



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione del refluo prodotto nel processo idrometallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche (RAEE) sviluppato da ENEA

S. Canepari, M. L. Astolfi, E. Marconi, C. Farao



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA



CARATTERIZZAZIONE DEL REFLUO PRODOTTO NEL PROCESSO IDROMETALLURGICO PER IL RECUPERO DI ELEMENTI PREGIATI DA SCHEDE ELETTRONICHE (RAEE) SVILUPPATO DA ENEA

S. Canepari, M.L. Astolfi, E. Marconi, C. Farao
Dipartimento di Chimica – Sapienza Università di Roma

Report Ricerca di Sistema Elettrico
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA
Piano Annuale di Realizzazione 2014
Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica
Progetto: Risparmio di energia elettrica nei settori: civile, industria e servizi
Obiettivo: Recupero elementi pregiati presenti nei RAE
Responsabile del Progetto: Ilaria Bertini, ENEA

Ilaria Bertini

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Caratterizzazione del refluo prodotto nel processo idrometallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche (RAEE) sviluppato da ENEA "

Responsabile scientifico ENEA: Massimiliana Pierantonio
Responsabile scientifico: Silvia Canepari

Massimiliana Pierantonio

Silvia Canepari



Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI. MACROBIETTIVO A	5
2.1 INDIVIDUAZIONE DELLA STRUMENTAZIONE PIÙ IDONEA PER LA CARATTERIZZAZIONE DELLA MATRICE OGGETTO DI STUDIO	5
2.2 EFFETTO MATRICE	6
2.3 LIMITI DI RILEVABILITÀ	9
2.4 INTERVALLI DI LINEARITÀ.....	11
2.5 INCERTEZZA DI RIPETIBILITÀ	12
2.6 OTTIMIZZAZIONE DELLE CONDIZIONI ANALITICHE MIRATE ALLA DETERMINAZIONE DEI METALLI CONTENUTI NEL REFLUO	15
2.7 STUDIO DEL SISTEMA DI TARATURA	19
2.8 VALUTAZIONE DELLE PRESTAZIONI ANALITICHE DEI METODI OTTIMIZZATI.....	24
3 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI. MACROBIETTIVO B	24
3.1 PREDISPOSIZIONE DI UN SISTEMA DI CONTROLLO DELLA QUALITÀ DEL DATO.....	24
3.2 CARATTERIZZAZIONE ELEMENTARE (MACROELEMENTI ED ELEMENTI IN TRACCIA) DEI REFLUI PRODOTTI NEL PROCESSO DI RECUPERO DI ELEMENTI PREGIATI DA SCHEDE ELETTRONICHE	30
3 CONCLUSIONI.....	41
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	41
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	42

Sommario

L'attività svolta ha previsto lo sviluppo, la validazione e la successiva applicazione ai campioni forniti da ENEA di metodi analitici per la caratterizzazione elementare delle soluzioni prodotte dai trattamenti effettuati sul refluo del processo idro-metallurgico per il recupero di elementi pregiati dalle schede elettroniche. L'attività di sviluppo e validazione è stata focalizzata sull'analisi di Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Zn e Hg tenendo conto dei valori limite di emissione previsti dall'allegato 3 del D.Lgs 152/06 ed ha avuto come obiettivo il raggiungimento delle prestazioni analitiche richieste.

Il lavoro ha richiesto un'attenta valutazione delle prestazioni delle diverse tecniche analitiche utilizzabili per l'analisi elementare in soluzione acquosa (spettroscopia a plasma con rivelazione ottica – ICP-OES - o di massa -ICP-MS, spettroscopia di fluorescenza atomica – AFS - e analizzatore di mercurio - AMA). Lo studio ha evidenziato come nessuna delle tecniche analitiche, presa singolarmente, è in grado di fornire risultati affidabili per tutti i parametri da analizzare. La matrice oggetto di studio è infatti particolarmente complessa, a causa di un notevole contenuto salino e della presenza di elementi in concentrazioni tra loro molto diverse. Per effettuare la completa caratterizzazione elementare dei reflui sono quindi state affiancate le diverse strumentazioni (ICP-MS per Al, B, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Zn; ICP-OES per confronti inter-tecnica di Cu, Ni, Mn, Pb e Zn, AFS per As, Cd e Se, AMA per Hg). Le condizioni operative di analisi e pretrattamento hanno richiesto un'ottimizzazione mirata per ogni singolo elemento. La validazione dei metodi analitici, per ciascuno dei quali sono stati valutati i limiti di rilevabilità e di quantificazione, l'intervallo di linearità e l'incertezza di ripetibilità, è stata effettuata sul refluo di partenza (Campione A) e verificata per i reflui derivanti dai diversi trattamenti studiati dall'ENEA. Il mantenimento delle prestazioni analitiche ottimali è stato verificato mediante utilizzo di carte di controllo appositamente predisposte e, ove possibile, di confronti inter-tecnica. I protocolli analitici ottimizzati sono risultati robusti ed utilizzabili anche in future applicazioni.

L'applicazione dei metodi analitici ottimizzati ai reflui prodotti durante i trattamenti studiati dal gruppo di ricerca dell'ENEA ha permesso di ottenere risultati di buona qualità analitica, con incertezze di ripetibilità relative inferiori al 10%.

1



Introduzione

Nello sviluppo di nuovi processi industriali, gli aspetti legati alla sostenibilità ambientale rivestono certamente un ruolo di primaria importanza. Occorre quindi conoscere la composizione chimica dei reflui prodotti e, se liquidi, valutare il rispetto dei limiti normativi per lo sversamento in acque superficiali o in fognatura (allegato 3 del D.Lgs 152/06), adottando metodi analitici che garantiscano una buona qualità del dato.

In particolare, l'analisi di Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, Zn e Hg nel refluo prodotto nel processo idro-metallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche pone diverse problematiche analitiche. In questa matrice, molto complessa e variabile, alcuni elementi (come Hg, Se e Cd) sono presenti in concentrazione dell'ordine di alcuni $\mu\text{g/L}$, mentre altri, come B, Ni, Cu, Pb e Zn, possono essere presenti a concentrazione di decine se non di migliaia di $\mu\text{g/L}$. A questo si aggiunge la presenza di macro-elementi, quali Ca e Na provenienti dall'aggiunta rispettivamente di NaOH e Ca(OH)_2 , utilizzati nei trattamenti per modificare il pH della soluzione di partenza. Dal punto di vista analitico, queste condizioni sono particolarmente severe [1-4] ed impongono una attenta valutazione delle prestazioni delle tecniche analitiche impiegate per la caratterizzazione. Data l'assenza di idonei materiali certificati e la notevole variabilità della composizione chimica della matrice (e quindi delle relative problematiche analitiche), l'ottimizzazione delle condizioni sperimentali e la valutazione della prestazioni analitiche non possono essere effettuati esclusivamente con metodi convenzionali. Si è quindi pensato di affrontare il problema minimizzando i singoli contributi all'incertezza analitica già nella fase di ottimizzazione dei metodi, predisponendo dei sistemi affidabili di controllo della qualità analitica del dato per verificare il mantenimento delle prestazioni analitiche ottimali e facendo uso, ove possibile, di confronti inter-tecnica per valutare l'accuratezza analitica [5].

Tra le tecniche analitiche utilizzabili per l'analisi elementare in matrice acquosa, troviamo la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e la spettrometria di emissione atomica a plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES). Entrambe le tecniche consentono una analisi multi-elementare e risultano quindi particolarmente vantaggiose per la caratterizzazione richiesta. In presenza di matrici complesse, quali le soluzioni di reflui provenienti dal processo idrometallurgico, per entrambe le tecniche a plasma ci possono essere problemi di nebulizzazione e problemi legati alla presenza di equilibri di ionizzazione in torcia [2,4]; tali processi comportano una forte riduzione della qualità analitica del dato e devono quindi essere valutati e monitorati durante l'analisi. Possibili alternative sono costituite dalla spettrometria di fluorescenza atomica con generazione d'idruri (HG-AFS) e, per il mercurio, di una strumentazione automatica dedicata (Automatic Mercury Analyzer; AMA) basata sul principio dell'assorbimento atomico con arricchimento del campione su amalgama d'oro. Ciascuna di queste tecniche presenta vantaggi, svantaggi e limitazioni operative; la scelta della tecnica analitica più idonea deve quindi essere fatta per ogni singolo elemento, tenendo in considerazione l'adeguatezza dei limiti di rilevabilità e di quantificazione, la qualità analitica del dato ottenuto ed i tempi e costi analitici.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati. Macroobiettivo A: Sviluppo e ottimizzazione di un metodo analitico per l'analisi elementare dei metalli contenuti nel refluo prodotto nel processo idro-metallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche

2.1 Individuazione della strumentazione più idonea per la caratterizzazione della matrice oggetto di studio

Per poter comprendere l'impostazione del lavoro è necessario fornire alcune informazioni di carattere generale sulle strumentazioni impiegate e sui punti di forza e di debolezza che le contraddistinguono.

La tecnica ICP-MS permette un'analisi multi-elementare, con limiti di quantificazione che per la maggior parte degli elementi sono inferiori al $\mu\text{g/L}$, molto più bassi rispetto a quelli dell'ICP-OES, generalmente dell'ordine delle decine o centinaia di $\mu\text{g/L}$. Per questo motivo, anche in considerazione dei limiti imposti nell'allegato 3 tabella 5 del D.Lgs 152/06, relativo ai Valori limite di emissione in acque superficiali e in fognatura, l'ICP-MS costituisce la tecnica elettiva per una analisi multi-elementare come quella richiesta. Tuttavia, l'ICP-MS è soggetto ad alcune restrizioni che costringono ad operare diluizioni anche molto consistenti sul campione da analizzare. In particolare, i campioni che vengono letti devono rispettare le seguenti condizioni: solidi totali disciolti < 2% e acidità massima < 5%. La limitazione legata al contenuto di solidi disciolti, se non rispettata, può portare a una sensibile deriva strumentale in un breve periodo a causa di un progressivo intasamento dell'orifizio del cono di campionamento. Sia la presenza di solidi disciolti che la quantità di acidi presenti sono inoltre le principali cause di un'interferenza di matrice di tipo fisico, principalmente legate alla variabilità dell'efficienza del sistema di introduzione del campione nell'analizzatore (nebulizzatore). Per ottenere una buona qualità analitica è quindi consigliabile mantenere il livello di solidi disciolti al di sotto di ca. 0,5%. Le interferenze dovute alla matrice possono inoltre essere di tipo chimico, legate cioè alla presenza di equilibri di ionizzazione in torcia, e causare un innalzamento o una soppressione del segnale dell'analita. L'uso dello standard interno insieme all'ottimizzazione delle condizioni strumentali possono ridurre il problema delle interferenze di matrice non spettroscopiche, anche se la qualità analitica del dato necessita un attento controllo. Le interferenze di tipo spettrale (dovute al fondo o alla formazione di *clusters* poliatomici ionici con rapporto massa/carica simile a quella dell'elemento da analizzare) interessano tipicamente solo alcuni elementi e si possono controllare tramite l'uso di diversi isotopi o mediante l'impiego di una cella di reazione, in grado di contrastare la possibile formazione di *clusters* poliatomici. La formazione di *clusters* interferenti è particolarmente rilevante in presenza di cloruro per As, Cr, Mn, Se e Fe, presenti nella serie di elementi da analizzare.

L'ICP-OES, pur se caratterizzato da limiti di rilevabilità decisamente più elevati di quelli dell'ICP-MS, pone limiti meno stringenti sulla composizione chimica della soluzione analizzata (ad es. i solidi disciolti possono raggiungere valori fino al 5% ca) e permette un più facile controllo delle interferenze spettrali, poiché per ogni elemento è possibile effettuare l'analisi utilizzando diverse righe di emissione. Tuttavia, come l'ICP-MS, l'ICP-OES è soggetto ad effetti matrice di fisico (nebulizzazione) e chimico (equilibri di ionizzazione in torcia). Occorre anche evidenziare che ICP-MS ed ICP-OES non consentono un'analisi affidabile del Hg, a causa di effetti memoria particolarmente consistenti.

L'HG-AFS presenta il grande svantaggio di non consentire un'analisi multi elementare e di poter essere impiegata solo per elementi che formano idruri (tra quelli di interesse per il presente studio, As, Se, Hg e Cd), ma permette di arrivare a limiti di quantificazione paragonabili o inferiori a quelli dell'ICP-MS e generalmente non risente di rilevanti interferenze spettrali. Come nel caso delle tecniche precedenti richiede un controllo dei possibili effetti matrice, anche considerando che in questo caso, non essendo una tecnica multi-elementare, non è possibile ricorrere all'impiego di standard interni. Occorre inoltre considerare che l'applicazione di questa tecnica prevede l'aggiunta di reattivi per la formazione degli idruri e necessita pertanto di un lavoro di ottimizzazione particolarmente gravoso.

