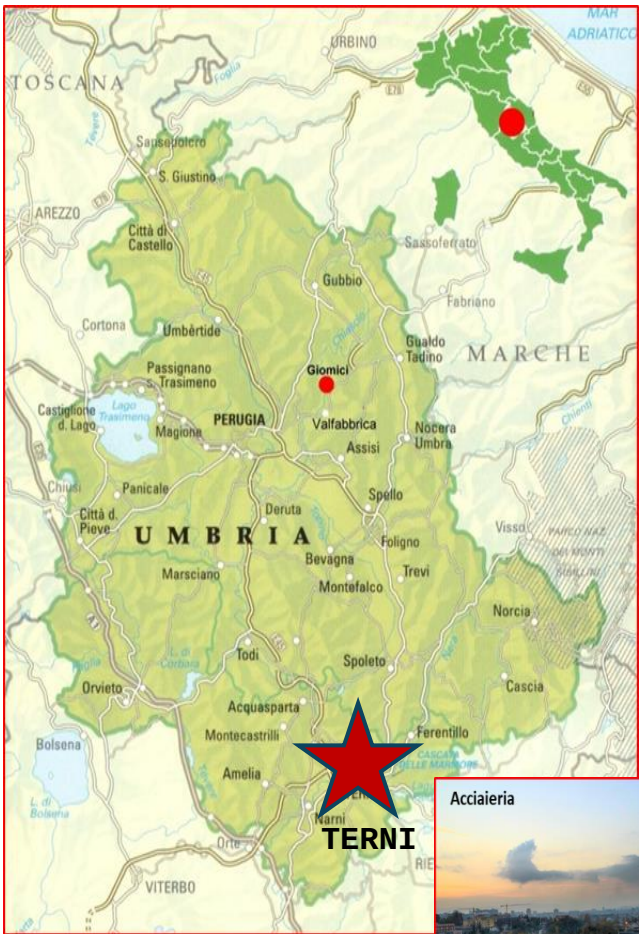


Monitoraggio dei metalli nel particolato atmosferico: confronto tra le tecniche analitiche EDXRF in continuo e ICP-MS

Relatrice: Mara Galletti



La qualità dell'aria nella conca ternana



Anno 2024 - Numero di superamenti della concentrazione media 24h e concentrazione media annua.

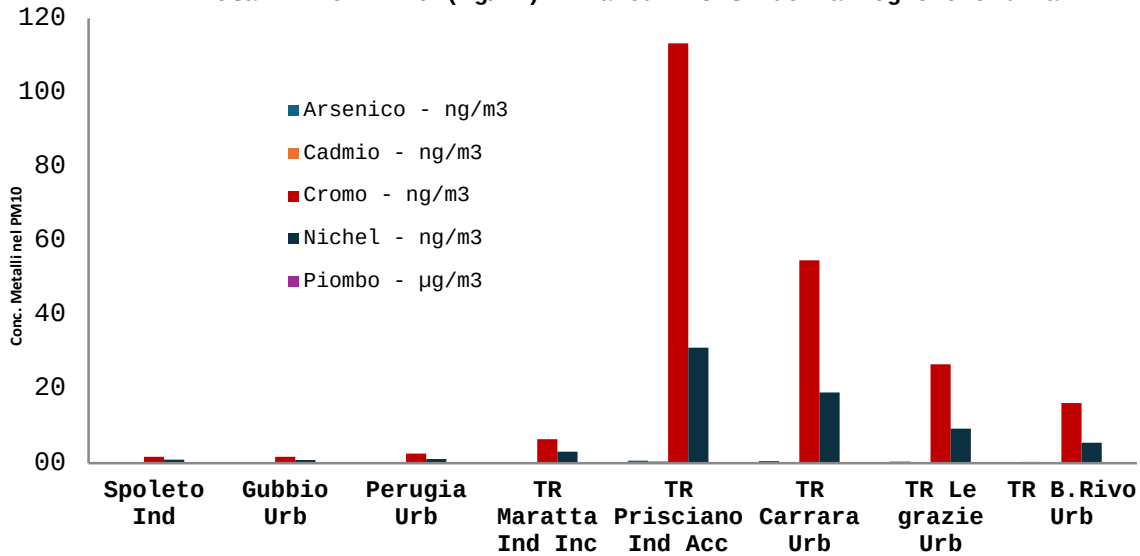
Stazione	Tipo staz. (a)	Media annua $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Superamenti media 24h (b)	Superamenti senza contributi naturali (c)
Perugia - Cortonese	U/F	21	11	4
Perugia - Fontivegge	U/T	20	14	6
Perugia - P. S. Giovanni	U/T	20	12	5
Foligno - P. Romana	U/T	22	23	15
Terni - Le Grazie	U/F	29	39	30
Terni - Borgo Rivo	U/F	26	31	22
Terni - Carrara	U/T	28	33	23
Città di Castello	U/F	24	22	15
Spoleto - P. Vittoria	U/F	18	10	0
Torgiano - Brufa	R/F	19	10	0
Amelia - Amelia	U/F	19	8	0
Magione - Magione	S/F	24	23	12
Narni Scalo	S/F	24	11	3
Orvieto Ciconia	S/F	18	6	0
Giano dell'Umbria - M. Martani	R/F	11	4	1
Gubbio - Ghignano	S/I	18	8	0
Gubbio - Semonte Alta	S/I	17	8	0
Gubbio - L. da Vinci	S/I	21	14	8
Gubbio - Padule	S/I	19	10	4
Spoleto - S. M. in Trignano	S/I	19	8	0
Spoleto - Madonna di Lugo	S/I	15	5	0
Terni - Prisciano	S/I	32	33	23
Terni - Maratta	S/I	32	41	30

