei pressi della turbina.	
GALSUP	Polvere prelevata sopra un supporto passacavo posizionato ai lati del condotto a trenta metri dalla turbina in direzione nord.	
B	Polvere prelevata sul supporto passacavo posizionato ai lati del condotto nei pressi dell'imbocco stradale italiano (questo è l'unico campione prelevato distante dal camino di espulsione).	

Fig. 1.7: Foto rappresentativa dei siti di campionamento EXTM, GALSUP e B

Tab. 1.1: Campioni di road dust prelevati all'interno del traforo del San Bernardo

I campioni sono stati stoccati al buio all'interno di essiccatori con sali di gel di silice per sette giorni. Successivamente sono stati omogeneizzati disaggregando² i cluster di particelle più fini utilizzando un mortaio d'agata e suddivisi in più sub-campioni caratterizzati da intervalli granulometrici sempre più fini vagliandoli con una serie di setacci (maglia 1, 0.5, 0.250, 0.063 mm). L'efficienza di quest'ultimo processo dipende da quante volte viene ripetuta l'operazione di setacciatura³, dall'efficienza della pulizia dei setacci, dal tempo impiegato e dalle caratteristiche granulometriche del campione. Ogni campione è stato disaggregato e setacciato al massimo un paio di volte. Al termine delle due operazioni di setacciatura di ciascun campione solamente le frazioni con granulometria inferiore a 63 µm del campione EXTP non sono state unite ed omogeneizzate fra loro a causa della netta diversità di colore. Quella ottenuta dalla prima setacciatura presenta una colorazione grigio scura quasi nera, l'altra invece è di colore rosso scuro. Probabilmente l'operazione di disaggregazione effettuata fra le due setacciate ha frantumato dei frammenti di ossido metallico (ruggine – idrossido di Fe) che hanno contribuito alla colorazione rossastra del secondo sub-campione.

L'obiettivo di queste operazioni è quello di costruire un sub-campione rappresentativo del campione originale. La frazione granulometrica più fine (< 63µm) è risultata essere la più adatta per le analisi chimico - fisiche in quanto l'osservazione dei sub-campioni più grossolani con il microscopio ottico ha evidenziato la presenza di cluster di particelle più piccole che potrebbero essere inserite all'interno della frazione più fine.

Le immagini di Fig. 1.8 e Fig. 1.9 mostrano il campione PA prima e dopo essere stato omogeneizzato, rispettivamente. Nella Fig. 1.8 si osserva la struttura complessa di questo campione caratterizzata da cluster di dimensioni inferiori a 2 cm.

² Il processo di disaggregazione consiste nel distruggere la struttura degli aggregati riducendo, in via teorica, la totalità della polvere ad un ammasso omogeneo di singole particelle libere. In questo modo la granulometria delle singole particelle non viene modificata. L'efficienza di questo processo dipende da quante volte la polvere viene trattata all'interno del mortaio e dalle caratteristiche granulometriche della polvere stessa.

³ Quando le maglie dei setacci vengono otturate l'efficienza dello strumento viene ridotta notevolmente, è quindi necessario rimuovere la polvere rimasta all'interno del setaccio, pulire lo stesso e ripetere l'operazione.



Fig. 1.8: Cluster del campione PA non disaggregato

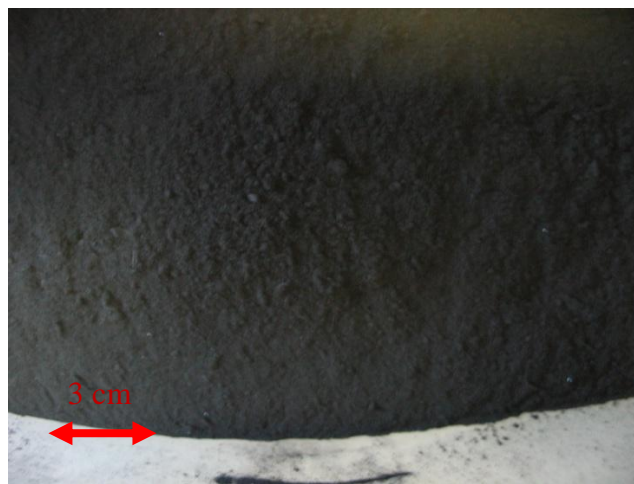


Fig. 1.9: Campione PA disaggregato

Nei capitoli successivi la nomenclatura utilizzata per distinguere le varie frazioni dei campioni di road dust è: nome del campione + classe granulometrica. Ad esempio i campioni A<0063 e A_0063-0250 rappresentano le frazioni del campione A con granulometria inferiore a 63 μm e compresa fra 63 e 250 μm , rispettivamente⁴.

1.3 Mineralizzazione dei campioni con granulometria inferiore a 63 μm

Qui di seguito viene descritta la procedura di mineralizzazione⁵ utilizzata per “sciogliere” i campioni di road dust che sono stati analizzati con le tecniche d’indagine ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) e ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy) descritte nei seguenti capitoli. Nello specifico sono stati mineralizzati lo standard BCR-723 e i campioni con granulometria inferiore a 63 μm : 1<0063, 2<0063, 3<0063, 4<0063, A<0063, B<0063, EXTM<0063, EXTPd<0063, EXTPp<0063, GALSUP<0063 e PA<0063.

Di ogni campione sono state mineralizzate 3 frazioni rappresentative di massa circa 0.1 g mentre dello standard BCR-723 ne sono state mineralizzate 8 utilizzando il digestore ETHOS 1600 della Milestone® equipaggiato con contenitori in teflon arricchiti con carbonio. Le fasi della procedura utilizzata per trattare ogni campione sono riassunte in tabella 1.2.

⁴ Per quanto riguarda il campione EXTP, i nomi dei sub-campioni con granulometria <63 μm sono EXTPp<0063e EXTPd<0063. Il primo è quello raccolto dopo la prima setacciatura (p = prima), il secondo dopo la seconda setacciatura (d = dopo).

⁵ Processo chimico con il quale viene distrutta la frazione solida di una matrice complessa per determinarne la concentrazione elementare. Questo processo si avvale dell’utilizzo di agenti chimici quali HNO_3 , HF , HCl , H_2SO_4 che da soli o in miscela, coadiuvati da una fonte energetica (microonde o calore diffuso), “sciogliono” il campione da analizzare. La mineralizzazione, nel moderno laboratorio chimico, avviene attraverso l’utilizzo di strumenti che sfruttano la combinazione di agenti chimici, microonde ed alte pressioni per portare a termine tale processo. Si ottiene una buona mineralizzazione se dal processo si ricava un liquido incolore senza materiale in sospensione o precipitato.

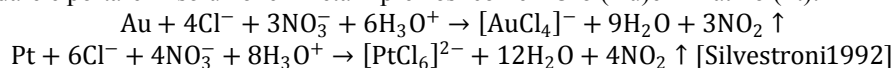
Fase	Processo
1	Accurata decontaminazione dei contenitori in teflon
2	Inserimento di circa 0.1 g di campione di road dust nel contenitore in teflon e aggiunta di 6 ml di acqua regia ⁶
3	Irraggiamento del contenitore chiuso per 20 minuti con una potenza di 500 W
4	90 minuti di raffreddamento a temperatura ambiente ⁷
5	Apertura del contenitore e aggiunta di 2 ml di acqua regia
6	Irraggiamento del contenitore chiuso per 20 minuti con una potenza di 500 W
7	120 minuti di raffreddamento a temperatura ambiente
8	Filtrazione ⁸ del campione mineralizzato per eliminare la frazione insolubile ⁹
9	Diluizione del campione filtrato con acqua MilliQ ^{®10} portando la soluzione al volume di 50 cm ³
10	Stoccaggio del campione mineralizzato, filtrato e portato a volume in boccette porta campione in teflon ¹¹ precedentemente avvinate

Tab. 1.2: Procedura utilizzata per trattare ogni campione di road dust

I 41 campioni di road dust mineralizzato, filtrato e portato a volume di 50 cm³ che sono stati analizzati con le tecniche ICP-OES e ICP-MS sono chiamati “campioni liquidi” per differenziarli dai campioni solidi sondati con le altre tecniche analitiche. Seguendo la medesima procedura di mineralizzazione sono stati inoltre prodotti 7 standard reagenti¹².

Per la mineralizzazione dei campioni è stata utilizzata solamente acqua regia perché inizialmente l’obiettivo di questa ricerca era definire una metodologia per rivelare unicamente la concentrazione del platino (Pt) nella matrice ambientale del road dust. Fragniere et al. [Sutherland2007] hanno infatti dimostrato che l’aggiunta di HF alla miscela acida utilizzata per lisciviare i campioni non aumenta la quantità di Pt estratto, suggerendo che il Pt non è incorporato in matrici silicatiche e Lesniewska et al. [Sutherland2007] hanno provato che l’aggiunta di HF alla comune miscela di Acqua Regia non migliora l’accuratezza della rivelazione di questo metallo nello standard BCR-723 bensì ne peggiora la precisione. Infine non è stato utilizzato l’acido fluoridrico (HF) per evitare di danneggiare le varie componenti in quarzo degli strumenti ICP-MS e ICP-OES e perché l’elevato volume di acido borico (H₃BO₃) necessario per tamponare l’acido fluoridrico avrebbe reso ancora più difficoltose le operazioni di prelievo del campione mineralizzato dal contenitore in teflon.

⁶ 3 volumi di HCl (J. T. Beaker, soprapuro per analisi di metalli in tracce, concentrazione 36,5 – 38%) + 1 volume di HNO₃ (Fluka Analytical, Trace SELECT[®] soprapuro per analisi di metalli in tracce, concentrazione > 69%). Viene utilizzata per ossidare e portare in soluzione i metalli preziosi come l’Oro (Au) e il Platino (Pt):



⁷ I contenitori in teflon, quando vengono estratti dal forno a microonde, hanno una pressione interna di circa 10⁷ Pa a causa delle elevate temperature che raggiungono i solventi contenuti al loro interno. Dopo 90 minuti la temperatura interna è circa quella ambientale quindi i contenitori possono essere aperti escludendo la fuoriuscita (e quindi la perdita) di campione allo stato liquido e limitando quella allo stato gassoso.

⁸ I filtri utilizzati sono i Nucleopore Track-Etch Membrane in policarbonato, Corning separation division, diametro 47 mm, porosità 0,4 µm.

⁹ La frazione insolubile che viene raccolta nei filtri è color nero scuro (probabile carbone) e/o biancastra (probabili silicati).

¹⁰ Ottenuta con Milli-Q[®] Ultrapure Water Purification Systems della Millipore.

¹¹ Flacone in Teflon FEP della International PBI, semitrasparente, tappo a vite in Tefzel ETFE bianco, autoclavabile.

¹² Gli standard reagenti servono a valutare il contributo elementale fornito dagli acidi, dall’acqua milliQ e dall’eventuale lisciviazione dei filtri alla concentrazione finale rivelata dallo strumento. Eliminando questo contributo è quindi possibile valutare la concentrazione elementale del campione di road dust analizzato. Questi standard vengono prodotti seguendo la procedura descritta in tabella 1.1 senza però collocare all’interno del contenitore in teflon la polvere di road dust.

Capitolo 2

Analisi granulometrica

Caratterizzare la distribuzione granulometrica del road dust locale è di primaria importanza per stimare il contributo di questa sorgente alla concentrazione di particolato atmosferico delle aree monitorate. Ad esempio, il particolato risospeso dai veicoli a motore (fugitive dust) rappresenta infatti la principale sorgente di particolato atmosferico (total suspended particles - TSP) nelle città settentrionali della Cina (20% della massa totale di TSP) [UNDP2000]. Poiché solamente la frazione più fine ha un tempo di permanenza in atmosfera sufficiente per subire fenomeni di trasporto e interagire con l'apparato respiratorio umano [Taylor2009], l'analisi granulometrica di questa matrice permette di valutare i conseguenti impatti sulla qualità dell'aria e sulla salute umana prodotti da questa sorgente di particolato atmosferico [Chen2006]. L'analisi granulometrica del road dust, come quella del particolato atmosferico, rappresenta quindi la prima tappa per la caratterizzazione di questa matrice e ha lo scopo di fornire informazioni utili per controllare e ridurre i problemi legati a questo tipo di sorgente.

Per studiare questa tipologia di matrici vengono normalmente utilizzate le tecniche impiegate per la caratterizzazione di sedimenti basate sull'attenuazione di un fascio di fotoni incidente su un campione solido disperso in un fluido durante la sedimentazione, sull'utilizzo di setacci e di membrane filtranti [Qiu2002, Wei1999]. Per quanto riguarda le ultime due, l'utilizzo di setacci può disaggregare cluster di particelle più fini mentre la sospensione del campione in un liquido può favorire la soluzione di alcuni composti. Entrambe possono quindi modificare l'originale struttura del campione analizzato introducendo un significativo errore sistematico [Chen2006]. Un'altra tecnica è quella utilizzata da Chen et al. [Chen2006] i quali, facendo riferimento ai documenti dell'US EPA [USEPA2003a, USEPA2003b], hanno recentemente caratterizzato la granulometria del road dust campionato in varie zone della città di Pechino utilizzando il metodo della risospensione basato sulla rivelazione delle velocità delle particelle uniformemente accelerate disperse in un mezzo gassoso.

La maggior parte dei lavori presenti in bibliografia su questa tematica sono focalizzati sullo studio della concentrazione di particolari inquinanti, come gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) [Dong2009, Murakami2005], in funzione della granulometria del road dust analizzato. In alcuni di essi, questo tipo di analisi ha portato ad individuare le principali sorgenti di questo materiale suggerendo le modalità di formazione e trasporto dei vari inquinanti. Ad esempio Dong et al. [Dong2009], hanno rivelato che la concentrazione degli IPA è maggiore nella frazione più fine del road dust della città di Ulsan (Korea) a causa della maggiore superficie specifica delle particelle analizzate. Inoltre hanno individuato come principali sorgenti di questi inquinanti l'emissione industriale e il traffico veicolare sottolineando che i relativi contributi variano in funzione del sito di campionamento.

Anche il caso di studio specifico presentato in questo capitolo, riguardante l'analisi granulometrica della frazione fine ($<63 \mu\text{m}$) dei campioni di road dust prelevati all'interno dell'impianto di aerazione del Traforo del San Bernardo, ha lo scopo di individuare le correlazioni fra le dimensioni delle particelle che compongono questo tipo di matrice e i vari analiti rivelati con le tecniche d'indagine descritte nei capitoli successivi. Grazie alla specificità dei campioni analizzati, composti quasi esclusivamente dal particolato emesso e risospeso dai veicoli a motore, i dati e le informazioni ricavate da questa ricerca possono inoltre essere utilizzate per stimare il potenziale contributo al particolato atmosferico fornito da questo tipo di road dust in un'area trafficata.

2.1 Sedigrafo

L'analisi granulometrica è stata effettuata con lo strumento Sedigraph 5000D della Micrometrics Instrument Corporation che basa il suo funzionamento sulle leggi di Stokes¹³ e Lambert-Beer¹⁴.

Le particelle solide di un campione, quando vengono disperse in un liquido, sedimentano in accordo con la legge di Stokes e la loro concentrazione (in funzione del tempo) lungo la colonna di sedimentazione è funzione di:

- densità delle particelle,
- forma e dimensioni delle particelle,
- densità e viscosità del fluido di dispersione,
- tempo di sedimentazione.

¹³ La forza d'attrito viscoso a cui è soggetta una sfera in moto rispetto ad un fluido è:

$$F_d = -6\pi\eta r v$$

Con:

F_d = forza d'attrito viscoso,

η = coefficiente di attrito viscoso del fluido,

r = raggio della sfera,

v = velocità della sfera rispetto al fluido.

Una sfera inserita all'interno di un fluido in quiete si muove a velocità costante quando la risultante delle seguenti forze è nulla:

$$F_d + F_a + F_g = 0$$

dove:

F_d = forza di resistenza del mezzo (Legge di Stokes),

F_a = spinta idrostatica (forza di Archimede),

F_g = forza di gravità.

La velocità (v) della sfera, una volta raggiunta la condizione di equilibrio, è data dalla seguente formula:

$$v = \frac{2 * (\rho_s - \rho_f)}{9 * \eta} * g * r^2$$

Con:

ρ_s = densità della sfera,

ρ_f = densità del fluido,

g = accelerazione di gravità.

¹⁴ Quando un fascio di luce (monocromatica) di intensità I_0 attraversa uno strato di spessore "l" di un mezzo, parte della sua energia viene assorbita dalla specie assorbente dispersa al suo interno mentre la rimanente viene trasmessa con intensità residua I_t .

La relazione tra le intensità della luce incidente e trasmessa e il mezzo attraversato è espressa dalla seguente equazione:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-k_\lambda l}$$

Con:

I_t = intensità del fascio di luce trasmessa,

I_0 = intensità del fascio di luce incidente,

k_λ = coefficiente di estinzione (è una costante tipica del mezzo attraversato),

l = cammino ottico (spessore del mezzo)

La trasmittanza (T) è definita come il rapporto I_t/I_0 mentre l'assorbanza (A) come il logaritmo in base "e" del reciproco della trasmittanza.

$$A = k_\lambda l$$

Per una soluzione la precedente equazione viene modificata in:

$$A = \varepsilon_\lambda l c$$

Con:

ε_λ = coefficiente di assorbimento molare della specie assorbente,

c = concentrazione molare della specie assorbente.

Il valore di ε_λ per una data sostanza ad una determinata λ del fascio incidente dipende dalla temperatura del mezzo assorbente e la sua costanza è garantita solo all'interno di un determinato intervallo di concentrazioni (al di sopra del quale la linearità tra assorbanza e concentrazione può essere inficiata da vari fenomeni chimico-fisici)

La trasmittanza del mezzo (campione di road dust e liquido disperdente) alle varie altezze della colonna di sedimentazione, su cui viene fatto incidere un raggio X, dipende dalla concentrazione locale delle particelle solide assorbenti. Analizzando la variazione di trasmittanza in funzione del tempo a varie altezze della colonna di sedimentazione è quindi possibile risalire alla composizione granulometrica del campione disperso nel liquido. Per garantire una cinetica di sedimentazione costante il campione disperso nel liquido viene inserito all'interno di una cella termostatica. Per minimizzare il tempo di analisi il fascio di raggi X effettua una scansione lungo la direzione verticale della cella (dal basso verso l'alto) in modo da monitorare diverse altezze della colonna di sedimentazione. Questa variazione d'intensità relativa viene elaborata per tracciare la curva granulometrica percentuale cumulativa del campione analizzato (curva blu nelle seguenti figure). Questa curva viene disegnata in un grafico semilogaritmico in cui l'ascissa (logaritmica) rappresenta il diametro sferico equivalente delle particelle (DSE)¹⁵ e l'ordinata (lineare) la massa percentuale cumulativa della polvere analizzata. La presenza di sostanza organica all'interno del campione influenza sensibilmente la misura aumentando la concentrazione della frazione più fine sebbene abbia un coefficiente di assorbimento dei raggi X molto basso¹⁶ [Menegazzo1980]. Lo strumento permette lo studio di particelle con DSE compreso fra 0,1 - 100 µm. L'analisi di campioni tarati a distribuzione granulometrica nota ha certificato il buon funzionamento dello strumento all'interno del range 32 - 0,25 µm e ha evidenziato una leggera sottostima della frazione più grossolana (> 32 µm) [Menegazzo1980]. Mediamente il tempo richiesto per effettuare un'analisi¹⁷ delle frazioni comprese fra 63 e 0,2 µm è di un'ora¹⁸. Questa tecnica non richiede una sofisticata preparazione del campione: infatti è sufficiente predisporre una soluzione contenente una quantità di polvere tale da ridurre l'intensità della radiazione X trasmessa attraverso la cella termostatica del 40 - 80% rispetto all'intensità trasmessa dal relativo liquido di sospensione puro (senza campione disperso).

2.2 Analisi campioni

Con la tecnica sopra descritta sono stati analizzati lo standard BCR-723 e i seguenti campioni di road dust: A<0063, B<0063, GALSUP<0063, 2<0063, 3<0063, 4<0063, PA<0063, EXTM<0063, EXTPp<0063, EXTPd<0063. La densità media di questi campioni è 2,34 g cm⁻³, il fluido di sospensione utilizzato è una soluzione allo 0.6% di esametafosfato di sodio¹⁹ con densità 0,9957 g cm⁻¹ e viscosità 8,007 10⁻⁴ Pa s (a 303,15 K). L'inizio della scansione è stata impostata a 63 µm di DSE. Durante le misure la temperatura della cella termostatica è stata mantenuta a 303,15 K. Le soluzioni (campione + soluzione di esametafosfato di sodio), contenute all'interno di Beaker, sono state pre-trattate per 10 minuti mediante bagno ad ultrasuoni (35 kHz, 200W) per ottenere una accurata dispersione del campione nel liquido di sospensione²⁰.

¹⁵ Diametro che avrebbe la particella analizzata se avesse geometria sferica mantenendo inalterate la massa e la densità.

¹⁶ Il coefficiente di assorbimento della sostanza organica diventa significativo quando viene aggiunto a quello delle frazioni più fini cioè quando il valore totale di assorbimento della soluzione tende a zero.

¹⁷ Le variabili che determinano le condizioni analitiche sono:

- densità delle particelle,
- densità e viscosità del fluido di sospensione,
- range granulometrico di scansione (DSE massimo e minimo di scansione a cui inizia e termina l'analisi).

¹⁸ La sedimentazione completa del campione avviene in circa 48 ore.

¹⁹ Questa concentrazione dell'agente disperdente garantisce una regolare sedimentazione delle particelle disperse e ne evita la flocculazione.

²⁰ Precedenti studi [Menegazzo1980] hanno dimostrato che 10 minuti di trattamento della soluzione mediante bagno ad ultrasuoni garantiscono un'ottima dispersione delle particelle nel fluido di sospensione. Tempi superiori di trattamento della soluzione non hanno infatti migliorato il grado di dispersione delle particelle.

Il tipico grafico che descrive le caratteristiche granulometriche di un campione analizzato in questo capitolo presenta due curve (vedi Fig. 2.2). Quella blu (output fornito dallo strumento) è la curva granulometrica percentuale cumulativa (in funzione del DSE delle particelle che compongono il campione) e fa riferimento alla scala delle ordinate presente sulla destra del grafico (0% – 100%). La curva rossa rappresenta invece la massa percentuale delle particelle in funzione del DSE e fa riferimento alla scala delle ordinate presente sulla sinistra del grafico. Quest'ultima curva è stata tracciata elaborando le coppie di valori (ascisse e ordinate) della curva granulometrica cumulativa (curva blu) utilizzando l'algoritmo di calcolo descritto in Fig. 2.1.

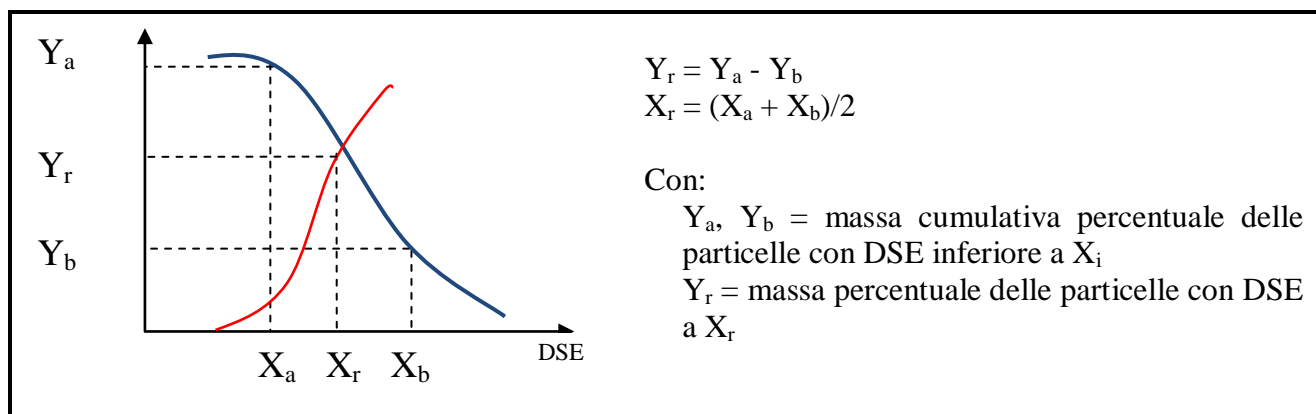


Fig. 2.1: Elaborazione dati per la costruzione della curva granulometrica rossa

Le coppie di valori (ascissa – ordinata della curva blu) scelti per disegnare la curva rossa, calcolare i valori di diametro medio (M) e deviazione standard (SD) di tutti i campioni sono quelli che hanno per ascissa i seguenti valori di DSE²¹: 63 – 50 – 40 – 35 – 30 – 25 – 20 – 15 – 12 – 10 – 8 – 6 – 5 – 4 – 3 – 2,5 – 2 – 1,5 – 1,2 – 1 – 0,8 – 0,6 – 0,5 – 0,4 – 0,3 μm. Questa curva fornisce solamente un'informazione qualitativa della distribuzione granulometrica dei vari campioni perché ad un singolo valore di DSE viene attribuita la massa di un'intera classe granulometrica. Inoltre presenta molti picchi perché il numero di punti utilizzati per disegnarla è ridotto²² e la sua pendenza (modulo del valore del coefficiente angolare della retta tangente la curva) aumenta significativamente per valori di DSE inferiori a 0,3 μm perché all'ultimo diametro analizzato (0,15 μm) viene attribuita la massa di tutte le particelle con DSE inferiore a 0,3 μm. Queste curve devono quindi essere utilizzate solamente per confrontare qualitativamente i vari campioni.

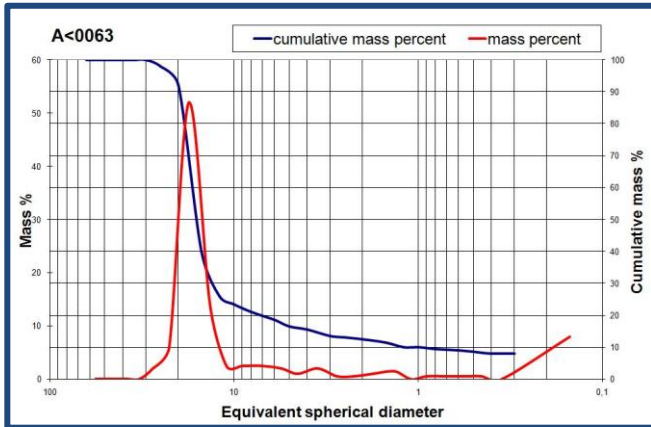
I seguenti grafici (Fig. 2.2 – Fig. 2.12) mostrano le curve granulometriche dei campioni analizzati. Il nome del campione a cui fanno riferimento è scritto in grassetto ed è inserito all'interno dell'immagine in alto a sinistra. Il valore medio del DSE del campione (M) e quello della deviazione standard del DSE delle particelle (SD) di ciascun campione sono riportati sotto al relativo grafico²³. Questi possono essere suddivisi in tre gruppi con caratteristiche granulometriche simili (il colore della cornice delle figure è indicativo del gruppo di appartenenza).

²¹ Questi punti risultano abbastanza equispaziati sull'asse delle ascisse con scala logaritmica.

²² L'intensità dei picchi di questa curva e il numero di punti utilizzati per disegnarla sono legati da una proporzionalità inversa. La curva rossa presenterebbe solamente i picchi legati alla reale distribuzione granulometrica del campione se fosse possibile elaborare tutte le coppie di valori utilizzati per disegnare la curva blu.

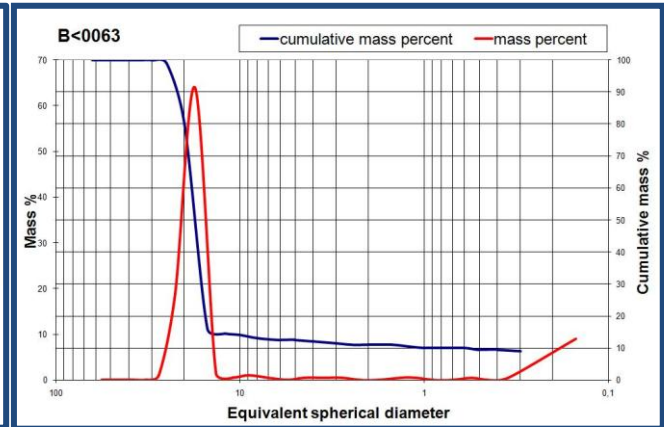
²³ In questo studio non vengono utilizzati i parametri Skewness (indice del grado di simmetria della curva) e Kurtosis (indice del grado di appuntimento della curva rispetto una distribuzione normale), normalmente impiegati in Sedimentologia per caratterizzare le curve granulometriche, poiché questi campioni non presentano una distribuzione unimodale (vedi curve granulometriche percentuali rosse).

2.2.1 Campioni gruppo blu



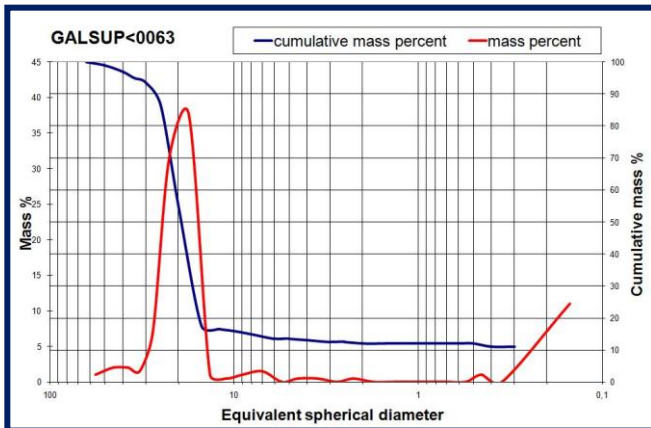
M = 13.88 μm SD = 6.75 μm

Fig. 2.2: Curve granulometriche percentuali del campione A<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard



M = 16.22 μm SD = 6.47 μm

Fig. 2.3: Curve granulometriche percentuali del campione B<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard



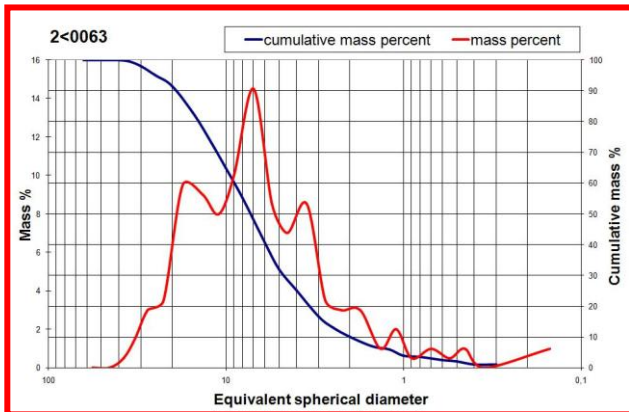
M = 18.73 μm SD = 9.89 μm

Fig. 2.4: Curve granulometriche percentuali del campione GALSUP<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard

Questi campioni (A<0063, B<0063, GALSUP<0063) sono stati raccolti in punti dell'impianto di aerazione forzata del traforo in cui il flusso d'aria viziata che vi circola è elevato e costante. Sono il risultato di una deposizione selettiva del materiale particellare. Le curve granulometriche percentuali (curve rosse) ad essi associate presentano picchi elevati e stretti centrati sul valor medio del DSE mentre le curve granulometriche cumulative (curva blu) presentano una pendenza elevata in corrispondenza dei sopraccitati picchi. A causa di questa elevata selezione granulometrica questi campioni presentano in assoluto valori di deviazione standard più bassi perché più del 50% della massa delle particelle ha un DSE compreso nel range $M \pm 5\mu\text{m}$ mentre solamente il 10% circa di queste ha un DSE inferiore a 0,4 μm . Confrontando questi tre grafici è interessante notare che il campione GALSUP<0063 presenta il valore maggiore di deviazione standard perché è formato da una quantità maggiore di particelle con DSE inferiore a 0.3 μm e superiore a 30 μm . La curva granulometrica rossa che lo caratterizza presenta infatti un picco più largo e meno elevato. Inoltre il DSE medio delle particelle di questo campione è il maggiore di questo gruppo, infatti la curva granulometrica blu che lo descrive presenta una pendenza maggiore in corrispondenza dei valori di DSE superiore a 30 μm .

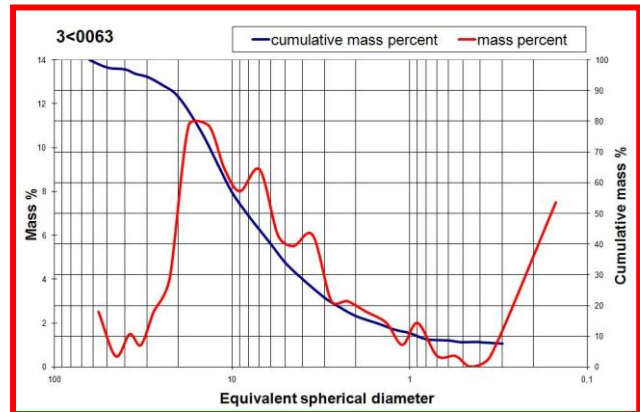
Rispetto ai campioni del gruppo blu, tutti quelli presentati di seguito sono stati raccolti in aree maggiormente riparate dal flusso d'aria in cui la sedimentazione granulometrica è meno selettiva. Per queste ragioni sono caratterizzati da curve granulometriche cumulative con pendenze meno marcate, curve granulometriche non cumulative con picchi meno elevati e più larghi e valori di deviazione standard più elevati, rispetto a quelli del gruppo blu.

2.2.2 Campioni gruppo rosso



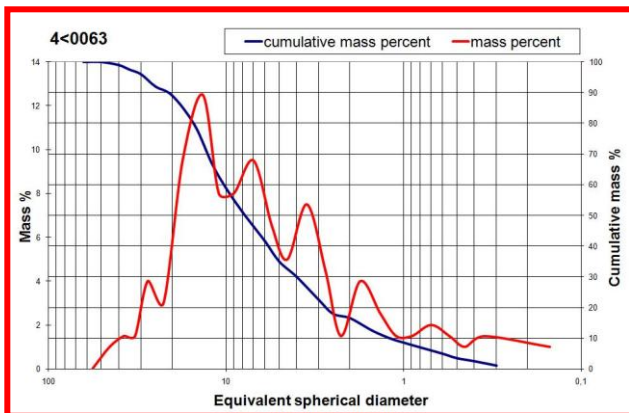
M = 9.31 μm SD = 7.29 μm

Fig. 2.5: Curve granulometriche percentuali del campione 2<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard



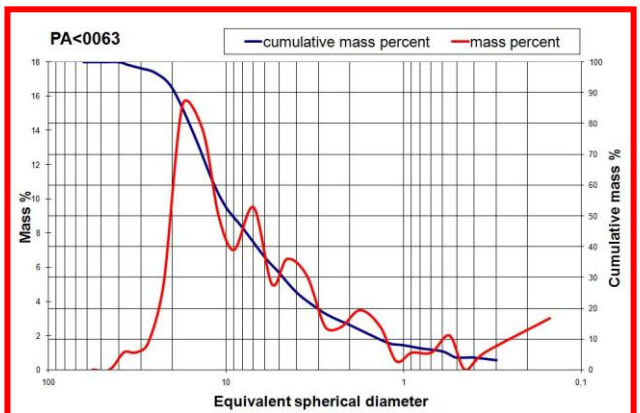
M = 10.92 μm SD = 11.07 μm

Fig. 2.6: Curve granulometriche percentuali del campione 3<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard



M = 10.06 μm SD = 8.91 μm

Fig. 2.7: Curve granulometriche percentuali del campione 4<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard



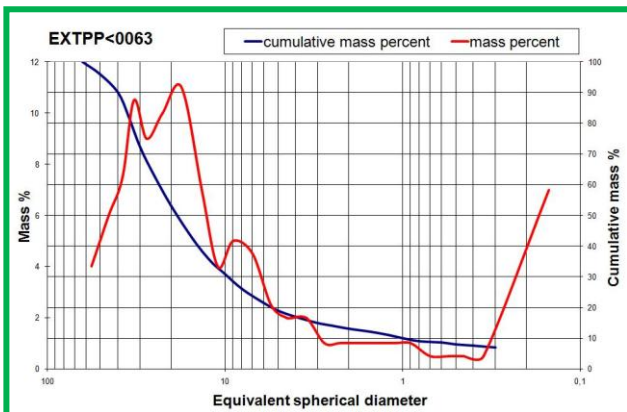
M = 10.15 μm SD = 7.56 μm

Fig. 2.8: Curve granulometriche percentuali del campione PA<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard

Questi campioni (2<0063, 3<0063, 4<0063, PA<0063) sono stati raccolti raschiando il materiale particellare adeso alle pareti e al pavimento del camino di espulsione dell'aria viziata del traforo mediante l'utilizzo di apposite spatole. Le particelle che li compongono sono flussate attraverso la totalità dell'impianto di aerazione forzata del traforo senza essere depositate nei siti dove sono stati raccolti i campioni appartenenti ai gruppi blu e verde. Rispetto ai campioni del gruppo blu la pendenza media della curva cumulativa (curva blu) è inferiore e il valore medio delle deviazioni standard del diametro delle particelle è maggiore perché, a causa della limitata selezione granulometrica, questi campioni sono composti da road dust più eterogeneo. Nello specifico, studiando i grafici di Fig. 2.5 – 2.8 è interessante notare che:

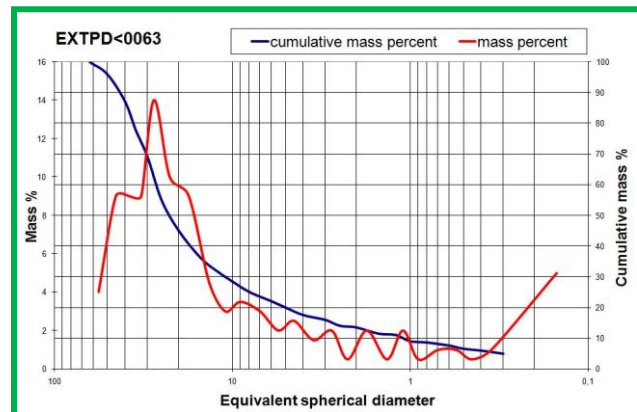
- Le curve granulometriche di questi quattro campioni sono molto simili, differiscono solamente nelle caratteristiche granulometriche della frazione più grossolana.
- Il campione 3<0063 è caratterizzato dal valore più elevato di deviazione standard e di DSE medio delle particelle che lo compongono (del gruppo rosso) perché, rispetto gli altri tre, è percentualmente formato da una quantità maggiore di particelle con DSE inferiore a $0.4\ \mu\text{m}$ (circa 10%) e superiore a $30\ \mu\text{m}$ (circa 6%). La curva granulometrica blu che lo caratterizza presenta infatti una pendenza media inferiore rispetto gli altri tre campioni tranne in corrispondenza dei valori di DSE superiore a $30\ \mu\text{m}$ dove tale pendenza è maggiore.

2.2.3 Campioni gruppo verde



$M = 20.40\ \mu\text{m}$ $SD = 15.14\ \mu\text{m}$

Fig. 2.9: Curve granulometriche percentuali del campione EXTPp<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard



$M = 22.18\ \mu\text{m}$ $SD = 15.61\ \mu\text{m}$

Fig. 2.10: Curve granulometriche percentuali del campione EXTPd<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard

Le curve granulometriche dei due campioni (EXTPp<0063 e EXTPd<0063) sono quasi identiche perché essi sono stati estratti, mediante setacciatura, dallo stesso sedimento raccolto all'interno del condotto di aerazione nei pressi di una turbina. La modalità di deposizione del materiale particellare in questo sito di campionamento è molto simile a quella dei campioni appartenenti al gruppo blu. Le curve granulometriche dei campioni appartenenti ai due gruppi sono però differenti perché sono stati prelevati ad altezze differenti (il road dust che compone i campioni del gruppo verde era localizzato sul pavimento mentre quello dei campioni del gruppo blu era posizionato sopra il passacavo ad una altezza di 1 m).

Le caratteristiche generali delle curve granulometriche dei campioni appartenenti a questo gruppo sono:

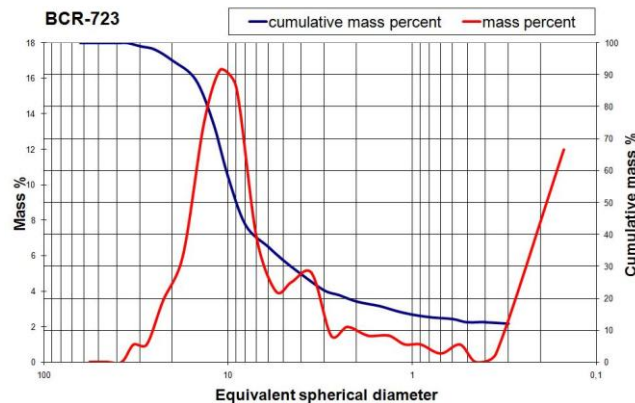
- Pendenza media della curva granulometrica cumulativa (curva blu) inferiore a quella del gruppo rosso (e quindi a quella del gruppo blu).
- Valore maggiore di deviazione standard del diametro delle particelle rispetto a quello del gruppo rosso in quanto questi campioni sono composti da road dust estremamente eterogeneo (scarsa selezione granulometrica).
- Presenza della frazione grossolana ($63 - 40\ \mu\text{m}$) che risulta assente nei campioni appartenenti agli altri due gruppi. Quest'ultima è la causa di una pendenza media delle curve granulometriche cumulative (curve blu) inferiore a quella del gruppo rosso; un valore maggiore di deviazione standard del diametro delle particelle rispetto a quello degli altri gruppi perché questa frazione ridistribuisce percentualmente la massa che compone i vari

campioni; un valore maggiore di DSE medio delle particelle rispetto a quello degli altri gruppi.

2.2.4 Campioni BCR-723 e EXTM<0063

Osservando il grafico di figura 2.11 si nota che il campione BCR-723 presenta caratteristiche granulometriche intermedie ai gruppi blu e rosso infatti:

- il valore di deviazione standard è inferiore a quello medio del gruppo blu e nettamente inferiore a quello del gruppo rosso;
- il DSE medio è inferiore a quello medio del gruppo rosso e nettamente inferiore a quello medio del gruppo blu;
- la pendenza della curva granulometrica percentuale cumulativa (curva blu) è mediamente inferiore a quella delle curve del gruppo blu ma mediamente superiore a quella delle curve del gruppo rosso;
- il picco della curva granulometrica della massa percentuale (curva rossa) è più largo e nettamente più basso di quelli delle curve del gruppo blu.

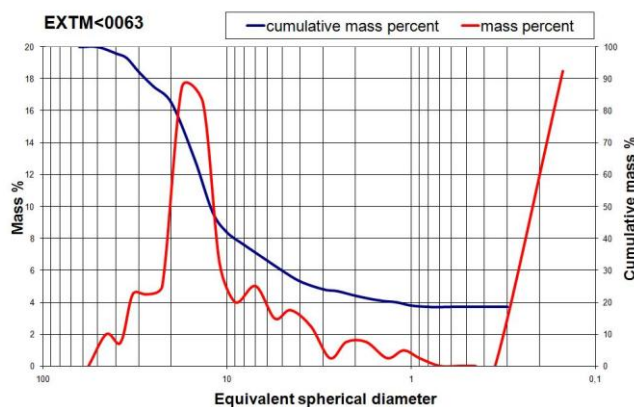


$$M = 8.74 \mu\text{m} \quad SD = 6.47 \mu\text{m}$$

Fig. 2.11: Curve granulometriche percentuali del campione BCR-723 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard

Mentre osservando il grafico di figura 2.12 è evidente che il campione EXTM<0063 presenta caratteristiche granulometriche intermedie ai gruppi rosso e verde infatti:

- il valore di deviazione standard è superiore a quello medio del gruppo rosso e inferiore a quello medio del gruppo verde;
- il DSE medio è superiore a quello medio del gruppo rosso e nettamente inferiore a quello medio del gruppo verde;
- la pendenza della curva percentuale cumulativa (curva blu) è simile a quella delle curve del gruppo rosso ma mediamente superiore a quella delle curve del gruppo verde.



$$M = 12.54 \mu\text{m} \quad SD = 10.57 \mu\text{m}$$

Fig. 2.12: Curve granulometriche percentuali del campione EXTM<0063 e relativi valori del DSE medio e deviazione standard

2.3 Conclusioni

La caratterizzazione della distribuzione granulometrica del road dust locale è di primaria importanza per stimare il contributo di questa sorgente alla concentrazione di particolato atmosferico delle aree monitorate e permette di valutare gli impatti di questa sorgente sulla qualità dell'aria e sulla salute umana [Chen2006]. Questo tipo di analisi rappresenta inoltre la prima tappa nello studio di questa matrice nell'ambito delle Scienze Ambientali perché permette di correlare la presenza di particolari inquinanti in funzione della granulometria del road dust analizzato favorendo, in alcuni casi, l'individuazione delle principali sorgenti di questo materiale e delle modalità di formazione e trasporto dei vari inquinanti. L'obiettivo del caso di studio specifico presentato in questo capitolo, riguardante l'analisi granulometrica della frazione fine (<63 μm) dei campioni di road dust prelevati all'interno dell'impianto di aerazione del Traforo del San Bernardo, è stato quello di fornire le informazioni necessarie per l'individuazione delle correlazioni fra le dimensioni delle particelle che compongono questo tipo di matrice e i vari analiti rivelati con le tecniche d'indagine descritte nei capitoli successivi. Nello specifico è stato dimostrato che le caratteristiche granulometriche dei campioni sondati variano in funzione delle peculiarità idrodinamiche del flusso d'aria viziata che circola nelle immediate vicinanze dei vari siti di campionamento e delle modalità di sedimentazione del particolato. I campioni raccolti nei punti in cui il flusso d'aria viziata è elevato, costante e turbolento (gruppo blu) sono il risultato di una deposizione selettiva del materiale particellare e le curve granulometriche ad essi associate presentano una pendenza elevata e un basso valore di deviazione standard del DSE delle particelle (elevata selezione granulometrica). Nei punti di campionamento riparati dal flusso d'aria (gruppo rosso e verde) la selezione granulometrica è invece inferiore e quindi le curve granulometriche di questi campioni presentano pendenze minori ed un elevato valore di deviazione standard associato al diametro delle particelle. Inoltre è stato dimostrato che i campioni raccolti a livello del pavimento contengono una percentuale maggiore della frazione grossolana rispetto a quelli raccolti ad un'altezza di 1 m o raschiati dal muro perché la massa di queste particelle non permette loro di essere trasportate a quote elevate. Per le stesse ragioni i campioni raccolti dal muro sono formati principalmente da particelle più leggere (frazione fine) che possono essere trasportate più facilmente dalle correnti d'aria ad altezze elevate. Riassumendo, come si può osservare nella tabella 2.1, i campioni appartenenti ai diversi gruppi sono costituiti da percentuali differenti delle varie frazioni granulometriche. Il gruppo blu è formato principalmente dalla frazione media, quello rosso dalla frazione fine e quello verde contiene anche la frazione grossolana che è assente negli altri due.

Frazione granulometrica	Contributo percentuale %		
	Gruppo blu	Gruppo rosso	Gruppo verde
Grossolana (63 – 40 µm)	0	0	10
Media (40– 10 µm)	82	4	60
Fine (<10 µm)	18	60	30

Tab. 2.1: Valori medi delle varie frazioni granulometriche che compongono i campioni appartenenti ai vari gruppi

Grazie alla specificità dei campioni analizzati, composti quasi esclusivamente dal particolato emesso e risospeso dai veicoli a motore, i dati e le informazioni ricavate da questa ricerca potranno inoltre esser utilizzate per stimare il potenziale contributo al particolato atmosferico fornito da questo tipo di road dust in un'area trafficata.

Lo strumento utilizzato in questa ricerca non richiede una sofisticata preparazione del campione e ha permesso di effettuare un'analisi quantitativa delle polveri di road dust esaminate sebbene fornisca solamente un output grafico. Le curve granulometriche percentuali non cumulative (curve rosse) analizzate in questo capitolo forniscono però solamente un'informazione qualitativa della distribuzione granulometrica dei vari campioni perché il numero di punti utilizzati per tracciarle non è sufficiente per una sua accurata caratterizzazione. Non è corretto infatti attribuire ad un singolo valore di DSE la massa di un'intera classe granulometrica perché paradossalmente potrebbero non essere presenti nel campione particelle con quel diametro. I nuovi modelli di sedigrafo costruiscono automaticamente questa curva granulometrica percentuale elaborando il segnale della curva granulometrica percentuale cumulativa in continuo. Le curve non cumulative che ne derivano sono quindi più accurate di quelle riportate in questo capitolo e possono essere utilizzate per effettuare studi quantitativi.

Capitolo 3

ICP-OES

Nel campo dell'inquinamento atmosferico, dopo la caratterizzazione granulometrica, lo studio della composizione elementare dei campioni di particolato e road dust è sicuramente una tappa fondamentale per l'analisi di questo tipo di matrici ambientali. La caratterizzazione elementare rappresenta infatti la base di partenza per le analisi statistiche che hanno l'obiettivo di studiare un'area geografica individuando le principali sorgenti di particolato definendo la presenza di traccianti o di particolari correlazioni fra le concentrazioni di specifici elementi [Canepari2009, Viana2006, Ilacqua2007]. Ad esempio Viana et al., [Viana2007] rivelando la composizione elementare di alcuni campioni di PM₁₀ con le tecniche ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy), ICP-MS (ICP-Mass Spectrometry) e cromatografia ionica ed elaborando i dati ottenuti con i modelli recettori PCA (Principal Component Analysis), PMF (Positive Matrix Factorization) e CMB (Chemical Mass Balance), hanno caratterizzato un'area industriale della Spagna nord-orientale identificando le principali sorgenti e quantificando le rispettive emissioni di particolato atmosferico. Esistono numerose tecniche in grado di sondare la composizione elementare di un campione: alcune vengono comunemente utilizzate per analizzare campioni solidi come la PIXE (Particle Induced X-ray Emission), il SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) l'XRF (X-Ray Fluorescence) e l'RBS (*Rutherford* Backscattering Spectrometry), altre sono specifiche per campioni liquidi come la cromatografia ionica e l'ICP-OES, altre ancora si adattano invece alle peculiarità del campione sondato. Fa parte di questo ultimo gruppo l'ICP-MS che permette di sondare sia matrici solide che liquide modificando l'apparato di introduzione del campione. Queste tecniche, sebbene forniscano lo stesso tipo di informazione, vengono normalmente utilizzate in ambiti di ricerca differenti perché le peculiarità che le caratterizzano le rendono elettive per lo studio di particolari matrici. Le principali discriminanti nell'utilizzo di queste tecniche, oltre alle caratteristiche necessarie che il campione deve avere per essere analizzato, sono: i limiti di rilevabilità, la sensibilità, la risoluzione e la fruibilità dello strumento, la difficoltà nel rilevare particolari elementi, il livello di specializzazione degli sperimentatori, la facilità nell'elaborazione delle informazioni rilevate, la possibilità di alterare-distruggere il campione, la profondità del campione analizzato (tecniche di superficie o di bulk), i tempi e i costi delle analisi.

Per quanto riguarda la caratterizzazione elementare del particolato atmosferico, le tecniche analitiche comunemente utilizzate sono la PIXE, l'XRF, l'ICP-OES e l'ICP-MS [Salma2006, Carvacho2004, Yarkin2007, Marcazzan2002, Vallius2005, Kulkarni2007, Mouli2006], mentre il road dust viene studiato prevalentemente con ICP-MS e ICP-OES [Kovacheva2002, Zhang2009, Sysalova2006, Miguel1997, McKenzie2008, Kadi2009]. Queste due ultime tecniche analitiche rappresentano un utile strumento d'indagine per sondare queste matrici e vengono largamente utilizzate nel campo della ricerca ambientale perché, riguardo le discriminanti elencate in precedenza: sono caratterizzati da una discreta sensibilità (ICP-MS – ng l⁻¹, ICP-OES - μg l⁻¹), gli strumenti sono largamente diffusi nei normali laboratori di ricerca, non necessitano di un'elevata specializzazione degli sperimentatori, l'output strumentale è già tradotto in valori di concentrazione, l'apparato strumentale, la manutenzione e le analisi sono più economiche di quelle delle tecniche che utilizzano una sonda elettromagnetica, ad esempio.

La principale limitazione di queste tecniche è la difficoltà nel rivelare particolari elementi a causa di interferenze legate alla presenza di elementi e/o composti nel campione indagato. In bibliografia esistono numerose ricerche che suggeriscono particolari setup strumentali, metodologie di pre-trattamento e inserimento del campione ed elaborazione dati per limitare questo tipo di interferenze o valutarne il contributo sistematico nella rivelazione [Lambkin 2000, Veen1998, Karacan2008, Simpson2005, Asfaw2009, Djingova2003, Sapkota2005, Zhang1995, Schiavo2009,

Zarcinas2002, Zheng2009, Zhu2008, Lariviere2005, Simitchiev2008, Bettia2000, Krishna2009, Sancheza2004]. Queste tecniche e metodologie fanno ovviamente parte di un complesso sistema di procedure analitiche che hanno lo scopo di migliorare la precisione e l'accuratezza dei dati rivelati e variano in funzione dell'oggetto di studio, della matrice sondata e dell'obiettivo dell'analisi. Normalmente i laboratori di ricerca modificano queste metodologie in funzione delle peculiarità dei strumenti utilizzati e delle abilità del proprio personale scientifico.

Nel caso specifico di studio presentato in questa tesi, riguardante i campioni di road dust prelevati all'interno del Traforo del San Bernardo, la caratterizzazione elementare favorisce, in linea di principio, l'interpretazione delle reazioni chimiche e delle cinetiche che determinano la formazione di particolari composti emessi dai veicoli a motore permettendo di valutare la tossicità delle particelle che possono interagire con l'apparato respiratorio umano²⁴. Inoltre questa caratterizzazione può essere utilizzata in futuro per individuare particolari relazioni elementari utili alla definizione di traccianti della sorgente traffico in quanto, come già detto, questi campioni sono formati prevalentemente dalle particelle emesse dai veicoli a motore. Nello specifico in questo capitolo (ICP-OES) e nel seguente (ICP-MS) viene determinata la concentrazione dei seguenti elementi nei campioni sopraccitati: Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si, V, Zn e Pt, rispettivamente. Oltre alla caratterizzazione elementare di questi campioni, l'obiettivo secondario di questa ricerca è definire un protocollo di misure che massimizzi la precisione e l'accuratezza della rivelazione dei sopraccitati elementi. Nello specifico, per quanto riguarda lo studio effettuato con l'ICP-OES sono state individuate le lunghezze d'onda (λ) che permettono un efficace rivelazione di ogni elemento in questo tipo di matrice ambientale monitorando inoltre l'efficienza di rivelazione dello strumento durante le analisi. Per quanto riguarda l'ICP-MS è stato invece studiato e perfezionato l'algoritmo di calcolo che permette di stimare l'errore sistematico nella rivelazione della concentrazione del Pt che può essere utilizzato come tracciante per l'inquinamento atmosferico prodotto dal traffico, in quanto questo metallo è emesso prevalentemente dai veicoli a motore equipaggiati con convertitore catalitico. Infine, per perfezionare il protocollo di misure utilizzato dal laboratorio di Geo-Mineralogia, sfruttando i dati di questa ricerca sono state caratterizzate tutte le operazioni di manipolazione dei campioni effettuate durante la sessione di misura stimando il contributo relativo all'errore associato alle concentrazioni rivelate. In questo modo sono state individuate le operazioni "critiche" su cui bisogna concentrarsi per migliorare la precisione e l'accuratezza complessive della rivelazione.

3.1 La tecnica ICP-OES

L'ICP-OES è una tecnica largamente utilizzata per la determinazione delle concentrazioni elementari in traccia ($\mu\text{g l}^{-1}$) in campioni allo stato liquido. Per questo motivo in questo capitolo verranno descritte brevemente le caratteristiche salienti di questa tecnica senza entrare nel dettaglio. Le tecniche spettroscopiche sono basate sulla rivelazione della radiazione elettromagnetica emessa o assorbita dagli atomi e/o dalle molecole del campione esaminato. Con la tecnica ICP-OES viene analizzato lo spettro elettromagnetico nella banda del visibile e UV emesso dal campione opportunamente eccitato per sondare la sua composizione elementare. Il campione liquido, trasportato dal gas carrier inerte Ar, viene nebulizzato e flussato attraverso una torcia al plasma indotto a radio frequenza dove subisce desolvatazione seguita da vaporizzazione, atomizzazione, eccitazione e ionizzazione degli elementi che lo compongono. Quando questi ultimi (atomi eccitati e ioni) ritornano ad un livello energetico inferiore o al loro ground state emettono una radiazione elettromagnetica caratteristica per ogni elemento; l'intensità della luce emessa a determinate lunghezze d'onda viene rivelata per determinare la concentrazione degli elementi di interesse.

²⁴ Le particelle più fini del road dust possono essere risospese aumentando la concentrazione locale di particolato atmosferico [Taylor2009].

Questa sorgente di eccitazione termica permette la contemporanea eccitazione di tutti gli elementi contenuti nel campione con diverse transizione energetiche. La luce policromatica emessa dal campione eccitato viene trasmessa attraverso un sistema ottico dove viene selezionata in funzione della lunghezza d'onda. Le intensità di ciascuna λ vengono infine convertite in segnali elettrici da un rivelatore CCD (Charge-coupled device Detector). Durante l'analisi è possibile sondare le lunghezze d'onda caratteristiche di ogni elemento con la migliore efficienza d'emissione e la cui rivelazione risulta meno disturbata dalla presenza di altri picchi prodotti dall'emissione di altri elementi interferenti a λ vicine a quella di interesse. Utilizzando le appropriate rette di calibrazione che correlano l'intensità rivelata con la concentrazione dell'analita nel campione è possibile valutare la composizione elementare del campione sondato. Ad ogni elemento potenzialmente sondabile sfruttando questa tecnica sono associati un detection limit (limite di rivelabilità²⁵) e un limite superiore di concentrazione rivelabile²⁶; la gamma di concentrazioni limitata da questi due valori è chiamato linear dynamic range (LDR) perché l'intensità d'emissione rivelata dallo strumento e la concentrazione dell'analita nel campione analizzato sono linearmente dipendenti [PerkinElmer1].

Per valutare la composizione elementare dei campioni di road dust, presentata in questo capitolo, è stato utilizzato lo strumento ICP-OES Optima 5300DV (Perkin Elmer). Come si può notare nelle figure 3.1 e 3.2, con questo strumento è possibile acquisire lo spettro elettromagnetico emesso dal campione eccitato lungo la direzione assiale della torcia oppure perpendicolarmente a quest'ultima²⁷. Le due modalità di acquisizione vengono selezionate modificando il cammino ottico della luce ruotando uno specchio toroidale posto all'interno del banco ottico.

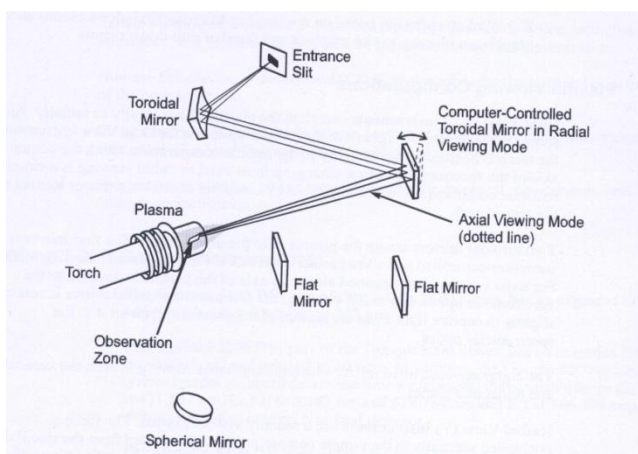


Fig. 3.1: Configurazione assiale dello strumento ICP-OES Optima 5300DV

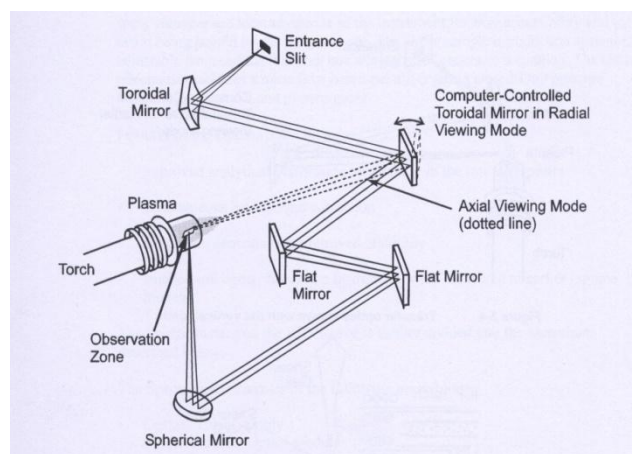


Fig. 3.2: Configurazione radiale dello strumento ICP-OES Optima 5300DV

Qui di seguito vengono elencate le componenti dello strumento utilizzato in questa sessione di misure [PerkinElmer2]:

- auto campionatore S10 (Perkin – Elmer) che può contenere 157 provette portacampione;
- un nebulizzatore concentrico tipo Meinhard (pneumatico) in quarzo per nebulizzare il campione liquido;
- una camera ciclonica (spray chambre) in quarzo per rimuovere le goccioline con diametro maggiore di 10 μm e omogeneizzare l'aerosol prodotto dal nebulizzatore;

²⁵ La più bassa concentrazione alla quale si ha la certezza che l'elemento sondato sia realmente presente nel campione analizzato. Le misurazioni che forniscono valori di concentrazione confrontabili con il detection limit devono essere considerate qualitative.

²⁶ Usualmente $10^4 - 10^6$ volte il valore di detection limit.

²⁷ La configurazione assiale viene utilizzata quando la concentrazione dell'analita è poco elevata, quella radiale viene solitamente preferita perché presenta un rumore di fondo inferiore a quella assiale.

- una pompa peristaltica per il trasporto del campione liquido dalla provetta portacampione al nebulizzatore e per il drenaggio del campione non selezionato all'interno della camera ciclonica;
- una torcia composta da due tubi concentrici in quarzo per il flussaggio dell'Ar e un iniettore in allumina per l'iniezione del campione nebulizzato e selezionato all'interno della camera ciclonica;
- un generatore a radiofrequenza²⁸ (40 MHz, 750 – 1500 W) free-running dotato di RF Power Control (RFPC) collegato ad una spirale in rame che funge da antenna e avvolge la parte terminale della torcia;
- un ugello che flussa aria compressa perpendicolarmente all'estremità del plasma (shear gas)²⁹;
- una fenditura ad apertura variabile³⁰ che permette l'entrata della luce policromatica emessa dal campione eccitato e uno specchio parabolico che la collima;
- un sistema ottico mantenuto in atmosfera d'azoto a 38°C composto da un policromatore Echelle grating ad alta dispersione combinato con un dispersore incrociato (cross disperser) che direziona lungo cammini ottici differenti la luce visibile e quella UV, un prisma per la dispersione della luce visibile e un dispersore UV (camera sphere) per la dispersione della luce UV;
- due rivelatori SCD bidimensionali (Segmented – array, Charge-coupled device Detector) per la rivelazione simultanea di tutte le λ . Questi rivelatori sono mantenuti alla temperatura di - 40°C per minimizzare il rumore di fondo. Il primo viene utilizzato per rivelare le intensità delle λ comprese fra 165 nm e 403 nm (UV), il secondo per quelle comprese fra 404 nm e 782 nm (Visibile).

Nella tabella 3.1 viene descritto il setup strumentale utilizzato per rivelare le concentrazioni elementari dei campioni liquidi sondati.

Power (potenza del generatore a RF) (W)		1300
Flussi di Ar all'interno dei tre tubi concentrici della torcia	Plasma Ar flow (l min ⁻¹)	15
	Auxiliary Ar flow (l min ⁻¹)	0.2
	Nebulizer Ar flow (l min ⁻¹)	0.8
Sample flow rate (flusso di prelievo del campione dalla provetta porta campione) (ml min ⁻¹)		1.5
Wash frequency (lavaggio dello strumento)		Between sample
Wash rate (flusso della soluzione di lavaggio) (ml min ⁻¹)		1.5
Wash time (tempo di lavaggio) (sec)		30 - 40
Resolution (Apertura fenditura)		Normal
Points / peak (numero di punti utilizzati per la costruzione di ogni picco ³¹)		3 - 5
Peak algorithm (metodo utilizzato per stabilire l'intensità di ogni riga spettrale)		Peak area ³²
Replicates		3

Tab. 3.1: Setup ICP-OES Perkin Elmer Optima DV 5300

Nella tabella 3.2 sono elencate le lunghezze d'onda (nm) rivelate per valutare la concentrazione degli elementi di cui il laboratorio di Geo-mineralogia dell'Università Ca' Foscari possiede gli standard ionici certificati, necessari per la calibrazione dello strumento. Le lettere "R"

²⁸ Il generatore fornisce la potenza necessaria all'innesco e al mantenimento del plasma.

²⁹ Lo shear gas minimizza l'effetto di auto-assorbimento nella configurazione assiale allontanando la zona "fredda" del plasma (la punta che contiene gli atomi del campione che sono già tornati al loro ground state) dal cammino ottico.

³⁰ L'apertura della fenditura è inversamente proporzionale alla risoluzione della rivelazione.

³¹ Numero di λ rivelate prossime a quella di emissione nota dell'elemento analizzato. Le coppie di punti (λ , relativa intensità rivelata) vengono utilizzate per costruire i picchi di emissione di ciascun elemento.

³² Utilizzando questo algoritmo per valutare la concentrazione elementare dei campioni vengono sommate tutte le intensità delle λ rivelate per la costruzione di ogni singolo picco.

ed “A”, presenti nelle celle della terza e sesta colonna, specificano la modalità sperimentale di rivelazione utilizzata (R=Radiale; A=Assiale).

Elemento	λ (nm)	Modalità sperimentale di rivelazione	Elemento	λ (nm)	Modalità sperimentale di rivelazione
Al	308.215 394.401 396.153	R	Mg	279.077 280.271 285.213	R
Ba	233.527 455.403 493.408	A	Mn	257.610 259.372 260.568	A - R
Ca	315.887 317.933 393.366	R	Na	588.995 589.592	R
Ce	413.380 418.660	A	Ni	231.604 232.003	A
Co	228.616 230.786	A	Pb	217.000 220.353	A
Cr	205.560 267.716 283.563	A	S	180.669 181.975	A - R
Cu	224.700 324.752 327.393	A	Si	212.412 251.611 288.158	R
Fe	238.204 239.562 259.939	R	V	290.880	A
K	766.490	R	Zn	202.548 206.200 213.857	A

Tab. 3.2: Lunghezze d'onda rivelate per caratterizzare la concentrazione elementare dei campioni di road dust

Come si può notare nella tabella 3.2, la concentrazione di alcuni elementi viene rivelata studiando solamente una o due λ perché le altre, fornite di default dallo strumento ICP-OES, presentano un elevato rumore di fondo o perché la loro rivelazione risulta disturbata dall'emissione di altri elementi interferenti.

3.2 Analisi campioni

Con questa tecnica è stato sondato lo standard BCR-723 e i seguenti campioni di road dust: 1<0063, 2<0063, 3<0063, 4<0063, EXTPP<0063, EXTPD<0063, EXTM<0063, GALSUP<0063, PA<0063 e B<0063. Poiché la composizione chimica dei campioni liquidi analizzati dipende dal tipo e dalla quantità di campione di road dust mineralizzato, per rivelare accuratamente gli elementi elencati nella tabella 3.2 è stato necessario diluire i vari campioni liquidi in funzione delle loro concentrazioni elementari. Le diluizioni utilizzate durante questa sessione di misure sono: 1:2; 1:10; 1:20; 1:50; 1:100; 1:200.

La metodologia utilizzata durante ogni sessione di misura è formata dalle seguenti fasi:

1. calibrazione e taratura dello strumento ICP-OES mediante la costruzione delle curve di calibrazione³³ utilizzando appropriati standard ionici;
2. rivelazione delle concentrazioni elementali degli standard ionici;
3. rivelazione delle concentrazioni elementali dei campioni liquidi;
4. ulteriore rivelazione delle concentrazioni elementali degli standard ionici.

Nella seconda fase viene valutata la discrepanza fra la concentrazione nota dello standard ionico, utilizzato per la costruzione delle rette di calibrazione, e quella rivelata dallo strumento. Questa procedura serve a valutare l'accuratezza della retta di calibrazione (informazione fornita anche dal valore del coefficiente di correlazione della retta fornito dallo strumento) e ad individuare i range di concentrazione in cui il dato viene sovrastimato o sottostimato nella sessione d'analisi.

Nella quarta fase viene valutata la deriva strumentale di rivelazione durante la sessione d'analisi. Il grafico di Fig. 3.3 riporta due serie di dati normalizzati (concentrazioni degli standard di Al, utilizzati per calibrare lo strumento, rivelate all'inizio e al termine della sessione d'analisi) utilizzate per stimare la deriva strumentale nella rivelazione della concentrazione dell'Al in ciascun campione liquido sondato. I grafici analoghi, relativi agli altri elementi sondati, sono riportati nelle figure a2.1-a2.15 dell'appendice 2. La serie rossa, chiamata "Prima", riporta le concentrazioni degli standard ionici e i relativi errori rivelati all'inizio della sessione d'analisi, normalizzati utilizzando i seguenti algoritmi:

$$Prima_i = \frac{Ci_{xi}}{Ci_{xi}}$$

$$Semiampiezza\ barra\ d'errore_i = \frac{SDCi_{xi}}{Ci_{xi}}$$

Con:

Ci_{xi} = concentrazione dell'elemento "i" nello standard ionico "x" rivelata all'inizio della sessione d'analisi;

$SDCi_i$ = deviazione standard (di Ci_{xi}) associata alla concentrazione dell'elemento "i" nello standard ionico "x".

La serie blu, chiamata "Dopo", riporta le concentrazioni degli standard ionici e i relativi errori rivelati alla fine della sessione d'analisi, normalizzati utilizzando i seguenti algoritmi:

$$Dopo_i = \frac{Cf_{xi}}{Ci_{xi}}$$

$$Semiampiezza\ barra\ d'errore_i = \frac{SDCf_{xi}}{Ci_{xi}}$$

Con:

Cf_{xi} = concentrazione dell'elemento "i" nello standard ionico "x" rivelata alla fine della sessione d'analisi;

$SDCf_{xi}$ = deviazione standard (di Cf_{xi}) associata alla concentrazione dell'elemento "i" nello standard ionico "x".

³³ I coefficienti di correlazione delle rette sono compresi nell'intervallo $R^2 = 0.991045 - 0.999995$.

Quando gli indicatori blu, appartenenti alla serie “Dopo”, sono discrepanti dagli indicatori rossi e mediamente riportano valori superiori a 1, significa che:

- lo strumento ICP-OES tende a sovrastimare le concentrazioni di quell’elemento con il passare del tempo oppure
- la concentrazione dell’analita è aumentata a causa di un deterioramento dello standard ionico (per esempio prodotto dall’evaporazione del solvente)³⁴.

Le barre d’errore associate ai vari indicatori forniscono un’informazione sulla deviazione standard percentuale del dato rivelato (indicazione sull’errore associato alla rivelazione dell’elemento da parte dello strumento). Per le future analisi è quindi preferibile scegliere le λ a cui sono mediamente associate le barre d’errore con ampiezza inferiore.

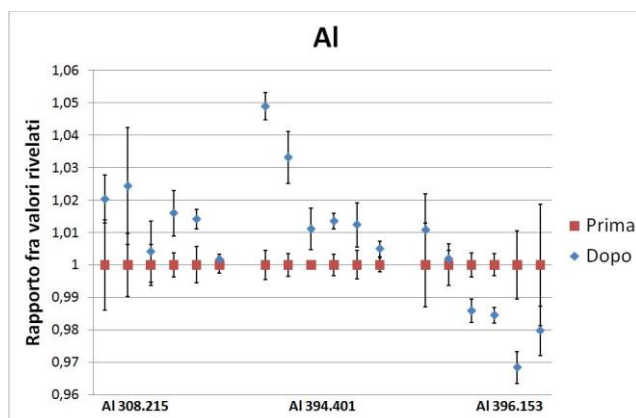


Fig. 3.3: Stima della deriva strumentale nella rivelazione dell’Al durante la sessione di misure

Studiando il grafico della precedente figura 3.3 e delle figure a2.1-a2.15 dell’appendice 2 si osserva che lo strumento, al termine delle analisi:

- sovrastima la concentrazione di Al utilizzando la λ di emissione di 394.401 nm;
- mediamente tende a sottostimare la concentrazione di Ba utilizzando la λ di emissione di 233.527 nm;
- mediamente tende a sovrastimare la concentrazione di Ce utilizzando la λ di emissione di 413.764 nm e a sovrastimarla utilizzando la λ di emissione di 418.660 nm;
- sovrastima la concentrazione di Co utilizzando la λ di emissione di 228.616 nm e tende a sovrastimarla utilizzando la λ di emissione di 230.786 nm;
- sovrastima la concentrazione di Mg utilizzando le λ di emissione di 279.077 nm e 418.660 nm e mediamente tende a sovrastimarla utilizzando la λ di emissione di 280.271 nm;
- sottostima la concentrazione di Pb utilizzando la λ di emissione di 220.353 nm;
- sottostima pesantemente la concentrazione di Si utilizzando le λ di emissione di 212.412 nm, 251.611 nm e 288.158 nm³⁵;
- sovrastima la concentrazione di Ni utilizzando le λ di emissione di 231.604 nm e mediamente tende a sovrastimarla utilizzando la λ di emissione di 232.003 nm;
- sovrastima la concentrazione di V utilizzando la λ di emissione di 290.880 nm.
- Inoltre le ampiezze delle barre d’errore delle concentrazioni di Pb rivelate studiando la λ di emissione 217.000 nm sono nettamente maggiori di quelle rivelate studiando la λ 220.353 nm.

La concentrazione elementale dei campioni liquidi dipende dal contributo fornito dalle polveri di road dust mineralizzate e da quello legato alle operazioni di manipolazione dei campioni

³⁴ La seconda ipotesi è meno attendibile in quanto immediatamente dopo l’analisi degli standard ionici la provetta che li conteneva è stata tappata.

³⁵ In questo caso il deterioramento degli standard ionici nel tempo è fortemente sospettato.

stessi. Per valutare la concentrazione elementale di ogni singolo campione di polvere analizzato (road dust e BCR-723) sono stati utilizzati i seguenti algoritmi di calcolo:

- Calcolo della concentrazione elementale media dei standard reagenti (esprese in $\mu\text{g l}^{-1}$):

$$\langle X_b \rangle = \sum_{i=1}^7 \left\{ \frac{\frac{1}{\left(\frac{SD_{bi}}{\sqrt{n}}\right)^2}}{\sum_{j=1}^7 \frac{1}{\left(\frac{SD_{bj}}{\sqrt{n}}\right)^2}} * x_{bi} \right\}$$

$$SD \langle X_b \rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{j=1}^7 \frac{1}{\left(\frac{SD_{bj}}{\sqrt{n}}\right)^2}}}$$

Con:

$\langle X_b \rangle$ = concentrazione media dell'elemento X nei standard reagenti ($\mu\text{g l}^{-1}$);

$SD_{bi,bj}$ = deviazione standard della concentrazione dell'elemento X di ogni standard reagente ($\mu\text{g l}^{-1}$);

x_{bi} = concentrazione dell'elemento X di un singolo standard reagente ($\mu\text{g l}^{-1}$);

$SD \langle X_b \rangle$ = deviazione standard della concentrazione media dell'elemento X dei standard reagenti ($\mu\text{g l}^{-1}$).

- Eliminazione del contributo fornito dalla manipolazione dei campioni (concentrazione dei singoli campioni di road dust mineralizzati - valore ottenuto nel passaggio precedente); calcolo delle concentrazioni elementali e delle relative deviazioni standard delle varie polveri di road dust utilizzate per la costruzione dei 41 campioni liquidi (esprese in $\mu\text{g g}^{-1}$).

$$X_{rdi} = \frac{(x_{ci} - \langle X_b \rangle) * D * V}{M}$$

$$SDX_{rdi} = \sqrt{\left(\frac{\partial X_{rdi}}{\partial x_{ci}}\right)^2 * \left(\frac{SD_{ci}}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{\partial X_{rdi}}{\partial \langle X_b \rangle}\right)^2 * (SD \langle X_b \rangle)^2 + \left(\frac{\partial X_{rdi}}{\partial D}\right)^2 * (\delta D)^2 + \left(\frac{\partial X_{rdi}}{\partial V}\right)^2 * (\delta V)^2 + \left(\frac{\partial X_{rdi}}{\partial M}\right)^2 * (\delta M)^2}$$

Con:

X_{rdi} = concentrazione dell'elemento X in un singolo campione di road dust ($\mu\text{g g}^{-1}$);

x_{ci} = concentrazione dell'elemento X in un singolo campione liquido ($\mu\text{g l}^{-1}$);

D = reciproco del valore di diluizione del campione liquido [diluizione = 1:10; $D = 10$];

V = volume del campione liquido = 0.05 l;

M = massa del campione di road dust mineralizzato (g);

SDx_{ci} = deviazione standard della concentrazione dell'elemento X di ogni campione liquido ($\mu\text{g l}^{-1}$);

δD = errore associato alla variabile D ($\delta D = 0$)

δV = errore associato alla variabile V (l) ($\delta V = 0$);

δM = errore associato alla variabile M (g) ($\delta M = 0$).

- Calcolo della concentrazione elementale media dei campioni di road dust e BCR-723 (espresse in $\mu\text{g g}^{-1}$).

$$\langle X_{rd} \rangle = \sum_{i=1}^3 \left\{ \left[\frac{\frac{1}{SDX_{rdi}^2}}{\sum_{j=1}^3 \frac{1}{SDX_{rdj}^2}} \right] * x_{rdi} \right\}$$

$$SD \langle X_{rd} \rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{j=1}^3 \frac{1}{SDX_{rdj}^2}}}$$

Con:

$\langle X_{rd} \rangle$ = concentrazione media dell'elemento X nel campione di road dust in polvere ($\mu\text{g g}^{-1}$);

$SD \langle X_{rd} \rangle$ = deviazione standard della concentrazione media dell'elemento X nel campione di road dust in polvere ($\mu\text{g g}^{-1}$).

In questa elaborazione statistica l'incertezza dello strumento (espressa in funzione della deviazione standard fornita dallo strumento ICP-OES) è considerata come unica fonte d'errore. Gli algoritmi utilizzati per valutare l'errore associato a ogni valore di concentrazione è quello di "propagazione quadratica dell'errore". La tabella che riporta i valori di concentrazione dei campioni di road dust sopraelencati è presente nell'appendice 1.

Come precedentemente accennato, ciascun elemento è stato sondato rilevando tutte le principali λ di emissione caratteristiche. Al fine di individuare eventuali errori sistematici prodotti dalla contemporanea emissione di elementi interferenti, le varie serie di concentrazioni sono state confrontate. Ad esempio il grafico di figura 3.4 mostra la discrepanza fra le concentrazioni (dei vari campioni liquidi) rivelate studiando le tre λ di emissione dell'alluminio mentre la tabella 3.3 riassume le informazioni pertinenti all'analisi. Le tabelle e grafici analoghi e i relativi commenti, relativi agli altri elementi sondati, sono riportati in appendice 2. In ascissa sono elencati i campioni liquidi analizzati (facendo riferimento al campione di road dust mineralizzato), l'asse delle ordinate riporta i valori di concentrazione e delle relative barre d'errore³⁶ che sono state normalizzate utilizzando i seguenti algoritmi:

$$X_{\lambda 1} = \frac{C_{x\lambda 1}}{C_{x\lambda 1}}; X_{\lambda 2} = \frac{C_{x\lambda 2}}{C_{x\lambda 1}}; X_{\lambda 3} = \frac{C_{x\lambda 3}}{C_{x\lambda 1}}$$

$$\text{Semiampiezza barra d'errore } X_{\lambda 1} = \frac{\frac{SD_{C_{x\lambda 1}}}{\sqrt{n}} * 3}{C_{x\lambda 1}}$$

$$\text{Semiampiezza barra d'errore } X_{\lambda 2} = \frac{\frac{SD_{C_{x\lambda 2}}}{\sqrt{n}} * 3}{C_{x\lambda 1}}$$

³⁶ L'ampiezza delle barre d'errore rappresenta un intervallo di confidenza di circa il 94% del dato rivelato.

$$\text{Semiampiezza barra d'errore } X_{\lambda 3} = \frac{\frac{SD_{C_{x\lambda 3}}}{\sqrt{n}} * 3}{C_{x\lambda 1}}$$

Con:

$X_{\lambda 1}, X_{\lambda 2}, X_{\lambda 3}$ = concentrazioni normalizzate dell'elemento "X" nello stesso campione liquido;
 $C_{x\lambda 1}, C_{x\lambda 2}, C_{x\lambda 3}$ = concentrazioni dell'elemento "X" rivelate nello stesso campione liquido studiando tre λ di emissione;

$SD_{C_{x\lambda 1}}, SD_{C_{x\lambda 2}}, SD_{C_{x\lambda 3}}$ = deviazione standard associate rispettivamente a $C_{x\lambda 1}, C_{x\lambda 2}, C_{x\lambda 3}$; $n = 3$ (repliche).

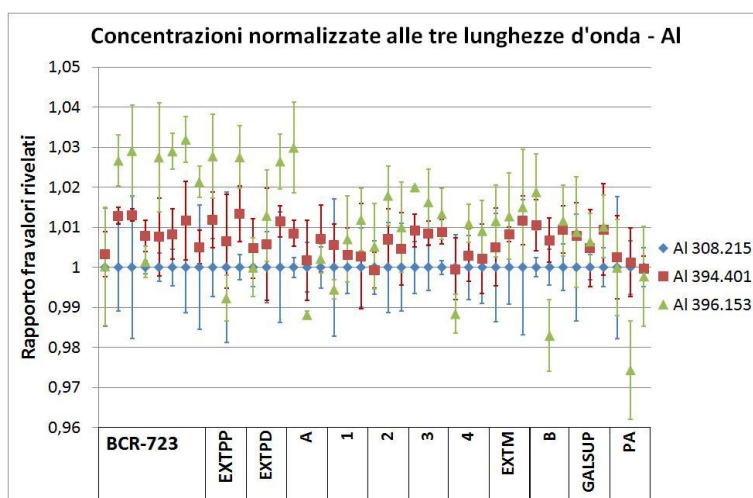


Fig. 3.4: Concentrazioni normalizzate di Al rivelate sondando tre λ

Elemento – λ (nm)	Al 308.215	Al 394.401	Al 396.153
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	308.213	394.405	396.142
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti contenuti nello standard di calibrazione che producono una sovrastima della concentrazione elementale ³⁷ – λ (nm)	Mn 308.205		
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	V 308.201 Mn 308.205 V 308.211 Mo 308.222	Ce 394.388 Ce 394.409 Ni 394.413	Ag 396.130 Ce 396.139 Mo 396.150 Si 396.155 Zr 396.159

Tab. 3.3: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Al nei campioni analizzati

Studiando il grafico di Fig. 3.4 e la tabella 3.3 è interessante notare che le concentrazioni ottenute rivelando la λ 308.215 nm e la λ 394.401 nm sono mediamente non discrepanti sebbene le concentrazioni maggiori di Al vengono rivelate sondando la λ 396.153 nm e quelle minori vengono rivelate sondando la λ 308.215 nm. Non è chiaro inoltre il motivo per cui le concentrazioni rivelate studiando la λ 396.153 nm siano nettamente maggiori delle altre solamente nei campioni BCR-723, EXTTP, EXTPD.

Questo tipo di caratterizzazione ha permesso di individuare le λ che massimizzano l'accuratezza e la precisione della concentrazione di ogni singolo elemento sondato utilizzando il

³⁷ Lo spettro dello standard di calibrazione (acqua MilliQ) viene sottratto a quello del campione analizzato per eliminare eventuali contributi elementali forniti dall'acqua MilliQ utilizzata per la diluizione.

setup strumentale fornito di default dalla Perkin Elmer. Nelle prossime analisi, concentrandosi su queste λ , è quindi necessario identificare la configurazione sperimentale che ottimizzi la rivelazione di ogni singolo elemento. Inoltre, sarebbe auspicabile l'analisi di uno standard ambientale certificato di road dust (di cui cioè siano note con precisione e accuratezza elevate le concentrazioni degli elementi di cui si vuole valutare la concentrazione nei campioni incogniti) allo scopo di verificare la bontà globale dell'analisi e mettere in luce eventuali deviazioni sistematiche nelle diverse rivelazioni elementali.

Questa analisi elementale ha confermato l'ipotesi che i campioni siano formati prevalentemente da particelle di origine antropica in quanto l'analisi statistica (effettuata con il sistema classificativo dei cluster utilizzando il metodo di Ward del pacchetto SPSS 12.0 del 2003) ha individuato delle correlazioni fra gli elementi sondati non corrispondenti alle associazioni normalmente rivelabili in presenza di sorgenti naturali. Nel dendrogramma di figura 3.5 gli elementi sondati vengono organizzati in due supergruppi sulla base delle correlazioni fra le concentrazioni rivelate nei vari campioni. Il primo (rettangolo rosso) formato da Na, Si, Fe, Zn e Pb; il secondo (rettangolo blu) composto da due sottogruppi formati da Cr, Mg, Ni, Al, Ba, Cu, K (rettangolo verde) e Ca, Mn, Ce, S, Co, V (rettangolo giallo), rispettivamente. I gruppi individuati con questa analisi non sono rappresentativi di una particolare sorgente in quanto i principali componenti degli oli lubrificanti, dei combustibili, delle soluzioni anticorrosive, dei liquidi refrigeranti, dei freni, dei copertoni e dell'usura del motore [Rampazzo2008] sono distribuiti nei vari gruppi evidenziati nel dendrogramma.

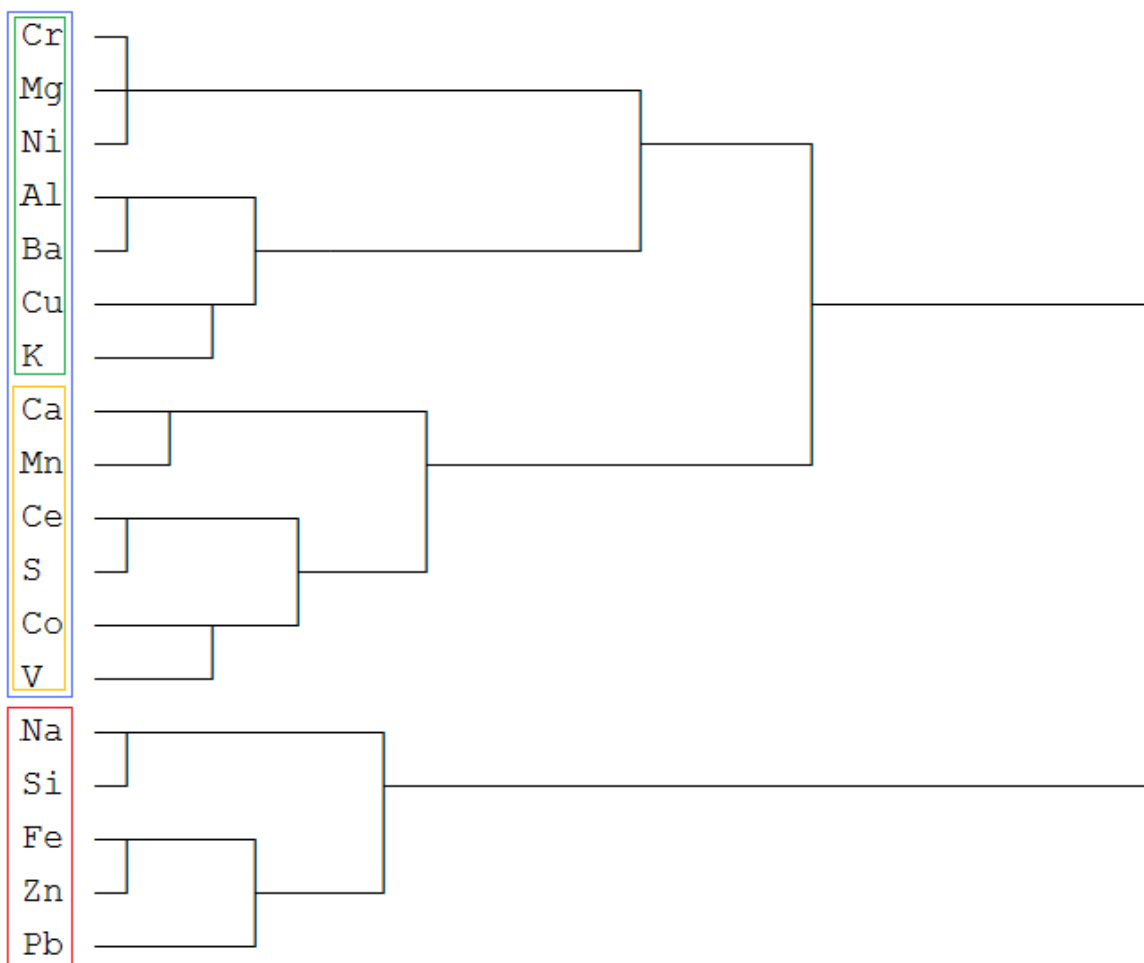


Fig. 3.5: Dendrogramma delle correlazioni fra gli elementi sondati con la tecnica ICP-OES

Per quanto riguarda le relazioni con la granulometria le concentrazioni più elevate di Al, Ca, Co, Cr, Mg, Ni e V sono state rivelate nei campioni del gruppo rosso suggerendo che questi elementi siano presenti prevalentemente nelle particelle con diametro sferico equivalente $< 10 \mu\text{m}$. Le concentrazioni più elevate di Ba, Cu, S, sono state rivelate nei campioni del gruppo blu che sono composti prevalentemente da particelle con diametro sferico equivalente compreso fra $40\text{-}10 \mu\text{m}$, mentre quelle di Fe, Mn, Na e Pb nei campioni del gruppo verde composti anche da particelle con diametro sferico equivalente $> 40 \mu\text{m}$. Infine quelle di Si e Zn che, come mostra il dendrogramma di figura 3.5, sono correlate sono state rivelate nei campioni appartenenti ai gruppi blu e verde mentre le concentrazioni di Ce e K sono confrontabili in tutti i campioni sondati. Poiché le concentrazioni più elevate degli elementi dei supergruppi blu e rosso del dendrogramma sono state rivelate prevalentemente nei campioni di road dust appartenenti ai gruppi rosso-blu e verde individuati sulla base delle caratteristiche granulometriche (vedi capitolo sedigrafo), rispettivamente è possibile affermare che la composizione elementare dei campioni sondati è funzione della granulometria.