L'AMA è uno strumento dedicato all'analisi del Hg, che prevede la pre-concentrazione di Hg atomico generato per via termica su una trappola d'oro, che viene quindi desorbita termicamente; i vapori di Hg vengono quindi introdotti in una camera nella quale si misura l'assorbimento a 253.65 nm. La selettività del processo alla base della misura consente un'efficiente eliminazione fisica delle interferenze; inoltre l'effetto matrice può essere gestito attraverso l'ottimizzazione dei tempi e delle temperature nella fase di atomizzazione del campione.

Tutte le strumentazioni considerate presentano migliori prestazioni analitiche in ambiente acido; tutti i campioni sono quindi stati acidificati con HNO_3 1% (reagente ultra-puro) prima della lettura. Il corretto impiego di ciascuna di queste tecniche necessita di opportune verifiche ed accortezze analitiche. Innanzi tutto, data l'elevata quantità di solidi disciolti nel refluo da analizzare (30-35%), è necessario prevedere una diluizione del campione, diversificata a seconda della tecnica impiegata. In particolare, la minima diluizione richiesta è pari a 1:100 per l'impiego dell'ICP-MS, a 1:10 per l'impiego dell'ICP-OES ed a 1:5 per l'impiego dell'HG-AFS. Per l'utilizzo dell'AMA non è necessario diluire il campione.



2.2 Effetto matrice

Come accennato nel paragrafo precedente, in presenza di matrici complesse, contenenti concentrazioni elevate di sali disciolti, è necessario verificare l'effetto della matrice sulla risposta strumentale. In particolare i cationi del I e del II gruppo possono alterare in modo anche molto significativo la risposta strumentale di tutte le tecniche che impiegano il plasma come atomizzatore (ICP-OES; ICP-MS e HG-AFS). Quando sono presenti in concentrazioni elevate, questi ioni danno infatti luogo ad equilibri di ionizzazione che alterano la concentrazione di elettroni liberi nella sorgente e che possono influire sulla temperatura raggiunta nel plasma, spostando così la posizione degli equilibri di ionizzazione e la distribuzione nei vari livelli energetici (distribuzione di Boltzmann) degli altri elementi. Poiché la risposta strumentale è relativa ad una sola specie (atomo neutro per HG-AFS, ione a singola o a doppia carica per le tecniche ICP) e, nel caso di tecniche ottiche (ICP-OES e HG-AFS) ad una particolare configurazione elettronica, questi effetti portano ad una variazione del segnale rilevato a parità della concentrazioni delle soluzioni.

Tabella 1. Valori dei rapporti massa/carica (m/z) impiegati per letture ICP-MS, lunghezze d'onda di misura (λ) e di controllo (λ^*) utilizzate per ICP-OES e concentrazione dei due standard utilizzati per la valutazione dell'effetto matrice

Elemento	ICP-MS			ICP-OES				HG-AFS		AMA	
	m/z	Std 1 ($\mu\text{g/L}$)	Std 2 ($\mu\text{g/L}$)	λ	λ^*	Std 1 ($\mu\text{g/L}$)	Std 2 ($\mu\text{g/L}$)	Std 1 ($\mu\text{g/L}$)	Std 2 ($\mu\text{g/L}$)	Std 1 ($\mu\text{g/L}$)	Std 2 ($\mu\text{g/L}$)
Al	27	5	10	237.312	394.401	100	200				
As	75	5	10	288.980	193.696	100	200	10	20		
B	11	100	200	-	-						
Ba	137	5	10	233.527	455.403	50	100				
Cd	114	5	10	214.439	226.502	100	200	10	20		
Cr	52	5	10	267.716	284.984	100	200				
Cu	65	5	10	327.395	324.754	100	200				
Fe	56	50	100	238.204	259.940	100	200				
Hg	-			-	-			20	40	10	20
Mn	55	5	10	257.610	260.568	50	100				
Ni	60	5	10	222.295	231.604	100	200				
Pb	208	5	10	182.143	220.353	100	200				
Se	76	5	10	196.026	206.279	500	1000	10	20		
Sn	118	5	10	189.927	242.950	100	200				
Zn	66	50	100	206.200	213.857	200	400				

Tabella 2. Fattori di risposta e relative deviazioni standard (6 replicati) di ICP-MS e di ICP-OES in presenza ed in assenza di matrice salina

Elemento	ICP-MS				ICP-OES			
	Acqua deionizzata		NaNO ₃ 0,2% w/w		Acqua deionizzata		NaNO ₃ 2 % w/w	
	$\Delta S/\Delta C$ (c L/s μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (c L/s μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/ μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/ μg)	SD
Al	86930	768	86543	876	68,03	0,65	67,94	0,54
As	15730	112	15810	130	0,6122	0,0053	0,6099	0,0043
B	17380	243	39645	398	-	-	-	-
Ba	26950	198	26890	204	137,4	1,2	137,9	0,9
Cd	34660	201	28760	213	48,58	0,34	37,24	0,22
Cr	141200	1023	257434	1134	72,09	0,53	169,5	1,1
Cu	33500	256	33345	278	82,38	0,52	81,97	0,98
Fe	5996	45	8675	86	84,99	0,72	124,0	1,3
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	192400	1340	191874	1546	541,8	2,3	540,6	1,9
Ni	32090	220	32125	254	6,390	0,056	6,376	0,060
Pb	67280	434	67446	512	0,3554	0,0034	0,3536	0,0031
Se	1173	18	2187	23	0,9283	0,0079	2,168	0,017
Sn	44630	323	44487	245	1,011	0,0095	1,035	0,0101
Zn	14380	98	20765	126	6,582	0,0320	9,126	0,079

Per verificare la rilevanza di questi effetti sono stati confrontati i fattori di risposta (variazione del segnale/variazione della concentrazione) su soluzioni standard preparate in acqua deionizzata ed in una soluzione salina assimilabile alla matrice reale. Poiché il refluo tal quale (Campione A) è stato ottenuto neutralizzando con NaOH una soluzione di HNO₃, la matrice sintetica simulata è stata preparata sciogliendo NaNO₃ pa. (20% w/w) in acqua deionizzata. Questa matrice sintetica è stata diluita come precedentemente indicato (1:100 per ICP-MS; 1:10 per ICP-OES; 1:5 per HG-AFS). Le misure mediante ICP-MS e ICP-OES sono state effettuate impiegando Y come standard interno (10 $\mu\text{g}/\text{L}$ per ICP-MS e 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ per ICP-OES), in modo da annullare le variazioni del fattore di risposta dovute alla variazione dell'efficienza di nebulizzazione. Le



prove sono state effettuate su due standard multi-elementari; le concentrazioni finali di ciascun elemento, riportate in tabella 1, sono state scelte in modo da rientrare nell'intervallo ottimale di lettura delle varie strumentazioni, così da ridurre al minimo il contributo della ripetibilità strumentale all'incertezza di lettura. Nella tabella 1 sono riportati anche i rapporti massa/carica (m/z) impiegati per le letture ICP-MS e le lunghezze d'onda di misura (λ) e di controllo (λ^*) utilizzate per ICP-OES.

Tabella 3. Fattori di risposta e relative deviazioni standard (6 replicati) di ICP-MS e di ICP-OES in presenza ed in assenza di matrice salina

Elemento	HG-AFS				AMA			
	Acqua deionizzata		NaNO ₃ 4 % w/w		Acqua deionizzata		NaNO ₃ 20 % w/w	
	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/ μ g)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/ μ g)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (A L/ μ g)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (A L/ μ g)	SD
As	36,92	0,28	29,43	0,32				
Cd	42,43	0,37	31,45	0,38				
Hg	1836	1,72	388,3	5,5	0,003243	0,000021	0,03239	0,000022
Se	114,5	1,3	46,21	0,49				

Nelle tabelle 2 e 3 sono riportati i valori del fattore di risposta (variazione del segnale strumentale/variazione della concentrazione; $\Delta S/\Delta C$) e la relativa deviazione standard (6 replicati) ottenuti per ICP-OES e ICP-MS (tabella 2) e per HG-AFS e AMA (tabella 3). Il segnale strumentale S è espresso in conteggi al secondo (c/s) per l'ICP-MS ed in intensità della radiazione emessa (I_t) o di fluorescenza (I_f) rispettivamente per ICP-OES e HG-AAS. Il segnale dell'AMA è espresso in assorbanza (A). In tutti i casi, la deviazione standard relativa del rapporto $\Delta S/\Delta C$ risulta pari o inferiore all'1%, mostrando una buona stabilità delle condizioni strumentali sia in presenza sia in assenza della matrice salina, anche se i valori tendono ad aumentare leggermente in presenza di NaNO₃. Come si può osservare nel caso di ICP-OES e ICP-MS, solo alcuni elementi (B, Cd, Cr, Fe, Se e Zn) presentano effetti matrice significativi, probabilmente legati a processi di ionizzazione nella torcia. Per quanto concerne l'impiego dell'HG-AFS, l'effetto della matrice salina è molto evidente per tutti gli elementi analizzati ed è probabilmente legato anche a variazioni dell'efficienza dell'introduzione del campione nell'analizzatore, che in questo caso non può essere corretta con l'impiego dello standard interno. Tutte le prove successive con queste strumentazioni saranno quindi effettuate in matrice salina, in modo da simulare nel miglior modo possibile il comportamento delle matrici reali. L'analisi AMA del Hg non presenta effetti matrice significativi.

2.3 Limiti di rilevabilità

Per la scelta della tecnica analitica più idonea all'analisi di ciascun elemento, il primo requisito fondamentale è il raggiungimento di limiti di rilevabilità e quantificazione compatibili con quanto richiesto dalle normative. Per poter effettuare una certificazione ambientale è infatti necessario che il limite di rilevabilità del metodo impiegato sia minore o uguale al 10% del limite di legge.

Tabella 4. Limiti di rilevabilità (LOD) e di quantificazione (LOQ) delle diverse tecniche analitiche impiegate e limiti imposti dal D.Lgs 152/06 (allegato 3) per lo scarico in acque superficiali e in rete fognaria. Valori in µg/L corretti per la diluizione (1:100 per ICP-MS; 1:10 per ICP-OES; 1:5 per HG-AFS) e riferiti alla soluzione di partenza

Elemento	ICP-MS		ICP-OES		HG-AFS		AMA		Limiti di legge (all. 3 tab. 5 del D.Lgs 152/06)	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ	Scarico in acque sup.	Scarico in rete fognaria
Al	100	250	300	1000	-	-	-	-	1000	2000
As	50	100	300	1000	2.5	8	-	-	500	500
B	1000	2500	-	-	-	-	-	-	2000	4000
Ba	15	40	30	100	-	-	-	-	20000	-
Cd	5	15	50	150	2	6	-	-	20	20
Cr	20	50	150	500	-	-	-	-	2000	4000
Cu	10	30	80	250	-	-	-	-	100	400
Fe	200	500	300	1000	-	-	-	-	2000	4000
Hg	-	-	-	-	3	7	0.5	1.5	5	5
Mn	10	30	100	250	-	-	-	-	2000	4000
Ni	50	120	150	450	-	-	-	-	2000	4000
Pb	20	50	100	250	-	-	-	-	200	300
Se	100	250	300	1000	3	10	-	-	30	30
Sn	20	50	150	500	-	-	-	-	10000	-
Zn	50	250	150	500	-	-	-	-	500	1000

Nella tabella 4 sono riportati i limiti di rilevabilità (minima concentrazione distinguibile dal bianco; LOD) e quantificazione (minima concentrazione determinabile quantitativamente; LOQ) delle diverse tecniche, calcolati seguendo le indicazioni IUPAC (media del bianco sommata rispettivamente a 3 e 10 volte la deviazione standard; 6 misure replicate). Per simulare la composizione del refluo, come bianco è stata impiegata una soluzione di NaNO₃ al 20 %, diluita come indicato in precedenza prima delle misure strumentali. Nelle ultime due colonne della tabella, per confronto, sono riportati i limiti normativi relativi allo scarico in acque superficiali e in rete fognaria. Anche a causa della necessità di diluire il campione prima dell'analisi, si può osservare come l'ICP-OES non raggiunga le prestazioni analitiche richieste per la maggior parte degli elementi (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Se, Zn). Nonostante la maggiore diluizione operata, le



prestazioni dell'ICP-MS sono invece adeguate per tutti gli elementi ad eccezione di Cd, B e Se. L'impiego dell'HG-AFS permette di raggiungere limiti di rilevabilità molto bassi e compatibili con i requisiti normativi per tutti gli elementi analizzabili ad eccezione del Hg (As, Cd e Se). Il Hg può essere analizzato mediante AMA, che presenta limiti di rilevabilità compatibili con quanto richiesto dal D.Lgs 152/06. Da queste prime indicazioni emerge la necessità di affiancare per l'analisi almeno tre strumentazioni: HG-AFS per raggiungere le prestazioni richieste per Cd e Se, CV-ASS per il Hg ed ICP-MS per i restanti elementi. L'analisi del B, che presenta un segnale di bianco particolarmente elevato, sembra essere particolarmente complessa.

