



Catia Contado, Antonella Pagnoni
Dipartimento di Chimica
Università di Ferrara
Catia.Contado@unife.it

ANALISI DIMENSIONALE DI NANOPARTICELLE DI TiO_2 CONTENUTE IN UNA LOZIONE SOLARE

In assenza di metodi ufficiali, si propone un metodo relativamente veloce, semplice e poco costoso per determinare la distribuzione dimensionale di particelle di TiO_2 contenute in una lozione solare. FlowFFF ed ICP-AES sono le tecniche analitiche utilizzate.

Le nanoparticelle sono impiegate con successo già da anni in moltissimi ambiti, dalla ricerca e sviluppo all'innovazione tecnologica e alla vita quotidiana. Con il termine nanoparticelle s'intende quella classe di particelle di dimensioni inferiori a 100 nm ed il loro impiego sta portando alla nascita di una nuova generazione di prodotti con qualità e prestazioni fino ad oggi sconosciute che promettono importanti benefici per la società.

Le nanoparticelle potrebbero però avere effetti avversi sulla salute umana e sull'ambiente [1-2]. Esse, a differenza delle particelle di più grandi dimensioni, vengono "assimilate" dal corpo umano facilmente poiché possono attraversare le membrane cellulari e, una volta raggiunto il torrente sanguigno, possono essere trasportate all'interno del corpo e venire adsorbite dagli organi vitali come cuore, reni, fegato, milza e polmoni. Inoltre, le nanoparticelle possono penetrare anche all'interno delle cellule dove, se "catturate" dai mitocondri e dai nuclei, possono causare i danni peggiori [3-5]. Crescente è quindi anche la preoccupazione per gli effetti che le nanoparticelle possono avere sulla salute dell'uomo.

Tra gli innumerevoli tipi di nano-materiali il biossido di titanio, TiO_2 , è ampiamente utilizzato poiché è considerato insolubile, altamente stabile, non-reattivo con altri materiali, termicamente stabile, non infiammabile, di basso costo e di basso impatto ambientale.

Nei prodotti solari il TiO_2 è utilizzato come schermo protettivo soprattutto contro i raggi UV-B ma anche come discreta protezione verso i raggi UV-A. Esso offre un'eccellente protezione grazie ad un buon bilanciamento tra riflessione ed assorbimento, associata ad una soddisfacente trasparenza poiché ha una buona trasmissione tra i 400 ed i 700 nm, aumentata dalla riduzione delle dimensioni delle particelle, di solito 10-20 nm (vedi Fig. 1a). Il TiO_2 è il solo filtro inorganico consentito dalla legislazione europea e può essere utilizzato fino ad una concentrazione massima del 25% [6]. Studi recenti tuttavia hanno dimostrato che le nanoparticelle di TiO_2 non sono completamente innocue per l'organismo umano ed i loro effetti tossici dipendono sia dalla dose che dalle dimensioni. Ad esempio, sulla pelle umana le particelle di 20 nm sono foto-attive, possono produrre radicali liberi che potrebbero causare la completa distruzione del DNA

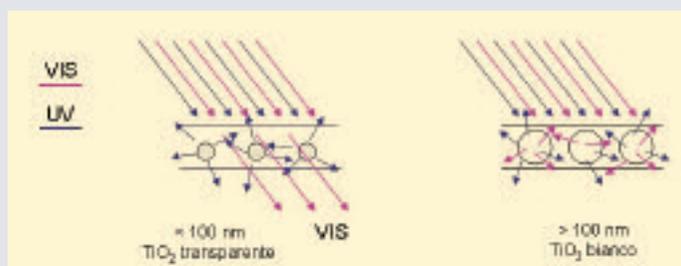


Fig. 1 - Effetto combinato della dimensione delle particelle di TiO_2 e del colore visibile e della lunghezza d'onda della luce incidente

delle cellule della pelle anche a bassi dosaggi ed in assenza di esposizione all'UV [7-9].

Sollecitato dall'attuale diffuso impiego delle nanoparticelle, c'è un crescente bisogno ed interesse nel trovare tecniche in grado di caratterizzare dimensionalmente le particelle nel "nano-range" e tali tecniche devono essere in grado di rivelare sia la presenza di particelle "primarie" che di aggregati. Esistono metodi consolidati per la caratterizzazione dimensionale che misurano campioni solidi/secchi ed umidi; le tecniche di dimensionamento più comuni comprendono le tecniche basate sui laser.