3.3 Conclusioni

La caratterizzazione elementare rappresenta una tappa fondamentale della ricerca in campo ambientale perché rappresenta la base di partenza per le analisi statistiche che hanno l'obiettivo di studiare un'area geografica individuando le principali sorgenti di particolato (definendo la presenza di traccianti o di particolari correlazioni fra le concentrazioni di specifici elementi).

Le tecniche analitiche comunemente utilizzate per sondare la composizione elementare del road dust sono ICP-MS e ICP-OES. Quest'ultima è caratterizzata da una discreta sensibilità, permette una rapida³⁸ analisi di molti elementi presenti in traccia ($\mu\text{g l}^{-1}$) in campioni allo stato liquido, è largamente diffusa nei normali laboratori di ricerca perché non necessita di un'elevata specializzazione degli sperimentatori e, considerando altre tecniche analitiche più sofisticate, è relativamente economica in termini di acquisto, manutenzione e analisi. I principali pregi e difetti di questa tecnica sono legati alla sorgente di eccitazione termica (torcia al plasma) che permette la contemporanea eccitazione di tutti gli elementi contenuti nel campione con diverse transizione energetiche. Questa consente di rivelare contemporaneamente la concentrazione di tutti gli elementi che si vuole indagare riducendo i tempi analitici e limitando la quantità di campione necessario per l'analisi. D'altro canto questa emissione policromatica rende difficoltosa la rivelazione di diversi elementi che, emettendo a λ vicine, interferiscono reciprocamente. Un altro limite di questa tecnica è che per analizzare matrici solide eterogenee (come il road dust) è necessaria una lunga e laboriosa preparazione del campione per renderlo fruibile a questo tipo di rivelazione.

Lo strumento utilizzato in questa sessione di misure è conforme a tutti i protocolli di controllo della qualità e alle procedure regolatorie associate ai requisiti delle buone norme di laboratorio. Con l'ICP-OES Optima 5300DV è possibile rivelare la concentrazione di un'elevata quantità elementi grazie alla presenza di due rivelatori SCD bidimensionali che permettono la rivelazione simultanea di tutte le λ comprese fra 165 nm 782 nm (UV - Visibile). Modificando i molteplici parametri del setup strumentale e utilizzando diversi apparati per l'introduzione del campione all'interno del plasma è possibile limitare il fenomeno dell'interferenza. L'unità di controllo esterna (Computer) permette inoltre un'elevata automazione strumentale assicurando una notevole efficienza analitica anche in assenza dell'operatore e favorisce una semplice ed efficiente elaborazione dei report analitici. Infine l'ICP-OES Optima 5300DV è estremamente accurato se la concentrazione rivelata rientra nel linear dynamic range (LDR).

³⁸ Impostando lo strumento con il setup di default è possibile rivelare la concentrazione di 20 elementi di un campione liquido in circa 5 minuti (escluso il tempo necessario per la calibrazione dello strumento).

Per completezza, nella seguente tavola degli elementi (Fig. 3.6) vengono evidenziati gli elementi che possono essere rivelati utilizzando uno spettrometro ICP-OES della serie Optima (Perkin Elmer). Per ciascun elemento vengono riportati il numero di massa, la λ alla quale la rivelazione risulta meno disturbata dall'emissione di altri elementi interferenti, la configurazione elettronica di emissione (atomo neutro o ione) e il valore di detection limit (blu < 0.1 ppb; rosa compreso fra 0.1-1 ppb; verde compreso fra 1-10 ppb; viola > 10 ppb). Gli elementi inseriti all'interno delle caselle bianche sono quelli non rivelabili utilizzando questa tipologia di strumenti.

1 H												2 He																						
3 Li 670.784 I	4 Be 313.107 II											5 B 249.772 I	6 C 193.030 I	7 N	8 O	9 F	10 Ne																	
11 Na 589.592 I	12 Mg 280.271 II											13 Al 396.153 I	14 Si 251.611 I	15 P 213.617 I	16 S 180.669 I	17 Cl 725.670 I	18 Ar																	
19 K 766.490 I	20 Ca 393.366 II	21 Sc 361.383 II	22 Ti 334.940 II	23 V 290.880 I	24 Cr 267.716 II	25 Mn 257.610 II	26 Fe 238.204 II	27 Co 228.616 II	28 Ni 231.604 II	29 Cu 327.393 I	30 Zn 206.200 II	31 Ga 417.206 I	32 Ge 265.118 I	33 As 188.979 I	34 Se 196.026 I	35 Br 863.866 I	36 Kr																	
37 Rb 780.023 I	38 Sr 407.771 II	39 Y 371.029 I	40 Zr 343.823 II	41 Nb 309.418 II	42 Mo 202.031 II	43 Tc 249.677 II	44 Ru 240.272 II	45 Rh 343.489 I	46 Pd 340.458 I	47 Ag 328.068 I	48 Cd 228.804 I	49 In 230.606 I	50 Sn 189.927 II	51 Sb 206.836 I	52 Te 214.281 I	53 I 178.215 I	54 Xe																	
55 Cs 455.531 I	56 Ba 455.403 II	57 La 408.672 II	72 Hf 264.141 II	73 Ta 226.230 II	74 W 207.912 II	75 Re 197.248 I	76 Os 228.226 II	77 Ir 224.268 II	78 Pt 214.423 I	79 Au 267.595 I	80 Hg 194.168 II	81 Tl 190.801 II	82 Pb 220.353 II	83 Bi 223.06 I	84 Po	85 At	86 Rn																	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																																
																		58 Ce 413.764 II	59 Pr 414.311 II	60 Nd 406.109 II	61 Pm	62 Sm 442.434 II	63 Eu 381.967 II	64 Gd 342.247 II	65 Tb 350.917 II	66 Dy 353.170 I	67 Ho 345.600 II	68 Er 337.271 II	69 Tm 313.126 II	70 Yb 328.937 II	71 Lu 261.542 II			
																		90 Th 283.730 II	91 Pa 385.958 II	92 U 385.958 II	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Fig. 3.6: Elementi che possono essere rivelati utilizzando uno spettrometro ICP-OES della serie Optima (Perkin Elmer)

Nel caso specifico di studio presentato in questa tesi, l'analisi elementare (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si, V, Zn) del road dust prelevato all'interno del Traforo del San Bernardo ha dimostrato che i campioni sono formati prevalentemente da particelle di origine antropica in quanto l'analisi statistica effettuata con il sistema classificativo dei cluster ha individuato delle correlazioni fra gli elementi sondati non corrispondenti alle associazioni normalmente rivelabili in presenza di sorgenti naturali. Nello specifico, gli elementi sondati vengono organizzati in due supergruppi. Il primo formato da Na, Si, Fe, Zn e Pb; il secondo composto da due sottogruppi formati da Cr, Mg, Ni, Al, Ba, Cu, K e Ca, Mn, Ce, S, Co, V, rispettivamente. I gruppi individuati non sono rappresentativi di una particolare sorgente in quanto i principali componenti degli oli lubrificanti, dei combustibili, delle soluzioni anticorrosive, dei liquidi refrigeranti, dei freni, dei copertoni e del motore sono distribuiti nei vari gruppi. È stata invece individuata una significativa relazione fra la composizione elementare e le caratteristiche granulometriche dei campioni sondati in quanto le concentrazioni più elevate degli elementi appartenenti ai vari gruppi sono state rivelate negli campioni di road dust con caratteristiche granulometriche simili. Nello specifico le concentrazioni più elevate di Al, Ca, Co, Cr, Mg, Ni e V sono state rivelate nei campioni composti prevalentemente da particelle con diametro sferico equivalente < 10 μm ; quelle di Ba, Cu e S nei campioni composti prevalentemente da particelle con diametro sferico equivalente compreso fra 40-10 μm ; quelle di Fe, Mn, Na e Pb nei campioni composti anche da particelle con diametro sferico equivalente > 40 μm .

Questa caratterizzazione potrà inoltre essere utilizzata per individuare particolari relazioni elementari utili alla definizione di traccianti della sorgente traffico e per favorire l'interpretazione delle reazioni chimiche e delle cinetiche che determinano la formazione di particolari composti

emessi dai veicoli a motore permettendo di valutare la tossicità delle particelle che possono interagire con l'apparato respiratorio umano.

Utilizzando i dati di questa sessione di misure è stato inoltre definito un protocollo di misure che permette di massimizzare e verificare la bontà delle analisi durante tutta la sessione di misura che ha permesso di individuare le λ che, utilizzando il setup strumentale fornito di default dalla Perkin Elmer, massimizzano l'accuratezza e la precisione della rivelazione della concentrazione di ogni singolo elemento in questo tipo di matrice ambientale. Per le future analisi, concentrandosi su queste λ , è quindi necessario identificare la configurazione sperimentale che ottimizzi la rivelazione di ogni singolo elemento. Inoltre, sarebbe auspicabile l'analisi di uno standard ambientale certificato di road dust (di cui cioè siano note con precisione e accuratezza elevate le concentrazioni degli elementi di cui si vuole valutare la concentrazione nei campioni incogniti) allo scopo di verificare la bontà globale dell'analisi e mettere in luce eventuali deviazioni sistematiche nelle diverse rivelazioni elementali.

Riassumendo le informazioni contenute nelle pagine di questo capitolo con lo scopo di creare un punto di partenza per le prossime analisi, è auspicabile concentrare l'attenzione sulle λ di emissione elencate nella prima colonna della tabella 3.4 per rivelare la concentrazione dei relativi elementi contenuti nei campioni di road dust caratterizzati in questa sessione d'analisi³⁹.

³⁹ Per ciascuna λ sono evidenziate le caratteristiche che la rendono elettiva per la rivelazione della rispettiva concentrazione elementale (casella color blu).

Elemento – λ (nm)	Rumore di fondo basso	Intensità massima del picco rivelato alla λ di emissione nota	Intensità massima del picco rivelato vicino alla λ di emissione nota	Assenza di elementi interferenti nello standard di calibrazione	Assenza di elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione	Pochi elementi, potenzialmente contenuti nel campione, interferiscono con la rivelazione a questa λ	Deriva strumentale di rivelazione durante la sessione d'analisi inferiore al 3%	Unica λ rivelabile
Al 394.401								
Ba 493.408								
Ca 315.887								
Ca 317.933								
Ce 418.660								
Co 230.786								
Cr 205.560								
Cr 267.716								
Cu 324.752								
Cu 327.393								
Fe 259.939								
K 766.490								
Mg 285.213								
Mn 257.610								
Mn 260.568								
Na 589.592								
Ni 232.003								
Pb 220.353								
S 180.669								
Si 251.611								
Si 288.158								
V 290.880								
Zn 202.548								
Zn 206.200								

Tab. 3.4: λ di emissione da utilizzare per rivelare la concentrazione dei rispettivi elementi in campioni di road dust

Capitolo 4

Errore

Come già sottolineato, l'errore da associare al dato rivelato è un parametro fondamentale che informa sulla "bontà" dell'analisi effettuata. Nell'ambito della ricerca in campo ambientale, poiché spesso si fa riferimento a limiti imposti dalla legge, è oltremodo necessario stabilire con estrema scrupolosità l'incertezza da associare ai dati rivelati. Normalmente, ciascun laboratorio segue dei protocolli che hanno lo scopo di minimizzare questo parametro stimando gli errori sistematici e minimizzando quelli casuali. La quantificazione di questi errori diventa estremamente critica quando il campione in esame viene manipolato prima di essere sondato. È questo il caso del particolato atmosferico e del road dust quando le tecniche utilizzate necessitano di campioni liquidi come l'ICP-OES e ICP-MS. In questo caso il campione solido (particolato depositato su filtro o la polvere di road dust) deve essere mineralizzato e diluito in funzione della concentrazione dell'elemento che deve essere sondato con la tecnica utilizzata. Nel caso di studio presentato in questo elaborato il campione di road dust è stato pesato, mineralizzato, diluito e sondato con le tecniche ICP-OES e ICP-MS. Ciascuna di queste operazioni è caratterizzata da un errore che ha contribuito a "peggiore" la stima finale della concentrazione elementare dei campioni analizzati. In questo capitolo viene presentato lo studio sulla valutazione dell'incertezza complessiva da associare ad ogni singola misura di concentrazione ($\mu\text{g g}^{-1}$) di questi campioni mediante la tecnica ICP-OES descritta nel precedente capitolo. Questo studio ha inoltre permesso di perfezionare il protocollo di misure seguito dal laboratorio di Geo-Mineralogia dell'Università Ca'Foscari stimando gli errori casuali e sistematici associati a tutte le operazioni di manipolazione dei campioni effettuate durante la sessione di misura. In questo modo sono state individuate le operazioni "critiche" su cui bisogna concentrarsi per migliorare la precisione e l'accuratezza complessive della rivelazione. Nello specifico, le sorgenti d'errore sistematico e casuale analizzate in questo studio sono:

- la pesata del campione di road dust da mineralizzare;
- la portata a volume di 50 cm^3 del campione mineralizzato;
- la diluizione del campione liquido;
- l'incertezza attribuita al dato (deviazione standard – SD) fornita dallo strumento ICP-OES.

Ogni sorgente d'errore verrà analizzata e quantificata singolarmente qui di seguito. Confrontando i vari contributi (nelle varie condizioni operative) è possibile individuare la principale sorgente d'errore e ridurre il suo apporto⁴⁰ qualora risulti necessario aumentare l'accuratezza e la precisione dell'analisi.

⁴⁰ Utilizzando strumentazione più precisa e/o accurata oppure modificando e migliorando le operazioni pratico-sperimentali che la compongono.

4.1 Valutazione dell'errore associato alla pesata del campione di road dust

Per valutare l'errore introdotto con l'operazione "pesata del campione di road dust" è stato rivelato venti volte la massa di un contenitore in teflon⁴¹ contenente circa 0,1 g di campione di road dust⁴². Prima di introdurre il campione all'interno del contenitore, la bilancia⁴³ è stata tarata in modo da rivelare solamente la massa del campione (circa 0.1 g). Il contenitore è stato posizionato ogni volta al centro del piatto della bilancia e ne è stata registrata la massa senza eseguire le operazioni di auto-calibrazione dello strumento fra le varie pesate. Tale operazione è durata circa venti minuti. In tabella 4.1 vengono riportati il valore medio, la deviazione standard assoluta e percentuale dei dati rivelati.

Media (μ) (g)	0.103465
Deviazione standard (SD) (g)	0.000606
Deviazione standard % (RSD)	0.586042
SD/\sqrt{n} (g)	0.000136

Tab. 4.1: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della pesata del campione di road dust

Con:

n = Numero pesate;

$$\mu = \frac{\sum_{n=1}^{20} y_i}{n}$$

y_i = Massa del campione

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{20} (y_i - \mu)^2}{n - 1}}$$

$$RSD = \frac{SD}{\mu} \cdot 100$$

Nel grafico di Fig. 4.1 vengono invece riportate le masse rivelate in ciascuna pesata, la retta che meglio interpola questi dati e una fascia centrata sul valore medio delle masse rivelate di ampiezza pari al doppio della $\frac{SD}{\sqrt{n}}$. All'interno del grafico (in alto a destra) è riportata inoltre l'equazione della retta che meglio interpola i dati sperimentali (retta nera). L'unità di misura delle ordinate è la massa rivelata per ogni pesata che vengono elencate nell'asse delle ascisse.

⁴¹ Lo stesso che era stato utilizzato durante le operazioni di mineralizzazione del campione da analizzare.

⁴² 0.1 g è la massa che è stata utilizzata per quantificare la concentrazione elementare nei vari campioni di road dust.

⁴³ Bilancia analitica macro/semimicro Gibertini mod E/50. Portata 200 g – 0.1 mg / 30 g – 0.01 mg.

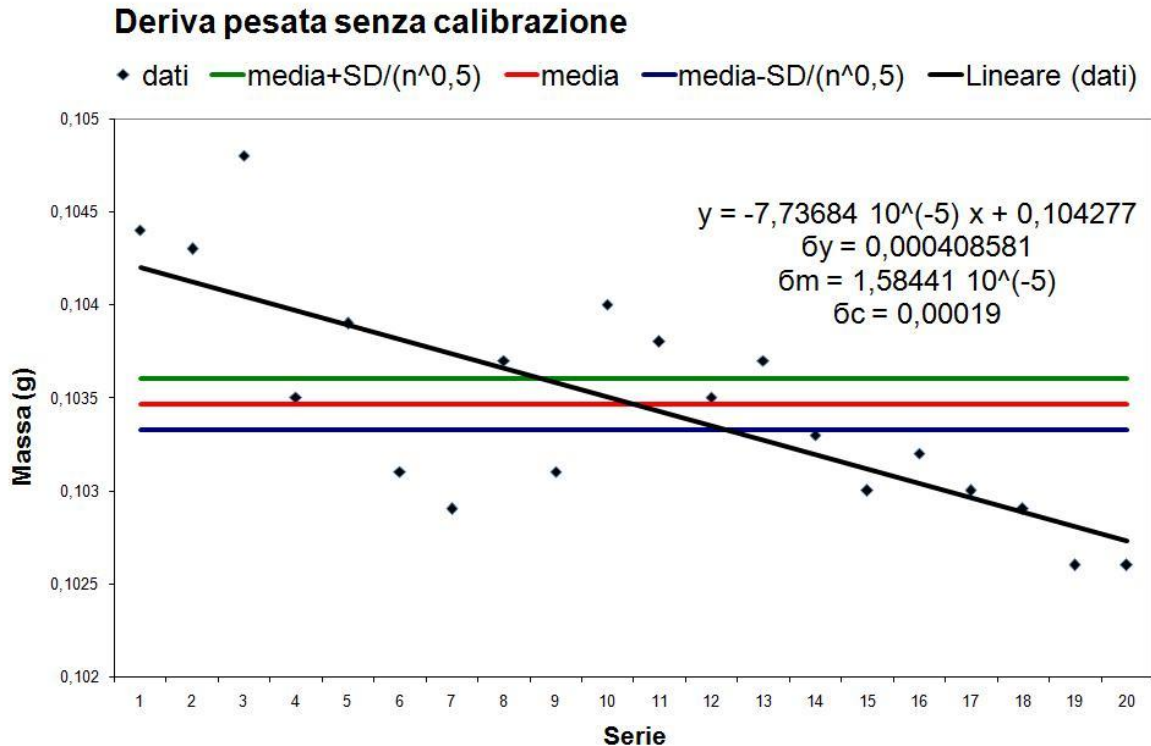


Fig. 4.1: Grafico dei dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della pesata del campione di road dust

I parametri dell'equazione sono stati valutati supponendo che:

- Le coppie di valori sperimentali (x_i, y_i) sono legati da una legge lineare del tipo $y = mx + c$.
- Solo i valori y_i sono affetti da incertezza (massa espressa in grammi) e che tale incertezza è la stessa per ogni valore di y_i . Indichiamo questa incertezza con σ_y supponendo che la grandezza y sia normalmente distribuita, con deviazione standard σ_y .

Per stimare il coefficiente angolare “m”, l'intercetta “c” e le rispettive deviazioni standard (σ_m e σ_c), della retta riportata nel grafico precedente è stato utilizzato il metodo dei minimi quadrati sfruttando le equazioni sotto riportate.

$$c = \frac{1}{\Delta} \left[\left(\sum_i x_i^2 \right) \left(\sum_i y_i \right) - \left(\sum_i x_i \right) \left(\sum_i x_i y_i \right) \right] \qquad \sigma_c = \sigma_y \sqrt{\frac{1}{\Delta} \left(\sum_i x_i^2 \right)}$$

$$m = \frac{1}{\Delta} \cdot \left[n \left(\sum_i x_i y_i \right) - \left(\sum_i x_i \right) \left(\sum_i y_i \right) \right] \qquad \sigma_m = \sigma_y \sqrt{\frac{n}{\Delta}}$$

con:

$$\Delta = n \left(\sum_i x_i^2 \right) - \left(\sum_i x_i \right)^2$$

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_i (y_i - c - mx_i)^2}$$

Come si può notare nel grafico la retta che meglio interpola i dati sperimentali ha un coefficiente angolare diverso da zero perché la bilancia tende a sottostimare la massa che analizza con il passare del tempo. Se lo strumento non commettesse questo tipo di errore sistematico (probabilmente dovuto al riscaldamento dei circuiti della bilancia):

- il coefficiente angolare della retta sarebbe zero perché i dati sperimentali si disporrebbero normalmente (con il passare del tempo) attorno al valore μ ;
- il valore “c” (intercetta) sarebbe uguale al valore μ .

A causa di questa deriva strumentale il valore SD è maggiore di $\bar{\sigma}_y$. Il primo infatti quantifica la dispersione dei dati sperimentali attorno il valore medio μ , il secondo invece quantifica la dispersione dei dati attorno alla retta estrapolata con il metodo dei minimi quadrati. Osservando l'equazione del parametro “ $\bar{\sigma}_y$ ”, se il coefficiente angolare di questa retta fosse pari a 0, “c” sarebbe uguale a “ μ ” e i parametri “SD” e “ $\bar{\sigma}_y$ ” sarebbero simili⁴⁴. Qualitativamente si può affermare che il parametro “ $\bar{\sigma}_y$ ” quantifica solamente l'errore casuale dovuto alla normale fluttuazione del dato attorno al valore medio “ μ ” mentre il parametro “SD” quantifica contemporaneamente sia l'errore casuale che quello sistematico dovuto alla deriva strumentale della bilancia nel tempo.

Per definire il contributo dell'errore sistematico bisogna valutare quanto il valore del coefficiente angolare della retta (m) è “distante” dal valore atteso (che è uguale a zero nel caso in cui l'errore sistematico legato alla deriva strumentale sia nullo) in funzione del valore di “ $\bar{\sigma}_m$ ” ad esso associato. Supponendo che i dati sperimentali siano dispersi normalmente attorno al valore medio “ μ ”, la probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso di “m” e il valore sperimentale ottenuto è inferiore allo 0.2% poiché quest'ultimo differisce dal valore atteso + 4.88 $\bar{\sigma}_m$. Tali dati sono quindi compatibili con la presenza di un significativo errore sistematico⁴⁵ (la bilancia sottostima nel tempo la massa del campione che analizza). Concludendo, l'errore (casuale e sistematico) associato a questa fase di preparazione del campione è il valore di “SD” ricavato dalla serie di dati sopra riportata (0.0006 g con un intervallo di confidenza di circa il 68%) perché, durante le analisi, la massa della polvere di road dust da analizzare è stata rivelata solamente una volta.

Effettuando le operazioni di auto calibrazione ogni volta che viene valutata la massa del campione la fluttuazione del dato rivelato viene ridotta notevolmente. Come verrà mostrato in seguito il valore della deviazione standard (SD) delle pesate effettuate con questa nuova metodologia risulta infatti 0.0002 g.

Per valutare l'errore introdotto con l'operazione “pesata del campione di road dust” con questa nuova metodologia è stato rivelato venti volte il peso del precedente contenitore in teflon all'interno del quale non è stato inserito circa 0.1 g di road dust. Dopo ogni pesata è stata effettuata l'operazione di auto-calibrazione della bilancia. Il contenitore è stato posizionato ogni volta al centro del piatto della bilancia e ne è stata registrata la massa. Tale operazione è durata circa un ora (il triplo della precedente sessione di lavoro). In tabella 4.2 vengono riportati il valore medio, la deviazione standard assoluta e percentuale dei dati rivelati.

⁴⁴ Considerando la differenza fra i due denominatori sotto radice quadra: $SD \rightarrow (1/n)^{0.5}$; $\bar{\sigma}_y \rightarrow (1/(n-2))^{0.5}$

⁴⁵ Supponendo che i dati sperimentali siano dispersi normalmente attorno al valore medio, se la probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valore medio è inferiore al 5% (il valore medio μ differisce dal valore atteso due volte la deviazione standard di μ) si assume altamente probabile la presenza di un contributo di tipo sistematico all'incertezza totale.

Media (μ) (g)	117.515790
Deviazione standard (SD) (g)	0.000229
Deviazione standard % (RSD)	0.000195
SD/\sqrt{n} (g)	0.000051

Tab. 4.2: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della pesata calibrando la bilancia prima di ogni misura

Solamente il parametro SD (e ovviamente SD/\sqrt{n}) delle due sessioni di misura può essere confrontato poiché nella prima è stata rivelata solamente la massa del campione di road dust mentre nella seconda la somma delle masse del campione e del contenitore.

Il grafico di Fig. 4.2 è simile a quello di Fig. 4.1 e riporta i dati di questa sessione di misure.

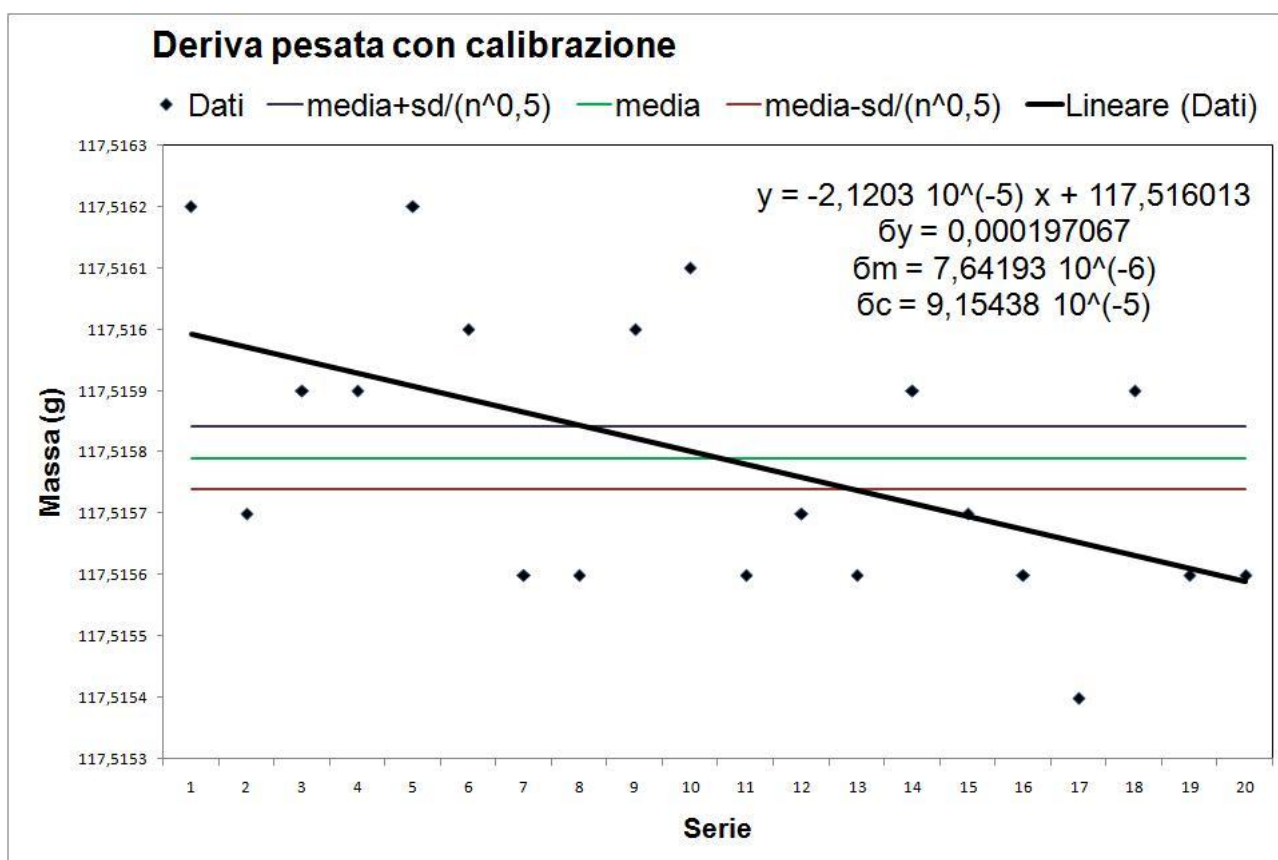


Fig. 4.2: Grafico dei dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della pesata del campione di road dust

Come si può notare nel grafico la retta che meglio interpola i dati sperimentali ha un coefficiente angolare diverso da zero perché la bilancia continua a sottostimare la massa che analizza con il passare del tempo. Questa volta però il valore di “m” (coefficiente angolare) è circa un quarto di quello della sessione di lavoro precedente (effettuata senza eseguire l'operazione di auto-calibrazione fra le varie pesate - la retta è meno pendente).

Anche questa volta a causa di questa deriva strumentale il valore SD è maggiore di σ_y ma entrambi i valori (SD e σ_y) sono inferiori a quelli della sessione precedente. Nella tabella 4.3 sono riportati i dati relativi alle due sessioni di misura.

	SD (g)	σ_y (g)
Pesata senza auto-calibrazione	0.000606	0.000409
Pesata con auto-calibrazione	0.000229	0.000197

Tab. 4.3: Valori di SD e σ_y di entrambe le sessioni di analisi (senza e con auto calibrazione della bilancia)

Utilizzando questa nuova metodologia il valore totale dell'errore introdotto dall'operazione di "pesata del campione di road dust" è stato quindi ridotto. Supponendo che i dati sperimentali siano dispersi normalmente attorno al valore medio " μ ", la probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso di " m " (0) e il valore sperimentale ottenuto è circa 0.6% poiché quest'ultimo differisce dal valore atteso + 2.77 σ m. Tali dati sono quindi compatibili con la presenza di un significativo errore sistematico (la bilancia continua a sottostimare nel tempo la massa del campione che analizza). L'errore (casuale e sistematico) associato a questa fase di preparazione del campione è il valore di "SD" ricavato dalla serie di dati sopra riportata (0.0002 g con un intervallo di confidenza di circa il 68%) perché, durante le analisi, la massa della polvere di road dust da analizzare è stata rivelata solamente una volta.

Concludendo per migliorare la precisione e l'accuratezza della misura è necessario effettuare l'operazione di auto-calibrazione della bilancia ogni volta che viene pesato un campione e l'errore associato a questa misura è di 0.0002 g con un intervallo di confidenza di circa 68 %.

4.2 Valutazione dell'errore associato all'operazione di portata a volume di 50 cm³ del campione mineralizzato

Per valutare l'errore introdotto con l'operazione "portata a volume" è stato rivelato venti volte il peso dell'acqua distillata a 293.15 K contenuta in un matraccio⁴⁶ di volume 50 cm³. Le fasi della procedura utilizzata per valutare questo errore sono elencate qui di seguito:

- auto-calibrazione della bilancia;
- posizionamento del matraccio vuoto al centro del piatto della bilancia;
- taratura dello strumento in modo da rivelare solamente la massa dell'acqua successivamente inserita all'interno del matraccio;
- riempimento del matraccio con acqua bi-distillata fino al raggiungimento del menisco sull'apposito indicatore;
- rivelazione della massa.

Tale operazione è durata circa un'ora. In tabella 4.4 vengono riportati il valore medio, la deviazione standard assoluta e percentuale dei dati rivelati.

Media (μ) (g)	50.011180
Deviazione standard (SD) (g)	0.060707
Deviazione standard % (RSD)	0.121386
SD/\sqrt{n} (g)	0.013574
Valore atteso (g)	50

Tab. 4.4: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore portata a volume

Con questa tipologia d'analisi vengono contemporaneamente e cumulativamente quantificati i seguenti errori:

- eventuale errore sistematico del matraccio⁴⁷;
- errore casuale dell'operatore dovuto ad un impreciso raggiungimento del menisco al livello di 50 cm³;
- eventuale errore sistematico dell'operatore dovuto alla presenza di gocce adese alle pareti del collo del matraccio al di sopra del menisco al livello di 50 cm³.

⁴⁶ È stato utilizzato lo stesso matraccio in teflon impiegato per la preparazione dei campioni liquidi.

⁴⁷ Strumento non tarato.

Osservando i dati contenuti nella tabella 4.4 si possono fare le seguenti considerazioni:

- Supponendo che i dati sperimentali siano dispersi normalmente attorno al valore medio “ μ ”, la probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso (50 g) e il valore medio (50.01 g) pari a quella da noi trovata è circa 41.2% poiché quest’ultimo differisce dal valore atteso - $0.82 SD/\sqrt{n}$. Tali dati sono quindi compatibili con l’assenza di un significativo errore sistematico.
- Per eliminare l’errore relativo all’operazione di produzione del campione liquido è necessario standardizzare la concentrazione rivelata dallo strumento ICP-OES con il volume di 50.01 cm³.
- L’errore associato a questa fase di preparazione del campione è il valore di “SD” ricavato dalla serie di dati sopra riportata (0.06 ml con un intervallo di confidenza di circa il 68%) perché, durante le analisi, ogni singolo campione è stato “portato a volume” solamente una volta.
- Il valore dell’errore associato a questo dato è due ordini di grandezza superiore all’errore commesso dalla bilancia quindi si può non tener conto di quest’ultimo quando viene rivelata la massa dell’acqua contenuta all’interno del matraccio.

4.3 Valutazione dell’errore associato all’operazione di diluizione del campione liquido

Ogni campione liquido contiene una diversa concentrazione di elementi che necessitano una differente diluizione per essere rivelati mediante l’utilizzo dello strumento ICP-OES. Le diluizioni utilizzate durante la sessione di analisi sono: 1:2; 1:10; 1:20; 1:50; 1:100; 1:200. Per valutare l’errore introdotto con l’operazione “diluizione del campione liquido” è stata rivelata venti volte la massa di una quantità nota di acqua distillata a 293.15 K prelevata mediante l’utilizzo di micro-pipette di precisione Eppendorf. Per ciascuna diluizione è stato stimato l’errore (sistematico e casuale) ad esse associato riproducendo le medesime condizioni operative utilizzate durante la sessione di analisi⁴⁸.

Diluizione 1:2

Il campione diluito 1:2 è composto da:

- 5 ml di campione campione liquido +
- 5 ml di acqua bi-distillata.

Per evitare di contaminare e di sprecare i campioni liquidi i puntali utilizzati per il loro prelievo non sono stati avvinati a differenza di quelli utilizzati per il prelievo di 5 ml di acqua. Come nella sessione d’analisi, anche in quella dedicata alla valutazione dell’errore dell’operazione di diluizione per ciascun campione sono stati utilizzati 2 puntali; 1 grande per prelevare 5 ml di campione e 1 grande per prelevare 5 ml di acqua. Utilizzando in totale 40 differenti puntali (2 puntali * 20 diluizioni 1:2), l’errore associato a questo tipo di operazione comprende contemporaneamente e cumulativamente:

- l’errore casuale e sistematico prodotti dai puntali;
- l’errore casuale e sistematico prodotti dalle micro-pipette;
- l’errore casuale e sistematico prodotti dall’operatore.

⁴⁸ La micro-pipetta e il puntale utilizzati variano in funzione del volume del campione che deve essere analizzato: puntali grandi per volumi compresi fra 5 – 3 cm³; puntali medi per volumi compresi fra 1 – 0.5 cm³; puntali piccoli per volumi compresi fra 0.1 – 0.05 cm³.

Per simulare l'operazione di diluizione e associare l'errore a questa operazione, durante questa sessione di lavoro è stata seguita la seguente procedura:

- auto-calibrazione della bilancia,
- posizionamento di un beaker vuoto al centro del piatto della bilancia,
- taratura dello strumento in modo da rivelare solamente la massa dell'acqua successivamente introdotta nel beaker,
- riempimento del beaker con 5 ml di acqua bi-distillata con micro-pipetta senza avvinare il puntale (simulazione aggiunta campione⁴⁹),
- rivelazione della massa,
- cambio puntale,
- aggiunta di 5 ml di acqua bi-distillata con micro-pipetta con il puntale avvinato (simulazione aggiunta acqua),
- rivelazione della massa,
- calcolo rapporto fra le due masse rivelate (10 ml / 5 ml),
- calcolo del valore medio e relativa deviazione standard della prima, seconda pesata e dei rapporti.

Dopo ogni rivelazione il beaker è stato asciugato ed è stata eseguita l'operazione di auto calibrazione della bilancia. Tale operazione è durata circa un'ora. In tabella 4.5 vengono riportati il valore medio, e la deviazione standard assoluta e percentuale dei dati rivelati e calcolati.

Diluizione 1:2	Massa 5 ml acqua (g)	Massa 10 ml acqua (g)	Massa 10-5 ml (g)	10/5
Media (μ)	4.968215	9.998545	5.030330	2.012518
SD	0.019654	0.026537	0.018107	0.005468
SD/\sqrt{n}	0.004395	0.005934	0.004049	0.001223
RSD %	0.395592	0.265409	0.359964	0.271704

Tab. 4.5: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della diluizione 1:2

Analizzando i dati contenuti nella tabella 4.5 si osserva che:

1. I puntali grandi non avvinati mediamente prelevano un volume inferiore a 5 ml.
2. I puntali grandi avvinati mediamente prelevano un volume leggermente superiore a 5 ml.
3. La deviazione standard associata alla serie di dati relativi alla prima pesata è inferiore a quella della seconda.
4. Supponendo che i dati relativi alla prima pesata (5 ml) siano dispersi normalmente attorno al valore medio μ , la probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valor medio pari a quella da noi trovata è inferiore al 0.2% poiché quest'ultimo differisce dal valore atteso + $7.23 SD/\sqrt{n}$. Tali dati sono quindi compatibili con la presenza di un significativo errore sistematico.
5. Supponendo che i dati relativi alla seconda pesata (5 + 5 ml) siano dispersi normalmente attorno al valore medio μ , la probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valor medio pari a quella da noi trovata è del 80.3 % poiché quest'ultimo differisce dal valore atteso + $0.25 SD/\sqrt{n}$. Tali dati sono quindi compatibili con l'assenza di un significativo errore sistematico.
6. Osservando la differenza fra le due pesate (10 - 5 ml) e supponendo che i dati contenuti nella quarta colonna della tabella siano dispersi normalmente attorno al valore medio μ , la probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valor medio pari a quella da noi

⁴⁹ La differenza di densità e viscosità fra campione liquido e acqua distillata è minima quindi il volume che viene aspirato dalla micro-pipetta è uguale.

trovata è inferiore al 0.2% poiché quest'ultimo differisce dal valore atteso - $7.50 SD/\sqrt{n}$. Tali dati sono quindi compatibili con la presenza di un significativo errore sistematico.

7. Supponendo che i dati relativi al rapporto fra le pesate (10/5 ml) siano dispersi normalmente attorno al valore medio μ , la probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valor medio pari a quella da noi trovata è inferiore al 0.2% poiché quest'ultimo differisce dal valore atteso - $10.23 SD/\sqrt{n}$. Tali dati sono quindi compatibili con la presenza di un significativo errore sistematico.
8. Per eliminare l'errore legato all'operazione di diluizione 1:2 è necessario moltiplicare la concentrazione rivelata dallo strumento ICP-OES per il fattore 2.013 associando un errore di 0.005 per ottenere un intervallo di confidenza di circa il 68 %⁵⁰.
9. Il valore dell'errore associato a questo dato è due ordini di grandezza superiore all'errore commesso dalla bilancia quindi si può non tener conto di quest'ultimo quando viene rivelata la massa dell'acqua contenuta all'interno del beaker.
10. L'errore sistematico percentuale ricavato calcolando il rapporto fra la media dei rapporti e il valore atteso è + 0.63 %.

Per valutare l'errore associato alle altre diluizioni è stata utilizzata la medesima procedura adattata in funzione dei volumi e del numero di puntali utilizzati per le diluizioni durante le varie sessioni di misura. Le tabelle 4.6 – 4.10 sono simili alla 4.5, mentre la 4.11, facendo riferimento al precedente elenco puntato (diluizione 1:2), riassume i commenti e le osservazioni effettuate studiando l'errore da associare a ciascuna delle sei diluizioni.

Diluizione 1:10	Massa 1 ml acqua (g)	Massa 10 ml acqua (g)	Massa 10-1 ml (g)	10/1
Media (μ)	0.998035	10.028450	9.030415	10.048360
SD	0.004040	0.024404	0.025378	0.050735
SD/\sqrt{n}	0.000903	0.005457	0.005675	0.011345
RSD %	0.404753	0.243347	0.281024	0.504906

Tab. 4.6: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della diluizione 1:10

Diluizione 1:20	Massa 0.5 ml acqua (g)	Massa 10 ml acqua (g)	Massa 10-0.5 ml (g)	10/0.5
Media (μ)	0.494955	10.011100	9.516145	20.226640
SD	0.001891	0.024601	0.025454	0.107994
SD/\sqrt{n}	0.000423	0.005501	0.005692	0.024148
RSD %	0.382077	0.245733	0.267479	0.533922

Tab. 4.7: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della diluizione 1:20

Diluizione 1:50	Massa 0.2 ml acqua (g)	Massa 10 ml acqua (g)	Massa 10-0.2 ml (g)	10/0.2
Media (μ)	0.194030	9.997390	9.803360	51.530921
SD	0.002092	0.024113	0.024624	0.593830
SD/\sqrt{n}	0.000468	0.005392	0.005506	0.132784
RSD %	1.077984	0.241196	0.251177	1.152376

Tab. 4.8: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della diluizione 1:50

Diluizione 1:100	Massa 0.1 ml acqua (g)	Massa 10 ml acqua (g)	Massa 10-0.1 ml (g)	10/0.1
Media (μ)	0.096890	9.991290	9.894400	103.161201
SD	0.001942	0.024936	0.025288	2.182607
SD/\sqrt{n}	0.000434	0.005576	0.005654	0.488046
RSD %	2.004084	0.249579	0.255574	2.115725

Tab. 4.9: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della diluizione 1:100

⁵⁰ L'errore associato a questa fase di preparazione del campione è il valore di "SD" (non SD/\sqrt{n}) ricavato dalla serie di dati sopra riportata perché, durante le analisi, ogni singolo campione è stato diluito solamente una volta.

Diluizione 1:200	Massa 0.05 ml acqua (g)	Massa 10 ml acqua (g)	Massa 10-0.05 ml (g)	10/0.05
Media (μ)	0.046535	10.003515	9.956980	215.105600
SD	0.001188	0.021482	0.021538	5.712837
SD/\sqrt{n}	0.000266	0.004803	0.004816	1.277429
RSD %	2.552439	0.214739	0.216316	2.655829

Tab. 4.10: Dati utilizzati per la quantificazione dell'errore della diluizione 1:200

Punti	Descrizione	1:2	1:10	1:20	1:50	1:100	1:200
1	Rispetto il valore noto i puntali non avvinati mediamente prelevano un volume	Inferiore	Inferiore	Inferiore	Inferiore	Inferiore	Inferiore
2	Rispetto il valore noto i puntali avvinati mediamente prelevano un volume	Leggermente superiore	Leggermente superiore	Leggermente superiore	Superiore	Inferiore	Superiore
4 Prima pesata	Probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valor medio rivelato (%)	<0.2	2.9	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Distanza dal valore atteso (SD/\sqrt{n})	+ 7.23	+ 2.18	+11.93	+12.76	+7.16	+13.05
	Compatibilità con la presenza di un significativo errore sistematico.	Sì	Sì	Sì	Sì	Sì	Sì
5 Seconda pesata	Probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valor medio rivelato (%)	80.3	<0.2	4.3	63.1	11.9	46.5
	Distanza dal valore atteso (SD/\sqrt{n})	+ 0.25	-5.21	-2.02	+0.48	+1.56	-0.73
	Compatibilità con la presenza di un significativo errore sistematico.	No	Sì	Sì	No	No	No
6 Differenza fra prima e seconda pesata	Probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valor medio rivelato (%)	<0.2	<0.2	0.5	54.2	32.2	14.7
	Distanza dal valore atteso (SD/\sqrt{n})	- 7.50.	-5.36	-2.84	-0.61	-0.99	-1.45
	Compatibilità con la presenza di un significativo errore sistematico.	Sì	Sì	Sì	No	No	No
7 Rapporto fra seconda e prima pesata	Probabilità che si verifichi una discrepanza tra valore atteso e valor medio rivelato (%)	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Distanza dal valore atteso (SD/\sqrt{n})	-10.23	-4.26	- 9.39	-11.53	+6.48	-11.83
	Compatibilità con la presenza di un significativo errore sistematico.	Sì	Sì	Sì	Sì	Sì	Sì
8	Fattore moltiplicativo diluizione; errore con un intervallo di confidenza di circa il 68 %	2.013; 0.005 *	10.048; 0.051 *	20.227; 0.108 *	51.531; 0.594 *	103.161; 2.183 *	215.106; 5.713 *
10	Errore sistematico percentuale (rapporto fra la media dei rapporti e il valore atteso) (%)	+ 0.63	+0.48	+1.13	+3.10	+3.16	+7.55

Tab. 4.11: Dati e commenti relativi all'errore da associare a ciascuna delle sei diluizioni.

* Il valore dell'errore associato a questo dato è due ordini di grandezza superiore all'errore commesso dalla bilancia quindi si può non tener conto di quest'ultimo quando viene rivelata la massa dell'acqua contenuta all'interno del beaker.

Riassumendo quanto detto nelle precedenti pagine, per la procedura sperimentale adottata si evidenziano le seguenti caratteristiche:

- I puntali non avvinati prelevano un volume di fluido inferiore a quello impostato sulla micro-pipetta.
- I puntali avvinati prelevano un volume di fluido superiore a quello impostato sulla micro-pipetta.
- Il volume di fluido campionato con la micro-pipetta e il valore di deviazione standard percentuale (RSD) ad esso associato sono legati da una proporzionalità inversa.
- Il valore delle SD associate ai volumi analizzati in questo paragrafo sono almeno un ordine di grandezza superiore all'errore (casuale + sistematico) della bilancia quindi si può non considerare quest'ultimo quando viene rivelata la massa dell'acqua contenuta all'interno del beaker.
- Aumentando la diluizione del campione aumentano la deviazione standard percentuale (RSD) del fattore moltiplicativo sperimentale e l'errore sistematico percentuale.

4.4 Valutazione dell'incertezza attribuita al dato fornito dallo strumento ICP-OES

In questa sessione d'analisi per caratterizzare ogni campione la concentrazione di ogni elemento è stata rivelata tre volte consecutive. Per studiare il valore medio e la deviazione standard⁵¹ delle varie concentrazioni elementari è stata utilizzata la funzione t-Student⁵². Per ottenere un intervallo di confidenza di circa il 68 % per i dati forniti dallo strumento ICP-OES (rendendoli confrontabili con gli errori associati alle sorgenti precedentemente descritte⁵³) i valori di deviazione standard ottenuti (partendo da un numero di dati pari a 3) sono stati moltiplicati per il fattore 1.33. Osservando il grafico di Fig. 4.3 che confronta la distribuzione Gaussiana con quella t-Student (con $v = 2$ gradi di libertà), si nota infatti che le superfici colorate sono equivalenti e rappresentano il 15.87%⁵⁴ delle aree comprese fra le due curve (distribuzione gaussiana e t-Student, rispettivamente curva nera e rossa) e l'asse delle ascisse. Concludendo, poiché in questa sessione d'analisi per caratterizzare ogni campione la concentrazione di ogni elemento è stata rivelata tre

⁵¹ Calcolata nel modo seguente: $SD = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{20} (y_i - \mu)^2}{n-1}}$.

⁵² La distribuzione t-Student viene usata in statistica per stimare il valore medio di una popolazione quando è disponibile un campione di piccole dimensioni (usualmente inferiore a 10 unità). W.S. Gossett il cui pseudonimo era Student mostrò che, se la popolazione è distribuita normalmente, le medie dei campioni di dimensioni "p" sono ripartite secondo la distribuzione t-Student di ordine "v = p-1" (numero dei gradi di libertà). Aumentando il numero dei gradi di libertà la distribuzione t-Student tende rapidamente alla gaussiana standard. Un numero aleatorio continuo ha distribuzione t-Student se può assumere qualunque valore reale con la seguente densità di probabilità

$$f(x) = \frac{\Gamma\left(\frac{v+1}{2}\right)}{\sqrt{v\pi} \cdot \Gamma\left(\frac{v}{2}\right)} \cdot \left(1 + \frac{x^2}{v}\right)^{-\frac{(v+1)}{2}}$$

Con:

$v = (p-1)$, numero dei gradi di libertà;

$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} e^{-x} dx$, funzione gamma $\forall a > 0$.

⁵³ Le altre sorgenti d'errore sono state studiate utilizzando la funzione Gaussiana perché il campione è composto da 20 elementi. Per ottenere un intervallo di confidenza del 68%, utilizzando questo tipo di distribuzione, è sufficiente associare ad ogni dato una barra d'errore pari al valore della relativa deviazione standard.

⁵⁴ $\left[100 - \left(\frac{68.26}{2} + 50\right) = 15.87\right]$.

volte consecutive, l'errore associato ad ogni dato fornito dallo strumento ICP-OES è uguale a: $\frac{SD_i * 1.33}{\sqrt{n}}$; (con n = 3).

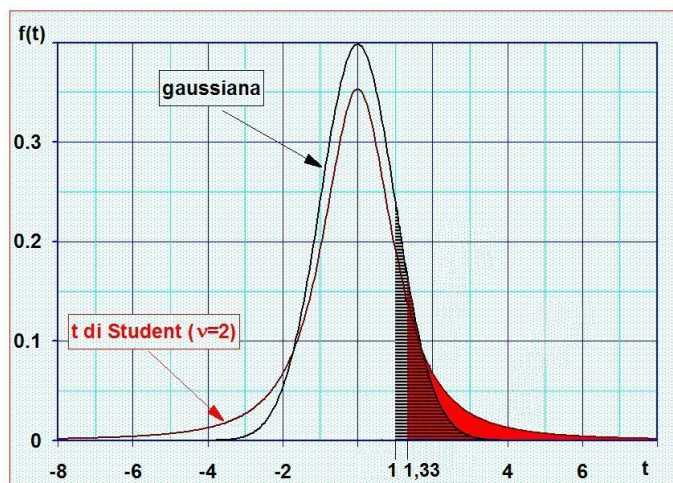


Fig. 4.3: Confronto fra curva Gaussiana e t-Student

4.5 Contributo dei vari errori

Utilizzando gli algoritmi di calcolo descritti nel capitolo “ICP-OES” e operando con i fattori moltiplicativi e gli errori caratterizzati nelle pagine precedenti, le concentrazioni elementali dei campioni di road dust e l'errore ad esse associate risultano mediamente maggiori di quelle calcolate nel capitolo precedente perché con questa nuova elaborazione:

- i fattori moltiplicativi legati alle operazioni di produzione del campione liquido e diluizione sono maggiori di quelli nominali;
- l'errore strumentale dell'ICP-OES (SD/\sqrt{n}) va aumentato del 33%: $\left(\frac{SD * 1.33}{\sqrt{n}}\right)$;
- gli errori legati alle operazioni di pesata, produzione del campione liquido e diluizione non vengono considerati nulli.

Ad esempio, utilizzando questi nuovi fattori il valore della concentrazione del Mn viene mediamente aumentato di un fattore 1.005 (+ 0.5%) rispetto ai valori ottenuti nel capitolo precedente, con una deviazione standard media di $0.007 \mu\text{g g}^{-1}$ mentre l'errore ad esso associato aumenta mediamente di un fattore 2.389 (+ 138.9%) con una deviazione standard media di $1.153 \mu\text{g g}^{-1}$.

Nel grafico di Fig. 4.4 sono presenti due serie di dati: quella serie blu, chiamata “ICP-OES”, riporta le concentrazioni di Mn e i relativi errori dei vari campioni caratterizzati con il metodo descritto nel precedente capitolo; la serie rossa, chiamata “4 sorgenti d'errore” riporta invece le concentrazioni di Mn e i relativi errori dei vari campioni caratterizzati con il metodo descritto in questo capitolo. Entrambe le serie sono state normalizzate utilizzando i seguenti algoritmi:

$$ICP - OES_i = \frac{Cv_i}{Cv_i}$$

$$\delta ICP - OES_i = \frac{\delta Cv_i}{Cv_i}$$

$$4 \text{ sorgenti d'errore}_i = \frac{Cn_i}{Cv_i}$$

$$\delta 4 \text{ sorgenti d'errore}_i = \frac{\delta Cn_i}{Cv_i}$$

Con:

Cv_i =concentrazione “vecchia” di Mn nel campione i-esimo di road dust, calcolato con il metodo descritto nel precedente capitolo;

δCv_i =errore finale associato alla concentrazione di Mn nel campione i-esimo di road dust, calcolato con il metodo descritto nel precedente capitolo.

Cn_i =concentrazione “nuova” di Mn nel campione i-esimo di road dust, calcolato con il metodo descritto in questo capitolo;

δCn_i =errore finale associato alla concentrazione di Mn nel campione i-esimo di road dust, calcolato con il metodo descritto in questo capitolo.

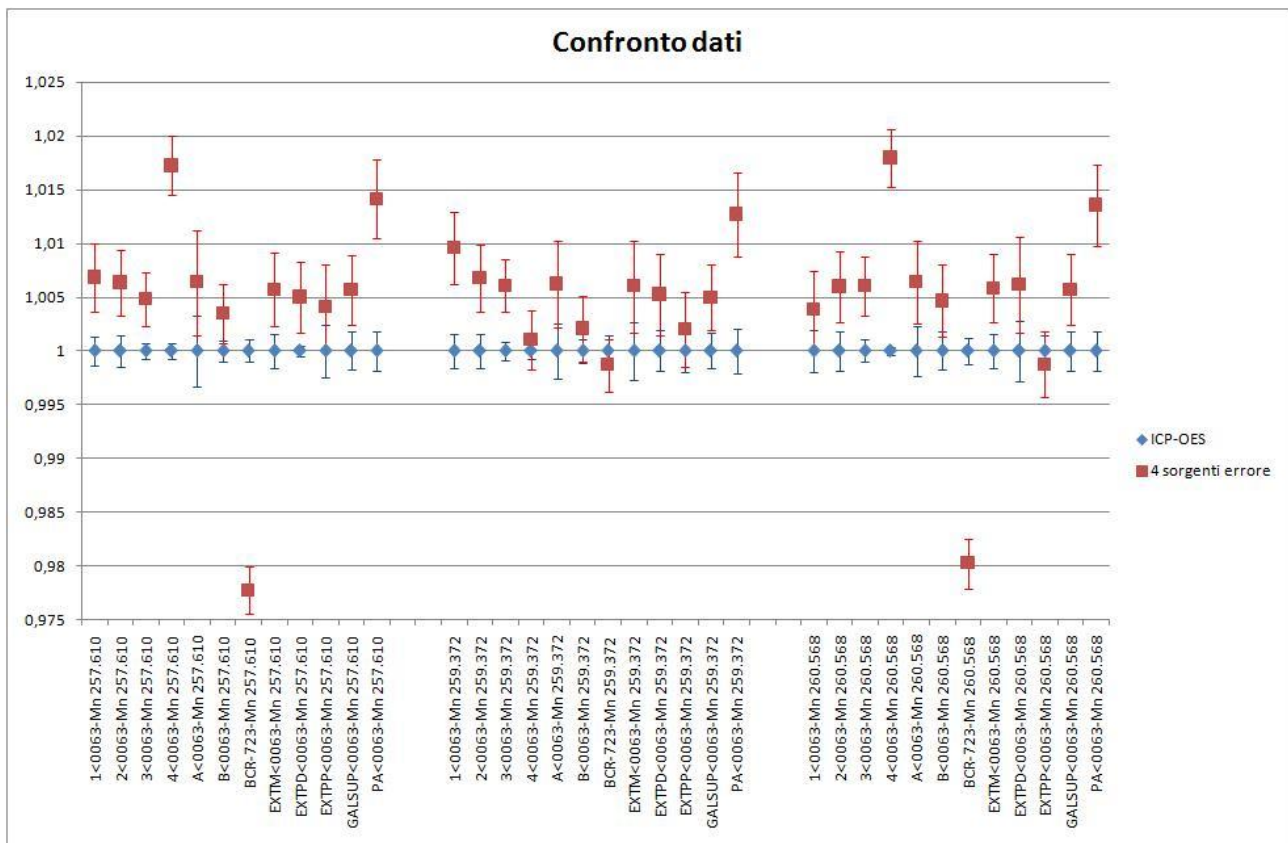


Fig. 4.4: Grafico confronto dati ricavati con i due metodi

Il grafico di Fig. 4.4 mostra chiaramente che i dati “vecchi” (ICP-OES) sono significativamente discrepanti da quelli ottenuti con il “nuovo” metodo (4 sorgenti d’errore) e che dunque sono questi ultimi ad dover essere considerati pena l’introduzione di un significativo errore sistematico.

Per completezza, nella tabella 4.12 vengono riportate le medie dei rapporti fra:

- le concentrazioni di Al, Fe, Zn nei campioni di road dust calcolate con i fattori moltiplicativi riportati in questo capitolo e quelli elencati nel capitolo precedente – colonna 4;

- gli errori finali associati alle concentrazioni del Al, Fe, Zn calcolate con i fattori moltiplicativi riportati in questo capitolo e quelli elencati nel capitolo precedente – colonna 5;

	Diluizione campioni liquidi		Rapporto concentrazioni campioni	Rapporto errori concentrazioni
Al	1:50	Media	1.031	9.129
		Dev stand	0.004	8.344
Fe	1:50, 1:100, 1:200	Media	1.036	17.208
		Dev stand	0.017	26.999
Zn	1:2, 1:100	Media	1.030	12.053
		Dev stand	0.011	10.251

Tab. 4.12: Confronto dati ricavati con i due metodi

Studiando il grafico di Fig. 4.4 e la tabella 4.12 si nota che la diluizione del campione liquido analizzato e il valore del rapporto fra gli errori associati alla rivelazione delle concentrazioni elementali (ultima colonna) sono legati da una proporzionalità diretta perché, anticipando quanto verrà descritto nelle prossime pagine, utilizzando diluizioni elevate il contributo maggiore d'errore è fornito dalla stessa operazione di diluizione.

Qui di seguito vengono confrontati gli errori legati alle quattro operazioni utilizzate per analizzare le concentrazioni elementali dei vari campioni di road dust (nello specifico gli algoritmi fanno riferimento al calcolo dell'errore per la concentrazione di Fe). Gli algoritmi di calcolo utilizzati per stimare i vari contributi d'errore sono:

- Calcolo della concentrazione media di Fe nei bianchi reagenti:

$$\langle Fe_b \rangle = \sum_{i=1}^7 \left\{ \left[\frac{\frac{1}{\left(\frac{SD_{bi} * 1.33}{\sqrt{n}}\right)^2}}{\sum_{j=1}^7 \frac{1}{\left(\frac{SD_{bj} * 1.33}{\sqrt{n}}\right)^2}} \right] * Fe_{bi} \right\}$$

$$SD \langle Fe_b \rangle = \frac{1}{\sqrt{\sum_{j=1}^7 \frac{1}{\left(\frac{SD_{bj} * 1.33}{\sqrt{n}}\right)^2}}}$$

Con:

$\langle Fe_b \rangle$ = concentrazione media di Fe nei bianchi reagenti ($\mu\text{g l}^{-1}$);

$SD_{bi,bj}$ = deviazione standard della concentrazione di Fe in ogni bianco reagente ($\mu\text{g l}^{-1}$);

Fe_{bi} = concentrazione di Fe in un singolo bianco reagente ($\mu\text{g l}^{-1}$);

$SD \langle Fe_b \rangle$ = deviazione standard della concentrazione media di Fe nei bianchi reagenti ($\mu\text{g l}^{-1}$).

- Eliminazione del contributo elementale fornito dalla manipolazione dei campioni (concentrazione dei singoli campioni di road dust mineralizzati - valore ottenuto nel passaggio precedente); calcolo delle concentrazioni elementali e delle relative deviazioni standard delle varie polveri di road dust utilizzate per la costruzione dei 41 campioni liquidi ($\mu\text{g g}^{-1}$).

$$Fe_{rdi} = \frac{(Fe_{ci} - \langle Fe_b \rangle) * D * V}{M_i}$$

$$SDFe_{rdi} = \sqrt{\left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial Fe_{ci}}\right)^2 * \left(\frac{SDFe_{ci} * 1.33}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial \langle Fe_b \rangle}\right)^2 * (SD \langle Fe_b \rangle)^2 + \left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial D}\right)^2 * (\delta D)^2 + \left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial V}\right)^2 * (\delta V)^2 + \left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial M}\right)^2 * (\delta M)^2}$$

Con:

Fe_{rdi} = concentrazione di Fe in un singolo campione di road dust ($\mu\text{g g}^{-1}$);

Fe_{ci} = concentrazione di Fe in un singolo campione liquido ($\mu\text{g l}^{-1}$);

D = reciproco del valore di diluizione del campione liquido [diluizione = 1:10.048; $D = 10.048$];

V = volume del campione liquido = 0.05001 l;

M = massa del campione di road dust mineralizzato (g);

$SDFe_{ci}$ = deviazione standard della concentrazione di Fe in ogni campione liquido ($\mu\text{g l}^{-1}$);

δD = errore associato alla variabile D ($\delta D = 0.051$ se $D = 10.048$)

δV = errore associato alla variabile V (l) $\delta V = 0.00006$ l con $V = 0.05001$ l);

δM = errore associato alla variabile M (g) $\delta M = 0.0002$ g.

- Calcolo dei vari contributi d'errore:

$$\text{Contributo \% ICP - OES} = \frac{\left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial Fe_{ci}}\right)^2 * \left(\frac{SDFe_{ci} * 1.33}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial \langle Fe_b \rangle}\right)^2 * (SD \langle Fe_b \rangle)^2}{SDFe_{rdi}^2} * 100$$

$$\text{Contributo \% diluizione} = \frac{\left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial D}\right)^2 * (\delta D)^2}{SDFe_{rdi}^2} * 100$$

$$\text{Contributo \% portata a volume} = \frac{\left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial V}\right)^2 * (\delta V)^2}{SDFe_{rdi}^2} * 100$$

$$\text{Contributo \% pesata} = \frac{\left(\frac{\partial Fe_{rdi}}{\partial M}\right)^2 * (\delta M)^2}{SDFe_{rdi}^2} * 100$$

Gli istogrammi di Fig. 4.5 e 4.6 mostrano i vari contributi percentuali d'errore associati alle quattro operazioni impiegate per valutare la concentrazione del Fe e del Mn nei campioni di road dust analizzati (calcolati utilizzando gli algoritmi sopra descritti), rispettivamente. L'ordinata rappresenta il contributo percentuale fornito da ciascuna operazione utilizzata per valutare la concentrazione elementare dei campioni posti in ascissa.

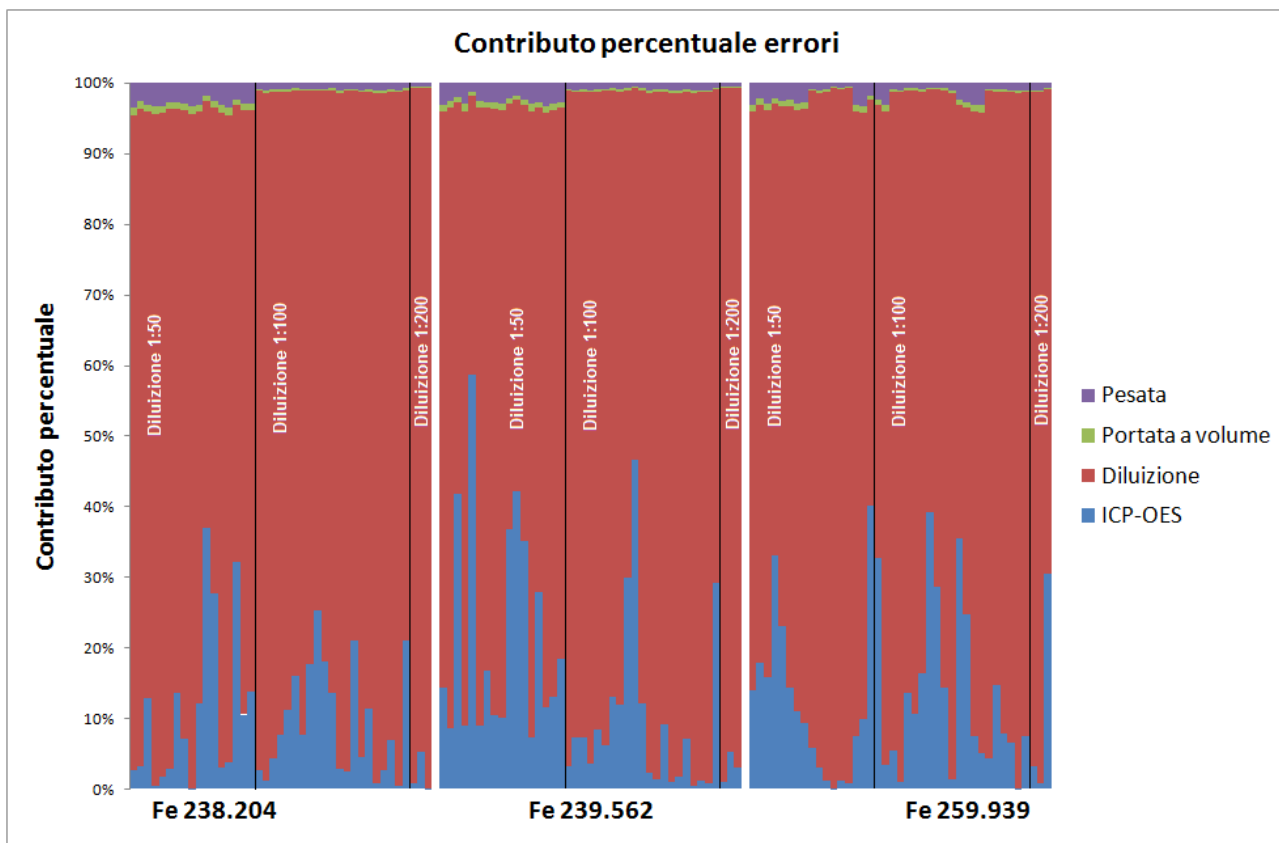


Fig. 4.5: Istogramma dei contributi percentuali d'errore forniti delle quattro operazioni impiegate per valutare la concentrazione del Fe nei campioni di road dust

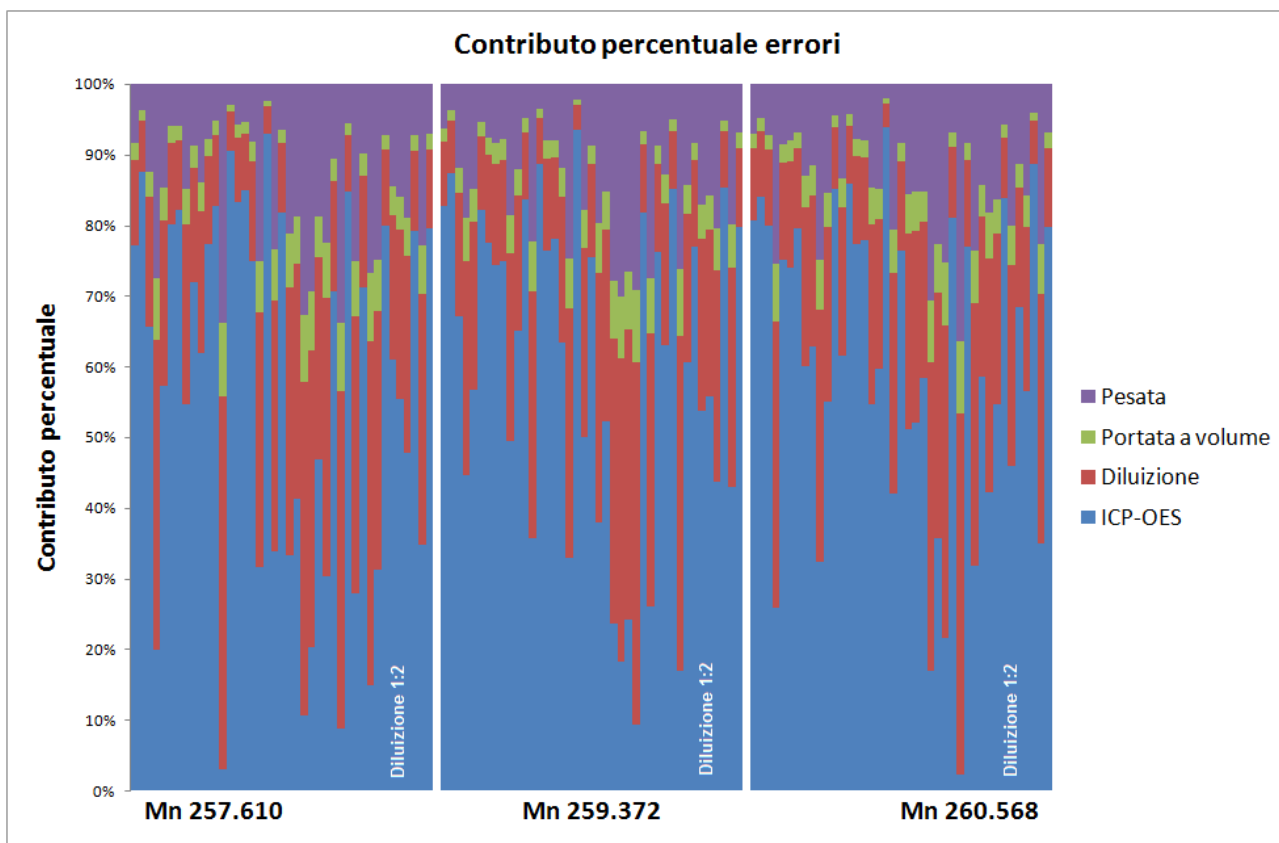


Fig. 4.6: Istogramma dei contributi percentuali d'errore forniti delle quattro operazioni impiegate per valutare la concentrazione del Mn nei campioni di road dust.

Le Fig. a3.1 e a3.2 dell'appendice 3 mostrano gli istogrammi dei vari contributi percentuali d'errore associati alle quattro operazioni impiegate per valutare la concentrazione dell'Al e del Zn

Studiando gli istogrammi di Fig. 4.5 e 4.6, la tabella e gli istogrammi presenti in appendice 3 si nota che:

- I contributi legati alle operazioni di pesata del campione di road dust e produzione del campione liquido sono trascurabili se confrontati con quelli relativi alla diluizione e all'incertezza di rivelazione dello strumento (questa osservazione è valida per tutti gli elementi analizzati).
- Il contributo fornito dall'operazione di produzione del campione liquido mediante portata a volume di 50 cm³ è mediamente inferiore a quello della pesata (questa osservazione è valida per tutti gli elementi analizzati).
- Il contributo fornito dall'operazione di diluizione è mediamente maggiore di quello legato all'incertezza di rivelazione della concentrazione di Fe e mediamente inferiore a quello legato all'incertezza di rivelazione della concentrazione di Mn con lo strumento ICP-OES.
- Aumentando il grado di diluizione del campione liquido analizzato viene notevolmente incrementato il contributo percentuale d'errore fornito da questa operazione (questa osservazione è valida per tutti gli elementi analizzati)⁵⁵.

Per studiare l'errore dello strumento in funzione del numero di rivelazioni utilizzate per valutare le concentrazioni elementali dei campioni e i rispettivi valori di deviazione standard, è stata sondata cinque volte la composizione del campione liquido EXTPD<0063 utilizzando 3, 5, 9, 12 e 15 rivelazioni (repliche), rispettivamente⁵⁶. Per ogni sessione di misura lo strumento è stato calibrato con apposite rette di calibrazione. Il grafico di Fig. 4.7 riporta in ascissa gli elementi studiati con la rispettiva λ di emissione e in ordinata le concentrazioni elementali rivelate nelle cinque sessioni di misura e le rispettive barre d'errore, entrambe normalizzate per il valore della concentrazione rivelata con 3 repliche (serie blu). Nel grafico sono presenti due scale delle ordinate, solamente il Ce 418.660 fa riferimento a quella di destra contenuta nel riquadro verde. L'ampiezza delle barre d'errore rappresenta l'intervallo di confidenza del 95% della concentrazione rivelata.

⁵⁵ I campioni liquidi sono stati diluiti 1:50, 1:100 e 1:200 per rivelare la concentrazione di Fe; mediamente il 12.1 % dell'errore associato a queste misure è legato all'incertezza dello strumento rivelatore mentre l'85.7 % è prodotto dall'operazione di diluizione.

I campioni liquidi sono stati diluiti 1:2 per rivelare la concentrazione di Mn; mediamente il 58.9% dell'errore associato a queste misure è legato all'incertezza dello strumento rivelatore mentre solamente il 22.4% è prodotto dall'operazione di diluizione.

I campioni liquidi sono stati diluiti 1:50 per rivelare la concentrazione di Al; mediamente il 9.2% dell'errore associato a queste misure è legato all'incertezza dello strumento rivelatore mentre l'86.8% è prodotto dall'operazione di diluizione.

I campioni liquidi sono stati diluiti 1:2 e 1:100 per rivelare la concentrazione di Zn; mediamente il 19.0% dell'errore associato a queste misure è legato all'incertezza dello strumento rivelatore mentre l'77.1% è prodotto dall'operazione di diluizione.

⁵⁶ Poiché non viene valutata la composizione elementale del campione di road dust non vengono considerati gli errori associati alle operazioni di pesata, portata a volume e diluizione.

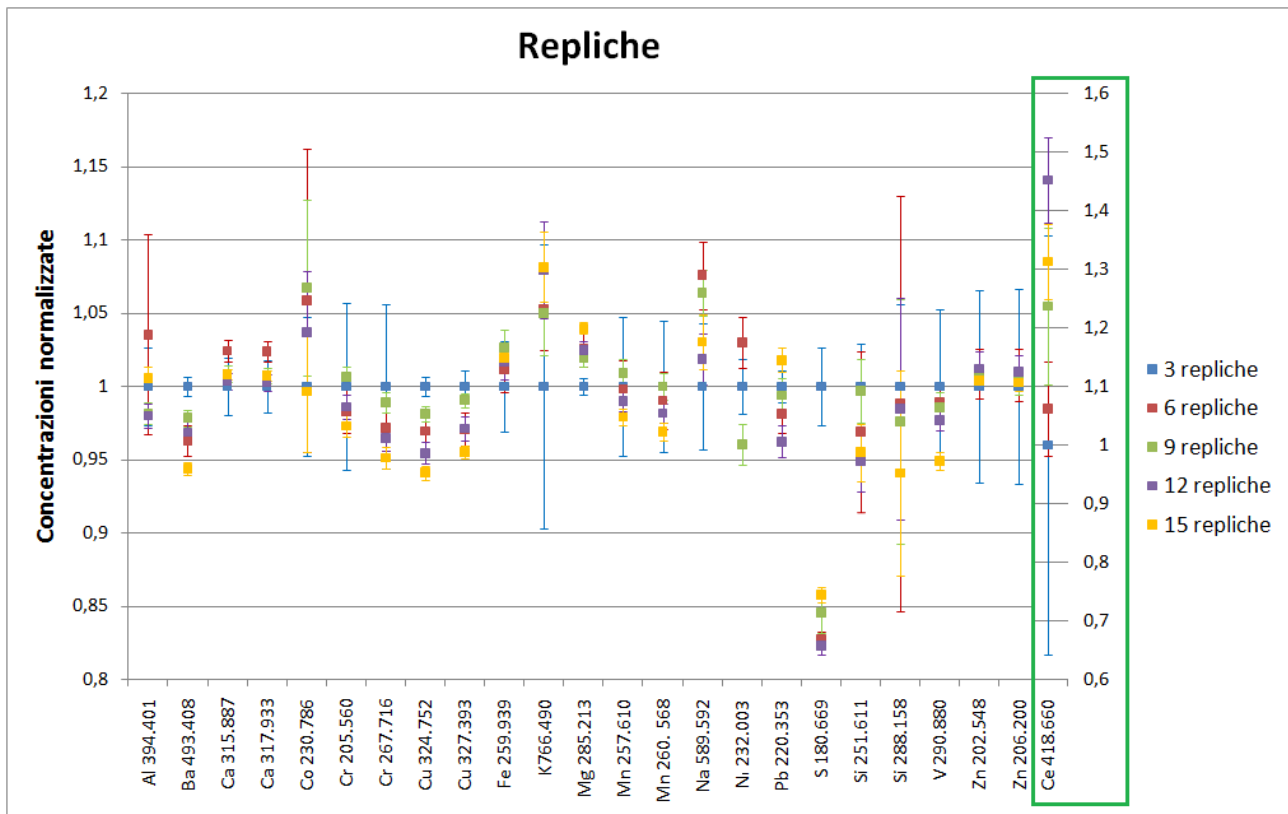


Fig. 4.7: Composizione elementale normalizzata del campione liquido EXTPD<0063. Le cinque serie rappresentano le concentrazioni e le relative barre d'errore calcolate utilizzando 3, 5, 9, 12 e 15 rivelazioni (repliche), rispettivamente.

Studiando il grafico di Fig. 4.7 è interessante notare che:

- La concentrazione di quasi tutti gli elementi sondati con un numero diverso di rivelazioni non è confrontabile e non è funzione del numero di repliche effettuate. Le concentrazioni elementari rivelate nelle cinque sessioni di misura risultano infatti mediamente discrepanti perché almeno una coppia di concentrazioni presentano barre d'errore non sovrapposte ad eccezione di Co230.786, Fe259.939, K766.490, Si251.611, Si288.158, Zn202.548 e Zn206.200. Questi ultimi elementi presentano appunto cinque valori confrontabili probabilmente a causa della loro elevata concentrazione nel campione (Zn, Fe) o dell'elevata ampiezza delle barre d'errore (Co, K, Si).
- Gli elementi Ba493.408, Cu324.752, Cu327.393, Mg285.231, Ni232.003, S180.669 presentano una evidente discrepanza di almeno una delle due concentrazioni rivelate utilizzando 3 o 15 repliche. Probabilmente 3 repliche sono insufficienti per rivelare con adeguata precisione la concentrazione di questi elementi in questi campioni. Non è chiaro invece perché in alcuni casi la concentrazione rivelata effettuando con 15 repliche è discrepante dalle restanti.
- Mediamente l'ampiezza delle barre d'errore è inversamente proporzionale al numero di repliche effettuate per rivelare la concentrazione. Fanno eccezione gli elementi Al394.401, Co230.786, Si251.611, Si288.158 che presentano un'ampiezza maggiore per il dato rivelato con 6 repliche e lo S180.669 per quello con 9 repliche (rispetto quelli con 6 e 12 repliche). Non è chiara la causa di queste anomalie.
- L'ampiezza delle barre d'errore nelle cinque sessioni di misura sono confrontabili per gli elementi Ba439.408, Ca315.887, Ca317.933, Cu324.752, Cu327.393, Mg285.213, Pb220.353 perché sono presenti in concentrazione elevate nel campione e perché la loro efficienza di rivelazione è alta. Per rivelare la concentrazione di questi elementi è quindi sufficiente utilizzare un numero limitato di repliche.

La discrepanza della maggioranza dei dati rivelati è probabilmente legata ad altre sorgenti d'errore che non vengono considerate in questa ultima sessione di misure. Osservando il precedente grafico si nota infatti che aumentando l'ampiezza delle barre d'errore di circa il 50% la maggioranza delle concentrazioni rivelate nelle cinque sessioni risulterebbero confrontabili. Sono quindi necessari ulteriori approfondimenti per definire le cause di tali discrepanze.

4.6 Conclusioni

In questo capitolo è stata valutata l'incertezza complessiva da associare ad ogni singola misura di concentrazione elementale dei campioni di road dust raccolti all'interno dell'impianto di aerazione forzata del Traforo del San Bernardo. Questo studio ha inoltre permesso di perfezionare il protocollo di misure seguito dal laboratorio di Geo-Mineralogia dell'Università Ca' Foscari in quanto ha consentito di stimare gli errori casuali e sistematici associati a tutte le operazioni di manipolazione dei campioni effettuate durante la sessione di misura, individuando le operazioni "critiche" su cui bisogna concentrarsi per migliorare la precisione e l'accuratezza complessive della rivelazione. Nello specifico sono state analizzate le seguenti fasi di manipolazione del campione che sono le principali sorgenti d'errore sistematico e casuale nella valutazione della concentrazione elementale del road dust:

1. la pesata del campione di road dust da mineralizzare;
2. la portata a volume di 50 cm³ del campione mineralizzato;
3. la diluizione del campione liquido;
4. l'incertezza attribuita alla concentrazione rivelata dallo strumento (ICP-OES).

1 Per quanto riguarda la "pesata del campione" è stato dimostrato che la bilancia utilizzata nel laboratorio di Geo-mineralogia dell'Università Ca' Foscari Venezia tende a sottostimare la massa del campione sondato con il passare del tempo. Per eliminare questo tipo di errore sistematico è sufficiente effettuare l'operazione di auto calibrazione dello strumento dopo ogni pesata e associare al dato rivelato un errore di 0.0002 g per ottenere un intervallo di confidenza di circa il 68%.

2 Per quanto riguarda la "portata a volume" è stato provato che i matracci da 50 cm³ utilizzati nel laboratorio di Geo-mineralogia dell'Università Ca' Foscari Venezia sono accurati e che l'errore associato a questa fase di preparazione del campione (dovuto ad un impreciso raggiungimento del menisco al livello di 50 cm³ o alla presenza di gocce adese alle pareti del collo del matraccio) è di 0.06 cm³ con un intervallo di confidenza di circa il 68%.

3 Per quanto riguarda la "diluizione del campione liquido" è stato dimostrato che i puntali non avvinati prelevano un volume inferiore a quello noto, rendendo inaccurate le diluizioni. Per eliminare questi errori sistematici è sufficiente utilizzare i fattori moltiplicativi elencati in tabella 4.13 che riporta anche gli errori da associare ad ogni diluizione per ottenere un intervallo di confidenza di circa il 68%. Inoltre è stato provato che il valore della diluizione e l'errore percentuale associato a questa operazione sono legati da una proporzionalità diretta.

Diluizione	1:2	1:10	1:20	1:50	1:100	1:200
Fattore moltiplicativo diluizione	2.013	10.048	20.227	51.531	103.161	215.106
Errore del fattore moltiplicativo con un intervallo di confidenza di circa il 68 %	0.005	0.051	0.108	0.594	2.183	5.713
Errore sistematico percentuale (rapporto fra la media dei rapporti e il valore atteso) (%)	+ 0.63	+0.48	+1.13	+3.10	+3.16	+7.55

Tab. 4.13: Fattori moltiplicativi ed errori caratteristici di ogni diluizione

4 Quando la composizione elementale di ogni campione viene rivelata tre volte consecutive (repliche), per ottenere un intervallo di confidenza di circa il 68% è sufficiente associare alle concentrazioni rivelate un errore pari a $\frac{SD_i * 1.33}{\sqrt{n}}$ (con: SD = deviazione standard; n = 3).

Confrontando i contributi (all'incertezza complessiva da associare ad ogni singola misura di concentrazione elementale) delle varie fasi di manipolazione dei campioni è stato inoltre dimostrato che quelli legati alle operazioni di "pesata del campione" e "portata a volume" sono trascurabili se confrontati con quelli relativi alla "diluizione" e "all'incertezza attribuita alla concentrazione rivelata dallo strumento". Per quanto riguarda queste due ultime operazioni, il contributo della fase "diluizione" diventa dominante per diluizioni superiori a 1:50. Sulla base di queste osservazioni è quindi preferibile utilizzare diluizioni poco elevate del campione liquido da analizzare e, per rivelare elementi molto concentrati, aumentare il volume dell'operazione "portata a volume" invece di aumentare successivamente il grado di diluizione del campione liquido.

Infine è stato dimostrato che è preferibile aumentare il numero di rivelazioni consecutive necessarie per caratterizzare la concentrazione elementale di ogni campione quando l'elemento sondato è poco concentrato nel campione o quando presenta una bassa efficienza di rivelazione.

Capitolo 5

ICP-MS

Come già detto, lo studio della composizione elementale del particolato atmosferico e del road dust e la definizione dell'errore da associare ai dati rivelati sono di fondamentale importanza nel campo dell'inquinamento atmosferico. Infatti, per quanto riguarda il primo, questa caratterizzazione rappresenta la base di partenza per le analisi statistiche che hanno l'obiettivo di studiare un'area geografica definendo le principali sorgenti di particolato attraverso lo studio di traccianti o di particolari correlazioni fra le concentrazioni di specifici elementi [Canepari2009, Viana2006, Ilacqua2007]. Invece, per quanto riguarda la seconda, poiché nell'ambito della ricerca in campo ambientale spesso si fa riferimento a limiti imposti dalla legge, è oltremodo necessario stabilire con estrema scrupolosità l'incertezza da associare ai dati rivelati.

Lo studio degli elementi presenti in traccia nelle sopraccitate matrici è di fondamentale importanza per la caratterizzazione delle sorgenti che hanno contribuito alla formazione del campione raccolto. Infatti, se questi elementi sono esclusivi di una particolare sorgente la loro concentrazione è informativa del contributo relativo di quest'ultima alla massa totale del campione sondato. La caratterizzazione di questi elementi necessita di strumenti estremamente sensibili e dotati di un limite di rilevabilità molto basso altrimenti gli errori ad essi associati sono percentualmente molto elevati.

È questo, ad esempio, il caso del platino che, assieme agli altri elementi appartenenti al gruppo dei PGEs (Platinum Group Elements), è presente in basse concentrazioni nella litosfera ($1 - 5 \text{ ng g}^{-1}$) [WHO2000]. Attualmente le principali sorgenti antropiche di questi metalli, nei vari compartimenti ambientali, sono i gas esausti emessi dai veicoli a motore equipaggiati con convertitori catalitici perché:

- la concentrazione ambientale dei PGEs è cresciuta significativamente in seguito all'introduzione di quelle che vengono comunemente chiamate "marmitte catalitiche" [Petrucci2000], suscitando preoccupazione per la salute umana [Herr2003, Ravindra2004];
- le concentrazioni di questi metalli risultano correlate nei compartimenti ambientali immediatamente contaminati dai gas di scarico (aria, suolo) e, fino agli anni '90, i rapporti fra le loro concentrazioni erano confrontabili con quelli dei convertitori catalitici⁵⁷ [Jarvis2001];
- in aree scarsamente abitate e industrializzate, la concentrazione di questi metalli nei primi centimetri di suolo diminuisce in funzione della distanza dalla carreggiata [Schafer1998].

Altre sorgenti ambientali di questi metalli sono le industrie chimiche, petrolifere, elettriche, elettroniche e del vetro, le gioiellerie, gli studi dentistici e gli ospedali che utilizzano il cis-platino, il carboplatino e l'ipropilplatino per la cura del cancro [WHO2000].

Lo studio del Platino nel road dust prelevato all'interno del Traforo del San Bernardo è pertanto estremamente interessante perché permette di quantificare le concentrazioni in cui questo tracciante del traffico è presente in condizioni estreme poiché, come già detto, questi campioni sono formati prevalentemente dalle particelle emesse dai veicoli a motore. Inoltre facendo riferimento allo studio della granulometria dei campioni raccolti è possibile individuare in che frazione granulometrica questo metallo è presente in concentrazioni maggiori favorendo quindi la comprensione della dispersione di questo tipo di inquinante.

Nel caso di studio specifico presentato in questo capitolo, la concentrazione di Pt nei sopraccitati campioni è stata rivelata con lo strumento ICP-MS (Inductively Coupled Plasma –

⁵⁷ Fino agli anni '90 i rapporti fra le concentrazioni dei vari platinoidi era costante all'interno della maggioranza dei convertitori catalitici (Pt/Rh = 5).

Mass Spectrometry), caratterizzato da un limite di rilevabilità inferiore (ng l^{-1}) a quello dell'ICP-OES ($\mu\text{g l}^{-1}$). Per quanto riguarda la stima dell'errore da associare alle concentrazioni rivelate, i dati sono stati elaborati con gli algoritmi, descritti nel capitolo precedente, che considerano il contributo di tutte le operazioni di manipolazione dei campioni effettuate durante la sessione di misura. Inoltre per eliminare l'errore sistematico nella rivelazione della concentrazione di questo metallo, legato alla presenza di interferenti isobari nei campioni in esame, sono state utilizzate due strategie. La prima basata sul metodo delle aggiunte coadiuvato da un appropriato algoritmo di calcolo, la seconda sull'utilizzo di un apparato che limita la formazione di questi composti isobari interferenti.