2.4 Intervalli di linearità

Lo studio degli intervalli di linearità di risposta delle strumentazioni è fondamentale per ottenere risultati attendibili, soprattutto per campioni che, come quelli di interesse in questo lavoro, contengono elementi in intervalli di concentrazione molto diversi tra loro.

Per mirare il successivo studio degli intervalli di linearità sono state inizialmente effettuate alcune prove preliminari di analisi semi-quantitativa del campione di refluo tal quale.

L'analisi è stata effettuata mediante ICP-MS, dopo aver opportunamente diluito il campione per rientrare nel campo di utilizzo dello strumento (tipicamente comprese tra ca. 0,1 µg/L a meno di 1 mg/L). Queste prove hanno evidenziato la presenza di Al, As, Cd, Sn, Se, Cr a concentrazione inferiore a ca. 1 mg/L, di B, Fe e Mn a concentrazioni comprese tra ca. 1 e ca. 50 mg/L e di Pb, Ni, Zn e Cu a concentrazioni dell'ordine delle centinaia di mg/L.

Le prove di linearità sono quindi state effettuate esplorando gli intervalli di concentrazione compresi tra il limite di quantificazione ed un limite massimo pari al doppio delle concentrazioni stimate mediante l'analisi semi-quantitativa. Gli incrementi di concentrazione, in tutti i casi sono stati pari a 500 µg/L per ICP-MS ed a 50 µg/L per HG-AFS. L'AMA non ha una taratura lineare e la tecnica non è stata quindi considerata in queste prove. Il rispetto della relazione lineare è stato controllato applicando il test di Mandel (linearità di misure non replicate). Come si può notare dai valori riportati nella tabella 5, seppure le tecniche di spettroscopia atomica siano caratterizzate da ampi intervalli di linearità, per l'analisi degli elementi presenti alle concentrazioni più elevate sarà necessario diluire ulteriormente i campioni.

Tabella 5. Intervalli di linearità delle diverse tecniche analitiche impiegate. Valori in µg/L corretti per la diluizione (1:100 per ICP-MS; 1:10 per ICP-OES; 1:5 per HG-AFS) e riferiti alla soluzione di partenza

Elemento	ICP-MS		ICP-OES		HG-AFS	
	min	max	min	max	min	max
Al	250	2250	1000	2500	-	-
As	100	10100	1000	2500	8	858
B	2500	32500	-	-	-	-
Ba	40	5040	100	3100	-	-
Cd	15	2015	150	2150	6	906
Cr	50	2050	500	2500	-	-
Cu	30	12530	250	18250	-	-
Fe	500	52000	1000	20000	-	-

Elemento	ICP-MS		ICP-OES		HG-AFS	
	min	max	min	max	min	max
Hg	-	-	-	-	7	557
Mn	30	35030	250	20250	-	-
Ni	120	50120	450	8950	-	-
Pb	50	17050	250	15750	-	-
Se	250	2150	1000	10000	10	1010
Sn	50	2050	500	7500	-	-
Zn	250	22450	500	15500	-	-

2.5 Incertezza di ripetibilità

Lo studio della ripetibilità analitica è stato effettuato calcolando la deviazione standard delle concentrazioni misurate (6 repliche) per un campione standard contenente 1 mg/L di Al, As, Hg, Cd, Sn, Se e Cr, 25 mg/L di B, Fe e Mn e 100 mg/L di Pb, Ni, Zn e Cu in NaNO₃ 20 %. Il campione è stato diluito come riportato in tabella 6 in modo da rientrare all'interno degli intervalli di linearità riportati in tabella 5 per ciascuna tecnica e per ciascun elemento. Le diluizioni sono state effettuate con una soluzione di NaNO₃ allo 0,2% per ICP-MS, al 2% per ICP-OES e per AMA e al 10 % per HG-AFS. Le misure sono state effettuate mediante taratura esterna a 6 punti delle strumentazioni, negli intervalli riportati nella tabella 7; le soluzioni di taratura sono state preparate in NaNO₃ allo 0,2% per ICP-MS, al 2% per ICP-OES e al 4 % per HG-AFS. Per ciascuna replica sono state ripetute sia le tarature strumentali sia le diluizioni dello standard di partenza. La ripetibilità ottenuta (tabella 8) comprende quindi i contributi relativi alla preparazione del campione, alla taratura esterna e alla ripetibilità strumentale e può essere considerata indicativa della ripetibilità analitica complessiva del metodo. La taratura dell'AMA, non lineare, richiede una procedura standard da ripetersi ogni 6 mesi. La ripetibilità delle analisi del Hg effettuate mediante AMA comprende quindi esclusivamente i contributi della diluizione e della ripetibilità strumentale. Si può osservare come la ripetibilità analitica sia compresa tra il 2 e il 10 %, con le uniche eccezioni del Se e per l'analisi ICP-MS e di Al, As e Se per l'analisi ICP-OES. Il Se e As forniscono risultati decisamente migliori nell'analisi HG-AFS. Si può anche osservare dalla tabella 8 come i recuperi siano vicini al 100% (differenze non significativamente diverse da quelle teoriche; $p < 0,05$), con l'eccezione del B, per il quale i valori misurati, sebbene ripetibili, sono significativamente maggiori di quello teorico (25 mg/L).



Tabella 6. Rapporti di diluizione della soluzione standard (1 mg/L di Al, As, Hg, Cd, Sn, Se e Cr, 25 mg/L di B, Fe e Mn e 100 mg/L di Pb, Ni, Zn e Cu in NaNO₃ 20 %) impiegati nelle prove di ripetibilità.

	ICP-MS	ICP-OES	HG-AFS	AMA
Al	1:100	1:10		
As	1:100	1:10	1:5	
B	1:100			
Ba	1:100	1:10		
Cd	1:100	1:10	1:5	
Cr	1:100	1:10		
Cu	1:1000	1:100		
Fe	1:100	1:10		
Hg			1:5	1:10
Mn	1:1000	1:100		
Ni	1:1000	1:100		
Pb	1:1000	1:100		
Se	1:100	1:10	1:5	
Sn	1:100	1:10		
Zn	1:1000	1:100		

Tabella 7. Intervalli di taratura ($\mu\text{g/L}$) impiegati per le prove di ripetibilità analitica

	ICP-MS	ICP-OES	HG-AFS
matrice	NaNO ₃ 0,2%	NaNO ₃ 2%	NaNO ₃ 10%
Al	1÷20	50÷200	
As	1÷20	50÷200	1÷80
B	20÷500	-	
Ba	1÷20	50÷200	
Cd	1÷20	50÷200	1÷80
Cr	1÷20	50÷200	
Cu	10÷200	100÷2000	
Fe	20÷500	500÷5000	
Hg			1÷50
Mn	20÷500	500÷5000	
Ni	10÷200	100÷2000	
Pb	10÷200	100÷2000	
Se	1÷20	50÷200	1÷80
Sn	1÷20	50÷200	
Zn	10÷200	100÷2000	



Tabella 8. Valori medi delle concentrazioni misurate (6 replicati) nella soluzione standard e relative deviazione standard. Valori in mg/L corretti per la diluizione riportata in tabella 7 e riferiti alla soluzione di partenza

	Teorico	ICP-MS		ICP-OES		HG-AFS		AMA	
		Misurato (media)	SD						
Al	1,00	0,978	0,062	0,899	0,127				
As	1,00	1,01	0,05	1,07	0,110	0,984	0,012		
B	25,0	32,7	2,1						
Ba	1,00	1,03	0,07	0,952	0,051				
Cd	1,00	0,985	0,023	0,976	0,062	1,02	0,03		
Cr	1,00	0,962	0,084	0,991	0,076				
Cu	100	99,1	4,9	98,3	3,7				
Fe	25,0	24,9	1,7	25,0	1,1				
Hg						0,994	0,093	0,998	0,024
Mn	25,0	25,1	0,9	24,8	0,9				
Ni	100	97,9	4,7	101	3				
Pb	100	98,3	5,1	97,9	6,6				
Se	1,00	0,949	0,108	0,896	0,165	1,01	0,032		
Sn	1,00	0,991	0,065	0,988	0,056				
Zn	100	99,5	6,8	102	4				

2.6 Ottimizzazione delle condizioni analitiche mirate alla determinazione dei metalli contenuti nel refluo

L'ottimizzazione delle condizioni strumentali è stata effettuata mediante misure in continuo della soluzione di refluo tal quale, opportunamente diluita, variando i parametri di analisi fino al raggiungimento del massimo segnale strumentale. Questo lavoro è necessario per migliorare le prestazioni strumentali, adattandole alla matrice da analizzare. Nel caso delle due tecniche multi-elementari (ICP-MS e ICP-OES), l'ottimizzazione è stata effettuata considerando il segnale del Mn.

Parametri ICP-MS

Per l'analisi ICP-MS è stato utilizzato uno spettrometro Bruker 820 (Bruker Daltonics Inc., Billerica, MA, USA), accessorizzato con nebulizzatore MicroMist™ (0.4 mL/min). È stata utilizzata un'interfaccia con cella di reazione (CRI) per ridurre le interferenze poliatomiche di ^{52}Cr , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{75}As e ^{76}Se . A questo scopo sono stati fatti passare nei coni sampler e skimmer rispettivamente 30 ml min^{-1} Elio ed 35 ml min^{-1} Idrogeno (SOL

Spa, Monza, Italy) con una purezza di 99.9995% (v/v). Le condizioni strumentali ottimali (massimizzazione del segnale del Mn nel campione A diluito 1:100) sono riportate nella tabella 9.

Parametri ICP-OES

Per l'analisi ICP-OES è stato utilizzato uno strumento simultaneo Varian Vista (Varian inc., Australia), corredato con un nebulizzatore ad ultrasuoni (U 5000 AT+, Cetac Technologies Inc., Omaha, NE, USA). I parametri strumentali ottimali (massimizzazione del segnale del Mn nel campione A diluito 1:100) sono riportati in tabella 10.

Parametri HG-AFS

Per le analisi HG-AFS è stato impiegato un analizzatore a fluorescenza atomica serie Titan della Fulltech (AFS Titan 8220, Fulltech Instruments S.r.l., Roma, Italia). Come carrier è stata impiegata una soluzione di HCl al 5% e come riducente una soluzione di NaBH4 al 2 % in NaOH allo 0,5 %. Il campione è stato diluito 1:5. Le restanti condizioni strumentali ottimali, valutate per ciascun elemento analizzato in modo da massimizzare il segnale, sono riportate nelle tabelle 11-14.

Parametri AMA

Per le analisi HG-AFS è stato impiegato uno un Analizzatore Automatico FKV (Automatic Mercury Analyzer - AMA 254, FKV, Bergamo, Italia). Come gas di trasporto è stato utilizzato l'ossigeno (SOL Spa, Monza, Italia), che provvede, inoltre, ad eliminare dal blocco di misura tutti i fumi di decomposizione. Le condizioni strumentali ottimali sono riportate nella tabella 15.