(a) U/T= Urbana o Suburbana da Traffico e Industriale, U/F = Urbana di Fondo, S/F = Suburbana di Fondo, R/F = Rurale di Fondo, S/I = Suburbana Industriale.
(b) Superamenti annui del valore di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media 24h - max 35 superamenti/anno.
(c) Da confrontare con i limiti di legge, procedura descritta al paragrafo 6.1.2.

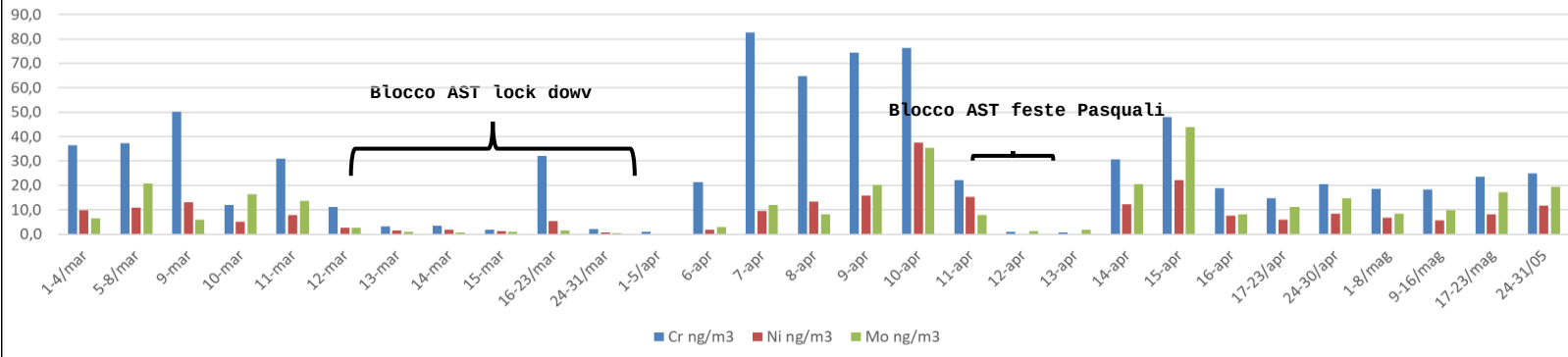
Legenda:

Inquinante	Buona	Accettabile	Scadente
Particolato PM10 superamenti annui media 24h	≤ 10	11-35	>35
Particolato PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) media annuale	≤ 28	29-40	>40

Metalli nel PM10 (ng/m^3) in alcuni siti della regione Umbria



Istogramma delle concentrazioni di alcuni metalli nel PM10 della postazione di Terni di Via Carrara durante il lockdown.



Monitoraggio Metalli nella Conca Ternana

- Rischio di procedura di infrazione comunitaria per i livelli di particolato PM 10 e PM 2,5 e per le concentrazioni di Nichel nelle polveri.
- Accordo di Programma Arvedi AST prevede anche misure di adeguamento impiantistico dello stabilimento siderurgico con il fine di ridurre le emissioni di metalli, in particolare Ni, in aria ambiente.
- Introduzione di sistemi di monitoraggio in continuo in grado di misurare in tempo reale l'efficacia dei miglioramenti.
- Il recepimento della Direttiva UE 2024/2881 comporterà anche il passaggio dai **Valori Obiettivo** (semplici raccomandazioni o obiettivi a lungo termine) ai **Valori Limite** (vincolanti e obbligatori)
- Allo Stato Attuale sono attivi due sistemi di monitoraggio in continuo dei metalli (Xact 625i), uno presso la centralina di fondo urbano di "Le Grazie" e l'altro, installato di recente nei pressi del polo siderurgico.

Obiettivo della presentazione

- Confrontare le misure dei metalli nel PM mediante XRF on line e ICP-MS off line (UNI EN 14902:2005)
- Capire come i due sistemi XRF on line e ICP-MS off line si possono integrare
- Valutare la possibilità di utilizzare l'XRF on line nel monitoraggio della qualità dell'aria secondo Dlgs 155/2010

Cooper Xact 625i

Analisi non distruttiva: Utilizza il campionamento su nastro (flusso 16,7 lpm) e la fluorescenza a raggi X a dispersione di energia (EDXRF) per analizzare il particolato atmosferico (PM) in tempo reale.

