



Dezember 2010

Decomposizione e analisi del campione di rifiuti di legno

Allestimento e preparazione del campione di laboratorio

- (1) L'intero campione va sminuzzato in laboratorio mediante un tritatore, dopodiché deve essere ridotto al volume necessario per il mulino da laboratorio riducendolo in coni e dividendo questi ultimi in quattro parti e/o separando i pezzi con un pettine di ferro.
- (2) La macinazione fine del campione di laboratorio viene effettuata con un mulino a lame (<1 mm) e con un mulino a sfere (<0,1 mm). I mulini criogenici non sono adatti a causa dei problemi di contaminazione (piombo).
- (3) Il campione di laboratorio da preparare per l'analisi deve essere essiccato all'aria. Prima della preparazione, il materiale umido deve essere lasciato asciugare su un piazzale ben areato o in un essiccatore da laboratorio (a una temperatura massima di essiccazione di 40 °C).
- (4) Metà del campione di laboratorio deve essere utilizzata come campione di riferimento. Va contrassegnata con la data e il numero dell'analisi e deve essere conservata per almeno sei mesi.

Il tenore di PAH deve essere determinato conformemente all'aiuto all'esecuzione dell'UFAM "Analysenmethoden für Feststoff- und Wasserproben aus bealsteten Standorten und Aus hubmaterial"¹, mentre la decomposizione e l'analisi devono essere eseguite secondo l'allegato IV dell'ordinanza tedesca sul legno usato². Qui di seguito vengono riportati degli estratti delle disposizioni contenute nel suddetto aiuto all'esecuzione e nell'ordinanza del Ministero dell'ambiente tedesco.

Tutti i metodi indicati per le analisi costituiscono soltanto delle proposte. È possibile applicare anche altri metodi, purché ne sia provata l'equivalenza con quelli qui riportati. Solo per quanto riguarda la determinazione del tenore di metalli pesanti (arsenico, piombo, cadmio, cromo, rame, zinco e mercurio) è obbligatorio effettuare la decomposizione utilizzando acqua regia.

¹ Pubblicazione dell'UFAM „Analysenmethoden im Abfall- und Altlastenbereich“, Stand 2010, download: <http://www.bafu.admin.ch/uv-1027-d>

² Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz, "Altholz-Verordnung", Ministero federale dell'ambiente, Berlino, 2002.

1 Analisi di residui di taglio e trucioli di legno

1.1 Determinazione del tenore di umidità

La determinazione del tenore di umidità viene effettuata secondo la norma DIN 52183 (edizione novembre 1977). I risultati vanno indicati in percentuale ponderale.

1.2 Determinazione del tenore di cloro e fluoro

I campioni di legno usato, essiccati all'aria e macinati, vengono decomposti mediante ossidazione secondo la norma DIN 51727 (edizione giugno 2001). Le concentrazioni di cloruro e fluoruro nella soluzione di decomposizione vengono determinate mediante cromatografia a scambio di ioni secondo la norma DIN EN ISO 10304, parte 1 (edizione aprile 1995). I risultati vanno indicati in milligrammi per chilogrammo di sostanza secca.

1.3 Determinazione degli elementi arsenico, piombo, cadmio, cromo, rame, zinco e mercurio

I campioni di legno usato, essiccati all'aria e macinati, vengono decomposti con acqua regia secondo la norma DIN EN 13657 (bozza ottobre 1999). La misurazione delle concentrazioni dei vari elementi nella soluzione di decomposizione viene effettuata secondo uno dei seguenti metodi analitici:

Elemento	Metodo/i analitico/i
Arsenico	DIN EN ISO 11969 (edizione novembre 1996)
Piombo	DIN 38406, parte 6 (edizione luglio 1998) DIN EN ISO 11885 (edizione aprile 1998) DIN ISO 11047 (edizione maggio 1998)
Cadmio	DIN EN ISO 5961 (edizione maggio Mai 1995) DIN EN ISO 11885 (edizione aprile 1998) DIN ISO 11047 (edizione giugno 1995)
Cromo	DIN EN 1233 (edizione agosto 1996) DIN EN ISO 11885 (edizione aprile 1998) DIN ISO 11047 (edizione giugno 1995)
Rame, zinco	DIN 38406, Teil 7 (edizione settembre 1991) DIN EN ISO 11885 (edizione aprile 1998) DIN ISO 11047 (edizione giugno 1995)
Mercurio	DIN EN 1483 (edizione agosto 1997) DIN EN ISO 12338 (edizione ottobre 1998).