Tabella 9. Condizioni di lavoro ottimali dell'ICP-MS

Flow Parameters (L/min)			
Plasma Flow	18.0		
Auxiliary Flow	1.80		
Sheath Gas	0.18		
Nebulizer Flow	1.00		
Other			
Sampling Depth	7.0		
RF Power (kW)	1.40		
Pump Rate (rpm)	4		
Stabilization delay (s)	30		
Ion Optics (volts)		Ion Optics (volts) with CRI	
First Extraction Lens	-1	First Extraction Lens	-25
Second Extraction Lens	-179	Second Extraction Lens	-167
Third Extraction Lens	-205	Third Extraction Lens	-216
Corner Lens	-235	Corner Lens	-216
Mirror Lens Left	34	Mirror Lens Left	36
Mirror Lens Right	28	Mirror Lens Right	24
Mirror Lens Bottom	29	Mirror Lens Bottom	27
Entrance Lens	0	Entrance Lens	0
Fringe Bias	-4.0	Fringe Bias	-4.0
Entrance Plate	-35	Entrance Plate	-35
Pole bias	0.0	Pole bias	0.0



Tabella 10. Condizioni di lavoro ottimali dell'ICP-OES

Parametri di lettura	
Tempo d'integrazione (s) 40	
Numero di letture 2	
Potenza (KW) 1.3	
Parametri generali	Parametri d'introduzione del campione
Flusso Plasma (L/min)16.5	Tempo d'avvinamento (s) 40
Flusso ausiliario (L/min)1.50	Velocità pompa (rpm) 20
Pressione nebulizzatore (KPa)230	Stabilizzazione strumento (s) 45

Tabella 11. Condizioni di lavoro ottimali per la misura di As mediante HG-AFS

PMT HV(V)	300		
Atomizer Height (mm)	8		
Channel A Current (mA)	80		
Carrier Gas (ml/min)	300		
Shield Gas (ml/min)	800		
Volume Intake (ml)	0,5		
Readout Time (s)	18		
Delay Time (s)	0,5		
Reading Mode	Peak Area		
Repetition Time	1		
Effective Measurements	1		
IFS SETTING			
Step	Time (s)	A Pump Speed (rpm)	Read
1	10	100	
2	20	120	Yes

Tabella 12. Condizioni di lavoro ottimali per la misura di Se mediante HG-AFS

PMT HV(V)	300		
Atomizer Height (mm)	8		
Channel A Current (mA)	60		
Carrier Gas (ml/min)	300		
Shield Gas (ml/min)	800		
Volume Intake (ml)	0,5		
Readout Time (s)	18		
Delay Time (s)	0,5		
Reading Mode	Peak Area		
Repetition Time	1		
Effective Measurements	1		
IFS SETTING			
Step	Time (s)	A Pump Speed (rpm)	Read
1	10	100	
2	16	120	Yes

Tabella 13. Condizioni di lavoro ottimali per la misura di Cd mediante HG-AFS

PMT HV(V)	280		
Atomizer Height (mm)	7		
Channel A Current (mA)	60		
Carrier Gas (ml/min)	500		
Shield Gas (ml/min)	1000		
Volume Intake (ml)	1		
Readout Time (s)	14		
Delay Time (s)	0,5		
Reading Mode	Peak Area		
Repetition Time	1		
Effective Measurements	1		
IFS SETTING			
Step	Time (s)	A Pump Speed (rpm)	Read
1	9	100	
2	16	120	Yes



Tabella 14. Condizioni di lavoro ottimali per la misura di Hg mediante HG-AFS

PMT HV(V)	275		
Atomizer Height (mm)	10		
Channel A Current (mA)	30		
Carrier Gas (ml/min)	300		
Shield Gas (ml/min)	1000		
Volume Intake (ml)	0,5		
Readout Time (s)	15		
Delay Time (s)	0,5		
Reading Mode	Peak Area		
Repetition Time	1		
Effective Measurements	1		
IFS SETTING			
Step	Time (s)	A Pump Speed (rpm)	Read
1	10	100	
2	16	120	Yes

Tabella 15. Condizioni di lavoro ottimali per la misura di Hg mediante AMA

Parametri di trattamento del campione	
Essiccamento (s) 30	
Decomposizione (s) 100	
Attesa (s) 30	
Parametri generali	Parametri di lettura
Flusso gas di trasporto (mL/min) 200	Numero di letture 1
Filtro interferenziale 254 nm, metà ampiezza 9 mm	Volume di campione (µL) 100

2.7 Studio del sistema di taratura

Come evidenziato in precedenza, per poter ottenere dati analitici affidabili è necessario tenere in considerazione l'effetto matrice, causato principalmente dalla presenza di elevate concentrazioni saline. Nel lavoro di ottimizzazione dei metodi, effettuato utilizzando standard certificati, si è tenuto conto dell'effetto matrice preparando tutte le soluzioni in NaNO₃ a concentrazioni paragonabili a quelle attese nei campioni di refluo. Tuttavia non è possibile riprodurre esattamente la matrice reale in soluzioni sintetiche,

ed è quindi necessario verificare il comportamento analitico del refluo da analizzare. Questa verifica è stata effettuata seguendo un protocollo simile a quello descritto a pagina 9; in particolare sono state esaminate le variazioni del fattore di risposta strumentale ($\Delta S/\Delta C$) nella soluzione sintetica e nel refluo, diluito secondo lo schema di tabella 6 e fortificato con concentrazioni di standard identiche a quelle presenti nella soluzione sintetica (tabella 1). L'equivalenza dei fattori di risposta nelle due soluzioni indica che l'effetto matrice osservato può essere gestito mantenendo un sistema di taratura esterno, con la sola accortezza di preparare tutte le soluzioni standard nella matrice sintetica. In caso di variazioni significative del fattore di risposta in presenza del campione reale, sarà invece necessario ricorrere ad una taratura mediante il metodo delle aggiunte, che prevede la ripetizione dell'analisi sul campione da analizzare in seguito alla sua fortificazione con concentrazioni note e variabili di standard.

I risultati ottenuti (valore medio e deviazione standard; 6 replicati) sono riportati nelle tabelle 15 (ICP-OES e ICP-MS) e 16 (HG-AFS e AMA). Se confrontati con i valori riportati nelle tabelle 2 e 3, i fattori di risposta in matrice sintetica risultano leggermente differenti. Queste differenze, che nella maggior parte dei casi consistono in un aumento del valore di $\Delta S/\Delta C$, sono in parte dovuti ad una certa variabilità intra-day delle prestazioni strumentali, cosa che impone una calibrazione degli strumenti giornaliera, ed in parte all'avvenuta ottimizzazione delle condizioni strumentali (tabelle 9-14).

I dati delle tabelle 15 e 16 mostrano che la soluzione sintetica riesce a simulare propriamente il campione reale, con variazioni non significative del fattore di risposta per tutte le tecniche e per tutti gli elementi, ad eccezione del B in ICP-MS e del Hg in HG-AFS. Il Hg può essere analizzato con l'AMA, che presenta migliori prestazioni analitiche, mentre l'analisi del B deve essere effettuata tarando il sistema con il metodo delle aggiunte. Occorre osservare che, in presenza del campione reale, è stata notata una notevole instabilità della torcia (e del segnale registrato) durante le letture ICP-OES; questa instabilità ha portato ad una minore ripetibilità del valore del fattore di risposta rispetto a quanto osservato nella matrice sintetica. Poiché la valutazione del fattore di risposta è uno dei principali contributi all'incertezza del metodo, per evitare un peggioramento troppo consistente della qualità del dato, si deve prevedere un ulteriore step di diluizione dei campioni.

Tabella 15. Fattori di risposta e relative deviazioni standard (6 replicati) di ICP-MS e di ICP-OES nel refluo fortificato e in matrice salina sintetica

Elemento	ICP-MS				ICP-OES			
	Refluo tal quale		NaNO ₃ 0,2% w/w		Refluo tal quale		NaNO ₃ 2% w/w	
	$\Delta S/\Delta C$ (c L/s µg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (c L/s µg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/µg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/µg)	SD
Al	86654	841	86998	546	64,03	0,95	64,14	0,41
As	15870	342	15857	187	0,8122	0,0153	0,8099	0,0083
B	67380	634	40650	365	-	-	-	-
Ba	26555	218	26430	184	157,4	2,9	157,9	1,2
Cd	29641	254	29670	234	38,98	0,94	39,45	0,42

Elemento	ICP-MS				ICP-OES			
	Refluo tal quale		NaNO ₃ 0,2% w/w		Refluo tal quale		NaNO ₃ 2% w/w	
	$\Delta S/\Delta C$ (c L/s μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (c L/s μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/ μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/ μg)	SD
Cr	266998	1127	267641	1265	192,9	2,3	194,3	1,0
Cu	35499	232	35557	189	85,08	1,52	85,91	0,73
Fe	8796	85	8775	101	146,9	2,21	144,1	1,1
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	224154	1124	224476	1206	692,4	7,3	697,4	1,8
Ni	33596	221	33765	199	6,901	0,153	6,854	0,050
Pb	67995	464	68412	456	0,3454	0,0224	0,3444	0,0022
Se	2173	142	2287	33	2,128	0,198	2,298	0,019
Sn	44630	323	44487	245	1,011	0,065	1,035	0,010
Zn	14380	98	20765	126	9,111	0,086	9,126	0,049

Tabella 16. Fattori di risposta e relative deviazioni standard (6 replicati) di HG-AFS e di AMA nel refluo fortificato e in matrice salina sintetica

Elemento	HG-AFS				AMA			
	Refluo tal quale		NaNO ₃ 4 % w/w		Refluo tal quale		NaNO ₃ 20 % w/w	
	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/ μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (I _t L/ μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (A L/ μg)	SD	$\Delta S/\Delta C$ (A L/ μg)	SD
As	32,22	0,23	32,13	0,22				
Cd	37,35	0,37	37,11	0,28				
Hg	332,9	4,9	379,3	4,8	0,003239	0,000020	0,03241	0,000022
Se	49,65	1,0	49,97	0,51				

Tabella 17. Descrizione riassuntiva dei metodi ottimizzati per la determinazione Al, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Cd, Se, Sn, Zn e Hg nel refluo del processo idro-metallurgico per il recupero di elementi pregiati da schede elettroniche ottimizzato da ENEA e delle loro prestazioni analitiche.

	Tecnica	Pre-trattamento	Taratura	Intervallo di taratura	LOD* (µg/L)	Intervallo Linearità* (µg/L)	R (%)	Incertezza di ripetibilità relativa (%)
Al	ICP-MS	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	1÷20	100	250÷2250	97,8	6,2
As	HG-AAS	Dil 1:5	Esterna in NaNO ₃ 4%	10÷80	2.5	8÷858	98,4	1,2
B	ICP-MS	Dil 1:100	metodo delle aggiunte	20÷500	200	2500÷32500	101	3,7
Ba	ICP-MS	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	1÷20	15	40÷5040	103	6,9
Cd	HG-AFS	Dil 1:5	Esterna in NaNO ₃ 4%	10÷80	2	15÷2015	102	3,0
Cr	ICP-MS; CRI	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	1÷20	20	50÷2050	96,2	8,6
Cu	ICP-MS	Dil 1:1000 con NaNO ₃ 0,2%	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	10÷200	10	30÷12530	99,1	4,9
Fe	ICP-MS; CRI	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	20÷500	200	500÷52000	99,6	1,7
Hg	AMA	-	Convenzionale	Preimpostata	0.5	Non lineare	88,8	2,4
Mn	ICP-MS; CRI	Dil 1:1000 con NaNO ₃ 0,2%	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	20÷500	10	30÷35030	100	3,5



Segue Tabella 17.

	Tecnica	Pre-trattamento	Taratura	Intervallo di taratura	LOD* (µg/L)	Intervallo Linearità* (µg/L)	R (%)	Incertezza di ripetibilità relativa (%)
Ni	ICP-MS	Dil 1:1000 con NaNO ₃ 0,2%	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	10÷200	50	120÷52000	97,9	4,7
Pb	ICP-MS	Dil 1:1000 con NaNO ₃ 0,2%	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	10÷200	20	50÷17050	98,3	5,2
Se	HG-AFS	Dil 1:5	Esterna in NaNO ₃ 4%	10-80	3	10-1010	101	3,2
Sn	ICP-MS	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	1-20	20	50-2050	99,1	5,7
Zn	ICP-MS	Dil 1:1000 con NaNO ₃ 0,2%	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	10-200	50	250-22250	102	3,9

* Valori riferiti alla soluzione di partenza, corretto per la diluizione apportata prima dell'analisi



2.8 Valutazione delle prestazioni analitiche dei metodi ottimizzati

Sulla base delle prove di ottimizzazione e validazione riportate nei paragrafi precedenti, è stato possibile definire, per ciascun elemento da analizzare, un protocollo analitico, mediante il quale sarà possibile effettuare l'analisi elementare dei reflui (macro-obiettivo B dell'allegato tecnico). Nella tabella 17 sono riassunti i metodi analitici ottimizzati per ciascuno degli elementi da analizzare (tecnica analitica, pre-trattamento del campione, modalità di taratura, limiti di rilevabilità, intervalli di linearità, recupero da soluzioni standard - R% - e incertezza di ripetibilità relativa %).

Nel caso del B, unico elemento per il quale la taratura eterna in NaNO_3 non consente un'adeguata correzione dell'effetto matrice e la cui analisi deve essere effettuata con il metodo delle aggiunte, la valutazione di alcuni dei parametri riportati in tabella 17 (R% e incertezza di ripetibilità) è stata effettuata con modalità differenti rispetto agli altri elementi. Non disponendo di idonei materiali certificati, commerciali o di sintesi, si è stati costretti a valutare il recupero R% e l'incertezza di ripetibilità direttamente sulla matrice reale (soluzione a pH5.5). A questo scopo sono state ripetute le analisi col metodo delle aggiunte su 6 coppie di soluzioni, costituite da un campione tal quale e un campione fortificato con 2000 $\mu\text{g/L}$ di B. Il recupero e la ripetibilità sono stati quindi valutati considerando la differenza dei risultati relativi alle due serie di campioni. Indicando con B_{tqi} il valore in $\mu\text{g/L}$ di B ottenuto analizzando l'iesimo campione non fortificato e con B_{fi} il valore ottenuto analizzando l'iesimo campione fortificato, il R% è stato ottenuto come:

$$R\% = \frac{\sum_{i=1}^6 (B_{fi} - B_{tqi})}{6 \times 2000} \times 100$$

mentre l'incertezza di ripetibilità ($U_r\%$) è stata valutata come:

$$U_r\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\Delta B_i - \overline{\Delta B})^2}{5}} \times 100$$

Dove ΔB_i rappresenta la differenza ($B_{fi} - B_{tqi}$) e $\overline{\Delta B}$ è il valore medio delle differenze ($B_{fi} - B_{tqi}$) nelle 6 coppie di soluzioni.

