

Tecnica SdFFF ed estrazione selettiva

Una nuova metodologia per la speciazione di metalli

di Catia Contado, Chiara Conato, Francesco Dondi

La Sedimentation Field Flow Fractionation (SdFFF) è una tecnica separativa ad alta risoluzione di ampia applicazione nella caratterizzazione dei sistemi dispersi. Campioni di materiale particolato sospeso nel fiume Po e di particolato atmosferico, raccolto nell'area urbana di Ferrara ed opportunamente trattato, sono esempi di possibili applicazioni della tecnica SdFFF, accoppiata a tecniche spettroscopiche, per la separazione dimensionale di colloidali ambientali e della determinazione di alcuni metalli.

I sistemi dispersi sono di grande rilevanza ambientale poiché sono sistemi a grande sviluppo interfasale e conseguentemente di grande reattività. Il particolato sospeso riveste un ruolo fondamentale poiché costituisce un mezzo primario di trasporto, diffusione ed accumulo degli inquinanti a causa dell'elevata area superficiale, caratteristica soprattutto della fase colloidale, e della complessità chimico-fisica. In particolare, le particelle colloidali sospese nei corpi idrici giocano un ruolo importante nel trasferimento di nutrienti e sostanze tossiche nella catena alimentare, mentre quelle sospese nell'atmosfera (PM_{10} - PM_2) incidono direttamente sulla salute dell'uomo poiché sono facilmente inalabili, oltre ad essere coinvolte nei fenomeni di acidificazione, di smog fotochimico e nei cambiamenti climatici [1]. La contaminazione, dovuta alla presenza di metalli in tracce, di particelle sospese in sistemi idrici o nell'atmosfera è un problema di rilevanza mondiale connesso alla stabilità degli ecosistemi, poiché i metalli possono essere presenti in diverse forme chimiche che possono essere ritenute dal particolato sospeso in acqua o disperso nell'atmosfera attraverso numerosi processi, come ad esempio, l'adsorbimento elettrostatico, la formazione di complessi di adsorbimento o la precipitazione di nuove fasi minerali [2-4]. Alcuni di questi processi avvengono simultaneamente, specialmente nei sistemi acquatici, dove diverse sostanze organiche e organo-minerali concorrono a fornire superfici reattive.

Per poter stabilire e caratterizzare il destino, la mobilità e la biodisponibilità degli elementi [5-8] è quindi importante avere informazioni sulle loro forme chimico-fisiche. Modificazioni di forma di un elemento, in funzione delle particolari condizioni chimico-fisiche nelle quali l'elemento si viene a trovare, possono cambiarne in maniera drastica il grado di biodisponibilità e la tossicità a breve e a lungo termine. Quella a breve termine dipende dalla quantità e dalla natura chimica delle specie più mobili, mentre quella a lungo termine dipende dalla speciazione quantitativa dei metalli e dalla sua variazione nel tempo.

C. Contado, C. Conato, F. Dondi, Dipartimento di Chimica - Università di Ferrara. C.Contado@unife.it

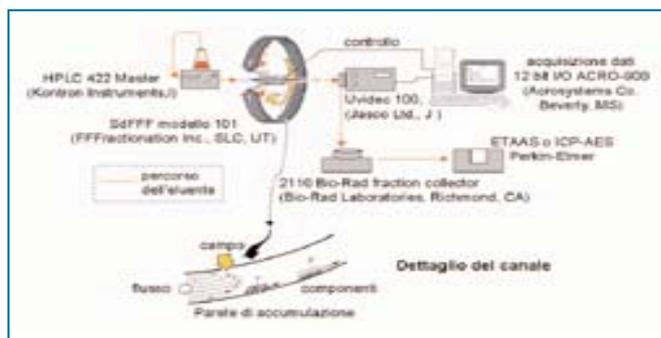


Figura 1 - Schema di una strumentazione SdFFF e dettaglio della sezione di un canale SdFFF

Le dimensioni delle particelle costituenti il sistema disperso sono un altro parametro importante per la caratterizzazione dei processi biochimici, poiché da esse dipendono le loro proprietà diffusive, a cui sono legati i processi di dissoluzione, deposizione e rilascio di specie adsorbite nei vari ecosistemi.