I risultati vanno indicati in milligrammi per chilogrammo di sostanza secca.

1.4 Determinazione del tenore di pentaclorofenolo (PCP)

1.4.1 Principio del metodo

Il pentaclorofenolo e i suoi sali vengono estratti con metanolo nel bagno a ultrasuoni, acetilati e quantificati mediante cromatografia in fase gassosa con rivelatore a cattura di elettroni (GC-ECD). Questo metodo può essere utilizzato per la determinazione del tenore di PCP nel legno triturato in una gamma di concentrazione da 0,1 mg/kg a 100 mg/kg.

³ Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz, "Altholz-Verordnung", Ministero federale dell'ambiente, Berlino, 2002.

1.4.2 Apparecchi

- Bagno a ultrasuoni con termostato
- Gascromatografo con rivelatore a cattura di elettroni e autosampler

1.4.3 Prodotti chimici e standard

- Metanolo per l'analisi dei residui
- Cicloesano e n-esano per l'analisi dei residui
- Na₂SO₄, anidro, granulato
- PCP in soluzione metanolica, quale standard
- 2,4,6-tribromofenolo (TBP) in soluzione metanolica, quale standard interno 1 (ISTD 1)
- PCB 52 quale standard in cicloesano, quale standard interno 2 (ISTD 2)
- Anidride acetica per analisi
- Soluzione di K₂CO₃ (0,1 mol/l)
- Sabbia marina, purificata

1.4.4 Misure da adottare per la preparazione dei campioni

1.4.4.1 Pulitura degli apparecchi

La pulitura degli apparecchi di vetro viene effettuata lavandoli con acqua contenente detersivo e poi con acqua distillata, e risciacquandoli alla fine con acetone e n-esano.

1.4.4.2 Preparazione delle soluzioni di calibrazione

Le soluzioni madre vengono preparate pesando le rispettive sostanze solide purissime. Le soluzioni madre vengono conservate a una temperatura di -20 °C e in luogo oscuro.

Concentrazioni delle soluzioni madre:

PCP in metanolo	0,5 mg/ml;
TBP in metanolo	0,5 mg/ml;
PCB 52 in cicloesano	0,5 mg/ml.

Diluendo (1:10) le soluzioni madre si preparano le soluzioni standard con una concentrazione di 0,05 mg/ml.

1.4.4.3 Calibrazione

La calibrazione viene effettuata per l'insieme del processo. A tale scopo, su 5 porzioni di 5 g di sabbia marina vengono versati 20 µl, 50 µl, 100 µl, 200 µl e 500 µl della soluzione standard di PCP e 250 µl della soluzione standard di TBP. Le miscele risultanti vengono trattate come descritto qui di seguito per l'esecuzione dell'analisi (vale a dire, anziché legno si utilizza sabbia).

Esempio di calibrazione:

Soluzione di calibrazione	PCP (ng/ml)	TBP (ng/ml) ISTD 1	PCB 52 (ng/ml) ISTD 2
1	1,0	10,0	20,0
2	2,0	10,0	20,0
3	5,0	10,0	20,0
4	10,0	10,0	20,0
5	20,0	10,0	20,0

1.4.5 Preparazione del campione

1.4.5.1 Estrazione

A seconda della concentrazione prevista, in un matraccio conico vengono pesati 1 g, 3 g o 4 g di legno. Sul legno vengono versati 250 µl della soluzione di TBP (ISTD 1) e il tutto viene lasciato riposare per 30 minuti. In seguito vengono aggiunti 50 ml di metanolo e la sospensione viene trattata con ultrasuoni per due ore a 40 °C. Dopo la decantazione della materia solida, l'estratto (circa 25 ml) viene prelevato con cautela con una pipetta Pasteur, trasferito in un recipiente di vetro richiudibile e conservato per il trattamento ulteriore.