Come si evince dalla tabella 17, per tutti gli i elementi, le metodiche ottimizzate permettono di avere buone prestazioni analitiche, con incertezze inferiori al 10%, nonostante la complessità della matrice da analizzare. Occorre evidenziare che le condizioni riportate nella tabella sono state ottimizzate rispetto al refluo tal quale. Queste condizioni sono idonee per seguire l'abbattimento delle concentrazioni nel processo ottimizzato dal gruppo dell'ENEA, ma richiederanno una conferma, e probabilmente delle piccole variazioni (ad esempio per gli intervalli di taratura e per le diluizioni da apportare) sul prodotto finale, nel quale si presume che i livelli di concentrazione di alcuni elementi siano notevolmente più bassi. Il lavoro finora svolto consentirà comunque di identificare velocemente le nuove condizioni e di fornire risultati attendibili per i parametri richiesti.

3 Descrizione delle attività svolte e risultati. Macroobiettivo B: Caratterizzazione del refluo di processo ai fini della valutazione della loro compatibilità ambientale e relativo controllo di qualità dei dati analitici.

3.1 Predisposizione di un sistema di controllo della qualità del dato

La verifica del mantenimento nel tempo delle prestazioni analitiche dei metodi utilizzati è un fattore essenziale per garantire una buona qualità dei risultati in tutti i laboratori analitici. La caratterizzazione

elementare dei reflui pone diverse problematiche peculiari, che rendono ancora più cruciale la disponibilità di un affidabile sistema di controllo della qualità del dato. Come evidenziato in precedenza, i diversi parametri da analizzare richiedono diversi schemi di diluizione, l'impiego di diverse strumentazioni e diversi sistemi di taratura, cosa che rende l'analisi particolarmente soggetta a possibili errori analitici. La complessità della matrice ed il notevole contenuto salino possono inoltre portare ad importanti fenomeni di deriva strumentale, dovuti al progressivo deposito dei sali nelle linee di trasferimento del campione, che non possono essere corretti con le sole operazioni di taratura.

L'utilizzo di carte di controllo è sicuramente il metodo più accreditato per verificare in modo efficace il mantenimento delle corrette condizioni analitiche. Tuttavia, come è noto, per costruire una carta di controllo è necessario disporre di un campione stabile ed omogeneo, inizialmente ben caratterizzato e soggetto a tutte le variabili presenti nei campioni incogniti da analizzare. Poiché, almeno per il B, l'effetto matrice non può essere simulato da soluzioni standard sintetiche, si è pensato di utilizzare il campione refluo tal quale (campione A) per la realizzazione delle carte di controllo.

Lo studio della stabilità del campione è stato effettuato confrontando la ripetibilità intra-giornaliera con quella inter-giornaliera. A questo scopo, la soluzione è stata mantenuta a 5°C e 6 aliquote sono state prelevate ogni settimana per sei settimane ed analizzate secondo lo schema di tabella 17, ripetendo per ogni campione la taratura strumentale (con l'eccezione dell'analisi AMA del Hg). I valori dello scarto tipo relativo intra-giornaliero (RSD_{intra} ; calcolato come media degli RSD giornalieri) ed inter-giornaliero (RSD_{inter} ; calcolato come scarto tipo delle medie) sono riportati nella tabella 18. I valori mancanti sono riferiti ad elementi presenti nel campione a livelli inferiori al LOD.

Tabella 18. Valori dello scarto tipo intra-giornaliero (RSD_{intra}) ed inter-giornaliero (RSD_{inter}) ottenuti nell'analisi replicata del refluo tal quale (campione A; 6 repliche)

Elementi	Al	As	B	Ba	Cd	Cr	Cu
RSD_{intra} (%)	-	2,1	3,1	3,6	2,8	3,0	1,9
RSD_{inter} (%)	-	2,2	3,0	3,4	2,0	3,2	5,8
	Hg	Mn	Ni	Pb	Se	Sn	Zn
RSD_{intra} (%)	1,7	2,8	3,6	3,1	2,7	-	2,3
RSD_{inter} (%)	1,4	6,1	8,2	11	2,5	-	13

Come si può osservare, per alcuni elementi (Cu, Mn, Pb, Ni e Zn) il valore di RSD_{inter} è decisamente maggiore del valore di RSD_{intra} , indicando una scarsa stabilità della soluzione, probabilmente causata da variazioni strutturali degli idrossidi nel tempo. Il problema è stato risolto conservando la soluzione a -8°C, lasciando le aliquote sotto agitazione meccanica per 24h prima di procedere all'analisi e filtrando il campione prima della diluizione.

La scelta delle membrane filtranti ha richiesto un'attenta valutazione dei bianchi di filtrazione per evitare un aumento dell'incertezza dovuta alla sottrazione di bianchi consistenti e variabili. Si è scelto di utilizzare filtri a siringa (GVS Filter Technology; 25 mm; 0,45 μ m) e sono stati comparati diversi materiali. Per le prove, in ciascun filtro sono stati fatti passare 10 mL di acqua ultrapura, poi analizzati seguendo i metodi analizzati, ma senza ricorrere ad alcuna diluizione. Per i filtri in nitrato e acetato di cellulosa, che presentano valori di bianco piuttosto elevati, il procedimento è stato ripetuto dopo aver lavato il filtro con 25 mL di HNO₃ 1%, poi allontanato con abbondante (ca. 100 mL) acqua ultrapura. I risultati di queste prove (in μ g/L) sono riportati nella tabella 19. Come si può notare, l'utilizzo di filtri in nitrato di cellulosa lavati con HNO₃ permette di ottenere valori di bianco pari, o addirittura inferiori a quelli relativi alle membrane in Teflon, molto più costose e di difficile utilizzo a causa dell'idrofobicità del materiale. Si è quindi scelto di

utilizzare filtri in nitrato di cellulosa lavati ed avvinati prima dell'utilizzo. I bianchi sono stati periodicamente controllati e sottratti ai valori dei campioni.

Tabella 19. Valori medi dei bianchi ($\mu\text{g/L}$) e relativo scarto tipo nei diversi filtri testati (6 repliche)

	Nitrato di cellulosa		Acetato di cellulosa		Teflon
	tal quale	lavato	tal quale	lavato	tal quale
Al	52(\pm 13)	<LOD	198(\pm 8)	33(\pm 15)	<LOD
B	35(\pm 23)	<LOD	286(\pm 145)	45(\pm 12)	<LOD
Ba	152(\pm 13)	1,1(\pm 0,4)	325(\pm 78)	89(\pm 24)	2,1(\pm 0,8)
Cd	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	4.6(\pm 0.2)	<LOD	5(\pm 4)	0.4(\pm 0.2)	<LOD
Cu	0.4(\pm 0.2)	<LOD	67(\pm 30)	2.7(\pm 1.1)	0.7 \pm (0.1)
Fe	182(\pm 33)	<LOD	13(\pm 6)	<LOD	<LOD
Hg	<LOD	<LOD	2,1(\pm 0,9)	<LOD	<LOD
Mn	2.0(\pm 0.9)	1.5(\pm 0.3)	3,1(\pm 1,3)	0,9(\pm 0,7)	0.7(\pm 0.2)
Ni	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Pb	<LOD	<LOD	3(\pm 2)	2.7(\pm 0.1)	<LOD
Se	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Sn	0.5(\pm 0.2)	<LOD	0.8(\pm 0.3)	0.4 \pm (0.3)	0.6(\pm 0.2)
Zn	67(\pm 11)	37(\pm 15)	52(\pm 99)	78(\pm 23)	30(\pm 3)

Nelle tabelle 20 e 21 sono riportate le concentrazioni elementari del refluo tal quale ($\mu\text{g/L}$) e lo scarto tipo ottenuti da 6 repliche analitiche effettuate in diversi giorni dopo aver introdotto le modifiche (conservazione in freezer, 24h di agitazione meccanica prima dell'analisi e filtrazione).

Poiché alcuni elementi sono presenti in concentrazioni inferiori al LOD, per poter essere impiegato con controllo, il campione è stato fortificato con 1000 $\mu\text{g/L}$ di Al, Fe e Sn ed analizzato 20 volte seguendo le procedure indicate nella tabella 17 integrate con le nuove modifiche e ripetendo l'intero processo (diluizione e tarature incluse). Nelle tabelle 22 e 23 vengono riportati i vari ottenuti ed i relativi scarti tipo, che sono stati impiegati per la costruzione delle carte di controllo.

Nelle carte di controllo (figura 1) sono state identificate le zone A, B e C in corrispondenza dei valori medi \pm 1, 2 e 3 volte la SD. Il campione di controllo è quindi stato suddiviso in aliquote di 5 mL e conservato a -8°C fino al giorno dell'analisi. Un'aliquota del campione di controllo è stata quindi inserita ogni 10 campioni analizzati (comprensivi delle repliche) e trattata esattamente come i campioni incogniti. I risultati ottenuti sono quindi stati inseriti sequenzialmente nella carta di controllo.



Tabella 20. Concentrazioni elementari ($\mu\text{g/L}$) nel campione A (refluo tal quale) e scarto tipo assoluto (SD) ottenuti da 6 misure replicate. Risultati ICP-MS

Elementi	ICP-MS										
	Al	B	Ba	Cr (CRI)	Cu	Fe (CRI)	Mn (CRI)	Ni	Pb	Sn	Zn
	$\mu\text{g/L}$										
Campione A	<100	39600	318	146	377000	<200	7730	233000	72100	<20	2650000
SD	-	1200	10	4,2	7200	-	120	2000	810	-	48000

Tabella 21. Concentrazioni elementari ($\mu\text{g/L}$) nel campione A (refluo tal quale) e scarto tipo assoluto (SD) ottenuti da 6 misure replicate. Risultati AFS e AMA

Elementi	HG-AFS			AMA
	As	Cd	Se	Hg
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
Campione A	7,01	14,4	4,02	6,21
SD	0,54	1,1	0,26	0,43

Tabella 22. Concentrazioni elementari ($\mu\text{g/L}$) nel campione di controllo (refluo tal quale fortificato con $1000 \mu\text{g/L}$ di Al, Fe e Sn) e scarto tipo assoluto (SD) ottenuti da 20 misure replicate. Risultati ICP-MS

Elementi	ICP-MS										
	Al	B	Ba	Cr (CRI)	Cu	Fe (CRI)	Mn (CRI)	Ni	Pb	Sn	Zn
	$\mu\text{g/L}$										
Media	998	40100	307	141	375000	1021	7780	232000	71900	1010	2660000
SD	21	900	12	3,2	6200	56	99	1800	650	44	51000

Tabella 23. Concentrazioni elementari ($\mu\text{g/L}$) nel campione di controllo (refluo tal quale fortificato con $1000 \mu\text{g/L}$ di Al, Fe e Sn) e scarto tipo assoluto (SD) ottenuti da 20 misure replicate. Risultati AFS e AMA

Elementi	HG-AFS			AMA
	As	Cd	Se	Hg
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$
Media	6,98	14,5	4,12	6,18
SD	0,44	1,0	0,28	0,41

I criteri adottati per la valutazione di anomalie sono stati i seguenti:

- a) due punti su tre successivi, dalla stessa parte rispetto alla media, si trovano nella zona A o oltre
- b) quattro punti su cinque successivi, dalla stessa parte rispetto alla media, si trovano nella zona B o oltre;
- c) nove punti successivi si trovano dalla stessa parte rispetto alla media;
- d) sei punti successivi continuamente crescenti o decrescenti;
- e) una successione di quattordici punti mostra una successione regolare di su e giù;
- f) ci sono quindici punti allineati nella zona C (sopra o sotto la media).

In caso di anomalie, si procederà con l'identificazione delle cause (errori di taratura, necessità di manutenzione strumentale, errori nella diluizione del campione) e con la soluzione del problema. Tutti campioni analizzati durante il periodo di anomalia verranno nuovamente analizzati dopo aver ristabilito prestazioni ottimali del metodo.