Molti sono i metodi analitici usati per determinare la dimensione media delle particelle o la loro distribuzione dimensionale nei campioni ambientali. Per esempio, per acquisire informazioni circa le dimensioni delle particelle si usano la setacciatura classica, la sedimentazione gravitazionale, la filtrazione [9-10], la centrifugazione [11], la cromatografia di esclusione sterica [12-14] e la diffusione della luce [15]. Tuttavia, queste tecniche possono essere limitate dalla scarsa risoluzione e dal limitato intervallo di frazionamento [16]. Al contrario, le tecniche di frazionamento in campo-flusso (Field-flow fractionation - Fff) sono efficacemente utilizzate per la caratterizzazione dimensionale di particelle e macromolecole, proprio perché minimizzano molti di questi difetti [17-19]. Con l'introduzione dei metodi di frazionamento in campo-flusso, che sono metodi simili-cromatografici, la chimica analitica dei sistemi dispersi ha ricevuto un notevole impulso. Per la caratterizzazione di sistemi a diverso grado di polidispersità in dimensioni, densità, forma e composizione, è ora disponibile un approccio che prevede l'impiego integrato di tecniche analitiche, in

particolare l'accoppiamento delle tecniche separative di frazionamento in campo-flusso con tecniche identificative di tipo spettroscopico, Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (Etaa) e Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (Icp-Aes). In questo modo si può realizzare una procedura analitica globale di caratterizzazione dei sistemi colloidali per forma, massa e composizione. In questo articolo si sottolinea come la tecnica SdFFF sia un ausilio importante nell'ambito della chimica analitica dei sistemi dispersi. Oltre a separare dimensionalmente campioni di particelle ambientali, essa consente infatti di valutare anche la frazione solubile di un metallo rispetto a quella adsorbita ed eventualmente di valutare quanto metallo viene rilasciato variando il pH o in generale la composizione della fase mobile, sfruttando uno tra i possibili meccanismi di rilascio di metalli.

Sedimentation Field Flow Fractionation

Il meccanismo di separazione delle tecniche di frazionamento in campo-flusso è ampiamente riportato in letteratura [20-23]. La Figura 1 riporta una rappresentazione schematica di una strumentazione SdFFF ed il dettaglio del canale. In riferimento alla Figura, la separazione dei componenti X ed Y di un campione avviene in un canale di piccolo spessore, di sezione rettangolare, per l'effetto combinato di un flusso e del campo centrifugo applicato in direzione ortogonale al flusso. Le particelle sospese nell'eluente, sotto l'azione del campo, migrano verso una parete del canale detta "parete di accumulazione", fino a raggiungere una condizione di stazionarietà in cui la forza centrifuga viene bilanciata dalla diffusione: si viene così a creare uno strato la cui altezza media è inversamente proporzionale all'entità dell'interazione campo-particella. Inviando un flusso in moto rigorosamente laminare che, data la particolare geometria del canale, dà luogo ad un profilo delle velocità di flusso di tipo parabolico, si provoca lo spostamento longitudinale dei componenti. La velocità di spostamento di ciascun componente dipende dall'altezza media l che esso assume all'interno del canale rispetto alla parete di accumulazione, normalizzata rispetto allo spessore del canale w . Qualitativamente, il componente X, a cui corrisponde un'altezza media l maggiore di quella del componente Y, uscirà per primo dal canale. I diversi componenti soggetti a frazionamento danno luogo ciascuno ad una propria condizione di stato stazionario, definita quantitativamente dalle rispettive altezze caratteristiche medie adimensionali λ definite come:

$$\lambda = \frac{l}{w} = \frac{kT}{Fw} \quad 1)$$

dove k è la costante di Boltzmann, T la temperatura assoluta, F la forza applicata e w è lo spessore del canale. Per la tecnica SdFFF, esplicitando opportunamente F , l'equazione caratteristica di λ è:

$$\lambda = \frac{k \cdot T}{m \cdot (1 - \rho / \rho_s) \omega^2 r \cdot w} \quad 2)$$

