



ALESSANDRO SASSOLINI, ELISA COLANGELI, MAURIZIO GUIDOTTI, ROSSANA CINTOLI  
ARPA LAZIO, RIETI  
ALESSANDRO.SASSOLINI@ARPALAZIO.IT

## CHIMICA ANALITICA AMBIENTALE PIÙ VERDE

*Solo in anni recenti, si è cercato di introdurre la prospettiva della chimica verde nel settore della chimica analitica e quindi di cercare di ridurre l'impatto ambientale del lavoro di laboratorio. Nel presente articolo verranno introdotte le principali tecniche della chimica analitica ambientale per identificare i loro impatti ambientali e presentare quanto proposto in letteratura per ridurli. Verranno poi descritte le esperienze fatte nei laboratori di ARPA Lazio per ridurre l'uso di solventi nei metodi analitici in uso per i microinquinanti organici. Verranno anche descritte le esperienze fatte per sostituire con solventi sostenibili di origine biologica i tradizionali solventi. I metodi analitici verdi proposti sono stati valutati calcolando i limiti di quantificazione e la ripetibilità per dimostrare la qualità delle prestazioni ottenute.*

Probabilmente il più importante cambiamento di paradigma nella chimica degli ultimi decenni è stata l'idea di chimica verde [1]. Questa nuova visione della chimica più che su specifiche tecnologie o strumenti si è sviluppata soprattutto grazie al senso di responsabilità nei confronti dell'ambiente, assiomatico dagli ormai celebri dodici principi. L'applicazione della green chemistry alla chimica analitica [2] è stata seguita poco dopo da un importante lavoro di Namiesnik [3] nel quale i 12 principi della chimica verde sono stati adattati (e ridotti) per la loro applicazione alla chimica analitica:

- 1) eliminazione o almeno riduzione dei solventi usati;
- 2) eliminazione o almeno riduzione dei gas e rifiuti prodotti, anche diminuendo i passaggi come le derivatizzazioni;
- 3) eliminazione delle sostanze altamente tossiche, selezione di equivalenti meno tossici;
- 4) riduzione dei consumi energetici.

La tipologia di strumenti più importanti nei laboratori ambientali per l'analisi di metalli pesanti è costituita dalla Inductively Coupled Plasma (ICP) [4]. Le elevatissime temperature del plasma permettono di

ottenere l'atomizzazione di composti chimici e poi l'emissione di fotoni caratteristici degli atomi ottenuti. Associando l'ICP con uno spettrometro di massa o con un sistema di spettroscopia ottica UV-visibile si potranno quantificare gli elementi presenti nel campione. Con questa tecnica ci sono importanti consumi energetici e di gas e una delle poche possibilità per ridurre questo consumo è la riduzione delle dimensioni dei plasmi [5, 6]. L'altra tecnica maggiormente usata per l'analisi inorganica è l'Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) [7] che permette anch'essa la misura quantitativa di elementi chimici, previa atomizzazione mediante la misura della loro assorbanza nella zona dell'UV-visibile. Anche per questa tecnica i consumi energetici sono il maggiore impatto, oltre le preparative che vedremo a parte [8]. Malgrado singolarmente ogni analisi impatti meno della singola analisi in ICP, va considerato che in AAS ogni elemento viene analizzato singolarmente. Una possibilità per ridurre può venire dal migliorare la fase dell'iniezione per ottimizzare l'atomizzazione [9].

La tecnica preparativa più utilizzata per entrambe le metodiche analitiche è la digestione acida. Questa



tecnica è di solito applicata trattando il campione con un acido forte come l'acido solforico, il nitrico o il cloridrico, oppure con una loro miscela, in un recipiente chiuso e aumentando la pressione e temperatura attraverso l'irradiazione di microonde. Il maggior impatto di questa preparazione deriva dagli acidi forti utilizzati e la migliore possibilità per ridurlo passa per la miniaturizzazione del metodo di preparazione, cioè nell'uso di un campione più piccolo che, a cascata, produce una riduzione delle quantità degli acidi impiegati nella preparativa [10, 11].

Per la chimica di base si utilizzano altre tecniche spettroscopiche, come la spettroscopia UV-Vis o la spettroscopia infrarossa, che hanno consumi energetici nettamente inferiori rispetto alle tecniche spettroscopiche usate nelle analisi di metalli. Per queste analisi gli impatti più rilevanti sono dovuti ai reagenti utilizzati che possono essere molto tossici e quindi la via migliore per diminuirli è la riduzione delle quantità di campione impiegate che porta ad una generale riduzione dei reagenti impiegati [12, 13].