Multielemento: può rilevare simultaneamente fino a 67 elementi

Limiti di rilevabilità anche inferiore al ng/m³ per una buona parte degli elementi in traccia,

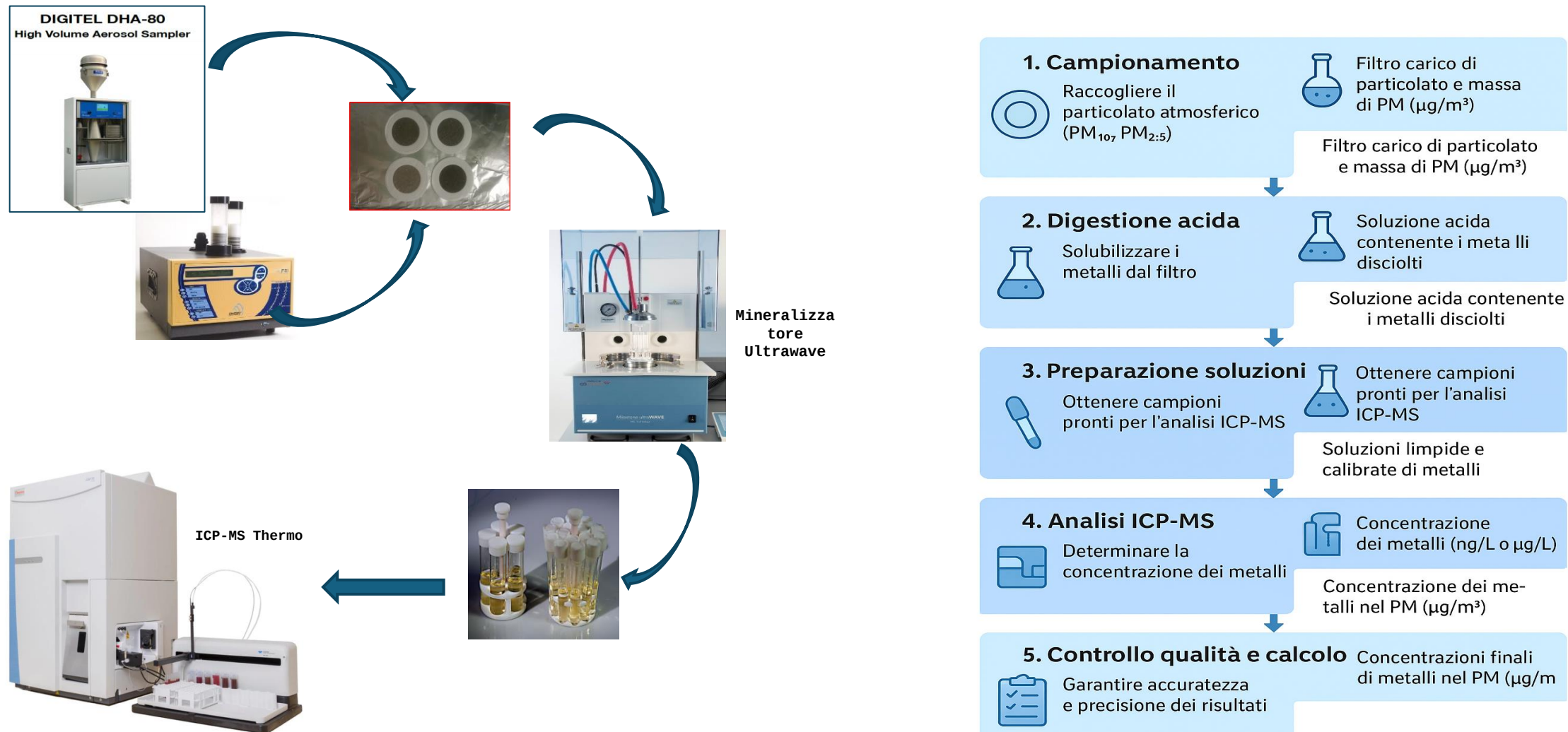
Risoluzione temporale regolabile da 15 a 240 minuti.

Strumentazione integrata: con sensore meteorologico e software ADAPT per l'analisi dei dati, che genera report visivi automatici unendo le concentrazioni dei metalli ai dati sul vento