dove m è la massa del soluto, r è il raggio del rotore, ρ e ρ_s sono rispettivamente le densità dell'eluente e delle particelle. Dall'espressione di λ si deduce che in SdFFF l'altezza caratteristica media di banda è correlata attraverso relazioni esatte alle dimensioni e alla densità dell'analita che si separa e poiché λ è legata esattamente anche alla ritenzione R :

$$R = \frac{t^0}{t_r} = 6\lambda \left(\coth \frac{1}{2\lambda} - 2\lambda \right) \cong 6\lambda \quad 3)$$

da misure di tempi di ritenzione t_r si può stimare il diametro delle sfera equivalente d di un campione di particelle. Nel caso di frazionamenti eseguiti a campo costante ed in condizioni di elevata ritenzione ($\sim t_r > 3t^0$), dalle Eq. 2 e 3 si ha che [21]:

$$d = 3 \sqrt[3]{\frac{36kTt_r}{\pi\omega^2rw\Delta\rho t^0}} \quad 4)$$

dove t^0 è il tempo morto. Questa equazione è stata validata in molti studi usando campioni standard ben caratterizzati [21, 24-25]. Nel caso dell'eluizione a campo programmato secondo l'equazione:

$$S = S_0 \left(\frac{t_1 - t_a}{t - t_a} \right)^p \quad 5)$$

dove t_1 è il tempo in cui il campo resta costante, t_a è un parametro e p ($=8$) è la potenza secondo cui decade il campo, la conversione tra tempo di ritenzione e diametro della sfera equivalente delle particelle avviene attraverso [23]:

$$t_r = (p+1)t_1 \left\{ \frac{t^0}{6t_1\lambda_0} \right\}^{1/(p+1)} - pt_1 \quad 6)$$

dove λ_0 è il valore del parametro di ritenzione alle condizioni del campo iniziale S_0 .

Applicazioni della SdFFF accoppiata all'Etaa

Le applicazioni riportate in questa sezione costituiscono due esempi di possibile "speciazione" del materiale colloidale disperso. Per isolare le frazioni colloidali, oggetto delle indagini SdFFF-Etaa, i campioni ambientali devono essere opportunamente trattati (per i reagenti e i materiali usati v. Tabella 1).

Particolato atmosferico

La frazione di particolato atmosferico di dimensioni $\leq 2 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), è stato ottenuto dal particolato PM_{10} , raccolto dall'Arpa

Tabella 1 - Reagenti e materiali

Eluente e base per le soluz.	Acqua deionizzata di grado reagente Milli-Q (Millipore, Vimodrone, MI)
Tamponi a pH=7,5 e 8,5	NaHCO_3 (Carlo Erba RPE) + HCl 30% suprapur (Merck)
Filtri	Whatman 542 ($\varnothing = 20-25 \text{ mm}$) Membr. Durapore ($\varnothing = 0,1$ e $0,2 \text{ mm}$) VCTP01300 ($\varnothing = 0,1 \text{ mm}$) (Millipore Co., Bedford, MA)
Sali per fortific. il campione di particellato del Po	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (BDH Chemicals Ltd.)
Standard per le analisi Etaa e Icp-Aes	Soluzioni 1.000 mgL^{-1} dei vari metalli (BDH Chemical Ltd.)

nell'area urbana di Ferrara per deposizione su filtri in nitrato di cellulosa (diametro 47 mm). Da 30 filtri campionati in un arco di tempo di 30 giorni consecutivi tra il mese di gennaio e di marzo 2000, sono stati recuperati 56,63 mg di PM₁₀ sospesi in 50 mL di acqua deionizzata. La procedura per diluimento in scelta per non alterare le caratteristiche strutturali del particolato. La frazione di particelle con dimensioni $\leq 2 \mu\text{m}$ PM₂ (1.810 mgL⁻¹) è stata

isolata per sedimentazione gravitazionale [26-27] ed il suo contenuto di metalli è stato determinato mediante Icp-Aes (Tabella 2). La Figura 2 mostra un frattogramma, ovvero la risposta turbidimetrica UV in funzione del tempo [28], ottenuto dall'iniezione di 100 μL della frazione di PM₂ in SdFFF secondo i parametri riportati in Tabella 3. Questo frattogramma è dovuto all'iniezione di ~180 μg di campione, una quantità rappresentativa di un campione di aria campionata per circa 8 ore, relativamente alla frazione PM₂ ($\leq 2 \mu\text{m}$). Conoscendo le proprietà di scattering del particolato e di assorbanza alla lunghezza d'onda qui adottata (254 nm) si potrebbe convertire il segnale d'assorbanza UV in concentrazione, ottenendo quindi un metodo sensibile e rapido di analisi.