Le tecniche di frazionamento in campo-flusso (Field Flow Fractionation - FFF) sono una valida alternativa poiché nel loro insieme sono in grado di separare campioni in un intervallo dimensionale che va da 10^3 dalton fino a $100 \mu\text{m}$ [10]. La separazione dei componenti avviene in maniera non distruttiva, così che l'eluato può essere raccolto ed il suo contenuto analizzato o/e usato ulteriormente. Le tecniche di eluizione FFF differiscono per il campo di forze fisiche esterno applicato, responsabile della separazione dei componenti dei campioni.

A conoscenza degli autori, attualmente non ci sono metodi ufficiali per determinare quantitativamente il TiO_2 nei cosmetici solari, né, cosa più importante, metodi in grado di fornire la distribuzione dimensionale delle particelle di TiO_2 . Questo studio propone un metodo relativamente rapido e completo per accertare la presenza di nanoparticelle di TiO_2 in prodotti solari. La strategia proposta prevede un'analisi quantitativa del contenuto di TiO_2 ed un'estrazione con solvente per isolare le nanoparticelle di TiO_2 dal prodotto commerciale, con limitato uso di solventi organici. Le nanoparticelle restano durante l'intera procedura ben disperse come richiesto nelle formulazioni cosmetiche. Si procede quindi al loro frazionamento con la tecnica FlowFFF, che fornisce una distribuzione dimensionale che dovrebbe ben rappresentare lo stato di aggregazione delle nanoparticelle nel prodotto cosmetico "tal quale" quando applicato sulla pelle umana. L'abilità della FFFF di separare le particelle di TiO_2 in un ampio intervallo dimensionale è provata [12]. La rivelazione del frazionamento è stata eseguita on-line con un rivelatore UV-vis e, per ora, off-line con il rivelatore specifico ICP-AES. La rivelazione elementare specifica dà

la quantità di Ti presente nelle particelle del campione, così che il profilo registrato nel frattogramma è indipendente dai fenomeni di scattering di Mie, che si hanno quando si rivelano delle nanoparticelle con l'UV. Se il profilo di concentrazione del Ti determinato via ICP-AES è ben correlato con la rivelazione UV, il profilo continuo registrato online con l'UV può essere processato per ottenere la distribuzione dimensionale delle particelle (PSD) [13].

Alcuni dettagli sperimentali

Mineralizzazione della lozione solare commerciale:

procedura al microonde

Una quantità accuratamente pesata di circa 0,1 g di Nivea Sun 50+ è stata posta in un recipiente asciutto di TFM (vedi Tab. 1 per i pesi esatti) per la digestione assistita in microonde. Si sono provate due diverse miscele di acidi.

Metodo 1: alla lozione solare sono stati aggiunti 6 ml di HNO_3 concentrato assieme a 2 ml di H_2O_2 30% e 2 ml di HBF_4 . I recipienti di TFM (una forma termicamente resistente di Teflon) sono stati sigillati e posti in un rotore ad alta pressione, quindi in un forno a microonde (ETHOS 900 Milestone microwave digestion oven, FKV Milestone, Milan, Italy) per il quale è stato utilizzato un programma di digestione ottimizzato (vedi Tab. 2).

Metodo 2: alla lozione solare sono stati aggiunti 6 ml di HNO_3 concentrato assieme a 3 ml di HF concentrato ed 1 ml di H_2O_2 30%;

Tab. 1 - Determinazione ICP-AES del TiO_2 nella lozione solare: dati della mineralizzazione. Ciascun numero riportato nelle colonne 3 e 4 sono il risultato di tre misure replicate fatte sullo stesso campione. Reprinted with permission *Anal. Chem.*, 2008, 80, 7594-7608. Copyright 2008 American Chemical Society

N°	Quantità di lozione pesata (g)	Ti conc. (mg/L)	TiO_2 nel solare (% p/p)
<i>Metodo 1</i>			
1	0,1200	7,13	4,955
2	0,1783	10,3	4,818
3	0,1200	7,01	4,872
4	0,1862	10,5	4,703
Media			4,84
Dev. Stan			0,11
<i>Metodo 2</i>			
1	0,1380	7,97	4,817
2	0,1218	6,83	4,677
3	0,1210	6,45	4,446
Media			4,65
Dev. Stan			0,19

anche in questo caso i recipienti sigillati sono stati trattati come nel precedente metodo 1. Ai campioni raffreddati sono stati aggiunti 1,5 g di H_3BO_3 ed i recipienti sono stati riposti in forno a microonde per altri 5 minuti ad una potenza di 300 W.