5.1 PGEs

Attualmente la maggior parte dei veicoli a motore a combustione sono dotati di un convertitore catalitico atto alla riduzione dei principali inquinanti emessi in forma gassosa e particellare (NO_x , CO e Idrocarburi incombusti)⁵⁸. Questa tecnologia, in continuo sviluppo, nasce a circa metà degli anni '70 in USA, viene introdotta in Europa alla fine degli anni '80 e dal 1993 tutte le nuove vetture vendute nella Comunità Europea sono obbligatoriamente equipaggiate con un convertitore catalitico [Jarvis2001]. La taglia di questi convertitori catalitici è proporzionale alla cilindrata del veicolo su cui vengono montati e il washcoat che ricopre il monolite del convertitore catalitico di un'automobile contiene tra 1.4 e 5.8 g di PGEs [Petrucci2000]. L'efficienza dei convertitori catalitici è inversamente proporzionale al numero di Km percorsi dalla vettura⁵⁹; il loro deterioramento è principalmente legato all'espulsione dei metalli catalizzatori contenuti al loro interno (Pt, Pd, Rh) veicolati dai gas di scarico. Le aree attraversate da un maggior numero di veicoli a motore sono ovviamente quelle caratterizzate da concentrazioni più elevate di PGEs⁶⁰; ad esempio la concentrazione di Pt nel road dust di aree poco trafficate può essere inferiore a 1 ng g^{-1} mentre nelle zone urbane con un elevato flusso di veicoli può raggiungere le centinaia di ng g^{-1} . Il Platino, uno dei principali componenti attivi di questi convertitori, catalizza l'ossidazione di CO e degli idrocarburi incombusti a CO_2 e $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, rispettivamente. I cluster di questo metallo hanno un diametro medio di circa 1,6 nm all'interno dei convertitori catalitici nuovi⁶¹ mentre alcune ricerche hanno dimostrato che il diametro aerodinamico delle particelle atmosferiche contenenti elevate quantità di Pt è di circa $7 \mu\text{m}$ [Jarvis2001]. Queste particelle vengono generate dalla combinazione di stress ossido riduttivi, termici e meccanici subiti dal convertitore catalitico durante il normale funzionamento di una vettura⁶² e in seguito alla vaporizzazione degli ossidi di Pt che

⁵⁸ Questi convertitori catalitici sono incorporati nel sistema di emissione dei fumi esausti delle automobili al fine di promuovere le seguenti tre reazioni:

- riduzione di NO_x ad Azoto elementare e acqua (ad opera di Rh e Pt),
- ossidazione di monossido di carbonio a biossido di carbonio (ad opera di Pt, Pd) e
- completare la combustione (ossidazione) dei HC derivanti dal carburante incombusto (ad opera di Pt, Pd).

Vengono chiamati comunemente three-way catalyst (TWC) poiché compiono simultaneamente le tre reazioni sopradescritte. Sono costituiti da un monolite ceramico a nido d'ape di cordierite ($2\text{MgO}:2\text{Al}_2\text{O}_3:5\text{SiO}_2$) o allumina (Al_2O_3) o da una lamiera di acciaio ondulata e arrotolata su se stessa con funzione di substrato sul quale viene depositato un washcoat poroso composto principalmente da ossidi di Cerio e Zirconio, ossidi di metalli appartenenti al gruppo delle terre rare e PGEs.

⁵⁹ Attualmente la vita media di un convertitore catalitico è compresa fra 100000 – 150000 km. Dopo circa 100000 il contenuto di PGEs è ridotto del 70%.

⁶⁰ L'emissione è funzione della cilindrata del veicolo e del suo chilometraggio, del tipo di guida e di carburante utilizzato. Il tasso di emissione di PGEs, stimato lungo strade ad alta percorrenza, è dell'ordine dei $\text{ng km}^{-1} \text{ auto}^{-1}$ secondo Rauch et al, [Rauch2000] e di circa 200-300 $\text{ng km}^{-1} \text{ auto}^{-1}$ secondo altre ricerche [Herr2003].

⁶¹ I metalli Pt, Pd, Rh vengono depositi sulla superficie del washcoat (matrice porosa che ricopre il monolite ceramico del convertitore catalitico) mediante impregnazione dei sali precursori $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , RhCl_3 , rispettivamente. Successivamente questi precursori vengono ridotti con un flusso di H_2 a 500°C che permette un'efficiente dispersione dei platinoidi allo stato metallico [Ravindra2004].

⁶² Dalla marmitta catalitica vengono espulse particelle di washcoat contenenti cluster di PGEs.

successivamente riducono alla fase metallo depositandosi sulle particelle di ossido d'alluminio presenti nei fumi esausti. Gomez et al. [Gomez2001, Gomez2002] hanno dimostrato che le particelle contenenti quantità elevate di Pt hanno un diametro aerodinamico $<65.3 \mu\text{m}$ e che le concentrazioni più elevate vengono rilevate nelle frazioni più fini. Nei convertitori catalitici non completamente esausti il Pt è presente in forma metallica, ossidata, legato al cloro e agli idrocarburi. Le elevate temperature raggiunte da questi apparati favoriscono i processi di sinterizzazione e decorazione delle particelle di PGEs riducendo la loro superficie specifica e di conseguenza contribuiscono a diminuire l'efficienza complessiva del convertitore catalitico. [Rauch2000]. La solubilità del Pt è aumentata dalla presenza di zolfo nella benzina; il Pt solubile è considerato molto più tossico degli altri composti con bassa solubilità, inoltre può essere diffuso più facilmente nei vari compartimenti ambientali, entrare nella catena alimentare o essere assorbito direttamente dai tessuti⁶³. Hill et al. [Hill1977] riportano che circa il 10% del Pt emesso dai veicoli a motore è solubile, Kollensperger et al. [Kollensperger2000] asseriscono che il 95% di questo è in forma metallica, Moldovan et al [Moldovan2002, Moldovan1999] mentre Palacios et al [Palacios2002] hanno rivelato che meno del 10% del Pt emesso da veicoli a motore è solubile in una soluzione 0.2 molare di HNO_3 .

5.2 La tecnica ICP-MS

La rivelazione dei PGEs nei vari compartimenti ambientali è attualmente un'area di ricerca in continuo sviluppo. Nel corso degli anni sono stati sviluppati e migliorati numerosi metodi per il trattamento del campione e sono state elaborate svariate metodologie analitiche che sfruttano le potenzialità di diverse tecniche coadiuvate da elaborati algoritmi di calcolo studiati per eliminare le interferenze che limitano l'accuratezza e la precisione delle varie analisi [Kan2004]. La tecnica utilizzata dalla maggior parte della comunità scientifica, per rivelare la concentrazione dei PGEs in campioni ambientali, è l'ICP-MS perché:

- ha un basso limite di rivelabilità (ppt- ng l^{-1}),
- in commercio esistono diversi dispositivi per l'introduzione⁶⁴ e il trattamento del campione⁶⁵ che si adattano alle sue peculiarità e minimizzano le interferenze isobariche che limitano l'accuratezza della tecnica.

Essendo una tecnica analitica largamente utilizzata per la determinazione delle concentrazioni elementali in traccia di campioni allo stato liquido, in questo capitolo verranno descritte brevemente le sue caratteristiche salienti senza entrare nel dettaglio.

Le tecniche spettrometriche sono basate sulla rivelazione di particelle cariche selezionate sulla base del loro caratteristico rapporto massa/carica. Con la tecnica ICP-MS viene sondata la composizione elementale del campione esaminato.

Quando viene analizzato un campione liquido quest'ultimo, trasportato dal gas carrier inerte Ar, viene nebulizzato e flussato attraverso una torcia al plasma indotto a radio frequenza dove subisce desolvatazione seguita da vaporizzazione, atomizzazione e ionizzazione degli elementi che lo compongono⁶⁶. Successivamente il flusso di ioni attraversa un'interfaccia⁶⁷ che ha la funzione di:

⁶³ Favorisce l'insorgenza di malattie respiratorie [Kan2004].

⁶⁴ Alcuni esempi: separazione con capillare attivato di silice o colonne cromatografiche, IR o UV laser ablation, coprecipitazione con Te, electrothermal vaporization, membrane de solvatanti.

⁶⁵ Alcuni esempi: Dynamic Reaction Cell (DRC), spettrometri di massa ad alta risoluzione (settore magnetico).

⁶⁶ Questo tipo di sorgente ionizzante è concettualmente identica a quella della tecnica analitica spettroscopica ICP-OES descritta nel precedente capitolo.

- disaccoppiare il vuoto dell'analizzatore di massa (10^{-4} Pa) dalla pressione atmosferica della regione del plasma,
- preservare l'integrità elettrica degli ioni,
- minimizzare lo spread della velocità degli ioni.

Il fascio di ioni viene poi focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche che hanno la funzione di trasportare gli analiti dall'interfaccia all'analizzatore, impedendo alle altre particelle (cluster, specie neutre e fotoni) di seguire il medesimo tragitto. Questo tipo di selezione minimizza il rumore di fondo, migliora il detection limit analitico e incrementa la stabilità del segnale.

Successivamente le differenti specie ioniche (opportunamente focalizzate e accelerate) giungono all'analizzatore di massa con la medesima velocità e, come precedentemente accennato, vengono selezionate sulla base del loro rapporto massa/carica. I più comuni analizzatori presenti in commercio sono: l'analizzatore a settore magnetico con doppia focalizzazione, l'analizzatore del tempo di volo e il quadrupolo. Quest'ultimo, nonostante sia caratterizzato da una risoluzione inferiore a quella degli altri due apparati, è presente nel 90% degli ICP-MS commercializzati per le seguenti ragioni:

- ha dimensioni ridotte,
- permette di effettuare rapidamente analisi multielementali dello stesso campione,
- ha costi d'acquisto e manutenzione contenuti.

Utilizzando questo analizzatore la rivelazione di particolari elementi è interferita dalla formazione di specie poliatomiche, isobare o di ioni a doppia carica caratterizzati dal medesimo rapporto massa/carica dell'analita⁶⁸. Per limitare questo tipo di interferenze, in alcuni strumenti è inserita (tra l'interfaccia e il quadrupolo) una cella a collisione-reazione costituita da un multipolo (usualmente operante a radiofrequenza) e riempita con diverse specie di gas (H_2 , He, Xe, NH_3 , CH_4 , O_2). Il multipolo ha la funzione di focalizzare il fascio di ioni uscenti dall'interfaccia e di farli collidere-reagire con il gas contenuto all'interno di questo dispositivo. In queste condizioni i vari analiti e/o i relativi interferenti interagendo con il gas variano il loro rapporto massa/carica⁶⁹ [Tanner1999] e possono quindi essere discriminati dal quadrupolo.

Gli ioni opportunamente analizzati dal quadrupolo (o da qualsiasi altro analizzatore di massa) incidono sul rivelatore⁷⁰ che trasforma questo flusso in un segnale elettrico. L'intensità di questo segnale è proporzionale al flusso di ioni incidenti quindi, utilizzando appropriate curve di calibrazione o standard di riferimento, è possibile definire la composizione elementare di un campione sondato.

Ad ogni elemento potenzialmente sondabile sfruttando questa tecnica sono associati un detection limit (limite di rivelabilità) e un limite superiore di concentrazione rivelabile; la gamma di concentrazioni limitata da questi due valori è chiamato linear dynamic range (LDR).

⁶⁷ Costituita da due coni forati: sampler e skimmer. Gli orifizi hanno un diametro compreso fra 0.8 – 1.2 mm e 0.4 – 0.8 mm, rispettivamente. Il volume compreso fra questi due coni è mantenuto a una pressione di circa 10^2 Pa da una pompa rotativa.

⁶⁸ Esempi di queste interferenze sono: $^{40}Ar^{16}O$ per la rivelazione del ^{56}Fe e $^{40}Ar^{40}Ar$ per la rivelazione del ^{80}Se .

⁶⁹ Le molecole interferenti e gli ioni analiti che interagiscono con il gas inserito nella cella possono formare nuove specie in base alle entalpie di formazione dei relativi composti. In questo modo viene modificato selettivamente il rapporto massa/carica delle varie specie presenti che vengono successivamente rivelate con maggior accuratezza. Le specie interferenti e i vari prodotti di reazione indesiderati non raggiungono il quadrupolo perché all'interno della cella di collisione-reazione viene operata una preselezione delle diverse specie chimiche sulla base della loro energia cinetica-massa, rispettivamente. Questo apparato oltre a migliorare l'accuratezza analitica permette di incrementare il rapporto segnale rumore della specie rivelata abbassando il rumore di fondo e quindi il relativo LOD [Simpson2001].

⁷⁰ Esistono numerosi rivelatori in commercio; quelli comunemente utilizzati sono i channel electron multiplier e i discrete dinode electron multiplier per rivelare basse correnti ioniche mentre le Farady cup per rivelare elevate correnti ioniche.

5.3 Strategie per eliminare gli errori sistematici della rivelazione della concentrazione di Pt

Le principali specie isobare e poliatomiche che limitano l'accuratezza di rivelazione del Pt e le relative abbondanze isotopiche sono elencate in tabella 5.1.

Isotopo Platino	Abbondanza isotopica Pt (%)	Specie isobara	Abbondanza isotopica del metallo di transizione ⁷¹ (%)
¹⁹⁴ Pt	32.9	¹⁷⁸ Hf ¹⁶ O ¹⁷⁷ Hf ¹⁶ O ¹ H	27.3 18.6
¹⁹⁵ Pt	33.8	¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O ¹⁷⁸ Hf ¹⁶ O ¹ H	13.6 27.3
¹⁹⁶ Pt	25.3	¹⁸⁰ Hf ¹⁶ O ¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O ¹ H ¹⁹⁶ Hg	35.1 13.6 0.1
¹⁹⁸ Pt	7.2	¹⁹⁸ Hg ¹⁸² W ¹⁶ O	10.0 26.3

Tab. 5.1: Principali specie isobare del Pt con relativa abbondanza isotopica

In questa sessione di misure per rivelare la concentrazione di platino dei campioni di road dust sono stati monitorati gli isotopi ¹⁹⁴Pt e ¹⁹⁵Pt per i seguenti motivi:

- Sono i due isotopi caratterizzati da valori di abbondanza isotopica maggiori. Soprattutto a basse concentrazioni elementali la rivelazione delle specie isotopiche maggioritarie è più accurata a causa del miglior rapporto segnale/rumore.
- Sono potenzialmente interferiti solamente dagli stati ossidati dell'afnio [Parent1997]. All'interno dello standard certificato BCR-723 la concentrazione di Hf è circa un ordine di grandezza superiore a quella del Pt ($\text{Hf} = 2,2 \mu\text{g g}^{-1}$ Pt = $81,3 \text{ ng g}^{-1}$)⁷² e precedenti lavori hanno dimostrato che la frazione di Hf che viene ossidato durante una normale analisi ICP-MS è circa 1% [Djingova2003]. Per i sopraccitati motivi questo tipo di interferenza non può essere trascurata.

Non è stato monitorato il ¹⁹⁶Pt perché l'elevata abbondanza isotopica dell'¹⁸⁰Hf rendeva poco precisa la sua rivelazione.

Non è stato monitorato il ¹⁹⁸Pt perché:

- La sua abbondanza isotopica è nettamente inferiore a quella dei due nuclidi rivelati.
- La concentrazione di Hg in campioni di road dust simili (campionati lungo le principali strade della regione Kavala - Grecia [Christoforidis2009]) è elevata ($0,1 \mu\text{g g}^{-1}$) e perché lo stesso Hg è interferito da altre specie isobare come WO [Minnich2008] e Pb che nei sopraccitati campioni è presente in elevate quantità ($300 \mu\text{g g}^{-1}$) [Christoforidis2009].

Per eliminare l'interferenza prodotta dagli ossidi di Hf sono stati utilizzati due metodi basati sull'utilizzo di:

1. algoritmi di calcolo,
2. apparato DRC.

⁷¹ Non sono riportate le altre forme poliatomiche interferenti formate dalla combinazione di ¹⁷O, ¹⁸O e ²H perché l'abbondanza isotopica di ¹⁶O è 99,8% e quella di ¹H è 99,9%.

⁷² L'Hf è presente nella cordierite utilizzata per la costruzione del monolite ceramico dei convertitori catalitici.

1) Sfruttando il metodo degli algoritmi di calcolo viene valutato il contributo fornito dall'ossido di Hf alla rivelazione del Pt aggiungendo al campione quantità note del precursore dell'interferente poliatomico (Hf) [Simitchiev2008]. Per operare questo tipo di correzione è necessario monitorare la concentrazione del Pt e dell'Hf in almeno due soluzioni dello stesso campione (campione puro e campione con aggiunta di Hf). Qui di seguito è presentata l'equazione utilizzata per quantificare la reale concentrazione di Pt nel campione.

$$C_{Pt} = C_{K,s} - C_{X,s} \cdot \frac{(C_{K+Hf,s} - C_{K,s})}{C_{Hf,a} - (C_{K+Hf,s} - C_{K,s})} \frac{X}{K}$$

Con:

C_{Pt} = concentrazione Pt nel campione;

K = massa atomica Pt;

X = massa atomica Hf;

$C_{K,s}$ = concentrazione degli isobari con massa atomica K (Pt + ossidi di Hf interferenti) rivelata nel campione puro;

$C_{X,s}$ = concentrazione degli isobari con massa atomica X rivelata nel campione puro;

$C_{Hf,a}$ = concentrazione di solo Hf aggiunto nel volume totale del campione con aggiunta di Hf;

$C_{K+Hf,s}$ = concentrazione degli isobari con massa atomica K (Pt + ossidi di Hf interferenti) rivelata nel campione con aggiunta di Hf.

Il secondo addendo dell'equazione rappresenta il contributo fornito dai vari prodotti di ossidazione dell'afnio che interferiscono con la rivelazione della concentrazione del platino.

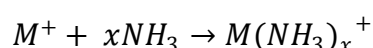
Per aumentare l'accuratezza di questo metodo è possibile studiare l'aumento della concentrazione di Pt rivelata aggiungendo progressivamente quantità note di Hf al campione analizzato. La retta, tracciata nel piano cartesiano "concentrazione Hf aggiunto – concentrazione Pt", che interpola i dati rivelati tiene conto degli effetti di matrice del campione e permette di valutare con maggior precisione:

- la concentrazione originaria di Hf del campione mediante il comune metodo delle aggiunte;
- il contributo fornito dai vari prodotti di ossidazione dell'Hf alla rivelazione della concentrazione del Pt [Simitchiev2008].

Questo tipo di correzione non permette di effettuare una stima accurata della concentrazione del Pt perché:

- considera come interferenti solamente i prodotti di ossidazione dell'Hf;
- la stima dell'interferenza prodotta dagli ossidi di afnio varia in funzione delle coppie di isotopi di Hf e Pt rivelati;
- la rivelazione dell'Hf è a sua volta interferita dalla presenza di isobari (se la concentrazione di Hf viene sovrastimata la concentrazione di Pt viene sottostimata).

2) Sfruttando l'apparato DRC è possibile eliminare le specie isobare interferenti (prodotti di ossidazione dell'Hf) facendoli reagire con il gas NH_3 . All'interno della cella DRC l'analita e le specie interferenti reagiscono con l'ammoniaca seguendo la seguente stechiometria:



Con:

$M^+ = Pt^+ \text{ o } Hf^+$;

$x = 1, 2 \dots n$.

Utilizzando questo metodo Kan et al. [Kan2004] hanno rivelato:

- Variazioni molto lievi della concentrazione di Pt in campioni in cui sono state progressivamente aggiunte quantità note di Hf.
- Basse intensità dei segnali del Hf^+ e delle varie specie di $Hf(NH_3)_x^+$ in campioni di road dust mineralizzato.
- Concentrazioni di Pt^+ e di $Pt(NH_3)_2^+$ linearmente correlati in soluzioni standad perché, nelle condizioni operative che massimizzano la rivelazione dell'analita, il Pt reagisce parzialmente con l'ammoniaca formando principalmente $Pt(NH_3)_2^+$.

Per la determinazione analitica della concentrazione del Platino viene solitamente rivelata l'intensità della specie Pt^+ perché quella di $Pt(NH_3)_2^+$ non è sufficientemente elevata da garantire la stabilità del segnale.

Ovviamente per massimizzare l'efficienza di entrambi i metodi è auspicabile:

- rivelare contemporaneamente i due isotopi di Pt ed analizzare più volte lo stesso campione per individuare dati outliers causati da eventuali errori sistematici;
- ottimizzare il setup strumentale massimizzando il rapporto segnale rumore dell'analita.

5.4 Analisi campioni

Le analisi dei campioni di road dust con il metodo delle aggiunte e utilizzando l'apparato DRC sono state effettuate presso i Laboratori di Igiene e Tossicologia Industriale (AULSS 12 di Venezia) e i laboratori del Centro Servizi Nazionali della PerkinElmer (Monza), rispettivamente.

Lo strumento utilizzato per entrambe le sessioni di misura è un ICP-MS Elan DRC II (Perkin Elmer) formato dalle seguenti componenti:

- auto campionatore S10 (Perkin – Elmer) che può contenere 157 provette portacampione;
- un nebulizzatore concentrico tipo Meinhard (pneumatico) in quarzo per nebulizzare il campione liquido;
- una camera ciclonica (spray chambre) in quarzo per rimuovere le goccioline con diametro maggiore di 10 μm e omogeneizzare l'aerosol prodotto dal nebulizzatore;
- una pompa peristaltica per il trasporto del campione liquido dalla provetta portacampione al nebulizzatore e per il drenaggio del campione non selezionato all'interno della camera ciclonica;
- una torcia composta da due tubi concentrici in quarzo per il flussaggio dell'Ar e un iniettore in allumina da 2 mm di diametro per l'iniezione del campione nebulizzato e selezionato all'interno della camera ciclonica;
- un generatore a radiofrequenza (40 MHz, 500-1600 W) free-running dotato di RF Power Control (RFPC) collegato ad una spirale in rame che funge da antenna e avvolge la parte terminale della torcia dove avviene la ionizzazione di tutti gli elementi della tavola periodica;
- un'interfaccia fisica costituita da due coni, sampler cone con orifizio da 1.1 mm e skimmer cone con orifizio da 0.9 mm, necessaria per il passaggio da pressione atmosferica (torcia e comparto campione – 10^5 Pa) a prevuoto (10 Pa) e vuoto operativo del quadrupolo (10^{-4} Pa);
- una lente ionica che focalizza il fascio ionico per l'ingresso nella cella dinamica di reazione (DRC - quadrupolo in barre di acciaio) e nel quadrupolo analizzatore con barre in materiale

refrattario rivestito da un sottile strato di oro per massimizzare la conducibilità (le masse analizzabili con detection limits dell'ordine dei ppt e ppq sono comprese da 6 a 270 a.m.u.);

- un detector elettrofotomoltiplicatore che lavora sia in modalità pulsata che analogica in base alla quantità di ioni provenienti dal quadrupolo (pulsato fino a $2 \cdot 10^6$ cps e analogico da $2 \cdot 10^6$ a 10^9 cps).

In tabella 5.2 è riportato il setup strumentale utilizzato nelle due sessioni di misura.

Setup strumentale	Metodo delle aggiunte	DRC
Power (potenza del generatore a RF) – (W)	1400	1400
Rpa ⁷³	0	0.06 – 0.07
Rpq	0.25	0.7
Cell Gas DRC – (ml min ⁻¹)	0	1
Flussi di Ar all'interno della torcia	Plasma Ar flow – (l min ⁻¹)	15
	Auxiliary Ar flow – (l min ⁻¹)	1
	Nebulizer Ar flow – (l min ⁻¹)	1
Sample flow rate (flusso di prelievo del campione dalla provetta porta campione) – (ml min ⁻¹)	1.5	1.5
Wash frequency (lavaggio dello strumento)	Between sample	Between sample
Wash rate (flusso della soluzione di lavaggio) – (ml min ⁻¹)	1.5	1.5
Wash time (tempo di lavaggio) – (sec)	30	30
Tempo totale di analisi per campione – (min)	2	2
Integration time per massa a.m.u. – (sec)	1	1
Replicates ⁷⁴	3	3
Standard interno ⁷⁵	Ir	Re

Tab. 5.2: Setup strumentale ICP-MS Elan DRC II (Perkin Elmer)

In questa sessione di misure sono stati analizzati lo standard BCR-723 e i seguenti campioni di road dust: 1<0063, 2<0063, 3<0063, 4<0063, A<0063, B<0063, EXTM<0063, EXTPD<0063, EXTPP<0063, GALSUP<0063 e PA<0063. Tutti i rispettivi campioni liquidi e gli standard reagenti sono stati diluiti 1:2 per essere analizzati con questa tecnica. In entrambe le sessioni di misura la concentrazione di Pt di ogni singolo campione liquido e il relativo valore di deviazione standard sono stati valutati studiando tre repliche. La metodologia analitica utilizzata e gli algoritmi di calcolo impiegati per valutare le concentrazioni medie e le relative barre d'errore sono identici a quelli utilizzati per caratterizzare gli stessi campioni con ICP-OES⁷⁶. L'unica differenza fra queste

⁷³ Rpa e Rpq sono i due parametri che caratterizzano la risoluzione del quadrupolo e variano in funzione di:

- numero di barre che costituiscono l'analizzatore,
- dimensioni del quadrupolo,
- voltaggio della corrente continua e alternata che percorrono le barre,
- frequenza della corrente alternata.

⁷⁴ Numero di rivelazioni consecutive effettuate sullo stesso campione per valutare la concentrazione media di ogni singolo campione liquido e il relativo valore di deviazione standard.

⁷⁵ Ogni campione liquido che viene analizzato contiene una quantità nota di standard interno che serve a monitorare la variazione dell'efficienza di rivelazione dello strumento durante l'analisi. Le concentrazioni elementari rivelate vengono quindi normalizzate in funzione della concentrazione rivelata dello standard interno. Le variazioni d'intensità del segnale sono principalmente legate all'instabilità termica del plasma e all'otturazione degli orifizi dell'interfaccia. Lo standard interno deve:

- avere una massa e un potenziale di ionizzazione confrontabili con quelli dell'analita;
- essere caratterizzato da una adeguata inerzia chimica per garantire una buona stabilità del segnale durante tutta la sessione di misure;
- non essere naturalmente presente nel campione [Kan2004].

⁷⁶ Gli algoritmi di calcolo di propagazione quadratica degli errori sono stati applicati anche all'equazione utilizzata per stimare il contributo fornito dall'ossido di afnio alla rivelazione del Pt.

due analisi è che con ICP-OES l'errore associato alle concentrazioni rappresenta un intervallo di confidenza di circa il 68% del dato rivelato⁷⁷, con ICP-MS rappresenta invece il 94%.

5.4.1 Metodo delle aggiunte di Hf

I grafici di Fig. 5.1 e Fig. 5.2 mostrano le concentrazioni di platino rivelate nei campioni liquidi studiando gli isotopi ¹⁹⁴Pt, ¹⁹⁵Pt, rispettivamente. Le serie blu rappresentano le concentrazioni rivelate dallo strumento (affette da errore sistematico dovuto alla presenza di Hf nei campioni), le serie rosse riproducono le concentrazioni alle quali è stato sottratto il contributo fornito dall'ossido di afnio utilizzando l'equazione definita nelle precedenti pagine. In ascissa sono elencati i campioni di road dust analizzati e l'asse delle ordinate rappresenta la concentrazione di Pt rivelata. Le linee verdi circoscrivono i campioni liquidi ottenuti mineralizzando lo stesso campione di road dust.

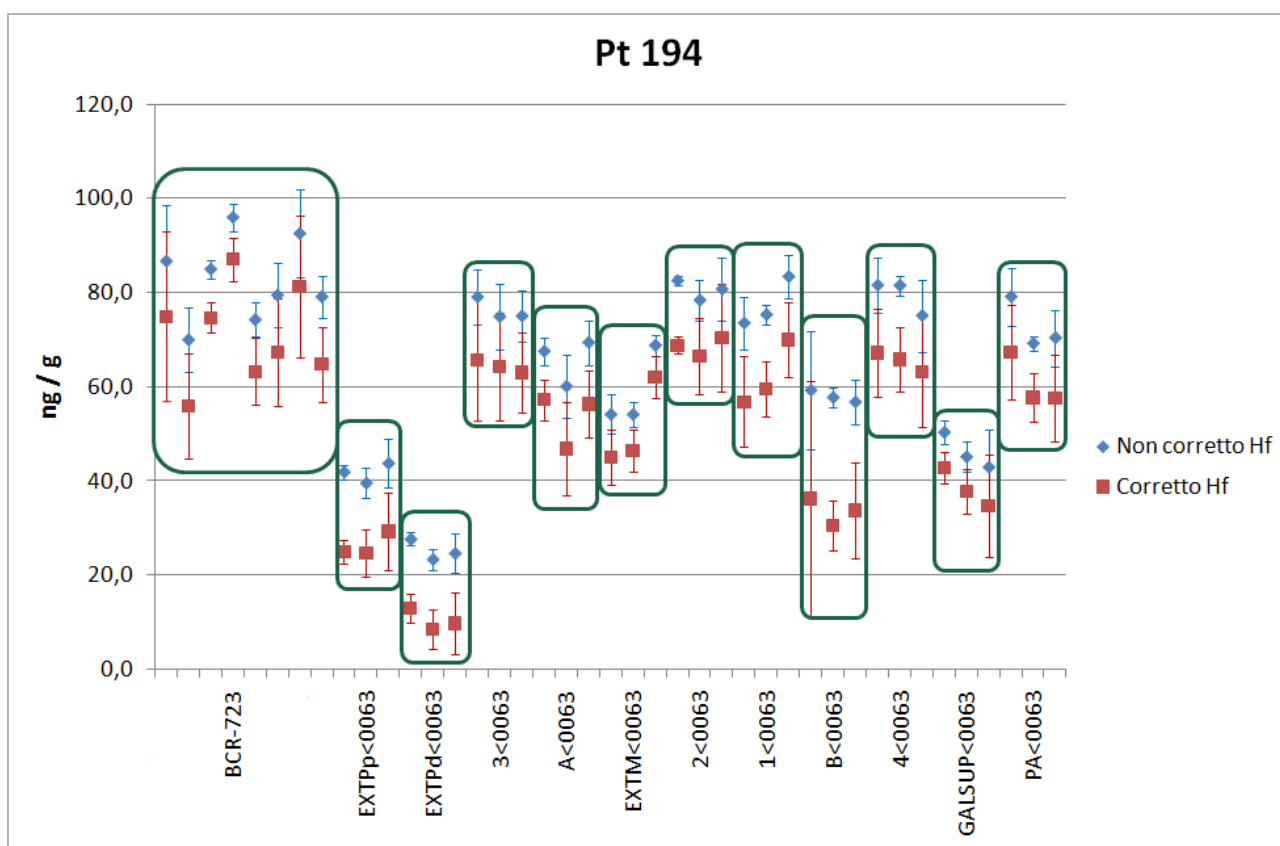


Fig. 5.1: Concentrazioni di platino rivelate nei campioni liquidi studiando l'isotopo ¹⁹⁴Pt

⁷⁷ L'intervallo di confidenza del 94% è stato utilizzato per studiare la discrepanza fra le concentrazioni rivelate studiando differenti λ .

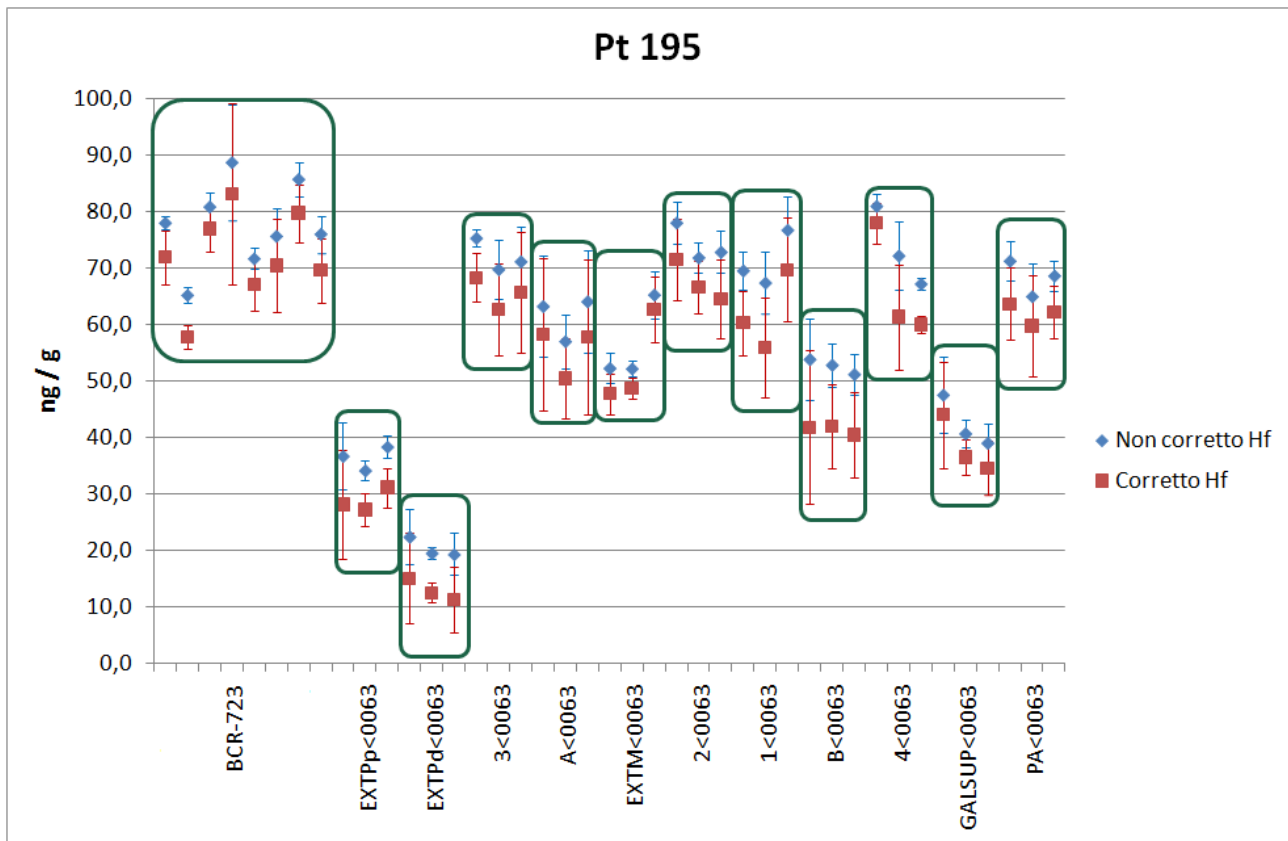


Fig. 5.2: Concentrazioni di platino rivelate nei campioni liquidi studiando l'isotopo ^{195}Pt

Osservando i grafici delle figure 5.1 e 5.2 si nota che:

- Le concentrazioni degli otto campioni liquidi ottenuti mineralizzando lo standard BCR-723 sono complessivamente discrepanti per entrambi gli isotopi del Pt rivelati in entrambe le serie (blu e rossa) sebbene queste risultino non discrepanti a gruppi non disgiunti di due - quattro campioni⁷⁸. Non esistono quindi dei singoli campioni outlayer.
- Questa marcata discrepanza dei dati rivelati è presente solamente nello standard BCR-723, le concentrazioni degli altri campioni di road dust raccolti all'interno del Traforo del San Bernardo sono infatti mediamente non discrepanti. Gli unici outlayer individuati sono:
 - il terzo campione liquido EXTM<0063 in tutte e quattro le serie (entrambi gli isotopi corretti e non corretti per il contributo fornito dall'ossido di afnio),
 - il primo campione liquido 4<0063 in entrambe le serie di ^{195}Pt ,
 - il terzo campione liquido 1<0063 e il primo campione liquido PA<0063 della serie ^{194}Pt non corretta⁷⁹.
- Le barre d'errore associate alle concentrazioni corrette sono più ampie di quelle non corrette perché applicando gli algoritmi della propagazione quadratica degli errori all'equazione utilizzata per stimare il contributo fornito dagli ossidi di Hf aumenta l'errore associato alla concentrazione dei singoli campioni.

⁷⁸ Ad esempio osservando i campioni liquidi BCR-723 della Fig. 5.2, serie rossa:

- la concentrazione rivelata sondando il 5° campione è discrepante da quelle rivelate sondando i campioni 2°, 3°, 7° e non discrepante da quelle rivelate sondando i campioni 1°, 4°, 6°, 8°;
- la 7° invece è discrepante solamente da quelle dei campioni 2° e 5°.

⁷⁹ Questi campioni liquidi non sono stati considerati nel valutare la concentrazione media del Pt dei rispettivi campioni di road dust. Durante la preparazione del terzo campione liquido EXTM<0063 è stato sicuramente commesso un errore sistematico che ha prodotto un aumento della concentrazione del Pt. La rivelazione del primo campione liquido 4<0063 è probabilmente sovrastimata a causa della presenza di un interferente selettivo per l'isotopo ^{195}Pt .

Nel grafico di Fig. 5.3 vengono riportate le concentrazioni medie di Pt e Hf nei campioni di road dust prelevati all'interno del Traforo del San Bernardo con le relative barre d'errore. Non viene riportata la concentrazione media dello standard BCR-723 perché le concentrazioni dei relativi otto campioni liquidi sono mediamente discrepanti per entrambi gli isotopi rivelati (vedi Fig. 5.1 e Fig. 5.2). Nel grafico vengono inoltre riportate le stime dei contributi forniti dagli ossidi di afnio alla rivelazione del platino. Questi ultimi vengono valutati sottraendo ai valori di concentrazione rivelata dallo strumento quelli calcolati utilizzando l'equazione del metodo delle aggiunte. Per questo motivo l'unità di misura di questi errori sistematici è ng Pt /g road dust. Il grafico ha due scale delle ascisse, fanno riferimento a quella di destra solamente le concentrazioni di afnio.

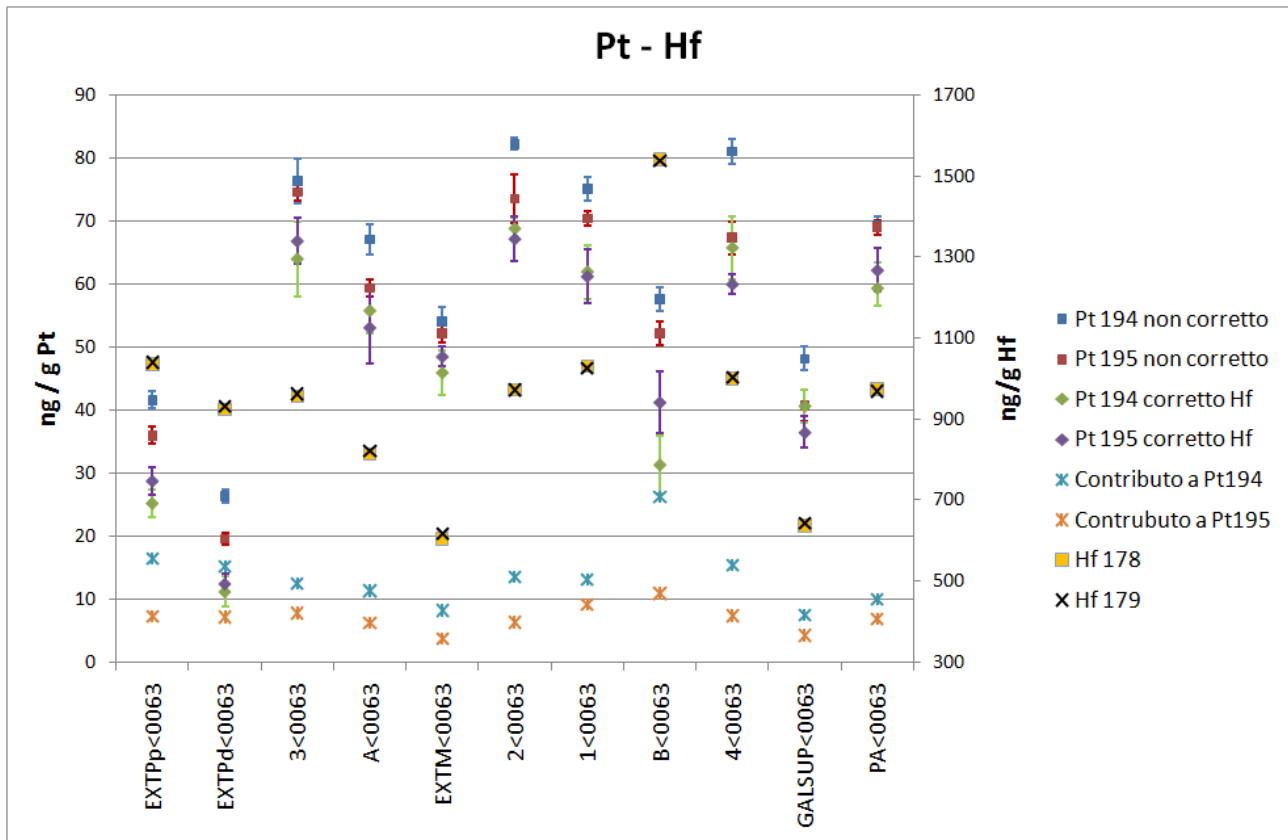


Fig. 5.3: Concentrazioni di Pt e Hf rivelate nei campioni liquidi studiando gli isotopi ^{194}Pt , ^{195}Pt , ^{178}Hf , ^{179}Hf .

Per completezza nella seguente tabella (Tab. 5.3) vengono elencati i dati riportati nel grafico di Fig. 5.3, le concentrazioni dei singoli campioni di standard BCR-723 e le stime dei contributi forniti dagli ossidi di afnio alla rivelazione del platino.

Campione	Concentrazione senza correzione Hf (ng g ⁻¹)				Concentrazione con correzione Hf (ng g ⁻¹)				Contributo ossidi di Hf (ng g ⁻¹)	
	¹⁹⁴ Pt	δ ¹⁹⁴ Pt	¹⁹⁵ Pt	δ ¹⁹⁵ Pt	¹⁹⁴ Pt	δ ¹⁹⁴ Pt	¹⁹⁵ Pt	δ ¹⁹⁵ Pt	¹⁹⁴ Pt	¹⁹⁵ Pt
BCR-723 (1)	86.60	11.88	77.92	1.12	74.88	17.99	71.85	4.79	11.72	6.07
BCR-723 (2)	69.93	6.76	65.15	1.49	55.95	11.21	57.70	2.18	13.98	7.44
BCR-723 (3)	84.88	1.98	80.79	2.60	74.66	3.24	76.87	3.98	10.22	3.92
BCR-723 (4)	95.88	2.96	88.64	10.23	87.04	4.53	83.09	16.02	8.84	5.55
BCR-723 (5)	74.19	3.61	71.62	1.85	63.22	7.07	66.97	4.68	10.96	4.65
BCR-723 (6)	79.38	6.85	75.60	4.81	67.38	11.41	70.39	8.18	11.99	5.20
BCR-723 (7)	92.45	9.34	85.66	3.02	81.20	15.09	79.66	5.08	11.25	6.00
BCR-723 (8)	79.03	4.48	75.97	3.26	64.74	7.99	69.55	5.69	14.29	6.42
EXTPp<0063	41.61	1.30	35.97	1.31	25.22	2.21	28.77	2.19	16.38	7.21
EXTPd<0063	26.37	1.10	19.59	0.91	11.22	2.32	12.45	1.65	15.15	7.14
3<0063	76.34	3.45	74.60	1.42	63.93	6.00	66.82	3.60	12.41	7.78
A<0063	67.07	2.37	59.33	3.83	55.73	3.46	53.08	5.71	11.34	6.25
EXTM<0063	54.08	2.25	52.16	1.21	45.92	3.59	48.49	1.59	8.17	3.67
2<0063	82.24	0.93	73.51	1.87	68.74	1.68	67.16	3.46	13.49	6.36
1<0063	75.04	1.92	70.37	2.61	61.91	4.24	61.21	4.24	13.13	9.17
B<0063	57.58	1.91	52.15	2.46	31.32	4.54	41.22	4.91	26.26	10.93
4<0063	81.05	1.92	67.32	1.13	65.72	5.01	59.98	1.59	15.33	7.35
GALSUP<0063	48.14	1.88	40.70	1.86	40.62	2.67	36.46	2.51	7.52	4.24
PA<0063	69.24	1.43	69.01	2.02	59.28	4.06	62.19	3.44	9.96	6.82

Tab. 5.3: Concentrazioni di Pt nei campioni di road dust e BCR-723

Studiando il grafico di Fig. 5.3 e la tabella 5.3 è interessante notare che:

- Il contributo fornito dall'ossido di afnio (per entrambi le coppie di isotopi rivelati) è proporzionale alla concentrazione di Hf in ogni campione.
- L'ossido di afnio fornisce un contributo maggiore alla rivelazione della concentrazione di Pt quando quest'ultima viene sondata rivelando l'isotopo ¹⁹⁴Pt. La concentrazione media di Pt rivelata studiando l'isotopo ¹⁹⁴Pt è infatti significativamente maggiore di quella rivelata studiando ¹⁹⁵Pt solamente quando non viene eliminato il contributo fornito dall'ossido di afnio. Quando le concentrazioni rivelate studiando i due isotopi vengono corrette per il contributo fornito dall'interferente risultano mediamente non discrepanti. Questa diversità è legata all'abbondanza atomica dei due isotopi del Pt e dei rispettivi isobari interferenti (ossido di afnio)⁸⁰. Trascurando l'interferenza prodotta da HfOH⁺ è chiaro infatti che senza utilizzare le

⁸⁰ Si ricorda che l'abbondanza isotopica delle specie isobare interferenti di nostro interesse è:

Isotopo Platino	Abbondanza isotopica Pt (%)	Specie isobara	Abbondanza isotopica del metallo di transizione (%)
¹⁹⁴ Pt	32.9	¹⁷⁸ Hf ¹⁶ O ¹⁷⁷ Hf ¹⁶ O ¹ H	27.3 18.6
¹⁹⁵ Pt	33.8	¹⁷⁹ Hf ¹⁶ O ¹⁷⁸ Hf ¹⁶ O ¹ H	13.6 27.3

Tab. 5.1bis: Specie isobare del Pt con relativa abbondanza isotopica

correzioni matematiche precedentemente descritte, la rivelazione dell'isotopo ^{194}Pt è maggiormente interferita a causa della maggiore abbondanza isotopica di ^{178}Hf rispetto ^{179}Hf .

- Gli algoritmi di calcolo della media pesata riducono l'ampiezza delle barre d'errore associate alle concentrazioni dei vari campioni di road dust. Per questo motivo le concentrazioni dei singoli campioni liquidi non corrette per il contributo fornito dall'interferente sono maggiori di quelle corrette per entrambi gli isotopi ma mediamente non discrepanti (vedi Fig. 5.1 e Fig. 5.2) mentre le rispettive concentrazioni medie sono significativamente discrepanti (vedi Fig. 5.3).
- La concentrazione del 50% dei campioni di standard BCR-723 non è discrepante da quella certificata ($[\text{Pt}] = 81.3 \pm 3.3 \text{ ng g}^{-1}$) e gli errori ad essi associati sono confrontabili.
- I campioni contraddistinti dalle concentrazioni più elevate di Pt sono: 1<0063, 2<0063, 3<0063 e 4<0063. Le curve granulometriche di questi campioni (vedi gruppo rosso del capitolo Analisi granulometrica) mostrano che sono composti da una percentuale maggiore di particelle fini rispetto gli altri. Per queste ragioni si può affermare che, in questi campioni, le particelle contenenti elevate percentuali di Pt sono quelle caratterizzate da un diametro sferico equivalente fine.

5.4.2 Apparato DRC

Il grafico di Fig. 5.4 mostra le concentrazioni di platino rivelate nei campioni liquidi studiando gli isotopi ^{194}Pt e ^{195}Pt e utilizzando l'apparato DRC con due setup strumentali (due valori di Rpa). In ascissa sono elencati i campioni di road dust analizzati, l'asse delle ordinate rappresenta la concentrazione di Pt rivelata. Le linee arancioni circoscrivono i campioni liquidi ottenuti mineralizzando lo stesso campione di road dust.

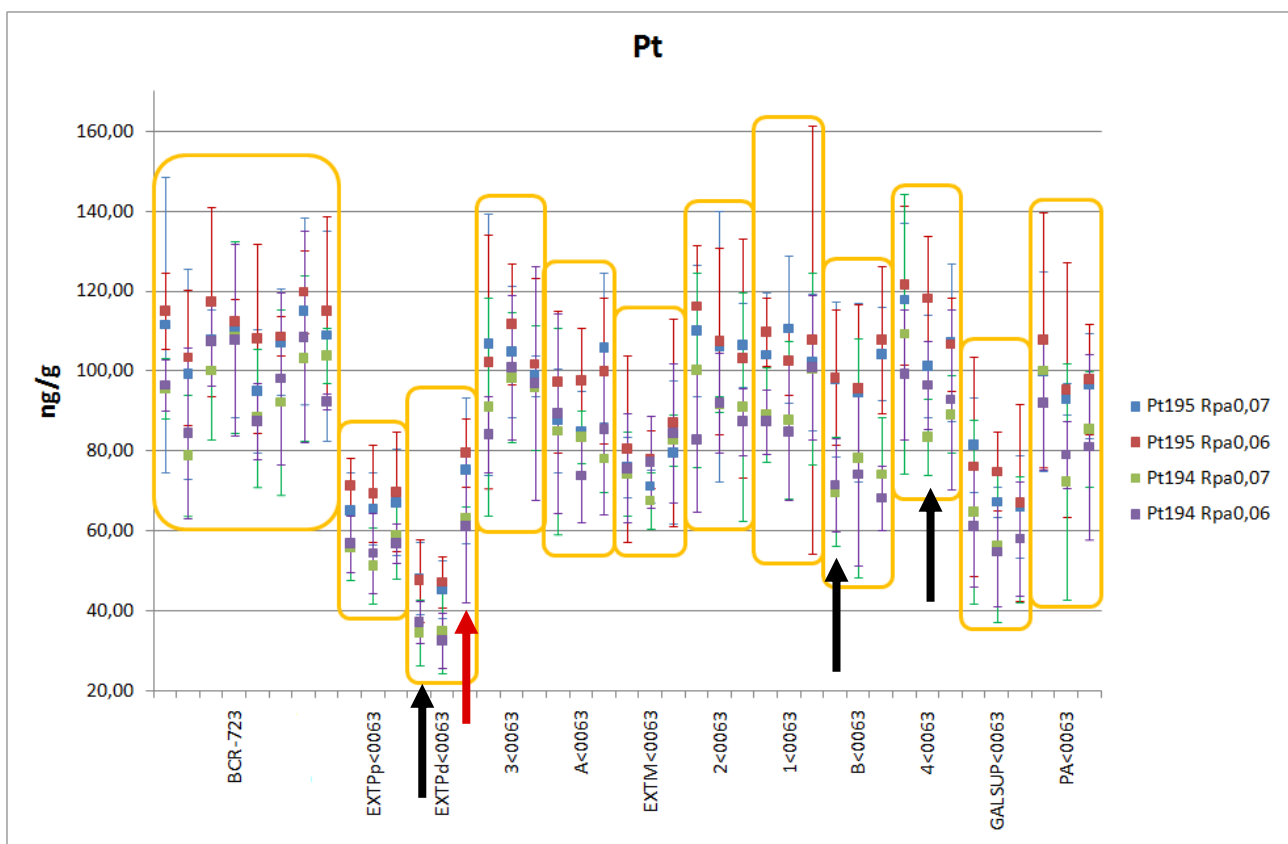


Fig. 5.4: Concentrazioni di platino rivelate nei campioni liquidi studiando gli isotopi ^{194}Pt e ^{195}Pt con due diversi valori di Rpa e l'apparato DRC

Osservando il grafico di Fig. 5.4 è interessante notare che:

- Studiando un singolo campione liquido per volta, i quattro valori di concentrazione rivelate (blu, rosso, verde e viola) sono quasi tutti confrontabili. Fanno eccezione i campioni liquidi indicati dalle frecce nere per i quali sono stati rivelati dati discrepanti. Non è comunque possibile affermare che le concentrazioni rivelate siano accurate.
- Analizzando i campioni liquidi ottenuti mineralizzando lo stesso campione di road dust (dati circoscritti dalle linee arancioni), ciascuna delle quattro serie di dati è formata da valori di concentrazione non discrepanti. L'unica eccezione riguarda il campione indicato dalla freccia rossa per il quale tutti e quattro i valori rivelati sono discrepanti da quelli delle rispettive serie. È evidente che in questo caso lo shift dei dati è prodotto da un errore sistematico commesso durante la manipolazione del campione. Poiché questa netta sovrastima della concentrazione elementare non è stata riscontrata nelle precedenti analisi si può affermare che questo campione non è stato accuratamente diluito solamente in questa sessione di misure. Per tali ragioni questo campione non è stato considerato nel valutare la concentrazione media del Pt del campione di road dust EXTPD<0063. Sulla base dei dati raccolti è comunque possibile affermare che tutte le operazioni di manipolazione degli altri campioni sono state effettuate accuratamente.

Il grafico di Fig. 5.5 riporta invece le concentrazioni medie e le relative barre d'errore dei campioni di road dust calcolate utilizzando gli algoritmi di calcolo della media pesata. Il rettangolo nero con gli spigoli arrotondati evidenzia i valori di concentrazione rivelate sondando lo standard BCR-723 (blu, rosso, verde e viola) e il valore certificato (nero). A fianco di ogni indicatore è riportato il rispettivo valore di concentrazione.

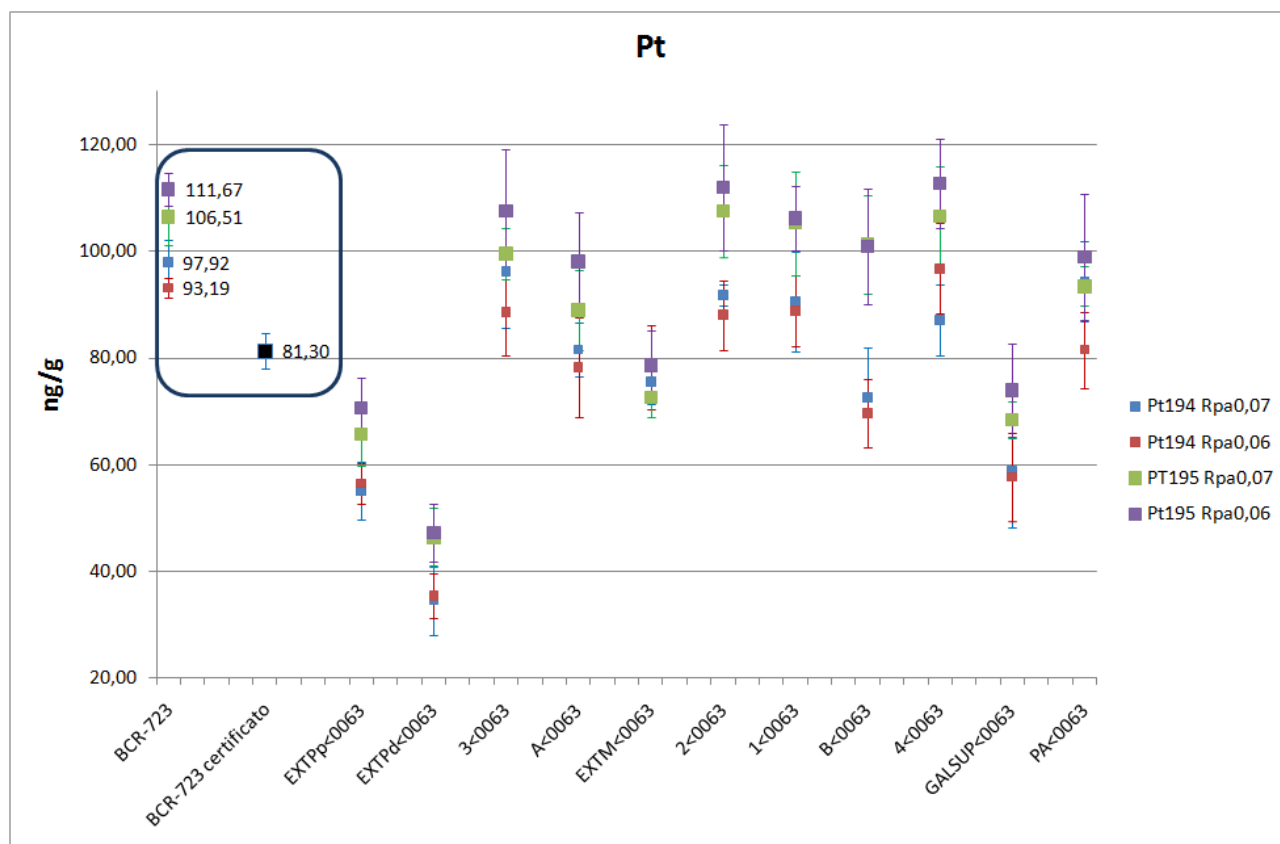


Fig. 5.5: Concentrazioni medie di platino rivelate studiando gli isotopi ^{194}Pt e ^{195}Pt con due diversi valori di Rpa

Le informazioni interessanti che si possono estrarre studiando il precedente grafico sono:

- Le concentrazioni rilevate studiando l'isotopo ^{195}Pt con Rpa 0.06 sono mediamente superiori ma non discrepanti da quelle rilevate studiando la stessa massa ma con Rpa 0.07 perché aumentando il valore di questo parametro cresce la risoluzione dello strumento e diminuisce la sensibilità. Non è chiaro perché lo stesso andamento non si presenti studiando l'isotopo ^{194}Pt con i due valori di Rpa.
- Al contrario di quanto accade per le concentrazioni rivelate in modalità standard (vedi metodo delle aggiunte senza correzione matematica), utilizzando l'apparato DRC la concentrazione rivelata sondando l'isotopo ^{194}Pt è mediamente inferiore a quella rivelata sondando la massa 195 nonostante siano mediamente non discrepanti (fanno eccezione alcune coppie di dati dei campioni BCR-723, 2<0063, 4<0063, B<0063). La diversità fra le coppie di valori è probabilmente legata alla diversa efficienza di rivelazione delle due masse poiché in questo caso l'errore sistematico prodotto dall'ossido di afnio è teoricamente nullo.
- Confrontando le concentrazioni medie dei campioni di road dust della precedente sessione di misure con quelle di quest'ultima e le concentrazioni medie rivelate dello standard BCR-723 con il valore certificato (rettangolo nero) è chiaro che utilizzando quest'ultimo setup strumentale si commette un errore sistematico che sovrastima le concentrazioni di Pt. Il confronto dei dati delle due sessioni di misura non ha evidenziato una differenza di concentrazione (assoluta o percentuale) comune a tutti i campioni. Probabilmente la causa di queste discrepanze è legata alle basse concentrazioni di Pt rivelate (ng l^{-1}). Utilizzando l'apparato DRC gli atomi di Pt che raggiungono il rivelatore sono infatti inferiori a quelli della modalità standard perché l'ammoniaca flussata nella cella reagisce anche con il Pt formando $\text{Pt}(\text{NH}_3)_x$. È quindi sufficiente una retta di calibrazione con un basso valore di coefficiente di correlazione o una differente cinetica di reazione dello standard interno negli standard di calibrazione e nei campioni per determinare un significativo errore sistematico nella rivelazione di questo elemento. La rivelazione della concentrazione di Pt in questa tipologia di campioni utilizzando l'apparato DRC necessita quindi di ulteriori approfondimenti. Nelle prossime sessioni di misura verranno variati contemporaneamente il flusso di gas all'interno della cella a reazione e i valori di Rpa e Rpq per aumentare l'accuratezza della misura minimizzando l'interferenza prodotta dall'ossido di Afnio e mantenendo elevati i conteggi degli atomi di Pt che incidono sul rivelatore.

Per quanto riguarda l'analisi statistica multielementale, il dendrogramma di figura 5.6 mostra un grado di correlazione senz'altro significativo fra il Pt e i seguenti elementi: Co, V, Ce, S, Ca, e Mn. Lo zolfo, il vanadio, il sodio, il nichel e il piombo sono caratteristici di molti composti organici presenti nei combustibili e negli oli lubrificanti che sono difficilmente eliminabili durante la raffinazione del petrolio greggio. Lo zolfo viene prevalentemente ossidato all'interno del motore formando SO_2 durante la combustione, una significativa frazione di SO_2 è successivamente ossidata a SO_3 che, in presenza di vapore acqueo, può formare H_2SO_4 . Quest'ultimo corrode le parti meccaniche (ingranaggi, bronzine, cuscinetti, camicie, etc.) lisciviando i seguenti elementi che vengono emessi nell'atmosfera veicolati dai gas di scarico esausti: Al, Fe, Ti, Cr, Cu, Sb, Ni, Sn, Mn e Co [Rampazzo2008]. Il Ca invece, assieme a Mg, Ba, B, P e Zn, è presente nei liquidi antiossidanti utilizzati per limitare la corrosione delle parti meccaniche dei veicoli a motore [Rampazzo2008]. Il cerio, assieme allo zirconio, all'alluminio e ad alcune terre rare, è uno dei principali costituenti del washcoat utilizzato per rivestire i monoliti dei convertitori catalitici (CeO_2) e promuove l'ossidazione degli idrocarburi incombusti e del monossido di carbonio. Altre sorgenti di particolato prodotto dai veicoli a motore sono i freni e i copertoni che per attrito rilasciano in atmosfera particelle formate prevalentemente da Cu, Sb, Ba e Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, rispettivamente. Le principali sorgenti di road dust dei campioni in esame sono quindi caratterizzate da un'emissione multielementale e alcuni elementi sono tipici di più sorgenti. È questo, ad esempio, il caso del Pb che è presente nella miscela dei copertoni e nei combustibili. I gruppi evidenziati nel dendrogramma non sono rappresentativi di una particolare sorgente in quanto gli elementi che le

caratterizzano sono distribuiti nei vari gruppi di figura 5.6. Per queste ragioni, ad eccezione del caso del cerio, non è chiaro perché il platino presenti un grado di correlazione rilevante solamente con alcuni degli elementi elencati nel dendrogramma. Nello specifico, durante il normale funzionamento dei veicoli a motore, i gas esausti di scarico veicolano in atmosfera particelle di washcoat (contenente Ce e Pt) abrasate dal convertitore catalitico in seguito a stress ossido riduttivi, termici e meccanici.

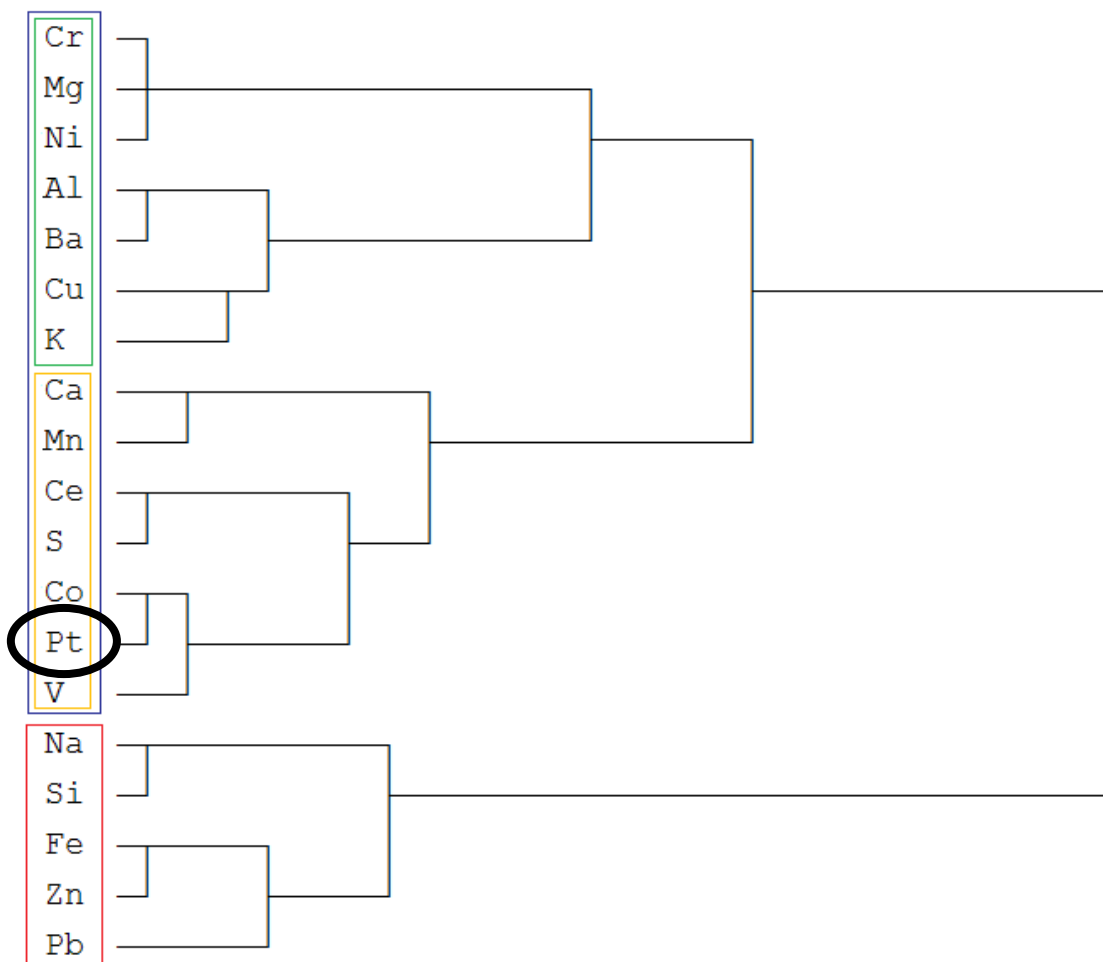


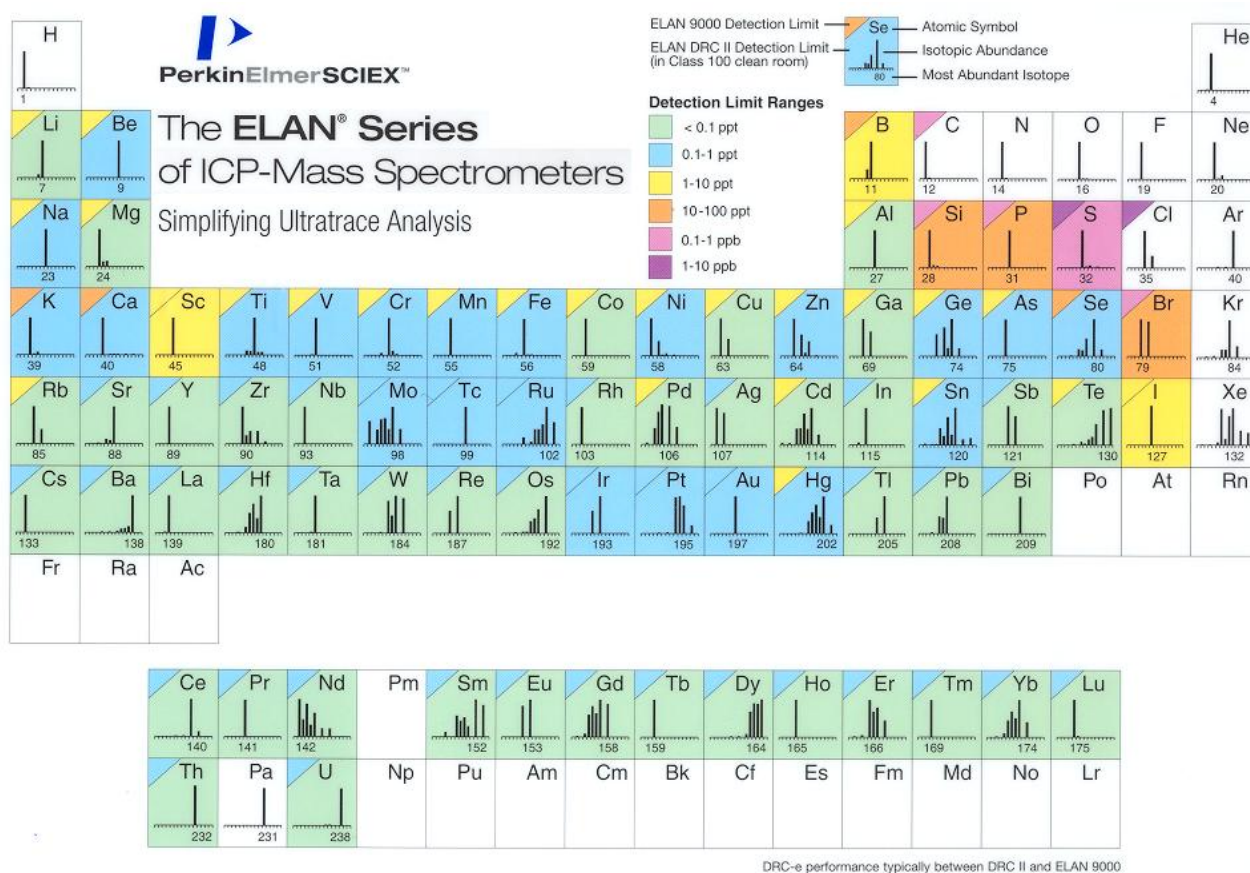
Fig. 5.6: Dendrogramma delle correlazioni fra gli elementi sondati con le tecniche ICP-OES e ICP-MS

5.5 Conclusioni

Lo studio della composizione elementare del particolato e del road dust è di fondamentale importanza nel campo dell'inquinamento atmosferico perché rappresenta la base di partenza per le analisi statistiche che hanno l'obiettivo di studiare un'area geografica individuando le principali sorgenti di particolato. Ugualmente importante è stabilire con estrema scrupolosità l'incertezza da associare ai dati rivelati (errore) poiché nell'ambito della ricerca in campo ambientale spesso si fa riferimento a limiti imposti dalla legge. Queste due caratterizzazioni sono critiche soprattutto per tutti gli elementi presenti in basse concentrazioni nelle sopraccitate matrici. Poiché la concentrazione relativa di questi elementi può informare, meglio di altri, sul contributo di una particolare sorgente alla massa totale del campione sondato, lo studio del Platino (emesso prevalentemente dai veicoli equipaggiati con convertitori catalitici) nel road dust prelevato all'interno del Traforo del San Bernardo è estremamente interessante perché permette di quantificare le concentrazioni in cui questo tracciante della sorgente "traffico" è presente in

condizioni estreme (i campioni indagati sono formati prevalentemente dalle particelle emesse dai veicoli a motore).

Nel caso di studio specifico presentato in questo capitolo, la concentrazione di Pt nei sopraccitati campioni è stata rivelata con un ICP-MS Elan DRC II (Perkin Elmer) caratterizzato da un limite di rilevabilità per questo metallo di 1 ng l^{-1} . Per completezza, nella tavola degli elementi di figura 5.7 vengono evidenziati gli elementi che possono essere rivelati utilizzando questo strumento. Per ciascun elemento viene mostrato un istogramma dell'abbondanza isotopica e il valore di detection limit (verde $< 0.1 \text{ ng l}^{-1}$; azzurro compreso fra $0.1-1 \text{ ng l}^{-1}$, giallo compreso fra $1-10 \text{ ng l}^{-1}$, arancione compreso fra $10-100 \text{ ng l}^{-1}$, rosa compreso fra $0.1-1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ e viola compreso fra $1-10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). Gli elementi inseriti all'interno delle caselle bianche sono quelli non rivelabili utilizzando questa tipologia di strumenti.



DRC-e performance typically between DRC II and ELAN 9000

Fig. 5.7: Tavola periodica degli elementi rivelabili con un ICP-MS Elan DRC II (Perkin Elmer)

Questa tecnica rappresenta un utile strumento per una rapida analisi di molti elementi presenti in traccia in campioni allo stato liquido; il suo principale limite, specialmente quando viene utilizzato come analizzatore il quadrupolo, è che la rivelazione di particolari elementi viene interferita dalla formazione di specie poliatomiche, isobare o di ioni a doppia carica caratterizzati dal medesimo rapporto massa / carica dell'analita. Un altro limite di questa tecnica è che per analizzare matrici solide eterogenee (come il road dust) è necessaria una lunga e laboriosa preparazione del campione per renderlo fruibile a questo tipo di rivelazione oppure è necessario utilizzare un'altra modalità di introduzione del campione come la Laser Ablation (LA). Quest'ultima permette di prelevare direttamente dal campione piccole porzioni di materiale incidendolo con un laser. Questa modalità di introduzione non è però adeguata nel caso in cui si voglia stimare la concentrazione elementare media di un campione eterogeneo, viene infatti solitamente utilizzata per sondare piccole porzioni di particolare interesse come le intrusioni nelle rocce.

L'analisi statistica della concentrazione del Pt nei campioni di road dust del Traforo del San Bernardo ha dimostrato che questo metallo presenta un grado di correlazione senz'altro significativo con i seguenti elementi che hanno diverse origini: Co, V, Ce, S, Ca, e Mn. Nello specifico lo zolfo e il vanadio sono caratteristici di molti composti organici presenti nei combustibili e negli oli lubrificanti; il manganese e il cobalto originano dalla lisciviazione delle parti metalliche del motore durante il normale funzionamento dei veicoli; il calcio è presente prevalentemente nei liquidi antiossidanti utilizzati per limitare la corrosione delle parti meccaniche; il cerio infine è uno dei principali costituenti del washcoat utilizzato per rivestire i monoliti dei convertitori catalitici (CeO_2). Il Pt e il Ce presentano un significativo grado di correlazione perché, durante il normale funzionamento dei veicoli a motore, i gas esausti di scarico veicolano in atmosfera particelle di washcoat (che contiene i platinoidi) abrasate dal convertitore catalitico in seguito a stress ossido riduttivi, termici e meccanici. Per quanto riguarda gli altri elementi sondati con la tecnica ICP-OES (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Pb, Si, Zn) non è chiaro perché il platino presenti un grado di correlazione inferiore a quello che mostra con gli elementi precedentemente descritti, sebbene le sorgenti siano comuni (combustibili, oli, liquidi antiossidanti etc).

Inoltre, questa analisi ha suggerito che le particelle contenenti elevate percentuali di Pt sono caratterizzate da un diametro sferico equivalente $<10\mu\text{m}$ perché i campioni che presentano le concentrazioni più elevate di questo metallo sono composti da una percentuale maggiore di particelle fini.

Per quanto riguarda l'errore che è stato associato alle concentrazioni rivelate con ICP-MS, quest'ultimo è stato stimato considerando il contributo di tutte le operazioni di manipolazione dei campioni effettuate durante la sessione di misura. Inoltre per eliminare l'errore sistematico nella rivelazione della concentrazione di questo metallo, legato alla presenza di interferenti isobari nei campioni in esame, sono state seguite due metodologie. La prima basata sul metodo delle aggiunte coadiuvato da un appropriato algoritmo di calcolo; la seconda sull'utilizzo del DRC, un apparato che limita la formazione di questi composti isobari interferenti. Il metodo delle aggiunte si è dimostrato un utile strumento per valutare il contributo fornito dall'interferente poliatomico (ossido di afnio) e aumentare l'accuratezza delle analisi. Queste ultime hanno dimostrato che:

- Questo tipo di errore sistematico è direttamente proporzionale alla concentrazione del precursore (afnio) nel campione e che il suo contributo può aumentare di oltre il 100% la concentrazione di Pt rivelata rispetto quella reale.
- L'ossido di afnio fornisce un contributo maggiore alla rivelazione della concentrazione di Pt quando quest'ultima viene sondata rivelando l'isotopo ^{194}Pt .
- L'applicazione degli algoritmi di calcolo della propagazione quadratica degli errori all'equazione utilizzata per stimare il contributo fornito dagli ossidi di Hf aumenta l'errore associato alla concentrazione reale dell'analita nei singoli campioni.
- L'errore associato ad ogni singola rivelazione della concentrazione di Pt nei campioni liquidi è maggiore di quello associato al valore medio calcolato applicando gli algoritmi della media pesata.

Lo studio della concentrazione del platino in questi campioni necessita però di ulteriori approfondimenti perché in questa sessione di misure non è stata caratterizzata con precisione e accuratezza sufficienti la concentrazione di platino nello standard certificato BCR-723. Infatti solamente la concentrazione del 50% dei campioni liquidi ottenuti mineralizzando lo standard non è discrepante da quella certificata. Anche per quanto riguarda l'utilizzo dell'apparato DRC sono necessari ulteriori approfondimenti per effettuare un'accurata rivelazione del Pt in questa tipologia di campioni. Infatti le concentrazioni rivelate risultano in media pesantemente sovrastimate rispetto a quelle della precedente sessione di misure e al valore certificato dello standard BCR-723.

Concludendo le informazioni raccolte sondando i campioni con le tecniche ICP-MS e ICP-OES possono inoltre essere utilizzate in futuro per individuare specifici rapporti fra le

concentrazioni di particolari elementi utili alla definizione di ulteriori traccianti della sorgente traffico in quanto, come già detto, questi campioni sono formati prevalentemente dalle particelle emesse dai veicoli a motore.

Capitolo 6

XPS

Come già detto, la ricerca nel campo dell'inquinamento atmosferico abbisogna di tecniche di caratterizzazione in grado di fornire informazioni che dipendono di volta in volta dalla specificità dell'obiettivo dell'indagine. Se da una parte la caratterizzazione elementale può ad esempio rappresentare in alcune situazioni specifiche l'istanza fondamentale (come nel caso di indagini volte a determinare la presenza di traccianti o di particolari correlazioni fra le concentrazioni degli elementi nel campione in esame) altre situazioni richiedono invece la capacità analitica di individuare le forme chimiche nelle quali i costituenti del particolato tendono a strutturarsi. Lo studio della speciazione chimica di un particolare elemento è di fondamentale importanza nella caratterizzazione di matrici che possono interagire con l'essere umano (come il particolato atmosferico e il road dust) alterandone la salute. E' questo, ad esempio, il caso del cromo e dell'arsenico, come dimostrato dall'attenzione che anche in letteratura [Hu2008, Vanhaecke2000, Martendal2009] è stata rivolta all'indagine dello stato chimico di questi elementi all'interno delle acque in bottiglia e naturali: in questo caso la conoscenza del dettaglio con cui questi elementi possono presentarsi ha consentito di determinare la copresenza di diverse sorgenti dell'inquinante, permettendo così il raffinamento e lo sviluppo dei modelli preposti alla caratterizzazione delle vie di diffusione dell'inquinante in oggetto. Nell'ambito della ricerca ambientale tecniche come la spettroscopia Mössbauer, la separazione mediante colonna cromatografica e l'estrazione chimica sequenziale vengono comunemente utilizzate per determinare lo stato chimico di un certo elemento presente nel particolato atmosferico [Tong2001, Li2001, Tokalioglu2006, Sysalova2006, Zhang2009] ma, in particolari situazioni, ciascuna di queste presenta dei limiti applicativi insormontabili. Ad esempio la Mössbauer necessita di quantità elevate di campione (condizione limitante nell'ambito della ricerca sul particolato atmosferico), mentre utilizzando le tecniche cromatografiche e quelle basate sull'estrazione sequenziale non si può escludere l'alterazione dello stato chimico del campione durante l'analisi [Fittschen2008, Navrotzky2008]. Un ulteriore motivo di incertezza può inoltre riscontrarsi quando l'elemento in questione è molto diluito, o peggio, il campione disponibile è facilmente degradabile o alterabile usando tecniche standard quali quelle precedentemente citate. Il più delle volte quindi, sondando il particolato atmosferico con queste tecniche, si ottengono informazioni qualitative o poco attendibili sul rapporto tra le varie forme con cui l'elemento sondato si presentava in aria.

Nel caso di studio specifico presentato in questa tesi, riguardante i campioni di road dust raccolti all'interno del traforo del San Bernardo, la determinazione della speciazione del ferro e del manganese può consentire in linea di principio una corretta interpretazione delle reazioni chimiche e delle cinetiche che determinano la formazione di particolari composti di questi due metalli emessi dai veicoli a motore, cioè di informazioni che costituiscono uno degli obiettivi fondamentali di questa ricerca.

In questo capitolo viene presentata l'analisi XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)⁸¹ di due campioni di road dust pressati in pellets di diametro 13 mm e spessore ≈ 1 mm⁸². Questa tecnica, che permette di sondare lo stato di ossidazione degli elementi localizzati ad una profondità massima di alcune decine di nanometri, viene largamente utilizzata per la caratterizzazione delle superfici di campioni allo stato solido. Per queste ragioni è raramente utilizzata per studiare matrici ambientali eterogenee come il road dust o il particolato atmosferico [Kendall2001, Gilham2008,

⁸¹ Si rimanda il lettore all'appendice 4 per ulteriori approfondimenti riguardanti questa tecnica.

⁸² Lo spessore delle pellets è limitato per i seguenti motivi:

- XPS è una tecnica di superficie,
- campioni porosi di elevato volume ostacolano il raggiungimento e il mantenimento del vuoto all'interno della camera potracampioni durante la sessione di misure.

Zereini1997, Poma2006] in quanto lo stato di ossidazione superficiale degli elementi che compongono questi campioni potrebbe essere non rappresentativo del bulk. Questa tecnica, nel caso di studio specifico, è stata utilizzata per sondare due campioni di road dust raccolti all'interno del traforo del San Bernardo con lo scopo di fornire delle informazioni utili per l'interpretazione degli spettri acquisiti alla soglia del Fe e Mn con le tecniche XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) descritte nel capitolo seguente. Per questo motivo il presente studio è centrato solamente sulla speciazione chimica in solido dei sopracitati metalli ed è qualitativo in quanto le tecniche XAS, nello specifico EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine structure Spectroscopy), permettono di effettuare un'analisi quantitativa molto più accurata di quella ottenibile con XPS, soprattutto quando le concentrazioni elementali d'interesse sono prossime al limite di rivelabilità (Limit Of Detection – LOD).

Nello specifico le speciazioni chimiche del Fe e del Mn sono state indagate nei campioni EXTPD<0063 e BCR-723, rispettivamente. Sono stati scelti questi due campioni per le seguenti ragioni:

- EXTPD<0063 è il campione con la concentrazione più elevata di Fe (157 mg g^{-1}). I siti di campionamento in cui sono stati raccolti i vari campioni di road dust sono caratterizzati dalle medesime condizioni ambientali. Per questo motivo è verosimile che la speciazione chimica percentuale di questo elemento sia simile in tutti i campioni nonostante le indagini effettuate con le tecniche descritte nei precedenti capitoli abbiano evidenziato una sostanziale differenza (granulometria e composizione) fra questi ultimi.
- BCR-723 è il campione con la concentrazione più elevata di Mn ($1200 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$). Questa quantità è appena sufficiente per effettuare un'analisi qualitativa della speciazione chimica del sopracitato elemento.

6.1 Ferro

Il ferro è un elemento indispensabile per la salute umana e un elemento chiave per la comprensione dei cicli geochimici che interessano i vari compartimenti ambientali. I minerali di Fe maggiormente utilizzati nell'ambito industriale sono l'ematite (Fe_2O_3), la magnetite (Fe_3O_4) e la limonite (FeOOH). In natura sono inoltre assai diffusi i silicati ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{++})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2]$ – biotite o mica nera), i solfuri (FeS_2 - pirite, marcasite e CuFeS_2 - calcopirite) e il carbonato di ferro (FeCO_3 – siderite) [Silvestroni1992].

Le principali sorgenti delle particelle di metalli pesanti che possono essere campionate sulla superficie del manto stradale sono: i materiali utilizzati per la costruzione delle carreggiate, la pittura impiegata per tracciare la segnaletica stradale, i gas esausti dei veicoli a motore responsabili del deterioramento dei convertitori catalitici, l'usura delle parti meccaniche dei veicoli, i detriti prodotti negli incidenti automobilistici e la polvere generata dall'usura delle pastiglie dei freni e dei battistrada. Tra queste le pastiglie dei freni, il deterioramento delle parti meccaniche dei veicoli e i gas di scarico sono le principali sorgenti di particelle di ferro nel road dust e nel particolato atmosferico campionabile nei pressi di una strada ad alto scorrimento [Adachi2004].

Alcuni lavori riportano risultati differenti circa la speciazione del Fe nel particolato atmosferico campionato in differenti siti e sottolineano la discrepanza dei dati rivelati utilizzando tecniche d'indagine diverse [Fittschen2008]. Nello standard certificato di particolato atmosferico SRM 1648 il ferro è presente principalmente nelle forme di magnetite ed ematite e la concentrazione di Fe(II) è inferiore al 20% del ferro totale [Huggins2000b]. Misurazioni effettuate con le tecniche spettroscopiche Mössbauer ed EXAFS sul particolato atmosferico campionato in differenti città industrializzate della costa orientale della Cina [Qi2003-Tong2001-Wang2006] hanno dimostrato che il ferro è presente in forma ossidata e come solfato (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) in proporzioni variabili in funzione del sito di campionamento e della granulometria analizzata.

Anche Hoffman et al. [Hoffman1996], caratterizzando il particolato raccolto all'interno di un impianto di condizionamento dell'aria di un edificio della città di Darmstadt (Germania), hanno dimostrato che il ferro è in prevalenza legato all'ossigeno e che le particelle composte da Fe(III) hanno un diametro $<1 \mu\text{m}$ mentre quelle con Fe(II) sono dominanti nella frazione granulometrica più grossolana. Altri studi sulla caratterizzazione del particolato secondario [Majestic2007-Zhuang1992-Pehkonen1993] hanno rivelato moderate variazioni dello stato di ossidazione del ferro nella frazione secca e solubile di campioni di particolato atmosferico in seguito ad un invecchiamento artificiale per mezzo di lampade UV. Nello specifico le analisi hanno dimostrato che il rapporto fra le concentrazioni di Fe(II)/Fe(III) varia in funzione del tempo di invecchiamento, della granulometria e del sito di campionamento. È infine necessario sottolineare, come affermato da Fittscher et al. [Fittschen2008], che le fasi di raccolta, trattamento ed analisi del campione possono alterare la sua speciazione chimica. Ad esempio un lungo tempo di esposizione dei filtri ad un flusso continuo di aria può provocare il cambiamento dello stato di ossidazione del ferro da Fe(II) a Fe(III).

6.2 Manganese

Il manganese, come il ferro, è un nutriente fondamentale per lo sviluppo degli ecosistemi terrestri e marini. I minerali di Mn maggiormente utilizzati nell'ambito industriale sono la pirosulite (MnO_2), la braunite (MnO_3), la ausmanite (Mn_3O_4), la rodocrosite (MnCO_3) e la auerite (MnS_2) [Silvestroni, 1992]. Le principali sorgenti di questo metallo nel road dust e particolato atmosferico campionabili in aree urbanizzate e industrializzate sono: il deterioramento della crosta terrestre [Han2007, DeMiguel1997, Yeung2003] e dei materiali utilizzati per la costruzione di edifici [Chow2002], le emissioni industriali [Funasaka2003, Wei2009, Sezgin2003, Baptista2005, Oliva2007, Wang2007, Karar2006], la combustione del carbone e di oli per la produzione di energia [Han2007, Manoli2002, Karar2006], gli incendi [Karar2006] e il traffico veicolare [Karar2006, Ressler2000]. Per quanto riguarda quest'ultima sorgente il manganese viene emesso principalmente dai veicoli a motore alimentati a "benzina verde" perché in questo tipo di carburante il piombo tetraetile (TEL), utilizzato per aumentare il numero di ottani, è stato sostituito dal metilciclopentadienil manganese tricarbonile (MMT) [EthylCorp2003]. Sebbene il TEL e il MMT siano composti organo-metallici la combustione dei carburanti che contengono questi additivi produce particolato atmosferico caratterizzato dalla presenza di composti inorganici dei rispettivi metalli. Poiché il traffico veicolare è una sorgente diffusa l'emissione di gas esausti nell'atmosfera produce un'elevata dispersione di questi composti metallici e una conseguente significativa esposizione della popolazione [Loranger1994, Loranger1995, Loranger1996]. A differenza del piombo, in letteratura esiste un limitato database degli effetti del Mn sulla salute umana in funzione della concentrazione e dell'esposizione [ATSDR2000]. La US EPA (US Environmental Protection Agency) ha indicato 0.05 mg m^{-3} come concentrazione di riferimento per una inalazione continuativa (inclusa la popolazione maggiormente sensibile) che non produce apprezzabili effetti non cancerogeni durante un intero ciclo vitale medio [USEPA1993].

Al contrario del ferro, sono state effettuate poche ricerche sulla speciazione chimica del Mn in campioni di road dust e di particolato atmosferico. I lavori più interessanti sono quelli di Huggins et al. [Huggins2000b] e di Ressler et al. [Ressler2000] nei quali viene utilizzata la tecnica XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) per caratterizzare la speciazione di questo metallo in due standard certificati di particolato atmosferico e di quello emesso da veicoli a benzina addizionata con MMT, rispettivamente. Nel primo, gli stati di ossidazione rivelati sono +2, +3, +4 nello standard di particolato atmosferico urbano (SRM 1648) e +2 in coordinazione con l'acqua nello standard di particolato emesso da veicoli diesel (SRM 1650). Nel secondo, sfruttando gli algoritmi della Principal Component Analysis (PCA) e la procedura di fitting dei minimi quadrati, le principali specie chimiche individuate sono: Mn_3O_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mn}_5(\text{PO}_4)[\text{PO}_3(\text{OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Infine, la maggioranza delle restanti ricerche sull'argomento sono basate sull'utilizzo del metodo certificato di estrazione chimica sequenziale dei metalli (BCR sequential extraction procedure) in matrici solide ambientali. Questo metodo, utilizzato per valutare la mobilità, la disponibilità e la persistenza di elementi in traccia, suggerisce che il Mn sia prevalentemente legato all'ossigeno in queste tipologie di campioni [Li2001, Tokalioglu2006, Sysalova2006, Zhang2009]. La seconda fase di estrazione di questo protocollo viene infatti utilizzata per caratterizzare la frazione dei metalli legati agli ossidi di ferro e manganese.