Le linee verticali presenti sul grafico indicano le frazioni raccolte ogni 1,5 minuti durante l'analisi SdFFF. Nella parte superiore della Figura 2 sono riportate le immagini Sem che ritraggono il materiale contenuto in alcune delle frazioni raccolte. Dall'osservazione delle foto, scattate tutte al medesimo ingrandimento, si deduce che il frazionamento dimensionale è avvenuto correttamente, eluendo particelle di dimensioni via via crescenti all'aumentare del tempo di analisi. Nelle frazioni 5 e 17 si osserva una leggera contaminazione da parte di particelle di dimensioni superiori rispetto alla maggioranza, ma questo non sorprende poiché rientra nella normale variabilità sperimentale dovuta alla manipolazione di campioni reali. Il frazionamento impiega circa 60 minuti per essere completato, anche se l'analisi è stata fermata dopo 100 minuti per assicurarsi che tutto il materiale iniettato fosse uscito dal canale. Su tutte le frazioni raccolte è stato determinato il contenuto di Pb, mediante spettroscopia di assorbimento atomico. L'Etaas è stato preferito all'Icp-Aes, in

Tabella 2 - Contenuto di metalli determinati mediante Icp-Aes nella frazione di particolato atmosferico PM₂

Elemento	mgL ⁻¹
Cd	22,0±1,6
Cr	70±5
Cu	296±5
Ni	246±5
Mn	80±8
Pb	884±55

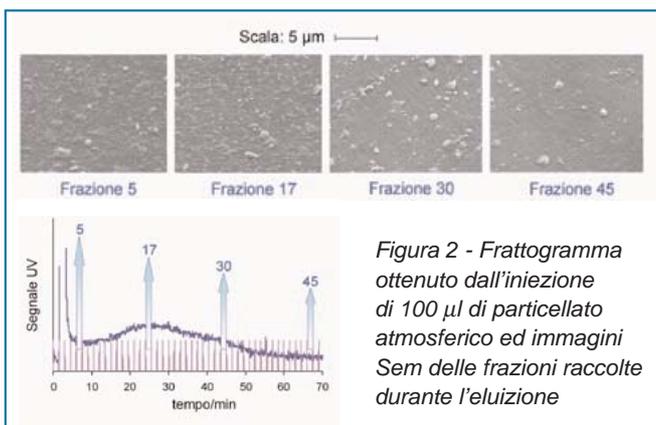


Figura 2 - Frattogramma ottenuto dall'iniezione di 100 μL di particolato atmosferico ed immagini Sem delle frazioni raccolte durante l'eluizione

quanto consente di raggiungere limiti di rivelabilità più bassi: pur essendo il Pb il metallo presente in quantità superiore rispetto agli altri metalli determinati sulla frazione originale PM₂ (vedi Tabella 1), la diluizione dovuta al frazionamento fa sì che la concentrazione nelle frazioni SdFFF sia molto bassa. Per questa ragione, in alcuni casi le frazioni SdFFF sono state riunite due a due e concentrate in rapporto 6:1 per evaporazione in bagno d'acqua termostata a 40 °C. Le condizioni operative per la determinazione del Pb sono riportate in Tabella 4.