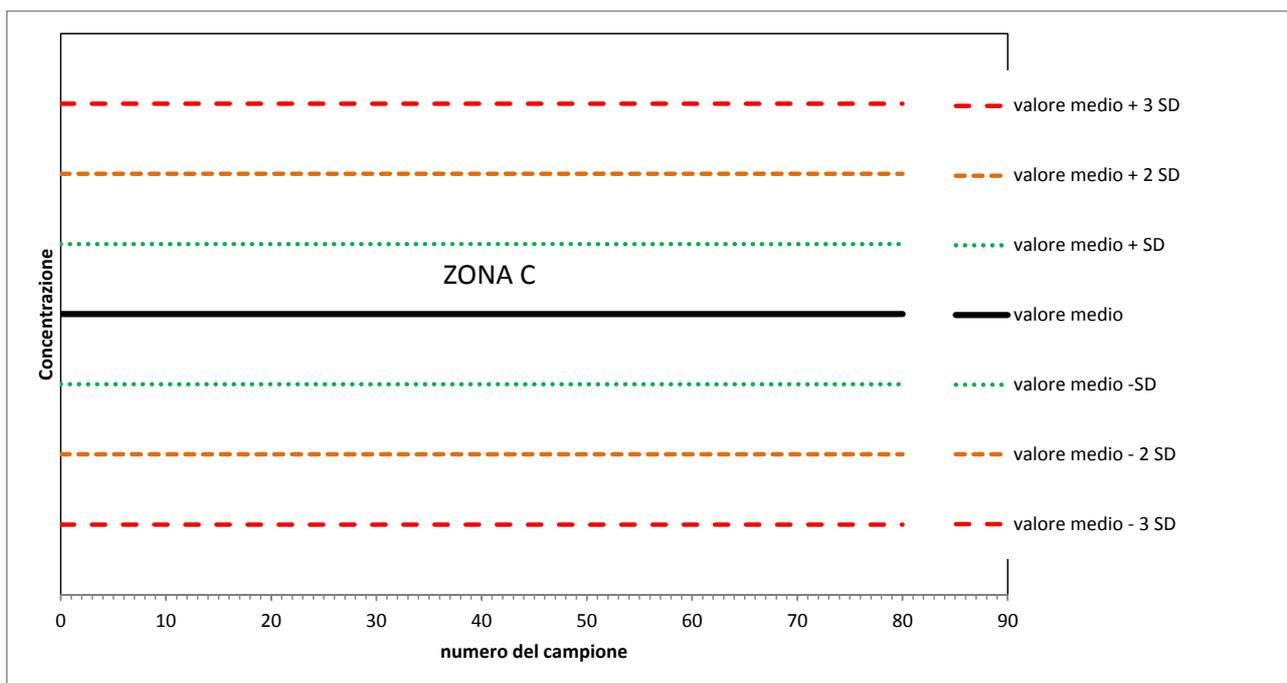


Figura 1: Schema della carta di controllo



In aggiunta all'impiego delle carte di controllo, la qualità analitica del dato è stata verificata anche mediante l'impiego di confronti inter-tecnica. L'utilizzo di confronti inter-tecnica è stato possibile solo per alcuni elementi (Zn, Ni, Cu, Pb e Mn) presenti in alcuni campioni a concentrazioni elevate e quindi analizzabili con una buona qualità analitica, oltre che mediante la tecnica ICP-MS, anche mediante la tecnica ICP-OES. E' bene osservare che, proprio a causa delle elevate concentrazioni riscontrate nel refluo, questi elementi sono particolarmente critici per la valutazione della compatibilità ambientale del refluo. Come già accennato in precedenza, la matrice reale ha comportato notevoli problemi di stabilizzazione della torcia dell'ICP-OES; per evitare una forte riduzione della precisione e i frequenti spegnimenti in allarme dello strumento è stato necessario ricorrere ad una diluizione dei campioni reali pari a 1:100, con conseguente innalzamento dei limiti di rilevabilità e di quantificazione.

Le condizioni di pretrattamento del campione e le prestazioni analitiche delle misure ICP-OES di Zn, Cu, Ni, Mn e Pb sono riassunte nella tabella 24.

Tabella 24. Descrizione riassuntiva del metodo e delle prestazioni analitiche per la determinazione di Zn, Cu, Ni, Mn e Pb mediante ICP-OES utilizzato nei confronti inter-tecnica.

	Pre-trattamento	taratura	Intervallo di taratura	LOD* (µg/L)	LOQ* (µg/L)	Intervallo Linearità* (µg/L)	R (%)	Incertezza di ripetibilità relativa (%)
Cu	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	100÷2000	800	2500	2500÷182500	98,3	3,7
Mn	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	200÷5000	1000	2500	2500-202500	99,2	3,6
Ni	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	100÷2000	1500	4500	4500-89500	101	3,0
Pb	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	100÷2000	1000	2500	2500-155000	87,9	6,6
Zn	Dil 1:100	Esterna in NaNO ₃ 0,2%	100÷2000	1500	5000	5000-157500	102	4,1

La valutazione dei confronti inter-tecnica è stata fatta inizialmente mediante la verifica della significatività delle differenze delle due popolazioni di dati (misure ICP-MS e misure ICP-OES) con il test di student accoppiato. In tutti i casi, le differenze non sono risultate significative ($p > 0,95$). Sono quindi stati valutati i parametri di regressione della retta ICP-OES vs. ICP-MS e la ripetibilità relativa R_{rel} , calcolata come:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N (m_{iICP-OES} + m_{iICP-MS})}{2N} ; \quad r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (m_{iICP-OES} - m_{iICP-MS})^2}{2N}} ; \quad r_{rel} = \frac{r}{\bar{X}} * 100$$

dove $m_{iICP-OES}$ e $m_{iICP-MS}$ sono i risultati ottenuti per il campione i esimo rispettivamente mediante ICP-OES ed ICP-MS ed N è il numero di dati validi ($> LOQ$ per entrambe le tecniche).

Se il confronto tra le tecniche è buono, la pendenza della retta deve essere prossima all'unità, l'intercetta deve essere vicina allo zero ed i valori r_{rel} devono risultare dello stesso ordine di grandezza dell'incertezza di ripetibilità delle due tecniche considerate singolarmente [5].

3.2 Caratterizzazione elementare (macroelementi ed elementi in traccia) dei reflui prodotti nel processo di recupero di elementi pregiati da schede elettroniche

I metodi e le procedure di controllo ottimizzate sono stati applicati all'analisi elementare dei campioni provenienti dai diversi trattamenti del refluo prodotto dal processo idrometallurgico per il recupero di materiali pregiati da RAEE brevettato da ENEA. Per facilitare la comprensione della relazione e raccordare il lavoro svolto dal gruppo della Sapienza con quello del gruppo ENEA, nelle figure 2 e 3 si riportano gli schemi di trattamento effettuati dal gruppo ENEA, con evidenziate le soluzioni oggetto di questa relazione.

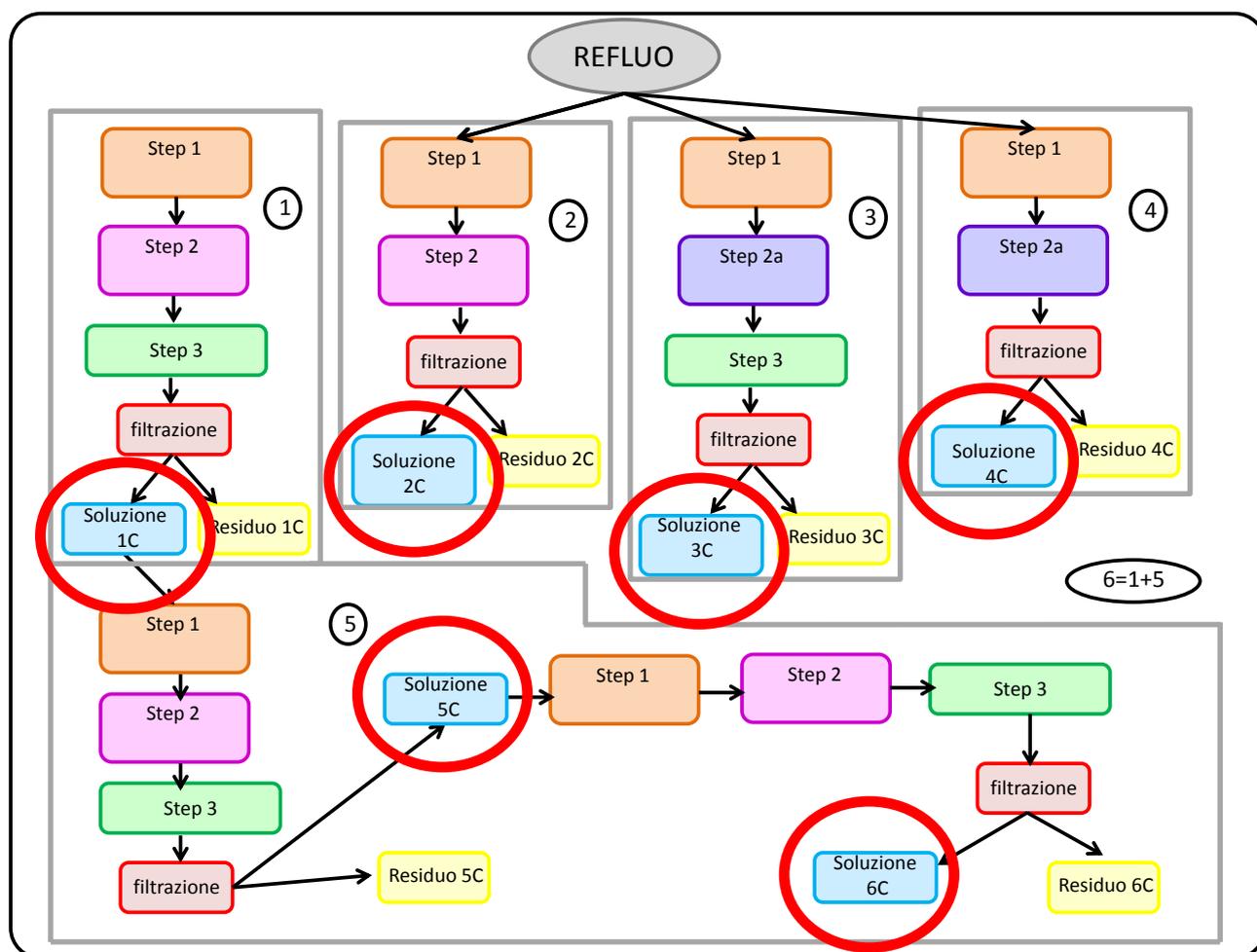


Figura 2. Schema dei trattamenti del refluo con flocculanti effettuati da ENEA; le soluzioni caratterizzate dall'Università sono cerchiare in rosso.

Poiché il gruppo dell'ENEA ha ripetuto le prove di processo più volte, alcune tipologie di campione sono state fornite in replica. Queste repliche sono state considerate come soluzioni individuali. Nella tabella 21 sono indicati i codici di identificazione dei campioni analizzati.



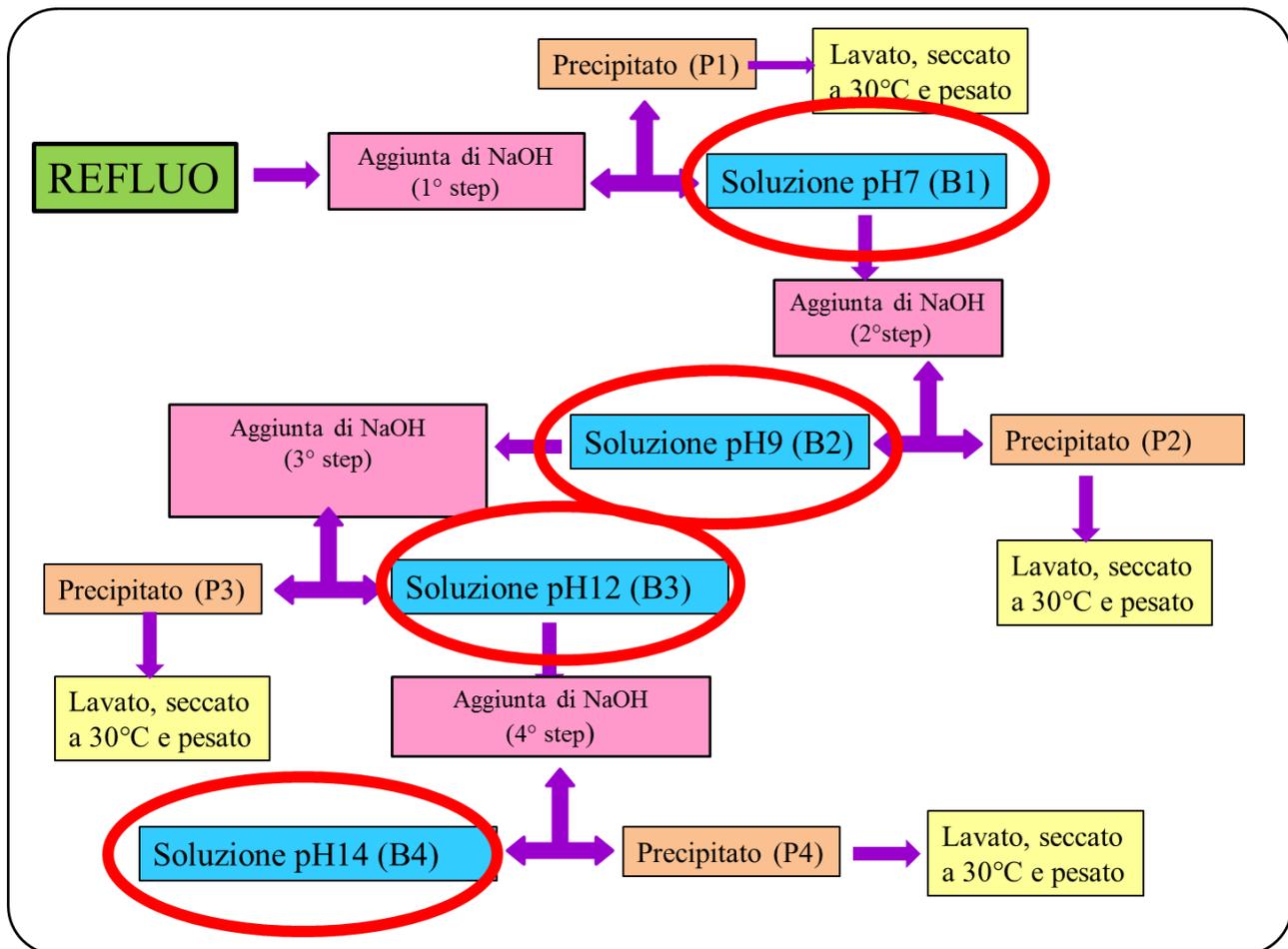


Figura 3. Schema dei trattamenti del refluo con NaOH effettuati da ENEA; le soluzioni caratterizzate dall'Università sono cerchiare in rosso.