La strumentazione maggiormente usata in chimica analitica ambientale è la gascromatografia (GC) [14]. Si tratta di un tipo di cromatografia molto usata in chimica analitica per separare i composti chimici che possono essere vaporizzati senza che si decompongano, ad esempio molti pesticidi e le diossine. Questi tipi di strumenti sono caratterizzati dal consumo di diversi gas, sia come fase mobile nel processo di separazione che in alcune tipologie di rivelatori (*detector*) che sono usati insieme al gascromatografo per quantificare gli analiti, come il FID (Flame Ionization Detector) o l'ECD (Electron Capture Detector). Un altro rivelatore di sempre più ampio uso è la spettrometria di massa (MSD) [15]. Una maggiore consapevolezza della produzione dei gas di laboratorio può aiutare a ridurre l'impatto proveniente da questi materiali; infatti è importante sapere che nella maggioranza dei casi i gas sono una risorsa rinnovabile e vengono prodotti in sito nei laboratori o in impianti centralizzati e poi distribuiti compressi in bombole o liquidi in *dewar*, con diverse tecniche a seconda del gas. Per esempio l'aria viene banalmente purificata e compressa, mentre ossigeno, argon e azoto in genere vengono separati con diverse tecniche dall'aria, infine l'idrogeno viene prodotto per idrolisi partendo dall'acqua. A questo elenco manca purtroppo l'elio, il gas attualmente più usato come fase mobile in gascromatografia, che viene estratto dal sottosuolo insieme al gas naturale ed è quindi una risorsa non rinnovabile, costosa e che deve percorrere spesso

migliaia di chilometri tra il sito di produzione e il laboratorio dove viene utilizzato. Un esempio di buona gestione ambientale del laboratorio può quindi essere l'uso, o meglio il ritorno, all'idrogeno come *carrier*. Questo gas, abbandonato per motivi di sicurezza, potrebbe far ritorno nei laboratori viste le ben diverse tecnologie oggi presenti per generarlo e per controllare le eventuali perdite nei forni dei GC e il fatto che attualmente sono praticamente scomparse le colonne impaccate che utilizzavano flussi elevati e che erano la principale fonte di rischio. Tra i contro le modifiche da apportare agli strumenti, tra i pro le migliori prestazioni sia di separazione che di spettrometria di massa.

Per quanto riguarda gli aspetti relativi ai consumi energetici i gascromatografi presentano un notevole consumo energetico sia per i GC stessi, che hanno parti ad alta temperatura, che per i rivelatori che hanno anch'essi parti riscaldate ad alta temperatura, che nel caso del MSD con parti che vengono tenute in alto vuoto mediante l'uso di diverse pompe.

Un'altra tecnica particolarmente importante è la High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [16]. Il liquido che costituisce la fase mobile è tipicamente una miscela di solventi (ad esempio acqua, acetonitrile e/o metanolo). Anche per questa tecnica sono da considerare i consumi energetici ma soprattutto, come impatto più rilevante in queste analisi, sono da mettere in evidenza i consumi di fasi mobili costituite da solventi in genere tossici, come l'acetonitrile e il metanolo che vanno smaltiti come rifiuti pericolosi. Una prima possibilità per la riduzione dell'impatto di questa tecnica è l'uso di fasi mobili meno tossiche [17]. Un'altra possibilità per ridurre l'impatto ambientale, dato che la tecnica della HPLC è in linea di massima più inquinante della GC [18] a causa dell'uso di solventi anche tossici come fase mobile, quando siano presenti per la stessa classe di analiti due metodiche adatte, una in GC e una in HPLC, sarebbe buona norma preferire la prima. Questa eventualità non è rara; ad esempio nel caso degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) presenti nelle acque esistono almeno due metodiche EPA diffuse, una che usa la GC accoppiata con la spettrometria di massa (metodo EPA 525) e una la HPLC accoppiata con la fluorimetria (metodo EPA 8310); in questo caso è da preferire il primo.

Un peso fondamentale sull'impatto ambientale dell'analisi organica lo ha la preparazione del campione. Sia l'estrazione liquido-liquido (LLE) che l'estrazione in fase solida (SPE) comportano l'uso di una

notevole quantità di solvente, considerato il maggiore impatto della chimica analitica [19-21]. Sono state proposte in letteratura diverse strategie per ridurlo: l'uso di tecniche che usino minori quantità di solventi [22-24] oppure l'analisi diretta dei campioni [25] e l'impiego di sistemi di campionamento passivi che possono evitare le estrazioni LL [26].