La Figura 3a riporta il frattogramma ricostruito riportando sull'asse delle ordinate la quantità di Pb, espressa in ng, in funzione del tempo di eluizione. Visivamente c'è un buon accordo tra la traccia UV e quella in concentrazione di Pb, con qualche discrepanza non attribuibile ad errori sperimentali, a seguito di più verifiche; si nota inoltre che la quantità maggiore dell'elemento si trova in corrispondenza del tempo morto e nella parte finale del frattogramma. Questo risultato è giustificato da dati

Tabella 3 - Parametri operativi per la SdFFF

	Particelle atmosferiche	Particelle del Po
Campo iniziale (girimin ⁻¹) S ₀	1.000	200
Tempo di rilassamento (min)	10	5
Campo finale (girimin ⁻¹) S _f	1.000	200
t ₁ (min)	14	10
t _a (min)	-112	-53
Velocità di flusso (mLmin ⁻¹)	2	2

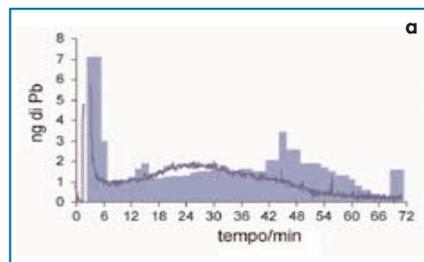
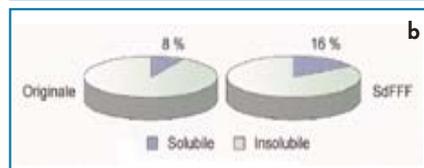


Figura 3
a) Contenuto di Pb nelle frazioni SdFFF (in funzione del tempo di eluizione) dovuto all'eluizione del campione di particolato atmosferico;



b) Contenuto di Pb valutato sul campione totale sia come adsorbito sul particolato sia nella parte disciolta

ottenuti da altre analisi condotte sul medesimo campione PM₂. Quando il particolato viene posto in equilibrio con una fase acquosa "pura", parte del Pb presente passa in soluzione, secondo un rapporto di ripartizione che dipende dalle condizioni chimico-fisiche che si instaurano, che in particolare per il Pb sono piuttosto sfavorevoli: solo circa l'8% viene solubilizzato dall'acqua deionizzata (vedi Figura 3b).

Questa quantità è stata determinata sulla soluzione ottenuta dalla filtrazione del particolato su membrane con dimensioni dei pori pari a 0,1 μm . L'analisi SdFFF prevede anch'essa una fase di equilibrio del campione iniettato con la fase mobile (acqua deionizzata) che dura 5 minuti, durante i quali la frazione solubile del Pb passa in soluzione. Quando il flusso di fase mobile viene riattivato, ciò che è passato in soluzione non viene trattenuto dal campo centrifugo e verrà quindi eluito e rac-

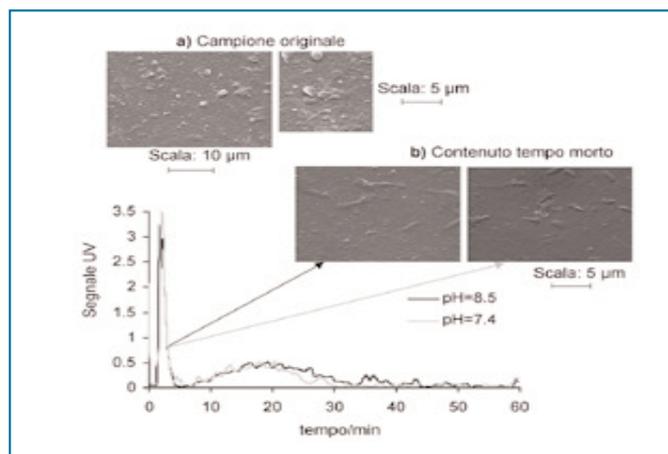


Figura 4 - Frattogramma ottenuto dall'iniezione di 50 µl di sospensione concentrata di materiale particolato colloidale raccolto ed isolato dal fiume Po. Le due curve sono state ottenute eluendo il materiale con due eluenti tamponati a rispettivamente a pH = 7,4 e 8,5. Le foto Sem sono state scattate rispettivamente sulla sospensione colloidale iniettata nella SdFFF (a) e sul contenuto delle frazioni SdFFF raccolta in corrispondenza del tempo morto (b)