Tutti i campioni sono stati mantenuti in freezer (-8°C) fino al giorno prima delle analisi e mantenuti 24 h sotto agitazione meccanica. La soluzione è stata quindi filtrata su membrane di nitrato di cellulosa (diametro 25 mm; porosità 0,45 µm) e suddivisa in 6 aliquote da 10 mL. Ciascuna aliquota è stata quindi analizzata mediante i metodi riassunti in tabella 17 e in tabella 22. Tutte le aliquote sono state analizzate mantenendo la medesima taratura strumentale, tuttavia la qualità della taratura è stata controllata mediante carte di controllo e non comporta variazioni significative della ripetibilità analitica del dato.

Le concentrazioni di Cu, Mn, Zn, Ni e Pb nei campioni C1, C2, C5, C6, B2, B3 e B4, sono risultate notevolmente più basse che nel refluo di partenza. Per evitare un aumento dell'incertezza di misura le analisi di questi campioni sono state ripetute operando una diluizione 1:100 invece che 1:1000 e mantenendo inalterate le altre condizioni operative.

I risultati delle analisi dei campioni di tabella 23 sono riportati (media e SD) nelle tabelle 24-27. Si può notare come, nonostante l'estrema complessità delle matrici, l'incertezza di ripetibilità relativa si è mantenuta in tutti i casi e per tutti gli elementi (ad eccezione del Se, del Hg e del Cr in campioni con concentrazioni molto vicine al LOD) al di sotto del 10%, confermando le buone prestazioni analitiche dei metodi ottimizzati. Si può anche osservare come le concentrazioni elementari, soprattutto per gli elementi presenti in concentrazioni elevate nel refluo tal quale (Cu, Mn, Zn, Ni e Pb) siano molto sensibili alle condizioni di processo (differenze significative tra le repliche di processo).

Tabella 25. Sigle dei campioni analizzati

Tipo di campione	Campione di processo	Codice campione	
Refluo tal quale	A	A*	
Serie trattamento con flocculanti	C1	C1A	
		C1B	
		C1C	
		C1D	
	C2	C2A	
		C2B	
		C2C	
		C2D	
	C3	C3A	
		C3B	
	C4	C4A	
		C4B	
	C5	C5A	
	C6	C6A	
	Serie trattamento con NaOH	B1	B1B
			B1A
B2		B2A	
		B2B	
		B2C	
		B2D	
		B2E	
		B2F	
B3		B3A	
		B3B	
B4		B4A	
		B4B	
		B4C	

*risultati riportati nella tabella 20



Tabella 26. Risultati analitici relativi ottenuti dal trattamento con flocculanti (media e SD; 6 repliche).
- Risultati ICP-MS

Elementi	ICP-MS										
	Al	B	Ba	Cr (CRI)	Cu	Fe (CRI)	Mn (CRI)	Ni	Pb	Sn	Zn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C1A	831	39100	394	27,5	278	<200	159	73,4	338	<20	<50
SD	27	3100	37	2,1	81	-	11	1,7	23	-	-
C1B	217	27366	273	21,4	181	< 200	322	154	< 20	< 20	< 50
SD	20	1,1	2	1,2	21	-	1	4	-	-	-
C1C	<100	44400	888	<20	171	<200	242	74,5	428	<20	200
SD	-	1200	17	-	11	-	13	6,4	12	-	16
C1D	136	42900	906	<20	176	<200	251	81,4	448	<20	321
SD	11	2600	34	-	10	-	10	2,9	29	-	31
C2A	562	37740	372	26,4	156	<200	28,7	<50	242	<20	<50
SD	48	31	2	0,1	10	-	1,9	-	1	-	-
C2B	148	29200	285	21	283	<200	644	307	474	<20	642
SD	13	1700	19	2	26	-	38	20	30	-	53
C2C	<100	51100	336	<20	153	<200	1630	1315	3320	<20	3320
SD	-	3000	27	-	11	-	110	44	60	-	220

Segue tabella 26

Elementi	ICP-MS										
	Al	B	Ba	Cr (CRI)	Cu	Fe (CRI)	Mn (CRI)	Ni	Pb	Sn	Zn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
C2D	<100	53100	354	<20	198	<200	1768	1338	3350	<20	3628
SD	-	2300	28	-	16	-	110	31	130	-	270
C3A	102	41600	326	<20	587	<200	6180	16900	19600	<20	146000
SD	4	2000	20	-	34	-	4	5	1100	-	4600
C3B	662	46400	379	30,5	4880	<200	4350	7700	1990	<20	37100
SD	50	3900	26	3,0	340	-	54	130	390	-	2100
C4A	220	44500	355	21,4	968	<200	5220	5930	20000	<20	49200
SD	14	1100	1	2,1	76	-	70	10	73	-	1009
C4B	156	45700	351	25,8	1680	<200	4660	14500	19100	<20	96400
SD	11	620	4	1,3	38	-	26	28	140	-	920
C5A	82800	33800	400	24,3	64,2	<200	<10	73,3	<20	<20	<50
SD	3200	1200	15	3,5	3,9	-	-	1,7	-	-	-
C6A	4050	27800	418	24,2	34,3	<200	11,5	<50	40,7	<20	111
SD	290	350	11	1,2	0,2	-	1,0	-	3,1	-	10



**Tabella 27. Risultati analitici relativi ottenuti dal trattamento con flocculanti (media e SD; 6 repliche).
Risultati AFS e AMA**

	HG-AFS				AMA		HG-AFS				AMA
campione	As	Cd	Se		Hg	campione	As	Cd	Se		Hg
	µg/L	µg/L	µg/L		µg/L		µg/L	µg/L	µg/L		µg/L
C1A	<2,5	<2	3,1		1,2	C2D	<2,5	27,2	4,2		2,0
SD	-		1,0		0,1	SD	-	1,7	0,5		0,1
C1B	4,0	6,0	<3		1,2	C3A	<2,5	26,1	5,9		5,8
SD	0,2	0,5	-		0,1	SD	-	1,3	0,3		0,3
C1C	<2,5	8,3	<3		0,9	C3B	<2,5	33,9	21,3		5,4
SD	-	0,6	-		0,3	SD	-	1,6	2,0		0,5
C1D	<2,5	8,5	<3		1,4	C4A	4,2	37,4	4,8		5,7
SD	-	0,7	-		0,5	SD	0,3	2,6	0,4		0,4
C2A	<2,5	<2	3,8		1,4	C4B	<2,5	30,1	6,1		4,4
SD	-	-	1,5		0,3	SD	-	2,0	0,3		0,4
C2B	<2,5	14,2	<3		1,7	C5A	<2,5	<2	3,2		<0,5
SD	-	0,9	-		0,4	SD	-	-	0,6		-
C2C	<2,5	28,3	4,4		4,8	C6A	<2,5	<2	3,0		1,3
SD	-	1,1			0,3	SD	-	-	1,0		0,4

Tabella 28. Risultati analitici relativi ottenuti dal trattamento con NaOH (media e SD; 6 repliche).
Risultati ICP-MS

Elementi	ICP-MS										
	Al	B	Ba	Cr (CRI)	Cu	Fe (CRI)	Mn (CRI)	Ni	Pb	Sn	Zn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
B1A	<100	47300	361	21,3	724	<200	5590	71100	29100	<20	79800
SD	-	710	16	2,2	45	-	71	450	350	-	1300
B1B	<100	31300	244	<20	1600	<200	5200	67500	56800	<20	113000
SD	-	2400	19	-	120	-	84	630	3400	-	2600
B2A	141	44100	388	25,0	345	<200	12,4	713	1250	<20	86,2
SD	11	220	3	0,9	7	-	1,1	9	7	-	3,1
B2B	346	40500	322	21,5	402	<200	108	174	638	<20	50
SD	21	97	23	2,0	16	-	0,3	3	10	-	8
B2C	<100	47100	324	<20	227	<200	124	419	2250	<20	370
SD	-	2300	5	-	13	-	7	61	58	-	30
B2D	<100	47500	324	<20	202	<200	107	338	2203	<20	434
SD	-	2510	6	-	13	-	6	18	60	-	35
B2E	<100	51300	310	<20	196	<200	23,3	<50	521	<20	42
SD	-	3100	5	-	11	-	2,1	-	18	-	2

Segue tabella 28

Elementi	ICP-MS										
	Al	B	Ba	Cr (CRI)	Cu	Fe (CRI)	Mn (CRI)	Ni	Pb	Sn	Zn
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
B2F	<100	53247	310	<20	216	<200	24,2	63	507	<20	50
SD	-	2400	6	-	14	-	1,8	2	10	-	8
B3A	161	47300	474	32,3	740	<200	<10	50	2125	<20	252
SD	13	2900	36	2,4	50	-	-	2	133	-	17
B3B	112	45500	311	24,2	217	<200	<10	<50	193	<20	<50
SD	9	2400	22	2,1	17	-	-	-	13	-	-
B4A	580	37800	903	91,8	285	<200	<10	<50	7113	<20	876
SD	421	323	67	5,7	20	-	-	-	136	-	36
B4B	540	37349	864	100	273	<200	<10	71	7164	<20	437
SD	35	773	3	6	11	-	-	3	56	-	36
B4C	451	24753	268,2	79	278	<200	26	51	283	30	728
SD	39	305	0,5	1	20	-	2	3	5	1	34

Tabella 29. Risultati analitici relativi ottenuti dal trattamento con NaOH (media e SD; 6 repliche).
Risultati HG-AFS e AMA

	HG-AFS				AMA		HG-AFS				AMA	
campione	As	Cd	Se		Hg		campione	As	Cd	Se		Hg
	µg/L	µg/L	µg/L		µg/L			µg/L	µg/L	µg/L		µg/L
B1A	4,1	22,0	3,0		4,8		B2F	<2,5	5,1	<3		1,1
SD	0,2	0,9	0,2		0,5		SD	-	0,2	-		0,1
B1B	3,1	10,9	5,2		2,2		B3A	<2,5	<2	<3		<0,5
SD	0,3	0,8	0,4		0,1		SD	-	-	-		-
B2A	<2,5	12,3	5,1		2,9		B3B	<2,5	<2	<3		<0,5
SD	-	0,7	0,3		0,2		SD	-	-	-		-
B2B	<2,5	11,2	3,7		2,4		B4A	4,2	<2	3,3		<0,5
SD	-	0,9	0,7		0,1		SD	0,3	-	0,8		-
B2C	<2,5	14,6	<3		3,3		B4B	3,4	<2	3,2		<0,5
SD	-	1,0	-		0,2		SD	0,2	-	0,9		-
B2D	<2,5	16,1	<3		2,6							
SD	-	1,1	-		0,1							
B2E	<2,5	5,3	<3		1,1							
SD	-	0,3	-		0,1							