Al termine del programma di digestione, per entrambi i metodi, i campioni raffreddati sono stati trasferiti in matracci tarati (50 ml) senza filtrarli, diluendoli con acqua deionizzata.

Estrazione con solvente delle particelle di TiO_2 dalla lozione solare

L'estrazione delle particelle di TiO_2 dalla lozione solare (Nivea Sun 50+) è stata eseguita usando una miscela ternaria acqua/metanolo/esano (20/20/10) [14] su quantità variabili di lozione (vedi Tab. 3) con un volume di estrazione totale di 50 mL. L'estrazione è stata eseguita con l'aiuto di una sonda ad ultrasuoni ad immersione (Microson ultrasonic cell disruptor - Model XL2000, Misonix, Farmingdale, NY) (50 W, 22 kHz) con una punta di 0,48 cm. L'ampiezza delle vibrazioni degli ultrasuoni è stata impostata al 50% della massima potenza nominale. La lozione solare è stata dapprima dispersa in 20 mL di acqua deionizzata, sonicata per 15 sec (campioni I e II), 30 sec (campione III) e 60 sec (campioni IV e V), quindi sono stati aggiunti 20 mL di metanolo e nuovamente sonicata per lo stesso tempo usato nello stadio precedente (15, 30 e 60 sec rispettivamente). La sospensione è stata trasferita in un imbuto separatore dove sono stati aggiunti 10 mL di esano. La sospensione è stata agitata vigorosamente per 1 minuto e lasciata equilibrare per 1 ora. L'intera procedura è stata eseguita a temperatura ambiente. Le fasi organica ed acquosa sono state separate ed il contenuto di Ti della fase acqua/metanolo è stato determinato con l'ICP-AES (Perkin-Elmer Optima 3100 XL). Il metanolo presente è stato eliminato per evaporazione sotto vuoto con un Rotavapor (temperatura del bagno 50 °C). La concentrazione finale di Ti nelle cinque frazioni acquose è stata nuovamente determinata con l'ICP-AES, poiché esse sono le frazioni che sono state iniettate direttamente nel sistema FIFFF. Tutti i risultati sono riportati in Tab. 3.

Tab. 2 - Programma di temperature del forno a microonde applicato per la mineralizzazione della lozione solare. Reprinted with permission *Anal. Chem.*, 2008, 80, 7594-7608. Copyright 2008 American Chemical Society

Tempo (min.)	Potenza (W)	T (°C)
1	250	120
1	0	120
5	250	140
4	400	220
3	550	220
5	300	220

Discussione dei risultati

Preparazione e caratterizzazione del campione prima dell'analisi FIFFF

La quantità totale di TiO_2 presente nella lozione solare commerciale è stata determinata dapprima con l'ICP-AES sui campioni mineralizzati. I risultati sono riportati in Tab. 1 e sono distinti a seconda del metodo di mineralizzazione applicato.

I due metodi di mineralizzazione sono equivalenti; il "Metodo 1" è più veloce poiché, usando l' HBF_4 , si ha un'azione sul campione simile a quella dell' HF , ma in condizioni tamponate. Nel "Metodo 2" l' H_3BO_3 è aggiunto per rendere le condizioni di pH della soluzione più blande prima dell'analisi all'interno dell'ICP-AES. Le determinazioni ICP-AES, eseguite in triplicato su 4 diversi campioni hanno dato con il "Metodo 1" una percentuale media di TiO_2 di $4,84 \pm 0,11\%$ p/p, mentre le 3 porzioni trattate con il "Metodo 2" hanno dato $4,65 \pm 0,19\%$ p/p di TiO_2 . La media dei due valori dà un contenuto di TiO_2 nella formulazione commerciale del 4,75% p/p.

Il valore medio cade all'interno dei limiti imposti dalla legislazione europea ed è in accordo con i dati dichiarati da altri produttori e relativi ad analoghe formulazioni che riportano un contenuto medio di TiO_2 tra il 2% ed il 5,7% p/p.