colto proprio nella frazione corrispondente al tempo morto. La quantità di Pb determinato in questa frazione era pari al 16% del totale. Si è trovato un buon riscontro qualitativo (8% cfr. 16%), considerando che il tempo di contatto tra l'eluente "puro" ed il solido durante la fase di equilibrio dell'analisi SdFFF è stato più lungo di quello atteso per l'analisi sul campione PM_{2.5}. Mediante la determinazione della quantità presente nel materiale iniettato e quello ritrovato in ogni singola frazione, si è valutato il bilancio di massa per il Pb, ottenendo un recupero del 90% circa. Questo risultato è più che soddisfacente considerando i complessi aspetti sperimentali di questo tipo di analisi, non ultima la possibilità di perdere materiale per fenomeni di adesioni sulle superfici del canale di frazionamento.

Particolato sospeso nel Fiume Po

L'acqua è stata campionata dal fiume Po (località Pontelagoscuro, FE) mediante una bottiglia di Van Dorm, a 2 m di profondità dalla superficie. Il pH, l'alcalinità, la durezza e la conducibilità sono stati successivamente misurati in laboratorio e risultavano essere, rispettivamente: 7,9, 283,92 mgL⁻¹ NaHCO₃, 18,7 gradi francesi e 455 µS. Il campione è stato filtrato su filtri di carta Whatman 542 (diametro nominale dei pori 20-25 µm) ed il filtrato è stato concentrato (104:1) mediante un'ulteriore filtrazione su membrana Durapore 0,2 µm. La concentrazione dei solidi sospesi nel campione originale del fiume Po, nell'intervallo dimensionale 0,2-25 µm era di 7,50 mgL⁻¹. La frazione colloidale (particelle con diametro

≤1 µm, concentrazione della sospensione: 530 mgL⁻¹), isolata per sedimentazione gravitazionale [26-27], è stata ulteriormente concentrata (rapporto 10:1) per centrifugazione a 3.500 girimin⁻¹ per 15 minuti.

La Figura 4 mostra i frattogrammi ottenuti dall'iniezione nel sistema SdFFF di 50 µL della sospensione colloidale concentrata e frazionata con i due diversi eluenti tamponati rispettivamente a pH= 7,4 e 8,5. Il frazionamento impiega circa 40 minuti per essere completato, anche se l'analisi è stata fermata dopo 60 minuti per assicurarsi, anche in questo caso, che tutto il materiale iniettato uscisse dal canale. Entrambi i frattogrammi esibiscono un massimo dopo 20 minuti di analisi. È importante notare che la forma dei due frattogrammi non cambia al variare del pH, da cui si presume che il frazionamento in base alle dimensioni resti inalterato.

Durante le analisi sono state raccolte, anche in questo caso, delle frazioni ogni 1,5 minuti ed in alcuni casi il loro contenuto è stato osservato al microscopio a scansione elettronica Sem, previa filtrazione su membrane con pori di 0,1 µm Millipore. Alcune immagini Sem sono riportate nella parte superiore della Figura 4. Esse mostrano il contenuto della sospensione colloidale utilizzata per le iniezioni SdFFF (a). Sono presenti particelle con dimensioni ≥ 2-3 µm, ma esse appaiono piatte, così che la loro massa di galleggiamento dovrebbe corrispondere al diametro della sfera equivalente di diametro di circa 1 µm. Le altre immagini (b) si riferiscono al contenuto delle frazioni raccolte in corrispondenza del tempo morto (≈4,5 min). Si può osservare in questo caso che le particelle raccolte hanno sia forme sia dimensioni simili, solitamente minori di 1 µm, a prescindere dal pH dell'eluente usato. Ciò è stato verificato anche su altre frazioni raccolte durante l'analisi a conferma che il materiale particolato dei campioni naturali è stato frazionato rispetto alla massa nello stesso modo, indipendentemente dalla composizione dell'eluente (diverso pH). Talvolta è stata osservata la presenza di materiale organico, probabilmente batteri o piccoli organismi viventi.