1.4.5.2 Acetilazione

In un imbuto per estrazione da 150 ml vengono versati 30 ml di una soluzione 0,1 molare di K₂CO₃, ai quali viene aggiunta un'aliquota dell'estratto (ad es. 1 ml) e il tutto viene agitato per cinque minuti. Dopo aver aggiunto 2 ml di anidride acetica, la miscela viene agitata per due minuti. Dopo l'aggiunta di 20 ml di cicloesano la miscela viene agitata per altri dieci minuti. La fase acquosa viene gettata; la fase organica viene filtrata in un pallone graduato da 25 ml facendola passare attraverso una colonna di vetro riempita di Na₂SO₄. Dopo aver aggiunto 10 µl della soluzione dell'ISTD 2, il volume viene completato a 25 ml esatti. Questa soluzione viene impiegata per l'analisi GC-ECD. La concentrazione di PCP nell'estratto deve essere compresa nell'intervallo di concentrazioni coperto dalle soluzioni di calibrazione.

1.4.6 Analisi mediante GC-ECD

Condizioni cromatografiche (esempio):

Colonna: HP-5 30 m; 0,25 µm; 0,32 mm di diametro interno

Temperatura del forno: 50 °C (1 min) 20 °C/min 160 °C (0 min) 8 °C/min 310 °C (5 min)

Temperatura del rivelatore: 350 °C

Temperatura dell'iniettore: 250 °C

Modalità d'iniezione: split/splitless

Gas vettore: pressione iniziale di H₂ nella colonna (35 kPa) Gas di make-up: N₂ (60 ml/min)

Vanno effettuate le seguenti misurazioni:

- valori di bianco: valore di bianco dell'apparecchio (cicloesano puro)
valore di bianco dei prodotti chimici (esecuzione dell'intero metodo senza campione di legno)
analisi di un campione di legno esente da contaminazione
- soluzioni di calibrazione
- estratti dei campioni secondo il trattamento descritto.

Per il controllo della qualità dei risultati analitici si devono verificare in continuazione i tassi di recupero dello standard interno 1 (tribromofenolo) acetilato rispetto a quelli dello standard interno 2 (PCB 52).

1.4.7 Interpretazione dei risultati

1.4.7.1 Principio

Innanzitutto viene allestita la retta di calibrazione mediante i risultati delle soluzioni standard (vedere paragrafo 1.4.7.2), e in seguito utilizzando questa retta di calibrazione si determina il tenore di PCP in un estratto del campione (vedere paragrafo 1.4.7.3).

1.4.7.2 Calibrazione per tutto il metodo

Per allestire la retta di calibrazione, sull'ordinata si riporta il rapporto tra la superficie del picco dello standard di PCP acetilato e quella del picco di TBP acetilato e sull'ascissa il rispettivo rapporto delle concentrazioni conformemente all'equazione seguente:

$$\frac{a_{PCP}}{a_{TBP}} = s \times \frac{C_{PCP}}{C_{TBP}} + b$$

in cui:

- a_{PCP} valore misurato dello standard di PCP acetilato (ad es. superficie del picco)
- a_{TBP} valore misurato dello standard di TBP acetilato (ad es. superficie del picco)
- s pendenza della retta di calibrazione
- C_{PCP} concentrazione ponderale di PCP acetilato nelle soluzioni di calibrazione in ng/ml
- C_{TBP} concentrazione ponderale di TBP acetilato nelle soluzioni di calibrazione in ng/ml
- b intersezione della retta di calibrazione con l'ordinata.