6.3 Analisi campioni

La figura 6.1 mostra la survey del campione EXTPD<0063, l'ascissa riporta valori crescenti di Binding Energy (B.E.) e l'ordinata il numero di conteggi acquisiti⁸³. Nello spettro sono evidenziati i picchi d'interesse per questa analisi (relativi alle B. E. del Fe, Mn, C e O). Il picco 1s del carbonio è stato utilizzato per correggere il caricamento del campione riportando lo spettro ai reali valori di energia di legame imponendogli un valore di B.E. di 284.8 eV. Lo spettro della survey è stato acquisito utilizzando il setup strumentale definito nella tabella 6.1.

Source Energy (eV)	1486.6 (Al K α)
Source Power (W)	300
Tilt Angle (°)	0
Analyze Work Function (eV)	3.6
Sweeps	3
Step (eV)	0.5
Time / Step (s)	0.05

Tab. 6.1: Setup strumentale utilizzato per l'acquisizione della survey del campione EXTPD<0063

Con:

Source Energy = energia della linea più intensa prodotta dalla sorgente di raggi X utilizzata;

Source Power = potenza utilizzata dalla sorgente;

Tilt Angle = inclinazione del campione rispetto all'angolo di riferimento;

Analyze Work Function = funzione lavoro dello spettrometro;

Sweeps = numero di scansioni effettuate;

Step (eV) = ampiezza energetica di un singolo canale;

Time / Step = tempo di acquisizione per ogni singolo canale.

⁸³ A questo spettro non è stato sottratto il fondo.

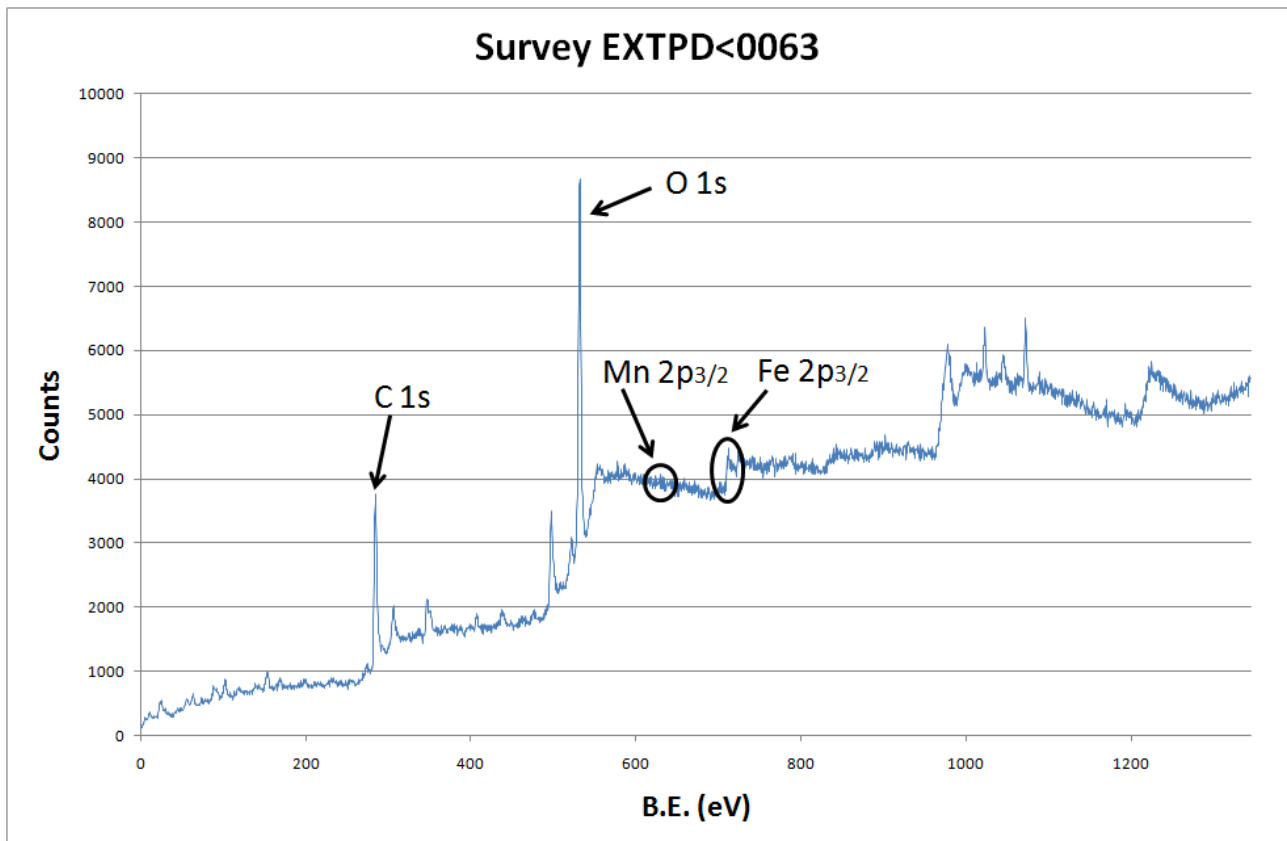


Fig. 6.1: Survey del campione EXTPD<0063

L'immagine in Fig. 6.2 mostra invece gli spettri acquisiti sondando il campione EXTPD<0063. Quello rosso fa riferimento all'analisi del campione trattato con acetone in bagno d'ultrasuoni (EXTPD<0063 clean), quello blu a quella dello stesso campione non trattato (EXTPD<0063 not clean). L'operazione di "lavaggio" ha lo scopo di migliorare il rapporto segnale / rumore dei picchi d'interesse eliminando il carbonio di contaminazione depositato sulla superficie del campione durante la sua manipolazione⁸⁴. Il grafico presenta due scale delle ordinate; lo spettro blu (campione non trattato) fa riferimento a quella di sinistra (900-1150 conteggi) mentre quello rosso (campione trattato) a quella di destra (720 – 840 conteggi). È stata adottata questa strategia per rendere confrontabili i due spettri senza però perdere l'informazione relativa al numero di conteggi rivelati⁸⁵. Nel grafico sono inoltre indicate le B.E. tipiche del ferro metallico, cloruro e delle varie specie ossidate (relative al picco del Fe 2p_{3/2}).

⁸⁴ Eliminando il carbonio di contaminazione la concentrazione dell'elemento sondato aumenta in superficie incrementando l'intensità del picco d'interesse rivelato.

⁸⁵ Il numero di conteggi non è un parametro determinante per il confronto di due spettri acquisiti sondando due diversi campioni perché per massimizzare l'efficienza di rivelazione viene ricercata la configurazione geometrica strumentale che meglio si adatta alle peculiarità del campione. L'allontanamento del rivelatore o della sorgente X dal campione comporta, ad esempio, la variazione dell'angolo solido di rivelazione o del flusso di fotoni X incidenti che influiscono sul numero di conteggi acquisiti. Per questo motivo un parametro più significativo nel confronto fra due spettri è il rapporto segnale / rumore.

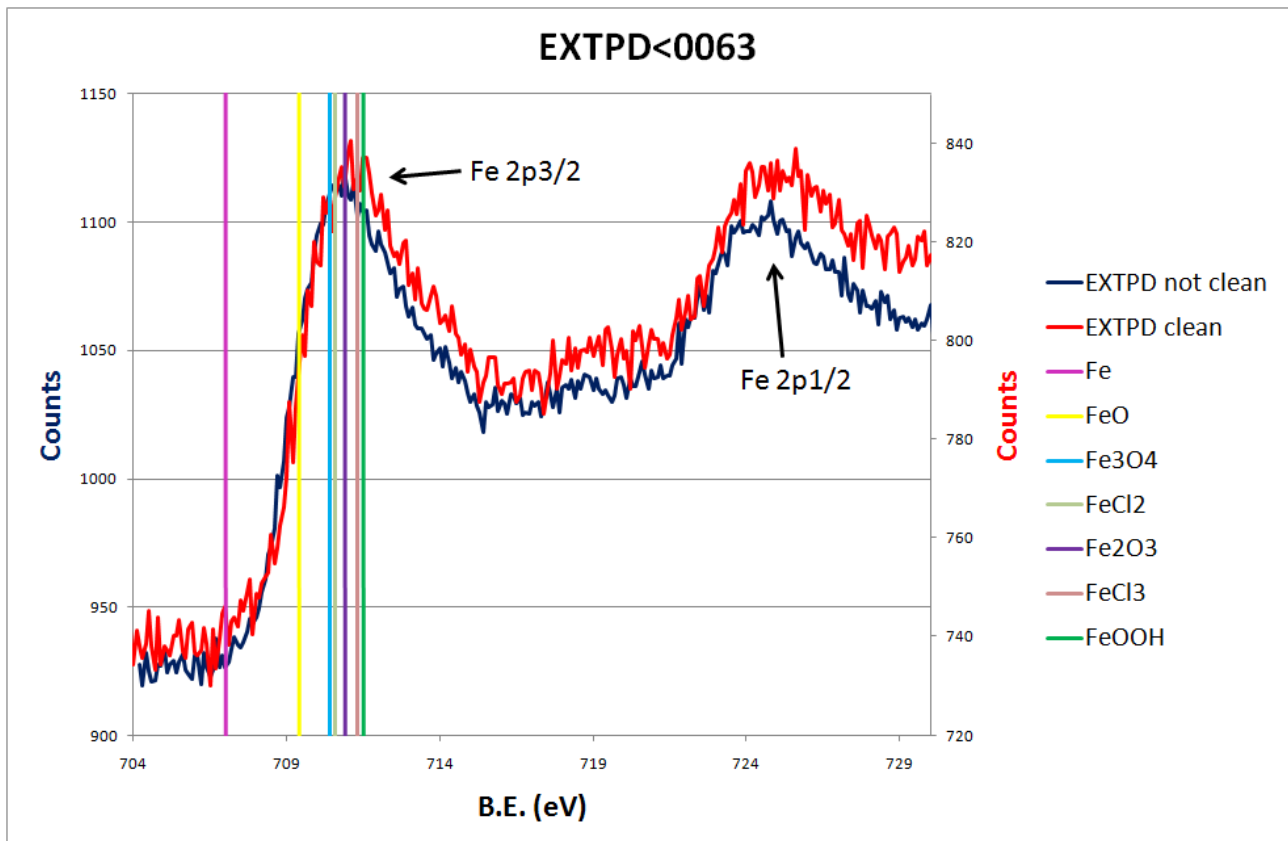


Fig. 6.2: Spettri XPS del Fe nel campione EXTPD<0063 non trattato e trattato con acetone

Entrambi gli spettri sono stati normalizzati per i rispettivi numeri di sweeps effettuate e sono stati corretti per il caricamento del campione studiando lo shift del picco 1s del carbonio dal valore noto di B.E. (284.8 eV) acquisendo, durante ciascuna sessione di misura, due spettri del C (prima e dopo quello del Fe⁸⁶). Le figure 6.3a e 6.3b mostrano che i caricamenti del campione pari a 5.8 eV (per il campione EXTPD<0063 non trattato) e 5.7 eV (per il campione EXTPD<0063 trattato) sono rimasti costanti durante entrambe le sessioni di misura.

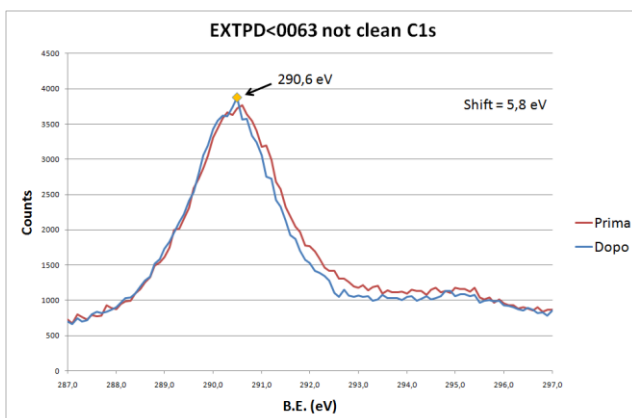


Fig. 6.3a: Spettri XPS del C nel campione EXTPD<0063 non trattato con acetone

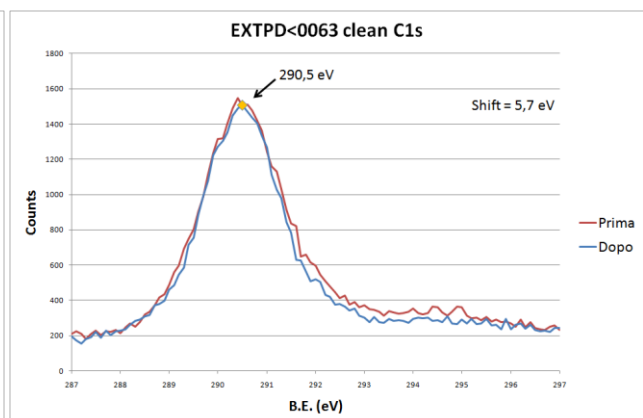


Fig. 6.3b: Spettri XPS del C nel campione EXTPD<0063 trattato con acetone

⁸⁶ Acquisendo ad intervalli regolari di tempo uno stesso spettro si controlla l'andamento temporale del caricamento del campione evitando che effetti di deriva di quest'ultimo vadano ad inficiare i risultati ottenuti.

Entrambi gli spettri sono stati acquisiti utilizzando il medesimo setup strumentale riportato nella tabella 6.2.

Source Energy (eV)	1486.6 (AlK α)
Source Power (W)	300
Tilt Angle ($^{\circ}$)	0
Analyze Work Function (eV)	3.6
Sweeps	70
Step (eV)	0.1
Time / Step (s)	0.2

Tab. 6.2: Setup strumentale utilizzato per l'acquisizione di entrambi gli spettri del campione EXTPD<0063

Studiando gli spettri di Fig. 6.2, 6.3a e 6.3b si osserva che:

- Gli spettri rivelati sono accurati perché il caricamento di entrambi i campioni è rimasto costante durante entrambe le sessioni di misura (non sono stati introdotti errori dovuti alla fluttuazioni del caricamento stesso). Possiamo quindi assumere un errore di ± 0.1 eV nella valutazione dei valori di energia dei fotoelettroni.
- Il trattamento del campione con acetone in bagno d'ultrasuoni non ha modificato significativamente il rapporto segnale / rumore degli spettri acquisiti.
- Considerando le condizioni aerobiche del sito di campionamento e l'analisi elementare di questo campione, effettuata con l'ICP-OES, è plausibile che il ferro sia presente prevalentemente in forma ossidata e legato al cloro⁸⁷. Non è possibile discriminare fra le specie FeCl₂, FeCl₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄ e FeOOH perché lo strumento non riesce a risolvere i relativi contributi nonostante il grafico di Fig. 6.4 mostra una notevole sovrapposizione degli spettri del Fe normalizzati acquisiti sondando i campioni EXTPD<0063 clean, EXTPD<0063 not clean e uno standard di Fe₂O₃. Nella specie α -Fe₂O₃ gli ioni Fe³⁺ occupano siti ottaedrici; nella specie γ -Fe₂O₃ gli ioni Fe³⁺ occupano siti ottaedrici e tetraedrici; la specie Fe₃O₄ è un composto che presenta due stati di ossidazione del ferro che occupano siti ottaedrici e tetraedrici ([Fe³⁺]tetr [Fe²⁺+Fe³⁺]octa O₄). Lo spettro XPS di Fe₃O₄ ovviamente presenta i contributi forniti dai due stati di ossidazione del Fe: il picco 2p_{3/2} del Fe²⁺ è centrato sul valore di B.E. 709 eV, quelli del Fe³⁺ (in siti ottagonali e tetragonali) sono confrontabili e sono centrati su valori di B.E. prossimi a 711 eV. Dalla somma dei vari contributi ne risulta un picco molto largo centrato su valori di B.E. 710.4 eV. Quest'ultimo è a sua volta confrontabile con quello del Fe₂O₃ centrato sul valore di B.E. 710.9 eV [Fujii1999]. Per queste ragioni è difficile distinguere le due specie in quanto l'XPS è sensibile agli stati di ossidazione dell'elemento rivelato e non alla struttura geometrica del composto di cui fa parte (con EXAFS è possibile sondare l'ordine locale della materia discriminando le due specie). Nel caso in cui la specie ossidata maggioritaria presente nel campione sia Fe₃O₄ (e non Fe₂O₃ come suggerisce la figura 6.4) la struttura secondaria dei picchi caratteristica dello ione Fe³⁺ (i picchi "shake-up" cioè quelli meno intensi centrati a valori di B.E. 719 eV e 733 eV) potrebbe essere legata alla presenza del FeCl₃ (in cui lo stato di ossidazione del Fe è +3 come in Fe₂O₃) perché la sovrapposizione delle tre strutture dovute alle tre diverse specie di ioni del Fe presenti in Fe₃O₄ interferiscono e lo spettro di questa specie in quelle zone di B.E. è caratterizzato da un andamento piatto.

⁸⁷ La presenza di cloro in questi campioni è legata al sale (cloruro di sodio) sparso sulle strade limitrofe al traforo del San Bernardo per abbassare la temperatura di congelamento dell'acqua durante la stagione invernale.

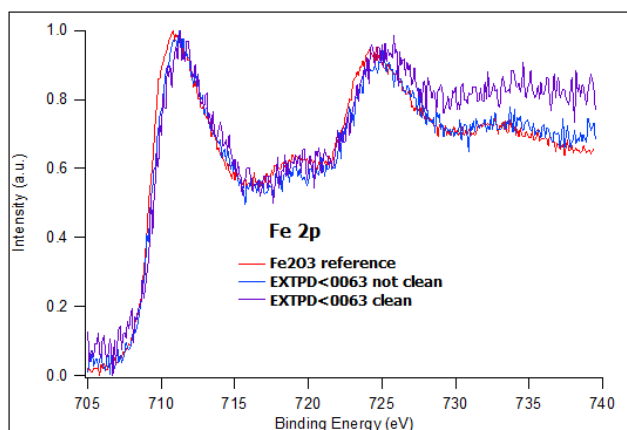


Fig. 6.4: Spettri XPS del Fe di uno standard di Fe_2O_3 e nel campione EXTPD<0063 non trattato e trattato con acetone

La figura. 6.5 mostra invece gli spettri acquisiti sondando il BCR-723. Quello rosso fa riferimento all'analisi del campione trattato con acetone in bagno d'ultrasuoni (BCR-723 clean), quello blu invece a quella dello stesso campione non trattato (BCR-723 not clean). Il grafico presenta due scale delle ordinate; lo spettro blu (campione non trattato) fa riferimento a quella di sinistra (4000 - 4090 conteggi) mentre quello rosso (campione trattato) a quella di destra (3880 - 3970 conteggi). Nel grafico sono inoltre presenti le B.E. tipiche del manganese metallico, delle varie specie ossidate e del cloruro di Mn (relative al picco del Mn 2p_{3/2}). Entrambi gli spettri sono stati normalizzati per i rispettivi numeri di sweeps effettuate e corretti per il caricamento del campione che è rimasto costante⁸⁸ durante entrambe le sessioni di misura (5,3 eV per il campione BCR-723 non trattato e 4,4 eV per il campione BCR-723 trattato). Gli spettri sono stati acquisiti utilizzando i rispettivi setup strumentali riportati in tabella 6.3.

	BCR-723 not clean	BCR-723 clean
Source Energy (eV)	1486,6 (AlK α)	1486,6 (Al K α)
Source Power (W)	300	300
Tilt Angle (°)	0	0
Analyze Work Function (eV)	3,6	3,6
Sweeps	80	100
Step (eV)	0,1	0,1
Time / Step (s)	0,2	0,2

Tab.6.3: Setup strumentale utilizzato per l'acquisizione di entrambi gli spettri del campione BCR-723

⁸⁸ Anche per questa analisi gli spettri rivelati sono accurati perché il caricamento di entrambi i campioni è rimasto costante durante entrambe le sessioni di misura. Possiamo quindi assumere un errore di ± 0.1 eV nella valutazione dei valori di energia dei fotoelettroni.

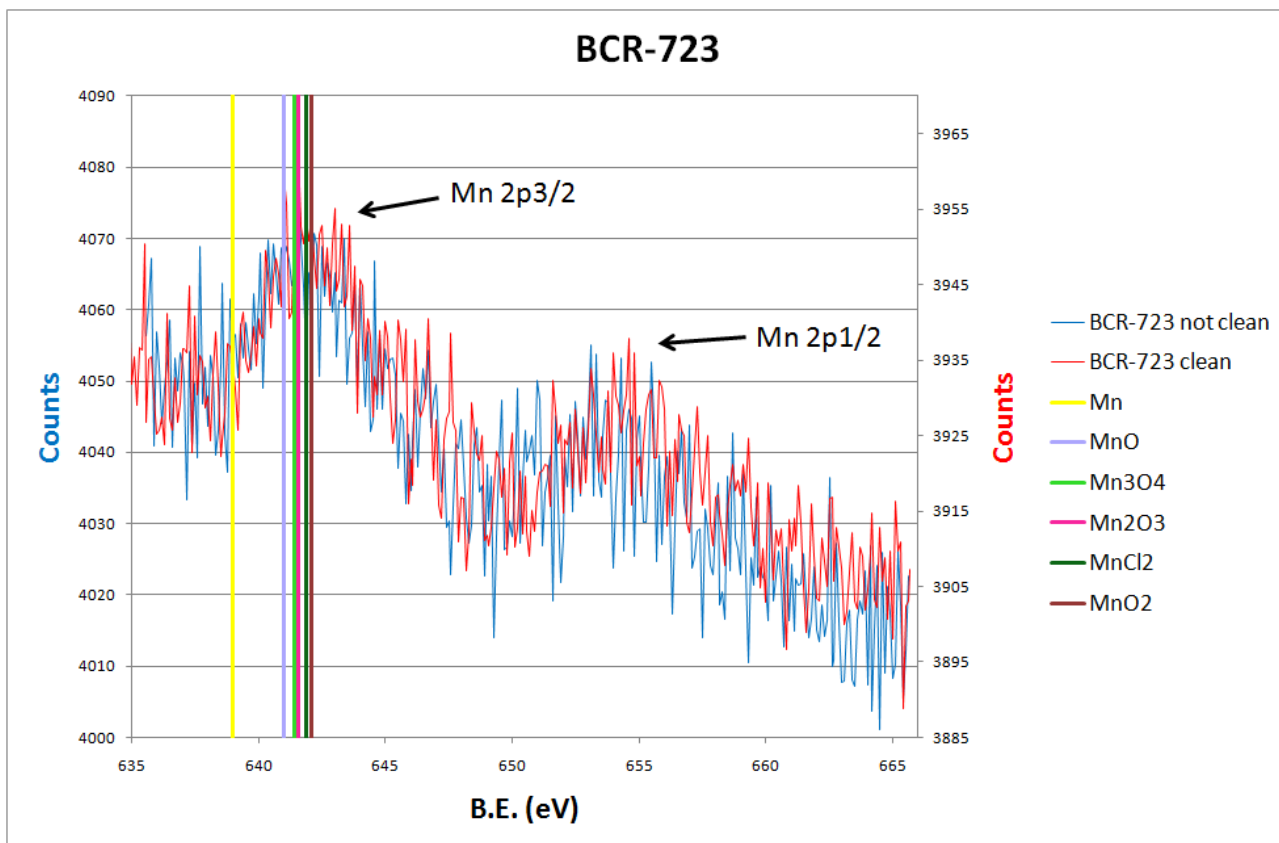


Fig. 6.5. Spettri XPS del Mn nel campione BCR-723 non trattato e trattato con acetone

La figura 6.6 mostra gli spettri del Mn normalizzati dei campioni BCR-723 clean, BCR-723 not clean e dello standard di MnO₂.

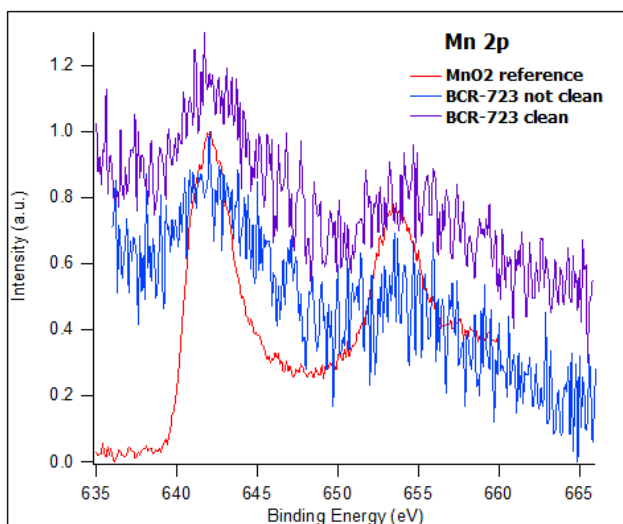


Fig.6.6: Spettri XPS del Mn di uno standard di MnO₂ e nel campione BCR-723 non trattato e trattato con acetone

Osservando i grafici di Fig. 6.5 e 6.6 si nota che i picchi più intensi dei due campioni sono centrati su valori di B.E. confrontabili con quello 2p_{3/2} dello standard di MnO₂ mentre quelli meno intensi sono centrati su valori di B.E. maggiori di quello del picco 2p_{1/2} dello standard. La parziale sovrapposizione degli spettri suggerisce quindi che il MnO₂ non sia la specie maggioritaria. Inoltre il rapporto segnale / rumore del Mn in questi campioni non permette di effettuare una caratterizzazione accurata della speciazione di questo metallo poiché la sua concentrazione è

prossima al limite di rivelabilità dello strumento utilizzato per queste analisi e il trattamento del campione con acetone in bagno d'ultrasuoni non ha modificato significativamente il rapporto segnale / rumore degli spettri acquisiti. Considerando le condizioni aerobiche del sito di campionamento e l'analisi elementare di questo campione effettuata con l'ICP-OES è plausibile che il Mn sia presente prevalentemente in forma ossidata e legata al cloro⁸⁹. Studiando questi spettri non è però possibile definire con certezza una specie chimica maggioritaria perché:

- il picco più intenso emerge poco dal fondo rendendo difficoltosa l'individuazione del suo massimo e quindi della relativa B.E.;
- le B.E. delle specie MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂ e MnCl₂ sono ravvicinate e contenute nella zona centrale del picco più intenso.

Concludendo, la maggior parte del manganese contenuto nel campione è probabilmente presente in forma ossidata e legata al Cl. Non è possibile discriminare fra le specie MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂ e MnCl₂ perché lo strumento non riesce a risolvere i relativi contributi. Lo studio della speciazione chimica del manganese necessita quindi ulteriori approfondimenti. Come verrà mostrato nel capitolo successivo l'utilizzo della tecnica EXAFS permette di effettuare una caratterizzazione più precisa e accurata della speciazione chimica elementare.

6.4 Conclusioni

Lo studio della speciazione chimica di particolari elementi è di fondamentale importanza nel campo dell'inquinamento atmosferico perché, caratterizzando le forme chimiche nelle quali i costituenti del particolato tendono a strutturarsi, permette di valutare la potenziale tossicità di questa matrice. Inoltre, in alcuni casi, consente di determinare la copresenza di diversi siti di origine dell'inquinante, permettendo così il raffinamento, se non lo sviluppo, dei modelli preposti alla caratterizzazione delle vie di diffusione dell'inquinante in oggetto.

Nel caso di studio specifico, riguardante i campioni di road dust raccolti all'interno del traforo del San Bernardo, la determinazione della speciazione del ferro e del manganese può consentire in linea di principio una corretta interpretazione delle reazioni chimiche e delle cinetiche che determinano la formazione di particolari composti di questi due metalli emessi dai veicoli a motore.

L'XPS è una tecnica che permette di sondare rapidamente lo stato di ossidazione degli elementi localizzati sino ad una profondità massima di alcune decine di nanometri di campioni allo stato solido. Questa viene raramente utilizzata per studiare matrici ambientali eterogenee come il road dust o il particolato atmosferico in quanto lo stato di ossidazione superficiale degli elementi che compongono questi campioni potrebbe essere non rappresentativo del bulk. Questa tecnica è stata utilizzata nel caso di studio specifico per sondare due campioni di road dust con lo scopo primario di fornire delle informazioni utili per l'interpretazione degli spettri acquisiti alla soglia del Fe e Mn con le tecniche XAS, le quali permettono di effettuare un'analisi quantitativa molto più accurata, in particolare quando le concentrazioni elementari d'interesse sono inferiori all'1% atomico. A differenza delle tecniche XAS che necessitano della luce di sincrotrone come sonda, XPS può utilizzare anche sorgenti X più economiche che la rendono nettamente più fruibile della precedente. Questa tipologia di strumenti è infatti facilmente presente nei laboratori delle facoltà di Chimica e di Fisica mentre l'utilizzo di un sincrotrone necessita di una collaborazione scientifica ma soprattutto economica di molti paesi. Ad esempio la European Synchrotron Radiation Facility, situata in Grenoble (Francia) è una sorgente di luce di sincrotrone di terza generazione attiva dal

⁸⁹ La presenza di cloro in questi campioni è legata al sale (cloruro di sodio) sparso sulle strade limitrofe al tunnel per abbassare il punto di congelamento dell'acqua durante la stagione invernale.

1994 e finanziata da diciotto paesi europei ed extraeuropei. L'accesso ai laboratori XAS è per di più subordinato all'accettazione di proposal da parte di una commissione che valuta la significatività scientifica dell'esperimento proposto e soprattutto la sua fattibilità. Inoltre, l'interpretazione degli spettri XAS è sicuramente più complessa e meno immediata di quelli XPS, sebbene più foriera di informazioni; quest'ultima tecnica rappresenta quindi un utile strumento per una rapida caratterizzazione dello stato di ossidazione di molti elementi in matrici ambientali opportunamente omogeneizzate e, poiché il tempo macchina non rappresenta un limite come nel caso XAS, permette di analizzare un numero elevato di campioni (condizione necessaria nell'ambito della ricerca nelle Scienze Ambientali).

Nello specifico, le analisi hanno confermato le ipotesi sullo stato di ossidazione dei due metalli formulata basandosi sulle caratteristiche del sito di campionamento. Entrambi i metalli infatti risultano ossidati; le potenziali specie chimiche del ferro e del manganese sono FeCl_2 , FeCl_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH e MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnCl_2 , rispettivamente. Studiando gli spettri XPS non è stato possibile definire con certezza una specie chimica maggioritaria perché le B.E. delle specie sopraelencate sono ravvicinate e contenute nella zona centrale del picco più intenso. Inoltre, per quanto riguarda la speciazione chimica del Mn non è stato possibile risolvere i potenziali contributi forniti dalle varie specie perché la concentrazione di questo metallo è prossima al limite di rivelabilità dello strumento utilizzato. Servendosi di sorgenti X più intense di quella utilizzata in questa sessione di misure (come la luce di Sincrotrone), è possibile migliorare il limite di rilevabilità, l'accuratezza e la precisione delle analisi. Essendo una tecnica di superficie il volume analizzato è limitato quindi per ottenere una stima attendibile dello stato di ossidazione del Fe e Mn nei campioni di road dust sondati è stato necessario pretrattarli omogeneizzandoli.

Capitolo 7

EXAFS

Rimanendo nell'ambito della speciazione chimica di particolari elementi in matrici ambientali, le tecniche XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) [XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ed EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine structure Spectroscopy)] che utilizzano la luce di sincrotrone come sonda, grazie alla possibilità di determinare l'intorno chimico e lo stato di ossidazione medio dell'elemento selezionato anche in materiali amorfi o poco cristallini, permettono un *insight* difficilmente ottenibile con altre tecniche⁹⁰. Inoltre queste tecniche necessitano di quantità minime di campione (l'elemento sondato può avere una concentrazione atomica dell'ordine del centinaio di ppm) che non viene alterato. Nello specifico, l'EXAFS è una tecnica non distruttiva che permette di ottenere stime molto precise delle distanze interatomiche (l'incertezza ad esse associata è di solito 0.02 Å), di riconoscere il numero e il tipo di atomi che circondano il fotoassorbitore e di stimare il disordine termico e statico del sistema. Riassumendo, le peculiarità di questa tecnica che la rendono elettiva nello studio della speciazione chimica del particolato atmosferico e di matrici affini come il road dust sono:

- Selettività della specie atomica. Studiare le variazioni del coefficiente di assorbimento che si verificano oltre l'energia di soglia di una transizione di una certa specie atomica (anche se presente nel campione in basse concentrazioni) permette di selezionare come sonda locale solo i fotoelettroni provenienti da quella specie ottenendo quindi informazioni strutturali dell'intorno di una sola specie atomica.
- Studio dell'ordine locale intorno alla specie atomica scelta. Poiché il cammino libero medio dei fotoelettroni nella regione EXAFS non supera la decina di Å, le oscillazioni EXAFS non sono influenzate dall'ordine a lungo raggio del sistema in esame. Di conseguenza questa tecnica è applicabile sia a materiali cristallini che amorfi.
- L'accuratezza dei risultati dipende fortemente dalla correttezza dell'elaborazione del segnale e dall'utilizzo di un campione di riferimento in cui l'intorno chimico degli atomi, dei quali si vuole studiare l'ordine locale, sia il più possibile vicino a quello del campione di interesse.

Durante i tre anni di lavoro di tesi di dottorato, è stato possibile, attraverso la presentazione di una proposta di esperimento (proposal) e l'accettazione dello stesso da parte di una commissione europea, svolgere misure XAS presso la facility del Sincrotrone Europeo a Grenoble (Francia), per sondare l'intorno chimico del ferro e del manganese in alcuni campioni di road dust raccolti all'interno dell'impianto di aerazione forzata del traforo del San Bernardo. Lo studio della speciazione chimica di questi due metalli può consentire in linea di principio una corretta interpretazione delle reazioni chimiche e delle cinetiche che determinano la formazione di particolari composti emessi dai veicoli a motore

Data la difficoltà intrinseca nell'ottenere tempo-macchina presso una sorgente di luce di sincrotrone, e soprattutto data la necessità di sperimentatori altamente specializzati sia nell'utilizzo della *beamline* sia nell'interpretazione dei dati, la letteratura riporta pochi lavori in cui le tecniche XAS (XANES ed EXAFS) sono state utilizzate nell'ambito della ricerca sul particolato atmosferico [Qi2003, Wang2006, Majestic2007, Fittschen2008]. Nello specifico utilizzando queste tecniche innovative i vari autori sono riusciti a caratterizzare l'intorno chimico del ferro in campioni di particolato atmosferico. Per quanto riguarda il road dust in letteratura è presente invece un numero

⁹⁰ Studiando lo spettro del coefficiente di assorbimento con appropriati algoritmi di calcolo, nello specifico le oscillazioni del coefficiente di assorbimento della radiazione X per energie più elevate del picco di assorbimento, la forma e la posizione di quest'ultimo, è possibile determinare l'intorno chimico dell'elemento sondato. Si rimanda il lettore all'appendice 5 per ulteriori approfondimenti riguardanti questa tecnica.

limitato di studi dedicati alla speciazione del ferro e del manganese in questa tipologia di campioni e in nessuno di questi viene utilizzata la tecnica EXAFS come strumento d'indagine. La ricerca su questo caso di studio specifico è quindi assolutamente innovativa.

7.1 Esperimento e analisi dati

I campioni raccolti nelle condotte di aerazione forzata e i campioni di riferimento (standards) sono stati analizzati presso i laboratori della linea di luce di sincrotrone italiana (GILDA⁹¹ [Pascarelli1996], General purpose Italian beam Line for Diffraction and Absorption) presso l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) di Grenoble (Francia) tramite spettroscopia di assorbimento (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS), alle soglie di assorbimento K del Mn e del Fe (6539 e 7112 eV, rispettivamente).

A causa della bassa concentrazione di Fe e Mn (<100 mg g⁻¹ e <1 mg g⁻¹, rispettivamente), lo standard certificato di road dust BCR-723 e i campioni prelevati all'interno del traforo del San Bernardo (1<63, 1_63-250, 4<63, 4_63-250, B<63, EXTM<63, EXTPP<63, EXTPD<63, EXTP_63-250, PA<63, PA_63-250) sono stati misurati in fluorescenza, inclinati di 45° rispetto al fascio incidente e usando un detector a stato solido di 13 elementi di Ge purissimo.

Gli spettri dei campioni di riferimento (Fe metallico, FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeCl₃, Fe(NO₃)₃, FeSO₄, e Mn metallico, MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnCl₂, MnSO₄) sono stati registrati in trasmissione (misurando cioè il flusso di fotoni incidente e uscente perpendicolarmente al campione). Questi sono rappresentativi delle specie potenzialmente presenti nei campioni di road dust analizzati e sono stati scelti in seguito ad una approfondita ricerca bibliografica sulla speciazione di questi due metalli in matrici ambientali simili e sulla base di considerazioni geochimiche e termodinamiche relative al sito di campionamento [Fittschen2008, Huggins2000b, Qi2003, Tong2001, Wang2006, Majestic2007, Zhuang1992, Pehkonen1993, Ressler2000]. I campioni di road dust e gli standards sono stati diluiti con cellulosa e pressati in pasticche⁹², montati su un porta-campioni in rame e inseriti in una camera da vuoto (~10⁻³ Pa). Tutti gli spettri sono stati registrati a 77K al fine di ridurre il contributo termico al fattore Debye-Waller (che attenua il segnale EXAFS) e per prevenire possibili effetti di fotoriduzione.

Per estrarre il maggior numero di informazioni da queste analisi è stata studiata sia la regione EXAFS (regione estesa lontano dalla soglia di assorbimento), da cui si possono ottenere le informazioni sulla struttura locale, che quella XANES (regione circostante la soglia), da cui si ottengono informazioni sullo stato di ossidazione e sulla geometria del sito assorbitore (Fe o Mn, nel nostro caso), degli spettri acquisiti. Per valutare lo stato di ossidazione dei due metalli è stato studiato l'andamento dei picchi immediatamente precedenti alla soglia di assorbimento K del Fe e del punto di flesso principale della soglia di assorbimento K del Mn e confrontato con quello dei composti di riferimento. La posizione in energia del centroide dei picchi di pre-soglia e del punto di flesso principale sono infatti caratteristiche dello stato di ossidazione dell'elemento sondato [Wilke2001, Ressler2000]. Inoltre, per caratterizzare le specie chimiche presenti nei vari campioni, gli spettri dei campioni (nella regione XANES) sono stati studiati con due tecniche differenti: Principal Component Analysis (PCA) e Least Square Fitting (LSF) [Ressler2000]. Utilizzando la

⁹¹ Il cammino ottico della Beamline Italiana (BM08) include un monocromatore ad uscita fissa equipaggiato con una coppia di cristalli di silicio Si [311] e un paio di specchi rivestiti con uno strato di platino che minimizzano la trasmissione delle armoniche e aumentano la focalizzazione verticale del raggio X. La focalizzazione sagittale dinamica dei raggi X è realizzata piegando il secondo cristallo del monocromatore, ottenendo in questo modo un fascio incidente sul campione intenso (~10¹⁰ ph/s 7KeV) e micrometrico (dimensione ~ 250 (H) x 200(V) μm). La risoluzione in energia degli spettri acquisiti alla soglia del Fe e Mn è circa 0.4 eV.

⁹² Le polveri dei campioni e degli standard sono state appropriatamente diluite in una matrice di cellulosa con lo scopo di ottenere una struttura, una concentrazione e uno spessore delle pasticche adatti alle misure in fluorescenza e trasmissione.

tecnica PCA è possibile individuare quali e quante specie chimiche dello stesso metallo sono presenti in un campione di composizione ignota determinando il numero minimo di componenti principali necessarie a riprodurre lo spettro del campione indagato con una definita bontà di riproduzione [Ressler2000]. Con questa tecnica è possibile individuare le specie chimiche presenti in un campione ignoto con un'abbondanza percentuale in peso (rispetto al peso totale dell'elemento) >10%. La seconda tecnica, LSF, non è altro che un fit dello spettro sperimentale ottenuto minimizzando la combinazione lineare dei candidati (standards) individuati dalla PCA, in questo modo:

$$\mu_{\text{fit.}} = \sum x_i \mu_i$$

Dove:

$\mu_{\text{fit.}}$ = fit eseguito minimizzando la differenza quadratica media rispetto allo spettro del campione,

μ_i = spettri degli standards e

x_i = peso di ogni componente con il vincolo $\sum x_i = 1$.

Quindi, sfruttando la complementarità di queste due tecniche, è possibile quantificare con buona approssimazione (5% circa, nel nostro caso) quali specie chimiche sono presenti in ciascun campione e in che quantità relative. Questo tipo di approccio è stato utilizzato in diversi lavori, rivelandosi un utile strumento per la caratterizzazione di matrici ambientali complesse come il particolato atmosferico [Ressler2000]. E' da sottolineare che se il set dei campioni di riferimento non è rappresentativo della composizione dei campioni in studio, le procedure sopradescritte (PCA e LSF) potrebbero non dare risultati fisicamente rilevanti.

Infine l'analisi degli spettri nella regione EXAFS è servita per confermare e raffinare le informazioni ottenute studiando la regione XANES con le tecniche precedentemente descritte. Lo studio della regione EXAFS permette infatti di rivelare la struttura locale attorno all'atomo assorbente (distanze di legame, numeri di coordinazione e disordine strutturale e composizionale). L'elaborazione degli spettri e le successive analisi sono state effettuate seguendo la procedura standard [Rehr2000] descritte nell'appendice 5. Per la minimizzazione dei minimi quadrati è stato utilizzato il codice FITEXA [Meneghini2009], basato sulle routines di MINUIT della libreria del CERN [James2004]. L'operazione di fit è stata effettuata nello spazio del vettore d'onda ($k \cdot \chi(k)$), cioè senza l'utilizzo della trasformata di Fourier, applicando la formula standard EXAFS. Come punto di partenza per il raffinamento dei dati è stato utilizzato il modello cristallografico dei composti standard. I cluster atomici sono stati calcolati con il programma ATOMS [Ravel2001] e il codice FEFF [Ankudinov1998] è stato utilizzato per calcolare le funzioni di ampiezza e fase e la vita media del fotoelettrone. Il numero di coordinazione (CN), le distanze interatomiche (R), il fattore Debye-Waller (σ^2) e lo shift globale sperimentale in energia (DE) sono lasciati liberi di variare durante il raffinamento. Gli errori dei vari parametri sono stati calcolati utilizzando la subroutine MINOS del pacchetto MINUIT, che considera la correlazione dei vari parametri.

7.2 Risultati e discussione

La figura 7.1a mostra gli spettri di assorbimento (regioni XANES + EXAFS) acquisiti sondando i campioni di road dust alla soglia K del Fe mentre la figura 7.1b quelli degli standard di Fe. Infine la figura 7.1c mostra tutti gli spettri di assorbimento (solo regione XANES) acquisiti sondando i campioni di road dust e gli standard alla soglia K del Fe e del Mn. Le ascisse riportano le energie dei fotoni incidenti e le ordinate l'andamento del coefficiente di assorbimento normalizzati al valore medio dell'assorbimento in un intervallo lontano dalla soglia (dove le oscillazioni EXAFS sono al di sotto della soglia del rumore sperimentale). In questo modo l'assorbimento medio oscilla intorno a 1 per tutti gli spettri, rendendo più facile il confronto e

l'analisi dei dati. Osservando queste figure è interessante notare che gli spettri dei campioni acquisiti sondando la soglia K del ferro sono abbastanza simili e presentano il picco principale a valori di energia confrontabili con quello dello standard Fe_3O_4 . È quindi possibile affermare qualitativamente che tutti i campioni sono formati da una significativa percentuale di Fe_3O_4 . Per quanto riguarda il manganese non è possibile individuare le specie presenti nei vari campioni ma basandosi sulla intensità relative dei due picchi di ciascun spettro (nella regione XANES) è però possibile affermare che tutti i campioni contengono almeno due specie di Mn in percentuali relative variabili in funzione del sito di raccolta. A seconda della forma dello spettro di assorbimento è quindi possibile individuare due gruppi diversi di campioni alla soglia K del ferro e tre a quella del Mn evidenziati nella figura 7.1c dal marker sovrapposto a ciascuno spettro. Come vedremo nei prossimi paragrafi, questa divisione in gruppi basata sulla semplice osservazione degli spettri è sostanzialmente conservata sia dallo studio semiquantitativo degli spettri XANES (tramite PCA e LSF e studio della posizione delle caratteristiche distintive) che da quello strutturale sulla parte estesa dello spettro (EXAFS).

I risultati dell'analisi XANES ed EXAFS saranno discussi separatamente nei paragrafi relativi alla soglia del Fe e a quella del Mn.

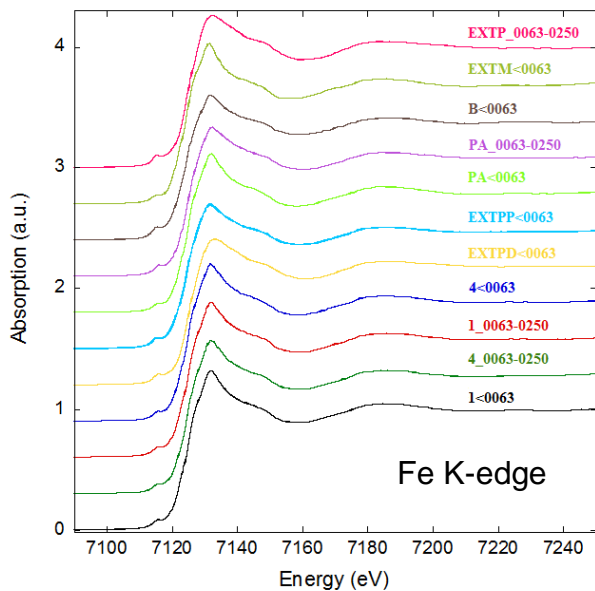


Fig. 7.1a: Spettri di assorbimento normalizzati dei campioni di road dust acquisiti alla soglia K del Fe (regione XANES + EXAFS)

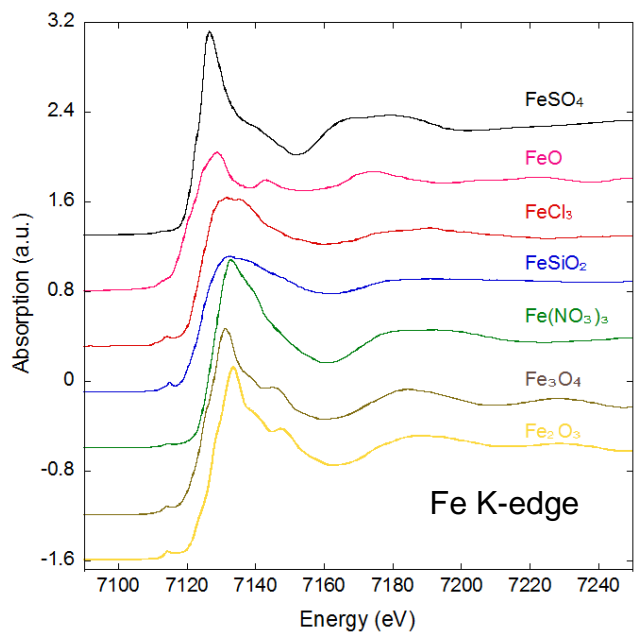


Fig. 7.1b: Spettri di assorbimento normalizzati degli standard acquisiti alla soglia K del Fe (regione XANES + EXAFS)

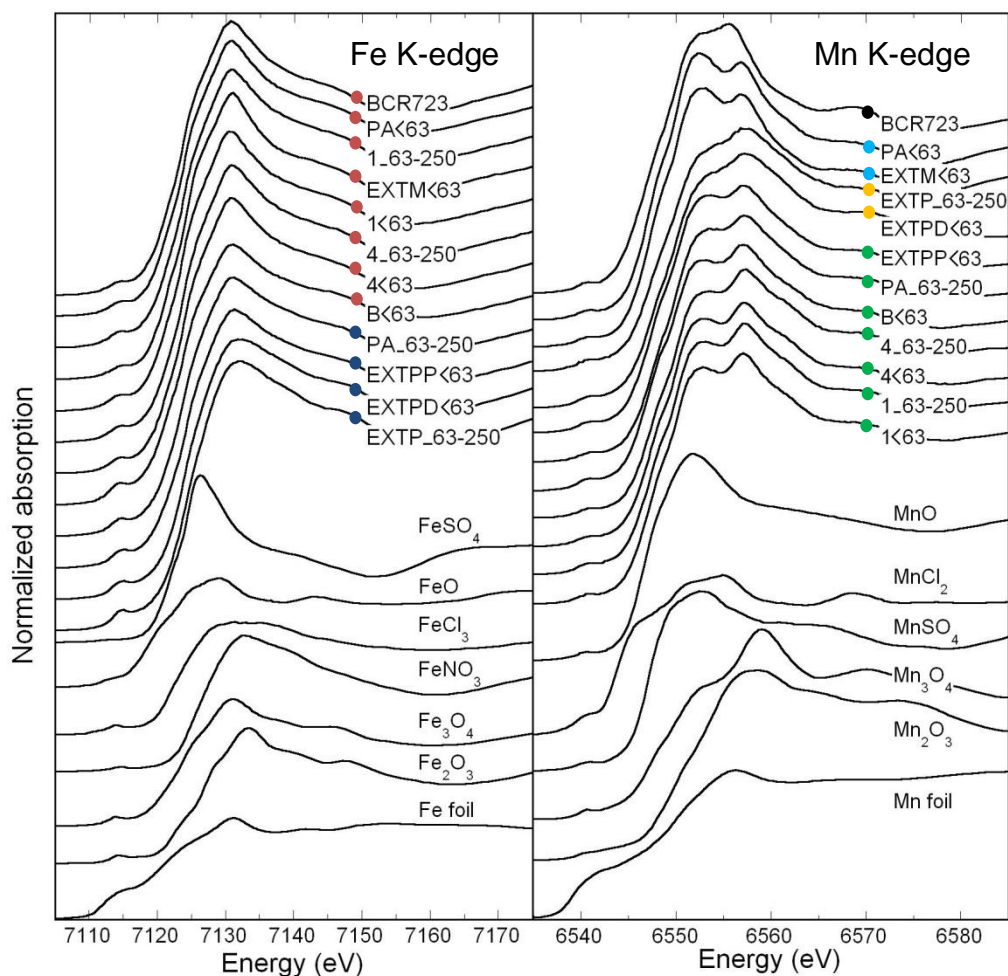


Fig. 7.1c: Spettri di assorbimento normalizzati dei campioni di road dust e degli standard acquisiti alle soglie K del Fe e Mn (regione XANES)

7.2.1 XANES: risultati alla soglia K del Fe

Alla soglia del Ferro, la PCA⁹³ suggerisce che sono necessarie tre componenti per riprodurre tutti gli spettri sperimentali. Nello specifico le specie rappresentative delle tre componenti sono: Fe₃O₄, FeCl₃ e FeSO₄. I rapporti percentuali di queste tre specie chimiche, stimati con il metodo LSF, sono riportati in tabella 7.1 mentre la figura 7.2 riporta i fit delle combinazioni lineari (LSF) per due campioni rappresentativi del gruppo 1 e 2.

I valori della tabella indicano che tutti i campioni contengono Fe₃O₄, FeCl₃ e solo alcuni, e in molto percentuali minori (al limite della rivelabilità), FeSO₄.

I campioni elencati nella tabella 7.1 sono stati divisi in due gruppi tenendo conto della forma degli spettri di assorbimento, della concentrazione relativa di Fe₃O₄ e FeCl₃ e delle caratteristiche degli spettri nella regione XANES (posizione del centroide del picco pre-soglia del coefficiente di assorbimento). Nello specifico i campioni appartenenti al gruppo 1 sono composti da una

⁹³ L'analisi PCA e quella LSF sono state effettuate utilizzando il pacchetto SAM's incluso in IFEFFIT [Ravel2001].

concentrazione relativa di Fe₃O₄ superiore al 50%, e presentano il picco pre-soglia ad energie meno elevate rispetto quelli del gruppo 2.

	Campione	Centroide (eV)	Valenza			
Standards	FeSO ₄	7112.6	2+			
	FeO	7112.8	2+			
	Fe ₃ O ₄	7113.7	2.66+			
	FeCl ₃	7113.3	3+			
	Fe ₂ O ₃	7114.4	3+			
	FeNO ₃	7114.1	3+			
	Fe	-	0			
				Fe ₃ O ₄ (%)	FeCl ₃ (%)	FeSO ₄ (%)
Gruppo 1	1<0063	7113.5		73	19	9
	4_0063-0250	7113.6		62	38	-
	EXTM<0063	7113.6		79	9	12
	BCR-723	7113.6		71	20	9
	4<0063	7113.7		69	25	5
	PA<0063	7113.7		74	18	8
	B<0063	7113.8		52	48	-
	1_0063-0250	7113.8		67	30	3
Gruppo 2	PA_0063-0250	7114.1		46	54	-
	EXTPD<0063	7114.2		32	65	-
	EXTPP<0063	7114.2		45	55	-
	EXTP_0063-025	7114.4		39	53	-

Tab. 7.1: Posizione del centroide del picco pre-edge, negli standard e nei campioni di road dust analizzati, valenza del Fe negli standard e speciazione chimica del Fe nei campioni di road dust e nello standard BCR-723 valutata combinando i risultati ottenuti con PCA e LSF. I valori rappresentano le percentuali relative delle specie con un errore di $\pm 5\%$

Gli spettri della figura 7.2 mostrano il coefficiente di assorbimento (curva blu) di due campioni appartenenti ai due gruppi individuati in tabella 7.1, gli spettri dei tre standard (curva verde Fe₃O₄ – curva viola FeCl₃ – curva arancio Fe₂SO₄) necessari per riprodurre quello del campione mediante combinazione lineare con LSF e il risultato di questa operazione di fit (curva rossa). L'intensità della curva blu è normalizzata al valore massimo del picco di assorbimento mentre quelle dei tre standards sono proporzionali alla concentrazione percentuale delle tre specie chimiche nel campione indagato. L'intensità della curva rossa per ogni valore di energia (eV) è quindi uguale alla somma delle intensità delle curve degli standards. I campioni rappresentanti dei gruppi 1 e 2 sono 1<0063, EXTPD<0063 e PA_0063-0250, rispettivamente.

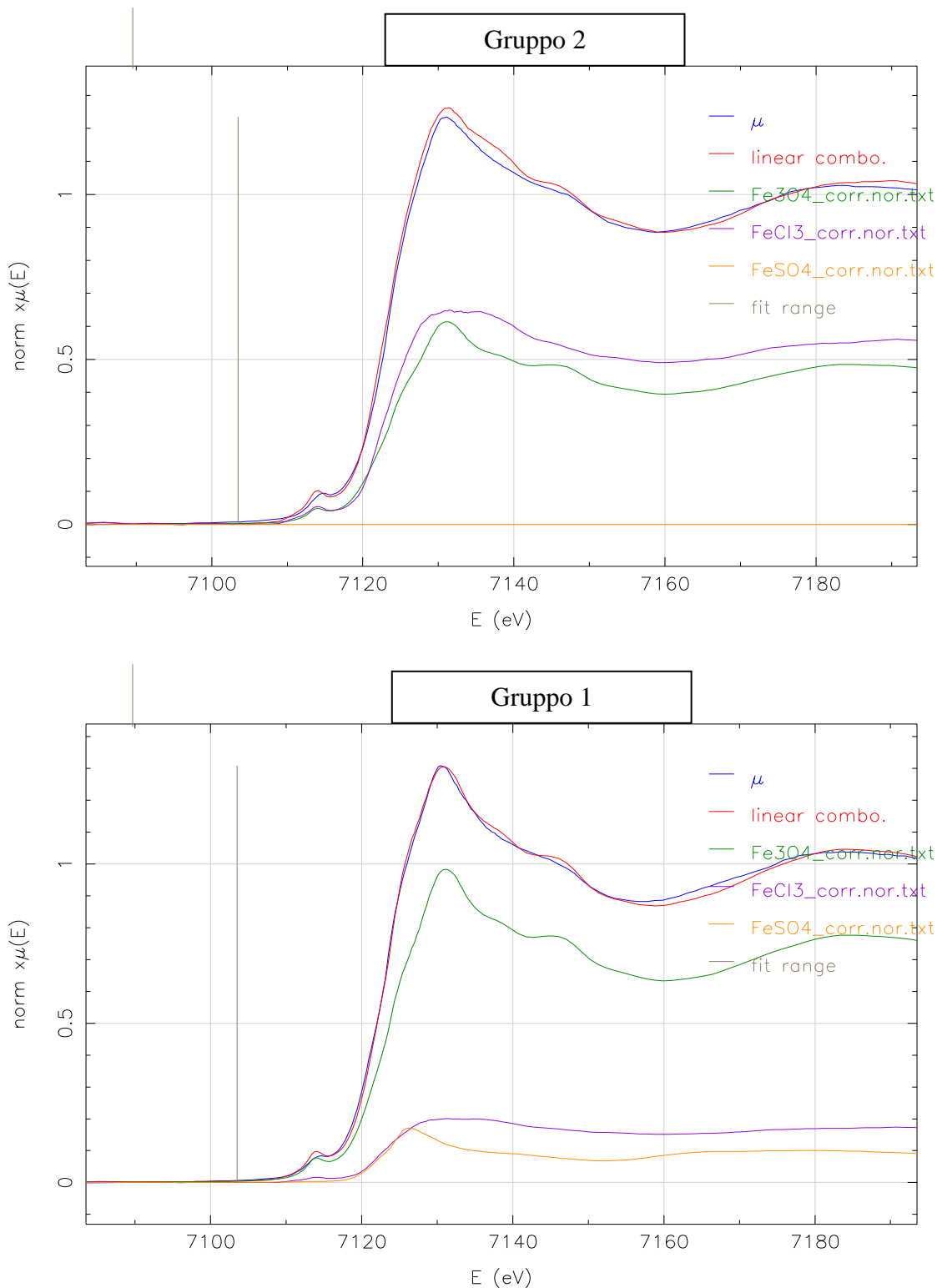


Fig. 7.2. Illustrazione della procedura LSF. Il pannello inferiore mostra il fit (curva rossa) del campione 1<0063 (curva blu), appartenente al gruppo 1, ottenuto dalla combinazione lineare delle componenti di Fe₃O₄ (curva verde), FeCl₃ (curva viola) e Fe₂SO₄ (curva arancio). Queste ultime sono riscalate per la percentuale relativa. Il pannello superiore mostra quelli del campione EXTPD<0063 (gruppo 2)

Osservando gli spettri di figura 7.2 è interessante notare che, come in tabella 7.1, il campione rappresentativo del gruppo 1 presenta la specie Fe₂SO₄ (assente in quello del gruppo 2) e che le ampiezze relative degli spettri del FeCl₃ e Fe₃O₄ sono diverse nei due gruppi.

Il metodo seguito per determinare lo stato di ossidazione medio dei campioni è analogo a quello utilizzato da Wilke et al. [Wilke2001], che hanno caratterizzato trenta campioni di minerali naturali e di standard sintetici del ferro composti da percentuali differenti di Fe^{2+} e Fe^{3+} . Il metodo, illustrato nella figura 7.3, si basa sulla determinazione della posizione del centroide del picco di pre-soglia negli ossidi e sull'assunzione che la sua posizione vari linearmente al crescere dello stato di ossidazione medio del campione. Infatti, afferma Wilke, nel caso del ferro la quantità rilevante per stimare lo stato di ossidazione non è la posizione della soglia (che infatti risulta la stessa per tutti gli ossidi) ma la posizione del centroide dei picchi di pre-soglia. Misurando la posizione del centroide per i campioni di riferimento degli ossidi contenenti 100% Fe^{3+} (Fe_2O_3), Fe^{3+} e Fe^{2+} in rapporto 2:1 (Fe_3O_4) e 100%, Fe^{2+} (FeO), possiamo stimare la valenza media dei campioni.

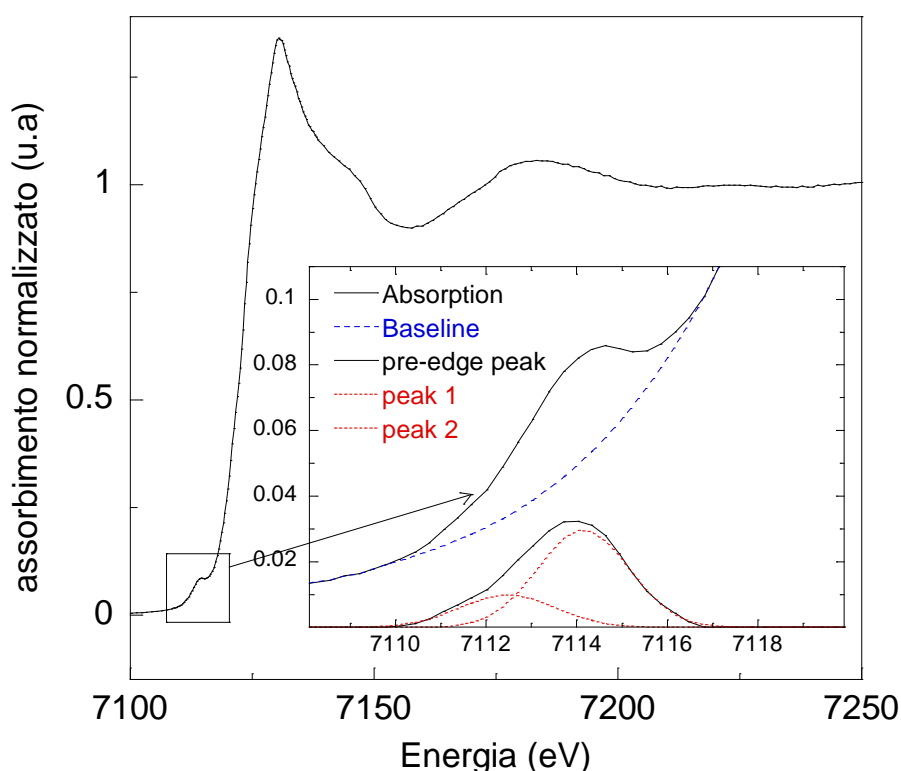


Fig. 7.3: Illustrazione del metodo utilizzato per isolare il picco di pre-edge della soglia del ferro e determinarne il centroide. Una curva “spline” viene sottratta allo spettro di assorbimento e il picco fittato utilizzando una o più gaussiane. Il centroide è determinato dalla media della posizione dei picchi gaussiani pesata secondo l'area integrata dei picchi.

Nella figura 7.4 vengono evidenziati i due gruppi definiti in tabella 7.1. Il grafico riporta in ascissa la posizione in energia (eV) del centroide del picco di assorbimento pre-soglia e in ordinata il rapporto percentuale del Fe^{3+} presente nei campioni, normalizzato al ferro totale. Dalla figura 7.4 risulta evidente che i campioni appartenenti al gruppo 2 (quadrato blu) sono composti da una percentuale maggiore di Fe^{3+} rispetto quelli del gruppo 1 (quadrato rosso) (posizione del centroide ad energie più elevate) e hanno quindi uno stato di ossidazione medio del Fe più vicino a 3+. Questo torna con il fatto che la percentuale di FeCl_3 (Fe^{3+}) calcolata tramite LSF, è maggiore per i campioni del gruppo 2.

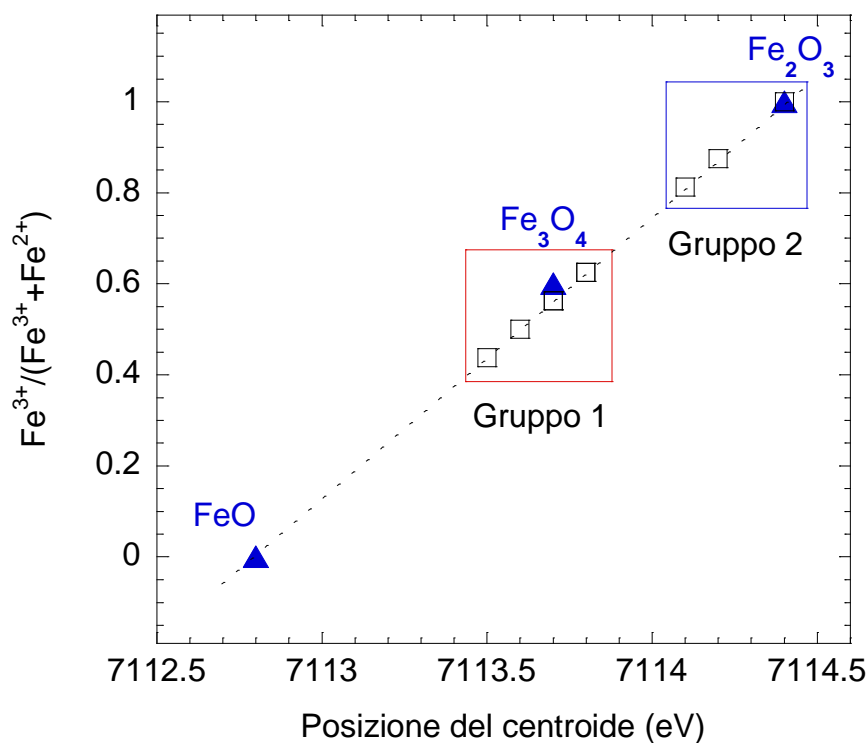


Fig. 7.4: Percentuale di Fe^{3+} rispetto al ferro totale nei campioni in funzione della posizione del centroide del picco pre-soglia. I triangoli rappresentano i valori del centroide per gli ossidi di valenza nota su cui è stata costruita la retta di taratura, i quadrati sono i campioni.

È interessante osservare che il campione EXTP_0063-0250, presenta un andamento anomalo in quanto la posizione del centroide del picco pre-soglia corrisponde a una quantità di Fe^{3+} del 100% (stato di ossidazione 3+) ma la percentuale di Fe^{3+} calcolata dalla LSF è del 79% (53% (Fe^{3+}) FeCl_3 + 26% (Fe^{3+}) di Fe_3O_4). Questa discrepanza può essere dovuta a un errore nella determinazione della posizione del centroide. E' però necessario sottolineare che l'ipotesi di relazione lineare fra rapporto $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ e posizione del centroide potrebbe non essere verificata esattamente per tutti i composti.

7.2.2 EXAFS: risultati alla soglia K del Fe

Infine, per quanto riguarda lo studio dell'oscillazione del coefficiente di assorbimento nella regione EXAFS, in tabella 7.2 sono riportate le informazioni relative alla struttura locale dei campioni e degli standards sondati.

	Campioni	Legame	CN	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$
Standards	FeSO ₄	Fe-O	2	2.01(2)	0.001(1)
		Fe-O	4	2.16(2)	0.001(1)
		Fe-S	2	3.11(9)	0.020(9)
		Fe-S	4	3.35(5)	0.013(6)
	FeO	Fe-O	6	2.07(3)	0.001(1)
		Fe-Fe	9	3.04(2)	0.020(9)
	FeCl ₃	Fe-Cl	3	2.18(2)	0.007(2)
	Fe ₃ O ₄	Fe-O	5.3	1.98(2)	0.015(3)
	Fe-Fe	4	2.97(3)	0.012(2)	
	Fe-Fe	8	3.46(2)	0.012(2)	
	Fe-O	4	3.46(2)	0.001(1)	
FeNO ₃	Fe-O	8	2.00(6)	0.006(2)	
Fe ₂ O ₃	Fe-O	2	1.89(9)	0.004(3)	
	Fe-O	2	2.01(8)	0.004(3)	
	Fe-Fe	4	3.00(5)	0.012(9)	
	Fe-Fe	2	3.44(9)	0.012(9)	
	Fe-O	3	3.44(4)	0.005(3)	
Fe	Fe-Fe	6	2.45(1)	0.005(1)	
	Fe-Fe	8	2.83(1)	0.004(1)	
Gruppo 1	1<0063	Fe-O	5.333	2.02(2)	0.012(4)
		Fe-Fe	4	3.02(4)	0.017(5)
		Fe-Fe	0.4(3)	3.44(6)	0.001(1)
	4_0063-0250	Fe-O	5.333	2.01(2)	0.010(3)
		Fe-Fe	4	3.01(3)	0.015(4)
		Fe-Fe	0.2(2)	3.49(9)	0.001(1)
	EXTM<0063	Fe-O	5.333	2.04(2)	0.010(3)
		Fe-Fe	4	3.02(4)	0.019(6)
	Fe-Fe	0.3(2)	3.47(7)	0.001(1)	
BCR-723	Fe-O	3.3(9)	2.02(3)	0.013(6)	
	Fe-Cl	0.2(9)	2.20(8)	0.039(6)	
	Fe-Fe	3.1(9)	3.04(5)	0.020(7)	
	Fe-Fe	0.3(9)	3.41(5)	0.020(7)	
4<0063	Fe-O	5.333	2.02(2)	0.012(4)	
	Fe-Fe	4	3.02(3)	0.017(5)	
	Fe-Fe	0.3(2)	3.49(8)	0.001(1)	
PA<0063	Fe-O	5.333	2.02(2)	0.012(3)	
	Fe-Fe	4	3.03(3)	0.014(4)	
	Fe-Fe	0.3(2)	3.41(7)	0.001(1)	
B<0063	Fe-O	3.1(9)	2.05(9)	0.017(9)	
	Fe-Cl	0.4(9)	2.20(4)	0.002(2)	
	Fe-Fe	4.0(9)	3.03(4)	0.019(3)	
	Fe-Fe	1.8(9)	3.47(6)	0.019(3)	
1_0063-0250	Fe-O	5.333	2.02(1)	0.010(1)	
	Fe-Fe	4	3.02(1)	0.014(1)	
	Fe-Fe	3.0(1)	3.54(1)	0.005(2)	
Gruppo 2	PA_0063-0250	Fe-O	2.7(5)	2.00(5)	0.014(8)
		Fe-Cl	0.3(2)	2.29(9)	0.008(7)
		Fe-Fe	4.0(9)	3.01(7)	0.024(5)
		Fe-Fe	0.4(3)	3.43(5)	0.024(5)
EXTPD<0063	Fe-O	3.3(8)	2.04(5)	0.013(8)	
	Fe-Cl	0.3(2)	2.12(8)	0.001(1)	
	Fe-Fe	4.0(9)	3.05(4)	0.018(9)	
	Fe-Fe	2.5(9)	3.39(7)	0.018(9)	
EXTPP<0063	Fe-O	2.8(9)	2.00(5)	0.016(5)	

		Fe-Cl	0.4(3)	2.27(9)	0.018(9)
		Fe-Fe	4.0(9)	3.01(5)	0.027(9)
		Fe-Fe	0.6(3)	3.42(3)	0.027(9)
	EXTP_0063-025	Fe-O	3.5(9)	2.05(3)	0.010(8)
		Fe-Cl	0.4(3)	2.10(6)	0.001(1)
		Fe-Fe	2.8(9)	3.06(2)	0.008(6)
		Fe-Fe	2.9(9)	3.37(5)	0.008(6)

Tab. 7.2: Struttura locale dell'intorno chimico del Fe: tipo e lunghezza (R) dei legami, numeri di coordinazione (CN) e fattori di Debye-Waller (σ^2). I numeri fra le parentesi rappresentano l'errore sull'ultima cifra decimale.

Per gli standards, i numeri di coordinazione sono stati fissati al loro valore teorico cristallografico. Nei campioni tutti i parametri strutturali (CN, R e σ^2) sono stati lasciati liberi di variare in quanto ignoti a priori. Anche lo shift di energia rispetto al valore teorico della soglia e il parametro S_0^2 , che tiene conto dell'attenuazione dovuta a effetti inelastici, è stato raffinato tramite un'analisi di prima shell e fissato a un valore medio per tutti i campioni (1.0). Le strutture raffinate derivano dalla sovrapposizione delle strutture dei composti di cui sono costituiti i campioni. La prima shell è sempre coordinata con l'ossigeno centrata a circa 2.02 Å. Questo valore probabilmente rappresenta la media delle distanze con l'ossigeno delle specie Fe_3O_4 e $FeSO_4$. La seconda shell contiene due contributi dai legami Fe-Fe a distanze crescenti (3.0 e 3.5 Å) e compatibili con entrambe le specie ossidate di riferimento. Per il secondo contributo il numero di coordinazione è molto ridotto, suggerendo che i campioni sono poco cristallini o quasi amorfi. In alcuni campioni è inoltre presente il contributo del legame Fe-Cl, che di solito coincide con i campioni per cui è stata stimata una concentrazione di $FeCl_3$ più elevata (gruppo 2 e B<0063). Il campione BCR-723 infine non rientra in questa classificazione in quanto presenta un contributo (seppur piccolo, CN=0.2) del legame Fe-Cl pur avendo una percentuale stimata di $FeCl_3$ relativamente bassa.

E' da sottolineare che il segnale del contributo Fe-Cl fornisce un segnale intrinsecamente basso e che l'EXAFS è poco sensibile a quantità relative di un composto inferiori al 5-10%. Pertanto il contributo Fe-Cl potrebbe essere presente in tutti i campioni ma non rilevabile.

Per quanto riguarda lo zolfo non sono stati rilevati legami Fe-S probabilmente a causa della sua bassa percentuale in peso nei campioni.

La figura 7.5 riporta le trasformate di Fourier dei segnali EXAFS (riportato nei riquadri) per due campioni rappresentativi del primo e secondo gruppo (1<0063 e PA_0063-250, rispettivamente). La trasformata di Fourier rappresenta una distribuzione radiale delle distanze di legame che ha come origine l'atomo assorbitore. Ad ogni picco è associata una (o più di una nel caso di sovrapposizioni) distanze atomiche via via più elevate. E' da notare che le distanze vanno corrette per le funzioni di ampiezza e fase teoriche calcolate con FEFF prima di essere considerate distanze nello spazio reale, R. In entrambi gli spettri sono infatti visibili i picchi relativi alle distanze Fe-O e Fe-Fe, compatibili con quelle del Fe_3O_4 . Nel campione appartenente al gruppo 2 è presente il contributo della specie $FeCl_3$ (legame Fe-Cl). I riquadri di ambedue gli spettri presentano in ascissa lo spazio K e in ordinata il segnale EXAFS pesato per il vettore d'onda k. Le curve nere sono quelle sperimentali, quelle rosse sono quelle relative alla minimizzazione effettuata utilizzando come modello la formula EXAFS standard.

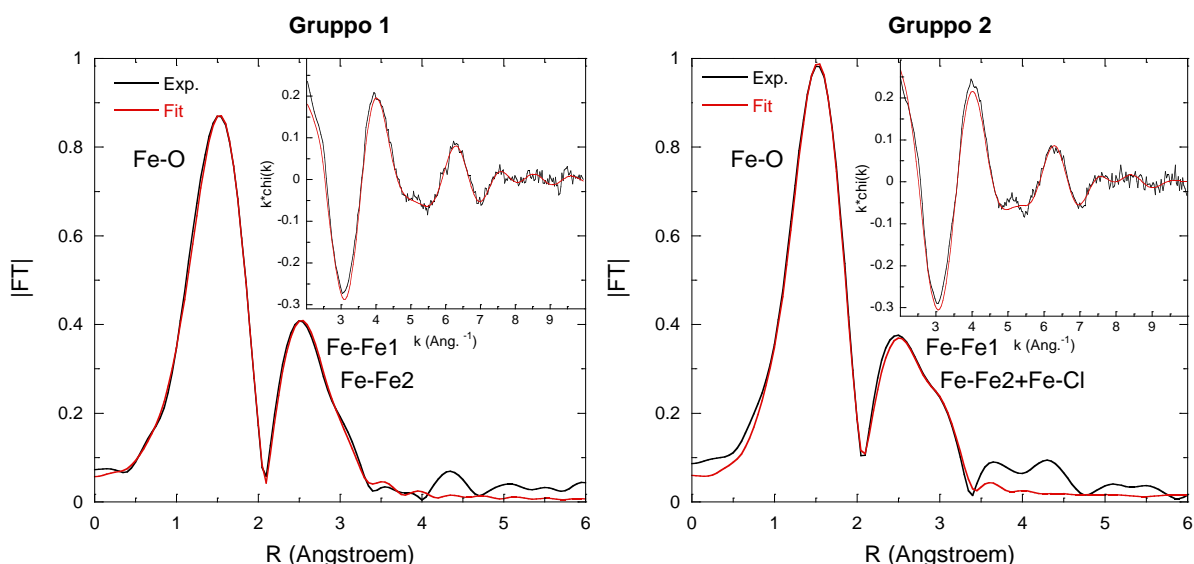


Fig. 7.5: Modulo della trasformata di Fourier del segnale EXAFS (spazio reale, R) dei campioni 1<0063 (pannello di sinistra) e PA-0063-0250 (pannello di destra), rappresentativi dei gruppi 1 e 2 rispettivamente. I riquadri rappresentano il segnale EXAFS nello spazio reciproco del vettore d'onda del fotoelettrone (k). Le linee rosse rappresentano il fit eseguito sul dato prendendo come modello la formula EXAFS standard. Il fit è stato eseguito nello spazio k, pertanto la linea rossa che compare assieme alla Fourier non è altro che la trasformata di Fourier del fit eseguito nello spazio k. Le Fourier mostrate non sono corrette per le funzioni di fase e ampiezza teorica e quindi i valori assoluti delle posizioni dei picchi non sono confrontabili con quelli riportati nella tabella 7.2 (che rappresentano le distanze interatomiche reali).

Concludendo, i risultati ottenuti con queste tre tecniche sono confrontabili: i campioni sono formati dalla miscela di composti Fe_3O_4 , FeCl_3 e FeSO_4 in percentuali variabili in funzione del sito di campionamento. La concentrazione relativa delle varie specie, nello specifico Fe_3O_4 e FeCl_3 , permette di suddividere i campioni in due gruppi: il primo è caratterizzato da una percentuale maggiore di Fe_3O_4 e quindi un valore medio dello stato di ossidazione del ferro inferiore a quello del secondo che è contraddistinto da una percentuale maggiore di FeCl_3 . Ad eccezione dei campioni BCR-723 e B<0063, le suddivisioni operate basandosi sulle informazioni fornite dalle tre tecniche coincidono.

7.2.3 XANES: risultati alla soglia K del Mn

Alla soglia del manganese, la PCA suggerisce che sono necessarie tre componenti per riprodurre gli spettri sperimentali, di cui le prime due hanno un contributo molto maggiore della terza. Nello specifico le specie rappresentative delle tre componenti sono individuate in: Mn_3O_4 , MnCl_2 e MnSO_4 . I rapporti percentuali di queste tre specie chimiche stimati con il metodo LSF sono riportati in tabella 7.3. I valori indicano che tutti i campioni contengono, in percentuali diverse, Mn_3O_4 e MnCl_2 . Probabilmente, a causa della bassa concentrazione della specie MnSO_4 , nei vari campioni sondati non è stata rivelata la presenza del solfato utilizzando il metodo LSF. I campioni elencati nella tabella 7.3 sono stati divisi in tre gruppi sulla base delle concentrazioni relative delle due specie maggioritarie (Mn_3O_4 , MnCl_2) e della forma caratteristica degli spettri di assorbimento riportati in figura 7.1:

- gruppo 1: $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnCl}_2$ circa 50/50;
- gruppo 2: $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnCl}_2$ circa 70/30;
- gruppo 3: $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{MnCl}_2$ circa 30/70.

BCR-723 non rientra in questo tipo di classificazione perché non è possibile riprodurre lo spettro del campione combinando quelli degli standard a disposizione (sia quelli individuati dalla PCA - Mn_3O_4 , $MnCl_2$ e $MnSO_4$ - sia tutti gli altri). La sua composizione è quindi radicalmente diversa da quella degli altri campioni e il set di standard utilizzato in questo caso di studio non è rappresentativo per questo campione.

In generale i risultati ottenuti alla soglia del Mn per gli altri campioni, dalla combinazione di queste due tecniche, sono meno accurati di quelli del ferro perché gli spettri sperimentali vengono riprodotti poco accuratamente con LSF. Per questi motivi i dati riportati in tabella 7.3 devono essere considerati indicativi, utili alla suddivisione dei campioni nei tre gruppi caratterizzati da diversi valori del rapporto fra le concentrazioni di Mn_3O_4 e $MnCl_2$.

	Campioni	MIP	Valenza		
Standards	$MnSO_4$	6547	2+		
	MnO	6543	2+		
	$MnCl_2$	6546	2+		
	Mn_3O_4	6547	2.66+		
	Mn_2O_3	6549	3+		
	MnO_2	6553	4+		
	Mn	6539	0		
				Mn3O4(%)	MnCl2(%)
Gruppo 1	1<0063			50	53
	1_0063-0250			56	46
	4<0063			53	47
	4_0063-0250			64	40
	B<0063			51	49
	EXTPP<0063			53	49
	PA_0063-0250			62	40
Gruppo 2	EXTP_0063-025			70	32
	EXTPD<0063			74	33
Gruppo 3	EXTM<0063			28	73
	PA<0063			26	76
	BCR-723			*	*

Tab. 7.3: Posizione del Main inflection point (MIP)⁹⁴ e valenza degli standard analizzati. Speciazione chimica del Mn nei campioni di road dust e nello standard BCR-723 valutata combinando i risultati ottenuti con PCA e LSF. I valori delle percentuali relative delle specie sono solo indicativi. L'asterisco "*" indica un cattivo fit dei dati con LSF.

La figura 7.6 mostra la procedura LSF e riporta il coefficiente di assorbimento (curva blu) di tre campioni appartenenti ai tre gruppi individuati in tabella 7.3, gli spettri dei due standard (curva verde Mn_3O_4 – curva viola $MnCl_2$) necessari per riprodurre quello del campione mediante combinazione lineare con LSF, e il risultato di questa operazione di fit (curva rossa). I campioni rappresentanti dei tre gruppi 1, 2 e 3 sono 1<0063, EXTPD<0063 e EXTM<0063, rispettivamente. In ogni grafico sono evidenziati i picchi dello spettro sperimentale legati alla presenza di Mn_3O_4 e $MnCl_2$ nel campione sondato.

⁹⁴ La posizione del MIP, come la posizione del centroide del picco pre-edge per il Fe, è indicativa dello stato di ossidazione medio del Mn nel campione sondato. Le caratteristiche di questo punto verranno descritte successivamente in questo capitolo.

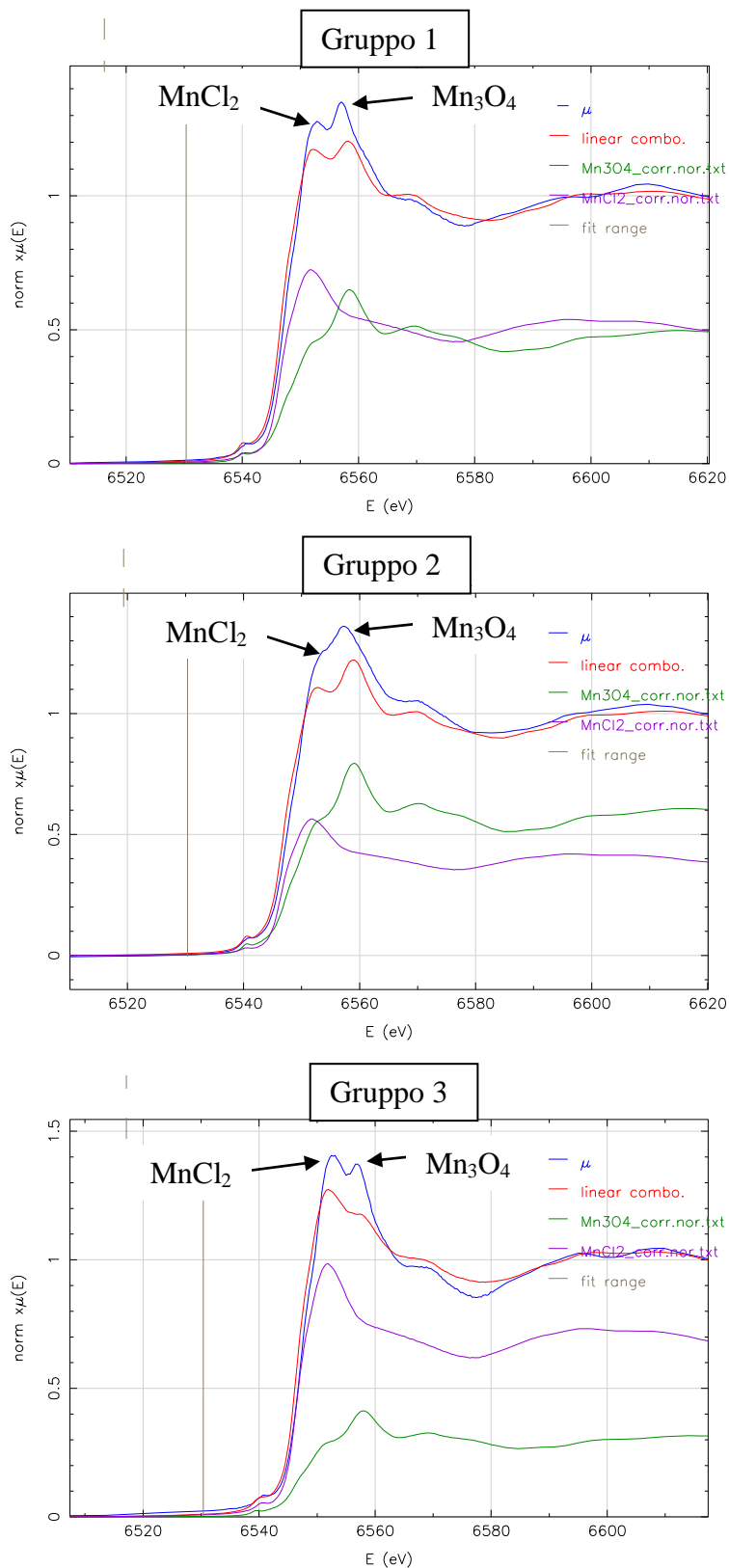


Fig. 7.6: Pannello in alto: coefficiente di assorbimento (curva blu) del campione 1<0063 (gruppo 1), dei due standard (curva verde Mn_3O_4 – curva viola $MnCl_2$) necessari per riprodurlo e il risultato dell'operazione di fit (curva rossa). Pannello centrale: campione EXTPD<0063 (gruppo 2). Pannello in basso: campione EXTM<0063 (gruppo 3).

Osservando i fit (curve rosse) della figura 7.6 è evidente la loro limitata accuratezza perché le curve rosse non sono sovrapponibili a quelle blu e che i tre campioni contengono percentuali relative differenti delle due specie di Mn (Mn_3O_4 e MnCl_2) utilizzate per distinguere i tre gruppi. Questo indica che probabilmente il set di standards utilizzato al manganese non è pienamente rappresentativo della composizione dei campioni.

A differenza del ferro, per caratterizzare accuratamente lo stato di ossidazione del manganese è stata studiata la posizione del “Main inflection point” (MIP), cioè del picco più intenso della derivata prima del coefficiente di assorbimento nella regione XANES dello spettro, in analogia al lavoro di Ressler et. al. [Ressler2000]. Il valore della soglia di assorbimento viene convenzionalmente attribuito al primo flesso nello spettro, cioè al primo picco nella derivata dello spettro nella regione XANES. All’energia individuata da questo punto corrisponde la transizione elettronica proibita verso stati legati liberi ($s \rightarrow d$), che diventa possibile in condizioni di bassa simmetria della coordinazione del sito assorbitore (ottaedro distorto, tetraedro). Il MIP coincide con la posizione della soglia principale. Le posizioni del MIP degli standard sono elencate in tabella 7.3 e, come si vede dalla figura 7.7, per gli ossidi lo stato di ossidazione del Mn è una funzione quasi lineare della posizione del MIP. In questo modo, analogamente a quanto fatto per il centroide del picco di pre-edge al ferro, è possibile costruire una retta di taratura per estrapolare lo stato di ossidazione dei campioni.

La figura 7.7 mostra la posizione del MIP per gli ossidi con stato di ossidazione noto (triangoli). Da questo tipo di analisi si ricava che tutti i campioni sono caratterizzati dal medesimo stato di ossidazione medio del Mn (cerchi) in quanto presentano tutti il MIP centrato a circa 6547 eV. Tuttavia, supponendo che questi due parametri siano linearmente correlati e che i risultati ottenuti con il metodo PCA-LSF siano corretti la valenza media del manganese di ogni campione dovrebbe variare in funzione delle concentrazioni relative delle specie Mn_3O_4 e MnCl_2 . Al contrario la figura 7.7 mostra che i campioni sembrano avere tutti una valenza media compresa fra 2.5 e 2.6, molto vicina a quella dell’ossido a valenza mista Mn_3O_4 . La discrepanza fra questi dati deriva probabilmente da una determinazione non completa della speciazione. Infatti, la procedura PCA-LSF fornisce dei risultati di qualità inferiore rispetto al ferro. Questo è un altro motivo a supporto della possibilità che gli standards non siano pienamente rappresentativi dei campioni sondati.