Le Tabella 4 riporta il contenuto dei metalli Al, Fe e Mn, determinato mediante Etaas nelle frazioni corrispondenti al tempo morto. Si può osservare che per tutti i metalli considerati la loro concentrazione a pH=8,5 è maggiore di quella determinata a pH=7,4. Poiché il segnale turbidimetrico non cambia, risulta plausibile l'ipotesi che la concentrazione di particelle non cambi, ma che alcuni ioni siano solubilizzati. Per indagare e confermare ulteriormente l'effetto del pH sulla distribuzione

Tabella 4 - Parametri usati per la spettroscopia ad assorbimento atomico*

Parametri	Step				
	Essiccamento	Incenerimento	Atomizzazione	Pulizia	Raffreddamento
Temp. per Al (°C)	100	1.250	2.400	2.600	20
Temp. per Fe (°C)	100	1.100	2.400	2.600	20
Temp. per Mn (°C)	100	1.000	2.200	2.600	20
Temp. per Cu (°C)	100	1.000	2.300	2.600	20
Temp. per Cr (°C)	100	1.250	2.400	2.600	20
Temp. per Pb (°C)	100	600	2.400	2.700	20
Ramp time (sec)	15	15	0	1	1
Hold time (sec)	a) 50; b) 40	30	5	3	10

* La misura dell'adsorbimento avviene durante lo stadio di atomizzazione
a) Al, Cr, Mn, Pb; b) Fe e Cu

Tabella 5 - Contenuto di elementi determinati nella frazione SdFFF raccolta nel picco corrispondente al tempo morto*

Elementi mgL ⁻¹	(pH 7,4) mgL ⁻¹	(pH 8,5) mgL ⁻¹
Al	28,6±0,5	75,8±0,5
Fe	9,0±0,4	30,0±0,5
Mn	2,4±0,3	3,0±0,4
Cu	11,1±0,5	23,2±0,5
Cr	9,7±0,5	25,0±0,5

* I dati di Cu e Cr derivano dalla separazione delle sospensioni fortificate

degli elementi contenuti nel particolato durante l'eluizione SdFFF, poiché il contenuto originale di metalli nella frazione colloidale era basso, esso è stato fortificato equilibrando 20 mL della sospensione colloidale con 2,5 mgL⁻¹ di Cu(NO₃)₂ e Cr(NO₃)₃, per 16 ore. La sospensione è stata suddivisa in due aliquote da 10 mL ed ognuna è stata filtrata su filtri VCTP01300.

Il materiale solido ri-

tenuto sui due filtri è stato rispettivamente sospeso uno nel tampone HCO₃⁻ a pH 7,4 e l'altro in quello a pH 8,5. Le nuove sospensioni fortificate sono state separate mediante SdFFF, utilizzando come eluente le due diverse soluzioni tampone a pH 7,5 e a pH 8,5 rispettivamente, nelle medesime condizioni di frazionamento utilizzate precedentemente.

I frattogrammi ottenuti anche in questo caso non hanno mostrato variazioni nei profili di eluizione, ma solo l'indagine Etaas ha evidenziato una maggiore presenza di Cu e Cr nella frazione corrispondente al tempo morto determinata durante l'eluizione a pH=8,5 (vedi Tabella 5). Questi studi sono ovviamente solo preliminari in quanto è noto che l'adsorbimento di metalli sulla superficie di solidi sospesi è un fenomeno complesso in cui bisogna tener conto, ad esempio, degli eventuali equilibri di precipitazione di idrossidi, della formazione di possibili complessi con materiale organico probabilmente presente e della forza ionica del mezzo in cui avviene la reazione di adsorbimento [29].

Conclusioni

Le tecniche SdFFF è un utile strumento per separare dimensionalmente campioni di particolati ambientali, che, se unita a tecniche identificative specifiche, come ad esempio l'Etaas, consente studi innovativi sulla speciazione dei metalli adsorbiti sul materiale particolato.

Si tratta, nel suo insieme, di una metodologia separativo-caratterizzante molto versatile, applicabile a campioni di diversa origine con minime modifiche di approccio, non distruttiva nei confronti del materiale particolato se non nella fase finale di analisi all'Etaas. Il metodo separativo proposto ha grandi potenzialità nell'ambito delle analisi di interesse ambientale poiché consente di determinare rapidamente la distribuzione dimensionale delle particelle di particolato atmosferico o sospeso in corpi idrici di dimensioni inferiori a 1-2 µm.