Nel seguito dell'articolo presenteremo alcune esperienze originali fatte nei laboratori di ARPA Lazio. Gli autori del presente lavoro ritengono che porre attenzione sull'impatto ambientale del lavoro del laboratorio di analisi sia doveroso per la comunità scientifica in generale e sia un vero e proprio obbligo morale per chi si occupa di tutela ambientale; la gestione dell'impatto ambientale del lavoro analitico sarà destinata ad affiancare le altre valutazioni del lavoro analitico, diventate abituali in anni recenti come quelle relative alla qualità dei dati e alla sicurezza degli operatori.

## Analisi organica esperienze di ARPA Lazio

### Microestrazione liquido-liquido

Considerando che il principale problema ambientale è l'ampio uso di solventi in analisi organica, in ARPA Lazio ci siamo focalizzati sulla riduzione del loro uso. Abbiamo testato per i campioni acquosi una tecnica di estrazione chiamata microestrazione in fase liquida [27-31] che prevede l'uso di un quantitativo di solvente molto minore rispetto alla tradizionale estrazione liquido-liquido, ma un'agitazione molto più efficiente, mediante un agitatore magnetico, e che il recupero del solvente sia facilitato da vetreria dedicata (Fig. 1).

Entrando nel dettaglio della preparativa da noi usata, si utilizza un pallone da 1000 ml con 10 g di cloruro di sodio e 1 ml di acido cloridrico al 36%, queste aggiunte hanno lo scopo di omogeneizzare i campioni di forza ionica e di protonare i fenoli e quindi aumentare i recuperi e ridurre la variabilità.

Nel pallone viene aggiunto il campione e a questo vengono inseriti lo standard di processo costituito da 10 µl di miscela di PAH marcati (PAH = idrocarburi policiclici aromatici) a 10 µg/ml in acetone e dopo alcuni minuti di 1 ml soluzione isoottanica di perilene-d12 a 0,1 µg/ml che verrà usato come standard di siringa. Viene immersa anche un'ancoretta magnetica e il pallone viene quindi chiuso con un tappo e posto su un agitatore magnetico a 4000 rpm per 30 minuti (Fig. 1). Al termine dei 30 minuti, l'agitazione viene interrotta e il campione viene lasciato riposare alcuni minuti in modo che si ricostituisca sulla



Fig. 1 - Vetreria e procedura micro LL

superficie uno strato di isoottano. A questo punto viene incorporata acqua lateralmente (Fig. 1). Questa aggiunta spinge in alto lo strato di isoottano nel tubo centrale e, grazie al diametro ridotto, ne facilita l'addensamento e la raccolta, che può avvenire con una pasteur o una micropipetta (Fig. 1). Questa tecnica di preparazione dei campioni è stata valutata su un'importante classe di analiti soprattutto per la matrice acquosa, gli alchilfenoli, che sono un'ampia famiglia di composti organici derivanti dall'alchilazione dei fenoli. Gli alchilfenoli a catena lunga sono largamente utilizzati come precursori di detersivi, come additivi per carburanti, lubrificanti e polimeri, e anche come componenti in resine fenoliche. Questi composti sono impiegati anche come prodotto di partenza nella sintesi di sostanze chimiche che vengono utilizzate anche nel produrre profumi, elastomeri termoplastici, antiossidanti e materiali ignifughi. Essi sono stati utilizzati nell'industria per oltre quarant'anni.

Gli alchilfenoli sono xenoestrogeni [32] e quindi la UE ha imposto dei limiti a certe applicazioni di questi composti per la loro presunta tossicità, persistenza e capacità di bioaccumularsi. Questi composti sono noti anche per essere dei deboli distruttori del sistema endocrino [33].

Il nonilfenolo tecnico è costituito da 211 isomeri diversamente ramificati, di cui il principale (~90%) è il 4-nonilfenolo. Solo recentemente è stato riconosciuto che per una corretta valutazione del rischio sia necessario uno studio tossicologico specifico per la miscela isomerica in oggetto, visto che l'effetto estrogeno varia molto al variare della catena alchilica laterale. Si è stimato che da un punto di vista biologico e ambientale siano presenti in natura miscele di 50-80

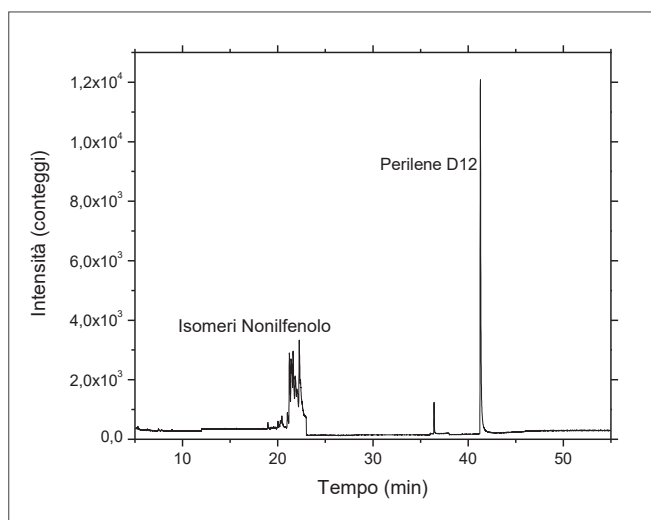


Grafico 1 - Gascromatogramma dello standard di nonilfenolo (rivelatore massa)