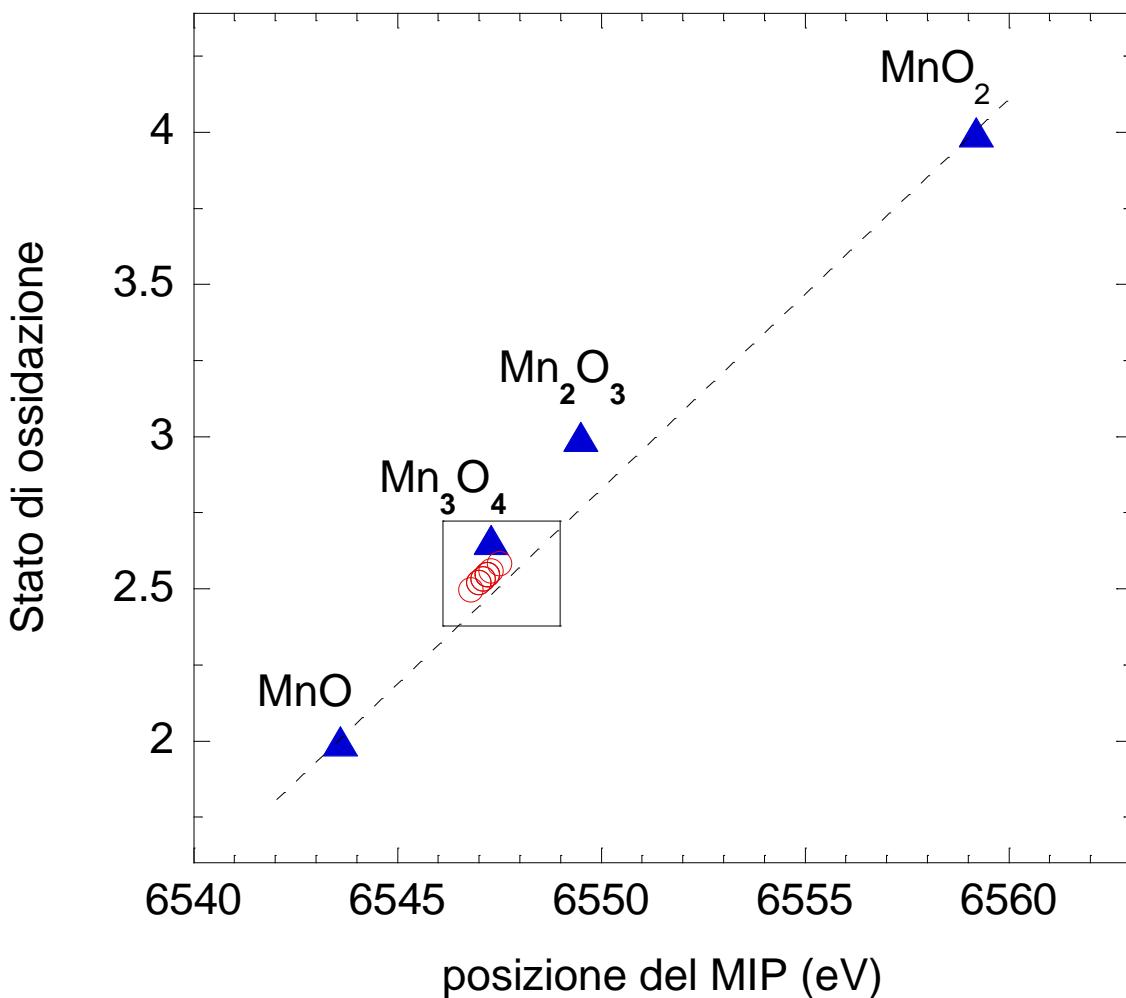


Fig. 7.7: Valore dello stato di ossidazione medio degli standards (triangoli) e dei campioni (cerchi) in funzione della posizione del Main Inflection Point (MIP). Come si vede i campioni sembrano appartenere tutti allo stesso gruppo e avere una valenza media compresa fra 2.5 e 2.6.

7.2.4 EXAFS: risultati alla soglia K del Mn

Le informazioni strutturali dell'intorno chimico del Mn, estratte dallo studio dell'oscillazione del coefficiente di assorbimento nella regione EXAFS degli spettri e dei campioni di road dust, sono presentate in tabella 7.4. Per gli standards, i numeri di coordinazione sono stati fissati al loro valore teorico cristallografico. Nei campioni tutti i parametri strutturali (CN, R e σ^2) sono stati lasciati liberi di variare in quanto ignoti a priori. Anche lo shift di energia rispetto al valore teorico della soglia e il parametro S_0^2 , che tiene conto dell'attenuazione dovuta a effetti inelastici, è stato raffinato tramite un'analisi di prima shell e fissato a un valore medio per tutti i campioni (1.0). Le strutture raffinate derivano dalla sovrapposizione delle strutture dei composti di cui sono costituiti i campioni. Osservando la tabella 7.4 si nota che tutti i campioni, ad eccezione di BCR-723, presentano una struttura locale dell'intorno chimico del Mn confrontabile. Nei campioni raccolti all'interno del traforo del San Bernardo vengono infatti rivelati una prima shell di coordinazione di atomi di ossigeno scissa in due sub-shell (1.9/2.0 – 2.1/2.2 Å) e, ad eccezione di EXTPD<0063, il legame Mn-Mn di ampiezza 3.5/3.6 Å. I campioni appartenenti ai gruppi 2 e 3 sono inoltre caratterizzati dalla presenza del legame Mn-Mn di ampiezza 3.1 Å.

	Campioni	Legame	CN	R(Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$
Standards	MnSO ₄	Mn-O	2	2.11(2)	0.008(5)
		Mn-S	4	3.41(7)	0.018(9)
		Mn-Mn	2	3.54(5)	0.003(2)
	MnO	Mn-O	6	2.08(2)	0.001(1)
		Mn-Mn	12	3.11(2)	0.007(4)
	MnO ₂	Mn-O	6	1.88(1)	0.002(1)
		Mn-O	2	2.34(5)	0.010(1)
		Mn-Mn	8	3.44(1)	0.003(1)
		Mn-O	8	3.61(2)	0.006(1)
	MnCl ₂	Mn-Cl	6	2.55(2)	0.002(1)
		Mn-Cl	6	3.71(3)	0.002(1)
	Mn ₃ O ₄	Mn-O	3	1.98(2)	0.004(1)
Mn-O		2	2.31(3)	0.004(1)	
Mn-Mn		9	2.95(3)	0.001(1)	
Mn-Mn		6	3.18(3)	0.005(1)	
Mn-Mn		6	3.44(3)	0.003(2)	
Mn-O		6	3.52(9)	0.019(5)	
Mn ₂ O ₃	Mn-O	4.5	1.95(2)	0.013(3)	
	Mn-O	1.5	2.32(3)	0.005(4)	
	Mn-Mn	6	3.13(1)	0.001(1)	
	Mn-Mn	6	3.57(5)	0.008(1)	
	Mn-O	6	3.73(9)	0.018(9)	
Mn	Mn-Mn	12	2.73(1)	0.002(1)	
	Mn-Mn	4	2.83(1)	0.004(1)	
Gruppo 1	1<0063	Mn-O	0.7(3)	1.92(3)	0.001(1)
		Mn-O	1.8(7)	2.17(2)	0.001(1)
		Mn-Cl	0.2(3)	2.57(7)	0.001(1)
		Mn-Mn	0.8(5)	3.48(9)	0.001(1)
	1_0063-0250	Mn-O	0.7(3)	1.89(5)	0.002(1)
		Mn-O	1.5(9)	2.16(6)	0.002(1)
		Mn-Cl	0.4(9)	2.58(9)	0.011(6)
		Mn-Mn	1.6(9)	3.50(9)	0.004(2)
4<0063	Mn-O	0.7(3)	1.83(9)	0.001(1)	
	Mn-O	1.0(9)	2.10(7)	0.001(1)	
	Mn-Cl	1.0(9)	2.44(9)	0.012(9)	
	Mn-Mn	1.1(9)	3.52(8)	0.006(4)	
4_0063-0250	Mn-O	0.7(4)	1.97(9)	0.001(1)	
	Mn-O	1.0(7)	2.17(7)	0.001(1)	
	Mn-Cl	1.0(9)	2.49(9)	0.048(9)	
	Mn-Mn	1.6(8)	3.52(4)	0.004(2)	
B<0063	Mn-O	0.7(9)	1.89(5)	0.001(1)	
	Mn-O	1.0(9)	2.12(5)	0.001(1)	
	Mn-Cl	1.0(9)	2.51(9)	0.023(9)	
	Mn-Mn	3.7(9)	3.51(4)	0.010(9)	
EXTPP<0063	Mn-O	0.7(9)	1.94(9)	0.006(3)	
	Mn-O	1.7(9)	2.16(7)	0.006(3)	
	Mn-Cl	1.0(9)	2.59(9)	0.036(9)	
	Mn-Mn	1.6(9)	3.50(9)	0.001(1)	
PA_0063-0250	Mn-O	1.1(3)	1.98(3)	0.001(1)	
	Mn-O	1.6(3)	2.24(3)	0.001(1)	
	Mn-Cl	0.5(2)	2.79(4)	0.001(1)	
	Mn-Mn	1.0(8)	3.59(6)	0.001(1)	
Gruppo 2	EXTP_0063-025	Mn-O	1.1(3)	1.88(2)	0.001(1)
		Mn-O	2.1(3)	2.15(1)	0.001(1)

Gruppo 3		Mn-Cl	0.1(3)	2.63(9)	0.001(1)
		Mn-Mn	2.3(9)	3.07(3)	0.011(4)
		Mn-Mn	1.6(9)	3.51(6)	0.011(4)
	EXTPD<0063	Mn-O	1.0(9)	1.88(5)	0.001(1)
		Mn-O	1.0(9)	2.12(9)	0.001(1)
		Mn-Cl	0.7(9)	2.44(9)	0.008(9)
		Mn-Mn	4.0(9)	3.02(2)	0.020(9)
	EXTM<0063	Mn-O	0.7(9)	1.97(9)	0.006(4)
		Mn-O	3.7(9)	2.24(8)	0.006(4)
		Mn-Cl	0.7(9)	2.60(8)	0.009(7)
		Mn-Mn	0.2(4)	3.12(9)	0.001(1)
		Mn-Mn	0.3(5)	3.57(6)	0.001(1)
PA<0063	Mn-O	1.2(7)	1.97(4)	0.001(1)	
	Mn-O	3.9(9)	2.18(2)	0.001(1)	
	Mn-Cl	0.6(9)	2.60(9)	0.009(7)	
	Mn-Mn	0.6(5)	3.12(4)	0.001(1)	
	Mn-Mn	0.6(6)	3.52(6)	0.001(1)	
BCR-723	Mn-O	3.0(5)	2.17(2)	0.004(3)	
	Mn-Cl	3.0(5)	2.91(9)	0.004(3)	
	Mn-Mn	3.0(5)	3.11(2)	0.006(2)	
	Mn-Mn	3.0(5)	3.70(9)	0.031(9)	

Tab. 7.4: Struttura locale dell'intorno chimico del Mn rilevato mediante tecnica EXAFS. I numeri fra le parentesi rappresentano l'errore da associare all'ultima cifra decimale.

Le distanze interatomiche individuate sono confrontabili con quelle dell'ossido Mn_3O_4 che è individuato dalla PCA come uno dei composti costituenti i campioni. Tuttavia le strutture degli ossidi Mn_3O_4 e Mn_2O_3 sono molto simili ed è difficile distinguerle tramite un'analisi EXAFS (vedi tabella 7.4, standards). Infine il legame Mn-Cl, rilevato in tutti gli spettri con una distanza confrontabile con quella dello standard del $MnCl_2$ (2.55 Å), conferma l'ipotesi suggerita da PCA-LSF riguardo la presenza di cloruro di manganese nei campioni sondati. Per concludere, lo standard BCR-723 presenta una struttura compatibile con la presenza delle seguenti specie Mn_2O_3 , $MnCl_2$ e MnO.

I numeri di coordinazione dei campioni di road dust sono inferiori a quelli dei rispettivi spettri degli standard e il segnale delle shell di coordinazione superiori alla prima è molto ridotto probabilmente a causa di fenomeni di auto assorbimento o della scarsa cristallinità dei campioni (materiale amorfo).

La figura 7.8 riporta le trasformate di Fourier del segnale EXAFS e il segnale EXAFS (nei riquadri) per i campioni 1<0063, EXTPD<0063 e PA<0063, rappresentanti del gruppo 1, 2, 3, rispettivamente. Sono visibili i picchi relativi alle distanze di interatomiche Mn-O e Mn-Mn e quello del legame Mn-Cl. Inoltre i rapporti fra le intensità di questi tre picchi nei vari spettri sono indicativi delle percentuali con cui sono presenti queste specie nei vari campioni. Ad esempio nel gruppo 2, caratterizzato da un rapporto $Mn_3O_4/MnCl_2$ pari a circa 70/30, i picchi del Mn_3O_4 sono più intensi (rispetto quello del $MnCl_2$) di quelli del gruppo 3 caratterizzato da un rapporto 30/70.

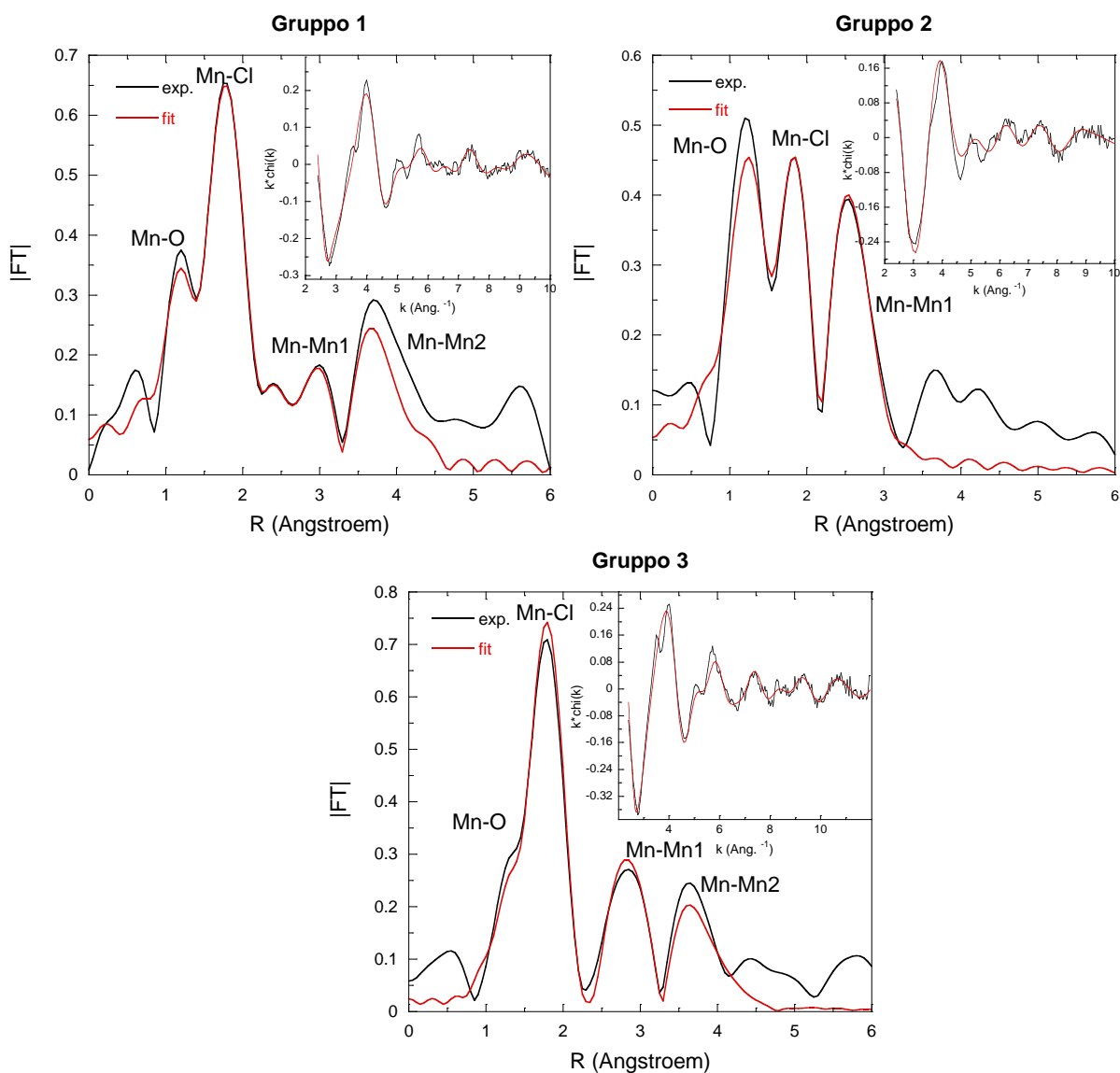


Fig. 7.8: Moduli delle trasformate di Fourier (spazio E) del segnale EXAFS per i campioni <0063, PA<0063 e EXTPD<0063 appartenenti ai gruppo 1, 2 e 3 rispettivamente. Il riquadro mostra il segnale EXAFS (spazio k). Le linee rosse rappresentano il fit eseguito sul dato prendendo come modello la formula EXAFS standard. Il fit è stato eseguito nello spazio k, pertanto la linea rossa che compare assieme alla Fourier non è altro che la trasformata di Fourier del fit eseguito nello spazio k. Le Fourier mostrate non sono corrette per le funzioni di fase e ampiezza teorica e quindi i valori assoluti delle posizioni dei picchi non sono confrontabili con quelli riportati nella tabella 7.4 (che rappresentano le distanze interatomiche reali).

Concludendo, a differenza del ferro, i risultati ottenuti con queste tre tecniche non sono totalmente confrontabili quindi lo studio sulla speciazione chimica del Mn deve essere auspicabilmente approfondita. Nello specifico, le informazioni ottenute studiando la regione XANES dello spettro (posizione in energia del MIP) sono incoerenti con quelle ricavate con le altre due tecniche che sono invece consistenti (i parametri strutturali individuati studiando le oscillazioni del coefficiente di assorbimento nella regione EXAFS dello spettro sono consistenti con le specie chimiche e i raggruppamenti definiti con la tecnica PCA&LSF). In generale è comunque possibile affermare che, ad eccezione di BCR-723, tutti i campioni sono formati da una miscela di Mn_3O_4 , $MnCl_2$ e $MnSO_4$ in percentuali variabili in funzione del sito di campionamento e che la concentrazione relativa delle specie Mn_3O_4 e $MnCl_2$ permette di suddividere i campioni in tre gruppi.

7.3 Conclusioni

Le tecniche XAS (XANES e EXAFS) che utilizzano la luce di sincrotrone come sonda, poiché necessitano di quantità minime di campione che non viene manipolato e grazie alla sbalorditiva sensibilità nella determinazione dell'intorno chimico dell'elemento oggetto di studio, permettono di fatto un *insight* difficilmente ottenibile con altre tecniche convenzionali nell'ambito della ricerca sulla speciazione chimica di particolari elementi in matrici ambientali come il particolato atmosferico e il road dust. Nello specifico, EXAFS è una tecnica applicabile sia a materiali cristallini che amorfi e quasi sempre non distruttiva che permette di stimare le distanze interatomiche con un'incertezza di circa 0,02 Å, di riconoscere il numero e il tipo di atomi che circondano il fotoassorbitore e di stimare il disordine termico e statico del sistema.

La letteratura riporta pochi lavori in cui le tecniche XAS sono state utilizzate nell'ambito della ricerca sul particolato atmosferico [Qi2003, Wang2006, Majestic2007, Fittschen2008] a causa della difficoltà nell'ottenere tempo-macchina presso una sorgente di luce di sincrotrone e soprattutto della necessità di sperimentatori altamente specializzati sia nell'utilizzo della *beamline* sia nell'interpretazione dei dati.

In questo capitolo è stato presentato l'esperimento XAS svolto presso la facility del Sincrotrone Europeo a Grenoble (Francia), ove è stata utilizzata la tecnica EXAFS per sondare l'intorno chimico del ferro e del manganese in alcuni campioni di road dust raccolti all'interno dell'impianto di aerazione forzata del traforo del San Bernardo. Questo tipo di ricerca è innovativa perché in letteratura è presente un numero limitato di studi dedicati alla speciazione del ferro e del manganese in questa tipologia di campioni e in nessuno di questi viene utilizzata la tecnica EXAFS come strumento d'indagine. Inoltre questo studio può contribuire alla comprensione dei vari processi di formazione, trasformazione e dispersione in atmosfera degli inquinanti prodotti dai veicoli a motore.

Per estrarre il maggior numero di informazioni dalle analisi di questi campioni di road dust è stata studiata sia la regione EXAFS che quella XANES degli spettri acquisiti. Per valutare lo stato di ossidazione dei due metalli sono state indagate la forma e la posizione dei picchi della regione XANES [Wilke2001, Ressler2000]. Per individuare le principali specie chimiche dei due metalli nei vari campioni, i rispettivi spettri dei coefficienti di assorbimento nella regione XANES sono stati elaborati con gli algoritmi di calcolo di Principal Component Analysis (PCA) e Least Square Fitting (LSF) [Ressler2000]. Infine l'analisi dell'oscillazione del coefficiente di assorbimento nella regione EXAFS dello spettro, è servita per confermare e raffinare le informazioni ottenute con le tecniche precedentemente elencate, rivelando la struttura dell'intorno chimico dei due metalli e quindi delle principali specie presenti in ciascun campione.

Nello specifico le analisi statistiche effettuate utilizzando gli algoritmi di calcolo della PCA e della LSF suggeriscono che i campioni di road dust analizzati contengono varie specie chimiche del Fe e del Mn e in differenti quantità relative. Le specie maggioritarie individuate sono gli ossidi, i solfati e i cloruri di entrambi i metalli. Considerando le informazioni fornite da PCA e LSF e osservando le differenze degli spettri nella regione XANES è possibile suddividere i campioni in due e tre gruppi per quanto riguarda la speciazione del Fe e del Mn, rispettivamente (lo stato di ossidazione medio dei due metalli in questi campioni risulta quindi poco correlato). L'analisi EXAFS rivela una struttura locale dei due metalli compatibile con quella delle specie individuate tramite lo studio della regione XANES e la presenza di strutture amorfe o poco cristalline in tutti i campioni analizzati. In altre ricerche, effettuate su matrici analoghe [Huggins2000b, Qi2003, Tong2001, Wang2006, Ressler2000], sono state individuate la maggioranza delle specie chimiche rivelate in questo caso di studio (ossidi e solfati di Fe e Mn). L'insolito legame con il cloro invece, non individuato in bibliografia, è probabilmente dovuto al massiccio impiego di sale durante la stagione invernale per limitare il congelamento del manto stradale. Inoltre le specie individuate in questa ricerca sono compatibili con quelle rivelate con la tecnica XPS sondando i campioni

EXTPD<0063 e BCR-723. Non è stato infine rivelato un chiaro legame fra la granulometria, il sito di campionamento e la speciazione chimica dei due metalli nei vari campioni sondati; le variazioni osservate sono quindi probabilmente imputabili alla disomogeneità di questi ultimi. Per quanto riguarda i risultati EXAFS, è difficile risolvere il contributo fornito dalle varie specie presenti confrontando le strutture dei campioni sondati con quelle degli standard di riferimento. Questo perché alcuni ossidi dei due metalli sono caratterizzati da distanze interatomiche di prima e seconda shell confrontabili e anche perché il segnale dagli ioni pesanti come il ferro e il manganese nasconde parzialmente quello dei più leggeri (come il cloro e lo zolfo), in quanto più intenso.

Nello specifico, alla soglia del ferro, i risultati ottenuti tramite analisi XANES, PCA+LSF e EXAFS sono confrontabili: i campioni sono formati dalla miscela di composti Fe_3O_4 , FeCl_3 e FeSO_4 in percentuali variabili. La concentrazione relativa delle varie specie, nello specifico Fe_3O_4 e FeCl_3 , permette di suddividere i campioni in due gruppi: il primo è caratterizzato da una percentuale maggiore di Fe_3O_4 e quindi un valore medio dello stato di ossidazione del ferro inferiore a quello del secondo che è contraddistinto da una percentuale maggiore di FeCl_3 , corrispondente a uno stato di ossidazione più vicino a 3+. Ad eccezione dei campioni BCR-723 e B<0063, le suddivisioni operate basandosi sulle informazioni fornite dalle tre tecniche coincidono.

Alla soglia del manganese invece, i risultati ottenuti con queste tre tecniche non sono totalmente confrontabili, quindi lo studio sulla speciazione chimica del Mn deve essere auspicabilmente approfondita. Nello specifico, le informazioni ottenute studiando la regione XANES dello spettro (posizione in energia del MIP) sono incoerenti con quelle ricavate con le altre due tecniche (PCA+LSF), che sono invece generalmente consistenti con la determinazione della struttura locale (EXAFS). In generale è comunque possibile affermare che, ad eccezione di BCR-723, tutti i campioni sono formati da una miscela di Mn_3O_4 , MnCl_2 più una percentuale di MnSO_4 al limite della rilevabilità. Infine, la concentrazione relativa delle specie Mn_3O_4 e MnCl_2 permette di suddividere i campioni in tre gruppi che corrispondono con la classificazione ottenibile considerando la forma degli spettri nella regione XANES.

Come per il ferro, le variazioni della percentuale relativa delle componenti sono probabilmente dovute unicamente all'alto grado di disomogeneità dei campioni.

Capitolo 8

IBIL

Durante i tre anni di dottorato sono stati inoltre svolti alcuni esperimenti con un'altra tecnica che non rientra nella prassi sperimentale della ricerca nel campo delle Scienze Ambientali: la spettroscopia IBIL (Ion Beam Induced Luminescence). Con questa tecnica, basata sullo studio delle bande visibile (400-700 nm) e Ultra Violetto (UV) (10-400 nm) dello spettro elettromagnetico emesso da campioni solidi eccitati dall'incidenza di un fascio ionico (H^+ , He^+ o N^+), è possibile rivelare la presenza di composti caratterizzati da specifici legami atomici perché la luminescenza a queste lunghezze d'onda è legata ai processi di transizione energetica degli elettroni più esterni⁹⁵ o ai difetti del reticolo cristallino di un minerale. In questo capitolo viene presentata l'analisi preliminare di alcuni campioni di road dust prelevati nell'impianto di areazione forzata del traforo del San Bernardo. Lo scopo di questo studio è valutare le potenzialità applicative di questa tecnica per lo studio di matrici ambientali complesse come il road dust.

8.1 La tecnica IBIL

Le attrezzature necessarie per allestire una linea che sfrutti le potenzialità della tecnica IBIL sono presenti nei laboratori di fisica dotati di un acceleratore di particelle. In un tipico apparato IBIL il fascio di ioni opportunamente selezionati⁹⁶ incide sul campione inserito in una camera da vuoto spinto. La luce emessa dal campione viene raccolta da un fascio di fibre ottiche di 1 mm di diametro; viene dispersa da uno spettrometro ottico con un grating di 150 righe mm^{-1} , quindi le varie intensità rivelate in funzione della lunghezza d'onda vengono registrate da un rivelatore a CCD raffreddato ad azoto formato da una matrice di 1340×100 pixel⁹⁷. Tipicamente uno spettro IBIL viene acquisito in un tempo compreso fra circa 1 e 20 secondi variabile in funzione della luminescenza intrinseca del campione sondato e delle caratteristiche del fascio incidente.

Nelle figure 8.1 e 8.2 vengono mostrati alcuni particolari della linea utilizzata per le analisi IBIL ai Laboratori Nazionali di Legnaro – Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (LNL-INFN). Nello specifico la Fig. 8.1 mostra il condotto percorso dal fascio di ioni e la camera da vuoto in primo piano, la Fig. 8.2 la camera da vuoto con le frecce rossa e gialla che indicano la ruota porta campioni e la fibra ottica, rispettivamente.

⁹⁵ L'emissione di luce visibile in seguito all'interazione fra un fascio di ioni e gli atomi del campione analizzato è dovuta al riassetto elettronico degli atomi che compongono le molecole luminescenti. Quando il fascio incidente ionizza un atomo del campione eccitando degli elettroni appartenenti alle shell più esterne il riassetto energetico coinvolge solamente gli elettroni esterni; quando invece la ionizzazione avviene nelle shell più interne (K o L) viene innescato un riassetto in cascata che interessa progressivamente tutte le shell dell'atomo ionizzato. In quest'ultimo caso il riassetto comincia con l'emissione X associata a una vacanza interna, che viene colmata da un elettrone appartenente ad una shell più esterna e che, a sua volta, crea una vacanza nella shell di provenienza. Questo processo, denominato "cascading", continua fino a che l'ultima vacanza viene colmata da un elettrone libero, con l'emissione quindi di fotoni con rispettiva energia pari alle differenze di energia degli elettroni nelle varie shell. Quando il riassetto raggiunge le shell più esterne la radiazione elettromagnetica emessa dagli atomi eccitati rientra nella banda della luce visibile.

⁹⁶ Le caratteristiche di un tipico fascio di ioni utilizzato per questa tecnica sono:

energia = 1-5 MeV;

area della sezione incidente = 1-30 mm^2 ;

corrente media = 1-10 nA.

⁹⁷ L'utilizzo di un rivelatore a CCD per l'acquisizione di spettri IBIL consente la raccolta contemporanea dell'intera gamma di λ (da circa 300 a circa 800 nm) evitando le distorsioni spettrali fra le varie λ indotte dalla degradazione del campione durante l'irraggiamento e limitando il contributo del rumore di fondo.

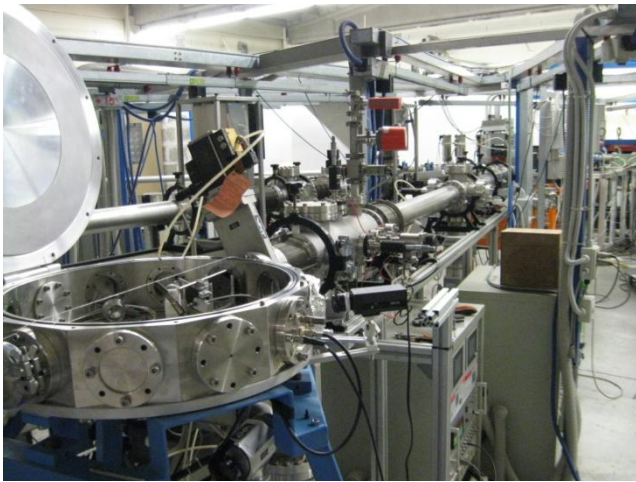


Fig. 8.1: Condotto percorso dal fascio di ioni e camera da vuoto della linea utilizzata nei Laboratori Nazionali di Legnaro per le analisi IBIL

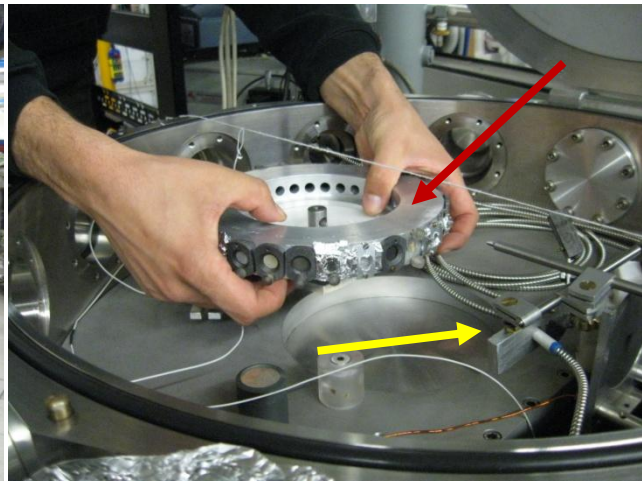


Fig. 8.2: Camera da vuoto utilizzata nei Laboratori Nazionali di Legnaro per le analisi IBIL; le frecce rossa e gialla indicano la ruota porta campioni e la fibra ottica, rispettivamente

Un tipico spettro IBIL presenta in ascissa le lunghezza d'onda dei fotoni emessi dal campione e in ordinata il numero di conteggi rivelati per ogni λ . Le intensità dei diversi picchi rivelati vengono successivamente corrette in funzione delle varie risposte spettrali, del cammino ottico e del rivelatore. Con la stessa attrezzatura è possibile rivelare una singola λ e monitorare in funzione del tempo l'intensità di emissione del campione, valutando così la variazione strutturale delle molecole luminescenti in funzione dell'irraggiamento ionico. La decrescita nel tempo dell'intensità di luminescenza prodotta dall'eccitazione da parte degli ioni incidenti sul campione è dovuta al fenomeno di quenching e ai meccanismi di auto-assorbimento nelle zone vicine ai siti di emissione (colour centres). La diminuzione della resa di luminescenza durante l'irraggiamento è una misura indiretta del tasso di danneggiamento del campione; la resistenza alla radiazione viene empiricamente quantificata con il valore di densità d'energia necessaria per ridurre del 50% la luminescenza iniziale del campione ($\phi_{1/2}$) [Quaranta2007, Quaranta2008]. La lunghezza d'onda tipicamente indagata è quella centrata su un massimo dello spettro totale di luminescenza precedentemente acquisito. L'andamento della curva di degrado è funzione delle caratteristiche del fascio incidente, della lunghezza d'onda rivelata e ovviamente della composizione chimica del campione sondato. Nella maggioranza dei casi l'intensità del picco di luminescenza di un campione decresce nel tempo poiché il fascio incidente altera la struttura delle molecole luminescenti. In particolari situazioni però il fascio promuove la formazione di nuovi composti che determinano una sensibile crescita iniziale dell'intensità di luminescenza. La figura 8.3 mostra le due tipologie di spettri che possono essere acquisiti sfruttando le potenzialità di questa tecnica. Il primo (Fig. 8.3a) mostra gli spettri di luminescenza normalizzati rivelati sondando diversi pigmenti con base ZnO. In ascissa sono riportate le lunghezza d'onda dei fotoni emessi dal campione e in ordinata il numero di conteggi rivelati per ogni λ . Il secondo (Fig. 8.3b) riporta l'intensità di luminescenza (ordinata) rivelata sondando una singola λ in funzione del flusso degli ioni incidenti (ascissa). I campioni sondati sono gli stessi del grafico di Fig. 8.3a e le λ rivelate per ognuno sono riportate in legenda.

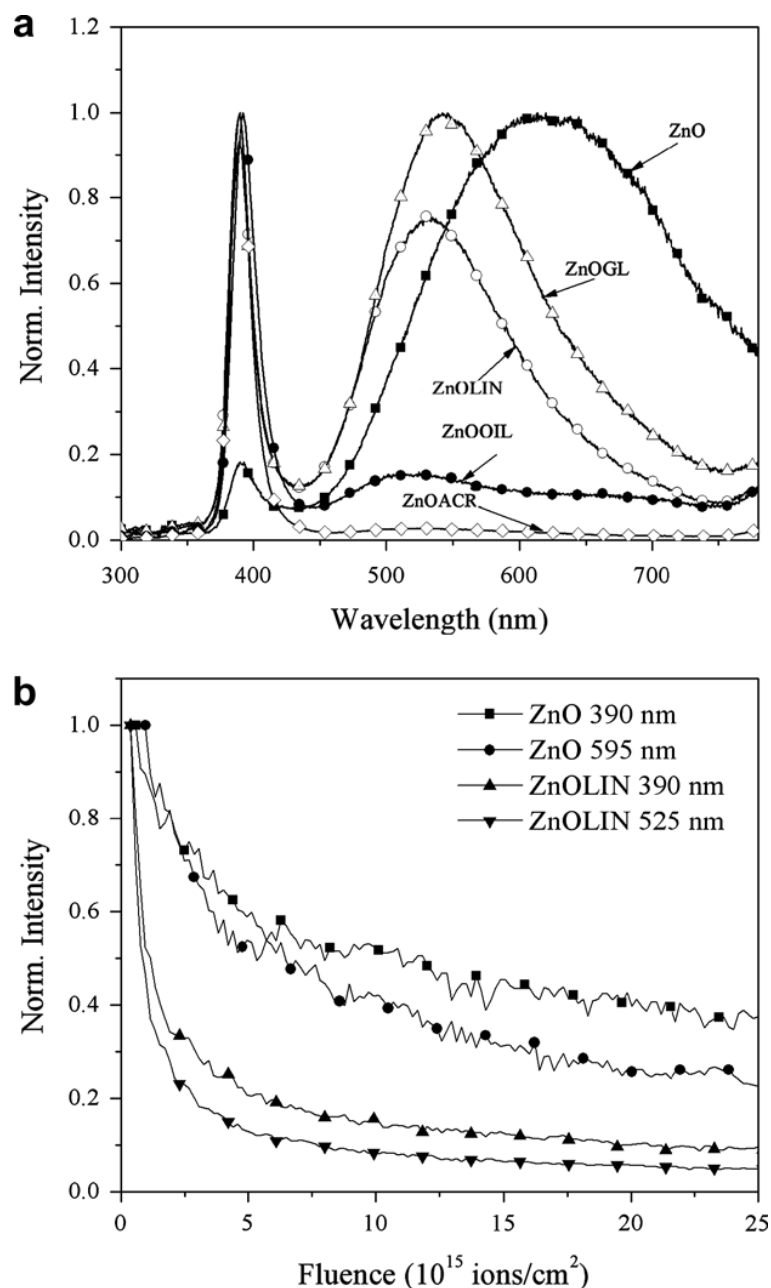


Fig. 8.3: (a) Spettri di luminescenza normalizzati acquisiti sondando diversi pigmenti con base ZnO. (b) Intensità di luminescenza rivelata sondando una singola λ in funzione del flusso degli ioni incidenti. I campioni sondati sono gli stessi del grafico (a) e le λ rivelate per ognuno sono riportate in legenda [Quaranta2008].

Di fatto i principi fisici su cui si basa la tecnica IBIL sono molto simili a quelli della Catodoluminescenza (CL), che viene utilizzata soprattutto per caratterizzare le superfici dei materiali semiconduttori e per le analisi di routine nell'ambito delle scienze della terra, come lo studio dei minerali. IBIL invece è una tecnica che analizza il bulk perché, modificando le caratteristiche del fascio di ioni incidente, è possibile sondare profondità progressivamente maggiori⁹⁸ arrivando fino ad alcune decine di micron. Per quanto riguarda la caratterizzazione delle superfici risulta infatti meno sensibile della CL per la rivelazione di contaminanti superficiali [Townsend2007]. Analizzando uno spettro IBIL non è però attualmente possibile definire con precisione i processi di riassetto energetico che hanno contribuito alla sua rivelazione [Huddle2007] e valutare

⁹⁸ Aumentando la massa dello ione incidente diminuisce la profondità di penetrazione nel campione e l'intensità di luminescenza a parità degli altri parametri.

quantitativamente la concentrazione delle specie luminescenti nonostante queste ultime siano correlate all'intensità dei picchi rivelati.

Recentemente la tecnica IBIL è stata utilizzata per testare la resistenza alla radiazione di scintillatori organici durante l'irraggiamento con varie tipologie di fascio⁹⁹ [Quaranta2007]. Molti composti organici in seguito all'irraggiamento ionico emettono luce visibile prodotta dalle transizioni energetiche degli elettroni delocalizzati legati ai gruppi aromatici. Il flusso di ioni incidente produce il deterioramento del materiale organico e la conseguente trasformazione della zona analizzata in strati di grafite o carbonio amorfo. Durante il deterioramento lo spettro IBIL cambia di forma e l'intensità dei vari picchi varia a causa della formazione di diversi tipi di radicali liberi che possono emettere luce o possono aggregarsi in nuovi gruppi organici fluorescenti. La tecnica IBIL, oltre a venir utilizzata per la caratterizzazione di materiali sintetici, presenta notevoli potenzialità applicative nell'ambito delle scienze della terra, ad esempio nello studio dei difetti e delle impurezze del reticolo cristallino di minerali naturali e sintetici.

I gruppi di ricerca che utilizzano questa tecnica sono relativamente pochi e la letteratura che ne parla è scarsa. Nei principali lavori pubblicati vengono confrontate le informazioni fornite da questa ed altre tecniche, come PIXE¹⁰⁰ e RBS, che si basano su principi fisici differenti [Townsend2007]. Ad esempio, Malmqvist et al. [Malmqvist1996] sfruttano la complementarità delle informazioni fornite da IBIL e PIXE per la caratterizzazione di campioni geologici.

8.2 Analisi campioni

Le analisi dei campioni di road dust presentate in questo capitolo sono state effettuate presso i Laboratori Nazionali di Legnaro –Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (LNL-INFN). I campioni sono stati pressati in pellets di diametro 13 mm e spessore circa 2 mm. Per limitare il loro caricamento, dovuto all'assorbimento del fascio incidente, sono stati avvolti in una retina metallica e collegati alla messa a terra del porta campioni (vedi Fig. 8.2).

Nella tabella 8.1 sono elencati i campioni analizzati e le condizioni sperimentali utilizzate.

⁹⁹ Il progressivo degrado della luminescenza varia in funzione della resistenza intrinseca alla radiazione del campione analizzato.

¹⁰⁰ I fasci di ioni utilizzati nelle tecniche IBIL e PIXE hanno caratteristiche simili; il danno che possono produrre può essere irreversibile se la resistenza del campione all'irraggiamento non è elevata [Huddle2007].

Campione	Fascio di particelle	Energia fascio (MeV)
2<0063	H ⁺	3.5
2_0063-250	H ⁺	3.5
3<0063	α	1.8
3_0063-0250	α	1.8
4<0063	H ⁺	3.5
A<0063	H ⁺	3.5
B<0063	H ⁺	3.5
	α	4.5
EXTM<0063	H ⁺	3.5
EXTM_0063-0250	α	1.8
EXTPP<0063	H ⁺	3.5
	α	4.5
EXTPD<0063	H ⁺	3.5
GALSUP<0063	H ⁺	3.5
PA<0063	H ⁺	3.5
PA_0063-0250	α	1.8
BCR-723	α	1.8

Tab. 8.1: Campioni di road dust analizzati e condizioni sperimentali utilizzate

Il tempo di acquisizione utilizzato per rivelare lo spettro di luminescenza di ciascun campione è di circa 20 secondi. Questo, dopo aver sottratto il fondo acquisito dal rivelatore in assenza di fascio incidente, viene successivamente normalizzato per la carica totale che ha inciso sul campione durante l'analisi. Questi spettri presentano in ascissa le lunghezza d'onda dei fotoni emessi dal campione e in ordinata il numero di conteggi rivelati per ogni λ .

I grafici dei degni della luminescenza invece presentano in ascissa la densità di energia cumulativa assorbita dal campione¹⁰¹ e in ordinata l'intensità di luminescenza rivelata ad una definita lunghezza d'onda.

Il grafico in Fig. 8.4 mostra gli spettri di luminescenza acquisiti sondando due campioni di road dust con un fascio di protoni di energia 3.5 MeV. L'area della sezione del fascio incidente è 1 mm². Per ogni campione sono state sondate due regioni (a-b). Il grafico in Fig. 8.5 mostra gli stessi spettri normalizzati al valore massimo d'intensità rivelata.

$$^{101} \frac{MeV}{cm^3} \text{ cumulativa} = \frac{E}{Vol} \cdot \frac{i}{q} \cdot t$$

Con:

E = energia degli ioni incidenti (MeV);

Vol = volume del campione sondato (cm³) dato dal prodotto dell'area irraggiata per la profondità di penetrazione;

i = corrente totale di ioni che ha inciso sul campione (A);

q = carica elementare (1,602 10⁻¹⁹ C);

t = tempo di esposizione (s).

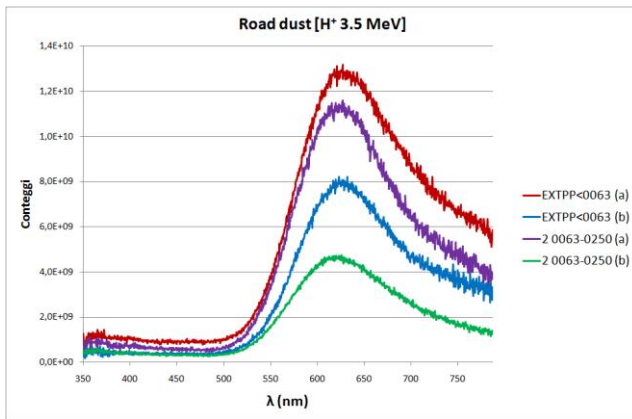


Fig. 8.4: Spettri di luminescenza di due campioni di road dust rivelati sondando due zone diverse dello stesso campione

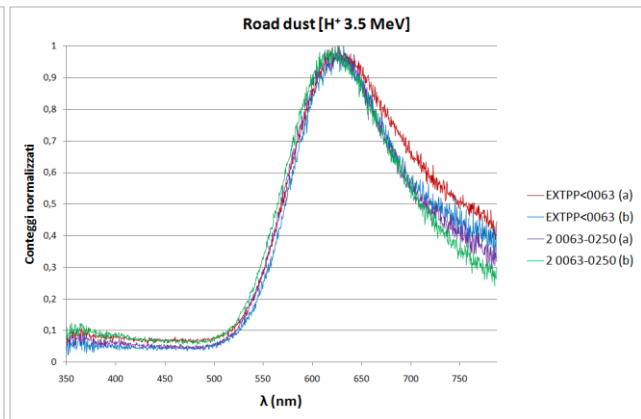


Fig. 8.5: Spettri di luminescenza normalizzati di due campioni di road dust rivelati sondando due zone diverse dello stesso campione

Studiando i due grafici di Fig. 8.4 e 8.5 è interessante notare che:

- Le specie luminescenti sono disomogeneamente distribuite perché le intensità dei picchi rivelati, su diverse aree dello stesso campione, sono diverse. La disomogeneità non dipende dalla granulometria infatti sia il campione EXTPP<0063 (granulometria inferiore a 63 μm) che il campione 2_0063-0250 (fra 63 e 250 μm) presentano coppie di spettri caratterizzati da intensità di luminescenza differenti.
- Le specie chimiche luminescenti sono presenti in entrambi le classi granulometriche in concentrazioni confrontabili infatti le coppie di spettri EXTPP<0063 (a), 2_0063-0250 (a) e EXTPP<0063 (b), 2_0063-0250 (b) presentano picchi di luminescenza con intensità dello stesso ordine di grandezza. Probabilmente le specie luminescenti sono adsorbite alla matrice porosa dei campioni e la loro concentrazione, nei vari campioni e all'interno dello stesso campione, varia in funzione di parametri che non dipendono dalla granulometria.
- Le coppie di spettri normalizzati dei campioni EXTPP<0063 e 2_0063-0250 sono diversi solamente per lunghezze d'onda superiori a 650 nm e 700 nm, rispettivamente. Anticipando quello che verrà ampiamente descritto in seguito, questa differenza è probabilmente legata ai diversi rapporti fra le concentrazioni delle varie specie chimiche luminescenti nelle diverse aree sondate.

Le figure 8.6 e 8.7 mostrano invece gli spettri acquisiti sondando tutti i campioni di road dust precedentemente elencati. Nello specifico il grafico in Fig. 8.6 si riferisce a dieci campioni sondati con un fascio di protoni di energia 3.5 MeV (area fascio incidente 1 mm^2) mentre in Fig. 8.7 sono riportati gli spettri di quattro campioni e dello standard BCR-723 irraggiati con un fascio di particelle α di energia 1.8 MeV (area fascio incidente 8 mm^2). Quest'ultimo presenta due scale delle ordinate; gli spettri dei campioni di road dust fanno riferimento a quella di sinistra (0 - $1,8 \cdot 10^9$ conteggi) mentre quello dello standard BCR-723 a quella di destra (0 - $7 \cdot 10^9$ conteggi).

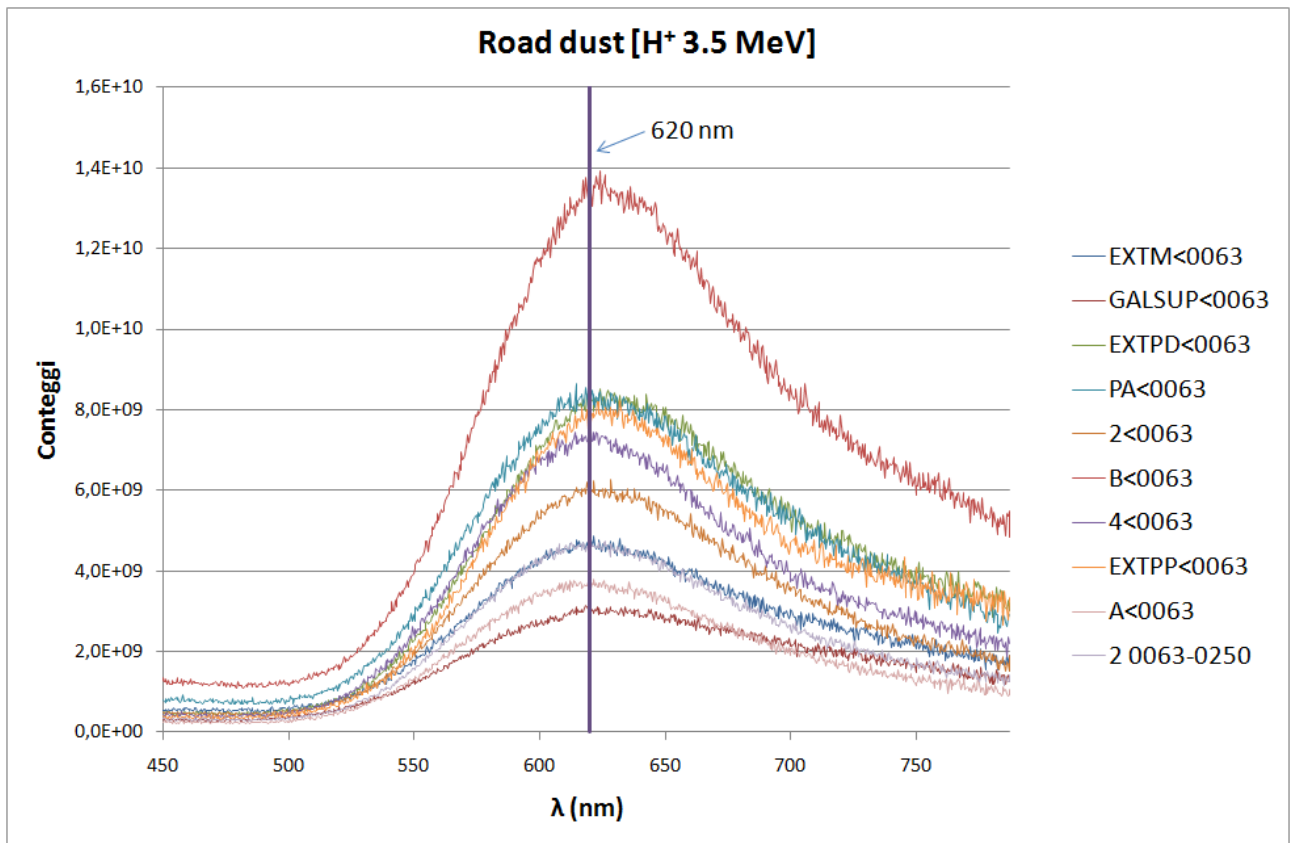


Fig. 8.6: Spettri di luminescenza di dieci campioni di road dust

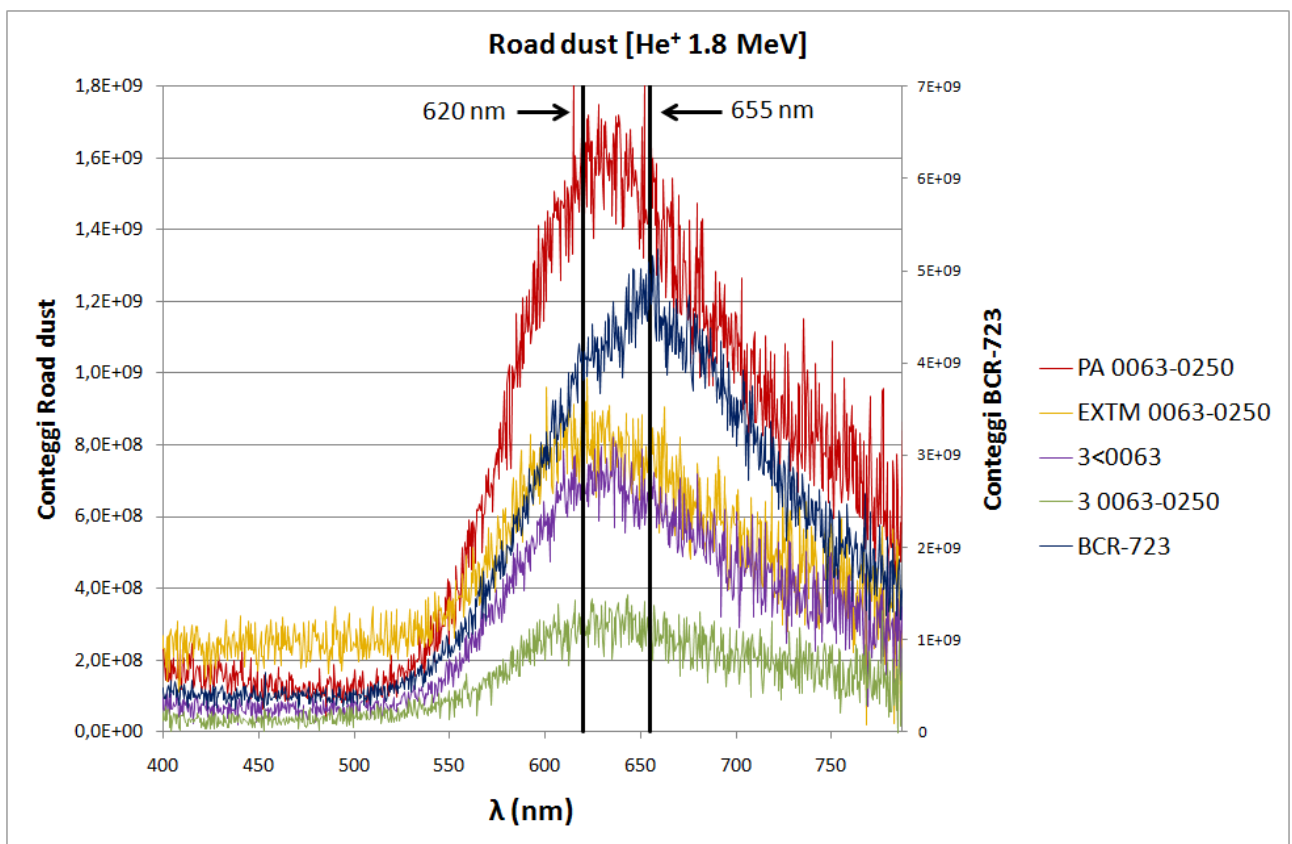


Fig. 8.7: Spettri di luminescenza di quattro campioni di road dust e dello standard BCR-723

Studiando i grafici di Fig. 8.6 e 8.7 è interessante notare che:

- Tutti i picchi rivelati sono asimmetrici.
- I picchi negli spettri dei campioni di road dust sono localizzati nella zona compresa fra 610 e 630 nm. Lo standard BCR-723 invece presenta un picco centrato a circa 655 nm.
- I grafici normalizzati rivelati sondando i campioni di road dust con protoni e particelle α presentano un andamento confrontabile¹⁰² nella zona dello spettro compreso fra 450 e 650 nm mentre sono dissimili per lunghezze d'onda maggiori di 650 nm.

Le diverse posizioni dei picchi di luminescenza e la loro asimmetria suggeriscono che i campioni siano composti da più specie luminescenti con picchi di emissione non risolvibili con questo apparato strumentale e che i differenti rapporti di concentrazione fra queste ultime siano la causa della differenza degli spettri per lunghezze d'onda maggiori di 650 nm¹⁰³. Osservando le intensità dei picchi rivelati è chiaro inoltre che la concentrazione delle specie luminescenti è sensibilmente diversa nei vari campioni di road dust. A causa della assodata disomogeneità dei questi ultimi, non è possibile affermare che la concentrazione sia funzione della granulometria nonostante i campioni 2<0063 e 2_0063-0250 in Fig. 8.6 e i campioni 3<0063 e 3_0063-0250 in Fig. 8.7 suggeriscano che la frazione più fine contiene quantità maggiori di specie luminescenti rispetto quella più grossolana.

Lo studio dei grafici delle figure 8.8, 8.9 e 8.10 conferma l'ipotesi dell'esistenza di più specie luminescenti presenti nei vari campioni in concentrazioni diverse. Nello specifico i grafici in Fig. 8.8 mostrano il degrado della luminescenza di due campioni di road dust e dello standard polimerico Ne102 (con le rispettive linee di tendenza) irradiati con un fascio di particelle α di energia 4.5 MeV. Le lunghezze d'onda indagate sono 450, 610 e 440 nm per i campioni B<0063, EXTTP<0063 e Ne102, rispettivamente. L'area della sezione del fascio incidente è 0.25 mm² e la relativa profondità media di penetrazione¹⁰⁴ nei campioni di road dust è 16 μ m. Tutti i grafici sono normalizzati per l'intensità di luminescenza massima rivelata¹⁰⁵.

¹⁰² Il confronto è stato effettuato analizzando sottogruppi non disgiunti di tre spettri del gruppo di campioni sondati con protoni e sottogruppi non disgiunti di due spettri del gruppo di campioni sondati con particelle α . La contemporanea sovrapposizione di tutti gli spettri non permette di evidenziare chiaramente le diversità soprattutto fra gli spettri da fascio α perché questi ultimi sono caratterizzati da un basso rapporto segnale/rumore.

¹⁰³ Per escludere ogni tipo di contaminazione legata alla manipolazione del campione è stato sondato un campione di ferro metallico (non luminescente) maneggiato come i campioni di road dust. Lo spettro risulta confrontabile con il rumore di fondo registrato con fascio spento. Per queste ragioni è possibile affermare che tutti i campioni contengono le stesse specie luminescenti che non derivano da contaminazioni esterne.

¹⁰⁴ Supponendo che la profondità di penetrazione delle particelle del fascio incidente abbia una distribuzione gaussiana, con "profondità media di penetrazione" si intende la profondità a cui viene registrato il massimo della curva gaussiana.

¹⁰⁵ I picchi che caratterizzano la curva di degrado della luminescenza sono legati alla fluttuazione della corrente del fascio incidente durante l'analisi. Questo tipo di oscillazioni sarebbero eliminabili normalizzando il grafico per i valori istantanei di corrente del fascio ma tipicamente l'apparato utilizzato per rivelare questi spettri registra solamente la carica totale che ha inciso sul campione. Dividendo quest'ultima per il tempo totale di irraggiamento si ottiene la corrente media del fascio incidente.

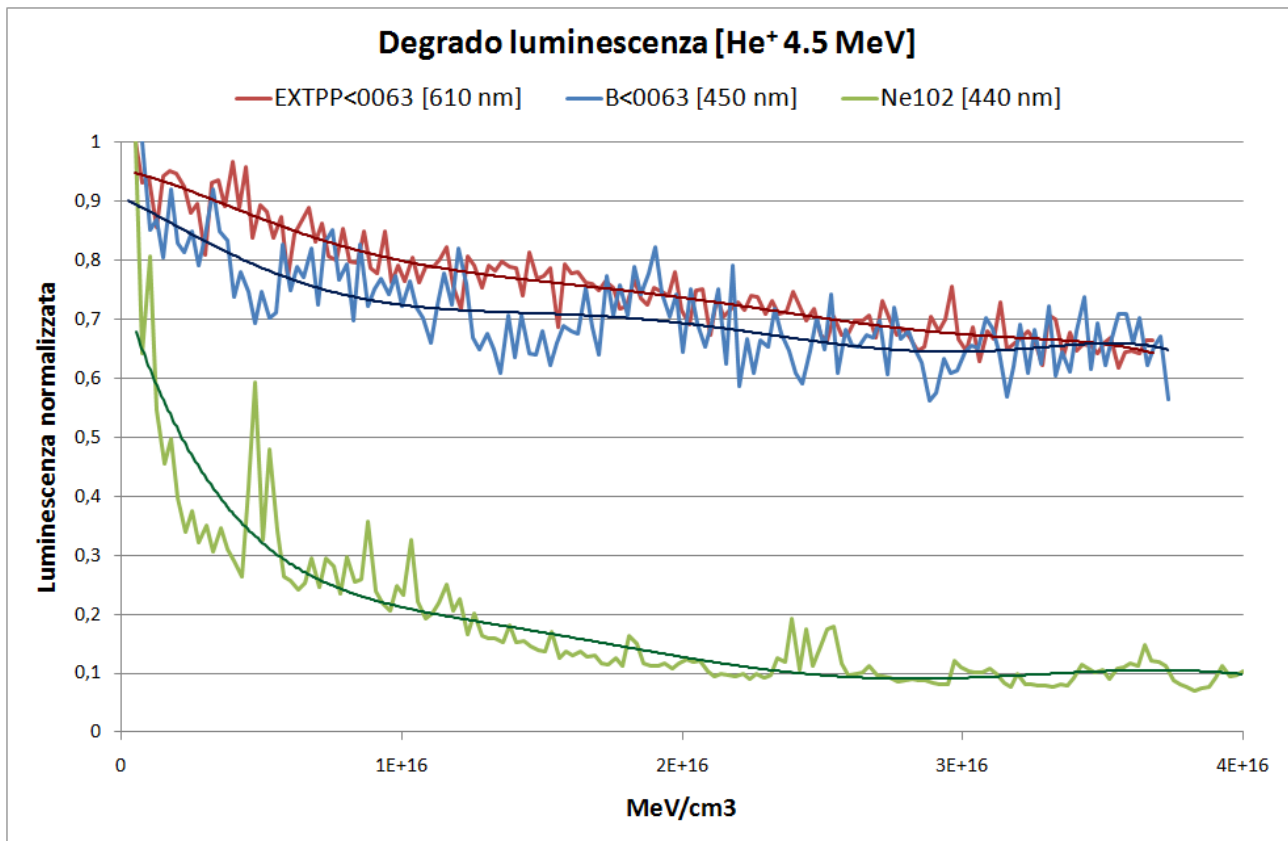


Fig. 8.8: Degradamento luminescenza campioni di road dust EXTPD<0063 e B<0063 e dello standard Ne102 valutato sondando le λ 610, 450 e 440 nm, rispettivamente

I grafici di Fig. 8.9 e Fig. 8.10 mostrano invece gli spettri di luminescenza rivelati in tempi diversi dei campioni EXTPP<0063 e B<0063, rispettivamente. Gli spettri “Prima” e “Dopo” di ciascun grafico e i degradi di Fig. 8.8 sono stati rivelati sondando le stesse aree dei campioni EXTPP<0063 e B<0063. “Prima” e “Dopo” sono stati rivelati rispettivamente prima e dopo aver monitorato il degrado del relativo campione, in ogni spettro è indicata la lunghezza d’onda sondata per rivelare i degradi di Fig. 8.8.

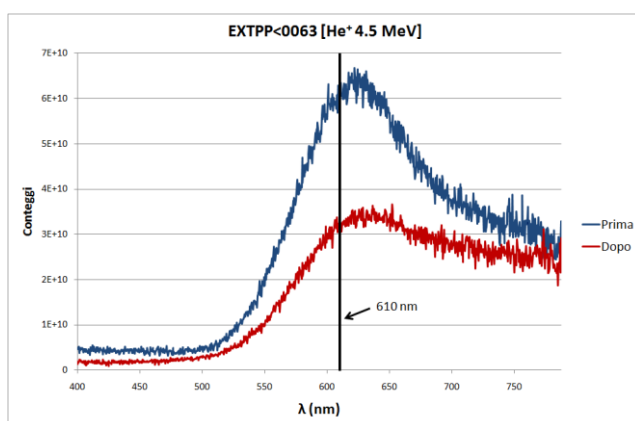


Fig. 8.9: Spettri di luminescenza del campione EXTPP<0063 rivelati prima e dopo aver irradiato il campione per valutarne il degrado

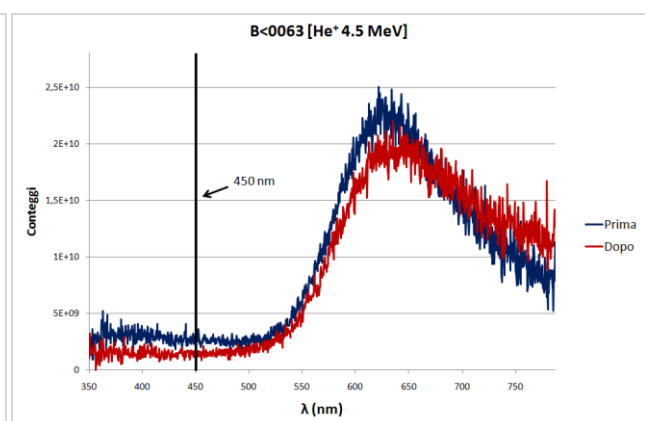


Fig. 8.10: Spettri di luminescenza del campione B<0063 rivelati prima e dopo aver irradiato il campione per valutarne il degrado

Studiando i grafici presenti nelle Fig. 8.8, 8.9 e 8.10 si osserva che:

- I campioni di road dust sono più resilienti dello standard Ne102 all'irraggiamento perché il decadimento della luminescenza dei campioni è inferiore a quello dello standard. Infatti il valore di densità d'energia necessaria per ridurre del 50% la luminescenza iniziale ($\phi_{1/2}$) dei campioni di road dust è superiore a $3,5 \cdot 10^{11} \text{ MeVcm}^{-3}$ mentre quello di Ne102¹⁰⁶ è circa $1,4 \cdot 10^{11} \text{ MeVcm}^{-3}$.
- La luminescenza del campione B<0063 è diminuita in seguito all'irraggiamento solamente per le λ inferiori a circa 665 nm.
- L'intensità di luminescenza del campione EXTPP<0063 è diminuita in seguito all'irraggiamento in tutte le λ rilevate. La percentuale di diminuzione¹⁰⁷ oscilla fra il 40-50% per le λ comprese fra circa 520 e 650 nm (il valore massimo è a circa 610 nm); per le λ comprese fra circa 650 e 780 nm questa percentuale decresce linearmente dal 40 % al 15%.
- I decadimenti dell'intensità di luminescenza rivelati studiando le due λ (450 – 610 nm) nei due differenti campioni di road dust sono confrontabili.

Considerando le osservazioni elencate nei precedenti punti e ricordando che tutti gli spettri acquisiti sono asimmetrici è quindi verosimile che il picco caratteristico di questi campioni sia formato dai contributi di almeno due specie luminescenti con differente resistenza alla radiazione. La specie più resistente è responsabile dell'asimmetria degli spettri poiché luminesce principalmente a λ maggiori di quella del picco rivelato (620 nm). La geometria dello spettro nella zona centrale del picco e con λ inferiori a quest'ultimo è invece legata quasi esclusivamente alla fotoemissione della specie meno resistente alla radiazione. I diversi rapporti fra le concentrazioni di queste specie potrebbero essere la causa delle differenze fra gli spettri dei vari campioni mostrati in Fig. 8.6 e 8.7. Secondo questa ipotesi lo spettro acquisito sondando lo standard BCR-723 differisce da quelli dei campioni di road dust perché è composto prevalentemente dalla specie più resistente alla radiazione¹⁰⁸.

Per caratterizzare e individuare le potenziali sorgenti delle specie luminescenti contenute nei campioni di road dust analizzati sono state sondate alcune porzioni dei seguenti materiali:

- washcoat prelevato da diverse tipologie di convertitori catalitici;
- materiale raccolto in vari punti dell'impianto di espulsione dei gas esausti di diversi veicoli a motore;
- materiale raccolto in vari punti dell'impianto di aspirazione dell'aria di diversi veicoli a motore;
- pastiglie di freni;
- copertoni¹⁰⁹.

Oltre a queste sorgenti di particolato che sicuramente contribuiscono alla formazione dei campioni di road dust analizzati in questa sessione di misure sono stati acquisiti gli spettri di:

- Un campione di grafite per indagare la presenza di carbonio inorganico nei campioni precedentemente analizzati.

¹⁰⁶ L'intensità iniziale del picco di luminescenza sondato dello standard Ne102 (440 nm) è 2 ordini di grandezza superiore a quella del picco del campione EXTPP<0063 (610 nm).

¹⁰⁷ $percentuale\ di\ diminuzione_i = \left[1 - \frac{I\lambda_i\ Dopo}{I\lambda_i\ Prima} \right]$

Con:

$I\lambda_i\ Dopo$ = intensità di luminescenza alla λ_i dopo l'irraggiamento;

$I\lambda_i\ Prima$ = intensità di luminescenza alla λ_i prima dell'irraggiamento.

¹⁰⁸ Si ricorda che il campione BCR-723 è uno standard certificato di road dust raccolto nel 1996 in un sito differente da quello dei campioni di road dust analizzati in questa tesi di dottorato.

¹⁰⁹ Solamente lo spettro di luminescenza di questo materiale è confrontabile con quello del fondo.

- Un campione di carta. Quest'ultima viene sondata durante ogni sessione di misura per valutare le dimensioni del fascio incidente¹¹⁰.

Per valutare l'omogeneità dei campioni sopraelencati sono state sondate tre diverse aree di ciascuno. Queste analisi hanno dimostrato che:

- Ogni campione contiene una singola specie luminescente o più specie i cui rapporti fra le concentrazioni sono costanti nel campione perché i tre spettri normalizzati sono completamente sovrapponibili.
- Le concentrazioni delle specie luminescenti sono disomogenee perché le intensità dei picchi nei tre spettri non normalizzati sono diverse.

Nella Fig. 8.11 vengono riportati gli spettri di luminescenza sei campioni di washcoat prelevati da varie tipologie di convertitori catalitici (fascio di protoni di energia 1.8 MeV, area fascio incidente 1 mm²). Il grafico presenta due scale delle ordinate; gli spettri dei campioni NEW, OLD, OLDER fanno riferimento a quella di sinistra (0 - 10¹² conteggi) mentre quelli dei campioni ESTERNO, INTERMEDIO, INTERNO a quella di destra (0 - 6 · 10¹⁰ conteggi).

Il campione NEW è stato prelevato da un convertitore catalitico nuovo con monolite ceramico di una FIAT 600; il campione OLD è stato prelevato da un convertitore catalitico semiesausto (70 kKm) con monolite ceramico di una Lancia Y; il campione OLDER è stato prelevato da un convertitore catalitico esausto (>120 kKm) con monolite ceramico di una AUDI A6. I campioni INTERNO, INTERMEDIO, ESTERNO sono stati prelevati dallo stesso convertitore catalitico semi esausto (50 kKm) di una FIAT 600, nelle regioni interne, intermedie e esterne del monolite metallico, rispettivamente.

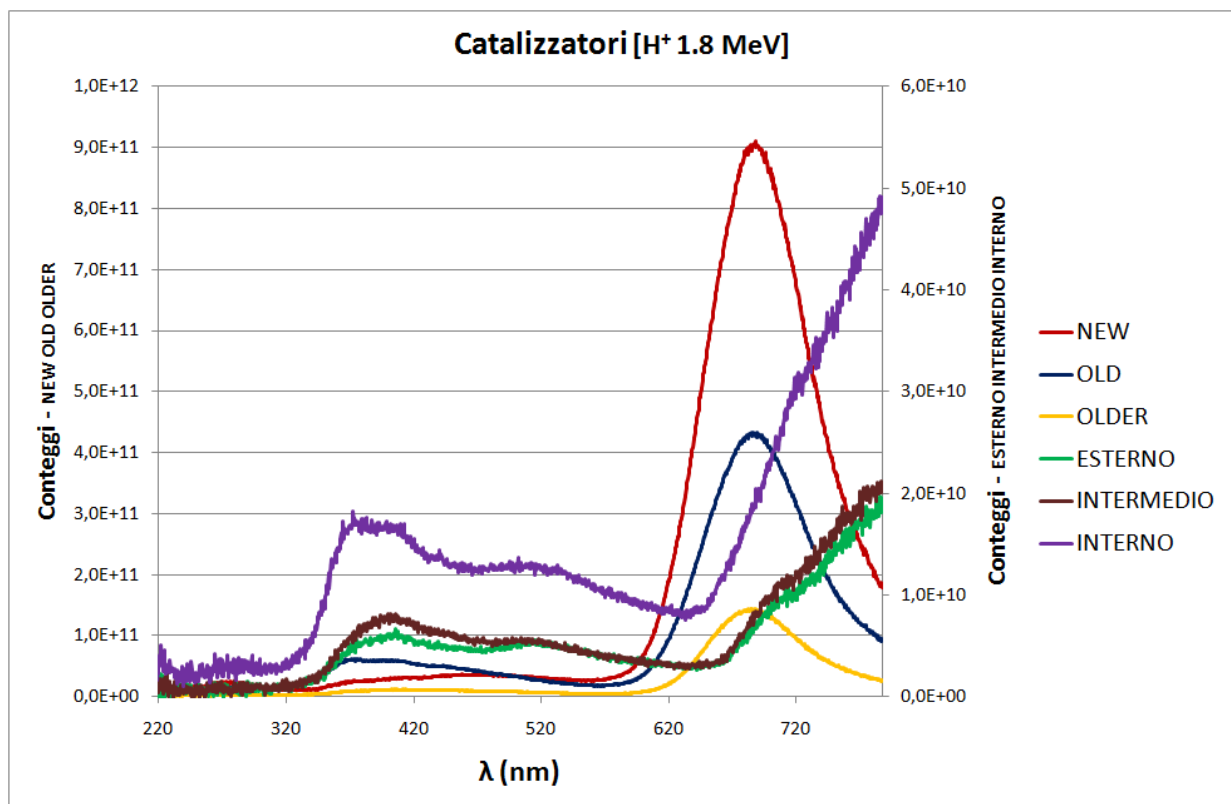


Fig. 8.11: Spettri di luminescenza di sei campioni di washcoat prelevati da vari convertitori catalitici

¹¹⁰ Il fascio incidente brucia la carta dopo alcuni minuti di irraggiamento. Il tempo necessario per carbonizzare la carta è funzione dell'energia del fascio e del tipo di particelle accelerate. L'area carbonizzata ha le stesse dimensioni del fascio che incide sui campioni.

Il grafico in Fig. 8.12 mostra gli stessi spettri di Fig. 8.11 normalizzati per il valore massimo d'intensità rivelata. In alto a sinistra è evidenziato un ingrandimento degli spettri dei campioni NEW, OLD, OLDER nella zona compresa fra 220 e 570 nm.

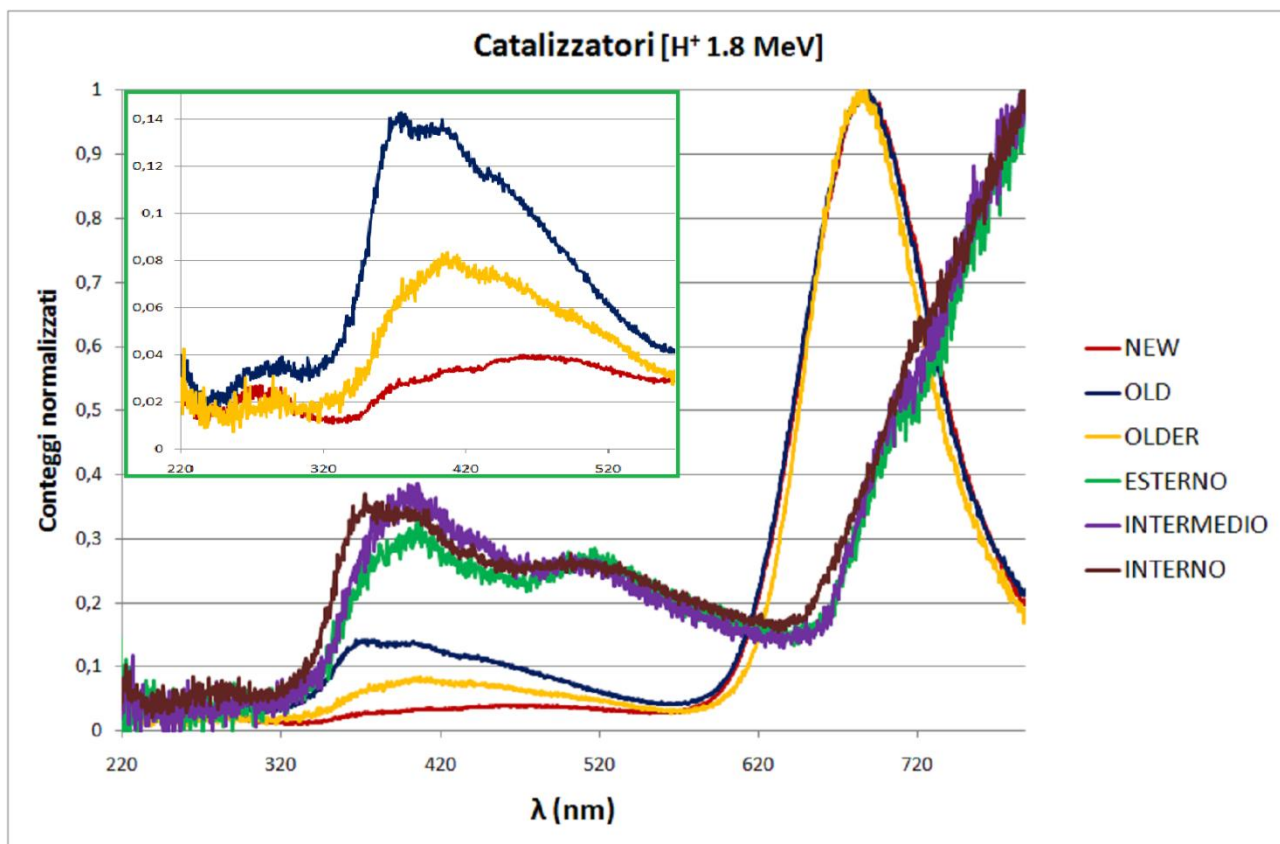


Fig. 8.12: Spettri di luminescenza normalizzati di sei campioni washcoat prelevati da vari convertitori catalitici

Le informazioni interessanti che si possono estrarre studiando i grafici delle Fig. 8.11 e 8.12 sono:

- L'intensità di luminescenza del picco centrato a 680 nm degli spettri dei convertitori catalitici con monolite ceramico diminuisce con l'aumento dell'usura della marmitta catalitica.
- L'intensità di luminescenza dei tre spettri variano in funzione della distanza dal centro del monolite metallico.
- Gli spettri acquisiti sondando i convertitori catalitici con monolite ceramico sono diversi da quelli con monolite metallico ed entrambi non presentano picchi centrati a 620 nm.
- Gli spettri acquisiti sondando il washcoat adeso ai monoliti ceramici¹¹¹ presentano un'intensità media di luminescenza superiore a quella del washcoat adeso ai monoliti metallici.

Considerando le osservazioni elencate nei precedenti punti è chiaro che in commercio esistono almeno due tipologie di washcoat che differiscono in funzione del substrato su cui vengono adesi. È inoltre interessante notare che l'usura dei convertitori catalitici non è radialmente isotropa, che quest'ultima modifica la geometria della zona dello spettro di luminescenza per λ minore di 570 nm¹¹² e che l'intensità dei picchi localizzati nella zona dello spettro di luminescenza con λ maggiore

¹¹¹ La somiglianza degli spettri per le diverse tipologie di washcoat adeso ai monoliti ceramici è probabilmente legata all'abrasione dello stesso monolite durante il campionamento.

¹¹² Gli spettri di luminescenza normalizzati acquisiti sondando entrambe le tipologie di washcoat sono fra loro confrontabili per λ maggiore di 570 nm mentre presentano picchi differenti per lunghezze d'onda inferiori.

di 570 nm è un indicatore del grado di usura del convertitore catalitico. Infine è chiaro che nei campioni di road dust analizzati non sono presenti quantità significative di washcoat proveniente dai convertitori catalitici perché i relativi spettri non presentano né andamenti confrontabili né picchi centrati sulle medesime λ .

Per quanto riguarda gli altri cinque materiali il grafico in Fig. 8.13 mostra gli spettri di luminescenza acquisiti sondandoli con un fascio di protoni di energia 1.8 MeV. L'area della sezione del fascio incidente è 1 mm². Il grafico presenta due scale delle ordinate; gli spettri dei campioni FRENI, GRAFITE, SILENZIATORE fanno riferimento a quella di sinistra (0 - 1.8·10⁹ conteggi) mentre quelli dei campioni CARTA, F.ARIA a quella di destra (0 - 1.4·10¹¹ conteggi).

Il campione FRENI è stato prelevato dalle pastiglie dei freni di una FIAT Tempra; il campione GRAFITE è uno standard di carbonio grafítico; il campione SILENZIATORE è stato prelevato dal silenziatore posto dopo un catalizzatore semi esausto (50 kKm) di una FIAT 600 (questo apparato era posizionato dopo il convertitore catalitico da cui sono stati prelevati i campioni INTERNO, INTERMEDIO, ESTERNO)¹¹³; il campione CARTA è carta millimetrata; il campione F.ARIA è stato estratto da un filtro dell'aria di una FIAT Punto 55.

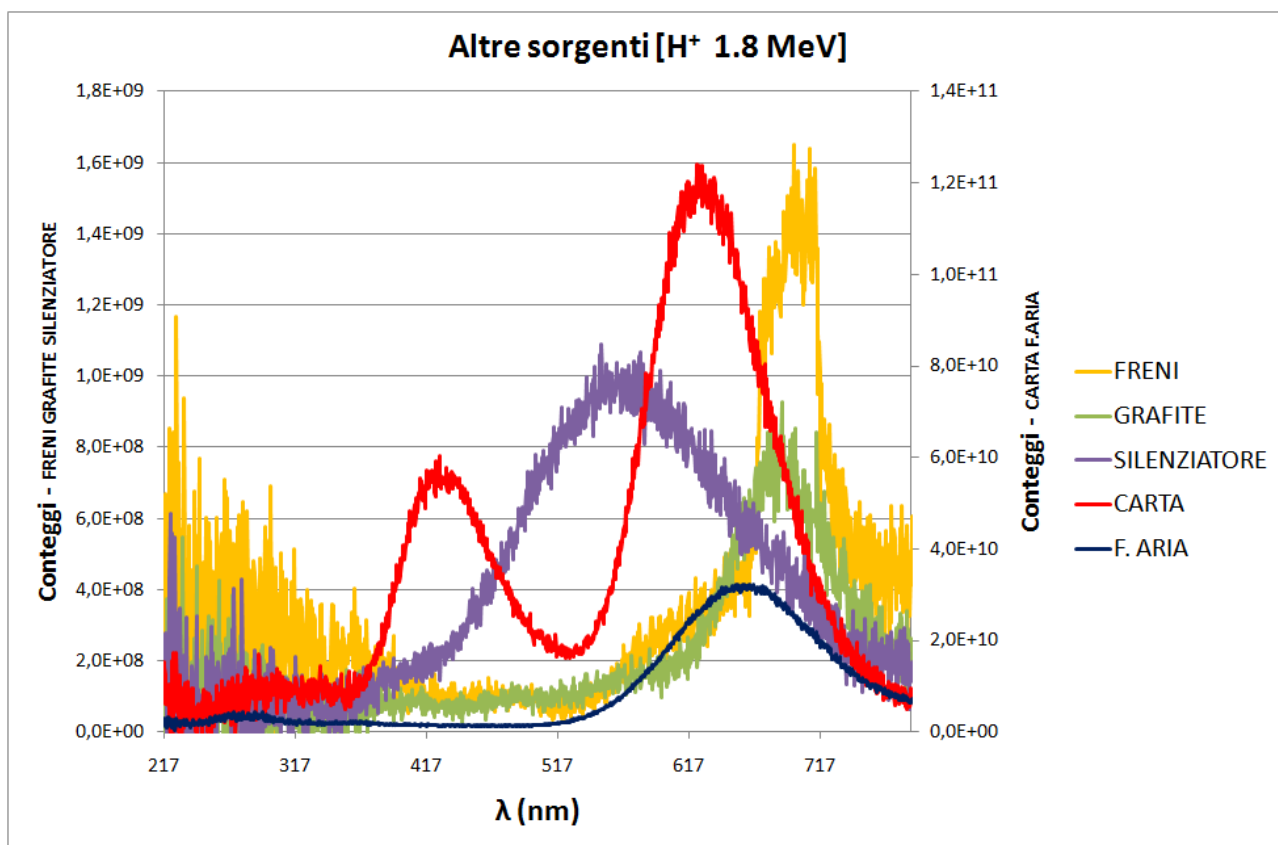


Fig. 8.13: Spettri di luminescenza di vari materiali

Studiando gli spettri presenti in Fig. 8.13 si osserva che il campione SILENZIATORE presenta uno spettro di luminescenza completamente differente da quello dei campioni INTERNO, INTERMEDIO, ESTERNO quindi la polvere campionata nel silenziatore non contiene quantità significative di washcoat abraso in seguito all'usura dal convertitore catalitico. I campioni di road dust quindi non ricevono contributi significativi da questo tipo di sorgente poiché lo stesso compartimento localizzato immediatamente dopo il convertitore catalitico non contiene quantità rilevanti di washcoat. Inoltre, a causa della scarsa luminescenza dei campioni FRENI,

¹¹³ Questo campione è principalmente formato da particelle derivanti dall'inefficiente combustione del carburante.

SILENZIATORE, F.ARIA e GRAFITE¹¹⁴ non è possibile affermare che queste sorgenti non contribuiscano alla formazione dei campioni di road dust analizzati o che questi non contengano carbonio in forma grafitica. Ad esempio, per quanto riguarda le particelle derivanti dall'usura dei freni, la bibliografia è ricca di articoli che affermano che l'usura di queste pastiglie è una delle principali sorgenti del road dust [Adachi2004]. È necessario inoltre sottolineare che questa tipologia di materiale non è stato adeguatamente caratterizzato poiché ne è stato analizzato un singolo campione. Poiché solamente il campione CARTA presenta un picco di luminescenza centrato a 620 nm lo spettro di questo campione e quelli di alcuni campioni di road dust precedentemente analizzati sono stati riportati nel grafico di Fig. 8.14 con lo scopo di confrontare la geometria del picco principale. Tutti gli spettri sono normalizzati per il valore massimo d'intensità rivelata. I grafici presenti in Fig. 8.15 mostrano invece il degrado della luminescenza di un campione di carta millimetrata (e le rispettive linee di tendenza) irradiato con un fascio di particelle α di energia 1.8 MeV. Le lunghezze d'onda indagate sono 430 e 600 nm, l'area della sezione del fascio incidente è 1 mm² e la relativa profondità media di penetrazione è 19 μ m. Tutti i grafici sono normalizzati per il valore dell'intensità di luminescenza massima rivelata.

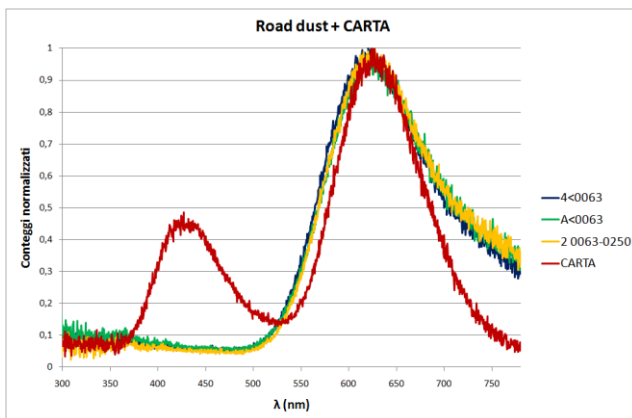


Fig. 8.14: Spettri di luminescenza di alcuni campioni di road dust e di un campione di carta millimetrata

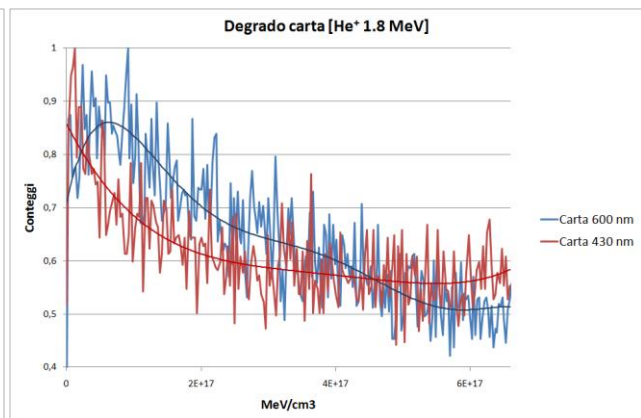


Fig. 8.15: Degrado luminescenza di un campione di carta millimetrata

Al fine di confrontare l'andamento della curva di degrado di luminescenza dei campioni di road dust con quella del campione di carta millimetrata qui di seguito vengono mostrati altri due spettri del campione CARTA. Nello specifico il grafico presente in Fig. 8.16 mostra il degrado della luminescenza di un campione di carta millimetrata (e la rispettiva linee di tendenza) irradiato con un fascio di particelle α di energia 1.8 MeV. La lunghezza d'onda indagata è 615 nm, l'area della sezione del fascio incidente è 8 mm² e la relativa profondità media di penetrazione 19 μ m. Il grafico di Fig. 8.17 mostra invece gli spettri di luminescenza rivelati prima e dopo aver valutato il degrado della luminescenza (Fig. 8.16) dello stesso campione di carta. Nello spettro è indicata la lunghezza d'onda sonda per rivelare il degrado della luminescenza.

¹¹⁴ Gli spettri dei campioni FRENI, GRAFITE e SILENZIATORE presentano un elevato rumore di fondo nella zona dello spettro compreso fra 217 – 350 nm perché sono poco luminescenti e perché i fattori di correzione delle varie risposte spettrali del cammino ottico e del rivelatore in questa zona dello spettro sono elevati.