Calcolo del tenore di PCP:

il tenore di PCP nel campione di legno può essere calcolato a partire dalla retta di calibrazione a più punti utilizzando l'equazione seguente:

$$\text{Tenore}_{PCP} = \frac{a_{PCP}/a_{TBP} - b}{s \times m} \times C_{TBP} \times f \times v : 1000$$

in cui:

- Gehalt_{PCP} tenore di PCP nel campione in mg/kg
- C_{TBP} concentrazione ponderale in ng/ml di TBP nell'estratto del campione
- m peso in g della quantità di legno utilizzata per l'estrazione
- a_{TBP} valore misurato dello standard di TBP nell'estratto del campione (ad es. superficie del picco)
- a_{PCP} valore misurato del PCP analizzato nell'estratto del campione (ad es. superficie del picco)
- f rapporto tra il volume totale dell'estratto e il volume dell'aliquota per la preparazione di derivati (ad es. 50 ml/2 ml = 25)
- v volume della soluzione finale per l'analisi in ml (ad es. 25 ml)
- s pendenza della retta di calibrazione
- b intersezione della retta di calibrazione con l'ordinata.

1.4.7.3 Indicazione dei risultati

I risultati vanno indicati in milligrammi per chilogrammo di sostanza secca.

1.5 Determinazione di bifenili policlorurati (PCB)

Dopo l'aggiunta di uno standard interno, i campioni di legno usato, essiccati all'aria e macinati, vengono estratti con n-esano in un Soxhlet o utilizzando un procedimento comparabile di estrazione. Le sostanze che possono interferire nell'analisi vengono completamente eliminate dai congeneri di PCB contenuti nell'estratto mediante adeguate tappe di purificazione, in particolare tramite la combinazione di una colonna di separazione contenente acido benzosulfonico e una colonna al gel di silice. La determinazione dei congeneri di PCB (Balschmitter n. 28, 52, 101, 138, 153, 180) viene effettuata mediante cromatografia capillare in fase gassosa con rivelatore a cattura di elettroni (ECD) applicando la norma DIN 38414, parte 20 (edizione gennaio 1996). Il tenore totale di PCB risulta dalla somma del contenuto in peso calcolata per ognuno dei congeneri di PCB, riferita alla sostanza secca del campione di legno usato, moltiplicata per il fattore cinque e arrotondata a 0,1 mg/kg.

Estratto della pubblicazione dell'UFAM "Analysemethoden für Feststoff- und Wasserproben aus belasteten Standorten und Aushubmaterial"

Nota:

I dati riportati sotto "Conservazione e stoccaggio" e "Preparazione del campione" sono stati adeguati all'analisi di campioni di legno.

F-13 Idrocarburi aromatici policiclici (PAH) in campioni

Parametri	Idrocarburi aromatici policiclici: acenaftene, acenaftilene, antracene, benz(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(g,h,i)perilene, benzo(a)pirene, crisene, dibenz(a,h)antracene, fluorantene, fluorene, indeno(1,2,3-c,d)pirene, naftalina, fenantrene, (16 PAH secondo EPA)
Conservazione e stoccaggio	Nessuna disposizione particolare: trasportare i campioni in contenitori chiusi ermeticamente (cassa metallica rivestita con una lamina per evitare la perdita delle frazioni fini oppure in un sacco Big Bag).
Preparazione del campione	Cfr. pagine precedenti (Allegato C: Decomposizione e analisi del campione).
Trattamento del campione	Estrazione completa di tipo ASE (estrazione accelerata con solvente), estratto derivante dall'agitazione del campione umido o essiccato all'aria (eventualmente con aggiunta di solfato di sodio) con solventi adeguati.
Metodo di misura	GC-MS o HPLC.

Indicazione del tenore di sostanze	in mg/kg con riferimento al peso a secco (105°C) del campione Indicazione delle singole sostanze e della somma dei PAH = somma dei 16 PAH secondo EPA 610.
Determinazione dei limiti	0,01 – 0,02 mg/kg di sostanza secca (sostanze singole). 0,2 mg/kg (somma 16 PAH).
Bibliografia	EPA 3541, 3545, 8270 ⁴
Altri metodi	Possono essere impiegati anche altri metodi che permettano di ottenere gli stessi risultati garantiti dall'estrazione Soxhlet (ad es. estrazione a freddo o per agitazione).

⁴ Environmental Protection Agency (EPA) : SW-846 Series, Test methods for evaluating solid waste Physical/Chemical Methods ; 1989