Analisi dei metalli nel particolato atmosferico con ICP-MS

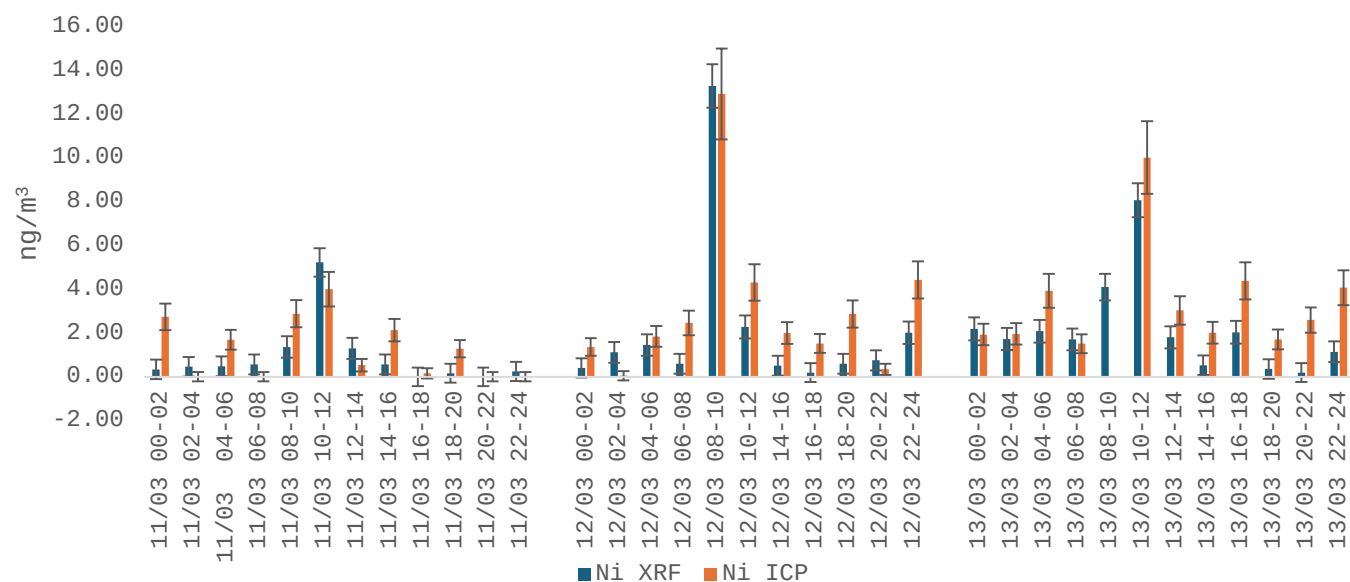
(laboratorio ARPA Umbria è accreditato ISO 17025 per prova metalli nel particolato UNI EN 14902:2005)



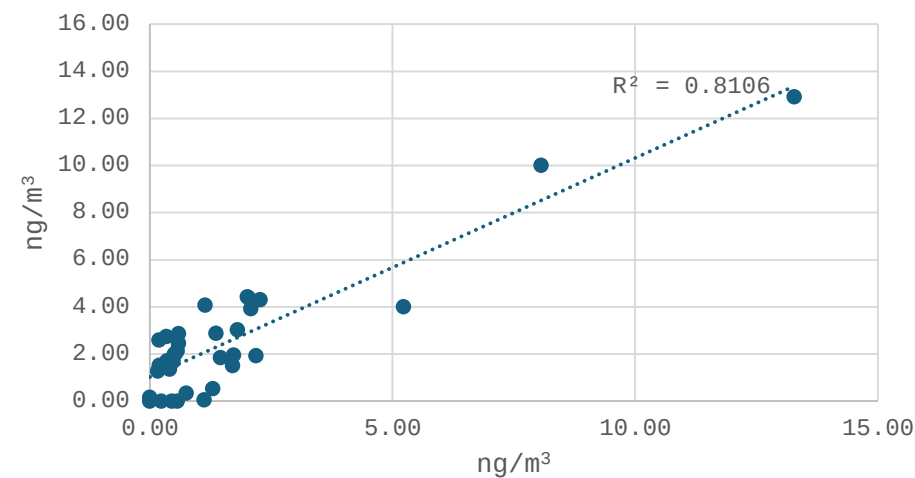
Confronto dati biorari alto volume ICP offline – XRF online