Fig. 2 - Fotografia di un SPME holder

isomeri [34, 35]. La separazione cromatografica di tutti questi isomeri attualmente non è possibile con le attuali tecniche, quindi ne va quantificata la somma. Anche il termine ottifenolo rappresenta una grande varietà di composti dato che il gruppo ottile può essere ramificato in molti modi o anche essere lineare. Di questi però è possibile definire un singolo isomero più importante, il 4-*ter*-ottifenolo, che è il più rilevante sia commercialmente che tossicologicamente [36]. I due isomeri di alchilfenoli inseriti nelle liste di monitoraggio della UE sono l'ottifenolo e il nonilfenolo. Gli standard di qualità richiesti nella direttiva sono di 0,1 µg/l per l'ottifenolo e 0,3 µg/l per il nonilfenolo. Riportiamo di seguito un cromatogramma dello standard di nonilfenolo a 0,5 µg/ml (Grafico 1) e i dati di validazione di questo metodo (Tab. 1): le risposte analitiche sono assolutamente comparabili con le tecniche riportate in letteratura.

Vediamo che le prestazioni raggiunte sono adeguate anche in base al D.Lgs. 217 del 2010 e che c'è un

consumo molto ridotto di un solvente meno tossico, considerando che nei nostri test si è utilizzato 1 ml di isoottano mentre nei metodi basati sulla convenzionale estrazione liquido-liquido si va dai 40 ml di toluene nel metodo UNI 18857 a estrazioni multiple con diclorometano del metodo EPA 3510.

### Microestrazione in fase solida

Un'altra tecnica valutata per migliorare le performance ambientali delle analisi è stata la *Solid Phase Micro Extraction* (SPME), una tecnica che, nonostante non si possa più considerare innovativa [37], e anzi abbia trovato un certo impiego nelle analisi ambientali [38-40], è ancora poco utilizzata nei metodi ufficiali. In breve una SPME è una fibra di silice fusa ricoperta da polimeri di vario genere; per effettuare una misura gli analiti vengono adsorbiti nel polimero del rivestimento (*coating*) e poi la fibra viene esposta nello spazio di testa del campione oppure immersa direttamente in un campione acquoso ed in seguito fatta desorbire nell'iniettore di un gascromatografo. Per i *coating* di polimero sono possibili diverse possibilità, ad esempio il PoliDiMetilSilossano (PDMS), il poliacrilato, il Carbowax-DivinilBenzene, il Carboxen<sup>TM</sup> e altri. La scelta del tipo di polimero e del suo spessore influenza profondamente le prestazioni del metodo analitico. La fibra, durante le manipolazioni e i passaggi tra campione e strumento, deve essere protetta da rotture meccaniche e contaminazioni da parte dell'ambiente di laboratorio o esterno, in modo che assorba solo gli analiti presenti sul campione e che quindi l'analisi sia rappresentativa. A questo scopo le fibre vengono gestite con uno specifico contenitore (*holder*) (Fig. 2) che permette di ritrarle in una guaina in metallo che le protegge dalle rotture e, in particolare, permette di forare facilmente i setti dell'iniettore del gascromatografo e ne limita anche la capacità di adsorbire nei momenti di manipolazione tra l'esposizione nel campione e il desorbimento nell'iniettore.

La tecnica di preparazione dei campioni SPME è stata valutata da ARPA Lazio nell'occasione di una bonifica di un sito contaminato per una classe di inquinanti poco nota provenienti da attività militari: i

composti organoclorurati utilizzati nei nebbiogeni [41]. Questo tipo di composti vengono utilizzati nei conflitti armati per

Analita	Recupero %	LOQ (limit of quantification)	RSD % (relative standard deviation)
Nonilfenoli	92	0,015 µg/L	8,9
Ottifenolo	95	0,01 µg/L	9,2