L'uso congiunto della tecnica Etaas con la SdFFF, grazie ai favorevoli limiti di rivelabilità della tecnica spettroscopica (alternativamente si potrebbe ricorrere all'Icp-Aes), permette una rapida determinazione del carico di metalli sia nella fase solubile sia insolubile. Inoltre è possibile determinare la distribuzione dei metalli in funzione delle dimensioni delle particelle, con una procedura analitica che può essere validata

in termini di precisione ed accuratezza. Si è visto che l'impiego di eluenti tamponati a diverso pH - ma si potrebbero utilizzare anche complessanti specifici - permette di studiare l'estrazione selettiva dei metalli dal materiale particolato e la loro distribuzione in differenti forme chimiche attraverso la distribuzione dimensionale del campione. La prospettiva di correlare l'adsorbimento e il rilascio dei metalli da parte dei colloidi naturali con le loro dimensioni e col pH del sistema porterà ad una conoscenza più approfondita del destino dei metalli in tracce nei sistemi naturali.

Bibliografia

- [1] E. Mészáros, *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*, Akadémiai Kiadó Eds., Budapest, 1999
- [2] G. Brümmer *et al.*, *Geoderma*, 1983, **31**, 337.
- [3] M.B. McBride, *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [4] R.G. Ford *et al.*, in *Adv. Agron.*, D.L. Sparks (Ed.), 2001, **74**, 41.
- [5] W. Lund, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1990, **337**, 557.
- [6] A.M. Ure, *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 1990, **337**, 577.
- [7] Ph. Quevauviller *et al.*, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1993, **51**, 129.
- [8] Y.-T. Kwon *et al.*, *Microchem. J.*, 2001, **68**, 135.
- [9] M.K. Pham, J.-M. Garnier, *Environ. Sci Technol.*, 1998, **32**, 440.
- [10] B.T. Hart, T. Hines, *Trace Elements in Rivers*, in *Trace Elements in Natural Waters*, B. Salbu, E. Steinnes (Eds.), CRC Press, New York, 1992.
- [11] P.M. Reid *et al.*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, **54**, 131.
- [12] I.V. Perminova *et al.*, *Water Res.*, 1998, **32**, 872.
- [13] Y.P. Chin *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, **28**, 1853.
- [14] J. Peuravuori, K. Pihlaja, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **337**, 133.
- [15] D.B. Wagoner *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 937.
- [16] R. Beckett *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 1987, **21**, 289.
- [17] R. Beckett *et al.*, *J. Chromatogr.*, 1991, **550**, 787.
- [18] P.J.M. Dycus *et al.*, *Sep. Sci. Technol.*, 1995, **30**, 1435.
- [19] T. Klein, R. Niessner, *Mikrochim. Acta*, 1998, **129**, 47.
- [20] J.C. Giddings *et al.*, *Analysis of Biological Macromolecules and Particles by Field-Flow Fractionation*, in D. Glick (Ed.), *Methods of Biochemical Analysis 26*, J. Wiley & Sons, New York, 1980, 79.
- [21] J.C. Giddings *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 1983, **92**, 66.
- [22] J.C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.*, 1984, **19**, 831.
- [23] *Field-Flow Fractionation Handbook*, M. Schimpf (Eds.), J. Wiley & Sons, New York, 2000.
- [24] J.J. Kirkland, W.W. Yau, *Science*, 1982, **218**, 121.
- [25] K.D. Caldwell, *Field-flow Fractionation of Particles*, *Modern Methods of Particle Size Analysis*, in H.G. Barth (Ed.), J. Wiley & Sons, New York, 1984, 211.
- [26] T. Allen, in *Particle Size Measurements*, 3° Ed., Chapman and Hall, London, 1981.
- [27] F. Dondi *et al.*, *Chromatographia*, 1998, **48**(9/10), 643.
- [28] C. Contado *et al.*, *Colloids and Surfaces A*, 1997, **120**, 47.
- [29] *Aquatic Surface Chemistry*, W. Stumm (Ed.), J. Wiley & Sons, New York, 1987.