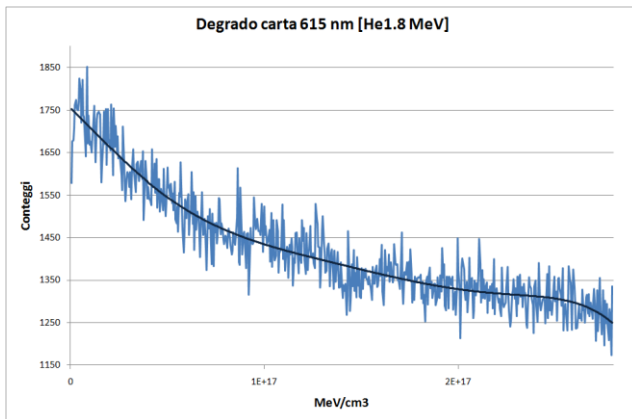


Fig. 8.16: Degradazione luminescenza di un campione di carta millimetrata

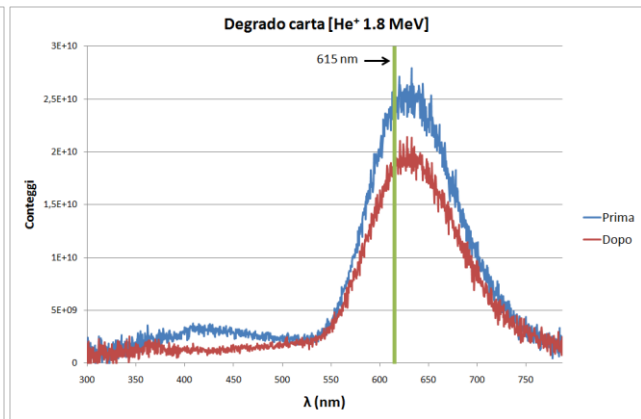


Fig. 8.17: Spettri di luminescenza di un campione di carta millimetrata rivelati in tempi successivi¹¹⁵

Con lo scopo di identificare le potenziali specie luminescenti responsabili delle somiglianze fra gli spettri acquisiti sondando queste due tipologie di materiali, due campioni di road dust e uno di carta millimetrata sono stati analizzati con la tecnica Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS). Questa tecnica permette di caratterizzare la componente volatile del campione analizzato rivelando i tempi di ritenzione dei vari composti all'interno di una colonna cromatografica. Il campione, collocato in testa alla colonna e sottoposto al flusso costante del gas di trasporto, viene separato nelle sue componenti in funzione dell'affinità dei vari composti con la fase stazionaria (colonna cromatografica). Tipicamente per migliorare la separazione viene variata la temperatura della colonna con un definito gradiente. Il tempo di ritenzione caratteristico di un composto è quindi funzione della sua affinità per la fase stazionaria e del setup strumentale. La tabella 8.2 riporta le specifiche degli strumenti impiegati e il setup utilizzato per queste analisi

Modello di GC	HP 5890 serie II (alta risoluzione)
Modello di MS	HP 5970 B (bassa risoluzione)
Modalità di iniezione	Splitless
Volume iniettato	1 μ L
Temperatura dell'iniettore	300°C
Gas di trasporto	He
Colonna	HP-5 (50 m x 0.20 mm x 0.33 μ m)
Programmazione di temperatura	60°C x 1 min, 18°C/min fino a 140°C, 10°C/min fino a 252°C, 14°C/min fino a 300°C, 300°C per 22 min
Temperatura all'interfaccia GC-MS	280°C
Modalità di ionizzazione	Impatto elettronico (70 eV)
Analizzatore	Quadrupolo
Modalità rivelazione	FULL SCAN Sono stati rivelati tutti i rapporti massa/carica compresi tra 50 e 500 uma.

Tab. 8.2: Modelli degli strumenti impiegati e setup strumentale utilizzato per le analisi GC-MS

I grafici di Fig. 8.18 mostrano gli spettri acquisiti sondando i campioni CARTA MILLIMETRATA, GALSUP<0063 e PA<0063 con questa tecnica. In ascissa sono presenti i tempi di ritenzione espressi in minuti, in ordinata l'intensità del segnale rivelato espresso in conteggi. In azzurro sono cerchiati i principali composti presenti in tutti i campioni analizzati. Questo tipo di

¹¹⁵ Le ampiezze relative dei picchi di luminescenza del campione CARTA varia in funzione delle caratteristiche del fascio incidente. Quando questo campione viene sondato con particelle α l'intensità relativa del picco centrato a 420 nm è nettamente inferiore a quella rivelata sondando il campione con protoni. Probabilmente la specie che emette a 420 nm è poco resiliente all'incidenza degli ioni quindi le particelle α la degradano più velocemente rispetto ai protoni.

analisi è qualitativa perché il setup strumentale utilizzato non permette di valutare le concentrazioni degli analiti in assenza di standard di calibrazione.

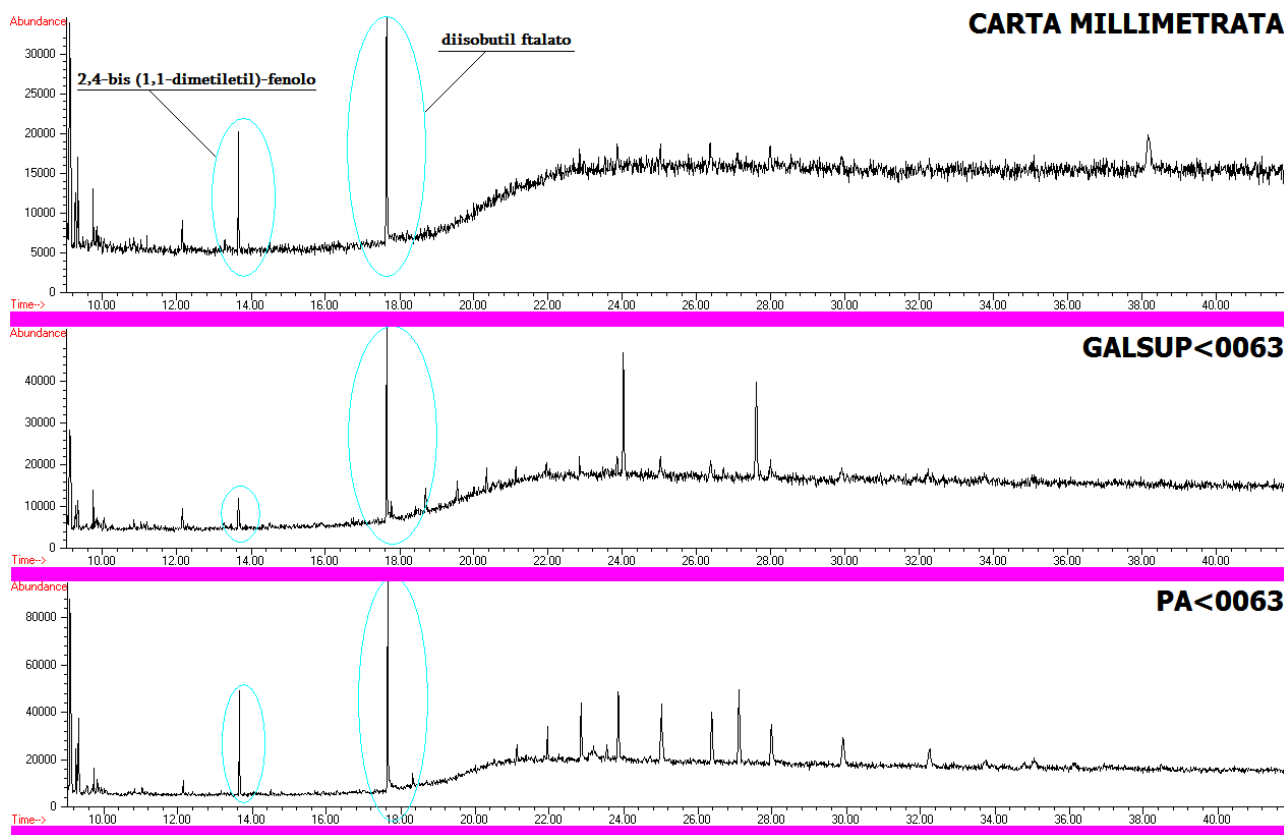
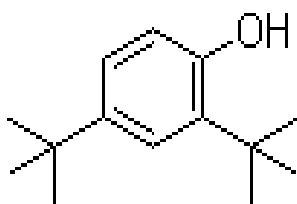


Fig. 8.18: Gas-cromatogrammi di un campione di carta millimetrata e due campioni di road dust

Studiando gli spettri delle Fig. 8.14 - 8.18 si osserva che:

- Il picco dello spettro di luminescenza normalizzato centrato a 420 nm del campione CARTA è assente nei campioni di road dust (Fig. 8.14).
- Sia il campione CARTA che i campioni di road dust presentano un picco centrato a 620 nm. Quello del campione CARTA è simmetrico e presenta una larghezza a metà ampiezza del picco inferiore a quelli dei campioni di road dust (Fig. 8.14).
- Il decadimento della luminescenza del campione CARTA¹¹⁶ è simile a quello dei campioni di road dust infatti i valori di densità d'energia necessaria per ridurre del 50% la luminescenza iniziale ($\phi_{1/2}$) sono entrambi superiori a $3,5 \cdot 10^{11} \text{ MeVcm}^{-3}$, per entrambe le coppie di λ rivelate (confronta Fig. 8.8, 8.15 e 8.16).
- Sia i campioni di road dust GALSUP<0063, PA<0063 che la carta millimetrata contengono i seguenti due composti organici; 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenolo¹¹⁷ e diisobutil ftalato¹¹⁸.

¹¹⁶ La crescita iniziale della curva di decadimento dell'intensità di luminescenza del campione CARTA valutata sondando la λ 600 nm è dovuta all'instabilità del fascio incidente nella fase iniziale della misura (fino a $5,9 \cdot 10^{16} \text{ MeV cm}^{-3}$).



¹¹⁷ 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenolo

Considerando le osservazioni elencate nei precedenti punti è chiaro che la carta millimetrata e i campioni di road dust contengono la stessa specie luminescente che emette a circa 620 nm. Non è possibile attribuire con assoluta certezza tale emissione ad una delle specie rivelate con la tecnica GC-MS. L'asimmetria dei picchi dei campioni di road dust, come è stato ampiamente descritto nelle precedenti pagine, è probabilmente legata alla presenza di una specie luminescente che emette a λ maggiori di 620 che è assente nei campioni di carta millimetrata. Quindi è possibile affermare che sicuramente una delle due specie rivelate con GC-MS [2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenolo e diisobutil ftalato] non è luminescente e che il picco centrato a 620 nm è probabilmente legato alla presenza dell'altra specie.

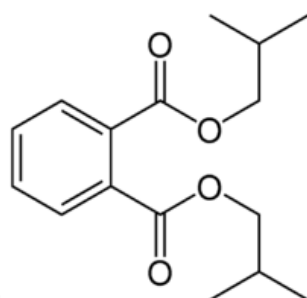
8.3 Conclusioni

La tecnica spettroscopica IBIL, basata sullo studio delle bande visibile e UV dello spettro elettromagnetico emesso da campioni solidi incisi da un fascio ionico, permette di caratterizzare rapidamente i composti luminescenti e i difetti del reticolo cristallino nel bulk di un campione solido. Per questo motivo rappresenta un utile strumento nell'ambito delle scienze della terra per lo studio dei minerali. Analizzando uno tipico spettro IBIL non è tuttavia attualmente possibile definire con precisione i processi di riassetto energetico che hanno contribuito alla sua rivelazione e valutare quantitativamente la concentrazione delle specie luminescenti.

I gruppi di ricerca che utilizzano IBIL sono relativamente pochi e la letteratura che ne parla è scarsa. Nello specifico, nella maggioranza dei lavori pubblicati le informazioni fornite da questa tecnica vengono confrontate con quelle ricavate da altre basate su principi fisici differenti come PIXE e RBS [Townsend2007]. È questo, ad esempio, il caso di Malmqvist et al. [Malmqvist1996] che, sfruttando la complementarità delle informazioni fornite da IBIL e PIXE, hanno caratterizzato numerosi campioni geologici.

In questo capitolo è stata presentata l'analisi preliminare di alcuni campioni di road dust prelevati nell'impianto di aerazione forzata del traforo del San Bernardo e di svariati materiali che rappresentano le principali sorgenti del particolato che compone i sopraccitati campioni. Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare le potenzialità applicative di questa tecnica per la caratterizzazione di matrici ambientali complesse come il road dust. Questo tipo di ricerca è innovativa in quanto IBIL non è mai stata utilizzata per sondare matrici simili a quella di questo caso di studio specifico.

Le analisi (effettuate presso i Laboratori Nazionali di Legnaro –Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (LNL-INFN)), basate sul confronto degli spettri di luminescenza e dei degni della luminescenza in funzione del tempo di irraggiamento, hanno dimostrato che tutti i campioni di road dust contengono almeno due specie luminescenti non omogeneamente distribuite nei singoli campioni. È stato inoltre provato che la loro concentrazione media varia nei diversi campioni sondati indipendentemente dalle caratteristiche granulometriche. Nello specifico tutti gli spettri acquisiti sondando i campioni di road dust del traforo del San Bernardo presentano un picco asimmetrico localizzato nella zona compresa fra 610 e 630 nm; lo standard BCR-723 invece presenta un picco centrato a circa 655 nm. Sono state proprio le diverse posizioni dei picchi di



luminescenza e la loro asimmetria a suggerire che i campioni sono composti da più specie luminescenti con picchi di emissione non risolvibili con questo apparato strumentale e che i differenti rapporti di concentrazione fra queste ultime sono la causa della differenza degli spettri per lunghezze d'onda maggiori di 650 nm. Inoltre studiando alcuni degrading della luminescenza in funzione del tempo di irraggiamento è stato dimostrato che la specie più resistente è responsabile dell'asimmetria degli spettri poiché luminesce principalmente a λ maggiori di quella del picco rivelato (620 nm) e che la geometria dello spettro nella zona centrale del picco e con λ inferiori a quest'ultimo è invece legata quasi esclusivamente alla fotoemissione della specie meno resistente alla radiazione.

Per caratterizzare e individuare le potenziali sorgenti delle specie luminescenti contenute nei campioni di road dust analizzati sono stati sondati alcuni materiali che rappresentano le principali sorgenti del particolato che compone i sopraccitati campioni (washcoat dei convertitori catalitici, materiale raccolto in vari punti dell'impianto di espulsione dei gas esausti di diversi veicoli a motore, materiale raccolto in vari punti dell'impianto di aspirazione dell'aria di diverse automobili, un campione di pastiglie di freni e un frammento di battistrada). Sono stati sondati inoltre un campione di grafite e uno di carta millimetrata. Queste analisi hanno innanzitutto dimostrato che le specie luminescenti di ciascun campione non sono omogeneamente distribuite al suo interno. Per quanto riguarda i convertitori catalitici è stato provato che nei campioni di road dust analizzati non sono presenti quantità significative di washcoat. Inoltre è stato dimostrato che in commercio esistono almeno due tipologie di washcoat che differiscono in funzione del substrato su cui vengono applicati, che l'usura dei convertitori catalitici non è radialmente isotropa e che l'intensità dei picchi localizzati nella zona dello spettro di luminescenza con λ maggiore di 570 nm è un indicatore del grado di usura del convertitore catalitico.

Per quanto riguarda gli altri campioni, a causa della loro scarsa luminescenza non è stato possibile affermare che queste sorgenti non contribuiscano alla formazione dei campioni di road dust analizzati o che questi non contengano carbonio in forma grafitica.

Infine, a causa delle similitudini fra gli spettri dei campioni di road dust e quello della carta millimetrata, queste due tipologie di materiali sono state analizzate con la tecnica Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) con lo scopo di identificare le potenziali specie luminescenti responsabili delle somiglianze fra gli spettri. Queste analisi hanno dimostrato che entrambe le matrici contengono i seguenti composti organici 2,4-bis(1,1-dimetil)etil-fenolo e diisobutil ftalato. Sulla base di altre osservazioni è stato infine possibile affermare che sicuramente una di queste due specie non è luminescente e che il picco centrato a 620 nm degli spettri acquisiti sondando i campioni di road dust è probabilmente legato alla presenza dell'altra.

Conclusioni

Lo studio del road dust (particelle di origine antropica e naturale campionabili sulla superficie e ai bordi delle strade) è di fondamentale importanza in quanto questo materiale contribuisce significativamente alla concentrazione del particolato atmosferico mediante risospensione delle particelle più fini e, nelle aree urbane e industrializzate, può addirittura rappresentare la sorgente dominante di PM₁₀ (particolato atmosferico con diametro aerodinamico inferiore a 10 µm)

In questo elaborato è stata presentata la caratterizzazione di campioni di road dust raccolti all'interno dell'impianto di aerazione forzata del traforo del San Bernardo (confine Italo – Svizzero nei pressi di Aosta) che rappresenta un sito di campionamento ideale per lo studio del particolato emesso dai veicoli a motore perché è scarsamente contaminato da altre sorgenti ambientali e antropiche ed è rappresentativo dell'emissione media dei veicoli a motore.

L'obiettivo principale di questo lavoro è stato utilizzare, esplorandone le potenzialità, alcune tecniche fisiche di indagine (come ad esempio le tecniche che utilizzano la luce di sincrotrone) che non rientrano nella prassi sperimentale usuale della ricerca in Scienze della Terra, perché di complesso utilizzo in sede di laboratorio e di analisi dati: XPS, XAS e IBIL. A queste sono state inoltre affiancate tecniche più tradizionali, di vasto e consolidato utilizzo in Scienze Ambientali, quali ICP-OES, ICP-MS ed una tecnica sedigrafica standard per l'analisi granulometrica dei campioni di road dust. Alle conoscenze ottenute mediante l'utilizzo di queste ultime tecniche (tradizionali) è stato possibile aggiungere ulteriori importanti informazioni di carattere chimico-strutturale - altrimenti non ottenibili - sfruttando alcune delle potenzialità offerte dalle prime tre tecniche (non abitualmente utilizzate in questi ambiti). Le informazioni complementari fornite dalle diverse tecniche, oltre a caratterizzare i campioni in esame in tutti i loro aspetti, hanno favorito la comprensione di dati di difficile interpretazione e hanno permesso la validazione delle rivelazioni di ciascuna delle tecniche usate.

Nei seguenti paragrafi sono riassunte le informazioni ottenute da ciascuna analisi introdotta dalla discussione sui pregi e sulle carenze di ogni tecnica impiegata.

Analisi granulometrica mediante sedigrafo

L'obiettivo dell'analisi granulometrica della frazione fine (<63 µm) dei campioni di road dust è stato quello di fornire le informazioni necessarie per l'individuazione delle correlazioni fra le dimensioni delle particelle che compongono questo tipo di matrice e le caratteristiche dei vari analiti rivelati con le tecniche d'indagine ICP-OES, ICP-MS, XAS ed IBIL. Lo strumento utilizzato non ha richiesto una sofisticata preparazione del campione e ha permesso di effettuare un'analisi quantitativa delle polveri di road dust esaminate sebbene fornisca solamente un output grafico.

È stato visto come le caratteristiche granulometriche dei campioni sondati variano in funzione delle peculiarità idrodinamiche del flusso d'aria viziata che circola nelle immediate vicinanze dei vari siti di campionamento e delle modalità di sedimentazione del particolato. Ad esempio, i campioni raccolti a livello del pavimento contengono una percentuale maggiore della frazione grossolana rispetto quelli prelevati ad un'altezza di 1 m o raschiati dal muro perché la massa di queste particelle non permette loro di essere trasportate a quote elevate.

Analisi multielementale mediante ICP-OES

La tecnica ICP-OES rappresenta un utile strumento per una rapida analisi della concentrazione di molti elementi presenti in traccia in campioni allo stato liquido; i suoi principali pregi e difetti sono legati alla sorgente di eccitazione termica (torcia al plasma) che permette la contemporanea eccitazione di tutti gli elementi contenuti nel campione con diverse transizione energetiche. Questa consente di rivelare contemporaneamente la concentrazione di tutti gli elementi che si vuole indagare riducendo i tempi analitici e limitando la quantità di campione necessario per l'analisi. D'altro canto questa emissione policromatica rende difficoltosa la rivelazione di diversi elementi che, emettendo a λ vicine, interferiscono reciprocamente. Un altro limite di questa tecnica è che per analizzare matrici solide eterogenee (come il road dust) è necessaria una lunga e laboriosa preparazione del campione per renderlo fruibile a questo tipo di rivelazione.

Lo strumento utilizzato per questa ricerca è caratterizzato da una discreta sensibilità, permette una rapida analisi di molti elementi presenti in traccia ($\mu\text{g l}^{-1}$) in campioni allo stato liquido ed è largamente diffuso nei normali laboratori di ricerca perché non necessita di un'elevata specializzazione degli sperimentatori e, considerando altre tecniche analitiche più sofisticate, è relativamente economico in termini di acquisto, manutenzione e analisi. Inoltre l'output strumentale è di rapida comprensione ed utilizzo in quanto è già "tradotto" in valori di concentrazione.

L'analisi della concentrazione elementale (Al, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, S, Si, V, Zn) del road dust del caso specifico di studio ha dimostrato che i campioni sono formati prevalentemente da particelle di origine antropica in quanto l'analisi statistica effettuata con il sistema classificativo dei cluster ha individuato delle correlazioni fra gli elementi sondati non corrispondenti alle associazioni normalmente rivelabili in presenza di sorgenti naturali. Nello specifico, gli elementi sondati vengono organizzati in due supergruppi sulla base delle correlazioni fra le concentrazioni rivelate nei vari campioni. Il primo formato da Na, Si, Fe, Zn e Pb; il secondo composto da due sottogruppi formati da Cr, Mg, Ni, Al, Ba, Cu, K e Ca, Mn, Ce, S, Co, V, rispettivamente. I gruppi individuati non sono rappresentativi di una particolare sorgente in quanto i principali componenti degli oli lubrificanti, dei combustibili, delle soluzioni anticorrosive, dei liquidi refrigeranti, dei freni, dei copertoni e del motore sono distribuiti nei vari gruppi. È stata invece individuata una significativa relazione fra la composizione elementale e le caratteristiche granulometriche dei campioni sondati in quanto le concentrazioni più elevate degli elementi appartenenti ai vari gruppi sono state rivelate negli campioni di road dust con caratteristiche granulometriche simili. Nello specifico le concentrazioni più elevate di Al, Ca, Co, Cr, Mg, Ni e V sono state rivelate nei campioni composti prevalentemente da particelle con diametro sferico equivalente $< 10 \mu\text{m}$; quelle di Ba, Cu e S nei campioni composti prevalentemente da particelle con diametro sferico equivalente compreso fra $40\text{-}10 \mu\text{m}$; quelle di Fe, Mn, Na e Pb nei campioni composti anche da particelle con diametro sferico equivalente $> 40 \mu\text{m}$.

Utilizzando i dati di questa sessione di misure è stato inoltre definito un protocollo di misure che permette di massimizzare e verificare la bontà delle analisi durante tutta la sessione di misura e che ha permesso di individuare le λ che (utilizzando il setup strumentale fornito di default dalla Perkin Elmer) massimizzano l'accuratezza e la precisione della rivelazione della concentrazione di ogni singolo elemento in questo tipo di matrice ambientale.

Inoltre, valutando l'incertezza complessiva da associare ad ogni singola misura di concentrazione elementale, è stato perfezionato il protocollo di misure seguito dal laboratorio di Geo-Mineralogia dell'Università Ca' Foscari stimando gli errori casuali e sistematici associati alle principali operazioni di manipolazione dei campioni effettuate durante la sessione di misura. Questo studio ha infatti permesso di individuare le operazioni "critiche" su cui è necessario concentrarsi per migliorare la precisione e l'accuratezza complessive della rivelazione. Nello specifico, confrontando i contributi (all'incertezza complessiva da associare ad ogni singola misura di concentrazione elementale) delle varie fasi di manipolazione dei campioni (pesata del campione di

road dust da mineralizzare, portata a volume del campione mineralizzato, diluizione del campione liquido e l'incertezza attribuita alla concentrazione rivelata dallo strumento) è stato dimostrato che quelli legati alle operazioni di "pesata del campione" e "portata a volume" sono trascurabili se confrontati con quelli relativi alla "diluizione" e "all'incertezza attribuita alla concentrazione rivelata dallo strumento". Per quanto riguarda queste due ultime operazioni, è stato provato che il contributo della fase "diluizione" diventa dominante per diluizioni superiori a 1:50. Infine è stato dimostrato che è preferibile aumentare il numero di rivelazioni consecutive necessarie per caratterizzare la concentrazione elementale di ogni campione quando l'elemento sondato è poco concentrato nel campione o quando presenta una bassa efficienza di rivelazione.

Rivelazione della concentrazione del platino mediante ICP-MS

La tecnica ICP-MS permette di rivelare rapidamente la concentrazione di molti elementi presenti in traccia in campioni allo stato liquido ed è caratterizzata da un limite di rivelabilità inferiore a quello che mediamente contraddistingue ICP-OES. Il suo principale limite, specialmente quando viene utilizzato come analizzatore il quadrupolo, è che la rivelazione di particolari elementi viene interferita dalla formazione di specie poliatomiche, isobare o di ioni a doppia carica caratterizzati dal medesimo rapporto massa / carica dell'analita. Un altro limite di questa tecnica, come per ICP-OES, è che per analizzare matrici solide eterogenee è necessaria una lunga e laboriosa preparazione del campione per renderlo fruibile a questo tipo di rivelazione oppure è necessario utilizzare un'altra modalità di introduzione del campione come la Laser Ablation (LA) che permette di prelevare direttamente dal campione piccole porzioni di materiale incidendolo con un laser. Questa modalità di introduzione non è però adeguata nel caso in cui si voglia stimare la concentrazione elementale media di un campione eterogeneo, viene infatti solitamente utilizzata per sondare piccole porzioni di particolare interesse come le intrusioni nelle rocce.

L'analisi statistica della concentrazione del Pt nei campioni in esame, effettuata con il sistema classificativo dei cluster, ha dimostrato che questo metallo presenta un grado di correlazione senz'altro significativo con elementi che hanno diverse origini nell'ambito dell'emissione dei veicoli a motore: Co, V, Ce, S, Ca, e Mn. Solamente per il cerio è stato possibile giustificare il significativo grado di correlazione con il Pt in quanto la Ceria (CeO_2) è uno dei principali costituenti del washcoat utilizzato per rivestire i monoliti dei convertitori catalitici. Durante il normale funzionamento dei veicoli a motore, i gas esausti di scarico veicolano in atmosfera particelle di washcoat (che contiene i platinoidi) abrase dal convertitore catalitico in seguito a stress ossido riduttivi, termici e meccanici.

Inoltre, questa analisi ha suggerito che le particelle contenenti elevate percentuali di Pt sono caratterizzate da un diametro sferico equivalente $<10\mu\text{m}$ perché i campioni che presentano le concentrazioni più elevate di questo metallo sono composti da una percentuale maggiore di particelle fini.

Infine, l'errore delle concentrazioni rivelate con ICP-MS è stato stimato considerando il contributo di tutte le operazioni di manipolazione dei campioni effettuate durante la sessione di misura. Inoltre per eliminare l'errore sistematico nella rivelazione della concentrazione di questo metallo, legato alla presenza di interferenti isobari nei campioni in esame, sono state seguite due metodologie. La prima basata sul metodo delle aggiunte coadiuvato da un appropriato algoritmo di calcolo; la seconda sull'utilizzo del DRC, un apparato che limita la formazione di questi composti isobari interferenti. Nello specifico, il metodo delle aggiunte basato sull'utilizzo di appropriati algoritmi di calcolo si è dimostrato un utile strumento per valutare il contributo fornito dall'interferente poliatomico (ossido di afnio) e aumentare l'accuratezza delle analisi.

Analisi dello stato di ossidazione del ferro e del manganese mediante XPS

La tecnica XPS permette di sondare rapidamente lo stato di ossidazione degli elementi localizzati ad una profondità massima di alcune decine di nanometri di campioni allo stato solido. Per questo motivo è raramente utilizzata per studiare matrici ambientali eterogenee come il road dust o il particolato atmosferico in quanto lo stato di ossidazione superficiale degli elementi che compongono questi campioni potrebbe essere non rappresentativo del bulk. I campioni del caso specifico di studio sono stati analizzati con questa tecnica con lo scopo di fornire delle informazioni utili per l'interpretazione degli spettri acquisiti alla soglia del Fe e Mn con le tecniche XAS che permettono di effettuare un'analisi quantitativa molto più accurata, soprattutto quando le concentrazioni elementali d'interesse sono prossime al limite di rivelabilità. A differenza delle tecniche XAS che necessitano della luce di sincrotrone come sonda, l'XPS può utilizzare anche sorgenti X più economiche che lo rendono nettamente più fruibile della precedente. Questa tipologia di strumenti è infatti presente nei laboratori delle facoltà di Chimica e di Fisica mentre l'utilizzo di un sincrotrone necessita di una collaborazione scientifica ma soprattutto economica di molti paesi. L'accesso ai laboratori XAS è per di più subordinato all'accettazione di proposal da parte di una commissione che valuta la significatività dell'esperimento proposto e soprattutto la sua fattibilità. Inoltre, l'interpretazione degli spettri XAS è sicuramente più complessa e meno immediata di quelli XPS. Quest'ultima tecnica permette quindi di caratterizzare rapidamente lo stato di ossidazione di molti elementi in matrici ambientali opportunamente omogeneizzate e, poiché il tempo macchina non è un fattore limitante come nel caso XAS, permette di analizzare un numero elevato di campioni (condizione necessaria nell'ambito della ricerca nelle Scienze Ambientali).

Le analisi hanno dimostrato che il ferro e il manganese sono principalmente legati all'ossigeno e al cloro confermando l'ipotesi sullo stato di ossidazione dei due metalli formulata basandosi sulle caratteristiche del sito di campionamento. Nello specifico le potenziali specie chimiche del ferro e del manganese individuate sono FeCl_2 , FeCl_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH , MnO , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 e MnCl_2 rispettivamente. Studiando gli spettri XPS non è stato possibile definire con certezza una specie chimica maggioritaria perché le B.E. delle specie sopraelencate sono ravvicinate e contenute nella zona centrale del picco più intenso rivelato. Inoltre, per quanto riguarda la speciazione chimica del Mn non è stato possibile risolvere i potenziali contributi forniti dalle cinque specie perché la concentrazione di questo metallo è prossima al limite di rivelabilità dello strumento utilizzato.

Analisi dell'intorno chimico-strutturale del ferro e del manganese mediante XAS

Le tecniche XAS (XANES e EXAFS) che utilizzano la luce di sincrotrone come sonda, poiché necessitano di quantità minime di campione che non viene manipolato e grazie alla sbalorditiva sensibilità nella determinazione dell'intorno chimico dell'elemento oggetto di studio, permettono di fatto un *insight* difficilmente ottenibile con altre tecniche convenzionali nell'ambito della ricerca sulla speciazione chimica di particolari elementi in matrici ambientali come il particolato atmosferico e il road dust. Nello specifico, EXAFS è applicabile sia a materiali cristallini che amorfi e quasi sempre non distruttiva che permette di stimare le distanze interatomiche con un'incertezza di circa 0,02 Å, di riconoscere il numero e il tipo di atomi che circondano il fotoassorbitore e di stimare il disordine termico e statico del sistema.

L'obiettivo di questa analisi è stato sondare l'intorno chimico del ferro e del manganese in alcuni campioni del caso di studio specifico. L'esperimento XAS è stato eseguito presso la facility del Sincrotrone Europeo a Grenoble (Francia), ove è stata utilizzata l'analisi EXAFS.

Questo tipo di ricerca è innovativa perché in letteratura è presente un numero limitato di studi dedicati alla speciazione di questi due metalli in questa tipologia di campioni e in nessuno di questi viene utilizzata l'analisi EXAFS come strumento d'indagine a causa della difficoltà nell'ottenere tempo-macchina presso una sorgente di luce di sincrotrone e soprattutto della necessità di sperimentatori altamente specializzati sia nell'utilizzo della *beamline* sia nell'interpretazione dei dati.

Per estrarre il maggior numero di informazioni dalle analisi di questi campioni di road dust è stata studiata sia la regione EXAFS che quella XANES degli spettri acquisiti. Per valutare lo stato di ossidazione dei due metalli sono state indagate la forma e la posizione dei picchi della regione XANES. Per individuare le principali specie chimiche dei due metalli nei vari campioni, i rispettivi spettri dei coefficienti di assorbimento sono stati elaborati con gli algoritmi di calcolo di Principal Component Analysis (PCA) e Least Square Fitting (LSF). Infine l'analisi dell'oscillazione del coefficiente di assorbimento nella regione EXAFS dello spettro, è servita per confermare e raffinare le informazioni ottenute con le tecniche precedentemente elencate, rivelando la struttura dell'intorno chimico dei due metalli e quindi delle principali specie presenti in ciascun campione.

Nello specifico le analisi statistiche effettuate utilizzando gli algoritmi di calcolo della PCA e della LSF suggeriscono che i campioni di road dust analizzati contengono varie specie chimiche del Fe e del Mn e in differenti quantità relative. Le specie maggioritarie individuate sono gli ossidi, i solfati e i cloruri di entrambi i metalli. Considerando le informazioni fornite da PCA e LSF e osservando le differenze degli spettri nella regione XANES è stato possibile suddividere i campioni in due e tre gruppi per quanto riguarda la speciazione del Fe e del Mn, rispettivamente (lo stato di ossidazione medio dei due metalli in questi campioni risulta quindi poco correlato). L'analisi EXAFS ha rivelato una struttura locale dei due metalli compatibile con quella delle specie individuate tramite lo studio della regione XANES e la presenza di strutture amorfe o poco cristalline in tutti i campioni analizzati. In altre ricerche, effettuate su matrici analoghe, sono state individuate la maggioranza delle specie chimiche rivelate in questo caso di studio (ossidi e solfati di Fe e Mn). L'insolito legame con il cloro invece, non individuato in bibliografia, è probabilmente dovuto al massiccio impiego di sale durante la stagione invernale per limitare il congelamento del manto stradale. Inoltre le specie individuate in questa ricerca sono compatibili con quelle rivelate con la tecnica XPS. Non è stato infine rivelato un chiaro legame fra la granulometria, il sito di campionamento e la speciazione chimica dei due metalli nei vari campioni sondati; le variazioni osservate sono quindi probabilmente imputabili alla disomogeneità di questi ultimi. Per quanto riguarda i risultati EXAFS, è stato difficile risolvere il contributo fornito dalle varie specie presenti confrontando le strutture dei campioni sondati con quelle degli standard di riferimento. Questo perché alcuni ossidi dei due metalli sono caratterizzati da distanze interatomiche di prima e seconda shell confrontabili e anche perché il segnale dagli ioni pesanti come il ferro e il manganese nasconde parzialmente quello dei più leggeri (come il cloro e lo zolfo), in quanto più intenso.

Analisi preliminare dei campioni di road dust con la tecnica IBIL

La tecnica spettroscopica IBIL, basata sullo studio delle bande visibile e UV dello spettro elettromagnetico emesso da campioni solidi incisi da un fascio ionico, permette di caratterizzare rapidamente i composti luminescenti e i difetti del reticolo cristallino nel bulk di un campione solido. Per questo motivo rappresenta un utile strumento nell'ambito delle scienze della terra per lo studio dei minerali. Analizzando uno tipico spettro IBIL non è tuttavia attualmente possibile definire con precisione i processi di riassetto energetico che hanno contribuito alla sua rivelazione e valutare quantitativamente la concentrazione delle specie luminescenti.

I gruppi di ricerca che utilizzano IBIL sono relativamente pochi e la letteratura che ne parla è scarsa. Nello specifico, nella maggioranza dei lavori pubblicati le informazioni fornite da questa tecnica vengono confrontate con quelle ricavate da altre basate su principi fisici differenti come PIXE e RBS.

Lo scopo di questo studio è stato quello di valutare le potenzialità applicative di questa tecnica per la caratterizzazione di matrici ambientali complesse come il road dust e svariati materiali che rappresentano le principali sorgenti del particolato che compone i campioni del caso specifico di studio. Questo tipo di ricerca è innovativa in quanto IBIL non è mai stata utilizzata per sondare matrici simili.

Le analisi (effettuate presso i Laboratori Nazionali di Legnaro –Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (LNL-INFN)), basate sul confronto degli spettri di luminescenza e dei degni della luminescenza in funzione del tempo di irraggiamento, hanno dimostrato che tutti i campioni di road dust contengono almeno due specie luminescenti non omogeneamente distribuite nei singoli campioni. È stato inoltre provato che la loro concentrazione media e il relativo rapporto molare varia indipendentemente dalle caratteristiche granulometriche del campione. Sfruttando la complementarità delle informazioni fornite da IBIL e GC-MS, è stato dimostrato che questa matrice contiene i composti organici 2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenolo e diisobutil ftalato di cui uno sicuramente non è luminescente mentre l'altro è probabilmente responsabile di parte della luminescenza rivelata sondando i campioni in esame.

Per quanto riguarda le altre matrici è stato dimostrato che in commercio esistono almeno due tipologie di washcoat che differiscono in funzione del substrato su cui vengono applicati e che i campioni di road dust analizzati non ne contengono quantità significative; inoltre è stato dimostrato che la tecnica IBIL è un utile strumento per valutare il grado di usura dei convertitori catalitici che non è radialmente isotropa.

Work in progress

Per quanto riguarda il prosieguo di questa ricerca, con lo scopo di approfondire la caratterizzazione dei campioni di road dust prelevati all'interno del traforo del San Bernardo, le analisi effettuate con le tecniche ICP-OES, ICP-MS e IBIL verranno ripetute affinando le procedure e le strategie di rivelazione descritte in precedenza.

Per quanto riguarda lo studio dello stato di ossidazione e della struttura dell'intorno chimico, il gruppo di ricerca di Geo-Mineralogia di cui faccio parte studierà con le tecniche XPS e XAS in che forma il platino viene emesso dalle marmitte catalitiche ed è presente in atmosfera al fine di migliorare la caratterizzazione di questo tipo di sorgente. Questa ricerca contribuirà alla comprensione dei processi chimico-fisici che esauriscono questo tipo di impianti e che avvengono successivamente in atmosfera.

Le tecniche descritte in questa ricerca verranno inoltre impiegate per studiare l'inquinamento atmosferico di definite aree urbane analizzandone il particolato atmosferico e il road dust. Nello specifico elaborando con appropriate tecniche statistiche le informazioni ottenute dalla caratterizzazione delle concentrazioni elementali dei campioni raccolti in vari siti dell'area monitorata, con le tecniche ICP-OES e ICP-MS, verranno individuate le principali sorgenti di particolato definendo la presenza di traccianti o di particolari correlazioni fra le concentrazioni di specifici elementi. Inoltre monitorando queste matrici in aree localizzate a varie distanze da definite sorgenti di inquinanti saranno perfezionati o sviluppati i modelli preposti alla caratterizzazione delle vie di diffusione degli inquinanti in atmosfera. Per di più, sfruttando le potenzialità delle tecniche XPS e XAS, lo studio della speciazione chimica elementale dei campioni raccolti lungo queste vie di diffusione consentirà in linea di principio una corretta interpretazione delle reazioni chimiche e delle cinetiche che determinano la formazione la trasformazione e il trasporto di particolari

composti in atmosfera. Infine la tecnica IBIL, sulla base delle informazioni ricavate dalle precedenti ricerche, sarà utilizzata per individuare e quantificare rapidamente il contributo fornito dalla sorgente “traffico” alle matrici sondate.

Appendice 1 ICP-OES Concentrazioni

Campione polvere road dust	Elemento – λ (nm)	Concentrazione media campioni (ug/g)	SD conc media campioni (ug/L)	RSD %
1<0063	Al 308.215	29845.871	51.930	0.174
	Al 394.401	30112.562	39.450	0.131
	Al 396.153	30001.743	21.945	0.073
	Ba 233.527	478.668	1.828	0.382
	Ba 455.403	494.874	0.456	0.092
	Ba 493.408	506.274	0.298	0.059
	Ca 315.887	86340.152	130.444	0.151
	Ca 317.933	86395.073	205.241	0.238
	Ca 393.366	84561.816	60.873	0.072
	Ce 418.660	20.196	0.540	2.672
	Co 228.616	20.100	0.139	0.693
	Co 230.786	16.693	0.140	0.839
	Cr 205.560	291.273	0.399	0.137
	Cr 267.716	282.526	0.816	0.289
	Cr 283.563	297.436	0.580	0.195
	Cu 224.700	367.596	0.771	0.210
	Cu 324.752	417.860	0.931	0.223
	Cu 327.393	417.076	0.704	0.169
	Fe 238.204	43086.858	61.818	0.143
	Fe 239.562	43383.711	80.421	0.185
	Fe 259.939	43270.565	63.239	0.146
	K 766.490	14115.831	94.326	0.668
	Mg 279.077	31220.176	42.137	0.135
	Mg 280.271	30780.514	32.932	0.107
	Mg 285.213	31385.615	29.481	0.094
	Mn 257.610	606.189	0.827	0.136
	Mn 259.372	648.054	1.030	0.159
	Mn 260.568	612.263	1.173	0.192
	Na 588.995	5821.444	11.086	0.190
	Na 589.592	6007.694	13.881	0.231
	Ni 231.604	167.717	0.099	0.059
	Ni 232.003	184.855	0.357	0.193
	Pb 217.000	1075.422	3.436	0.319
	Pb 220.353	1104.053	1.221	0.111
	S 180.669	7457.799	58.428	0.783
	Si 212.412	2107.829	9.820	0.466
	Si 251.611	2575.677	10.204	0.396
	Si 288.158	2262.768	4.600	0.203
	V 290.880	69.147	0.197	0.285
	Zn 202.548	7020.284	12.769	0.182
Zn 206.200	7097.962	15.314	0.216	

	Zn 213.857	7270.931	5.124	0.070
2<0063	Al 308.215	30147.158	50.892	0.169
	Al 394.401	30173.882	35.509	0.118
	Al 396.153	30367.612	53.535	0.176
	Ba 233.527	496.230	2.118	0.427
	Ba 455.403	511.063	0.317	0.062
	Ba 493.408	523.342	0.377	0.072
	Ca 315.887	88475.694	197.218	0.223
	Ca 317.933	88731.190	249.679	0.281
	Ca 393.366	85028.035	189.582	0.223
	Ce 418.660	20.837	0.363	1.742
	Co 228.616	20.714	0.063	0.306
	Co 230.786	16.571	0.135	0.814
	Cr 205.560	294.058	0.344	0.117
	Cr 267.716	287.138	1.270	0.442
	Cr 283.563	309.593	0.770	0.249
	Cu 224.700	358.692	0.813	0.227
	Cu 324.752	411.601	0.983	0.239
	Cu 327.393	410.446	1.126	0.274
	Fe 238.204	43630.995	138.528	0.317
	Fe 239.562	43394.649	120.651	0.278
	Fe 259.939	43975.612	65.022	0.148
	K 766.490	13841.558	54.734	0.395
	Mg 279.077	31178.440	46.104	0.148
	Mg 280.271	31509.487	89.081	0.283
	Mg 285.213	31636.007	104.610	0.331
	Mn 257.610	613.614	0.872	0.142
	Mn 259.372	657.150	1.055	0.161
	Mn 260.568	614.979	1.133	0.184
	Na 588.995	4982.567	19.726	0.396
	Na 589.592	5101.638	15.017	0.294
	Ni 231.604	166.312	0.121	0.073
	Ni 232.003	193.211	0.170	0.088
	Pb 217.000	1072.396	2.193	0.205
	Pb 220.353	1109.546	1.249	0.113
Si 212.412	1277.826	18.003	1.409	
Si 251.611	591.439	5.998	1.014	
Si 288.158	2319.217	13.446	0.580	
V 290.880	71.388	0.218	0.305	
Zn 202.548	6977.919	9.991	0.143	
Zn 206.200	6930.229	2.358	0.034	
Zn 213.857	7163.430	4.688	0.065	
3<0063	Al 308.215	30329.252	16.364	0.054
	Al 394.401	30644.539	19.213	0.063
	Al 396.153	30929.045	3.200	0.010

	Ba 233.527	489.346	1.072	0.219
	Ba 455.403	513.615	0.489	0.095
	Ba 493.408	517.689	0.522	0.101
	Ca 315.887	88482.414	198.845	0.225
	Ca 317.933	88721.691	215.917	0.243
	Ca 393.366	86695.437	117.159	0.135
	Ce 418.660	22.363	0.479	2.143
	Co 228.616	20.523	0.143	0.696
	Co 230.786	16.466	0.137	0.834
	Cr 205.560	302.818	0.628	0.207
	Cr 267.716	297.086	0.805	0.271
	Cr 283.563	302.855	0.880	0.291
	Cu 224.700	370.087	0.512	0.138
	Cu 324.752	419.056	0.913	0.218
	Cu 327.393	414.691	0.877	0.212
	Fe 238.204	43310.906	198.840	0.459
	Fe 239.562	43569.108	211.743	0.486
	Fe 259.939	43457.113	229.782	0.529
	K 766.490	11227.345	7.364	0.066
	Mg 279.077	31506.474	53.561	0.170
	Mg 280.271	31436.704	80.252	0.255
	Mg 285.213	32006.865	67.175	0.210
	Mn 257.610	621.225	0.474	0.076
	Mn 259.372	661.778	0.563	0.085
	Mn 260.568	624.374	0.644	0.103
	Na 588.995	2405.338	10.731	0.446
	Na 589.592	2533.202	8.144	0.322
	Ni 231.604	178.098	0.144	0.081
	Ni 232.003	194.178	0.390	0.201
	Pb 217.000	907.890	2.029	0.223
	Pb 220.353	1028.713	0.854	0.083
	Si 212.412	2337.552	17.781	0.761
	Si 251.611	2848.906	6.493	0.228
	Si 288.158	2783.980	12.994	0.467
	V 290.880	67.364	0.429	0.637
	Zn 202.548	6645.727	1.923	0.029
	Zn 206.200	6673.975	14.780	0.221
	Zn 213.857	6819.791	6.206	0.091
4<0063	Al 308.215	30273.561	48.516	0.160
	Al 394.401	30318.694	43.776	0.144
	Al 396.153	30372.712	31.244	0.103
	Ba 233.527	493.839	0.806	0.163
	Ba 455.403	516.858	1.133	0.219
	Ba 493.408	520.419	1.028	0.198
	Ca 315.887	96166.916	352.608	0.367

	Ca 317.933	96305.314	354.793	0.368
	Ca 393.366	94564.999	212.448	0.225
	Ce 418.660	23.147	0.480	2.072
	Co 228.616	19.944	0.181	0.906
	Co 230.786	16.110	0.180	1.118
	Cr 205.560	285.864	0.133	0.046
	Cr 267.716	286.133	1.034	0.361
	Cr 283.563	292.851	0.443	0.151
	Cu 224.700	357.329	0.568	0.159
	Cu 324.752	401.963	0.849	0.211
	Cu 327.393	398.141	0.931	0.234
	Fe 238.204	43943.253	63.041	0.143
	Fe 239.562	43559.918	91.651	0.210
	Fe 259.939	43522.689	72.510	0.167
	K 766.490	11149.502	37.758	0.339
	Mg 279.077	31368.447	52.277	0.167
	Mg 280.271	31008.183	74.677	0.241
	Mg 285.213	31491.745	27.938	0.089
	Mn 257.610	599.205	0.464	0.078
	Mn 259.372	650.535	0.498	0.076
	Mn 260.568	603.015	0.244	0.040
	Na 588.995	2431.915	8.871	0.365
	Na 589.592	2454.963	10.660	0.434
	Ni 231.604	170.931	0.269	0.157
	Ni 232.003	188.549	0.133	0.070
	Pb 217.000	925.115	2.441	0.264
	Pb 220.353	1038.264	1.362	0.131
	Si 212.412	1593.927	28.814	1.808
	Si 251.611	733.151	3.434	0.468
	Si 288.158	929.432	4.908	0.528
	V 290.880	65.441	0.364	0.556
	Zn 202.548	6457.166	13.665	0.212
	Zn 206.200	6500.132	10.862	0.167
	Zn 213.857	6626.020	3.944	0.060
A<0063	Al 308.215	31544.113	22.169	0.070
	Al 394.401	31850.731	29.983	0.094
	Al 396.153	31335.817	9.115	0.029
	Ba 233.527	513.840	1.219	0.237
	Ba 455.403	542.445	0.714	0.132
	Ba 493.408	555.254	0.605	0.109
	Ca 315.887	77423.950	96.035	0.124
	Ca 317.933	77826.804	149.949	0.193
	Ca 393.366	76887.764	138.812	0.181
	Ce 413.380	102.360	3.967	3.876
	Ce 418.660	21.332	0.404	1.895

	Co 228.616	18.639	0.101	0.543
	Co 230.786	15.192	0.175	1.154
	Cr 205.560	261.774	0.267	0.102
	Cr 267.716	250.544	0.203	0.081
	Cr 283.563	272.632	0.190	0.070
	Cu 224.700	336.167	0.913	0.272
	Cu 324.752	377.948	0.632	0.167
	Cu 327.393	376.201	0.752	0.200
	Fe 238.204	40277.436	2.679	0.007
	Fe 239.562	40369.665	102.849	0.255
	Fe 259.939	40312.065	74.128	0.184
	K 766.490	13717.842	70.795	0.516
	Mg 279.077	31147.260	88.209	0.283
	Mg 280.271	30798.790	67.929	0.221
	Mg 285.213	31159.325	39.162	0.126
	Mn 257.610	550.707	1.797	0.326
	Mn 259.372	589.844	1.503	0.255
	Mn 260.568	551.884	1.279	0.232
	Na 588.995	5170.110	7.885	0.153
	Na 589.592	5337.284	15.789	0.296
	Ni 231.604	151.560	0.353	0.233
	Ni 232.003	173.173	0.508	0.293
	Pb 217.000	1185.935	1.648	0.139
	Pb 220.353	1223.881	1.409	0.115
	S 180.669	15494.198	99.574	0.643
	S 181.975	12678.372	240.043	1.893
	Si 212.412	5728.844	69.311	1.210
	Si 251.611	1508.541	7.737	0.513
	Si 288.158	1492.821	7.947	0.532
	V 290.880	72.001	0.319	0.444
	Zn 202.548	5990.258	2.272	0.038
	Zn 206.200	5931.061	8.341	0.141
	Zn 213.857	6129.719	4.746	0.077
B<0063	Al 308.215	26205.729	17.326	0.066
	Al 394.401	26387.334	29.814	0.113
	Al 396.153	26260.048	45.865	0.175
	Ba 233.527	613.518	1.031	0.168
	Ba 455.403	661.314	0.435	0.066
	Ba 493.408	667.377	0.208	0.031
	Ca 315.887	82307.494	111.083	0.135
	Ca 317.933	82617.847	104.303	0.126
	Ca 393.366	81321.638	113.466	0.140
	Co 228.616	36.839	0.057	0.155
	Co 230.786	32.679	0.132	0.405
	Cr 205.560	241.253	0.263	0.109

	Cr 267.716	233.976	0.621	0.265
	Cr 283.563	252.786	0.351	0.139
	Cu 224.700	664.177	0.722	0.109
	Cu 324.752	738.801	1.994	0.270
	Cu 327.393	735.260	1.835	0.250
	Fe 238.204	70785.251	141.537	0.200
	Fe 239.562	70507.028	80.122	0.114
	Fe 259.939	70625.402	178.108	0.252
	K 766.490	12031.403	27.894	0.232
	Mg 279.077	23349.300	27.739	0.119
	Mg 280.271	23252.780	19.554	0.084
	Mg 285.213	23858.884	23.594	0.099
	Mn 257.610	767.126	0.733	0.096
	Mn 259.372	833.377	0.937	0.112
	Mn 260.568	772.206	1.372	0.178
	Na 588.995	26624.841	47.411	0.178
	Na 589.592	26823.505	98.566	0.367
	Ni 231.604	141.493	0.234	0.165
	Ni 232.003	159.696	0.343	0.215
	Pb 217.000	911.649	2.272	0.249
	Pb 220.353	1076.644	2.732	0.254
	S 180.669	20020.442	189.499	0.947
	S 181.975	15618.417	200.503	1.284
	Si 212.412	9795.627	3.640	0.037
	Si 251.611	2199.696	13.164	0.598
	Si 288.158	2624.049	12.712	0.484
	V 290.880	58.106	0.271	0.467
	Zn 202.548	13163.033	45.431	0.345
	Zn 206.200	13017.019	28.304	0.217
	Zn 213.857	12979.718	17.543	0.135
BCR-723	Al 308.215	28189.921	12.802	0.045
	Al 394.401	28747.770	10.242	0.036
	Al 396.153	29004.441	18.781	0.065
	Ba 233.527	314.470	0.331	0.105
	Ba 455.403	319.844	0.231	0.072
	Ba 493.408	327.042	0.224	0.068
	Ca 315.887	93975.417	141.256	0.150
	Ca 317.933	95094.718	165.397	0.174
	Ca 393.366	95115.745	120.288	0.126
	Ce 413.380	95.940	5.715	5.957
	Ce 418.660	26.818	0.185	0.690
	Co 228.616	27.241	0.052	0.190
	Co 230.786	24.132	0.102	0.421
	Cr 205.560	277.617	0.171	0.062
	Cr 267.716	270.497	0.330	0.122

	Cr 283.563	281.659	0.348	0.124
	Cu 224.700	250.564	0.112	0.045
	Cu 324.752	234.980	0.125	0.053
	Cu 327.393	235.684	0.243	0.103
	Fe 238.204	31460.768	12.350	0.039
	Fe 239.562	32140.522	39.147	0.122
	Fe 259.939	31882.945	41.901	0.131
	K 766.490	11834.173	11.447	0.097
	Mg 279.077	28212.908	10.529	0.037
	Mg 280.271	27635.900	37.503	0.136
	Mg 285.213	28322.162	33.615	0.119
	Mn 257.610	1198.653	1.250	0.104
	Mn 259.372	1203.811	1.727	0.143
	Mn 260.568	1202.145	1.460	0.121
	Na 588.995	6624.344	6.248	0.094
	Na 589.592	6766.463	19.297	0.285
	Ni 231.604	140.895	0.115	0.082
	Ni 232.003	159.176	0.215	0.135
	Pb 217.000	763.122	1.028	0.135
	Pb 220.353	784.810	0.425	0.054
	S 180.669	42165.841	47.360	0.112
	S 181.975	40718.699	73.453	0.180
	Si 212.412	2197.005	14.289	0.650
	Si 251.611	2177.674	4.806	0.221
	Si 288.158	1757.984	3.746	0.213
	V 290.880	75.041	0.107	0.143
	Zn 202.548	1243.450	1.653	0.133
	Zn 206.200	1271.383	1.541	0.121
	Zn 213.857	1396.719	1.621	0.116
EXTM<0063	Al 308.215	27178.767	62.751	0.231
	Al 394.401	27512.483	15.362	0.056
	Al 396.153	27466.441	55.960	0.204
	Ba 233.527	445.142	0.815	0.183
	Ba 455.403	473.953	1.036	0.219
	Ba 493.408	479.169	1.002	0.209
	Ca 315.887	65882.438	101.678	0.154
	Ca 317.933	63132.806	25.298	0.040
	Ca 393.366	62709.346	61.371	0.098
	Ce 418.660	26.249	0.458	1.744
	Co 228.616	19.841	0.152	0.768
	Co 230.786	15.949	0.166	1.044
	Cr 205.560	309.979	0.206	0.066
	Cr 267.716	303.326	0.804	0.265
	Cr 283.563	305.716	0.545	0.178
	Cu 224.700	319.551	0.843	0.264

	Cu 324.752	369.615	0.761	0.206
	Cu 327.393	368.008	0.212	0.058
	Fe 238.204	32986.041	71.034	0.215
	Fe 239.562	33507.155	68.389	0.204
	Fe 259.939	33083.208	50.071	0.151
	K 766.490	11385.440	29.786	0.262
	Mg 279.077	32016.261	52.350	0.164
	Mg 280.271	31865.036	33.452	0.105
	Mg 285.213	32583.264	56.885	0.175
	Mn 257.610	521.858	0.812	0.156
	Mn 259.372	553.170	1.483	0.268
	Mn 260.568	526.526	0.823	0.156
	Na 588.995	23999.355	57.047	0.238
	Na 589.592	24098.559	45.575	0.189
	Ni 231.604	193.822	0.188	0.097
	Ni 232.003	212.349	0.176	0.083
	Pb 217.000	531.867	0.868	0.163
	Pb 220.353	614.770	0.583	0.095
	S 180.669	27327.029	184.674	0.676
	S 181.975	23154.341	225.766	0.975
	Si 212.412	2721.008	6.687	0.246
	Si 251.611	2924.809	7.616	0.260
	Si 288.158	1492.116	5.330	0.357
	V 290.880	62.464	0.327	0.523
	Zn 202.548	5173.735	14.822	0.286
	Zn 206.200	5447.486	9.723	0.178
	Zn 213.857	5343.585	2.828	0.053
EXTPD<0063	Al 308.215	20435.787	27.639	0.135
	Al 394.401	20553.303	22.836	0.111
	Al 396.153	20690.559	31.192	0.151
	Ba 233.527	420.251	1.745	0.415
	Ba 455.403	434.779	0.726	0.167
	Ba 493.408	445.891	0.675	0.151
	Ca 315.887	85863.298	218.537	0.255
	Ca 317.933	86003.157	197.225	0.229
	Ca 393.366	83327.662	170.996	0.205
	Ce 413.380	225.067	6.503	2.889
	Ce 418.660	11.163	0.228	2.045
	Co 228.616	20.459	0.178	0.871
	Co 230.786	14.465	0.229	1.586
	Cr 205.560	167.390	0.545	0.325
	Cr 267.716	168.728	0.781	0.463
	Cr 283.563	275.877	0.283	0.103
	Cu 224.700	359.489	0.329	0.092
	Cu 324.752	346.376	0.212	0.061

	Cu 327.393	340.331	0.083	0.024
	Fe 238.204	157085.460	75.083	0.048
	Fe 239.562	156962.662	245.765	0.157
	Fe 259.939	157327.650	19.378	0.012
	K 766.490	11456.106	34.077	0.297
	Mg 279.077	14413.854	22.040	0.153
	Mg 280.271	14522.726	11.755	0.081
	Mg 285.213	14785.203	22.611	0.153
	Mn 257.610	874.864	0.418	0.048
	Mn 259.372	1020.605	1.930	0.189
	Mn 260.568	878.910	2.450	0.279
	Na 588.995	28530.507	47.932	0.168
	Na 589.592	28903.269	32.595	0.113
	Ni 231.604	107.839	0.118	0.109
	Ni 232.003	135.108	0.798	0.591
	Pb 217.000	5452.459	4.895	0.090
	Pb 220.353	5897.738	5.054	0.086
	S 180.669	18707.341	234.487	1.253
	S 181.975	13443.117	192.170	1.430
	Si 212.412	7618.187	25.389	0.333
	Si 251.611	6009.026	7.136	0.119
	Si 288.158	4691.553	13.700	0.292
	V 290.880	53.136	0.193	0.363
	Zn 202.548	29665.447	79.548	0.268
	Zn 206.200	29864.203	25.642	0.086
	Zn 213.857	30429.759	45.975	0.151
EXTPP<0063	Al 308.215	23589.532	22.471	0.095
	Al 394.401	23834.070	35.539	0.149
	Al 396.153	23975.278	33.381	0.139
	Ba 233.527	371.498	0.202	0.054
	Ba 455.403	388.131	0.278	0.072
	Ba 493.408	400.248	0.392	0.098
	Ca 315.887	79955.548	157.974	0.198
	Ca 317.933	80418.374	111.316	0.138
	Ca 393.366	78979.829	83.011	0.105
	Ce 413.380	158.696	5.583	3.518
	Ce 418.660	20.869	0.268	1.285
	Co 228.616	21.846	0.110	0.502
	Cr 205.560	260.956	0.274	0.105
	Cr 267.716	247.329	0.401	0.162
	Cr 283.563	307.748	0.568	0.185
	Cu 224.700	355.111	0.237	0.067
	Cu 324.752	375.148	0.292	0.078
	Cu 327.393	371.921	0.379	0.102
	Fe 238.204	88865.041	114.568	0.129

	Fe 239.562	91656.354	196.317	0.214
	Fe 259.939	88380.917	121.383	0.137
	K 766.490	10349.352	27.108	0.262
	Mg 279.077	22212.839	70.610	0.318
	Mg 280.271	22215.058	20.082	0.090
	Mg 285.213	22523.446	34.444	0.153
	Mn 257.610	786.442	1.912	0.243
	Mn 259.372	875.750	1.765	0.202
	Mn 260.568	796.908	1.186	0.149
	Na 588.995	27737.709	32.350	0.117
	Na 589.592	27942.957	26.262	0.094
	Ni 231.604	150.610	0.199	0.132
	Ni 232.003	181.771	0.449	0.247
	Pb 217.000	2377.745	3.085	0.130
	Pb 220.353	2504.707	8.547	0.341
	S 180.669	19809.852	92.883	0.469
	S 181.975	15925.051	141.359	0.888
	Si 212.412	4600.515	22.450	0.488
	Si 251.611	3893.215	2.981	0.077
	Si 288.158	2588.390	10.503	0.406
	V 290.880	56.804	0.065	0.115
	Zn 202.548	16633.151	25.116	0.151
	Zn 206.200	16678.109	35.369	0.212
	Zn 213.857	16984.909	8.384	0.049
GAL SUP<0063	Al 308.215	29222.107	25.175	0.086
	Al 394.401	29688.349	54.218	0.183
	Al 396.153	29596.068	47.570	0.161
	Ba 233.527	433.646	0.793	0.183
	Ba 455.403	477.048	0.641	0.134
	Ba 493.408	482.067	0.634	0.131
	Ca 315.887	76462.974	226.622	0.296
	Ca 317.933	73690.785	26.459	0.036
	Ca 393.366	72276.169	65.675	0.091
	Ce 418.660	25.409	0.612	2.408
	Co 228.616	20.395	0.098	0.481
	Co 230.786	15.658	0.222	1.418
	Cr 205.560	265.343	0.235	0.089
	Cr 267.716	258.264	0.483	0.187
	Cr 283.563	273.998	0.651	0.237
	Cu 224.700	378.443	0.327	0.086
	Cu 324.752	422.860	1.358	0.321
	Cu 327.393	422.052	1.428	0.338
	Fe 238.204	50649.589	59.813	0.118
	Fe 239.562	50228.872	44.698	0.089
	Fe 259.939	50980.023	5.988	0.012

	K 766.490	12271.259	153.847	1.254
	Mg 279.077	25743.453	31.679	0.123
	Mg 280.271	26168.447	3.548	0.014
	Mg 285.213	25951.333	13.477	0.052
	Mn 257.610	611.459	1.077	0.176
	Mn 259.372	661.344	1.082	0.164
	Mn 260.568	617.638	1.118	0.181
	Na 588.995	17097.467	40.743	0.238
	Na 589.592	17231.031	19.088	0.111
	Ni 231.604	157.142	0.363	0.231
	Ni 232.003	174.287	0.286	0.164
	Pb 217.000	912.115	0.778	0.085
	Pb 220.353	1024.701	1.624	0.159
	S 180.669	27674.937	216.178	0.781
	S 181.975	23162.806	199.286	0.860
	Si 212.412	12384.345	113.593	0.917
	Si 251.611	11476.230	130.323	1.136
	Si 288.158	9890.875	118.221	1.195
	V 290.880	63.301	0.414	0.654
	Zn 202.548	18043.440	43.744	0.242
	Zn 206.200	17855.796	75.061	0.420
	Zn 213.857	17762.481	59.195	0.333
PA<0063	Al 308.215	33968.260	43.286	0.127
	Al 394.401	34111.048	31.739	0.093
	Al 396.153	33844.586	80.360	0.237
	Ba 233.527	487.477	0.992	0.204
	Ba 455.403	520.988	0.873	0.168
	Ba 493.408	521.386	0.978	0.188
	Ca 315.887	73580.524	84.603	0.115
	Ca 317.933	70143.632	197.299	0.281
	Ca 393.366	69492.755	67.344	0.097
	Co 228.616	22.033	0.129	0.586
	Co 230.786	17.425	0.112	0.642
	Cr 205.560	304.091	0.178	0.058
	Cr 267.716	294.223	0.534	0.182
	Cr 283.563	294.133	0.437	0.149
	Cu 224.700	349.726	0.104	0.030
	Cu 324.752	412.407	0.622	0.151
	Cu 327.393	404.885	0.960	0.237
	Fe 238.204	42392.613	38.314	0.090
	Fe 239.562	42846.833	44.326	0.103
	Fe 259.939	42810.442	55.508	0.130
	K 766.490	11452.894	52.796	0.461
	Mg 279.077	31803.410	90.879	0.286
	Mg 280.271	32185.915	51.148	0.159

	Mg 285.213	32209.571	36.311	0.113
	Mn 257.610	610.158	1.095	0.179
	Mn 259.372	653.406	1.368	0.209
	Mn 260.568	612.111	1.135	0.185
	Na 588.995	1745.155	16.862	0.966
	Na 589.592	1788.959	2.896	0.162
	Ni 231.604	174.572	0.244	0.140
	Ni 232.003	191.040	0.501	0.262
	Pb 217.000	1220.484	0.346	0.028
	Pb 220.353	1390.849	1.358	0.098
	S 180.669	6582.211	112.446	1.708
	Si 212.412	1627.054	28.311	1.740
	Si 251.611	1680.236	6.729	0.400
	Si 288.158	1796.591	5.838	0.325
	V 290.880	75.732	0.189	0.249
	Zn 202.548	7779.607	9.083	0.117
	Zn 206.200	8026.750	17.752	0.221
	Zn 213.857	7927.297	8.661	0.109

Tab. a1.1: Concentrazioni rivelate con ICP-OES

Appendice 2 ICP-OES Deriva strumentale

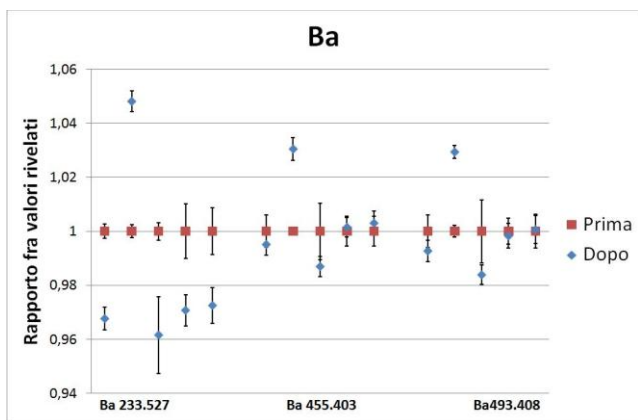


Fig. a2.1: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Ba durante la sessione di misure

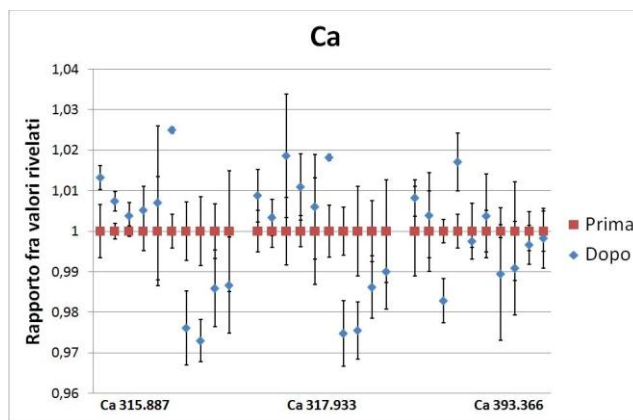


Fig. a2.2: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Ca durante la sessione di misure

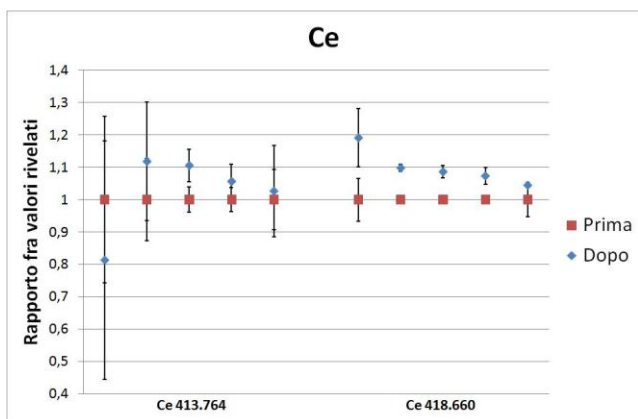


Fig. a2.3: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Ce durante la sessione di misure

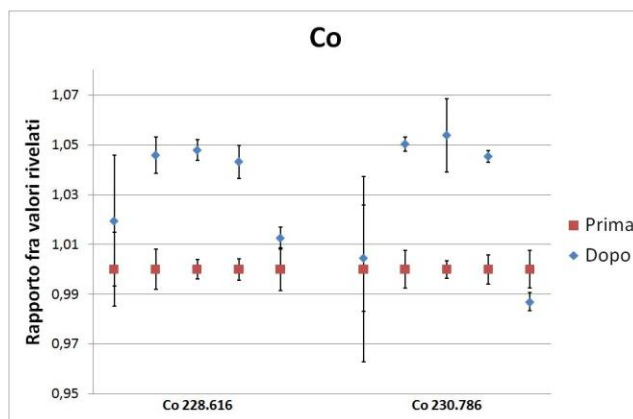


Fig. a2.4: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Co durante la sessione di misure

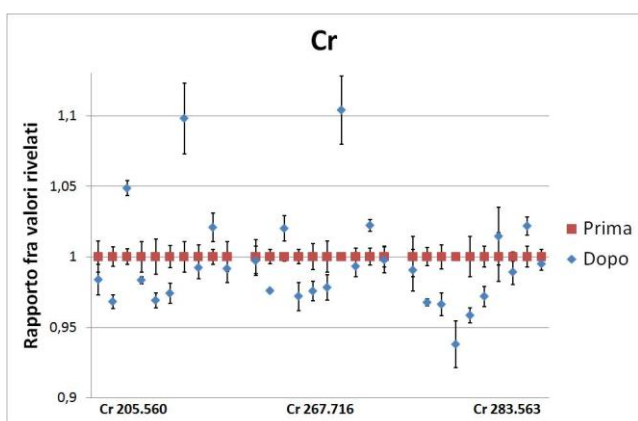


Fig. a2.5: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Cr durante la sessione di misure

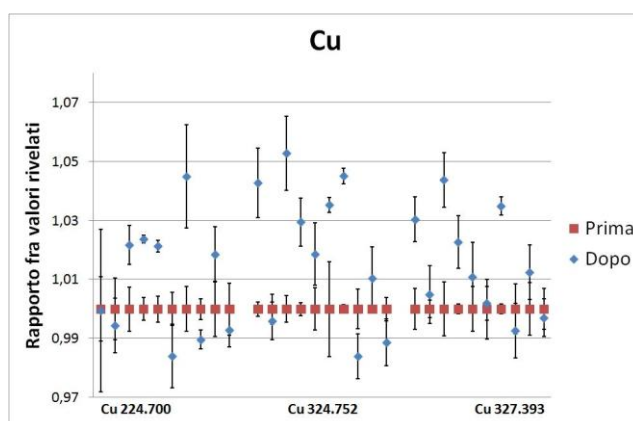


Fig. a2.6: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Cu durante la sessione di misure

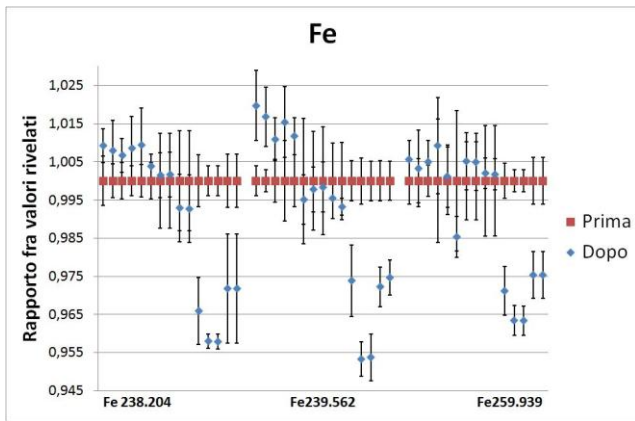


Fig. a2.7: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Fe durante la sessione di misure

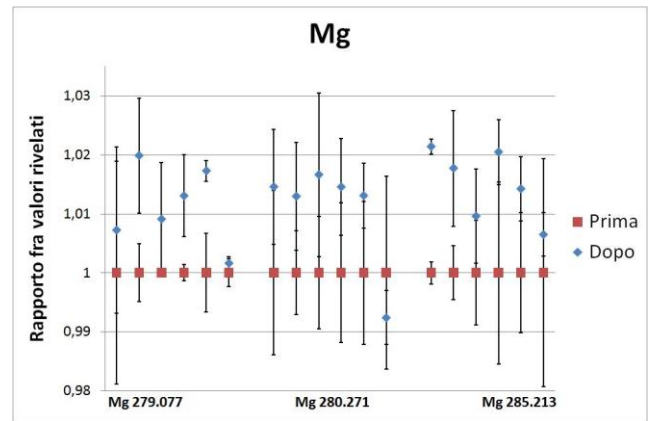


Fig. a2.8: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Mg durante la sessione di misure

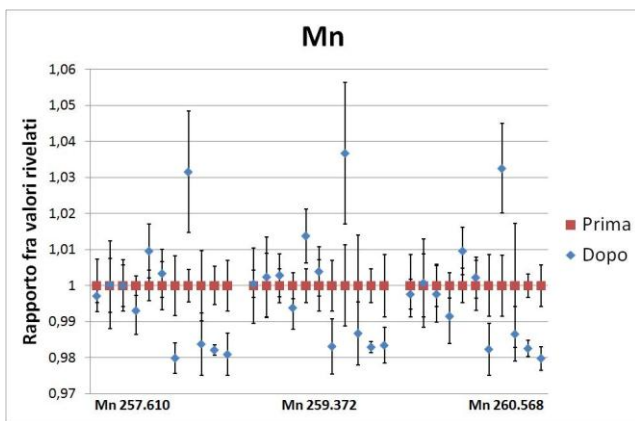


Fig. a2.9: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Mn durante la sessione di misure

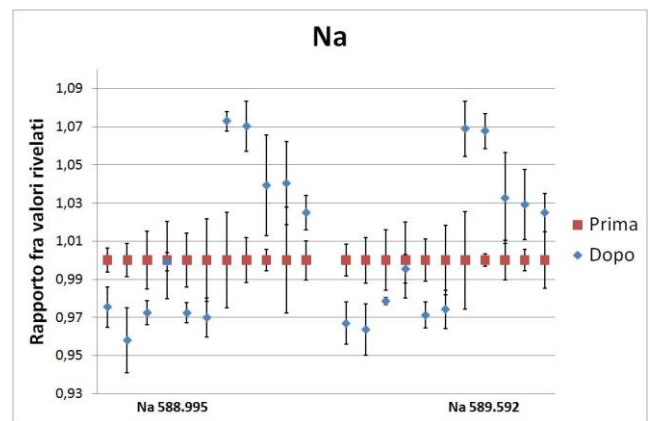


Fig. a2.10: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Na durante la sessione di misure

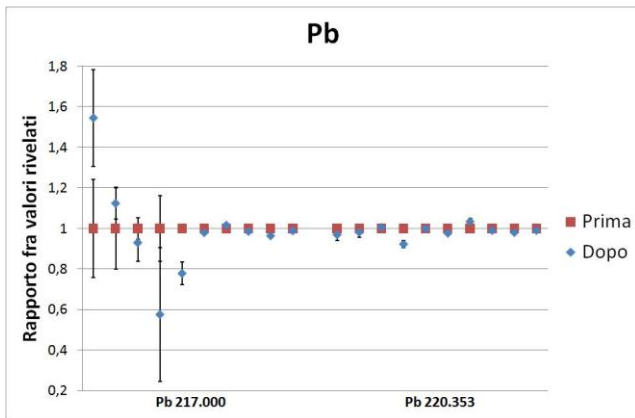


Fig. a2.11: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Pb durante la sessione di misure

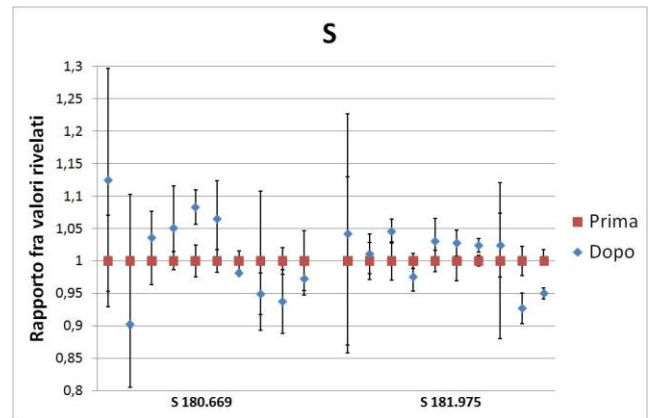


Fig. a2.12: Stima della deriva strumentale nella rivelazione dello S durante la sessione di misure

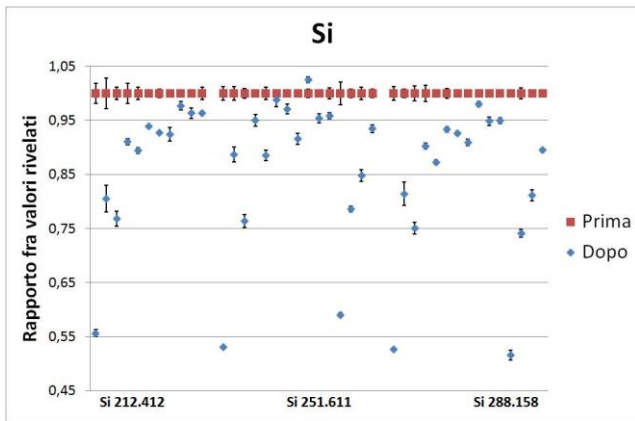


Fig. a2.13: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del Si durante la sessione di misure

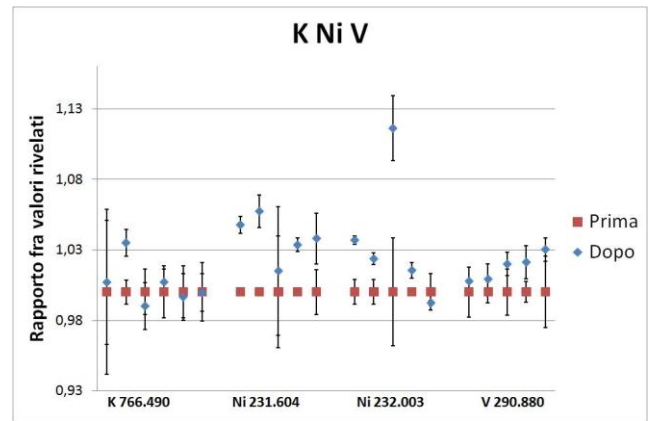


Fig. a2.14: Stima della deriva strumentale nella rivelazione del K, Ni e V durante la sessione di misure

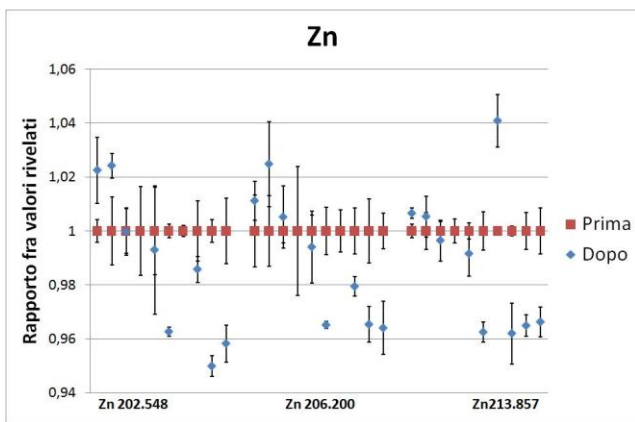


Fig. a2.15: Stima della deriva strumentale nella rivelazione dello Zn durante la sessione di misure

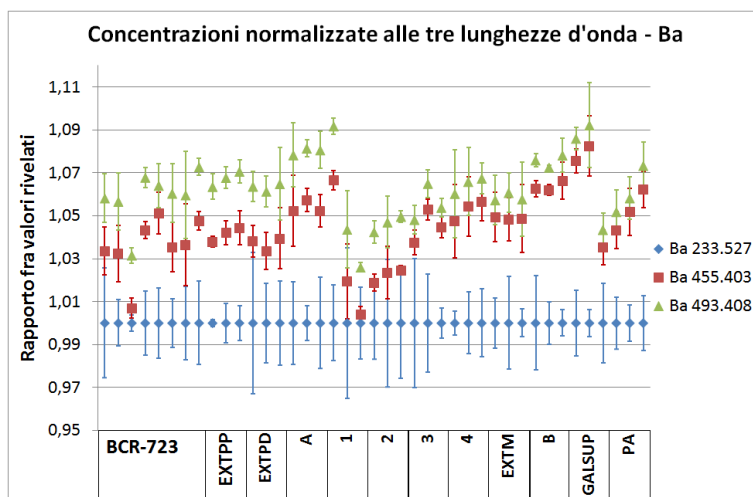


Fig. a2.16: Concentrazioni normalizzate di Ba rivelate sondando tre λ

Elemento – λ (nm)	Ba 233.527	Ba 455.403	Ba 493.408
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	233.522	455.353 (Il picco rivelato è distante da 455.403 nm)	493.408
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	W 233.520 V 233.520 V 233.533 *	Ca 455.327 Mn 455.331 Mo 455.332 Co 455.333 Ce 455.342 Mo 455.350 Pb 455.370 Ce 455.376 **	***

Tab. a2.1: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Ba nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Pt 233.519 - Nb 233.531.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ti 455.342 - W 455.366 - Ta 455.369.

*** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Th 493.409.

Le concentrazioni ottenute rivelando le tre λ sono discrepanti ma le concentrazioni ottenute rivelando le λ 455.403 e 493.408 risultano correlate.

Le concentrazioni maggiori di Ba vengono rivelate sondando la λ 493.408 nm, quelle minori vengono rivelate sondando la λ 233.525 nm.

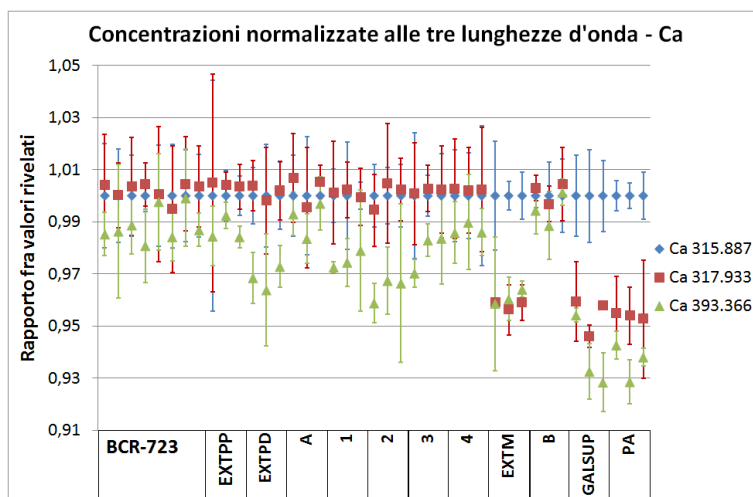


Fig. a2.17: Concentrazioni normalizzate di Ca rivelate sondando tre λ

Elemento – λ (nm)	Ca 315.887	Ca 317.933	Ca 393.366
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	315.883	317.936	393.357
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Mn 315.874 Co 315.878 Ce 315.881 Cr 315.883 Ce 315.888 Mo 315.894 Mo 315.899 Fe 315.902 *	Ag 317.924 Cr 317.928 Mo 317.932 Hg 317.932 Ce 317.934 B 317.935 V 317.942 Cr 317.945 Fe 317.951 **	Fe 393.360 Ag 393.362 Co 393.365 Ce 393.373 ***

Tab. a2.2: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Ca nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: W 315.881.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: . Nb 317.923 - Ru 317.926 - Ti 317.929 - U 317.938 - Y 317.942 - W 317.944.

*** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Hf 393.366 - U 393.366 - Ru 393.368.

Le concentrazioni rivelate studiando la λ 393.366 nm risultano sempre inferiori a quelle rivelate utilizzando le altre due λ .

Non è chiaro il motivo per cui le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le λ di emissione a 315.887 nm e 317.933 nm siano discrepanti solamente nei campioni EXTM, GALSUP e PA.

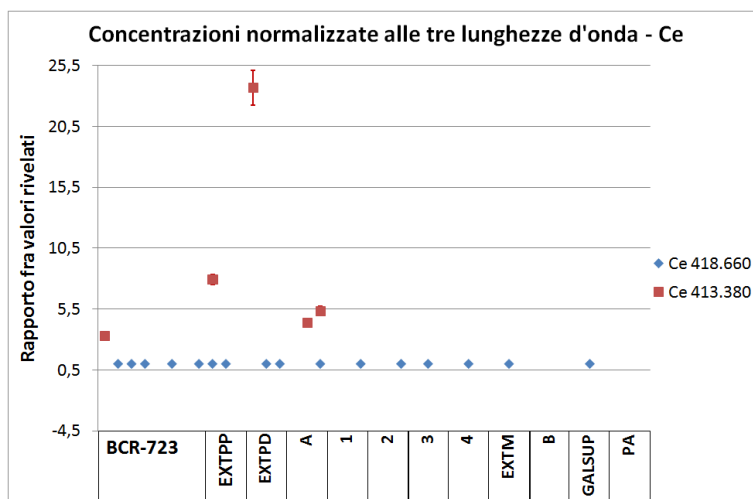


Fig. a2.18: Concentrazioni normalizzate di Ce rivelate sondando due λ

Elemento – λ (nm)	Ce 418.660	Ce 413.380
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	418.655	413.380
Rumore di fondo	elevato	elevato
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Cr 418.636 Zr 418.669 Zr 418.678	No interferenti

Tab. a2.3: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Ce nei campioni analizzati

Studiando la λ 418.660 nm sono state rivelate le concentrazioni di Ce nel 39% dei campioni analizzati. La misura della concentrazione in questi campioni risulta poco attendibile perché la coda del picco del Fe centrato a 418.704 nm interferisce con la rivelazione di quello d'interesse centrato alla λ 418.655 nm. Studiando la λ 413.380 nm sono state rivelate le concentrazioni di Ce solamente nel 12% dei campioni analizzati. Le concentrazioni di Ce in questi campioni risultano nettamente superiori a quelle rivelate studiando l'altra λ perché le code dei picchi del Re centrato a 413.342 nm e dello Zr centrato a 413.431 nm interferiscono nella rivelazione di quello d'interesse centrato a 413.380 nm.

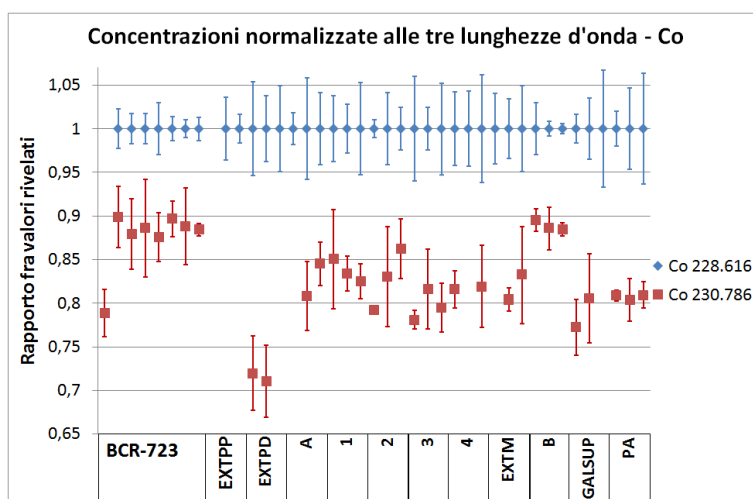


Fig. a2.19: Concentrazioni normalizzate di Co rivelate sondando tre λ

Elemento – λ (nm)	Co 228.616	Co 230.786
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	228.615	230.784
Rumore di fondo	basso	basso
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Ba 228.611 Fe 228.615 Cr 228.627 *	Ni 230.778 Mo 230.798 **

Tab. a2.4: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Co nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ti 228.618 - Pt 228.619.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: W 230.793.

Le concentrazioni studiate rivelando le due λ sono discrepanti e la λ 228.616 tende a rivelare valori di concentrazione di Co nettamente maggiori di quelli rivelati studiando l'altra λ probabilmente a causa dell'interferenza prodotta dal Fe contenuto nei campioni di road dust analizzati.