Sito «Terni Le Grazie» fondo urbano

Ni biorari 11 - 13 marzo 2026

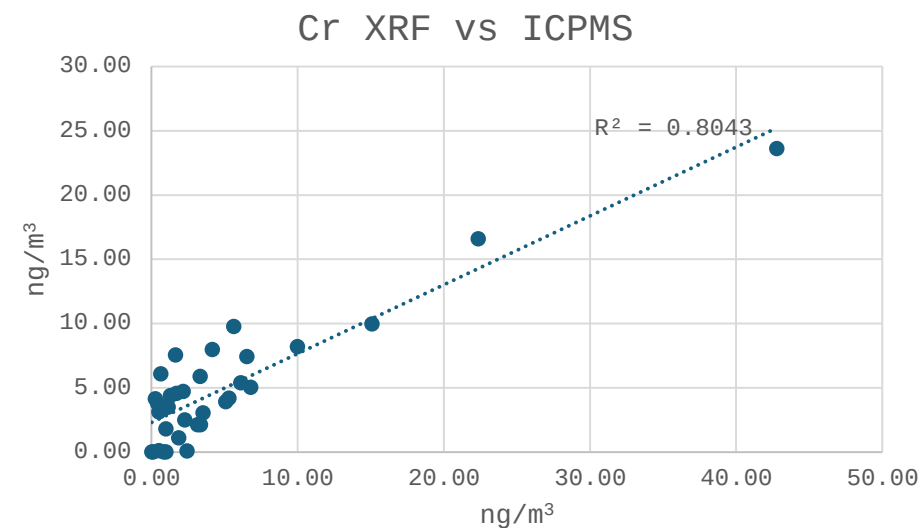
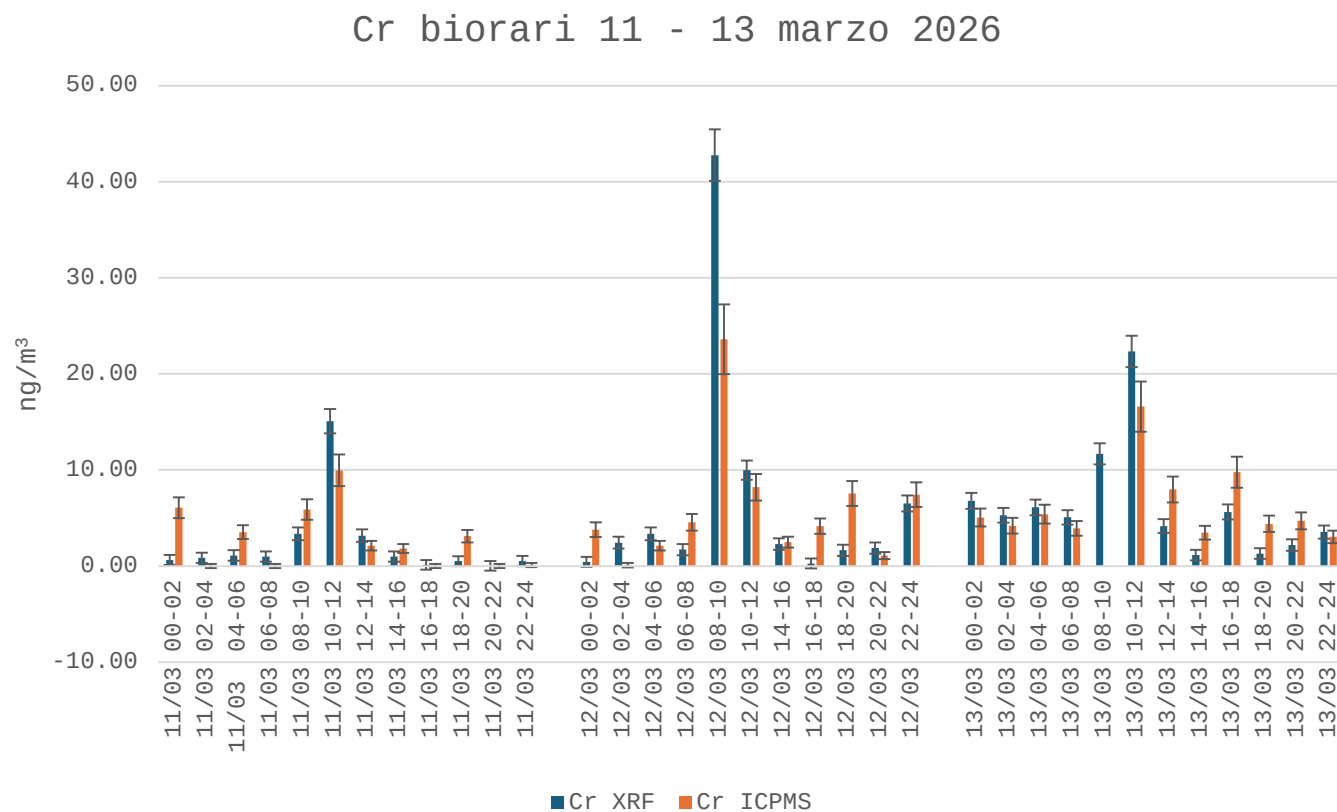