Tab. 1 - Dati di validazione della estrazione microLL



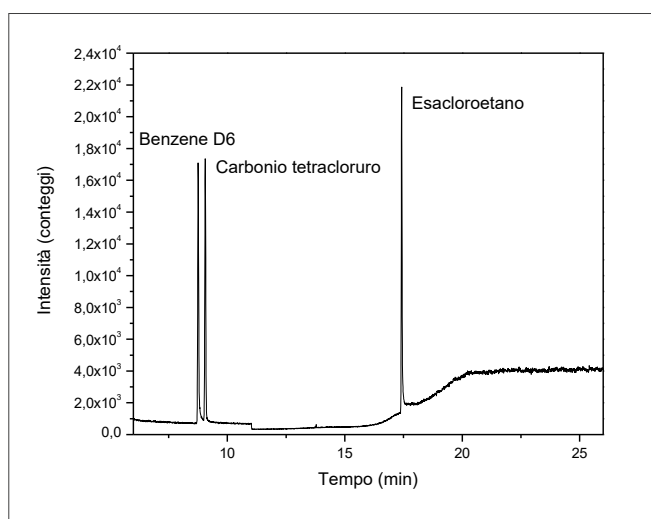


Grafico 2 - Gascromatogramma di uno standard a 100 µg/kg (rivelatore massa)

creare cortine fumogene e nascondere le proprie mosse al nemico oppure per fare segnali ai propri compagni d'armi. Con questi materiali si possono creare spesse nubi di fumo che possono anche durare diversi minuti. Negli anni sono state utilizzate in Italia candele e granate fumogene di varia composizione, alcune di loro con un'elevata percentuale di sostanze clorurate, come il tetracloruro di carbonio e l'esacloroetano [42] oltre a ossido di zinco, zinco in polvere, asfalto e anche altro.

Per quanto riguarda il tetracloruro di carbonio nei suoli non esistono riferimenti nella normativa ma esiste solo un parere dell'Istituto Superiore della Sanità (ISS), l'ente italiano destinato a fornire indicazioni nel caso ci siano lacune nella normativa, che, nel caso della Bonifica dell'Acna di Cengio-Saliceto in Liguria, si è espresso indicando un limite per l'edilizia e il verde pubblico di 0,1 mg/kg, per l'edilizia commerciale e industriale di 5 mg/kg, entrambi da calcolare sulla sostanza secca, e 0,15 µg/l per le acque sotterranee.

Ricordiamo che la IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificato il tetracloruro di carbonio come "possibile cancerogeno per gli umani" nella sua monografia n° 73 del 1999. Anche per quanto riguarda l'esacloroetano non esistono riferimenti nella normativa; per questo composto c'è la sola indicazione di ISS relativa alla stessa bonifica che propone un valore limite di 0,5 mg/kg per l'edilizia e il verde pubblico, di 10 mg/kg per l'edilizia commerciale e industriale ed infine di 0,005 µg/l per le acque sotterranee. Anche questo compo-

sto è stato classificato dalla IARC come "possibile cancerogeno per gli umani" nella stessa monografia. Nel metodo analitico come standard di iniezione e di processo è stato utilizzato il benzene deuterato e come SPME è stata utilizzata quella di 100 µm di PolyDiMethylSiloxane (PDMS). Un campione di 5 g di suolo in acqua è stato posto in una fiala (*vial*) da 40 ml con il setto perforabile, sono stati quindi aggiunti 20 ml di soluzione satura di cloruro di sodio e 2 ml di soluzione tampone fosfato. Il tempo di esposizione della fibra nello spazio di testa del campione utilizzato è di 30 minuti, che abbiamo considerato un buon compromesso tra qualità del dato e tempo impiegato per l'analisi e la temperatura alla quale è stato tenuto il campione era di 60 °C (Grafico 2).

Il limite di quantificazione è stato calcolato estrapolando un segnale di 10 volte il rumore medio calcolato su di un bianco, mentre l'incertezza è stata calcolata come deviazione standard (RSD) effettuando 6 repliche di misure come sopra indicato, su suoli contaminati alla concentrazione del limite del ISS per edilizia residenziale e verde pubblico nei due composti al 30% w/w in acqua. La linearità della risposta è stata calcolata come coefficiente di determinazione ( $R^2$ ) ottenuta contaminando i suoli al 30% w/w in acqua a 4 diversi livelli di 5, 10, 20, 40 µg/kg. I dati di validazione sono complessivamente riassunti in Tab. 2.