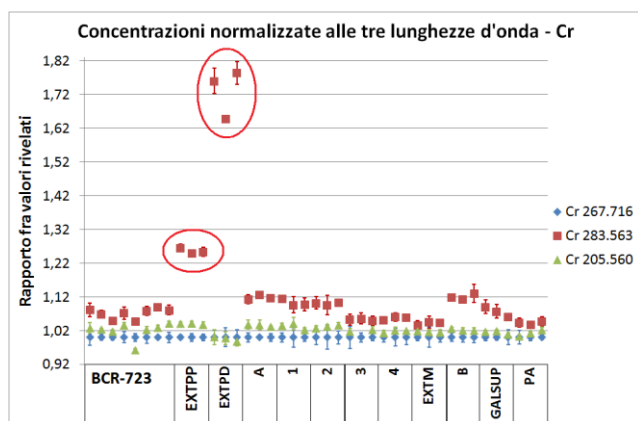


Fig. a2.20a: Concentrazioni normalizzate di Cr rivelate sondando tre λ

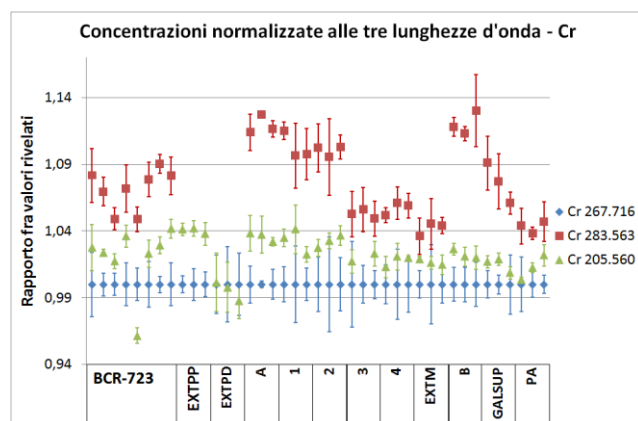


Fig. a2.20b: Zoom della Fig. a2.20 a che esclude i campioni contenuti nelle due ellissi rosse

Elemento – λ (nm)	Cr 205.560	Cr 267.716	Cr 283.563
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	205.556	267.707	283.560
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti contenuti nello standard di calibrazione che producono una sovrastima della concentrazione elementale – λ (nm)			Rivelato un picco centrato a 283.551 nm, di cui non si conosce l'origine. Potrebbe essere: V 283.547 nm - Ce 283.560 nm - Fe 283.546 nm
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	V 205.556 Mo 205.568 *	V 267.712 P 267.712 **	Fe 283.546 V 283.547 Ce 283.560 V 283.564 Fe 283.572 ***

Tab. a2.5: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Cr nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Os 205.553.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Re 267.704 - Pt 267.715.

*** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Au 283.543 - Rh 283.544 - W 283.564 - Ti 283.564 - Ir 283.566 - U 283.557.

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le tre λ di emissione sono discrepanti.

Le concentrazioni di Cr rivelate studiando la λ 283.563 nm sono mediamente superiori a quelle ottenute rivelando le altre due λ probabilmente a causa dell'interferenza del Fe contenuto nei campioni. Le concentrazioni rivelate studiando questa λ nei campioni EXTPP e EXTPD sono superiori a quelle ottenute rivelando la λ 267.716 rispettivamente del 25% e 75%, perché sono i campioni con le concentrazioni più elevate di Fe.

Le concentrazioni di Cr rivelate studiando la λ 267.716 nm sono mediamente inferiori a quelle ottenute rivelando le altre due λ .

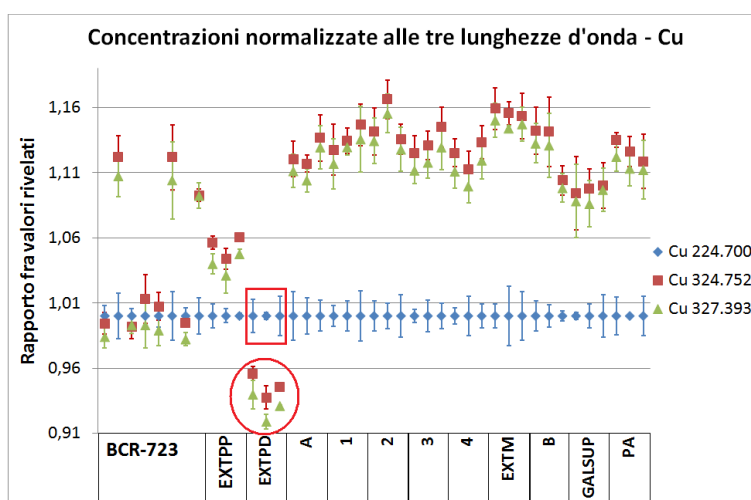


Fig. a2.21: Concentrazioni normalizzate di Cu rivelate sondando tre λ

Elemento – λ (nm)	Cu 224.700	Cu 324.752	Cu 327.393
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	224.697	324.749	327.399
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti contenuti nello standard di calibrazione che producono una sovrastima della concentrazione elementale – λ (nm)		Rivelato un picco centrato a 324.759 nm, di cui non si conosce l'origine. Potrebbe essere: Cu 324.756 nm - In 324.761 nm - Mo 324.762 nm	Rivelato un picco centrato a 327.419 nm, di cui non si conosce l'origine. Potrebbe essere: Mo 327.420 nm - Na 327.422 nm
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Fe 224.691 Cd 224.693 Mo 224.695 *	Mn 324.754 Ag 324.755 Ce 324.755 Cu 324.756 Mo 324.762 **	Ce 327.393 Co 327.393 Ca 327.396 Mo 327.396 Ce 327.396 Cu 327.398 Ce 327.406 Ce 327.411
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con alta efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Pb 224.688		

Tab. a2.6: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Cu nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ir 224.690 - W 224.698 - Nb 224.698 - Sb 224.699.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Tm 324.746 - Nb 324.747 - U 324.749 - Sb 324.755 - Th 324.759 - In 324.761 - Hf 324.766.

*** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Nb 327.389 - U 327.390 - Th 327.392 - Ta 327.396 - Sb 327.397 - In 327.402 - Ti 327.405.

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le λ di emissione a 324.752 nm (serie rossa) e 327.393 nm (serie verde) sono non discrepanti e mediamente queste ultime riportano valori superiori del 12% rispetto a quelli ottenuti studiando la λ 224.700 nm.

La concentrazione di Cu rivelata studiando la λ 224.700 nm è nettamente maggiore di quelle valutate studiando le altre due λ solamente nei campioni EXTPD (evidenziati dall'elisse e dal rettangolo di Fig. a2.21). Come si può notare nei grafici di Fig. a2.22a e a2.22b questi campioni (indicati dalla freccia rossa) presentano infatti un'intensità maggiore degli altri per le λ inferiori a 224.692 nm (la retta verticale gialla interseca l'asse delle ascisse nel punto 224.692 nm) solamente nella rivelazione che studia l'emissione centrata a 224.700 nm (Fig. a2.22a). Questa diversa forma del picco è probabilmente legata alla elevata concentrazione di Fe e Pb in questi campioni che emettono rispettivamente a 224.691 nm e 224.688 nm.

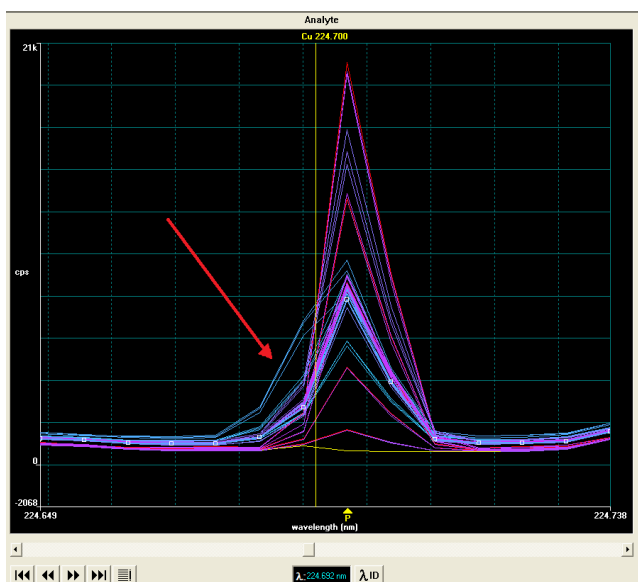


Fig. a2.22a: Picchi rivelati a 224.700 nm

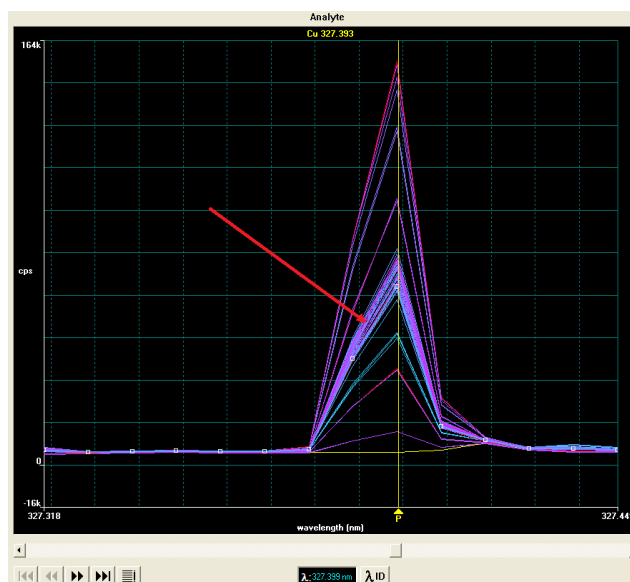


Fig. a2.22b: Picchi rivelati a 327.393 nm

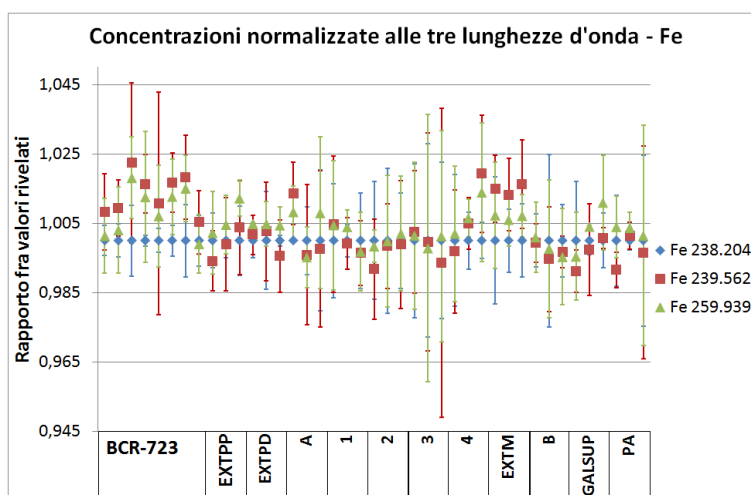


Fig. a2.23: Concentrazioni normalizzate di Fe rivelate sondando tre λ

Elemento – λ (nm)	Fe 239.562	Fe 259.939	Fe 238.204
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	239.567	259.937	238.202
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Ni 239.561 Ag 239.563 Cr 239.579 *	**	Cr 238.197 V 238.203 Hg 238.206 ***

Tab. a2.7: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Fe nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ru 239.572 - W 239.573.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Hf 259.922 - Ta 259.940.

*** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Dy 238.197 - Ru 238.199.

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le tre λ di emissione risultano mediamente non discrepanti.

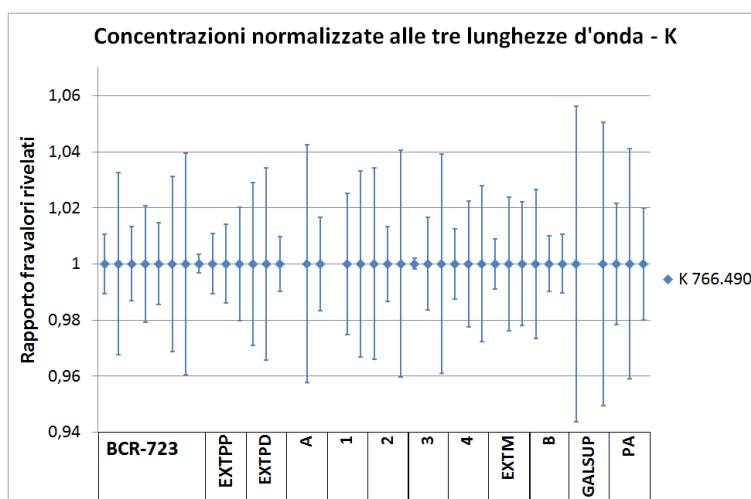


Fig. a2.24: Concentrazioni normalizzate di K

Elemento – λ (nm)	K 766.490
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	766.541
Rumore di fondo	elevato
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	No interferenti

Tab. a2.8: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di K nei campioni analizzati

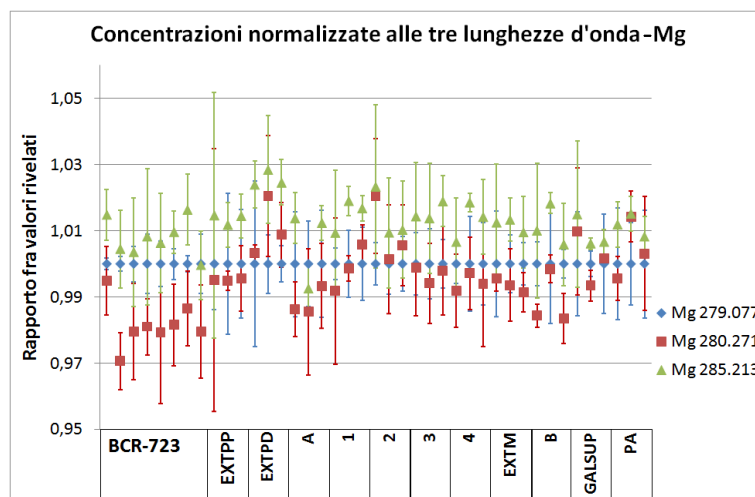


Fig. a2.25: Concentrazioni normalizzate di Mg rivelate sondando tre λ

Elemento – λ (nm)	Mg 279.077	Mg 280.271	Mg 285.213
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	279.075	280.267	285.207
Rumore di fondo	Leggermente più elevato rispetto quello delle altre due λ	basso	basso
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Cr 279.064 Fe 279.075 *	Mn 280.265 Cr 280.265 Cu 280.268 Ce 280.270 Co 280.271 Hg 280.276 V 280.279 Mo 280.280 Mn 280.280	Ce 285.212 Mo 285.213 Fe 285.213 Ce 285.224 Cr 285.227

Tab. a2.9: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Mg nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ti 279.066 - U 279.066 - Ta 279.072 - Rh 279.076.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Bi 280.255 - U 280.256 - Bi 280.271 - Nb 280.272.

*** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Hf 285.202 - W 285.208 - U 285.209 - W 285.210.

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le tre λ di emissione sono mediamente discrepanti solamente nei campioni BCR-723.

Le concentrazioni di Mg rivelate studiando la λ 285.213 nm sono mediamente superiori a quelle ottenute rivelando le altre due λ mentre i valori di concentrazione inferiori sono rivelati studiando la λ 280.271 nm.

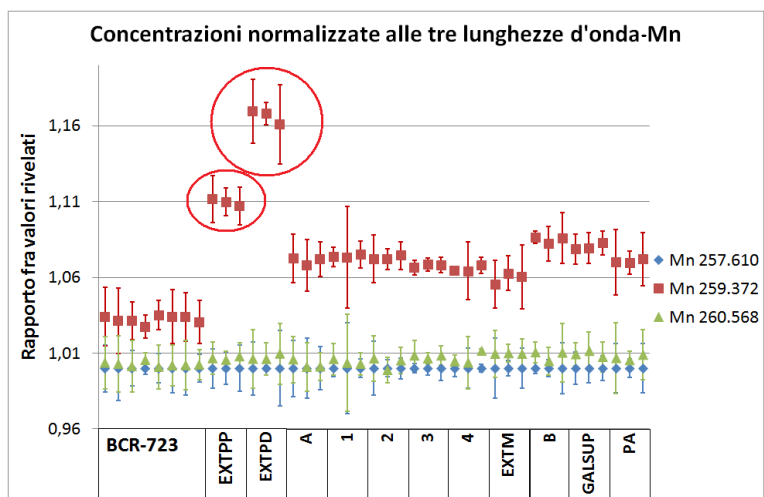


Fig. a2.26: Concentrazioni normalizzate di Mn rivelate sondando tre λ

Elemento – λ (nm)	Mn 257.610	Mn 259.372	Mn 260.568
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	257.607	259.369	260.567
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Zr 257.610 Co 257.610 *	Si 259.371 Mo 259.371 Fe 259.372 Ce 259.380 Na 259.383 **	Cr 260.563 Fe 260.565 Co 260.568

Tab. a2.10: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Mn nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Nb 257.596 - Ru 257.609 - W 257.617.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ti 259.364 - Rh 259.366 - Ru 259.370 - Ta 259.366 - Ta 259.368 - Nb 259.376.

Il Mn 257.610 viene utilizzato per calibrare lo strumento perché è poco disturbato dall'emissione di altri elementi interferenti. Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le λ di emissione 260.568 nm e 257.610 nm non sono discrepanti.

Le concentrazioni di Mn rivelate studiando la λ 259.357 nm sono mediamente superiori a quelle ottenute rivelando le altre due λ probabilmente a causa dell'interferenza prodotta dal Fe contenuto nei campioni di road dust. Le concentrazioni rivelate studiando questa λ nei campioni EXTPP e EXTPD (campioni cerchiati di rosso nel grafico di Fig. a2.26) sono superiori a quelle ottenute rivelando la λ 257.610 rispettivamente del 11% e 16%, perché sono i campioni con le concentrazioni più elevate di Fe.

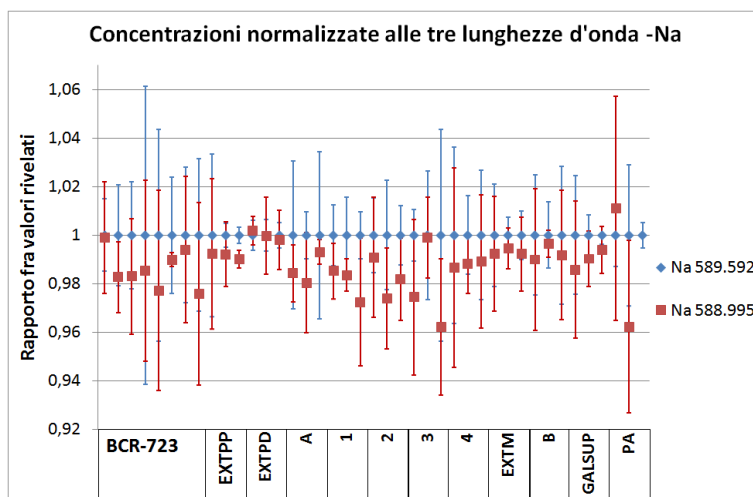


Fig. a2.27: Concentrazioni normalizzate di Na rivelate sondando due λ

Elemento – λ (nm)	Na 589.592	Na 588.995
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	589.537	588.934
Rumore di fondo	basso	basso
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	*	Nessun interferente

Tab. a2.11: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Na nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: U 589.532 - Th 589.636.

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le due λ di emissione non sono discrepanti e quelle rivelate alla λ 588.995 nm (serie rossa) riportano valori mediamente inferiori di circa l'1% rispetto a quelle rivelate studiando la λ 589.592 nm.

Entrambe le rivelazioni sono poco affidabili perché le λ utilizzate per valutare le concentrazioni di Na nei campioni di road dust sono distanti da quelle note a cui emette il Na tornando al ground state. Inoltre la rivelazione alla λ 588.995 nm è disturbata dalla coda del picco di emissione dell'Ar centrato a λ 588.859 nm (gas utilizzato come carrier per le analisi con lo strumento ICP-OES).

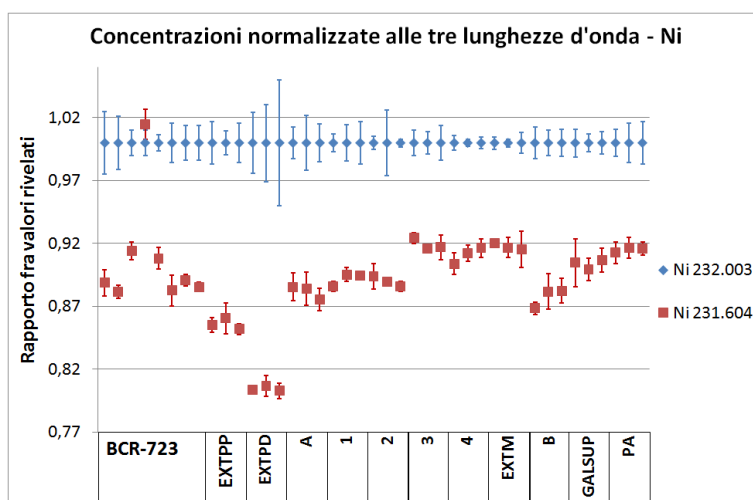


Fig. a2.28: Concentrazioni normalizzate di Ni rivelate sondando due λ

Elemento – λ (nm)	Ni 232.003	Ni 231.604
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	232.000	231.601
Rumore di fondo	basso	Maggiore di quello della rivelazione a λ 232.003 nm
Elementi interferenti contenuti nello standard di calibrazione che producono una sovrastima della concentrazione elementale – λ (nm)		Rivelato un picco centrato a 231.608 nm, di cui non si conosce l'origine. Potrebbe essere: O 231.612 nm
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Cr 232.008 Mo 232.009	O 231.612 **

Tab. a2.12: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Ni nei campioni analizzati

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Re 231.597 - Ti 231.598 - Ta 231.604.

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le due λ di emissione sono discrepanti. Quelle rivelate studiando la λ 231.604 nm sono mediamente inferiori a quelle rivelate studiando la λ 232.003 nm di circa il 12% perché la coda del picco di emissione del Fe centrato a λ 232.036 nm interferisce con la rivelazione di quello centrato a λ 232.003 nm. Nei campioni EXTPD e EXTPP vengono registrate le discrepanze maggiori fra le concentrazioni rivelate studiando le due λ perché sono composti da una quantità maggiore di ferro.

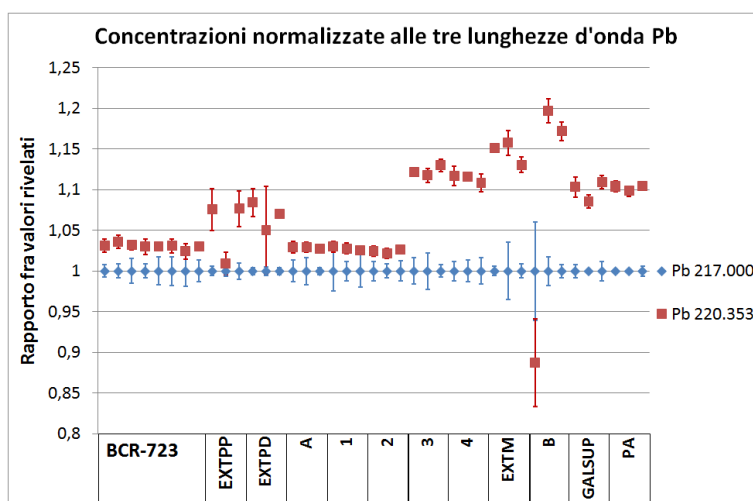


Fig. a2.29: Concentrazioni normalizzate di Pb rivelate sondando due λ

Elemento – λ (nm)	Pb 217.000	Pb 220.353
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	216.998	220.348
Rumore di fondo	elevato	elevato
Elementi interferenti contenuti nello standard di calibrazione che producono una sovrastima della concentrazione elementale – λ (nm)	Ir 217.005	
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Fe 216.995 *	Co 220.343 Fe 220.346 Ni 220.352

Tab. a2.13: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Pb nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: W 216.994 - Ir 217.005.

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le due λ di emissione sono discrepanti e mediamente rivelando la λ 220.353 nm vengono registrate concentrazioni maggiori di quelle rivelate studiando l'emissione a 217.000 nm.

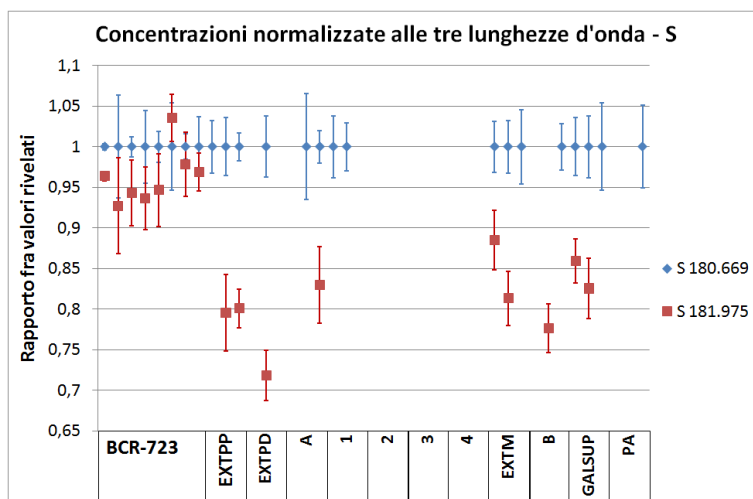


Fig. a2.30: Concentrazioni normalizzate di S rivelate sondando due λ

Elemento – λ (nm)	S 180.669	S 181.975
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	180.667	181.973
Rumore di fondo	elevato	elevato
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	No interferenti	No interferenti

Tab. a2.14: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di S nei campioni analizzati

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le due λ di emissione sono discrepanti. Non è nota la ragione per cui rivelando la λ 180.669 nm vengono mediamente registrate concentrazioni maggiori di quelle rivelate studiando l'emissione a 181.975 nm.

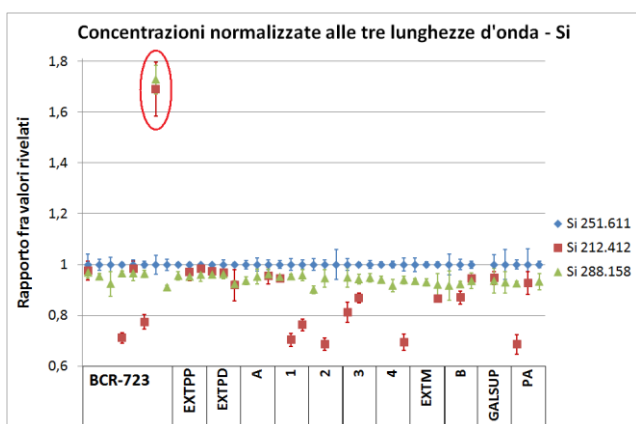


Fig. a2.31a: Concentrazioni normalizzate di Si rivelate sondando tre λ

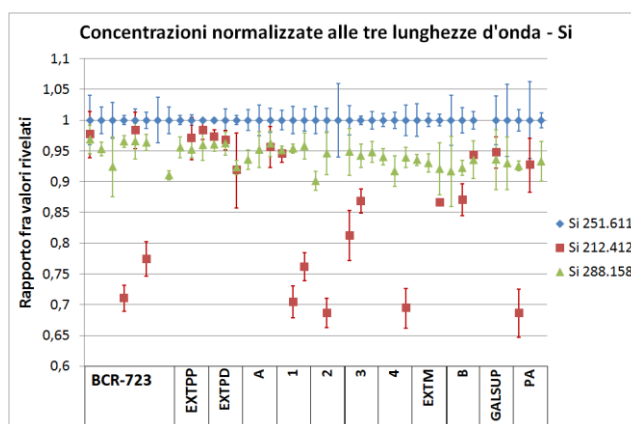


Fig. a2.31b: Zoom della Fig. a2.31a che esclude il campione evidenziato dall'ellisse rossa

Elemento – λ (nm)	Si 212.412	Si 251.611	Si 288.158
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	212.410	251.611	288.158
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti contenuti nello standard di calibrazione che producono una sovrastima della concentrazione elementale – λ (nm)			
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	V 212.400 Zn 212.404 S 212.409 Cu 212.410 Mo 212.410 Ni 212.411	Mo 251.611 V 251.612 *	Ce 288.142 Al 288.146 Co 288.158 Ce 288.158 Ce 288.164 Mo 288.166 ***

Tab. a2.15: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Si nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ru 251.601 - Ta 251.611 - Re 251.612.

*** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ta 288.160 - W 288.161 - In 288.161.

Studiando la λ 212.412 nm (serie rossa) la concentrazione di Si viene valutata solamente in circa il 60% dei campioni analizzati. Nel 50% di questi campioni viene rivelata una concentrazione di Si non discrepante da quella ottenuta studiando la λ di emissione 288.158 nm (serie verde). A causa di un'errata rivelazione dello strumento, solamente in un campione queste concentrazioni risultano superiori del 70% rispetto a quella ottenuta studiando la λ 251.611 nm (serie blu). Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le λ di emissione di 251.611 nm (serie blu) e 288.158 nm (serie verde) sono discrepanti e mediamente queste ultime riportano valori inferiori del 7% rispetto alle precedenti.

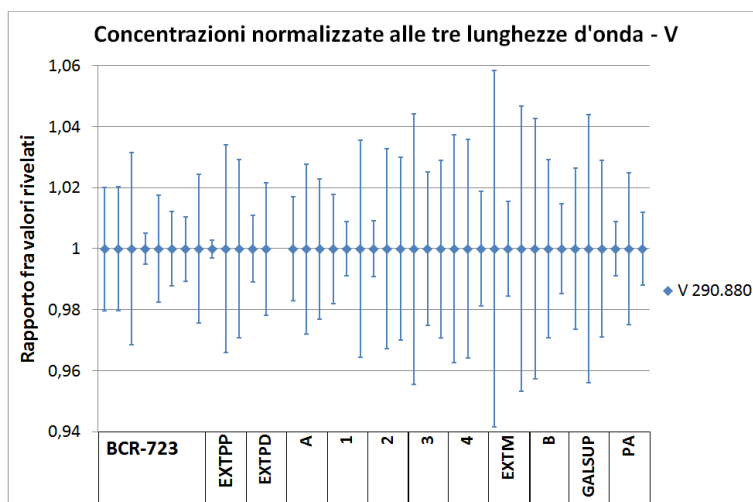


Fig. a2.32: Concentrazioni normalizzate di V

Elemento – λ (nm)	V 290.880
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	290.879
Rumore di fondo	basso
Elementi interferenti contenuti nello standard di calibrazione che producono una sovrastima della concentrazione elementale – λ (nm)	V 290.880
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Cd 290.874 *

Tab. a2.16: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di V nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Hf 290.883.

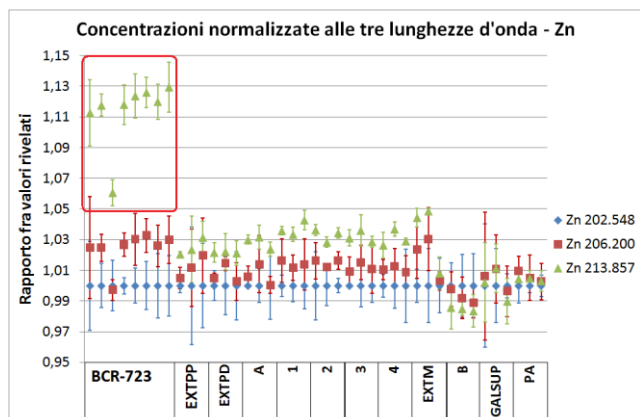


Fig. a2.33a: Concentrazioni normalizzate di Zn rivelate sondando tre λ

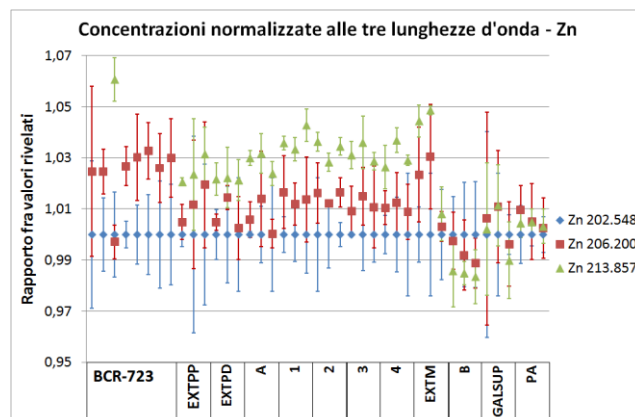


Fig. a2.33b: Zoom della Fig. a2.33a che esclude i campioni iscritti nel rettangolo rosso

Elemento – λ (nm)	Zn 202.548	Zn 206.200	Zn 213.857
Intensità massima rivelata alla λ (nm)	202.549	206.199	213.853
Rumore di fondo	basso	basso	basso
Elementi interferenti potenzialmente contenuti nel campione con bassa efficienza di emissione che producono una sovrastima della concentrazione – λ (nm)	Ni 202.538 V 202.547 Cu 202.548 *	V 206.200 **	Cu 213.853 Ni 213.856 Fe 213.859 V 213.862 ***

Tab. a2.17: Caratteristiche delle λ rivelate per valutare la concentrazione di Al nei campioni analizzati

* I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: In 202.544.

** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: Ta 206.191 - Sb 206.192 - Nb 206.197 - In 206.200 - W 206.205.

*** I seguenti elementi interferenti non vengono considerati perché la loro concentrazione è sicuramente trascurabile all'interno del campione: As 213.853 - Nb 213.855 - Re 213.856 - Hf 213.857.

Le concentrazioni dei campioni rivelate studiando le tre λ di emissione sono mediamente discrepanti. Non è nota la ragione per cui solamente nei campioni BCR-723 la concentrazione di Zn rivelata studiando la λ 213.857 nm è nettamente maggiore di quelle rivelate sfruttando le altre due λ di emissione (campioni iscritti nel rettangolo rosso di Fig. a2.33a).

Appendice 3

ICP-OES Contributi

Nella prima colonna della tabella a3.1 sono elencati i campioni liquidi utilizzati successivamente per caratterizzare gli 11 campioni di polvere di road dust e lo standard BCR-723. Le ultime quattro colonne contengono le stime percentuali dei contributi d'errore calcolati utilizzando gli algoritmi descritti nel capitolo "ICP-OES". In queste l'intensità del colore delle celle è proporzionale al valore numerico contenuto. Osservando le celle presenti sulla stessa riga è quindi possibile individuare l'operazione che introduce il contributo maggiore d'errore alla stima della concentrazione di Fe nel campione di road dust.

Campione liquido	Elemento λ (nm)	Diluizione campione liquido	Contributo % ICP-OES	Contributo % diluizione	Contributo % portata a volume	Contributo % pesata
BCR-723 (1)	Fe 238.204	1:50	2,6	92,8	1,0	3,6
	Fe 239.562	1:50	14,3	81,7	0,9	3,2
	Fe 259.939	1:50	13,9	82,0	0,9	3,2
BCR-723 (2)	Fe 238.204	1:50	3,2	93,1	1,0	2,7
	Fe 239.562	1:50	8,5	88,0	1,0	2,5
	Fe 259.939	1:50	17,8	79,1	0,9	2,3
BCR-723 (3)	Fe 238.204	1:50	12,9	83,1	0,9	3,1
	Fe 239.562	1:50	41,8	55,5	0,6	2,1
	Fe 259.939	1:50	15,9	80,2	0,9	3,0
BCR-723 (4)	Fe 238.204	1:50	0,3	95,3	1,1	3,3
	Fe 239.562	1:50	8,9	87,1	1,0	3,0
	Fe 259.939	1:50	33,1	64,0	0,7	2,2
BCR-723 (5)	Fe 238.204	1:50	1,6	94,1	1,0	3,3
	Fe 239.562	1:50	58,7	39,5	0,4	1,4
	Fe 259.939	1:50	23,0	73,6	0,8	2,6
BCR-723 (6)	Fe 238.204	1:50	2,7	93,5	1,0	2,7
	Fe 239.562	1:50	9,0	87,5	1,0	2,5
	Fe 259.939	1:50	14,2	82,5	0,9	2,4
BCR-723 (7)	Fe 238.204	1:50	13,5	82,8	0,9	2,8
	Fe 239.562	1:50	16,7	79,7	0,9	2,7
	Fe 259.939	1:50	11,0	85,2	0,9	2,9
BCR-723 (8)	Fe 238.204	1:50	7,1	89,1	1,0	2,9
	Fe 239.562	1:50	10,4	85,8	1,0	2,8
	Fe 259.939	1:50	9,2	87,0	1,0	2,8
EXTPP<0063 (1)	Fe 238.204	1:100	2,6	96,2	0,3	0,9
	Fe 239.562	1:100	3,2	95,6	0,3	0,9
	Fe 259.939	1:100	5,8	93,1	0,3	0,8
EXTPP<0063 (2)	Fe 238.204	1:100	1,0	97,5	0,3	1,1
	Fe 239.562	1:100	7,2	91,4	0,3	1,1
	Fe 259.939	1:100	3,0	95,6	0,3	1,1
EXTPP<0063 (3)	Fe 238.204	1:100	4,2	94,5	0,3	1,0
	Fe 239.562	1:100	7,2	91,5	0,3	0,9
	Fe 259.939	1:100	1,1	97,5	0,3	1,0
EXTPD<0063 (1)	Fe 238.204	1:200	0,7	98,6	0,2	0,5

	Fe 239.562	1:200	0,9	98,4	0,2	0,5
	Fe 259.939	1:200	0,0	99,3	0,2	0,5
EXTPD<0063 (2)	Fe 238.204	1:200	5,2	94,0	0,2	0,6
	Fe 239.562	1:200	5,2	94,0	0,2	0,6
	Fe 259.939	1:200	1,1	98,0	0,2	0,7
EXTPD<0063 (3)	Fe 238.204	1:200	0,1	99,2	0,2	0,5
	Fe 239.562	1:200	3,0	96,3	0,2	0,5
	Fe 259.939	1:200	0,8	98,5	0,2	0,5
A<0063 (1)	Fe 238.204	1:50	0,0	95,6	1,1	3,3
	Fe 239.562	1:50	10,0	86,1	1,0	3,0
	Fe 259.939	1:50	7,4	88,6	1,0	3,1
A<0063 (2)	Fe 238.204	1:50	12,0	83,9	0,9	3,2
	Fe 239.562	1:50	36,8	60,2	0,7	2,3
	Fe 259.939	1:50	9,8	86,0	1,0	3,3
A<0063 (3)	Fe 238.204	1:50	36,9	60,5	0,7	1,9
	Fe 239.562	1:50	42,1	55,5	0,6	1,8
	Fe 259.939	1:50	40,1	57,5	0,6	1,8
1<0063 (1)	Fe 238.204	1:50	27,7	68,9	0,8	2,7
	Fe 239.562	1:50	35,1	61,8	0,7	2,4
	Fe 259.939	1:50	32,7	64,1	0,7	2,5
1<0063 (2)	Fe 238.204	1:50	3,0	92,8	1,0	3,1
	Fe 239.562	1:50	7,2	88,8	1,0	3,0
	Fe 259.939	1:50	3,3	92,5	1,0	3,1
1<0063 (3)	Fe 238.204	1:100	7,6	91,1	0,3	1,0
	Fe 239.562	1:100	3,6	95,0	0,3	1,0
	Fe 259.939	1:100	5,4	93,3	0,3	1,0
2<0063 (1)	Fe 238.204	1:100	11,2	87,6	0,3	1,0
	Fe 239.562	1:100	8,4	90,4	0,3	1,0
	Fe 259.939	1:100	1,0	97,6	0,3	1,1
2<0063 (2)	Fe 238.204	1:100	15,9	83,1	0,3	0,8
	Fe 239.562	1:100	6,1	92,8	0,3	0,9
	Fe 259.939	1:100	13,5	85,4	0,3	0,8
2<0063 (3)	Fe 238.204	1:100	7,6	91,3	0,3	0,9
	Fe 239.562	1:100	12,9	86,0	0,3	0,8
	Fe 259.939	1:100	10,7	88,2	0,3	0,8
3<0063 (1)	Fe 238.204	1:100	17,7	81,2	0,3	0,9
	Fe 239.562	1:100	11,9	86,8	0,3	1,0
	Fe 259.939	1:100	16,3	82,5	0,3	0,9
3<0063 (2)	Fe 238.204	1:100	25,1	73,8	0,2	0,9
	Fe 239.562	1:100	29,9	69,1	0,2	0,8
	Fe 259.939	1:100	39,2	59,9	0,2	0,7
3<0063 (3)	Fe 238.204	1:100	18,0	80,8	0,3	0,9
	Fe 239.562	1:100	46,5	52,7	0,2	0,6
	Fe 259.939	1:100	28,6	70,4	0,2	0,8
4<0063 (1)	Fe 238.204	1:100	13,6	85,3	0,3	0,8
	Fe 239.562	1:100	12,1	86,8	0,3	0,8
	Fe 259.939	1:100	14,2	84,7	0,3	0,8
4<0063 (2)	Fe 238.204	1:100	2,9	95,7	0,3	1,1
	Fe 239.562	1:100	2,3	96,3	0,3	1,1

	Fe 259.939	1:100	1,2	97,3	0,3	1,1
4<0063 (3)	Fe 238.204	1:50	3,7	91,7	1,0	3,6
	Fe 239.562	1:50	27,9	68,6	0,8	2,7
	Fe 259.939	1:50	35,4	61,5	0,7	2,4
EXTM<0063 (1)	Fe 238.204	1:50	32,1	64,7	0,7	2,5
	Fe 239.562	1:50	11,4	84,4	0,9	3,2
	Fe 259.939	1:50	24,7	71,7	0,8	2,8
EXTM<0063 (2)	Fe 238.204	1:50	10,5	85,5	0,9	3,0
	Fe 239.562	1:50	13,0	83,1	0,9	2,9
	Fe 259.939	1:50	7,4	88,5	1,0	3,1
EXTM<0063 (3)	Fe 238.204	1:50	13,7	82,5	0,9	2,9
	Fe 239.562	1:50	18,3	78,1	0,9	2,7
	Fe 259.939	1:50	5,0	90,8	1,0	3,2
B<0063 (1)	Fe 238.204	1:100	2,5	96,3	0,3	0,9
	Fe 239.562	1:100	1,3	97,5	0,3	0,9
	Fe 259.939	1:100	4,2	94,6	0,3	0,9
B<0063 (2)	Fe 238.204	1:100	21,1	77,8	0,3	0,9
	Fe 239.562	1:100	9,0	89,7	0,3	1,0
	Fe 259.939	1:100	14,6	84,2	0,3	0,9
B<0063 (3)	Fe 238.204	1:100	4,5	94,1	0,3	1,1
	Fe 239.562	1:100	0,9	97,7	0,3	1,1
	Fe 259.939	1:100	7,8	90,9	0,3	1,0
GALSUP<0063 (1)	Fe 238.204	1:100	11,3	87,4	0,3	1,0
	Fe 239.562	1:100	1,7	96,9	0,3	1,1
	Fe 259.939	1:100	6,5	92,1	0,3	1,1
GALSUP<0063 (2)	Fe 238.204	1:100	0,7	97,9	0,3	1,1
	Fe 239.562	1:100	7,0	91,7	0,3	1,0
	Fe 259.939	1:100	0,0	98,6	0,3	1,1
GALSUP<0063 (3)	Fe 238.204	1:100	2,6	96,0	0,3	1,1
	Fe 239.562	1:100	0,4	98,2	0,3	1,1
	Fe 259.939	1:100	7,4	91,3	0,3	1,0
PA<0063 (1)	Fe 238.204	1:100	7,0	91,7	0,3	1,0
	Fe 239.562	1:100	1,1	97,5	0,3	1,1
	Fe 259.939	1:100	3,2	95,4	0,3	1,0
PA<0063 (2)	Fe 238.204	1:100	0,3	98,3	0,3	1,0
	Fe 239.562	1:100	0,7	98,0	0,3	1,0
	Fe 259.939	1:100	0,8	97,8	0,3	1,0
PA<0063 (3)	Fe 238.204	1:100	20,9	78,0	0,3	0,8
	Fe 239.562	1:100	29,1	70,0	0,2	0,7
	Fe 259.939	1:100	30,3	68,7	0,2	0,7

Tab. a3.1: Contributi percentuali d'errore alla stima della concentrazione di Fe nei campioni di road dust

In Fig. a3.1 e a3.2 vengono presentati due istogrammi che mostrano i vari contributi percentuali d'errore associati alle quattro operazioni impiegate per valutare la concentrazione dell'Al e dello Zn nei campioni di road dust analizzati, rispettivamente. L'ordinata rappresenta il contributo percentuale fornito da ciascuna operazione utilizzata per valutare la concentrazione elementare dei campioni posti in ascissa.

I campioni posti sulle colonne più sinistra di ciascun quadrante dell'istogramma sono quelli analizzati utilizzando una diluizione 1:2 del campione liquido. In questi campioni i contributi all'errore totale forniti dall'incertezza di rivelazione dello strumento ICP-OES e dall'operazione di

pesata del campione di road dust sono superiori a quelli dei campioni contenuti nel resto dei tre quadranti perché il contributo percentuale fornito dall'operazione di diluizione del campione liquido è nettamente inferiore.

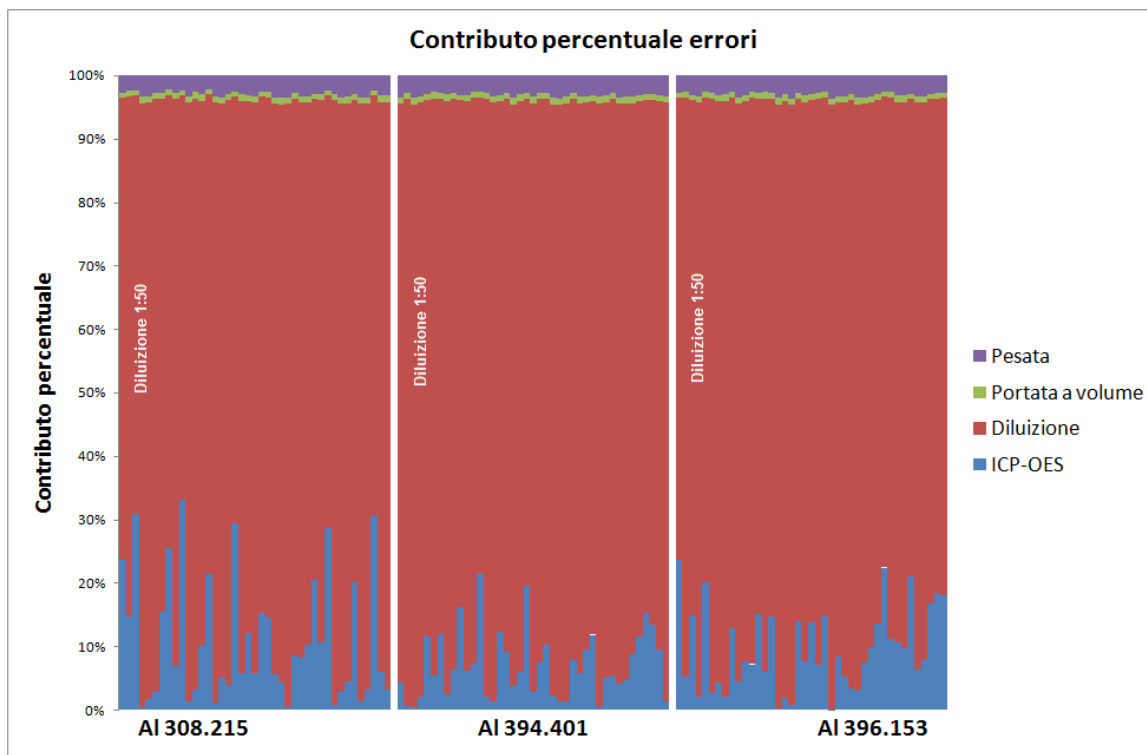


Fig. a3.1: Istogramma dei contributi percentuali d'errore forniti delle quattro operazioni impiegate per valutare la concentrazione di Al nei campioni di road dust

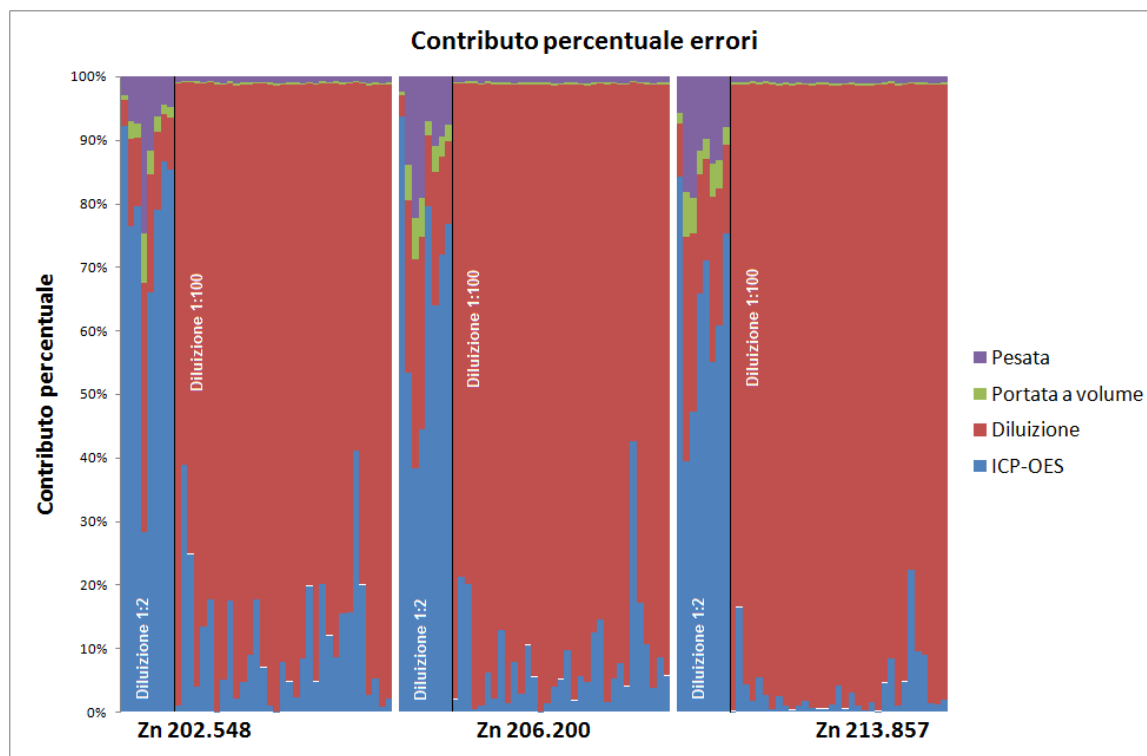


Fig. a3.2: Istogramma dei contributi percentuali d'errore forniti delle quattro operazioni impiegate per valutare la concentrazione di Zn nei campioni di road dust

Appendice 4

Processo di fotoemissione e XPS

In questa appendice vengono descritte brevemente le caratteristiche salienti di tale tecnica e viene delineata qualitativamente la fenomenologia che sta alla base degli studi XPS.

a4.1 Il processo di fotoemissione

Irradiando un campione con un flusso di fotoni di energia opportuna, si osserva un'emissione indotta di elettroni, definiti per questo fotoelettroni. Tale fenomeno è stato originariamente descritto come effetto fotoelettrico¹¹⁹. In questo processo fisico l'elettrone di un atomo del campione viene eccitato da un fotone incidente se quest'ultimo possiede un'energia maggiore o uguale alla relativa energia di legame (Binding Energy - BE). L'elettrone emerge quindi dal campione con una definita energia cinetica¹²⁰.

¹¹⁹ Oggi vengono comunemente utilizzati i termini fotoemissione o fotoionizzazione.

¹²⁰ Nell'approssimazione monoelettronica del processo, il bilancio energetico è descritto dalla seguente relazione:

$$h\nu = E_b + E_k$$

Con:

$h\nu$ = energia del fotone,

E_b = energia di legame dell'elettrone riferita all'elettrone libero,

E_k = energia cinetica dell'elettrone estratto.

Nella spettroscopia in fase gassosa E_b corrisponde all'energia di ionizzazione, mentre in fase solida è più conveniente riferirsi al livello di Fermi correggendo il bilancio energetico per la funzione di lavoro del solido (ϕ_s)

$$h\nu = E_{LF} + E_k + \phi_s$$

Questo modello di fotoemissione, noto come approssimazione ad un elettrone, non considera gli effetti di interazione fra l'elettrone emergente e la materia.

Un modello teorico completo per la descrizione del processo deve includere tutti gli effetti di rilassamento e correlazione tra elettroni. In prima approssimazione si può pensare che lo stato finale differisca da quello iniziale solamente per la presenza di una lacuna nel K-esimo livello. Il processo di fotoemissione viene quindi schematizzato dalla seguente funzione:

$$\Psi_{tot}^i(N) \xrightarrow{h\nu} \Psi_{tot}^f(N, K)$$

Con:

$\Psi_{tot}^i(N)$ = funzione d'onda che descrive lo stato iniziale N-elettronico,

$\Psi_{tot}^f(N, K)$ = funzione d'onda che descrive lo stato finale K.

Assumendo che l'elettrone emesso sia sufficientemente poco accoppiato con lo ione residuo, lo stato finale può essere descritto come:

$$\Psi_{tot}^f(N, K) = \Psi_{tot}^f(N-1, K) + \phi^f(1)\chi^f(1)$$

Con:

$\Psi_{tot}^f(N-1, K)$ = funzione d'onda che descrive il K-esimo stato finale ad N-1 elettroni,

$\phi^f(1)$ = parte spaziale della funzione monoelettronica che descrive il fotoelettrone,

$\chi^f(1)$ = parte di spin della funzione monoelettronica che descrive il fotoelettrone.

La differenza tra le energie dei due stati rappresenta l'energia di legame dell'elettrone relativo al K-esimo livello. Utilizzando questa approssimazione, nota come teorema di Koopman, la B.E. del K-esimo elettrone è eguale (in valore assoluto) all'energia dell'orbitale K-esimo. Quindi l'equazione di conservazione dell'energia che deve essere utilizzata per interpretare gli spettri XPS è:

$$E_{tot}^i(N, K) + h\nu = E_{tot}^f(N-1, K) + E_k$$

da cui:

$$E_{tot}^f(N-1, K) - E_{tot}^i(N, K) = h\nu - E_k = E_b$$

Un flusso di fotoni incidenti sul campione estrae contemporaneamente elettroni da gusci atomici diversi e da atomi di diverse specie in eventi separati di fotoionizzazione. La fotoemissione è quindi poli-energetica (in funzione delle differenti energie di legame degli elettroni) anche se indotta da radiazione monocromatica.

La tecnica XPS, in alcuni casi indicata anche con l'acronimo ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), utilizza come sorgente la radiazione elettromagnetica di energia dell'ordine del keV¹²¹ che permette la fotoemissione e quindi l'analisi degli elettroni appartenenti ai gusci atomici più interni¹²². Il processo di decadimento non radiativo della lacuna elettronica creatasi¹²³ origina negli spettri XPS la comparsa di segnali relativi ad elettroni emessi tramite processo Auger, in quanto anch'esso comporta emissione di elettroni che vengono rivelati assieme a quelli originati nel processo fotoelettronico primario.

L'intensità dei raggi X trasmessi attraverso un materiale segue la nota legge di attenuazione esponenziale:

$$I = I_0 e^{-\mu z}$$

Con:

μ = coefficiente di attenuazione lineare,
 I_0 = intensità incidente sulla superficie,
 z = profondità nel materiale.

Generalmente la profondità di assorbimento dei fotoni X è dell'ordine dei μm . In matrici solide il flusso di fotoni X rimane quindi costante per varie decine di nm sotto la superficie del campione sondato. Limitatamente a questo spessore è ragionevole assumere che i fotoelettroni vengano generati in maniera uniforme. Nel cammino d'uscita attraverso il materiale questi ultimi possono subire urti elastici o interazioni anelastiche. Questo secondo tipo di interazioni¹²⁴ limita la

Con:

$E_{tot}^f(N-1, K)$ = energia dello stato finale ad N-1 elettroni,

E_k = energia cinetica del fotoelettrone.

In realtà i fenomeni di rilassamento indotti dalla presenza della lacuna nel K-esimo livello abbassano l'energia dello stato finale, così che la B.E. effettiva del fotoelettrone differisce da quella calcolata in base al teorema di Koopman. La correzione per gli effetti di rilassamento può essere valutata con calcoli Self Consistent Field (SCF) Hartree-Fock che vengono realizzati considerando gli effetti relativistici e le correlazioni elettrone-elettrone.

¹²¹ Nell'interazione tra fotoni e materia esistono diversi processi di assorbimento del fotone. Per energie superiori a due volte l'energia a riposo dell'elettrone (1.02 MeV) il fotone può annichilirsi dando origine ad una coppia positrone-elettrone. Per energie comprese tra 0.5 e 3 MeV domina comunque l'effetto Compton, processo di diffusione elastica in cui il fotone incidente interagisce con un elettrone e cede a quest'ultimo parte della sua energia, variando così di lunghezza d'onda. Nel caso di energie tra 1 e 500 keV, cioè nell'intervallo in cui sono compresi i raggi X è l'effetto fotoelettrico a fornire il maggior contributo all'attenuazione dei fotoni.

¹²² Nel caso in cui la radiazione incidente cada nel campo dell'ultravioletto è possibile indagare approfonditamente la struttura elettronica della banda di valenza del sistema in esame. In questo caso la tecnica prende il nome di UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy).

¹²³ Il decadimento di una lacuna (o buca) di core avviene tramite il riempimento da parte di un elettrone proveniente da un livello ad energia maggiore. Questo processo prosegue con emissione di un elettrone (processo non radiativo) o di un fotone (processo radiativo). Nel primo caso l'energia messa a disposizione dalla transizione viene ceduta ad un altro elettrone che riesce così ad essere emesso. Se quest'ultimo elettrone appartiene ad un guscio elettronico con lo stesso numero quantico principale della lacuna iniziale si parla di emissione Coster-Kronig, se il suo numero quantico principale è maggiore il fenomeno è detto emissione Auger (spesso questa distinzione è trascurata: si parla generalmente di emissioni Auger). Nei processi radiativi l'energia si manifesta con l'emissione di un fotone di energia caratteristica (fluorescenza di raggi X). Questi due processi di decadimento sono competitivi perché si verificano a carico di una stessa lacuna. Le emissioni Auger e Coster-Kronig sono prevalenti nel caso di atomi leggeri ($Z \leq 35$), la fluorescenza prevale in atomi pesanti.

¹²⁴ Eccitazioni vibrazionali, oscillazioni collettive degli elettroni (plasmoni) e creazione di coppie elettrone-lacuna.

profondità da cui questi possono giungere alla superficie mantenendo la stessa energia cinetica con la quale sono stati emessi. Tipicamente i fotoelettroni che non subiscono interazioni anelastiche provengono da profondità non superiori a 5-10 nm¹²⁵; variando il loro angolo di raccolta è possibile diminuire lo spessore sondato¹²⁶.

In uno spettro XPS quasi tutti gli elettroni che subiscono diffusione anelastica, perdendo parte della loro energia cinetica prima di emergere dal materiale, danno origine ad un consistente segnale di fondo. Nella fase di elaborazione dei dati sperimentali opportune procedure di calcolo permettono la sottrazione di tale segnale.

Il danneggiamento di un generico campione solido inorganico in seguito all'irraggiamento di fotoni (tipicamente 10¹³ fotoni cm⁻² sec⁻¹ nei convenzionali spettrometri XPS) risulta generalmente trascurabile o comunque nettamente inferiore a quello provocato da tecniche di indagine che non impiegano fotoni come fascio incidente primario (ad esempio elettroni o ioni).

a4.2 Interpretazione di uno spettro fotoelettrico [Cattaruzza1996]

La distribuzione in energia dei fotoelettroni emessi da un campione è caratterizzata da una serie di picchi discreti che emergono da un fondo solitamente caratterizzato da un'intensità non costante¹²⁷. Nonostante i livelli energetici occupati dagli elettroni eccitati siano quantizzati ogni picco mostra una larghezza misurata a metà altezza diversa da zero (indicata con FWHM - Full Width at Half-Maximum). Questa è generalmente limitata a pochi eV ed è funzione di:

- larghezza in energia del livello di core da cui proviene il fotoelettrone (pochi decimi di eV ÷ qualche eV)¹²⁸;
- larghezza energetica della radiazione X incidente (0.7 ÷ 0.9 eV);
- risoluzione energetica dell'analizzatore (0.8 ÷ 1.0 eV);
- vibrazioni termiche degli atomi che possono causare transizioni indirette nel processo di fotoemissione a causa del coinvolgimento dei fononi;
- eventi di scattering elettrone-elettrone, elettrone-fonone, elettrone-impurezze da parte del fotoelettrone;
- disomogeneità strutturali;

¹²⁵ Il numero dei fotoelettroni che riescono ad emergere dalla superficie del materiale senza subire scattering anelastico è:

$$N=N_0 \exp\left(-\frac{z}{\Lambda_e(E_k) \sin \theta}\right)$$

Con:

N_0 = numero iniziale di fotoelettroni presenti alla profondità z

Λ_e = cammino libero medio dei fotoelettroni (detto anche lunghezza di attenuazione elettronica, o profondità di penetrazione);

θ = angolo tra la superficie del campione e la direzione di raccolta dei fotoelettroni.

La massima sensibilità superficiale si ottiene per fotoelettroni di energia cinetica compresa tra i 30 e i 100 eV.

¹²⁶ Il 95% dell'intensità totale del picco deriva da elettroni provenienti da atomi situati internamente ad uno spessore pari a $3\Lambda_e \sin \theta$ sotto la superficie del solido. Con angoli di 10° ÷ 20° si riesce a limitare l'analisi ai primi 2 ÷ 3 strati atomici

¹²⁷ Questo fondo è costituito essenzialmente da elettroni diffusi anelasticamente all'interno del materiale durante il loro cammino verso la superficie, e da elettroni secondari prodotti dalla radiazione di Bremsstrahlung della sorgente di raggi X (nel caso in cui quest'ultima risulti non monocromatizzata). I primi incrementano il fondo soprattutto alle alte energie di legame mentre i secondi forniscono il loro contributo principalmente alle basse energie di legame. L'intensità del fondo può essere non costante anche a causa della diversa funzione di trasmissione dell'analizzatore al variare dell'energia cinetica dei fotoelettroni.

¹²⁸ L'intervallo di energia cinetica permesso ad un particolare fotoelettrone è indirettamente proporzionale al tempo di vita medio della buca di core. Gli elementi più pesanti presentano una larghezza maggiore a causa della predominanza del processo di fluorescenza (molto veloce) rispetto al decadimento Auger (più lento).

- lievi differenze tra siti atomici.

L'intensità dei picchi fotoelettronici è funzione di:

- sezione d'urto fotoelettronica¹²⁹;
- cammino libero medio dei fotoelettroni nel materiale.

La sezione d'urto dipende dall'energia della radiazione ionizzante che determina l'energia cinetica dell'elettrone fotoemesso. Essa presenta un massimo per radiazioni incidenti di energia prossima a quella necessaria per l'emissione, mentre per radiazioni molto più energetiche assume valori inferiori anche di qualche ordine di grandezza.

L'eccitazione di elettroni appartenenti a gusci atomici con numero quantico angolare $l > 0$ produce una tipica emissione fotoelettronica caratterizzata da un doppio picco¹³⁰.

In uno spettro XPS sono spesso visibili picchi dovuti a transizioni Auger. L'energia cinetica di questi elettroni non dipende dall'energia della radiazione ionizzante (come invece accade per gli elettroni fotoemessi) ma è determinata unicamente dai valori di energia dei livelli coinvolti nella transizione. Utilizzando diverse sorgenti X è possibile riconoscere facilmente questi picchi distinguendoli da quelli fotoelettronici.

I picchi fotoelettronici e quelli Auger costituiscono la struttura primaria di uno spettro XPS; oltre ad essi sono presenti picchi di minore intensità che possono essere imputati in parte alle caratteristiche della sorgente e in parte ad effetti multielettronici non previsti nell'approssimazione monoelettronica del processo di fotoemissione.

La struttura secondaria di uno spettro XPS è prodotta da:

- processi di shake-up e shake-off,
- eccitazioni plasmoniche,
- multiplet splitting.

I processi di shake-up e shake-off producono picchi supplementari o code più o meno marcate nei picchi primari¹³¹. Queste configurazioni sono entrambe situate ad energie di legame leggermente superiori a quella del picco principale¹³².

¹²⁹ Essa è definita come la probabilità di transizione per unità di tempo di un atomo da uno stato iniziale ad uno stato finale per un flusso unitario di fotoni incidenti (n° fotoni $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$). Se è specificata anche la direzione di emissione del fotoelettrone rispetto alla direzione di propagazione e di polarizzazione del fotone, si parla di sezione d'urto differenziale $d\sigma/d\Omega$ (dove $d\Omega$ rappresenta l'angolo solido entro il quale vengono raccolti gli elettroni foto emessi).

¹³⁰ Questo tipo di rivelazione è legata all'accoppiamento spin-orbita dell'elettrone: lo stato degenero caratterizzato dal numero quantico $j=l+s$ si separa in due livelli di diversa energia a seconda che lo spin ed il momento angolare orbitale dell'elettrone siano paralleli od antiparalleli. I due possibili stati esibiscono una separazione in energia dipendente dalla costante di accoppiamento spin-orbita. Tale separazione può assumere valori di molti eV e tende a crescere con il numero atomico a parità di numeri quantici n, l ed aumenta al diminuire di l per n costante.

¹³¹ In un sistema reale ogni elettrone si muove in un potenziale istantaneo creato da tutti gli altri elettroni e il suo moto è funzione di quello degli altri elettroni. Quando un elettrone abbandona la regione di core durante un processo di fotoionizzazione la nuvola elettronica che lo circonda si riassume contraendosi (in risposta alla variazione del potenziale) allo scopo di schermare la carica positiva della lacuna venutasi a creare. Questo processo:

- causa un rilassamento energetico del livello verso energie più basse che rende disponibile all'elettrone fotoemesso una ulteriore quantità di energia;
- può dare anche origine ad "onde d'urto" nella nuvola elettronica che portano ad eccitazione o ionizzazione dello ione residuo (tali processi vengono rispettivamente detti shake-up e shake-off e danno origine a picchi supplementari o a code sul picco in questione).

¹³² L'assorbimento fotonico origina anche transizioni bi- e tri-elettroniche (le transizioni bi-elettroniche sono almeno dieci volte più probabili di quelle tri-elettroniche). Le transizioni bi-elettroniche in gioco sono sostanzialmente di due tipi:

- il secondo elettrone (appartenente alla banda di valenza) viene eccitato ma rimane in uno stato legato (transizioni shake-up),

Durante il processo di fotoemissione l'elettrone può anche perdere parte della propria energia nella creazione di plasmoni, cioè di eccitazioni collettive degli elettroni. In questo caso nello spettro XPS accanto al picco principale compaiono a maggiori energie di legame uno o più picchi di minor intensità, da esso distanti in energia multipli interi di una stessa quantità.

Il processo multielettronico chiamato "multiplet splitting" causa la separazione o la deformazione asimmetrica del picco fotoelettronico. Questo è un fenomeno a molti corpi assai complesso riguardante effetti di correlazione che avvengono tra la buca di core ed elettroni disaccoppiati della banda di valenza.

La posizione in energia è il parametro più significativo di un picco fotoelettronico in uno spettro XPS. In questo tipo di spettroscopia le posizioni dei picchi (ovvero le B.E. dei fotoelettroni emessi dal campione) possono risultare leggermente traslate (fino a qualche eV) a seconda dell'intorno chimico dell'atomo di provenienza del fotoelettrone. Questo chemical shift si manifesta nel caso di:

- un atomo in composti diversi (per esempio stati di ossidazione differenti),
- atomi non equivalenti in uno stesso composto,
- atomi corrispondenti a siti reticolari non equivalenti.

La variazione di B.E. è essenzialmente dovuta alla diversa struttura elettronica di valenza che provoca una variazione della carica netta dell'atomo. Aumentando l'elettronegatività degli atomi costituenti l'intorno chimico dell'elemento in esame cresce l'energia di legame di un suo elettrone di core. Quindi tutti i cambiamenti capaci di determinare un incremento della carica positiva di un atomo provocano un aumento della B.E.

Altre importanti informazioni sull'intorno dell'atomo dal quale l'elettrone proviene sono fornite dalla distanza fra le due componenti degli eventuali doppietti rivelati in quanto quest'ultima è caratteristica per ogni specie emettitrice.

Analogamente a quanto si osserva nei picchi fotoelettronici un chemical shift è riscontrabile anche nei picchi Auger. Questa traslazione è solitamente di entità superiore rispetto a quella dei fotoelettroni soprattutto nel caso di transizioni che prevedono nello stato finale delle lacune negli orbitali di core degli atomi. L'interpretazione di questi picchi¹³³ può essere realizzata mediante quantificazione di un parametro, detto parametro Auger o parametro α , che è dato dalla somma tra l'energia cinetica di un certo picco Auger e la B.E. di un certo picco fotoelettronico della stessa specie atomica, rivelati nello stesso spettro. Nei materiali isolanti il parametro α risulta indipendente da ogni caricamento statico¹³⁴ ed è caratteristico di un particolare stato chimico.

-
- il secondo elettrone viene eccitato ad un livello non legato del continuo (transizioni shake-off).

Poiché entrambe queste transizioni richiedono energia, il fotoelettrone uscente sarà caratterizzato da un'energia cinetica inferiore a quella che gli sarebbe propria nel caso di assenza di transizioni bi-elettroniche. Quindi queste strutture satellite vengono rivelate a B.E. maggiori rispetto a quella del picco principale. Tali strutture sono peculiari di un particolare stato chimico dell'elemento e rappresentano perciò un valido ausilio nell'analisi qualitativa di un determinato campione.

¹³³ Questo tipo di interpretazione è complicata poiché l'Auger è un processo che coinvolge più livelli elettronici.

¹³⁴ Questo tipo di caricamento prodotto dall'irraggiamento causa uno spostamento energetico di tutti i picchi di uno spettro fotoelettronico.

a4.3 Analisi quantitativa

Per campioni omogenei amorfi o policristallini l'intensità $N(\theta)$ di un picco è data da:

$$N(\theta) = I_0 d\Omega_0(E_k) A_0(E_k) D_0(E_k) \rho \frac{d\sigma}{d\Omega}(E_k) \Lambda_e(E_k)$$

Con:

I_0 = intensità del fascio di fotoni alla superficie,

$d\Omega_0(E_k)$ = angolo solido di raccolta degli elettroni nell'analizzatore,

$A_0(E_k)$ = area sottesa dall'analizzatore (pari al prodotto tra $d\Omega_0$ e il quadrato della distanza analizzatore-campione),

$D_0(E_k)$ = efficienza di rivelazione,

ρ = densità degli atomi che danno origine al picco,

$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_k)$ = sezione d'urto differenziale,

$\Lambda_e(E_k)$ = cammino libero medio degli elettroni.

Utilizzando la precedente relazione si può ricavare ρ una volta note tutte le altre grandezze. Purtroppo è difficile conoscere con esattezza i termini $d\Omega_0(E_k)$, $A_0(E_k)$, $D_0(E_k)$, in quanto il loro comportamento è determinato dalla complessa elettronica del sistema lenti-analizzatore. Per questo motivo è possibile effettuare solamente misure di concentrazione relativa di atomi di un elemento rispetto al numero totale di atomi presenti nel volume analizzato.

a4.4 Elaborazione dei dati

Un'analisi XPS è basata sullo studio dell'energia cinetica dei fotoelettroni che giungono al sistema di rivelazione emessi dal campione opportunamente eccitato. Al segnale XPS contribuiscono due tipi di fotoelettroni:

- quelli che non hanno subito urti anelastici,
- quelli che hanno subito urti anelastici e che vanno a costituire un segnale di fondo.

Per interpretare correttamente gli spettri XPS è necessario discernere tra i due contributi eliminando il segnale di fondo.

Il processo globale di elaborazione dei dati consta di vari stadi. Generalmente la prima fase dell'elaborazione consiste nella sottrazione del fondo al fine di determinare la posizione del picco principale (cioè quello relativo al processo monoelettronico) e la sua ampiezza a metà altezza (FWHM). Questi parametri permettono di individuare gli elementi presenti ed il loro stato di ossidazione. Informazioni quantitative vengono ricavate correggendo le aree dei picchi per le sezioni d'urto relative al processo fotoelettronico in esame o facendo uso di fattori correttivi ottenuti sperimentalmente mediante standard. Quando la sovrapposizione delle bande lo rende necessario può essere opportuno ricorrere anche ad un processo di deconvoluzione (fitting) del picco.

Esistono differenti metodi per la sottrazione del fondo che possono essere classificati in due categorie. La prima riguarda metodi sviluppati sulla base di considerazioni generali che non richiedono informazioni a priori sul materiale, la seconda comprende tutti quei metodi che richiedono misure preliminari di diffusione anelastica.

Alcuni composti sono caratterizzati da bassi valori di chemical shift e da una non trascurabile larghezza delle bande. In queste condizioni i vari picchi possono risultare sovrapposti e la forma della banda che ne deriva è complessa. Le informazioni qualitative e soprattutto quelle

quantitative possono essere ricavate solamente valutando i singoli contributi mediante apposite procedure di fitting che consistono essenzialmente nella ricostruzione della banda mediante simulazione del fondo e dei singoli picchi costituenti.

a4.5 Apparato strumentale

Lo strumento utilizzato per questa sessione di misure è un Perkin-Elmer Φ 5600 MultiTechnique System, con sorgenti a doppio anodo Mg-Al. La linea più intensa prodotta da questi materiali è costituita da un doppietto non risolto $K\alpha_{1,2}$ originato dalle transizioni $2p_{3/2}\phi 1s$ e $2p_{1/2}\phi 1s$ con energia $MgK\alpha=1253.6$ eV (FWHM=0.7 eV), ed $AlK\alpha=1486.6$ eV (FWHM=0.85 eV). Le analisi sono state effettuate in condizioni di ultra-alto vuoto (UHV – $10^{-7}\div 10^{-8}$ Pascal). Queste condizioni consentono una limitata contaminazione della superficie del campione durante il tempo di misura e permettono agli elettroni fotoemessi di giungere all'analizzatore senza subire urti con le molecole di gas residuo. La calibrazione della scala delle energie degli spettrometri è avvenuta assumendo la B.E. di 368.2 eV per il segnale $3d_{5/2}$ dell'argento metallico e di 932.7 eV per il segnale $2p_{3/2}$ del rame metallico.

Durante la misura, l'irraggiamento di matrici isolanti con fotoni X induce un caricamento superficiale (solitamente limitato ad alcuni eV) che provoca uno spostamento di tutti i picchi ad energie di legame maggiori. Questo caricamento superficiale può essere eliminato con l'ausilio di una sorgente termoionica di elettroni che "inonda" con elettroni a bassa energia (tipicamente qualche eV) la superficie del campione in analisi. Un particolare stato chimico ben conosciuto, presente nel campione in esame, permette una corretta compensazione del caricamento riportando tutti gli spettri ai reali valori di energia di legame (nell'ipotesi di caricamento spazialmente uniforme e temporalmente costante sulla superficie del campione). Tipicamente il caricamento viene corretto imponendo al picco 1s del carbonio (presente sotto forma di idrocarburi come contaminante superficiale) un valore di B.E. di 284.8 eV. In caso di misure continue di notevole durata temporale, per evitare che effetti di deriva del caricamento vadano ad inficiare i risultati si controlla l'andamento temporale del caricamento acquisendo ad intervalli regolari di tempo uno stesso spettro: questo procedimento permette di correggere il caricamento sui singoli spettri acquisiti durante una misura senza introdurre errori dovuti alla fluttuazioni del caricamento stesso. Queste procedure permettono di assumere un errore di ± 0.1 eV nella valutazione dei valori di energia dei fotoelettroni.

L'analizzatore è il dispositivo atto a misurare le energie cinetiche degli elettroni provenienti dalla superficie del campione; lo spettrometro utilizzato è provvisto di un analizzatore elettrostatico CHA (Concentric Hemispherical Analyser), operante in modalità CAE (Constant Analyser Energy) che permette di mantenere costante la risoluzione energetica ΔE_a dell'analizzatore al variare dell'energia cinetica dei fotoelettroni analizzati. Poiché in uscita dall'analizzatore la corrente elettronica è molto bassa (10^{-14} - 10^{-16} A, ovvero circa 10^3 - 10^5 elettroni al secondo) essa viene amplificata mediante dei channeltron, ovvero con l'ausilio di moltiplicatori di elettroni a dinodo continuo caratterizzati da un fattore di amplificazione dell'ordine di 10^7 - 10^8 . Il segnale elettrico in uscita dal rivelatore viene registrato attraverso un'opportuna interfaccia da un calcolatore; per mezzo di quest'ultimo è possibile controllare l'intero processo di acquisizione di uno spettro fotoelettronico.

Per la pulizia della superficie del campione in condizioni di ultra-alto vuoto e per eseguire profili in profondità tramite erosione controllata (sputtering) degli strati atomici superficiali, viene utilizzata un'opportuna sorgente di ioni (solitamente Ar^+) capace di accelerarli sino a portarli a qualche keV di energia.

Appendice 5

Spettroscopia di assorbimento di radiazione X e EXAFS

In questa appendice verrà presentata la spettroscopia di assorbimento di radiazione X (XAS – X ray Absorption Spectroscopy) in quanto tecnica in grado di sondare l'ordine locale della materia. Verrà dato ampio spazio alla descrizione dell'analisi EXAFS che è stata applicata per lo studio di pellets di road dust al fine di indagare l'ordine locale intorno agli atomi di Fe e Mn.

a5.1 Spettroscopia di assorbimento di radiazione X

Uno dei fenomeni più interessanti e studiati dell'interazione radiazione elettromagnetica-materia è quello dell'assorbimento. In un materiale omogeneo di spessore uniforme "x" colpito ortogonalmente da radiazione elettromagnetica di intensità "I₀", l'intensità della radiazione "I" è attenuata secondo la legge:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Con:

μ =coefficiente di assorbimento lineare.

Il coefficiente di assorbimento μ dipende dalla lunghezza d'onda (λ) della radiazione e dalla natura dell'assorbitore. Come si nota nel grafico di figura a5.1, per fotoni X con energie fino a circa 50 KeV (tipicamente utilizzati nella spettroscopia di assorbimento di raggi X) il processo più probabile nell'interazione radiazione-materia è l'effetto fotoelettrico [Padovani2000].

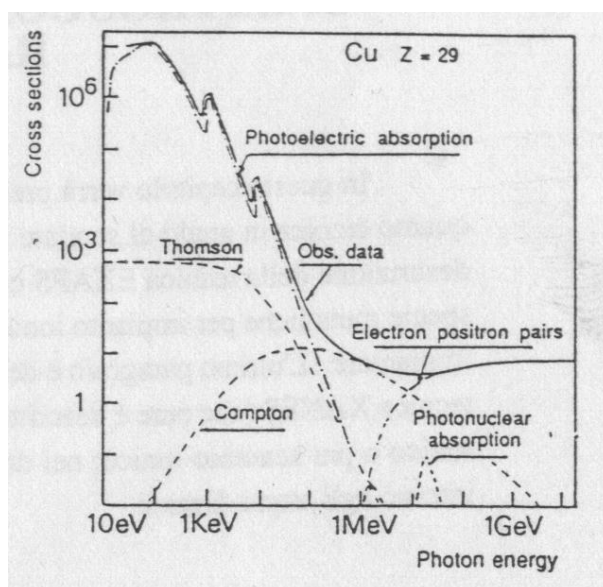


Fig. a5.1: Sezione d'urto per la radiazione elettromagnetica dell'atomo di rame (nella regione dei raggi X l'effetto fotoelettrico è il fenomeno più probabile)

In questa zona dello spettro il coefficiente di assorbimento atomico totale è approssimabile al coefficiente di assorbimento fotoelettrico del mezzo¹³⁵. Come si può notare nella figura a5.3 la

¹³⁵ **Processi di assorbimento e diseccitazione nella regione dei raggi X "duri"**

Irradiando un campione con un fascio di raggi X duri vengono eccitati gli elettroni negli stati più profondi degli atomi sondati (stati di core) perché l'energia dei fotoni incidenti è dello stesso ordine di grandezza dell'energia di legame di

sua decrescita monotona in funzione dell'energia è interrotta da bruschi aumenti (soglie di assorbimento) in corrispondenza delle energie degli stati elettronici profondi dell'atomo dovuti alla fotoeccitazione degli elettroni in questi stati [Rehr2000].

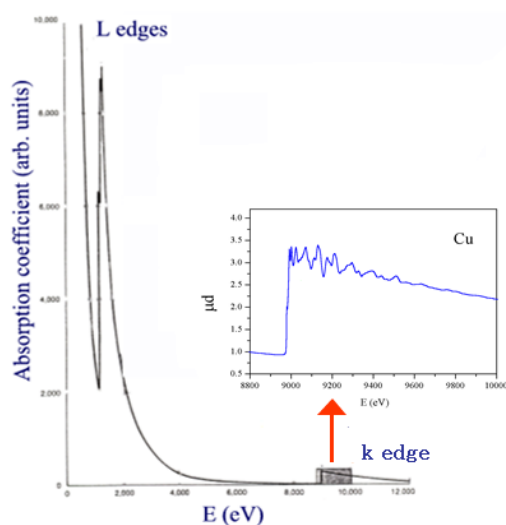


Fig. a5.3: Coefficiente di assorbimento dei raggi X del Cu in corrispondenza delle energie di assorbimento degli stati elettronici K e L dell'atomo.

Come si può notare nel riquadro della figura a5.3 e nella figura a5.4 il coefficiente di assorbimento presenta inoltre una struttura oscillante (l'ampiezza dell'oscillazione può essere anche il 10% dell'intensità del intero segnale) in funzione dell'energia a partire dall'energia della soglia di

questi elettroni. Nel caso in cui un elettrone venga espulso da un atomo (ionizzazione), quest'ultimo può tornare allo stato fondamentale mediante processi accompagnati da fluorescenza o emissione di un elettrone Auger [Feldman1986]. Nella diseccitazione radiativa di fluorescenza la buca nello stato profondo viene colmata da un elettrone di uno stato più esterno con conseguente emissione di un fotone di energia pari alla differenza energetica tra i due stati. Misurando la λ del fotone emesso si risale al tipo di atomo emettitore e, rivelando il numero di fotoni emessi entro un certo angolo solido, si stima il numero di atomi che hanno subito il suddetto processo fotoelettrico (coefficiente di assorbimento della radiazione da parte della specie atomica in esame). Il grafico di figura a5.10 mostra che la probabilità di diseccitazione per fluorescenza cresce con il numero atomico e diventa il processo dominante per atomi pesanti (numero atomico $Z > 32$).

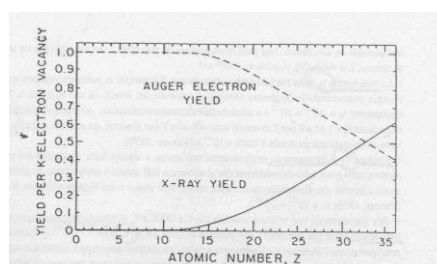


Fig. a5.10: Resa di fluorescenza e di emissione Auger a seguito della creazione di una lacuna in uno stato K in funzione del numero atomico

Per atomi leggeri che hanno subito effetto fotoelettrico la buca nello stato profondo viene colmata da un elettrone di uno stato intermedio; l'energia in eccesso (differenza energetica tra i due stati) non viene liberata con l'emissione di un fotone ma viene spesa nell'emissione di un elettrone Auger. Anche in questo caso l'energia degli elettroni Auger è selettiva della specie atomica e il numero di elettroni Auger viene utilizzato per valutare il coefficiente di assorbimento. Solamente gli elettroni Auger emessi in prossimità della superficie escono dal campione con la loro energia caratteristica mentre gli altri danno luogo ad una coda di elettroni secondari meno energetici perché all'interno del materiale subiscono processi anelastici (l'energia cinetica degli elettroni Auger è di diverse centinaia di eV e il loro cammino libero medio nei solidi varia fra 5 e 50 Å; la coda di elettroni secondari meno energetici è prodotta da elettroni emessi fino ad una profondità massima di circa 1000 Å).

assorbimento di uno stato profondo per una zona di ampiezza variabile che dipende dallo stato fisico del campione analizzato. Queste oscillazioni sono limitate a pochi eV dopo la soglia di assorbimento nel caso di un gas monoatomico o di vapori metallici mentre si estende per più di 1 KeV nel caso in cui l'atomo fotoassorbitore sia regolarmente circondato da un intorno di altri atomi (gas poliatomici o materia condensata). Lo studio della struttura fine dell'oscillazione del coefficiente di assorbimento permette di sondare l'ordine locale intorno all'atomo fotoassorbitore e di ottenere informazioni strutturali sul campione in esame¹³⁶ [Rehr2000].

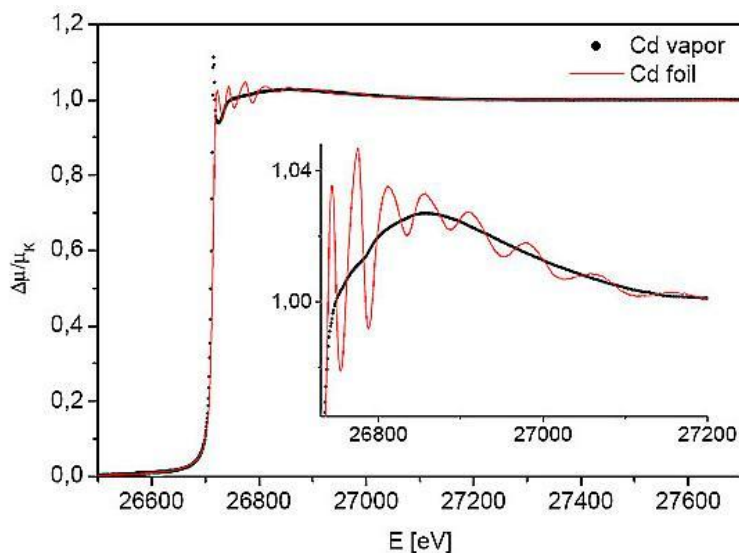


Fig. a5.4: Coefficienti di assorbimento del Cadmio (Cd) allo stato metallico (rosso) e vapore (nero) misurato alla soglia K. Le oscillazioni del coefficiente di assorbimento compaiono solo nel primo caso (Cd foil) nel quale l'atomo fotoassorbitore è circondato da un intorno regolare di atomi.

La spettroscopia che si occupa dell'analisi di queste strutture (XAS, *X-ray Absorption Spectroscopy*) viene convenzionalmente divisa in due regioni, a seconda della zona dello spettro di assorbimento analizzata:

1. La regione XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) analizza la struttura dei primi 30-50 eV sopra la soglia di assorbimento (determinata da fenomeni di diffusione multipla dell'onda associata al fotoelettrone). In questa regione la λ associata al fotoelettrone è dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche mentre il suo cammino libero medio è molto più grande; dalla struttura del coefficiente di assorbimento vicino alla soglia di assorbimento si possono ottenere informazioni sulla configurazione geometrica dei legami, in particolare sugli angoli dei legami che il fotoassorbitore forma con gli atomi circostanti.
2. La regione EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) si estende tra circa 50 e 1000 eV sopra la soglia di energia di assorbimento. In questo caso il fotoelettrone è più energetico, la λ ad esso associata è inferiore alle distanze interatomiche e il suo cammino libero medio è limitato ad una decina di Å. Queste caratteristiche permettono uno studio accurato e relativamente semplice dell'ordine locale (distanze interatomiche medie, numeri di coordinazione, disordine termico e strutturale) intorno ad una specie atomica [Maurizio1997].

Le modellizzazioni dell'assorbimento fotoelettrico si basano sulla separazione del fenomeno in una serie di processi indipendenti: la creazione di una lacuna, l'emissione del fotoelettrone ed il suo cammino in un potenziale perturbato o no dalla lacuna, il susseguirsi di rilassamenti elettronici

¹³⁶ In generale la frequenza dell'oscillazione del coefficiente di assorbimento è legata alle distanze interatomiche mentre l'ampiezza del segnale dipende dal numero di atomi presenti nei primi intorni vicini dell'atomo assorbitore.

che portano l'atomo nel suo stato fondamentale d'origine. Si rivela quindi importante la conoscenza degli ordini di grandezza dei tempi caratteristici dei diversi processi interessati, per meglio comprendere il modo in cui i vari fenomeni vengono coinvolti nel processo globale. In tabella a5.1 vengono riportati i tempi caratteristici dei processi innescati dall'assorbimento fotoelettrico; ciascun processo varia in funzione dell'elemento considerato [Padovani2000].