Ni XRF vs ICP



Confronto dati biorari alto volume ICP offline – XRF online

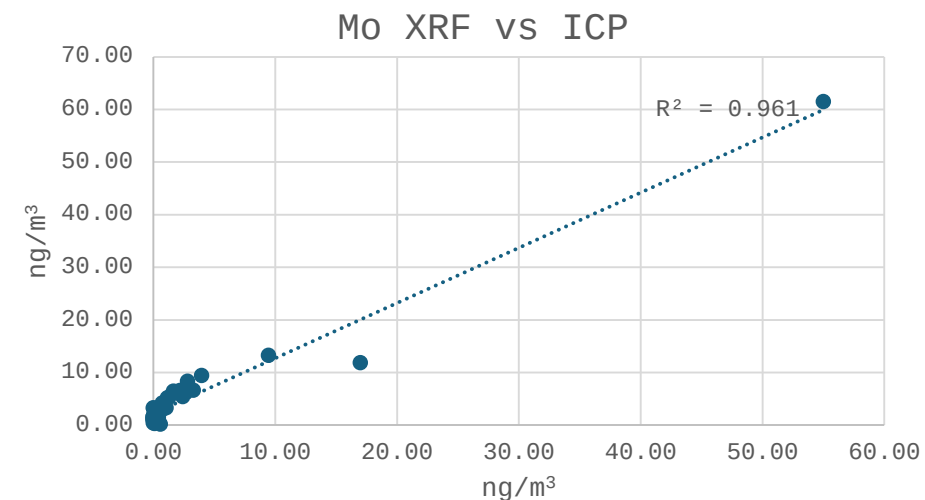
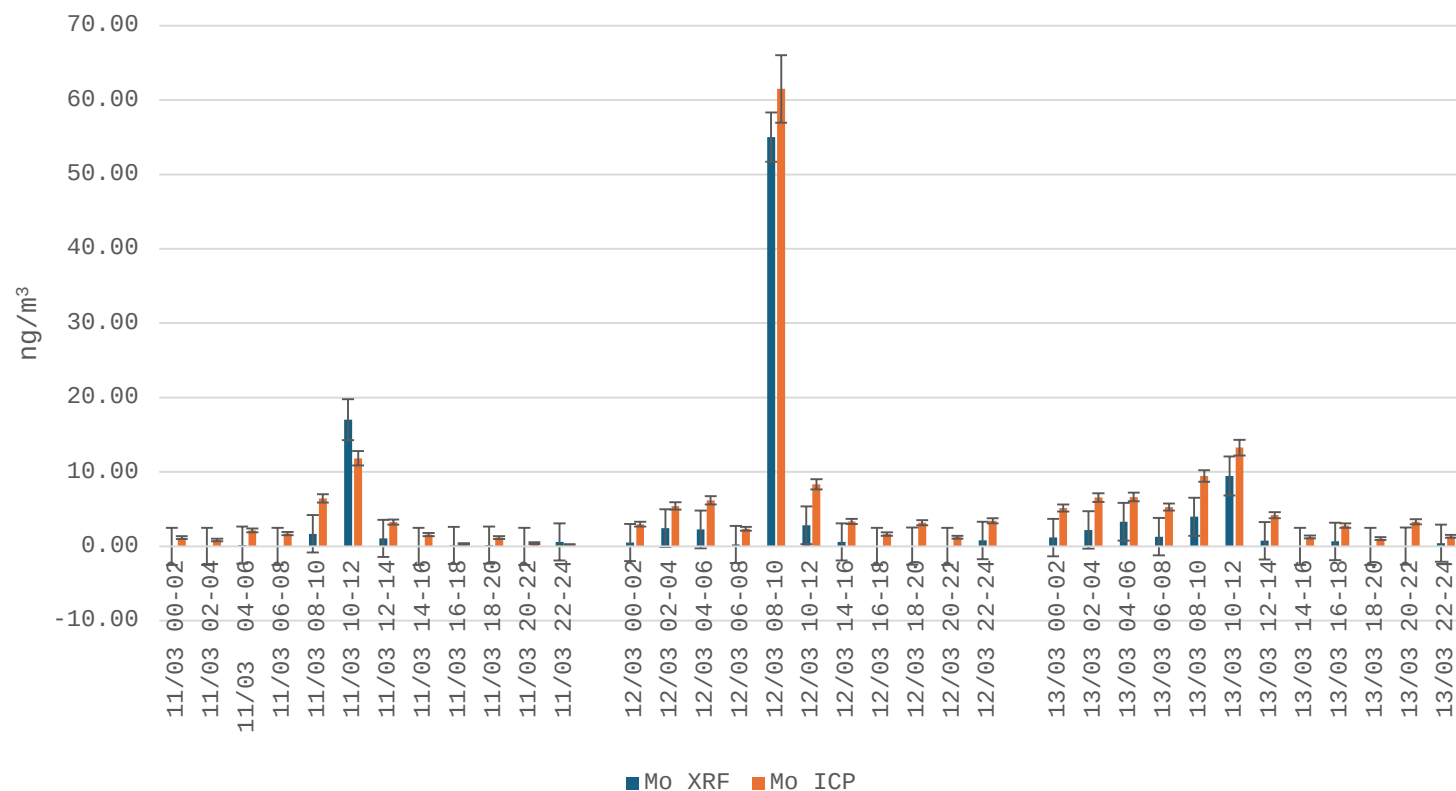
Sito «Terni Le Grazie» fondo urbano