Confrontando i limiti di riferimento proposti dall'ISS con le prestazioni raggiunte vediamo che i metodi hanno limiti di rilevabilità e ripetibilità adeguate. Per quanto riguarda un confronto sull'impatto ambientale del metodo le metodiche di riferimento per l'esacloroetano possono essere considerate quelle di USACERL [43] che prevedono i metodi in GC-MS EPA 8270 o 8260 accoppiato con un'estrazione con solventi con un trattamento di purificazione (*cleanup*) con florisil (EPA 3620) o con Gel Permeation Chromatography (GPC) (EPA 3640). In particolare la GPC è una tecnica che prevede un elevato uso di solventi, in genere diclorometano, quindi il confronto tra l'SPME che non prevede l'uso di solventi e queste metodiche è particolarmente vantaggioso per la prima.

	RSD (%)	$R^2$	LOQ (µg/kg)
Tetracloruro di carbonio	13%	0,95	0,002
Esacloroetano	16%	0,98	0,001

Tab. 2 - Dati di validazione del metodo SPME



	T <sub>eb</sub> C°	Purezza %	LD <sub>50</sub> oral rat
p-Cimene	176	>99	1695 mg/kg
(+)-Limonene	175,4	96	5600 mg/kg
(1R)-(+)-α-Pinene	155	>97	3700 mg/kg

Tab. 3

### Solventi di origine biologica

In anni recenti alle indicazioni contenute nei principi della chimica analitica verde relative alla riduzione dei solventi si è andata ad affiancare sempre più chiaramente anche l'esigenza di utilizzare solventi e altri materiali provenienti da fonti sostenibili. A questo scopo sono stati testati alcuni terpeni di origine biologica, (cimene, pinene e limonene), ricavati dagli oli essenziali di piante aromatiche, agrumi e conifere. Come è possibile vedere dai dati di Tab. 3 i solventi scelti per i test hanno una bassa tossicità ma non sono sempre disponibili con l'elevata purezza richiesta dalla chimica analitica. Un'altra difficoltà è che hanno una temperatura di ebollizione più elevata di quella dei solventi comunemente impiegati, fatto che potrebbe creare dei problemi con gli analiti bassobollenti.

La valutazione dei solventi è stata effettuata confrontando le prestazioni dei solventi biologici tra di loro e rispetto all'isoottano nella microestrazione liquido-liquido nella metodica per i monitoraggi delle acque su alcuni analiti, come clorobenzene, pesticidi clorurati, alcuni PAH e il DeeP (DesEtilEsilPhtalate), in campioni di un litro addizionati (*spiked*) a 50 ng/l di inquinante. La metodica e la strumentazione sono le stesse di quelle relative alle analisi di fenoli. I criteri di valutazione sono legati al limite di quantificazione del metodo per ogni analita e al recupero percentuale. Il limite di quantificazione è stato calcolato estrapolando un segnale di 10 volte il rumore medio calcolato su di un bianco mentre il recupero è stato calcolato facendo il rapporto tra l'area dell'analita nello standard e l'area del campione di 1 litro di acqua estratto contenente la stessa quantità di analita e riportando poi la quantità in percentuale (Tab. 4). Il risultato ottimale è del 100%, dato che scostamenti verso numeri sia maggiori che minori sono entrambi segno di problemi nell'estrazione.

Analita	Isoottano		Cimene		Pinene		Limonene	
	LOQ	[rec%]	LOQ	[rec%]	LOQ	[rec%]	LOQ	[rec%]
Benzo(b/k)fluorantene	0,4	98	0,7	99	1,1	109	0,6	94
Benzo(a)pirene	0,5	89	0,6	94	1,1	99	0,3	99
Benzo(ghi)perilene	0,8	83	0,3	159	1,6	193	1,0	154
Indeno(1,2,3-CD) pirene	0,9	98	0,4	165	0,4	217	0,7	162
Dibenz(a,h)antracene	0,4	98	0,3	147	1,6	177	1,0	133
Triclorobenzene	0,1	95	NR	NR	1,3	157 medio	NR	NR
Esaclorobutadiene	0,2	101	NR	NR	1,7	76	NR	NR
Pentaclorobenzene	0,2	102	0,2	124	0,2	110	0,2	104
Esaclorobenzene	0,2	103	0,1	146	0,4	146	0,4	170
DeeP	0,4	96	0,1	69	NR	NR	1,8	87
Esaclorocicloesano	0,2	108	1,7	74 medio	NR	NR	NR	NR
Alachlor	0,3	103	4,1	38	NR	NR	NR	NR
Eptacloro epossido	0,8	98	7,4	96	9,6	105	10,6	110
Dieldrin	0,9	89	10	167	NR	NR	NR	NR
Diclorodifenildicloroetilene DDE	0,2	104	0,8	64	NR	NR	4,5	83
Diclorodifenildicloroetano DDD	0,1	107	0,9	107	NR	NR	3,4	150
Diclorodifeniltricloroetano DDT	0,2	99	0,9	58	NR	NR	3,4	71