Per ottenere un campione nella forma più opportuna per l'analisi dimensionale via FIFFF, una porzione rappresentativa delle particelle

Tab. 3 - Dati di estrazione del TiO_2 . Le concentrazioni riportate nelle colonne 4 e 7 sono state ottenute da misure all'ICP-AES, eseguite in triplicato su ciascun campione. I dati riportati in colonna 3 sono stati calcolati assumendo un contenuto medio di TiO_2 nella lozione solare di 4,84% (vedi Tab. 1 - riga 7). Reprinted with permission *Anal. Chem.*, 2008, 80, 7594-7608. Copyright 2008 American Chemical Society

N°	Quantità di lozione solare pesata (g)	TiO_2 nella lozione solare (mg)	Ti conc. in MetOH/w (mg/L)	Tempo di sonicazione: steps I & II (sec)	TiO_2 resa di estrazione (% w/w)	Ti conc. in acqua (mg/L)
I	0,1724	8,34	11,3	15	8,14	35,9
II	0,3043	14,72	19,2	15	7,83	50,4
III	0,4530	21,91	59,6	30	15,88	79,2
IV	0,2172	10,51	36,8	60	20,45	126,3
V	0,5200	25,15	92,5	60	21,47	253,3

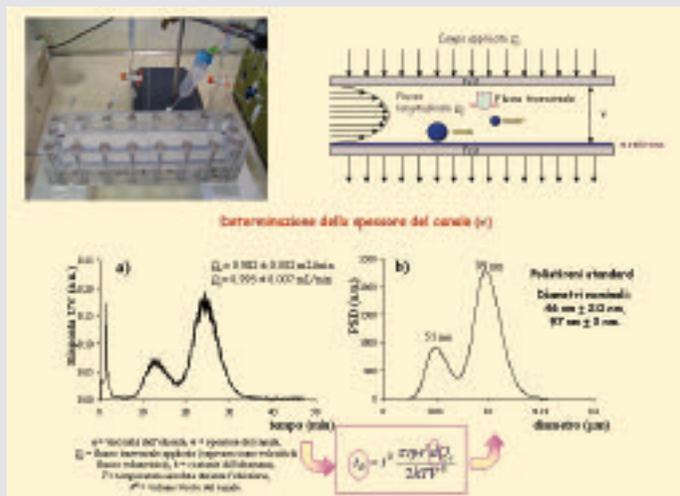


Fig. 2 - Foto della cella FIFFF e rappresentazione schematica della sezione del canale. a) Frattogramma ottenuto dall'iniezione di polistireni standard. b) Distribuzione dimensionale (PSD) ottenuta dal frattogramma: conoscendo le dimensioni delle particelle si è retrocalcolato lo spessore del canale: $w=0,186 \text{ cm}$

di TiO_2 è stata isolata dalla lozione commerciale con una procedura di estrazione con solvente. La Tab. 3 riporta la concentrazione di Ti delle sospensioni acquose determinate mediante ICP-AES in triplicato, come risultato di 3 misure (9 dati). I dati riportati in colonna 6 (Tab. 3) mostrano che aumentando il tempo di sonicazione durante la fase di dissolvimento in acqua o dopo l'aggiunta di metanolo nella procedura di estrazione, è possibile aumentare la quantità di particelle di TiO_2 estratte. Le rese di estrazione mostrano che l'estrazione delle particelle di TiO_2 è stata circa triplicata aumentando il tempo di sonicazione da 15 sec a 60 sec. Alcune prove sono ancora in corso per verificare se questo 20% può essere ulteriormente migliorato mantenendo la sospensione refrigerata, aumentando la potenza ed il tempo di sonicazione, e se questo può essere fatto senza compromettere l'integrità delle particelle ma solo distruggendo gli aggregati. L'esano non permette il trasferimento quantitativo di tutti i componenti organici della formulazione commerciale nella fase organica, tuttavia queste sostanze organiche non note che restano in fase acquosa aiutano a mantenere la sospensione molto stabile e rendono possibile l'uso della sola acqua deionizzata come eluente nel frazionamento FIFFF. Le sospensioni sono risultate stabili anche dopo aver rimosso il metanolo per evaporazione.

Analisi FIFFF

Prima di procedere al frazionamento FIFFF degli estratti si è determinato lo spessore effettivo del canale FIFFF analizzando particelle di polistirene standard di dimensioni certificate; si è trovato uno spessore w pari a $0,186 \text{ }\mu\text{m}$. (vedi Fig. 2). Si è provveduto inoltre a verificare la fattibilità del frazionamento FIFFF e della rivelazione specifica con l'ICP-AES di particelle di TiO_2 separando due diversi materiali certificati.