Confronto dati biorari alto volume ICP offline – XRF online

Sito «Terni Le Grazie» fondo urbano

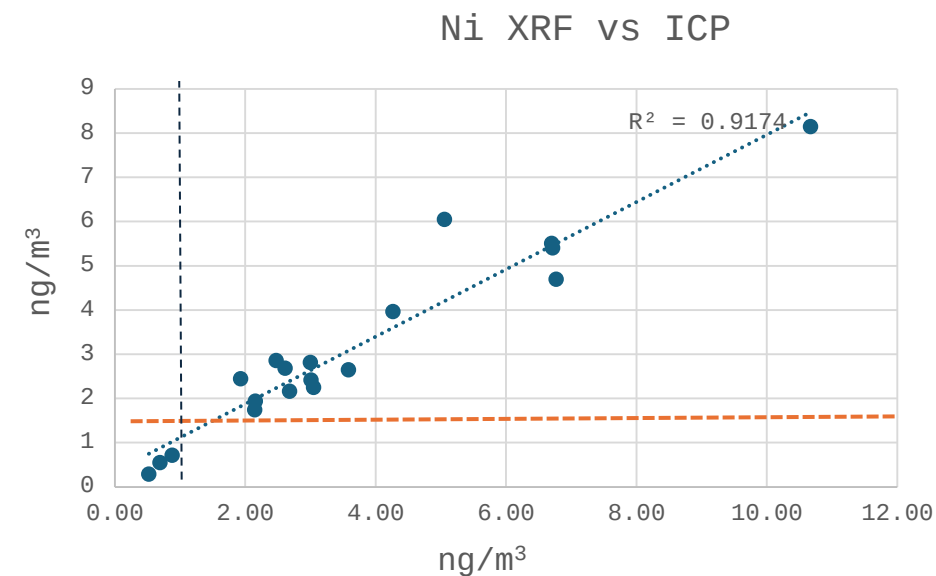
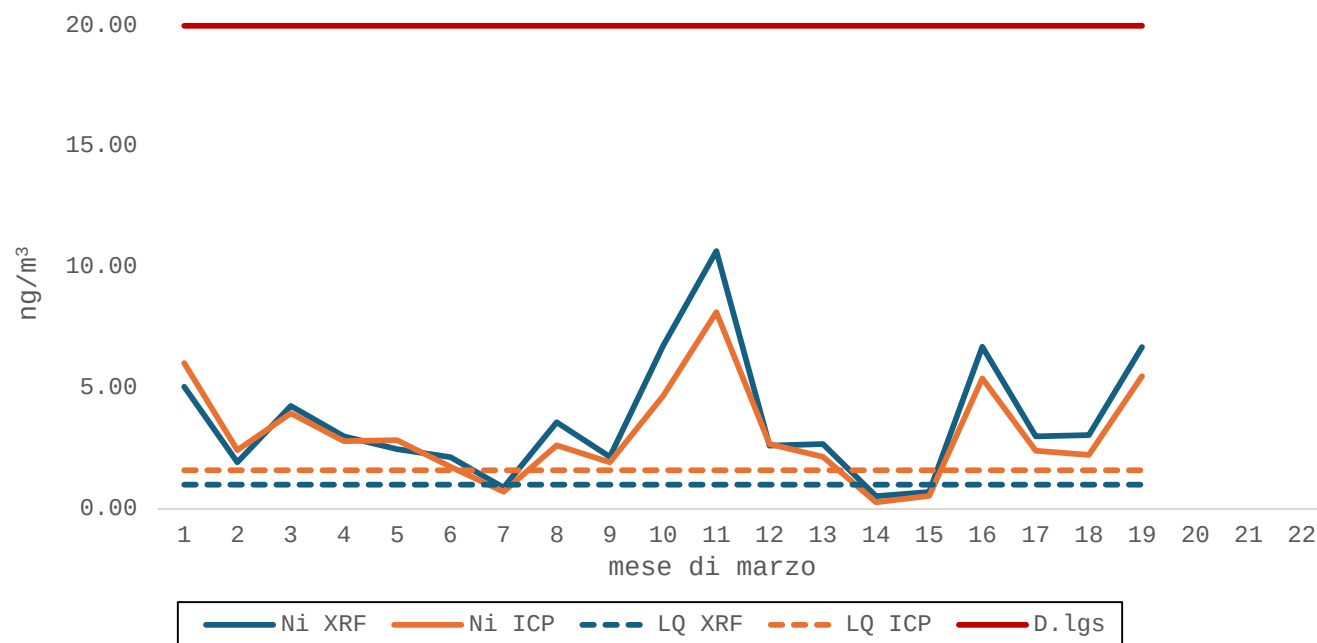
Mo biorari 11 - 13 marzo 2026