Tab. 4 - Limite di quantificazione e recupero % calcolato come estrapolazione dal rapporto del segnale/rumore; NR = non rilevato

Dai dati preliminari riportati il solvente che dà i migliori risultati è il cimene, sia per il limite di quantificazione (LOQ) che per il recupero, soprattutto perché rispetto al limonene e al pinene permette di lavorare con un maggior numero di analiti, ad esempio con alcuni pesticidi clorurati che con il limonene non è possibile quantificare. Molto probabilmente questo fatto è dovuto alla maggior purezza del cimene rispetto a entrambi gli altri terpeni. Per contro il pinene permetterebbe di quantificare i triclorobenzene e l'esaclorobutadiene, pur con notevoli variazioni dei loro tempi di ritenzione, che non sono quantificabili con gli altri due terpeni nonostante la sua purezza, inferiore rispetto al cimene. In questo caso l'ipotesi più probabile è che ciò sia dovuto alla sua temperatura di ebollizione, di 20 °C circa inferiore agli altri due, che, presumibilmente, evita la coeluizione tra solvente e analiti.

## Conclusioni

Con il presente lavoro pensiamo di aver dimostrato, sia con dati di letteratura che con dati originali, come sia possibile ridurre sostanzialmente l'impatto ambientale del lavoro dei laboratori senza rinunciare alle prestazioni analitiche. Questo però può essere solo un punto di inizio perché il lavoro della chimica analitica ambientale è caratterizzato dalla necessità di utilizzare metodi ufficiali estesamente sperimentati e validati, quindi, anche se si è dimostrato di poter lavorare in maniera più rispettosa dell'ambiente, restano da definire dei metodi ufficiali e fare tutto il notevole lavoro per validarli con dei circuiti interlaboratorio e il resto del lavoro necessario a renderli adatti agli standard di qualità basilari per la chimica analitica ambientale. Questo tipo di lavoro esula dalle possibilità di una singola agenzia ambientale e solo il Sistema Nazionale delle Protezioni dell'Ambiente nel suo insieme può farsene carico. Con lo scopo di fornire questo tipo di informazioni agli analisti l'ACS Green Chemistry Institute ha sviluppato criteri di "greenness" per i metodi analitici ambientali statunitensi, fornendo uno strumento per identificare i metodi di analisi chimica che utilizzano ad esempio meno solventi nocivi e sostanze chimiche più sicure o che producono pochi rifiuti. Questi criteri sono stati applicati per il National Environmental Methods Index (NEMI) e per ogni metodo si è deciso di fornire un'immagine riassuntiva, cioè un simbolo che riporti visivamente i principali impatti del metodo, classificati nelle quattro categorie di tossicità, pericolosità, corrosi-

ività e produzione di rifiuti. Sicuramente il merito di questo approccio è la semplicità e la fruibilità delle informazioni sul metodo, di contro altrettanto sicuramente la loro grossolanità e la scarsa utilità di questo approccio nel cercare di ottimizzare un metodo; infatti questo approccio giudica un metodo una volta per sempre e non permette di valutare il risultato delle diverse opzioni che spesso possono essere fatte all'interno dello stesso metodo disponibili per l'analista, quindi consente al massimo solo di orientarsi qualitativamente tra diversi metodi. Sarebbe invece molto importante per il progresso della chimica analitica verde sviluppare uno strumento di valutazione quantitativa dell'impatto ambientale per i metodi analitici efficace e sensibile alle diverse scelte effettuate nell'applicazione di un metodo oltre che alla scelta tra diversi metodi alternativi. Per questo è necessaria una metrica verde, cioè un metodo quantitativo di valutazione degli impatti ambientali, analogamente all'Eco-Scale, usato per valutare la sostenibilità delle sintesi organiche green [44]; questo tipo di valutazione è stato adattato anche alla chimica analitica [45]. Tra gli aspetti positivi di questo tipo di metrica rientra sicuramente il fatto che il risultato è effettivamente quantitativo. Per contro ha la grossolanità del metro utilizzato, dato che di fatto, ad esempio, 10 o 100 millilitri dello stesso solvente danno lo stesso punteggio. Attualmente nei laboratori di ARPA Lazio stiamo lavorando a sviluppare una metrica più sensibile ma che sia comunque facilmente gestibile. Intuitivamente ci aspettiamo che una maggiore consapevolezza dell'impatto ambientale dei metodi ci permetterà di minimizzarlo con maggiore efficacia.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 2000.
- [2] P.T. Anastas, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1999, **29**(3), 167.
- [3] J. Namieśnik, *Journal of Separation Science*, 2001, **24**(2), 151.
- [4] *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, S. Hill (Ed.), John Wiley and Sons Ltd., 2006.
- [5] J.A. Broekaert, V. Siemens, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2004, **380**(2), 185.
- [6] F.G. Bessoth *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, **17**(8), 794.