La Fig. 3(a-c) riporta il primo risultato sperimentale ottenuto dall'iniezione di $20 \text{ }\mu\text{l}$ dell'estratto II, contenente le particelle di TiO_2 (384 ng di Ti - Tab. 3, linea 3). La sospensione è stata mescolata vigorosamente con un vortex per 1 min. prima dell'iniezione. Il flusso trasversale (campo applicato) era di $Q_C=0,899\pm 0,002 \text{ mL/min}$. e la velocità di flusso longitudinale $Q_L=1,056\pm 0,002 \text{ mL/min}$. Durante l'analisi l'eluato è stato raccolto ogni 3 minuti così che ciascuna frazione aveva un volume di $\sim 3 \text{ mL}$; la concentrazione di Ti è stata determinata con l'ICP-AES, dopo una diluizione fissa (1:5) con acqua deionizzata. Il profilo della concentrazione del Ti determinata dall'ICP-AES, il cui asse è riportato sul lato destro del grafico, segue abbastanza bene il profilo UV, anche se la quantità di Ti determinata all'interno di ciascuna frazione è vicina al limite di rivelabilità. Dal punto di vista separativo, il profilo del frattogramma non è ben risolto dal tempo morto, ma è stato ugualmente convertito in distribuzione dimensionale di massa (PSD). La conversione avviene trasformando l'asse dei tempi del frattogramma in un asse di diametri della sfera equivalente, secondo la relazione riportata in Fig. 2. Il risultato (grafico b) mostra una curva che va da 0 fino a ca. 300 nm , intervallo che corrisponde abbastanza bene alla varietà di dimensioni delle particelle ed aggregati osservata con il SEM nella foto del campione totale prima del frazionamento (foto c). Ovviamente la PSD calcolata è solo indicativa poiché il picco del tempo morto, in cui confluiscono le particelle non trattenuate, non è stato rimosso dal frattogramma prima della conversione. Questa separazione preliminare ha permesso di stabilire gli obiettivi per migliorare la qualità dell'analisi FIFFF-ICP-AES, cioè: 1) migliorare la disgregazione del campione prima dell'iniezione in FIFFF, 2) frazio-

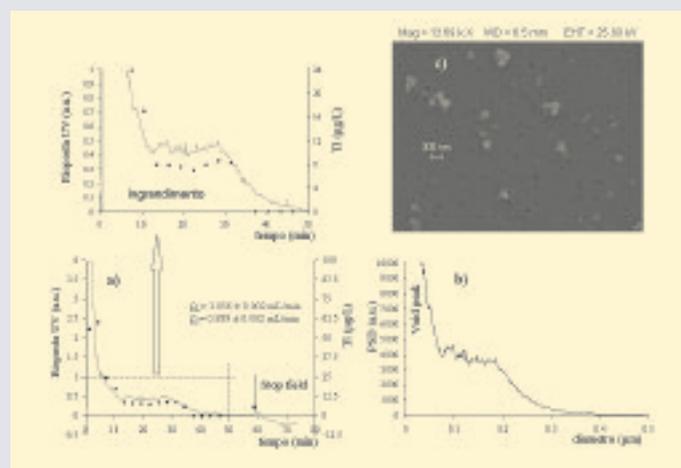


Fig. 3 - a) Frattogramma FIFFF (linea grigia) ottenuto dall'iniezione di particelle di TiO_2 estratte dalla lozione solare (estratto II, 384 ng di Ti - Tab. 3). Eluente: acqua deionizzata, velocità di flusso $Q_L=1,056\pm 0,002 \text{ mL/min}$., campo applicato $Q_C=0,899\pm 0,002 \text{ mL/min}$, $Q_C/Q_L=0,85$, UV range=0,05, frazioni raccolte ogni 3 min. Concentrazione del Ti ($\mu\text{g/L}$) determinata all'ICP-AES (simboli neri); b) distribuzione dimensionale delle particelle (PSD) di TiO_2 del campione rappresentato in a); c) foto SEM del campione iniettato (ingrandimento 13 690 - SEM ZEISS EVO 40)

nare una quantità maggiore di campione così da effettuare le determinazioni ICP-AES senza diluire le frazioni, ovvero avere una concentrazione di Ti nelle frazioni lontana dal limite di rivelabilità, 3) migliorare la risoluzione della separazione FIFFF.