Processo	Tempo caratteristico (s)
Assorbimento del fotone: τ_1	$<10^{-20}$
Vita media della buca di core: τ_h	$10^{-15}-10^{-17}$
Tempo di rilassamento degli elettroni nell'atomo a seguito della variazione del campo indotto dalla buca e dal fotoelettrone che si allontana dall'atomo: τ_3	$10^{-15}-10^{-16}$
Tempo necessario ai fotoelettroni con energia cinetica compresa tra 1 e 1000 eV per uscire dall'atomo (cioè per percorrere una distanza di circa 1 Å): τ_4 Questi tempi sono validi per: <ul style="list-style-type: none"> • elettroni liberi, • eccitazioni non troppo vicine alla soglia di assorbimento, • velocità classiche (significativamente inferiori a quella della luce) - ipotesi ragionevole per energie inferiori a qualche KeV. 	$10^{-16}-10^{-18}$
Tempo di vita medio del fotoelettrone determinato in funzione del suo cammino libero medio che dipende dall'energia: τ_e	$10^{-15}-10^{-16}$
Periodo caratteristico delle vibrazioni termiche atomiche: τ_6	$10^{-13}-10^{-14}$

Tab. a5.1: Tempi caratteristici dei processi innescati dall'assorbimento fotoelettrico

Basandosi sulle informazioni contenute nella precedente tabella si possono fare le seguenti considerazioni:

- I modelli utilizzati per effettuare le analisi EXAFS e XANES sugli spettri acquisiti suppongono l'esistenza di una buca di core in un livello profondo e di un fotoelettrone perché la durata del processo di assorbimento è nettamente inferiore agli altri tempi caratteristici.
- Siccome τ_3 e τ_4 sono simili, esistono due ipotesi differenti per la scelta del potenziale in cui è immerso il fotoelettrone che sono basate sulle seguenti approssimazioni: quella di "sudden" ($\tau_3 > \tau_4$) e quella adiabatica ($\tau_3 \approx \tau_4$). Nella prima il fotoassorbimento avviene molti eV oltre la soglia, il fotoelettrone emesso possiede una grande energia cinetica e "vede" gli elettroni dell'atomo "congelati" negli stati precedenti al fotoassorbimento. La seconda ipotesi invece è più appropriata per un elettrone che si allontana lentamente dall'atomo perché l'assorbimento è avvenuto entro qualche decina di eV oltre la soglia. In questo caso il fotoelettrone "vede" gli elettroni atomici già rilassati a seguito dell'interazione con la buca creata e il potenziale è ben descritto dall'approssimazione "Z+1", cioè dal potenziale dell'atomo successivo al fotoassorbitore nella tavola periodica degli elementi¹³⁷.
- La vita media della buca τ_2 è circa dello stesso ordine dei tempi caratteristici del fotoelettrone (τ_3 , τ_4 , τ_e). Il fenomeno che determina le oscillazioni EXAFS si basa sul fatto che la vita media della buca sia maggiore o uguale alla vita media del fotoelettrone.
- Il periodo caratteristico delle oscillazioni termiche risulta nettamente superiore a tutti gli altri tempi considerati. Questo significa che il fotoelettrone emesso "vede" gli atomi che lo circondano fermi in una posizione assimilando il disordine termico ad una data temperatura a quello strutturale statico. Questi tipi di disordine tendono a smorzare le oscillazioni EXAFS perché alla frequenza di oscillazione del segnale corrispondente alla frequenza media si sovrappongono frequenze maggiori (per distanze interatomiche minori) e minori (per distanze interatomiche maggiori). Il disordine termico può quindi influire sulla determinazione delle frequenze interatomiche, determinando errori di qualche millesimo di Å. [Maurizio1997]

¹³⁷ La buca di core è rappresentata dal protone in più nel nucleo e le funzioni d'onda elettroniche sono quelle dello stato fondamentale per l'atomo "Z+1".

a5.2 Misura del coefficiente di assorbimento

I metodi più comuni per misurare il coefficiente di assorbimento di un materiale sono:

- la trasmissione,
- la fluorescenza,
- la rivelazione di elettroni.

Il metodo della trasmissione consiste nel misurare l'intensità della radiazione subito prima (I_0) e subito dopo (I) il campione di spessore "x". Il coefficiente di assorbimento è dato da:

$$\mu x = \ln \frac{I_0}{I}$$

Il metodo della fluorescenza viene utilizzato quando la specie atomica di cui si misura il coefficiente di assorbimento è diluita nel campione¹³⁸ o quando il campione non è assottigliabile. In questi casi vengono misurati il numero di fotoni di fluorescenza emessi in un angolo solido Ω con una certa energia che seleziona una transizione di rilassamento della specie atomica "A". Se la geometria del sistema di rivelazione è a 45° l'intensità della radiazione di fluorescenza misurata (I_f) è:

$$I_f(\omega) = I_0(\omega) \frac{\Omega}{4\pi} \eta \frac{\mu_A(\omega)}{\mu_{tot}(\omega) + \mu_{tot}(\omega_f)}$$

Con:

ω (frequenza angolare del fotone incidente) = $2\pi\nu$ [v = frequenza del fotoelettrone];

η = resa di fluorescenza (probabilità che l'atomo si disecciti per fluorescenza);

$\mu_A(\omega)$ = coefficiente di assorbimento della specie atomica A (l'intensità della radiazione di fluorescenza è proporzionale a $\mu_A(\omega)$ solo se il campione è diluito);

$\mu_{tot}(\omega)$ = coefficiente di assorbimento totale;

$\mu_{tot}(\omega_f)$ = coefficiente di assorbimento della radiazione di fluorescenza riassorbita dal campione.

La rivelazione di elettroni presenta un apparato di rivelazione simile a quello utilizzato per la fluorescenza (il rivelatore di raggi X è sostituito da un rivelatore di elettroni). Questa tecnica misura il coefficiente di assorbimento di una zona superficiale del campione perché il cammino libero medio degli elettroni nel campione è limitato. Selezionando l'energia dei soli elettroni Auger da rivelare è possibile misurare il coefficiente di assorbimento di una certa specie atomica in uno spessore indicativo di 50 Å oppure è possibile scegliere la profondità della regione da sondare¹³⁹.

¹³⁸ In concentrazioni inferiori a 1%.

¹³⁹ Perché gli elettroni Auger perdono parte della loro energia in processi anelastici procedendo nel campione.

a5.3 Fenomenologia EXAFS

Qui di seguito viene descritta qualitativamente la fenomenologia che sta alla base degli studi EXAFS, per uno studio quantitativo e rigoroso dal punto di vista matematico dell'argomento si rimanda il lettore a "C. Maurizio, *Tecniche di luce di sincrotrone nello studio di vetri compositi*, Tesi di laurea in Fisica, Università degli studi di Padova, A.A. 1997-1998".

Quando il fotone X riesce ad ionizzare l'atomo assorbitore, un fotoelettrone (descritto quantisticamente da un'onda sferica) viene emesso dall'atomo con energia cinetica definita dalla seguente equazione:

$$E_{cin} = E - E_0 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Con:

E (energia della radiazione X incidente) = $\hbar\omega$;

E_0 =energia di legame dell'elettrone;

m = massa del fotoelettrone;

p = quantità di moto del fotoelettrone (legata alla sua lunghezza d'onda λ dalla relazione di De Broglie $p = h/\lambda = \hbar k$, dove h è la costante di Planck e $\hbar = h/2\pi$);

k (modulo del vettore d'onda) = $2\pi/\lambda$.

Nella regione EXAFS l'onda sferica associata al fotoelettrone si allontana dall'atomo fotoeccitato con una λ inferiore alla distanza media che separa l'atomo fotoassorbitore dal suo primo vicino. Essa viene parzialmente riflessa (retro diffusa) autointerferendo¹⁴⁰ come è mostrato in figura a5.5. Esiste quindi un legame stretto tra l'interferenza dell'onda fotoelettrica e le oscillazioni del coefficiente di assorbimento¹⁴¹ che è dato dalla regola d'oro di Fermi.

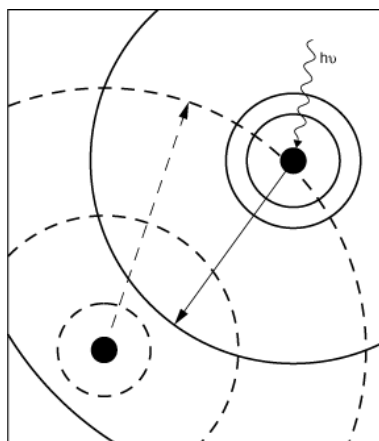


Fig. a5.5: Schema del fenomeno di auto interferenza che determina l'oscillazione del valore del coefficiente di assorbimento nella regione EXAFS dello spettro

Come viene mostrato in figura a5.6, l'interferenza può essere costruttiva o distruttiva in funzione delle distanze interatomiche e della lunghezza d'onda dell'onda sferica associata al

¹⁴⁰ Quando l'onda del fotoelettrone emessa dall'atomo assorbitore raggiunge l'atomo diffusore (primo vicino) viene parzialmente retro diffusa subendo una modulazione dell'ampiezza e uno sfasamento che dipende dal tipo di atomo retro diffusore e dall'energia del fotoelettrone.

¹⁴¹ Il coefficiente di assorbimento è dovuto in buona parte a transizioni elastiche, nelle quali cioè uno solo degli elettroni dell'atomo cambia stato mentre gli altri rilassano i loro orbitali per minimizzare l'energia potenziale del sistema che include anche la buca.

fotoelettrone emesso. Se l'autointerferenza è costruttiva si registra un incremento dell'ampiezza delle oscillazioni del coefficiente di assorbimento, in caso contrario viene registrato un decremento.

Interferenza costruttiva

Interferenza distruttiva

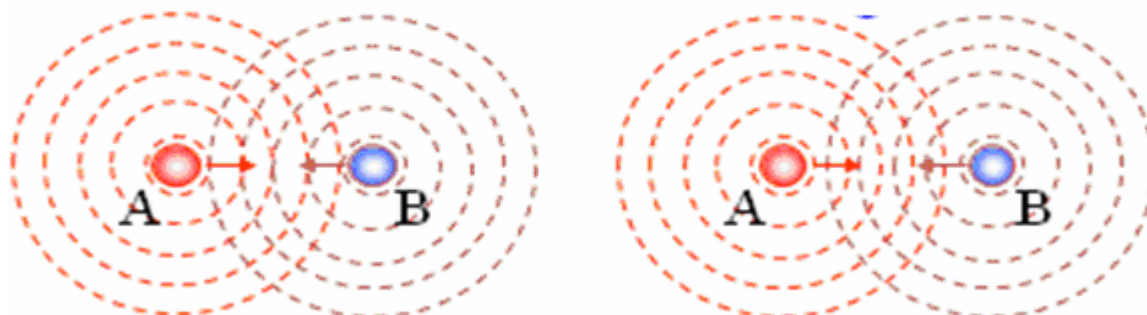


Fig. a5.6: Rappresentazione dell'autointerferenza dell'onda sferica associata al fotoelettrone per un sistema costituito da un atomo assorbitore (A) ed un solo atomo diffusore (B).

Il fotoelettrone emesso dall'atomo assorbitore in questa regione dello spettro (centinaia di eV dopo la soglia di assorbimento elementare – regione EXAFS dello spettro del coefficiente di assorbimento) possiede un'elevata energia cinetica e un corto cammino libero medio. In prima approssimazione possono quindi essere trascurati fenomeni di diffusione multipla, cioè percorsi dell'onda fotoelettronica che coinvolgono più di due atomi. EXAFS deve essere pertanto considerata una tecnica sensibile solamente all'ordine locale, in grado di sondare pochi Å intorno all'atomo assorbitore.

a5.4 Metodo di analisi dati

Il segnale del coefficiente di assorbimento ottenuto sperimentalmente in funzione dell'energia dei fotoni incidenti va elaborato utilizzando i passaggi descritti qui di seguito per estrarre le informazioni riguardanti:

- la distanza tra l'atomo fotoassorbitore e le prime sfere di coordinazione;
- il numero e il tipo di atomi che circondano l'atomo fotoassorbitore;
- il disordine termico e strutturale del campione;

All'inizio è necessario isolare la parte oscillante del coefficiente di assorbimento. Al coefficiente di assorbimento misurato si sottrae una curva corrispondente a tutti i contributi diversi dall'effetto fotoelettrico relativo alla soglia dell'elemento scelto¹⁴². Quindi vanno isolate le oscillazioni EXAFS dal coefficiente di assorbimento atomico che si misurerebbe se la specie atomica in questione non fosse circondata regolarmente da altri atomi¹⁴³. Questa parte dell'elaborazione del segnale è molto delicata e spesso richiede molti tentativi per ottenere una curva dolce che non segua le oscillazioni. La figura a5.7 mostra il coefficiente di assorbimento di un campione di CeO₂ misurato alla soglia K del cerio, la schematizzazione del coefficiente di

¹⁴² Generalmente una buona scelta analitica è una regressione lineare dei punti precedenti alla soglia di assorbimento.

¹⁴³ In generale non si possiede una misura né una stima della curva $\mu_0(E)$. Per queste ragioni si utilizza una curva analitica lentamente variabile che passi in mezzo alle oscillazioni. Questa di solito è un polinomio o una serie di curve polinomiali raccordate insieme.

assorbimento atomico calcolato e la regressione lineare utilizzata per scartare il contributo pre-soglia (contributo diverso dall'effetto fotoelettrico relativo alla soglia dell'elemento scelto).

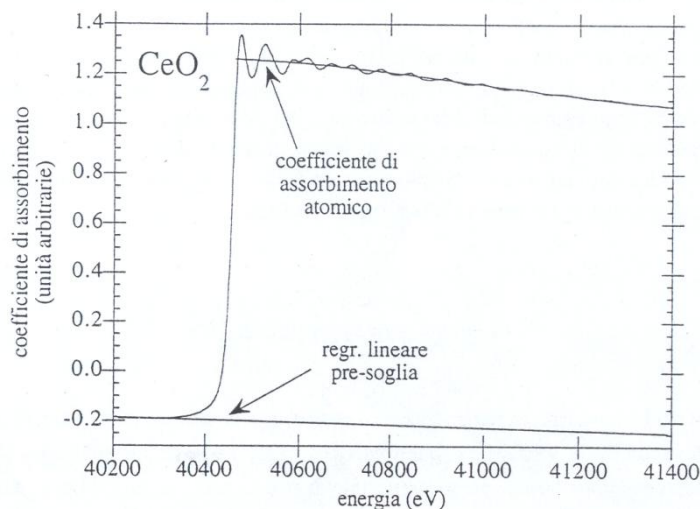


Fig. a5.7: Coefficiente di assorbimento di un campione di CeO_2 misurato alla soglia K del cerio; sono schematizzati il coefficiente di assorbimento atomico calcolato e una regressione lineare per scartare il contributo pre-soglia.

La seguente equazione rappresenta la funzione EXAFS sperimentale $\chi(E)$:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_{pre}(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0}$$

Con:

$\mu(E)$ = coefficiente di assorbimento rivelato;

$\mu_{pre}(E)$ = contributo pre-soglia del coefficiente di assorbimento atomico;

$\mu_0(E)$ = coefficiente di assorbimento atomico;

$\Delta\mu_0$ = salto del coefficiente di assorbimento calcolato in corrispondenza dell'energia di soglia E_0
 $(\Delta\mu_0 = \Delta\mu_0(E_0))$

Il passo successivo consiste nel convertire $\chi(E)$ nello spazio K (modulo del vettore d'onda del fotoelettrone)¹⁴⁴ perché ogni distanza interatomica contribuisce al segnale oscillante con una funzione sinusoidale dello spazio K di periodo π/R_j (con R_j distanza interatomica). Riuscendo ad isolare il contributo di ciascuna distanza interatomica è possibile ricavare i valori di R_j dalla frequenza delle oscillazioni.

Questa nuova funzione rappresenta il vero e proprio segnale EXAFS formato da tutti i contributi delle diverse sfere di coordinazione (Fig. a5.8a). Il passo successivo consiste nell'effettuare la trasformata di Fourier di questa funzione per valutare quante e quali distanze interatomiche sono responsabili delle oscillazioni (Fig. a5.8b)¹⁴⁵.

¹⁴⁴ $k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}}$

¹⁴⁵ L'altezza relativa dei picchi di due sfere di coordinazione formate da atomi diversi non corrisponde alla proporzione numerica degli atomi delle due sfere. In generale due atomi diversi hanno diverse ampiezze di retrodiffusione e due shell diverse presentano diversi fattori di Debye-Waller (quindi due picchi relativi a due diverse specie atomiche possono avere la stessa altezza pur prendendo contributi da un diverso numero di atomi).

Successivamente è necessario studiare, se possibile, una sfera di coordinazione alla volta, ritornando allo spazio del vettore d'onda del fotoelettrone mediante l'antitrasformata di Fourier (Fig. a5.8c e Fig. a5.8d). A questo punto vengono ottenuti diversi segnali corrispondenti a diverse sfere di coordinazione. La seguente immagine mostra un esempio di elaborazione del segnale EXAFS di una polvere di CeO₂ registrato alla soglia K del cerio a temperatura ambiente. Il riquadro a) mostra la parte oscillante del coefficiente di assorbimento, il riquadro b) mostra il modulo della trasformata di Fourier, i riquadri c) e d) mostrano i picchi della prima shell (Ce-O) e della seconda shell (Ce-Ce) antitrasformati.

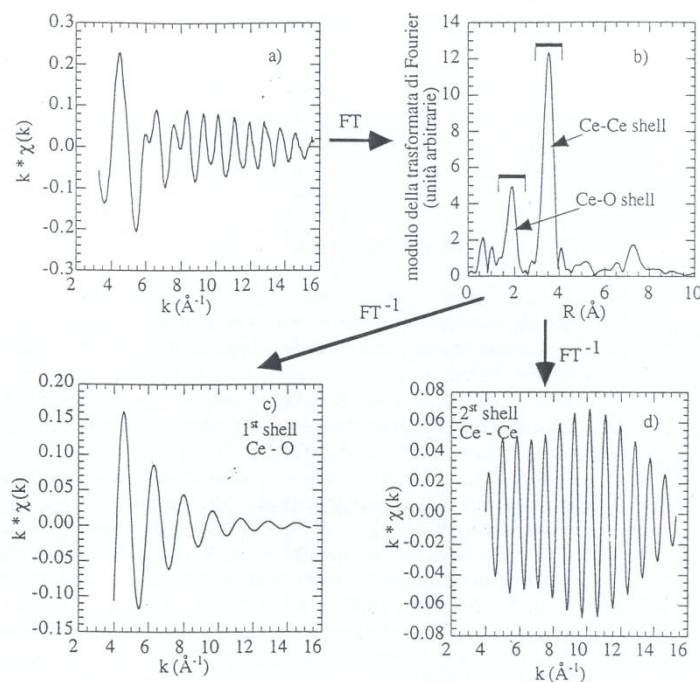


Fig. a5.8: Esempio di elaborazione del segnale EXAFS di una polvere di CeO₂ registrato alla soglia K del cerio a temperatura ambiente: a) parte oscillante del coefficiente di assorbimento, b) modulo della trasformata di Fourier, c) – d) picchi della prima shell (Ce-O) e della seconda shell (Ce-Ce) anti trasformati (FT = trasformata di Fourier).

Da questi singoli segnali possono essere ricavate le varie informazioni strutturali quantificando il valore dei parametri della seguente equazione teorica EXAFS che la rendono sovrapponibile ai dati sperimentali¹⁴⁶ [Maurizio1997].

$$\chi(k) = - \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} \cdot |f_j(k, \pi)| \cdot \sin \{2kR_j + 2\delta_1 + \Phi_j(k)\} \cdot S_0^2(k) \cdot e^{-2k^2\sigma_j^2} \cdot e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}}$$

Con:

$\sum_j \frac{N_j}{kR_j^2}$ = somma effettuata sulle sfere di coordinazione (shells) centrate sull'atomo fotoassorbitore e che contengono ciascuna N_j atomi uguali a distanza R_j dal centro.

¹⁴⁶ Vengono individuati i valori dei parametri dell'equazione $\chi(k)$ che la rendono confrontabile con la curva ottenuta sperimentalmente. I vari fattori della curva $\chi(k)$ definiscono le caratteristiche strutturali dell'ambiente dell'atomo assorbitore come le distanze interatomiche e il numero di atomi presenti nel primo intorno vicino.

$|f_j(k, \pi)|$ = fattore che tiene conto della modulazione d'ampiezza e dello sfasamento dell'onda retro diffusa (è funzione del tipo di atomo retrodiffusore e dell'energia del fotoelettrone).

$S_0^2(k)$ = fattore di riduzione d'ampiezza che permette di valutare la frazione di assorbimento totale dovuta alle sole transizioni elastiche. Sebbene dipenda debolmente dall'energia, di solito è approssimato ad una costante compresa fra 0.7 e 1. Questo termine viene introdotto per tener conto dello smorzamento del segnale EXAFS prodotto dalle possibili transizioni degli elettroni passivi (legati alla creazione di una buca profonda indotta dal processo fotoelettrico)¹⁴⁷.

$e^{-2k^2\sigma_j^2}$ = fattore di Debye-Waller che tiene conto della fluttuazione delle distanze interatomiche (legata all'agitazione termica) che produce uno smorzamento del segnale sinusoidale $\sin\{2kR_j + 2\delta_1 + \Phi_j(k)\}$ con l'aumentare dell'energia (viene ridotto il processo di autointerferenza dell'onda associata al fotoelettrone)¹⁴⁸.

$e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}}$ = fattore che tiene conto del limitato spazio sondabile dal fotoelettrone¹⁴⁹ a causa del tempo di vita finito del sistema fotoelettrone-buca.

δ_1 = sfasamento prodotto dall'interazione del fotoelettrone col potenziale dell'atomo assorbitore; il pedice 1 indica l'unico valore del numero quantico 1 possibile per lo stato finale.

$\Phi_j(k)$ = fattore di fase legato allo sfasamento della parte immaginaria del fattore complesso di retrodiffusione $|f_j(k, \pi)|$. La sua dipendenza da k rende il segnale EXAFS di tipo pseudo-sinusoidale. Anche questo fattore è funzione del numero atomico dell'atomo retro diffusore [Visentin2007].

I fattori che determinano l'ampiezza del segnale EXAFS sono:

$$\sum_j \frac{N_j}{kR_j^2}; |f_j(k, \pi)|; S_0^2(k); e^{-2k^2\sigma_j^2}; e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}};$$

quelli che determinano la fase sono: $\delta_1; \Phi_j(k)$.

Questa equazione è valida se:

- l'emissione elettronica avviene da uno stato di tipo "s" (cioè a simmetria sferica) di un sistema poliatomico in cui l'atomo centrale fotoassorbitore è circondato da più atomi che possono essere di specie diverse;
- vale l'approssimazione di sudden;

¹⁴⁷ Il coefficiente di assorbimento è determinato principalmente da transizioni elastiche; le rare transizioni anelastiche che si verificano attenuano il segnale EXAFS in quanto contribuiscono all'assorbimento totale di fotoni X ma non al fenomeno di interferenza.

¹⁴⁸ Per stimare il disordine termico e strutturale del sistema generalmente si suppone che il moto di agitazione termica degli atomi sia di tipo armonico semplice e quindi che la distribuzione delle distanze entro la j -esima shell abbia un andamento di tipo gaussiano attorno alla distanza media R_j . Ciò porta ad introdurre nell'equazione EXAFS il fattore di Debye-Waller $e^{-2k^2\sigma_j^2}$, dove σ_j è lo scarto quadratico medio relativo alla distanza interatomica R_j .

¹⁴⁹ L'ampiezza delle oscillazioni EXAFS è limitata perché la probabilità che il sistema fotoelettrone-buca abbia una durata sufficiente da permettere il fenomeno di interferenza (cioè durata sufficiente affinché il fotoelettrone possa viaggiare verso uno degli atomi che circondano l'assorbitore e venir retrodiffuso prima che la buca sia riempita da un altro elettrone) è minore di 1. Il sistema fotoelettrone-buca ha una vita media che dipende dal cammino libero medio del fotoelettrone (λ_e - in genere compreso tra circa 5÷50 Å); ad esso è associata una lunghezza caratteristica $\lambda(k)$ che misura la distanza percorsa dal fotoelettrone prima di perdere coerenza con il suo stato iniziale (valori tipici per $\lambda(k)$ sono compresi fra 5÷15 Å). Lo smorzamento del segnale EXAFS prodotto da questo fattore è direttamente proporzionale alla distanza percorsa dal fotoelettrone prima di autointerferire ($2R_j$) e inversamente proporzionale al valore di $\lambda(k)$ che è minore o uguale a λ_e .

- vale l'approssimazione di scattering singolo¹⁵⁰;
- il disordine termico e statico degli atomi è armonico;
- gli effetti a molti elettroni sono trascurabili.

I fattori che influiscono pesantemente sulla precisione e sull'accuratezza dei risultati ottenuti dall'analisi EXAFS sono:

- la statistica con cui vengono raccolti i dati;
- il tipo di modello di riferimento utilizzato per valutare i vari parametri strutturali del campione nel caso in cui si utilizzino fasi e ampiezze ricavate da un modello teorico;
- la scelta del materiale di riferimento nel caso in cui l'analisi venga condotta per raffronto con fasi e ampiezze sperimentali¹⁵¹;
- la correlazione fra i vari parametri da determinare¹⁵²;
- la modalità con cui è stata condotta l'analisi¹⁵³.

a5.5 Radiazione di sincrotrone

Qui di seguito vengono presentate le proprietà della radiazione di sincrotrone facendo riferimento all'apparato dell'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) di Grenoble - Francia. In particolare sono descritti i laboratori che compongono la linea italiana GILDA (General purpose Italian beamLine for Diffraction and Absorption) in cui sono stati analizzati alcuni campioni di road dust mediante spettroscopia EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). La radiazione di sincrotrone è un potente strumento per lo studio di strutture atomiche e di sistemi (molecole e reticoli cristallini) su scale nanometriche per i seguenti motivi:

- è molto intensa e continua in un intervallo energetico tipicamente compreso fra pochi eV e centinaia di keV (IR - radiazione X più penetrante);
- ha energia paragonabile a quella dei livelli atomici, fino a quella degli stati profondi;
- le rispettive λ (comprese tra circa 10^4 e 10^{-1} Å) coprono l'intervallo caratteristico delle distanze interatomiche.

Rispetto alle comuni sorgenti di raggi X la radiazione di sincrotrone:

- è molto intensa e brillante in un ampio intervallo di lunghezze d'onda;
- consente di ottenere misure EXAFS con una buona statistica in un tempo relativamente breve¹⁵⁴;
- è polarizzata linearmente sul piano dell'orbita ed ellitticamente fuori da esso;
- è emessa a pacchetti distanziati che durano frazioni di ns che consentono lo studio dell'evoluzione temporale di un fenomeno;
- la sezione del fascio è estremamente ristretta e collimata (i valori tipici di divergenza verticale e orizzontale di ESRF sono rispettivamente di alcune decine di μ rad e qualche mrad);

¹⁵⁰ L'onda fotoelettronica viene parzialmente retro diffusa in un processo singolo di atomi vicini.

¹⁵¹ Questo tipo di approccio da un lato raffina l'accuratezza dell'analisi e svincola in qualche modo dalle inevitabili distorsioni prodotte dalla trasformazione del segnale in passi successivi, dall'altro può compromettere sia la precisione che l'accuratezza dei risultati a causa della limitata trasferibilità delle fasi e delle ampiezze sperimentali. Generalmente questo effetto è più evidente nella determinazione dei parametri che regolano l'ampiezza del segnale.

¹⁵² Questo fattore può essere ridotto registrando spettri in un ampio intervallo di energie.

¹⁵³ È necessario elaborare nello stesso modo tutti gli spettri che devono essere confrontati.

¹⁵⁴ Le comuni sorgenti di raggi X forniscono dati statisticamente non attendibili o necessitano di tempi di acquisizione proibitivamente lunghi.

Le tecniche che la utilizzano come sonda risultano quindi intrinsecamente molto sensibili e spesso indispensabili per ottenere informazioni su strutture composite. La notevole intensità del fascio, le dimensioni ridotte e l'elevato grado di collimazione rendono possibili studi di particolari zone di campioni disomogenei o di campioni molto piccoli. L'alto grado di polarizzazione piana del fascio di radiazione consente studi di proprietà strutturali in funzione dell'orientazione del campione nel caso di strutture anisotrope. Inoltre le tecniche di indagine che utilizzano questo tipo di radiazione sono quasi sempre non distruttive [Maurizio1997].

a5.6 ESRF: European Synchrotron Radiation Facility

La European Synchrotron Radiation Facility, situata in Grenoble (Francia) è una sorgente di luce di sincrotrone della terza generazione progettata per la ricerca scientifica in molte discipline fisiche, chimiche, biologiche, geologiche, mediche e delle scienze ambientali. Attiva dal 1994, è finanziata da diciotto paesi: Austria, Belgio, Danimarca, Finlandia, Francia, Germania, Israele, Italia, Norvegia, Olanda, Polonia, Portogallo, Regno Unito, Repubblica Ceca, Spagna, Svezia, Svizzera e Ungheria.

Le figure a5.9 e a5.10 mostrano la pianta e lo schema dell'intero apparato composto da un acceleratore lineare LINAC di 16 m che accelera gli elettroni fino ad un'energia di 200 MeV con la possibilità di produrre da 1 a 10 pacchetti elettronici al secondo di durata variabile tra 2 e 1000 ns. Gli elettroni vengono successivamente immessi in un sincrotrone di 300 m di circonferenza che li accelera con cavità a radiofrequenza fino ad un'energia di 6 GeV e li immette a sua volta nell'anello di accumulazione con circonferenza pari a 844 m. All'interno di questo anello gli elettroni circolano ad una frequenza di 352 MHz, con corrente che raggiunge 200mA (ogni pacchetto elettronico ha una lunghezza naturale di 6 mm) [Maurizio1997].

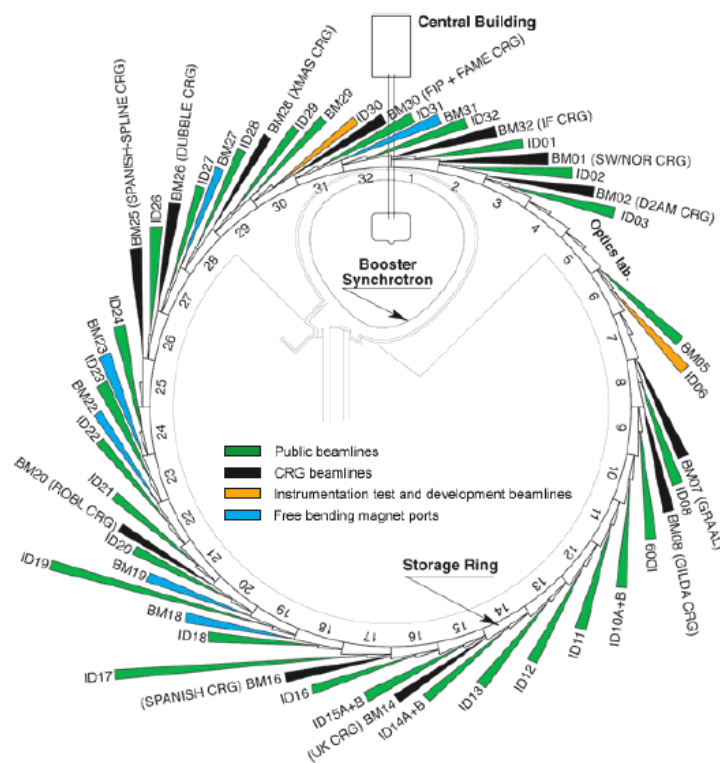


Fig. a5.9: Pianta di ESRF: oltre all'acceleratore lineare, al sincrotrone e all'anello di accumulazione sono riportate le linee funzionanti.

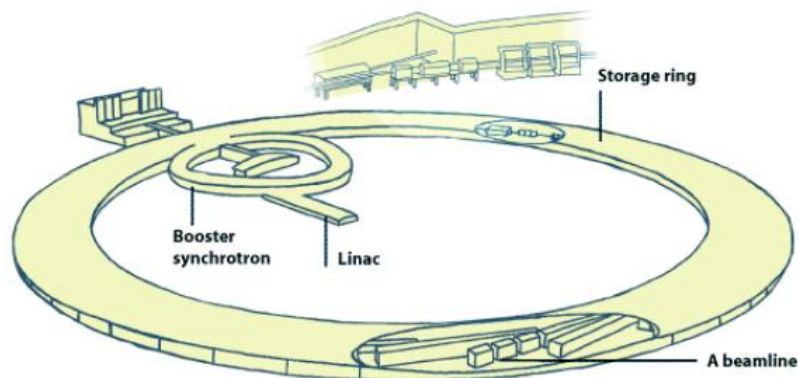


Fig. a5.10: Schema di ESRF: sono evidenziati l'acceleratore lineare, il sincrotrone e l'anello di accumulazione

Esistono diverse modalità di raggruppamento e distribuzione spaziale dei pacchetti elettronici all'interno dell'anello di accumulazione. La modalità di funzionamento più utilizzata prevede che un terzo dell'anello sia riempito con 352 pacchetti elettronici equispaziati e il restante rimanga vuoto; in queste condizioni il tempo medio di vita del fascio è 50 ore, l'emittanza orizzontale di $4 \cdot 10^{-9}$ m rad e quella verticale $3 \cdot 10^{-11}$ m rad. Altre modalità prevedono invece pacchetti elettronici distribuiti all'interno dell'anello in modo che l'intervallo di tempo tra due di essi consenta esperimenti che richiedano la misura rapida¹⁵⁵ di un fenomeno che evolve nel tempo. In generale il tempo di vita del fascio varia a seconda della modalità di funzionamento. Le cause primarie di decadimento del fascio sono:

- le collisioni degli elettroni con molecole di gas residuo nell'anello in cui la pressione è dell'ordine di $10^{-7} - 10^{-8}$ Pa;
- le collisioni fra elettroni.

All'interno dell'anello, oltre a cavità a radiofrequenza e magneti di focalizzazione che mantengono limitata la sezione del fascio, esistono 64 magneti di 0.86 T che curvano il fascio con un grande raggio di curvatura costringendolo in una traiettoria chiusa (Bending Magnet – BM) e dispositivi magnetici inseriti nelle zone rettilinee dell'anello che fanno compiere al fascio oscillazioni approssimativamente sinusoidali con un piccolo raggio di curvatura (Insert Device – ID). Le ultime due tipologie di magneti rappresentano le sorgenti di luce di sincrotrone utilizzate dai laboratori localizzati lungo l'anello di mantenimento. Gli ID, modificando solo localmente la traiettoria del fascio, consentono di ottenere una emissione spettrale diversa, centrata ad energie più elevate¹⁵⁶, molto più collimata e intensa di quelle dei BM. Esistono due tipi di ID caratterizzati da spettri di emissione a loro volta differenti: i wigglers e gli undulators. Nei wigglers l'angolo α che caratterizza le oscillazioni trasverse è maggiore della divergenza angolare dell'emissione di sincrotrone mentre negli undulators l'angolo α è inferiore alla divergenza di emissione. Nel primo caso le radiazioni emesse ad ogni deflessione si sommano incoerentemente formando uno spettro di emissione privo di picchi, nel secondo si verificano invece fenomeni di interferenza della radiazione emessa ad ogni deflessione che producono picchi di interferenza molto intensi. Le figure a5.11 a5.14 mostrano la traiettoria del flusso di elettroni che attraversa rispettivamente un ID undulator,

¹⁵⁵ Con tempi di acquisizione variabili fra i μ s e 100 ps.

¹⁵⁶ L'energia critica (definita come l'energia tale che metà della potenza totale è irradiata con energie dei fotoni al di sotto del valore critico e metà al di sopra) è inversamente proporzionale al raggio di curvatura della traiettoria del fascio.

un ID wiggler, un BM e la brillantezza¹⁵⁷ in funzione dell'energia di emissione di queste tre sorgenti di luce di sincrotrone [Maurizio1997].

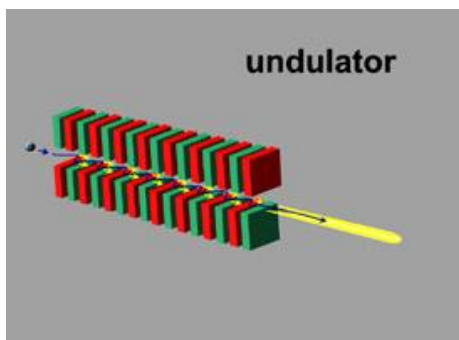


Fig. a5.11: Dispositivo inserito ID undulator

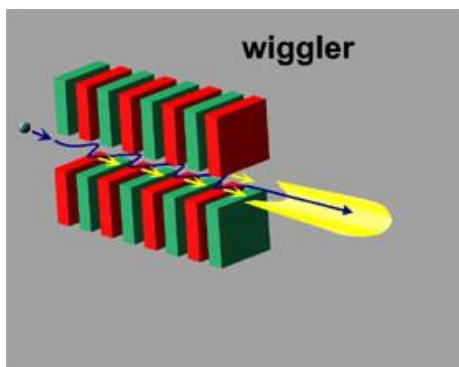


Fig. a5.12: Dispositivo inserito ID wiggler

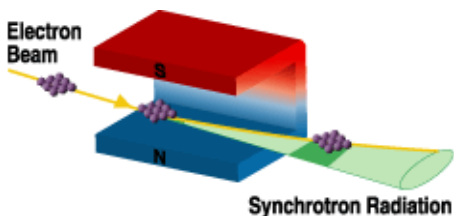


Fig. a5.13: Magnete curvante BM

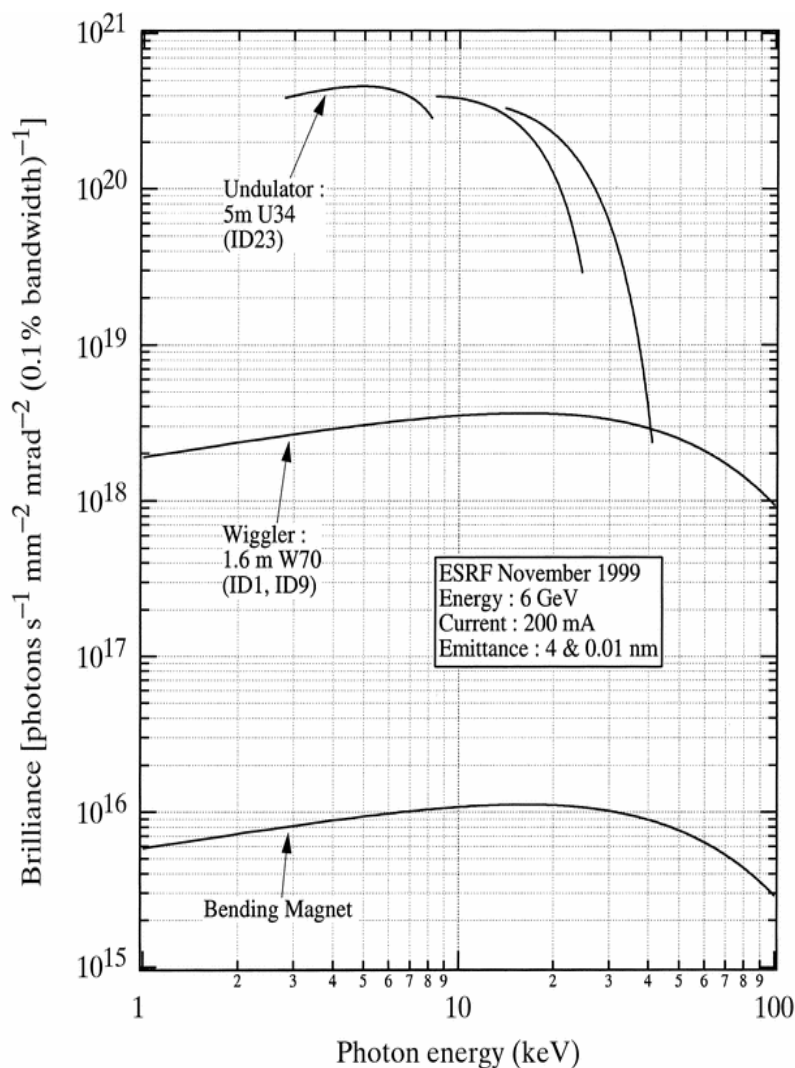
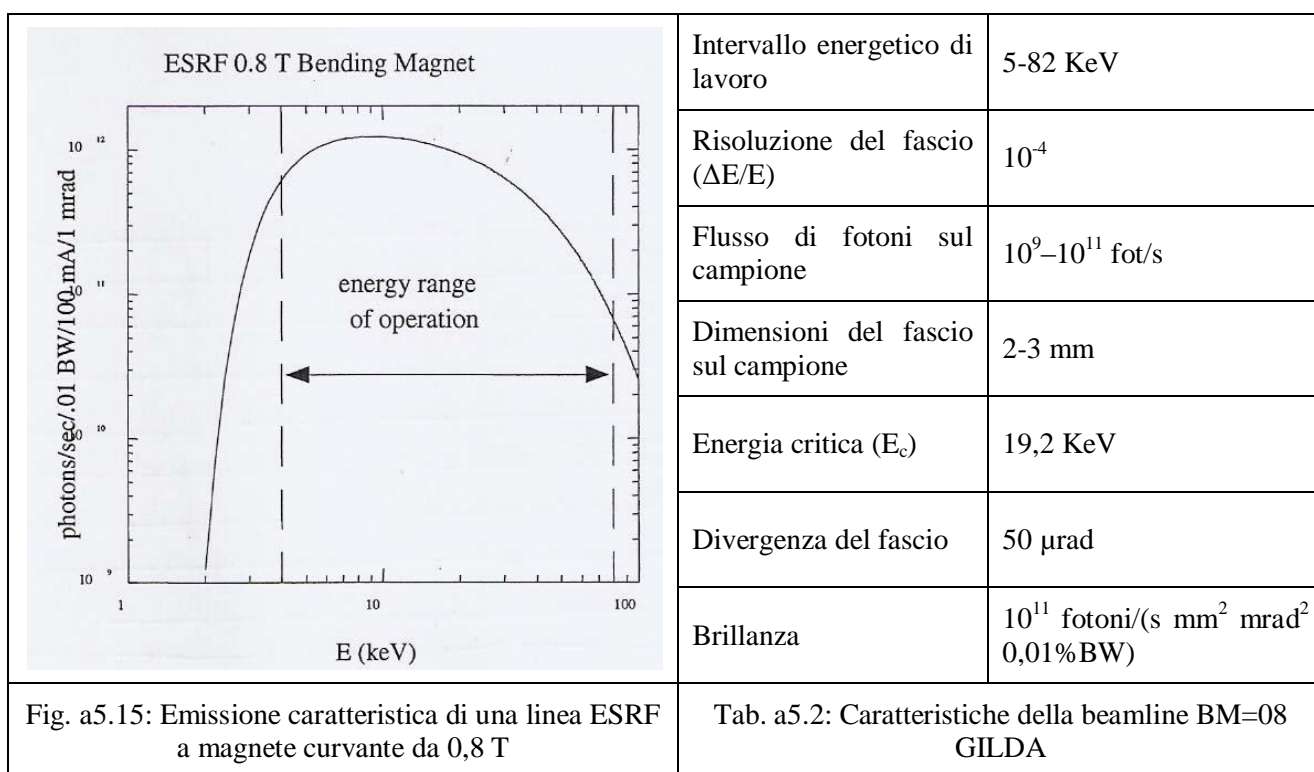


Fig. a5.14: Brillanza in funzione dell'energia di emissione per i tre tipi di sorgente di radiazione di sincrotrone

¹⁵⁷ La brillantezza ad una certa energia è definita come il flusso di fotoni di energia compresa entro un intervallo uguale allo 0,1% della banda passante e centrato sul valore considerato, per unità di superficie e di angolo solido.

a5.7 Linea BM8-GILDA di ESRF

Il laboratorio GILDA, costruito nel 1994, permette di effettuare studi di assorbimento e di diffrazione di raggi X utilizzando la radiazione emessa da un magnete curvante BM (il numero 8 di ESRF - BM08) caratterizzato da un flusso di fotoni ad alta intensità. Le caratteristiche salienti della linea BM08 sono riassunte nella figura a5.15 e nella relativa tabella a5.2 [Visentin2007].



La figura a5.16 mostra due proiezioni del laboratorio costruito da quattro camere sperimentali (hutches) rivestite di piombo e da una piccola sala controllo. Nella prima camera (optical hut) è montata la strumentazione ottica che permette di focalizzare e monocromatizzare il fascio, la seconda (absorption hut) è dedicata agli esperimenti di assorbimento di raggi X, la terza (diffraction hut) è predisposta per misure di diffrazione, la quarta (open hut) permette a sperimentatori esterni di montare temporaneamente la propria apparecchiatura [Maurizio1997].

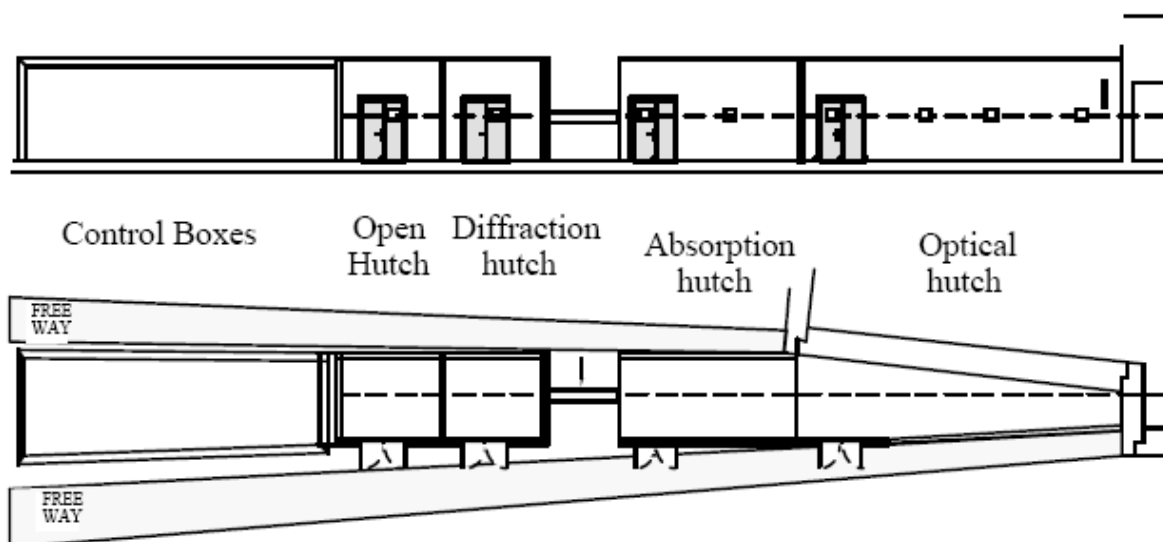


Fig.a5.16: Pianta del laboratorio GILDA. Ogni locale è predisposto per un tipo di esperimento (assorbimento di raggi X, diffrazione ed eventuali altri esperimenti temporanei nel locale aperto agli utenti). Alla fine della linea c'è un locale per il controllo a distanza degli esperimenti.

La figura a5.17 mostra invece la strumentazione montata nella camera ottica (optical hutch).

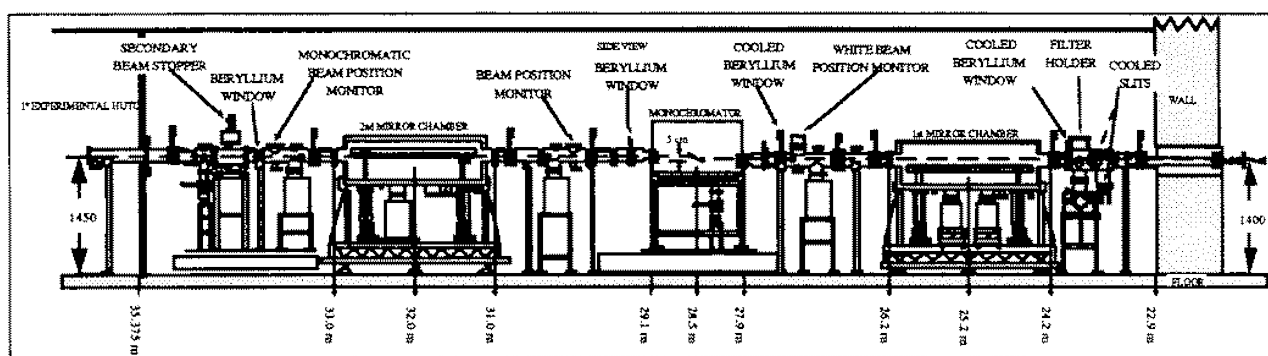


Fig. a5.17: Visione laterale della camera ottica della linea GILDA; il fascio entra da destra e dopo aver attraversato tutti gli elementi schematizzati attraversa la camera predisposta allo studio del coefficiente di assorbimento

Il fascio proveniente dall'anello entra nella camera ottica attraversando una finestra di Be¹⁵⁸ e viene delimitato da una serie di fenditure fisse che limitano la divergenza del fascio a 3,6 mrad. successivamente attraversa un sistema di filtri di diverso spessore e costituiti da diversi elementi utilizzati per ridurre la potenza di radiazione incidente sulla superficie degli elementi ottici. [Maurizio1997].

L'energia della radiazione usata per gli esperimenti viene selezionata in condizioni di Bragg con un monocromatore costituito da due cristalli perfetti di Si. Il primo cristallo è piano mentre il secondo può essere curvato per focalizzare orizzontalmente il fascio sul campione¹⁵⁹. Per energie di lavoro tra 5 e 30 KeV i cristalli sono tagliati secondo i piani cristallografici (111) o (311) e si

¹⁵⁸ Questa finestra serve a disaccoppiare il vuoto dell'anello da quello della linea. Per la costruzione di queste finestre viene utilizzato il Be perché:

- il suo basso numero atomico lo rende quasi trasparente ai fotoni con energie di qualche KeV;
- è resistente;
- è stabile.

¹⁵⁹ Questa focalizzazione incrementa la densità dei fotoni incidenti sul campione di circa 100 volte [Maurizio1997].

utilizza un sistema di focalizzazione verticale del fascio costituito da due specchi cilindrici¹⁶⁰ posti prima e dopo il monocromatore¹⁶¹. Per energie di lavoro tra 30 e 50 KeV si utilizzano solamente¹⁶² cristalli di Si (511).

Le figure a5.18 e a5.19 mostrano lo schema del monocromatore e dell'apparato ottico della linea GILDA nelle due configurazioni (con e senza specchi).

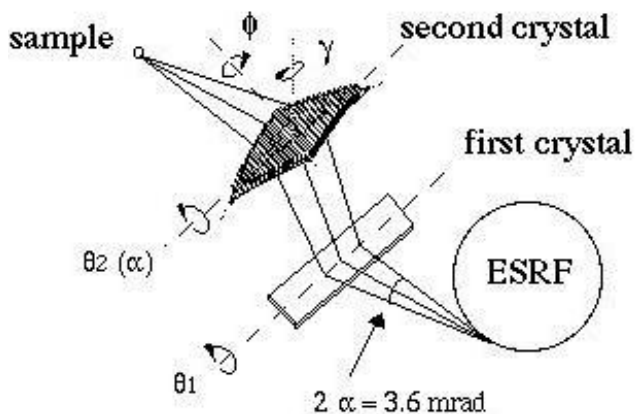


Fig. a5.18: Monocromatore della linea GILDA

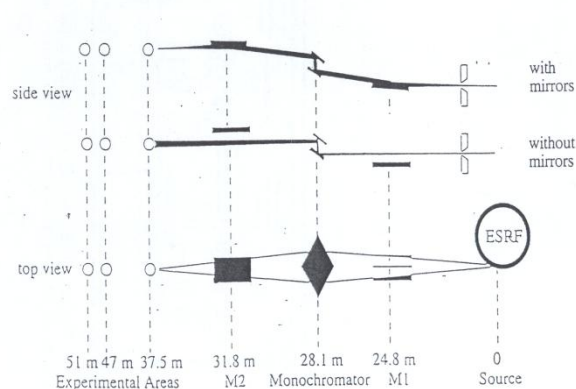


Fig. a5.19: Apparato ottico della linea nella due configurazioni (con e senza specchi)

Il fascio di fotoni X viene controllato da telecamere orientate su carte fluorescenti le quali intercettano il fascio dopo il monocromatore e ciascun specchio. Ogni elemento ottico è isolato dagli altri da finestre di Be al fine di controllare separatamente la pressione nei diversi settori della linea.

Infine la figura a5.20 mostra la strumentazione per lo studio dell'assorbimento dei raggi X di un campione.

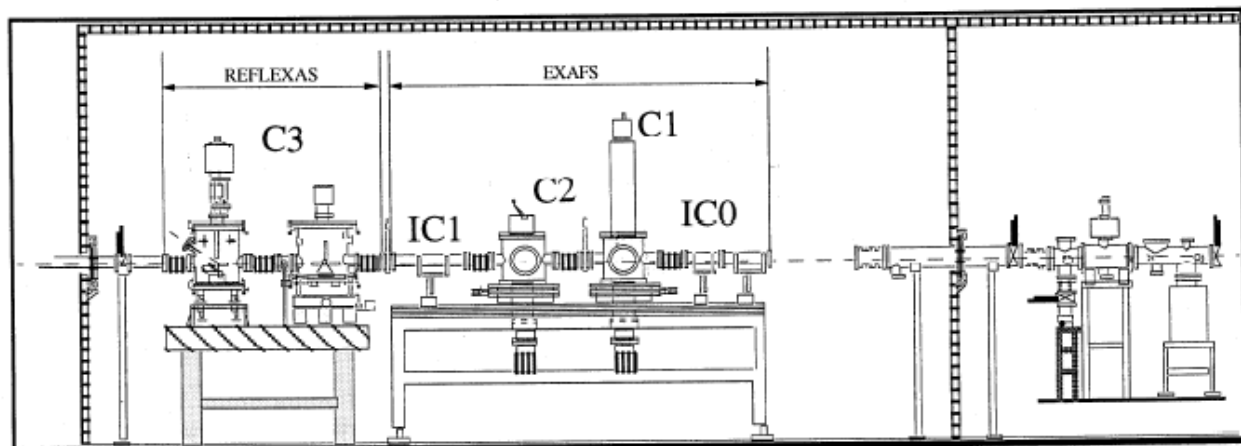


Fig. a5.20: Locale dedicato agli esperimenti di assorbimento di radiazione X. IC0 e IC1 sono le due camere a ionizzazione, in C1 e C2 possono essere alloggiati i campioni per misure EXAFS standard, in C3 per misure EXAFS in riflessione.

¹⁶⁰ Questi specchi riducono la trasmissione delle armoniche di ordine superiore, per focalizzano verticalmente il fascio aumentando il flusso di fotoni incidenti sul campione e riducono l'intensità della radiazione incidente sul monocromatore, che non verrebbe comunque trasmessa da esso ma che ne comprometterebbe il funzionamento.

¹⁶¹ Con questa configurazione la densità dei fotoni viene decuplicata [Maurizio1997].

¹⁶² Non è possibile utilizzare degli specchi perché l'angolo critico al di sotto del quale si ha riflessione totale è troppo piccolo.

Il campione può essere alloggiato nelle tre camere C1, C2, C3 per effettuare misurazioni EXAFS. La camera C1 è raffreddata da un criostato ad azoto mentre la C2 è equipaggiata con un criostato ad elio. Queste camere vengono utilizzate per misure dello spettro di assorbimento in trasmissione o fluorescenza. Nel primo caso (trasmissione) il flusso dei fotoni prima e dopo il campione è misurato da due camere a ioni IC0 e IC1; nel secondo i fotoni di fluorescenza vengono rivelati da uno scintillatore o da tredici rivelatori al germanio ultrapuro disposti a Stella di Davide per ottimizzare la configurazione geometrica. Questi ultimi sono caratterizzati da un'elevata risoluzione energetica (intorno al 3-5%) ed è possibile selezionare una finestra di energia corrispondente al solo segnale che interessa registrare¹⁶³. Nella terza camera (C3) vengono fatte misure EXAFS in riflessione¹⁶⁴ in condizioni di ultra alto vuoto.

La larghezza orizzontale tipica del fascio incidente sul campione è di 2-3 mm in condizioni di focalizzazione dinamica con qualsiasi valore di energia del fascio¹⁶⁵. La figura a5.21 mostra una foto del fascio focalizzato all'interno della camera dove viene collocato il campione per le analisi EXAFS.

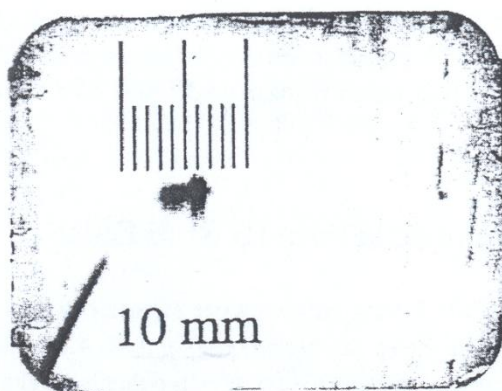


Fig. a5.21: Foto del fascio focalizzato nella camera portacampione

¹⁶³ Le condizioni di linearità sono garantite per un flusso non superiore a $2 \cdot 10^4$ conteggi al secondo.

¹⁶⁴ Questa tecnica viene utilizzata quando l'elemento alla cui soglia si misura lo spettro di assorbimento è concentrato solo sulla superficie del campione.

¹⁶⁵ Il fatto che il campione sia investito da un fascio di dimensioni costanti al variare dell'energia è importante per misure del coefficiente di assorbimento sia in fluorescenza (perché viene mantenuto costante l'angolo solido di rivelazione) che in trasmissione se il materiale non è molto omogeneo.

Bibliografia

- [**Adachi2004**] K. Adachi, Y. Tainosho, Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust, *Environment International*, 30, (2004) 1009–1017.
- [**Ankudinov1998**] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7565-76.
- [**Asfaw2009**] A. Asfaw, G. Wibetoe, Potential of Solid Sampling Electrothermal Vaporization for solving spectral interference in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) 363–368.
- [**ATSDR2000**] ATSDR, Toxicological Profile for Manganese. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA (2000).
- [**Baptista2005**] L. Ferreira-Baptista, E. De Miguel, Geochemistry and risk assessment of street dust in Luanda, Angola: a tropical urban environment, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 4501–4512.
- [**Bettia2000**] M. Bettia, U. L. Menichettib, J.M. Barrero Morenoa, R. Fuocob, A preliminary study for the determination of long-lived radionuclides second transition group 4-d in environmental samples by ion chromatography inductively coupled plasma-mass spectrometry IC-ICP-MS, *Microchemical Journal* 67 (2000) 285-290.
- [**Canepari2009**] S. Canepari, A. Pietrodangelo, C. Perrino, M. L. Astolfi, M. L. Marzo, Enhancement of source traceability of atmospheric PM by elemental chemical Fractionation, *Atmospheric Environment* 43 (2009) 4754–4765.
- [**Carvacho2004**] O. F. Carvacho, K. Trzepla-Nabaglo, L. L. Ashbaugh, R. G. Flocchini, P. Meln, J. Celis, Elemental composition of springtime aerosol in Chillan, Chile, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 5349–5352.
- [**Cattaruzza1996**] E. Cattaruzza, Studio dell'interazione fisico-chimica nel processo di impianto di ioni metallici in vetri, Tesi di dottorato in Fisica, Università degli Studi di Padova, (1996).
- [**Chen2006**] J. Chen, H. Zheng, W. Wang, H. Liu, L. Lu, L. Bao, L. Ren, Resuspension method for road surface dust collection and aerodynamic size distribution characterization, *China Particuology* Vol. 4, No. 6, (2006) 300-303.
- [**Chow2002**] J. C. Chow, J. G. Watson, L. L. Ashbaugh, K. L. Magliano, Similarities and differences in PM₁₀ chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 1317–1340.
- [**Christoforidis2009**] A. Christoforidis, N. Stamatis, Heavy metal contamination in street dust and roadside soil along the major national road in Kavala's region, Greece, *Geoderma* (2009), doi:10.1016/j.geoderma.2009.04.016.
- [**DeMiguel1997**] E. de Miguel, J. F. Llamas, E. Chacon, T. Berg, S. Larssen, O. Royset, M. Vadset, Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead, *Atmospheric Environment* Vol. 31, No. 17, (1997) 2733-2740.
- [**Djingova2003**] R. Djingova, H. Heidenreich, P. Kovacheva, B. Markert, On the determination of Platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion, *Analytica Chimica Acta*, 489 (2003) 245-251.
- [**Dong2009**] T. T. T. Dong, B. Lee, Characteristics, toxicity, and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Ulsan, Korea, *Chemosphere* 74 (2009) 1245–1253.
- [**EthylCorp2003**] Ethyl Corporation, 2003. Annual Report and Form 10-K. Ethyl Corp., Richmond, VA (available at: http://www.newmarket.com/NR/rdonlyres/E9942627-D78D-4B94-90B0-8D56C08F5DF2/0/EY_2003_AR_10k.pdf).
- [**Feldman1986**] L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of surface and thin film analysis*, North Holland, (1986).

- [**Fittschen2008**] U.E.A. Fittschen, F. Meirer, C. Strelt, P. Wobrauschek, J. Thiele, G. Falkenberg, G. Pepponi, Characterization of atmospheric aerosols using Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence and Fe K-edge total reflection X-ray fluorescence-X-ray absorption near-edge structure, *Spectrochimica Acta Part B* 63, (2008) 1489–1495.
- [**Fujii1999**] T. Fujii, F. M. F. de Groot, G. A. Sawatzky, F. C. Voogt, T. Hibma, K. Okada, In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂ - assisted molecular-beam epitaxy, *The American Physical Society, Physical Review B*, volume 59, number 4, (1999).
- [**Funasaka2003**] K. Funasaka, M. Sakai, M. Shinya, T. Miyazaki, T. Kamiura, S. Kaneco, K. Ohta, T. Fujita, Size distributions and characteristics of atmospheric inorganic particles by regional comparative study in Urban Osaka, Japan, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 4597–4605.
- [**Gilham2008**] R. J.J. Gilham, S. J. Spencer, D. Butterfield, M. P. Seah, P. G. Quincey, On the applicability of XPS for quantitative total organic and elemental carbon analysis of airborne particulate matter, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 3888–3891.
- [**Gomez2001**] B. Gomez, M. Gomez, J.L. Sanchez, R. Fernandez, M.A. Palacios, Platinum and Rhodium in airborne particulate matter and road dust, *Sci. Total Environ* 269 (2001) 131-144.
- [**Gomez2002**] B. Gomez, M. A. Palacios, M. Gómez, J. L. Sanchez, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, M. Zischka, C. Petterson, U. Wass, Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities, *Sci. Total Environ* 299 (2002) 1-19.
- [**Han2007**] L. Han, G. Zhuang, S. Cheng, Y. Wang, J Li, Characteristics of re-suspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 7485–7499.
- [**Herr2003**] C. E. W. Herr, M. Jankofsky, J. R. Angerer, W. Kuster, N. I. Stilianakis, U. Gieler, T. Eikmann, Influence on human internal exposure to environmental platinum, *Journal of exposure analysis and environmental epidemiology*, 13, (2003) 24-30.
- [**Hill1977**] R. F. Hill et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 24 (1977) 2549-2554.
- [**Hoffman1996**] P. Hoffman, A. N. Dedik, J. Ensling, S. Weinbruch, S. Weber, T. Sinner, P. Gutlich, H. M. Ortner, Speciation of iron in atmospheric aerosol samples, *J. Aerosol Sci.*, 27 (2) (1996), 325-337.
- [**Hu2008**] W. Hu, F. Zheng, B. Hu, Simultaneous separation and speciation of inorganic As(III)/As(V) and Cr(III)/Cr(VI) in natural waters utilizing capillary microextraction on ordered mesoporous Al₂O₃ prior to their on-line determination by ICP-MS, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 58–64.
- [**Huddle2007**] J. R. Huddle, P. G. Grant, A. R. Ludington, R. L. Foster, Ion beam-induced luminescence, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 261 (2007) 475–476
- [**Huggins2000b**] F. E. Huggins, G. P. Huffman, J. D. Robertson, Speciation of elements in NIST particulate matter SRMs 1648 and 1650, *J Hazardous Materials*, 74, (2000) 1-23.
- [**Ilacqua2007**] V. Ilacqua, O. Hänninen, K. Saarela, K. Katsouyanni, N. Künzli, M. Jantunen, Source apportionment of population representative samples of PM_{2.5} in three European cities using structural equation modelling, *Science of the Total Environment* 384 (2007) 77–92.
- [**James2004**] F. James, M. Winkler 2004 <http://www.cern.ch/minuit>.
- [**Jarvis2001**] K. E. Jarvis, S. J. Parry, J. M. Piper, Temporal and spatial studies of autocatalyst-derived platinum, rhodium, and palladium and selected vehicle-derived trace elements in the environment, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1031-1036.
- [**Kadi2009**] M. Kadi, “Soil Pollution Hazardous to Environment”: A case study on the chemical composition and correlation to automobile traffic of the roadside soil of Jeddah city, Saudi Arabia, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1280–1283.

- [**Kan2004**] S. F. Kan, P. A. Tanner, Determination of Platinum in roadside dust samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 (2004) 639-643.
- [**Karacan2008**] M. S. Karacan, N. Aslantas, Simultaneous preconcentration and removal of iron, chromium, nickel with N,N'-ethylenebis-(ethane sulfonamide) ligand on activated carbon in aqueous solution and determination by ICP-OES, *Journal of Hazardous Materials* 155 (2008) 551–557.
- [**Karar2006**] K. Karar, A.K. Gupta, Seasonal variations and chemical characterization of ambient PM₁₀ at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India, *Atmospheric Research* 81 (2006) 36– 53.
- [**Kendall2001**] M. Kendall, B. M. Hutton, T. D. Tetley, M. J. Nieuwenhuijsen, E. Wigzell, F. H. Jones, Investigation of fine atmospheric particle surfaces and lung lining fluid interactions using XPS, *Applied Surface Science* 178 (2001) 27-36.
- [**Kollensperger2000**] G. Kollensperger, S. Hann, G. Stingeder, Determination of Rh, Pd and Pt in environmental silica containing matrices: capabilities and limitations of ICP-SFMS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15 (2000) 1553-1557.
- [**Kovacheva2002**] P. Kovacheva, R. Djingova, Ion-exchange method for separation and concentration of platinum and palladium for analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 464 (2002) 7–13.
- [**Krishna2009**] M.V. B. Krishna, M. Ranjit, K. Chandrasekaran, G. Venkateswarlu, D. Karunasagar, On-line preconcentration and recovery of palladium from waters using polyaniline (PANI) loaded in mini-column and determination by ICP-MS; elimination of spectral interferences, *Talanta* 79 (2009) 1454–1463.
- [**Kulkarni2007**] P. Kulkarni, S. Chellam, J. B. Flanagan, R.K.M. Jayanty, Microwave digestion—ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material, *Analytica Chimica Acta* 599 (2007) 170–176.
- [**Lambkin2000**] D.C. Lambkin, B.J. Alloway, The problem of arsenic interference in the analysis of soils for cadmium by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *The Science of the Total Environment* 256 (2000) 77 81.
- [**Lariviere2005**] D. Lariviere, K.M. Reiber, R.D. Evans, R.J. Cornett, Determination of ²¹⁰Pb at ultra-trace levels in water by ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 549 (2005) 188–196.
- [**Li2001**] X. Li, C. Poon, P. S. Liu, Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong, *Applied Geochemistry* 16 (2001) 1361–1368.
- [**Loranger1994**] S. Loranger, J. Zayed, Manganese and lead concentration in ambient air and emission rates from unleaded and leaded gasoline between 1981 and 1992 in Canada: a comparative study. *Atmos. Environ.*, 28, (1994) 1645-51.
- [**Loranger1995**] S. Loranger, J. Zayed, G. Kennedy, Contribution of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl (MMT) to atmospheric Mn concentration near expressway: dispersion modeling estimation. *Atmos. Environ.*, 29, (1995) 591-9.
- [**Loranger1996**] S. Loranger, M. Tèrault, G. Kennedy, J. Zayed, Manganese and other trace elements in urban snow near an expressway, *Environmental Pollution*, Vol. 92, No. 2., (1996) 203-211.
- [**Majestic2007**] B. J. Majestic, J. J. Schauer, M. M. Shafer, Application of synchrotron radiation for measurement of iron red-ox speciation in atmospherically processed aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, (2007) 2475-2487.
- [**Malmqvist1996**] K. G. Malmqvist, M. Elfman, G. Remondb, C. Yang, PIXE and ionoluminescence – A synergetic analytical combination, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 109/110, (1996) 227-233.

- [**Manoli2002**] E. Manoli, D. Voutsas, C. Samara, Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment* 36, (2002) 949–961.
- [**Marcazzan2002**] G.M. Marcazzan, G. Valli, R. Vecchi, Factors influencing mass concentration and chemical composition of fine aerosols during a PM high pollution episode, *The Science of the Total Environment* 298 (2002) 65–79.
- [**Martendal2009**] E. Martendal, H. F. Maltez, E. Carasek, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in environmental samples determined by selective separation and preconcentration on silica gel chemically modified with niobium(V) oxide, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 450–456.
- [**Maurizio1997**] C. Maurizio, Tecniche di luce di sincrotrone nello studio di vetri compositi, Tesi di laurea in Fisica, Università degli studi di Padova, (A.A. 1997-1998).
- [**McKenzie2008**] E. R. McKenzie, C. M. Wong, P. G. Green, M. Kayhanian, T. M. Young, Size dependent elemental composition of road-associated particles, *Science Of The Total Environment* 398 (2008) 145 – 153.
- [**Menegazzo1980**] L. Menegazzo S. Rabitti, Automatic particle-size analysis of sediment fine fraction by Sedigraph 5000D, *Geologia Applicata e Idrogeologia*, Bari (1980), Volume XV.
- [**Meneghini2009**] Meneghini C, Bardelli F and Mobilio S 2009 <http://webusers.fis.uniroma3.it/~meneghini/software.html>.
- [**Miguel1997**] E. Miguel, J. Llamas, E. Chacon, T. Berg, S. Larsen, O. Royset, M. Vadset, Origin and patterns of distribution of trace elements in street dust: unleaded petrol and urban lead, *Atmospheric Environment* Vol. 31, No. 17,. (1997) 2733-2740.
- [**Minnich2008**] M. G. Minnich, D. C. Miller, P. J. Parsons, Determination of As, Cd, Pb, and Hg in urine using inductively coupled plasma mass spectrometry with the direct injection high efficiency nebulizer, *Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 389–395.
- [**Moldovan1999**] M. Moldovan, M. M. Gómez, M. A. Palacios, Determination of platinum, rhodium and palladium in exhaust fumes, *J. Anal. At. Spectrom*, 14 (1999)1163-1169.
- [**Moldovan2002**] M. Moldovan, M. A. Palacios, M. M. Gómez, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, M. Zischka, C. Pettersson, U. Wass, M. Luna, J. C. Saenz, J. Santamaría, Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters, *Sci. Total Environ.*, 296 (2002) 199-208.
- [**Mouli2006**] P. C. Mouli, S. V. Mohan, V. Balaram, M. Praveen Kumar, S. J. Reddy, A study on trace elemental composition of atmospheric aerosols at a semi-arid urban site using ICP-MS technique, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 136–146.
- [**Murakami2005**] M. Murakami, F. Nakajima, H. Furumai, Size- and density-distributions and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust, *Chemosphere* 61 (2005) 783–791.
- [**Navrotzky2008**] A. Navrotzky, L. Mazeina, J. Majzlan, Size-driven structural and thermodynamic complexity in Iron oxides, *Science* 319 (2008) 1635–1638.
- [**Oliva2007**] S.R. Oliva, A.J.F. Espinosa, Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources, *Microchemical Journal* 86 (2007) 131–139.
- [**Padovani2000**] S. Padovani, Formazione di nanosruttore metalliche in vetro di silice: uno studio tramite spettroscopia EXAFS, Tesi di laurea in Fisica, Università degli studi di Padova, (A.A. 1999-2000).
- [**Palacios2002**] M. A. Palacios, M. M. Gómez, M. Moldovan, G. Morrison, S. Rauch, C. McLeod, R. Ma, J. Laserna, P. Lucena, S. Caroli, A. Alimonti, F. Petrucci, B. Bocca, P. Schramel, S. Lustig, M. Zischka, U. Wass, B. Stenbom, M. Luna, J. C. Saenz, J. Santamaría, J. M. Torrents, Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces, *Sci. Total Environ.*, 257 (2000) 1-15.

- [**Parent1997**] M. Parent, H. Vanhoe, L. Moens, R. Dams, Investigation of HfO^+ interference in the determination of platinum in a catalytic converter (cordierite) by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta*, 44 (1997) 221-230.
- [**Pascarelli1996**] Pascarelli S, Boscherini F, D'Acapito F, Hrady J, Meneghini C, Mobilio S, J. *Synchr. Rad.* 3, (1996) 147.
- [**Pehkonen1993**] S. O. Pehkonen, R. Siefert, Y. Erel, S. Webb, M. R. Hoffmann, Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (10), (1993) 2056-2062.
- [**PerkinElmer1**] C. B. Boss, K. J. Fredeen, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, Perkin – Elmer Corporation, (1999).
- [**PerkinElmer2**] Hardware guide ICP Optical Emission Optima 5000 series, Perkin – Elmer, (2007)
- [**Petrucci2000**] F. Petrucci, B. Bocca, A. Alimonti, S. Caroli, Determination of Pd, Pt and Rh in airborne particulate and road dust by high-resolution ICP-MS: a preliminary investigation of the emission from automotive catalysts in the urban area of Rome, *J. Anal. Spectrom.*, 15 (2000) 525-528.
- [**Poma2006**] A. Poma, T. Limongi, C. Pisani, V. Granato, P. Picozzi, Genotoxicity induced by Wne urban air particulate matter in the macrophages cell line RAW 264.7, *Toxicology in Vitro* 20 (2006) 1023–1029.
- [**Qi2003**] J. Qi, M. Zhang, L. Feng, X. Li, Z. Xie, Z. Sun, T. Hu, An EXAFS study on the local structure around iron in atmospheric aerosol collected in the Qingdao area, *Molecules*, 8, (2003) 31-39,.
- [**Qiu2002**] H. Qiu, X Li, H. Zhao, Diameter characteristics of suspended dust particles above city streets and pollution contribution. *Heilongjiang Med. Pharm.*, 25(4) (2002) 7.
- [**Quaranta2007**] A. Quaranta, J. Salomon, J.C. Dran, M. Tonezzer, G. Della Mea, Ion beam induced luminescence analysis of painting pigments, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 254 (2007) 289–294.
- [**Quaranta2008**] A Quaranta, J.C. Dran, J. Salomon, M. Tonezzer, C. Scian, L. Beck, S. Carturan, G. Maggioni, G. Della Mea, Ion beam induced luminescence on white inorganic pigments for paintings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 266 (2008) 2301–2305.
- [**Rampazzo2008**] G. Rampazzo, M. Masiol, F. Visin, B. Pavoni, Gaseous and PM_{10} -Bound Pollutants Monitored in Three Sites with Differing Environmental Conditions in the Venice Area (Italy), *Water Air Soil Pollut*, 195, (2008) 161–176.
- [**Rauch2000**] S. Rauch, G. M. Morrison, M. Motelica – Heino, O. F. X. Donard, M. Muris, Elemental association and fingerprinting of traffic-related metals in road sediments, *Environ. Sci. Technol.*, 34 (2000) 3119-3123.
- [**Ravel2001**] Ravel B J. *Synchr. Rad.* 8 (2001) 314.
- [**Ravindra2004**] K. Ravindra, L. Bencs, R. Van Grieken, Platinum group elements in the environment and their health risk, *The Science of the Total Environment*, 318 (2004) 1-43.
- [**Rehr2000**] J. J. Rehr, R. C. Albers, Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure, *Reviews of modern Physics*, Vol. 72, No. 3, (2000).
- [**Ressler2000**] Ressler T, J.Wong, J Roos, I. L. Smith, Quantitative speciation of Mn-bearing particulate emitted from autos burning (Methylcyclopentadienyl)manganese tricarbonyl-added gasoline using XANES spectroscopy, *Environmental Science & Technology*, 34, (2000) 950-958.
- [**Salma2006**] I. Salma, W. Maenhaut, Changes in elemental composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city, *Environmental Pollution* 143 (2006) 479-488.

- [**Sancheza2004**] R. Garcia-Sancheza, J. Bettmerb, L. Ebdona, Development of a new method for the separation of vanadium species and chloride interference removal using modified silica capillaries-DIN-ICP-MS, *Microchemical Journal* 76 (2004) 161–171.
- [**Sapkota2005**] A. Sapkota, M. Krachler, C. Scholz, A. K. Cheburkin, W. Shotyk, Analytical procedures for the determination of selected major (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, and Ti) and trace (Li, Mn, Sr, and Zn) elements in peat and plant samples using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 540 (2005) 247–256.
- [**Schafer1998**] J. Schafer, H. Puchelt, Platinum-Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils, *Journal of Geochemical Exploration* 64 (1998) 307–314.
- [**Schiavo2009**] D. Schiavo, L. C. Trevizan, E. R. Pereira-Filho, J. A. Nóbrega, Evaluation of the use of multiple lines for determination of metals in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing, *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) 544–548.
- [**Sezgin2003**] N. Sezgin, H.K. Ozcan, G. Demir, S. Nemlioglu, C. Bayat, Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E-5 highway, *Environment International* 29 (2003) 979–985.
- [**Silvestroni1992**] P. Silvestroni, *Fondamenti di chimica*, Masson S.p.A – Milano, Editoriale Veschi, IX edizione (1992) 800-810.
- [**Simitchiev2008**] K. Simitchiev, V. Stefanova, V. Kmetov, G. Andreev, A. Sanchez, A. Canals, Investigation of ICP-MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd and Pt in road dust: Assessment of correction algorithms via uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching, *Talanta* 77 (2008) 889–896.
- [**Simpson2001**] L. A. Simpson, M. Thomsen, B. J. Alloway, A. Parker, A dynamic reaction cell (DRC) solution to oxide-based interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) analysis of the noble metals, *J. Anal. At Spectrom.*, 16 (2001) 1375-1380.
- [**Simpson2005**] L. A. Simpson, R. Hearn, S. Merson, T. Catterick, A comparison of double-focusing sector field ICP-MS, ICP-OES and octopole collision cell ICP-MS for the high-accuracy determination of calcium in human serum, *Talanta* 65 (2005) 900–906.
- [**StandardBCR-723**] European Commission, Community bureau of reference – BCR, Certified reference material BCR-723 n° 82, Certificate of analysis, Brussels March (2002).
- [**Sutherland2007**] R. A. Sutherland, Platinum-group element concentration in BCR-723: A quantitative review of published analyses, *Analytica Chimica Acta* 582 (2007) 201-207.
- [**Sysalova2006**] J. Sysalova, J. Szakova, Mobility assessment and validation of toxic elements in tunnel dust samples—Subway and road using sequential chemical extraction and ICP-OES/GF AAS measurements, *Environmental Research* 101 (2006) 287–293.
- [**Sysalova2006**] J. Sysalova, J. Szakova, Mobility assessment and validation of toxic elements in tunnel dust samples—Subway and road using sequential chemical extraction and ICP-OES/GF AAS measurements, *Environmental Research* 101 (2006) 287–293.
- [**Tanner1999**] S. D. Tanner, V. I. Baranov, Theory, Design, and Operation of a Dynamic Reaction Cell for ICP-MS, *Atomic Spectroscopy* 20-2 (1999) 45-52.
- [**Taylor2009**] K. G. Taylor, D. J. Robertson, Electron microbeam analysis of urban road-deposited sediment, Manchester, UK: Improved source discrimination and metal speciation assessment, *Appl. Geochem.* (2009), doi:10.1016/j.apgeochem.2009.03.011.
- [**Tokalioglu2006**] S. Tokalioglu, S. Kartal, Multivariate analysis of the data and speciation of heavy metals in street dust samples from the Organized Industrial District in Kayseri (Turkey), *Atmospheric Environment* 40 (2006) 2797–2805.
- [**Tong2001**] Y. Tong, A. Li, Y. Cai, X. Ni, Y. Zhang, J. Wang, P. Guo, X. Li, G. Zhang, Mössbauer study of atmospheric aerosols of Shanghai, *Environmental Science & Technology*, 37(7), (2001) 1432-1436.

- [**Townsend2007**] P.D. Townsend, M. Khanlary, D.E. Hole, Information obtainable from ion beam luminescence, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 8160–8164.
- [**UNDP2000**] United Nations Development Program, China International Center for Economic and Technical Exchanges. Urban atmosphere pollution control in China [M]. Beijing: Chinese Science & Technology Press, (2000).
- [**USEPA1993**] US Environmental Protection Agency, 1993. Inhalation reference concentration (RfC) for manganese. US Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System (IRIS) database, Washington, DC (available at: <http://www.epa.gov/iris/subst/0373.htm>)
- [**USEPA2003a**] USEPA. AP-42, Fifth Edition, Appendix C.1. Procedures for sampling surface/bulk dust loading. Washington, DC: US Environmental Protection Agency (2003a).
- [**USEPA2003b**] USEPA. AP-42, Fifth Edition, Appendix C.2. Procedures for laboratory analysis of surface/bulk dust loading samples. Washington, DC: US Environmental Protection Agency (2003b).
- [**Vallius2005**] M. Vallius, N.A.H. Janssen, J. Heinrich, G. Hoek, J. Ruuskanen, J. Cyrus, R. Van Grieken, J.J. de Hartog, W.G. Kreyling, J. Pekkanen, Sources and elemental composition of ambient PM_{2.5} in three European cities, *Science of the Total Environment* 337 (2005) 147–162.
- [**Vanhaecke2000**] F. Vanhaecke, S. Saverwyns, G. De Wannemacker, L. Moens, R. Dams, Comparison of the application of higher mass resolution and cool plasma conditions to avoid spectral interferences in Cr(III)/Cr(VI) speciation by means of high-performance liquid chromatography – inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 419 (2000) 55–64.
- [**Veen1998**] E.H. V. Veen, M.T.C. de Loos-Vollebregt, Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 53 (1998) 639-669.
- [**Viana2006**] M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, J.I. Gil, M. Menendez, Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data, *Chemosphere* 65 (2006) 2411–2418.
- [**Viana2007**] M. Viana, M. Pandolfi, M.C. Minguillon, X. Querol, A. Alastuey, E. Monfort, I. Celades, Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area, *Atmospheric Environment* 42 (2008) 3820–3832.
- [**Visentin2007**] L. Visentin, Sintesi multitecnica di vetri drogati con erbio: caratterizzazione strutturale mediante spettroscopia EXAFS, Tesi di laurea specialistica in Scienze e tecnologie dei Materiali, Università Ca' Foscari Venezia, A. A 2006-2007.
- [**Wang2006**] Y. Wang, A. Li, Y. Zhang, Y. Xie, D. Li, Y. Li, G. Zhang, Speciation of iron in atmospheric particulate matter by EXAFS, *Chinese Science Bulletin*, Vol. 51, No. 18, (2006) 2275-2280.
- [**Wang2007**] X. Wang, Y. Qin, Some characteristics of the distribution of heavy metals in urban topsoil of Xuzhou, China, *Environmental Geochemistry and Health* 29 (2007) 11–19.
- [**Wei1999**] J. Wei, Z. Zhu, X. Wang, D. Guo, C. Fan,. The analysis of the pollution caused by raised dust in the roads in Harbin. *J. Environ. Health*, 16(1), (1999) 26-27.
- [**Wei2009**] B. Wei, Fengqing Jiang, Xuemei Li, Shuyong Mu, Spatial distribution and contamination assessment of heavy metals in urban road dusts from Urumqi, NW China, *Microchemical Journal* (2009), doi:10.1016/j.microc.2009.06.001.
- [**WHO2000**] WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, Chapter 6.11 Platinum, (2000).
- [**Wilke2001**] M. Wilke, F. Farges, P. Petit, G. E. Brown Jr., F. Martin, Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study, *American Mineralogist*, Volume 86, (2001) 714–730.

- [**Yatkin2007**] S. Yatkin, A. Bayram, Elemental composition and sources of particulate matter in the ambient air of a Metropolitan City, *Atmospheric Research* 85 (2007) 126–139.
- [**Yeung2003**] Z.L.L. Yeung, R.C.W. Kwok, K.N. Yu, Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF), *Applied Radiation and Isotopes* 58 (2003) 339–346.
- [**Zarcinas2002**] B.A. Zarcinas, Comparison of the lead 168-nm and 220-nm analytical lines in high iron and aluminium matrices by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *The Science of the Total Environment* 295 (2002) 241–244.
- [**Zereini1997**] F. Zereini, B. Skerstupp, F. Alt, E. Helmers, H. Urban, Geochemical behaviour of platinum-group elements (PGE) in particulate emissions by automobile exhaust catalysts: experimental results and environmental investigations, *The Science of the Total Environment* 206 (1997) 137-146.
- [**Zhang1995**] P. Zhang, D. Littlejohn, Peak purity assessment by matrix projection for spectral line selection and background correction in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* 50 (1995) 1263-1279.
- [**Zhang2009**] M. Zhang, H. Wang, Concentrations and chemical forms of potentially toxic metals in road-deposited sediments from different zones of Hangzhou, China, *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 625–631.
- [**Zheng2009**] L. Zheng, L. Lin, L. Zhu, M. Jiang, Investigation of cobalt interference on lead hydride generation with tetrahydroborate (III) in the presence of hexacyanoferrate(III), *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) 222–228.
- [**Zhu2008**] Y. Zhu, K. Inagaki, T. Yarita, K. Chiba, Calcium tungstate coprecipitation for removal of Sr interference with determination of Rb by ID-ICP-MS, *Talanta* 77 (2008) 897–900.
- [**Zhuang1992**] G. S. Zhuang, Z. Yi, R. A. Duce, P. R. Brown, Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols, *Nature*, 355 (6360), (1992) 537-539.

Ringraziamenti

Molte sono le persone che hanno permesso la compilazione di questa tesi e soprattutto che hanno sopportato il suo autore nel corso di questi tre anni... Sono conscio del fatto che un semplice elenco puntato non rende grazie a queste persone le quali meriterebbero un elogio personale di ampio respiro ma, come sapete, non sono bravo in queste cose. Quindi... vada per l'elenco puntato:

- *Flavia Visin, Dr. Mario Pistolato e Dr.ssa Elena Centanni dell'Università Ca' Foscari Venezia;*
- *Dr.ssa Monica Bolchi della ditta Perkin Elmer;*
- *Dr.ssa Annarita Di Muro dell'U.L.S.S. 12, Venezia;*
- *Dr.ssa Sara Carturan, Dr. Gianluigi Maggioni e Dr. Carlo Scian dei Laboratori di Legnaro L.N.L. - I.N.F.N.;*
- *Dr. Fabrizio Bardelli e Dr. Francesco D'Acapito di E.S.R.F. Grenoble – Francia;*
- *Dr.ssa Antonella Glisenti dell'Università di Padova;*
- *Prof. Alberto Quaranta dell'Università di Trento.*

Inoltre un ringraziamento particolare lo meritano Prof. Giancarlo Rampazzo, Prof. Francesco Gonella e Dr. Elti Cattaruzza che hanno fatto più di quanto era loro richiesto dimostrandosi prima amici e poi tutori scientifici.

Infine, non per importanza, voglio ringraziare Silvia, Claudia, Mamma, Papà e Diego per esser sempre stati presenti nei momenti difficili e non.

Estratto per riassunto della tesi di dottorato

Studente: Gabrio Valotto matricola: 955323
Dottorato: Scienze Ambientali
Ciclo: 22°

Titolo della tesi:

Tecniche fisiche di indagine e loro potenziale applicazione in tematiche attinenti alle Scienze della Terra

Abstract:

L'obiettivo principale di questa tesi di dottorato è di utilizzare, esplorandone le potenzialità, alcune tecniche fisiche di indagine che non rientrano nella prassi sperimentale della ricerca in Scienze della Terra (XPS, EXAFS, IBIL), caratterizzando alcuni campioni di road dust raccolti all'interno dell'impianto di aerazione forzata del traforo del San Bernardo che è un sito di campionamento ideale per lo studio del particolato emesso dai veicoli a motore. Questi campioni sono stati inoltre analizzati con le tecniche ICP-OES, ICP-MS e una tecnica sedigrafica standard.

The main objective of this PhD thesis is to use, exploring their potential, some physical techniques of investigation not covered in the usual experimental research in Earth Sciences (XPS, EXAFS, IBIL). Some samples of road dust were characterized, collected inside the ventilation air shaft of Traforo del San Bernardo tunnel, which is an ideal sampling site to study particulate from motor vehicles. These samples were also analyzed with the techniques ICP-OES, ICP-MS, as well as with a standard sedigraphic technique.

Gabrio Valotto

DSSOF - Sezione Offerta Formativa, Segreterie Studenti
e Diritto allo Studio, Post Lauream
Settore carriere studenti

Dichiarazione di riproducibilità

(Legge 22 aprile 1941 n. 633, modificata dalla Legge 21 maggio 2004 n. 128, artt. 12-13)

Il sottoscritto **Gabrio Valotto** matricola 955323
Nato a Mestre (prov. Venezia) il 16 Gennaio 1980
Iscritto al corso di dottorato di ricerca in Scienze Ambientali 22° ciclo

Autore della tesi di dottorato dal titolo:
Tecniche fisiche di indagine e loro potenziale applicazione in tematiche attinenti alle Scienze della Terra

Consapevole delle conseguenze civili e penali derivanti da dichiarazioni mendaci, ai sensi degli artt. 75 e 76 del D.P.R 28/12/2000 n. 445

Dichiara che la propria tesi è:

- riproducibile totalmente per motivi di studio
 riproducibile parzialmente, per motivi di studio, per le seguenti parti:

non riproducibile

Autorizza la pubblicazione della versione digitale della tesi sui siti dell'Ateneo e delle Biblioteche Nazionali:

- sì
 no

Dichiara inoltre:

1. la completa corrispondenza tra la versione elettronica della tesi consegnata e la tesi in formato cartaceo;
2. di essere a conoscenza che l'Ateneo si riserva i diritti di riproduzione per scopi di ricerca e didattici, con citazione della fonte;
3. che il contenuto e l'organizzazione della tesi è opera originale da me realizzata e non compromette in alcun modo i diritti di terzi, ivi compresi quelli relativi alla sicurezza dei dati personali;
4. che pertanto l'Ateneo è in ogni caso esente da responsabilità di qualsivoglia natura civile, amministrativa o penale, e sarà da me tenuta indenne a qualsiasi richiesta o rivendicazione da parte di terzi;
5. che la tesi di dottorato non è il risultato di attività rientranti nella normativa sulla proprietà industriale, non è stata prodotta nell'ambito di progetti finanziati da soggetti pubblici o privati con vincoli alla divulgazione dei risultati, non è oggetto di eventuale registrazioni di tipo brevettale o di tutela.

Venezia, _____

_____ **Gabrio Valotto**

L'Università Ca' Foscari Venezia, in attuazione del Decreto Legislativo 196/03 ("Codice in materia di protezione dei dati personali") si impegna a utilizzare i dati personali forniti esclusivamente nell'ambito del procedimento per il quale la presentazione viene resa.