- [7] Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis, M. Cullen (Ed.), Blackwell Publishers, 2003.
- [8] C. Bendicho, I. Lavilla, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1831.
- [9] X. Zhang *et al.*, *Microchemical Journal*, 2000, **66**(1), 17.
- [10] L. Ramos *et al.*, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2005, **381**, 119.
- [11] M. Mirò, E.H. Hansen, *Analitica Chimica Acta*, 2007, **600**, 46.
- [12] J.C. Jokerst *et al.*, *Analyst*, 2012, **137**(1), 24.
- [13] W.R. Melchert *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 2012, **714**, 8.
- [14] H. Mc Nair, J. Miller, *Basic Gas Chromatography*, Wiley Interscience, 2009.
- [15] O.D. Sparkman *et al.*, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*, Academic Press, 2011.
- [16] B. Bidlingmeyer, *A Practical HPLC Methodology and Applications*, John Wiley and Sons Ltd., 2009.
- [17] C.J. Welch *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(7), 667.
- [18] W. Wardencki, J. Namieśnik, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2002, **11**(2), 185.
- [19] W. Curylo *et al.*, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2007, **16**(1), 5.
- [20] M. Tobiszewski *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**, 943.
- [21] J. Namieśnik, *Journal of Separation Science*, 2001, **24**(2), 151.
- [22] F. Pena-Pereira *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(7), 617.
- [23] A.V. Herrera-Herrera *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(7), 728.
- [24] M.A. Rodríguez-Delgado *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(7), 728.
- [25] M. Tobiszewski, J. Namieśnik, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, **35**, 67.
- [26] M. Tobiszewski, A. Mechlińska, J. Namieśnik, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**(8), 2869.
- [27] A. Zapf, R. Heyer, H.J. Stan, *Journal of Chromatography A*, 1995, **694**(2), 453.
- [28] D.A.J. Murray, *Journal of Chromatography A*, 1979, **177**(1), 135.
- [29] M. Guidotti *et al.*, *Environment International*, 2000, **26**(1), 23.
- [30] C.S. Barrio *et al.*, *Microchimica Acta*, 1996, **122**(3-4), 267.
- [31] D.R. Thielen *et al.*, *Journal of Chromatographic Science*, 1987, **25**(1), 12.
- [32] M.Y. Kochukov, Y.J. Jeng, C.S. Watson, *Environ Health Perspect*, 2009, **117**(5), 723.
- [33] G.G. Ying, B. Williams, R. Kookana, *Environment International*, 2002, **28**(3), 215.
- [34] K. Guenther, E. Kleist, B. Thiele, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 542.
- [35] K. Guenther *et al.*, *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**, 2624.
- [36] OSPAR Commission, 2006 update, OSPAR background document on octylphenol, [https://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00273\\_BD%20on%20octylphenol%20\\_2006%20version.pdf](https://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00273_BD%20on%20octylphenol%20_2006%20version.pdf)
- [37] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, John Wiley & Sons, 1997.
- [38] G. Ouyang, J. Pawliszyn, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2006, **386**(4), 1059.
- [39] M. Chai *et al.*, *Analyst*, 1993, **118**(12), 1501.
- [40] A.L.V. Cubas *et al.*, *Chromatographia*, 2004, **60**(1-2), 85.
- [41] *Toxicity of Military Smokes and Obscurants*, National Academic Press, 1997, Vol. 1.
- [42] A. Castro, P. Malatesta, II appendice *Enciclopedia Italiana*, 1949.
- [43] S.I. Nam *et al.*, Vol. 4: *Chemical Analytical Methods*, USACERL Technical Report, 56, 1999.
- [44] K. Van Aken *et al.*, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2006, **2**(1), 3.
- [45] A. Gałuszka *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, **37**, 61.

### Greener Environmental Analytical Chemistry

Only in recent years, it has been attempted to introduce the prospect of green chemistry in analytical chemistry and therefore try to reduce the environmental impact of laboratory work. In this paper, the main techniques of environmental analytical chemistry will be introduced to identify their environmental impacts and present what is proposed in the literature to reduce them. It has been described the experiences of ARPA Lazio laboratories in reducing the use of solvents in the analytical methods used for organic trace pollutants. It has also been described the experiences made to replace traditional solvents with sustainable solvents of biological origin. Proposed green analytical methods have been evaluated calculating the quantification and repeatability limits are shown to demonstrate the quality of the obtained performance.