Per valutare l'efficacia della procedura di disgregazione degli aggregati/agglomerati prima dell'iniezione, l'estratto V è stato sonicato con la sonda per 1 minuto come durante il processo di estrazione. La quantità iniettata all'interno del canale FIFFF era di 5.066 µg di Ti. Le condizioni di separazione erano: flusso trasversale (campo applicato) $Q_C \approx 1,5$ mL/min., flusso longitudinale $Q_L \approx 2,0$ mL/min. La Fig. 4a riporta due frattogrammi, che presentano un picco ben distinto posizionato a ca. 6-7 min., dovuto all'eluizione di particelle di Ti come confermato dall'analisi ICP-AES. Il lieve spostamento tra i due frattogrammi è dovuto alle diverse condizioni di flusso. Durante la prima separazione (linea grigia), sono state raccolte delle frazioni, che sono state analizzate con l'ICP-AES senza diluizione (vedi grafico b). I valori di concentrazione di Ti erano tutti più alti della precedente analisi. L'ampio intervallo delle concentrazioni utilizzate per la calibrazione ha richiesto l'impiego di una curva di regressione quadratica per interpolare i dati, la cui equazione è riportata in Fig. assieme al coefficiente di correlazione. Il limite di rivelabilità calcolato [15-16] era di 10,6 µg/L di Ti; solo il contenuto della ultime 4 frazioni era attorno a questo valore mentre in tutte le altre era maggiore del limite di quantificazione ($L_Q = 23$ µg/L). Confrontando la quantità di Ti determinata nelle frazioni rispetto a quella iniettata si è valutato un recupero dell'85%. Questo valore è inferiore al 100% ma la quantità di Ti contenuta nella prima frazio-

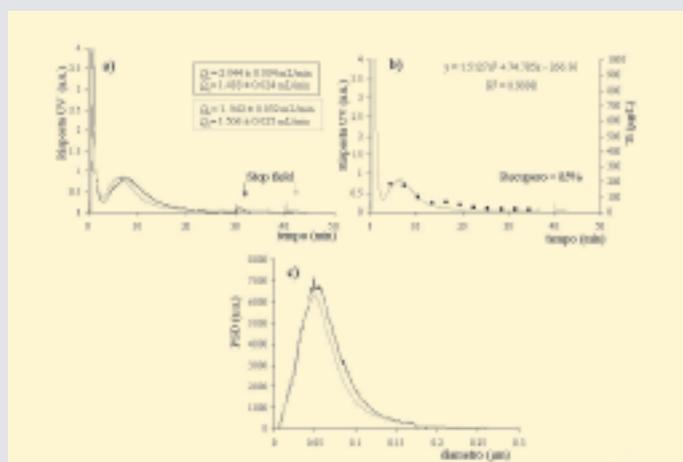


Fig. 4 - a) Separazioni FIFFF ripetute iniettando le particelle di TiO_2 estratte dalla lozione solare (estratto V, 5066 ng of Ti - Tab. 3) sonicato per 60 sec. Eluente: acqua deionizzata, velocità di flusso $Q_L = 2,097 \pm 0,008$ mL/min., campo applicato $Q_C = 0,857 \pm 0,008$ mL/min., $Q_C/Q_L = 0,41$, UV range=0,05, b) frazioni raccolte ogni 1,5 min. dall'analisi rappresentata in grigio: Concentrazione del Ti (µg/L) determinata all'ICP-AES (simboli neri); c) distribuzione dimensionale delle particelle (PSD) del campione rappresentato in a). Reprinted with permission *Anal. Chem.*, 2008, 80, 7594-7608. Copyright 2008 American Chemical Society

ne (tempo morto) non è stata considerata poiché la frazione è andata perduta. Il grafico c riporta le distribuzioni dimensionali; in questo caso le dimensioni medie sono di circa 50 nm, che è un risultato in linea con quanto osservato al SEM; il trattamento di sonicazione ha distrutto un maggior numero di aggregati.

Per migliorare la risoluzione separativa, si è separato nuovamente l'estratto V (5,066 µg di Ti) cambiando le condizioni di analisi FIFFF: la Fig. 5 riporta il frattogramma ottenuto, applicando un campo più intenso ($Q_C = 2,384 \pm 0,033$ mL/min.) ed un flusso longitudinale $Q_L = 1,986 \pm 0,015$ mL/min. Le frazioni sono state raccolte ogni 3 min. (volume delle frazioni ~6 mL). Il grafico b riporta solo il frattogramma dal quale sono state raccolte le frazioni (in profilo nero in a), assieme al contenuto di Ti (asse y secondario). La concentrazione di Ti è stata determinata direttamente sulle frazioni raccolte senza diluizione. Anche in questo caso si è calcolato il recupero percentuale del frazionamento, conoscendo la quantità iniettata e sommando i µg determinati in ciascuna frazione; la resa di questo esperimento è stata del 107%. Nella stessa figura, il grafico c riporta la PSD calcolata dai due frattogrammi, che differiscono solo per la concentrazione della quantità iniettata: i profili in grigio in a) e c) sono derivati da una diluizione 1:2 dell'“estratto V” con acqua deionizzata. Anche in questi due esempi la dimensione media delle particelle è di ca. 50 nm, in accordo con quanto osservato al SEM, di cui si riportata una foto come esempio nella stessa figura.