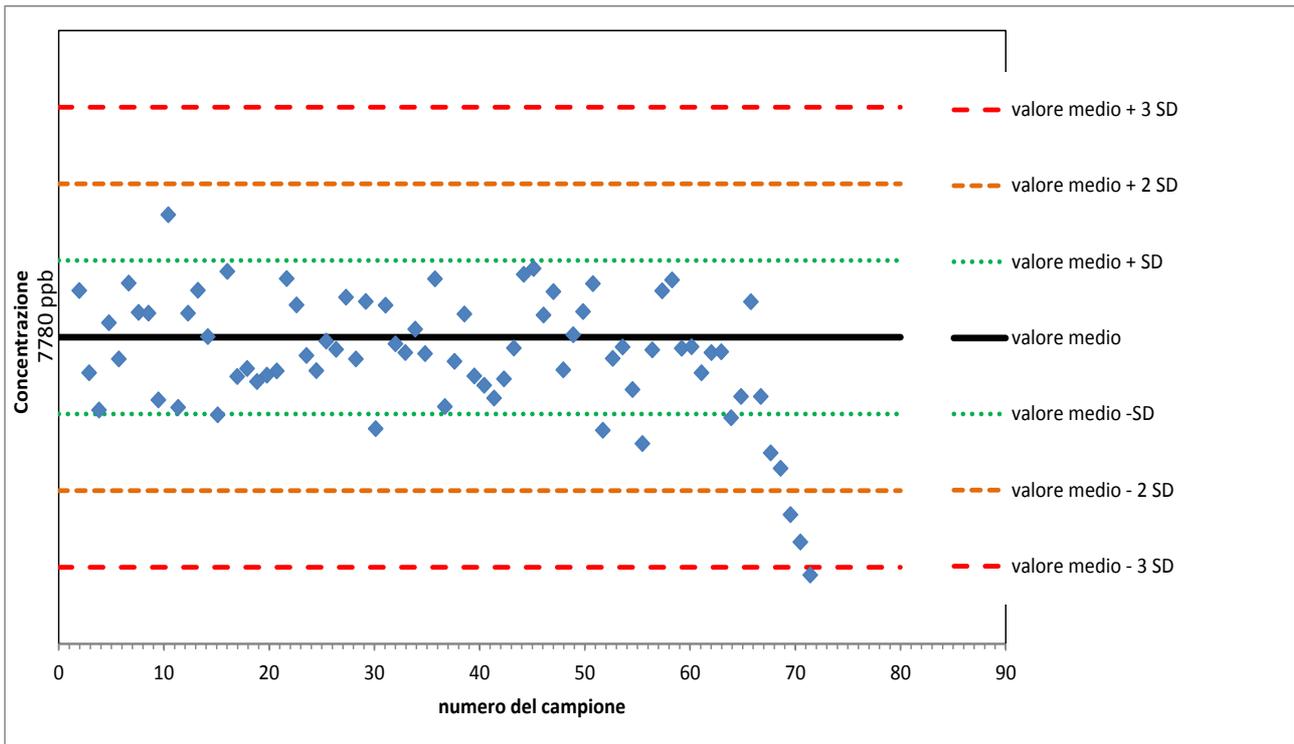


Figura 4: Esempio di anomalia evidenziata dalla carta di controllo del Mn (ICP-MS con CRI)

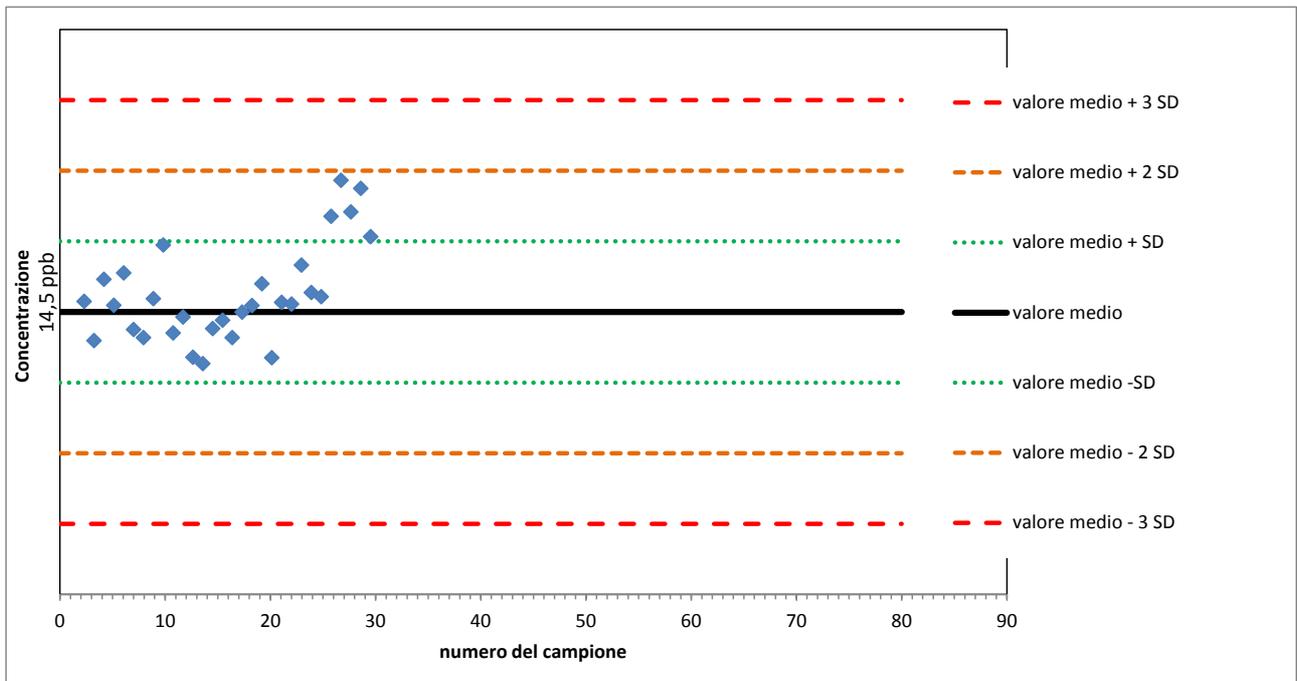


Figura 5: Esempio di anomalia evidenziata dalla carta di controllo del Cd (HG-AFS)

L'applicazione dei sistemi di controllo della qualità del dato è risultata uno strumento indispensabile per mantenere le prestazioni analitiche ai livelli desiderati. Nel corso delle analisi si sono infatti state osservate sulle carte di controllo diverse anomalie, che hanno richiesto frequenti interventi e ripetizioni delle analisi. Nelle figure 4 e 5 vengono riportati due esempi di anomalia riscontrati rispettivamente nel corso delle analisi del Mn mediante ICP-MS e del Cd mediante HG-AFS.

La figura 4 è relativa al Mn, ma un comportamento analogo, con una diminuzione progressiva del segnale a partire dal 69° campione, è stato riscontrato in tutti gli elementi analizzati simultaneamente mediante il medesimo procedimento (Cu, Pb e Zn). La causa di questa anomalia è stata identificata nella formazione di incrostazioni saline nel cono, che hanno causato il suo progressivo intasamento e la conseguente perdita di segnale.

Occorre segnalare che durante l'esecuzione delle analisi in ICP-MS, la manutenzione strumentale, con pulizia dei coni, del nebulizzatore e della torcia, è stata sistematicamente effettuata ogni 50 campioni, in modo da ridurre al minimo il verificarsi di anomalie.

Nella figura 5 si può invece osservare l'effetto di un errore di taratura, che ha causato un aumento della concentrazione misurata nel campione di controllo nelle ultime cinque letture.

Un ulteriore controllo della qualità analitica dei risultati di Cu, Mn, Ni, Pb e Zn è stato effettuato impiegando il confronto inter-tecnica ICP-MS vs. ICP-OES. Dei 168 campioni di refluo analizzati e validati con le carte di controllo (incluse le repliche di misura, trattate come campioni singoli per includere la ripetibilità della preparazione nell'incertezza di ripetibilità) sono stati considerati solo i campioni che hanno portato a valori >LOQ con entrambi gli strumenti. I valori ottenuti da questo confronto sono riportati nella tabella 30.

Nonostante il numero di campioni validi non risulti particolarmente elevato, a causa dell'efficienza dei trattamenti di abbattimento ottimizzati dal gruppo dell'ENEA che hanno reso la maggior parte delle concentrazioni elementari al disotto dei limiti di quantificazione dell'ICP-OES, il confronto indica una buona qualità, con valori di r_{rel} costantemente inferiori al 6%, pendenze molto vicine all'unità, intercette prossime allo 0 e valori del coefficiente di Pearson (R^2) molto buoni. L'impiego di questo controllo inter-tecnica permette di assicurare, anche senza l'uso di materiali certificati, l'assenza di errori sistematici rilevanti e garantisce quindi, almeno per gli elementi per i quali è stato possibile applicarlo, una buona accuratezza del dato.

Tabella 30: Risultati del confronto inter-tecnica ICP-OES vs. ICP-MS per Zn, Cu, Ni, Mn e Pb

	N	r_{rel} (%)	Pendenza	Intercetta ($\mu\text{g/L}$)	R^2
Cu	12	4,5	1,01	2,1	0,987
Mn	42	3,4	0,998	1,6	0,995
Ni	54	5,5	1,00	0,8	0,999
Pb	66	5,8	0,997	0,5	0,989
Zn	54	2,9	0,999	0,3	1,00



4 Conclusioni

L'attività svolta ha previsto la caratterizzazione elementare delle soluzioni di refluo prodotte dal processo idro-metallurgico ottimizzato dall'ENEA per il recupero di elementi pregiati dalle schede elettroniche. Tale attività ha richiesto un intenso lavoro di ottimizzazione dei metodi analitici, indispensabile per raggiungere un'adeguata qualità dei risultati. A causa dell'estrema complessità della matrice da analizzare, che contiene concentrazioni saline molto consistenti e livelli di concentrazione elementare particolarmente variabili è stato necessario affiancare tre differenti tecniche analitiche (ICP-MS; HG-AFS e AMA). L'analisi di ciascuno degli elementi ha inoltre richiesto l'adozione di diverse condizioni operative; nonostante l'impiego di una tecnica multi-elementare come ICP-MS, per effettuare l'analisi completa di ciascun campione sono necessarie ben otto diverse corse analitiche. Un ulteriore protocollo analitico, basato sull'impiego dell'ICP-OES, è stato ottimizzato ed utilizzato per verificare mediante controllo inter-tecnica l'accuratezza dei risultati di Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, elementi presenti nel refluo tal quale in concentrazioni particolarmente elevate e quindi particolarmente critici per la valutazione della compatibilità ambientale dei reflui. La presenza di specie poco solubili nelle soluzioni dei reflui, ha reso inoltre indispensabile uno studio della stabilità nel tempo concentrazioni in soluzione e l'ottimizzazione di una idonea procedura di conservazione e pretrattamento dei campioni.

In assenza di idonei materiali di riferimento, la valutazione delle prestazioni analitiche dei metodi ottimizzati ha richiesto il ricorso a procedure non convenzionali, basate sull'impiego del refluo tal quale e di soluzioni sintetiche in grado di mimare il comportamento analitico delle soluzioni da analizzare. La verifica del mantenimento delle prestazioni analitiche nel tempo, che possono variare a causa di derive strumentali ed errori operativi, ha reso necessaria la preparazione di una soluzione di controllo (costituita dal refluo tal quale, fortificato con standard) e l'adozione di un idoneo sistema di controllo della qualità analitica del dato, basato sull'uso di carte di controllo. Nel suo insieme il lavoro di ottimizzazione, validazione e controllo delle prestazioni dei metodi e della successiva applicazione ai campioni di refluo ha richiesto oltre 1000 determinazioni analitiche.

Grazie all'intenso lavoro analitico svolto è stato possibile fornire risultati di qualità analitica compatibile con le normative vigenti per tutti gli elementi analizzati. Le procedure sviluppate potranno essere facilmente trasferite a futuri lavori di caratterizzazione dei reflui prodotti.

5 Riferimenti bibliografici

1. C.B. Boss, K.J. Fredeen, "Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry", Second Edition, 1997, Perkin-Elmer Corporation, U.S.A.
2. B. Budic, "Matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an ultrasonic nebulizer", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 (1998) 869–874.
3. C.T. Gross, S.M. McIntyre, R.S. Houk, "Reduction of Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by Flow Injection with an Unshielded Torch", *Analytical Chemistry*, 81:12 (2009) 4898–4905.
4. C. Agatemor, D. Beauchemin, "Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: A review", *Analytica Chimica Acta*, 706 (2011) 66–83.
5. S. Canepari, C. Perrino, M.L. Astolfi, M. Catrambone, D. Perret, "Determination of soluble ions and elements in ambient air suspended particulate matter: inter-technique comparison of XRF, IC and ICP for sample-by-sample quality control", *Talanta*, 77 (2009) 1821-1829..

6 Abbreviazioni ed acronimi

ICP-MS: Spettroscopia atomica al plasma con rivelazione di massa

ICP-OES: Spettroscopia atomica al plasma con rivelazione ottica

HG-AFS: spettroscopia atomica a fluorescenza con generazione di idruri

AMA: Analizzatore automatico di mercurio

LOD: limiti di rilevabilità

LOQ: limiti di quantificazione

$\Delta S/\Delta C$: fattore di risposta strumentale (variazione del segnale/variazione della concentrazione)

Roma, 30 luglio 2015

Dott.ssa Silvia Canepari