L'ultimo obiettivo, ovvero migliorare la risoluzione, è dimostrato dal risultato presentato in Fig. 6. Le condizioni di frazionamento applicate erano molto simili a quelle riportate in Fig. 5 ($Q_C = 2,435 \pm 0,067$

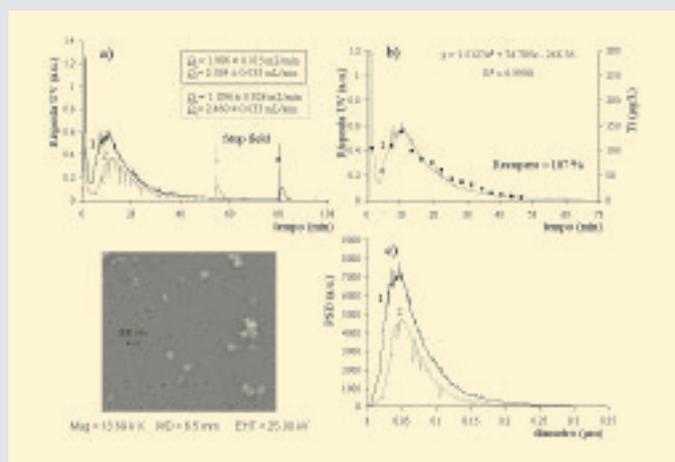


Fig. 5 - a) Frattogrammi FIFFF ottenuti dall'iniezione di particelle di TiO_2 estratte dalla lozione solare (estratto V - Tab. 3) e sonicato per 60 sec. Eluente: acqua deionizzata, UV range=0,05. 1) velocità di flusso $Q_L = 1,986 \pm 0,015$ mL/min., campo applicato $Q_C = 2,384 \pm 0,033$ mL/min., $Q_C/Q_L = 1,20$; 2) campione diluito 1:2 con acqua deionizzata, $Q_L = 1,896 \pm 0,026$ mL/min., $Q_C = 2,460 \pm 0,033$ mL/min., $Q_C/Q_L = 1,27$; b) frazioni raccolte ogni 1,5 min. dall'analisi rappresentata in grigio: concentrazione del Ti (µg/L) determinata all'ICP-AES (simboli neri); c) distribuzione dimensionale delle particelle (PSD) di TiO_2 del campione rappresentato in a). Reprinted with permission *Anal. Chem.*, 2008, 80, 7594-7608. Copyright 2008 American Chemical Society

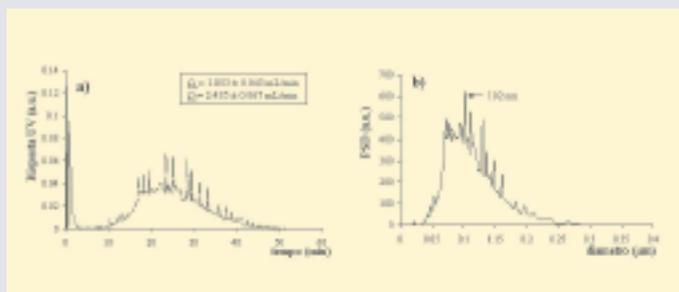


Fig. 6 - a) Frattogramma FIFFF ottenuto dall'iniezione di particelle di TiO_2 estratte dalla lozione solare (estratto V, diluito 1:8 con acqua deionizzata). Eluente: acqua deionizzata, velocità di flusso $Q_L=1,853\pm 0,043$ mL/min., campo applicato $Q_C=2,485\pm 0,067$ mL/min., $Q_C/Q_L=1,34$, UV range=0,05; b) distribuzione dimensionale delle particelle (PSD) di TiO_2 del campione rappresentato in a). Reprinted with permission *Anal. Chem.*, 2008, 80, 7594-7608. Copyright 2008 American Chemical Society

mL/min. e $Q_L=1,853\pm 0,043$ mL/min.) ma l'"estratto V" è stato diluito 1:8 con acqua deionizzata. Questa combinazione di condizioni sperimentali ha prodotto un picco ben risolto dal tempo morto, rendendo così facile la conversione in PSD. Il segnale UV era abbastanza disturbato in quanto il flusso trasversale ha introdotto bolle d'aria nel sistema, responsabili dei disturbi nel segnale UV, anche se l'eluente era degasato on-line con elio. La PSD riportata nel grafico b sembra avere una diversa distribuzione di quelle riportate in Fig. 5c; ma se si osserva l'intervallo dimensionale calcolato, si nota che va da 5 a 250 nm come nelle precedenti separazioni. I tre obiettivi posti sono stati così raggiunti.

Conclusioni

Si è dimostrato che l'uso combinato della FIFFF con l'ICP-AES costituisce un potente strumento per determinare sia il contenuto di TiO_2 in lozioni solari commerciali che la distribuzione dimensionale delle particelle presenti. I risultati ottenuti sono molto importanti in quanto attualmente non ci sono metodi ufficiali che consentono l'ottenimento simultaneo di queste informazioni utili al controllo qualità.

La quantità di TiO_2 presente nella formulazione commerciale è stata determinata confrontando due diversi processi di mineralizzazione e la procedura di estrazione con solvente ha consentito l'isolamento di una porzione rappresentativa di particelle di TiO_2 contenute all'interno della lozione solare; quest'ultimo processo può essere ulteriormente migliorato ottimizzando le condizioni di sonicazione (tempo e potenza). Le sospensioni di TiO_2 ottenute dalla formulazione commerciale erano stabili ed il frazionamento FIFFF è stato quantitativo, come dimostrato dai risultati preliminari ottenuti dalle determinazioni ICP-AES sulle frazioni raccolte durante i frazionamenti dove la concentrazione di Ti è stata calcolata a livelli lontani dal limite di rivelabilità. Ulteriori esperimenti utilizzando diverse formulazioni cosmetiche commerciali sono necessari per asserire definitivamente la completa applicabilità e versatilità del metodo. Opportunamente adattato, questo metodo analitico consentirà di determinare rapidamente la presenza di TiO_2 assieme alla distribuzione dimensionale delle particelle anche in altri prodotti per la cura personale di uso comune.

Bibliografia

- [1] G. Oberdörster *et al.*, *Nanotoxicology*, 2007, **1**, 2.
- [2] G. Oberdörster *et al.*, *Environ. Health Persp.*, 2007, **113**, 823.
- [3] K. Unfried *et al.*, *Nanotoxicology*, 2007, **1**(1), 52.
- [4] Y. Jin *et al.*, *Chem. Res. Toxicol.*, 2007, **20**, 1126.
- [5] R.M. Mroz *et al.*, *J. Physiol Pharmacol.*, 2007, **58**, 461.
- [6] European Directive 76/768/EEC and its successive amendments, basic act 31976L0768, <http://europa.eu.int/eurlx/en/lif/reg/en/register/133016.html>.
- [7] R. Dunford *et al.*, *FEBS Letters*, 1997, **418**, 87.
- [8] K. Donalson *et al.*, *Toxicology Lett.*, 1996, **88**, 293.
- [9] J.S. Tsuji *et al.*, *Toxicol Sci.*, 2006, **89**, 42.
- [10] Field Flow Fractionation Handbook, M. Shimpf *et al.* (Eds.), Wiley-Interscience, New York, 2000.
- [11] M.F. Benedetti *et al.*, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003, 217, 1.
- [12] C. Contado, A. Pagnoni, *Anal. Chem.*, 2008, published on the web (04/09/08).
- [13] B. Chen *et al.*, *J. Environ. Monit.*, 2001, **3**, 7.
- [14] M. Padilla *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1091**, 83.
- [15] D.L. Massart *et al.*, Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [16] I. Lavagnini, F. Magno, *Mass Spectrometry Reviews*, 2007, **26**, 1.

ABSTRACT

TiO_2 Nanoparticles in a Sunscreen: FI-FFF and ICP-AES

A new method relatively simple, rapid and with a sample treatment as a whole easy and cheap is proposed for determining the mass particle size distribution of TiO_2 particles contained as physical UV filter in a commercial sun-protection lotion. FIFFF (Flow Field-Flow Fractionation) was used to fractionate TiO_2 particles extracted from a sunscreen lotion. All the TiO_2 FIFFF separations were UV detected on-line and off-line by ICP-AES. The UV signals were used to calculate the TiO_2 particle size distribution.