Confronto dati giornalieri basso volume ICP offline – XRF online

Sito «Terni Le Grazie» fondo urbano

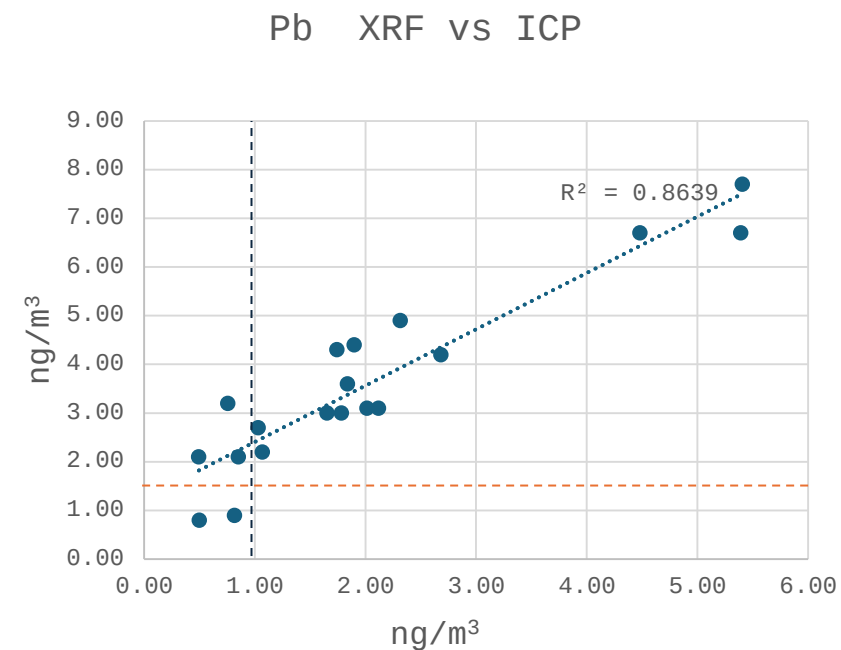
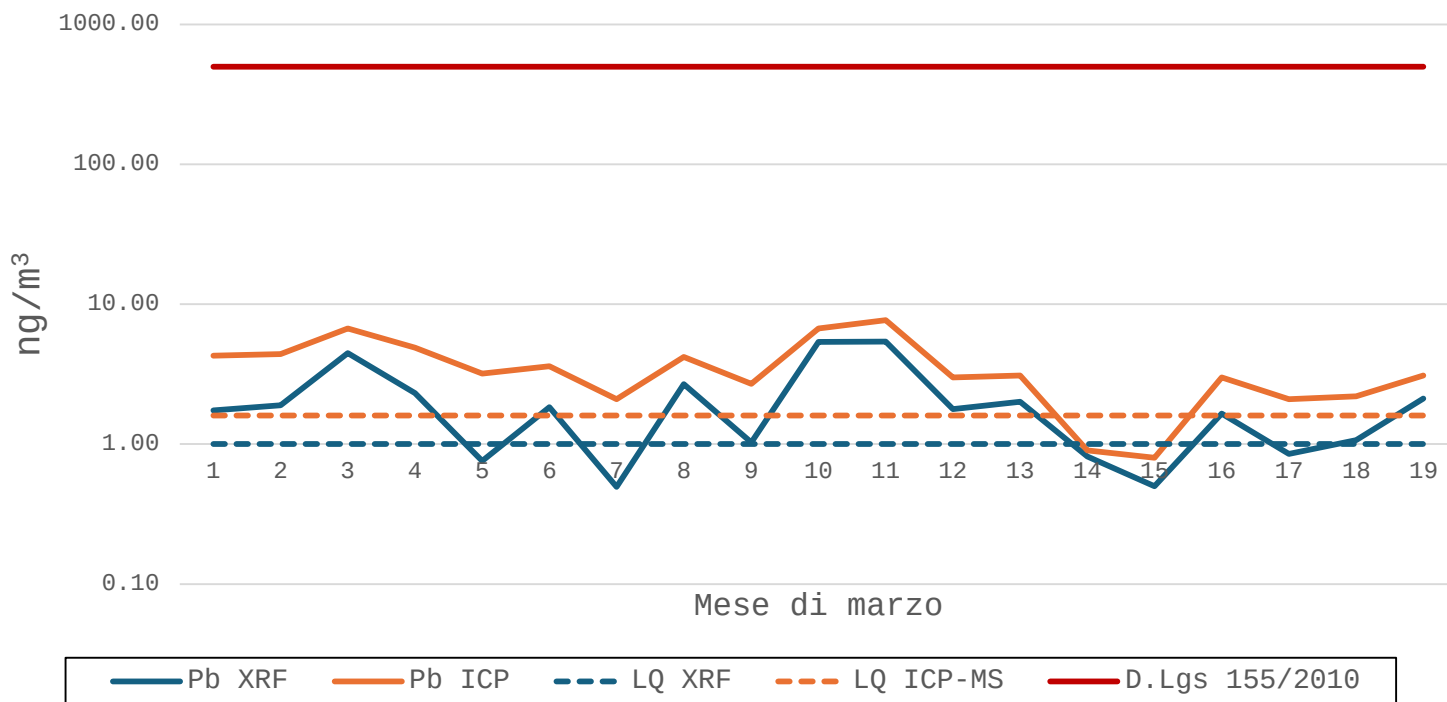
Concentrazioni medie giornaliere di **Nichel** nel PM 2.5 a Le Grazie: confronto tra ED-XRF *on-line* e ICP-MS *off-line*.



Confronto dati giornalieri basso volume ICP offline – XRF online

Sito «Terni Le Grazie» fondo urbano

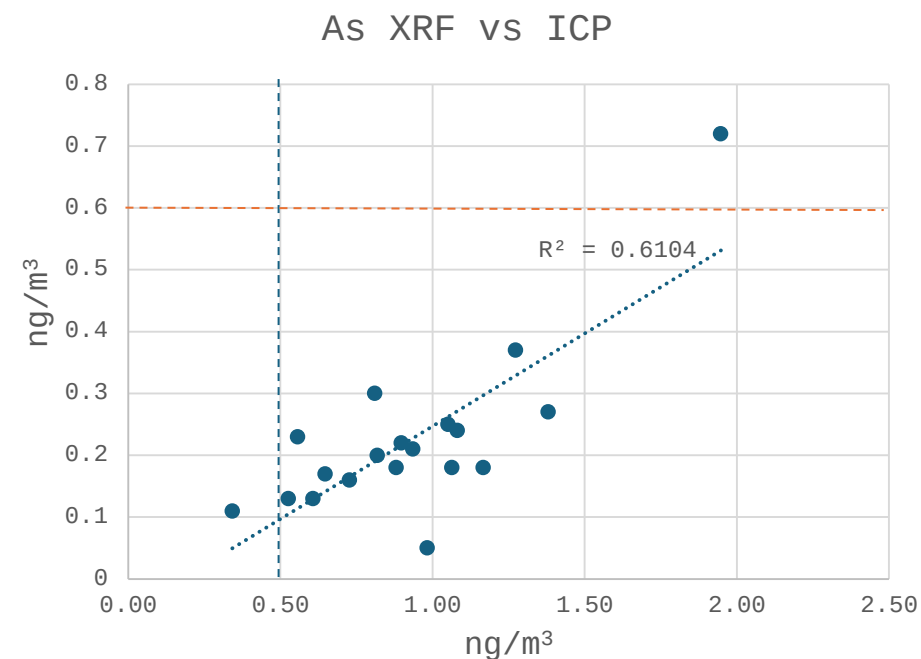
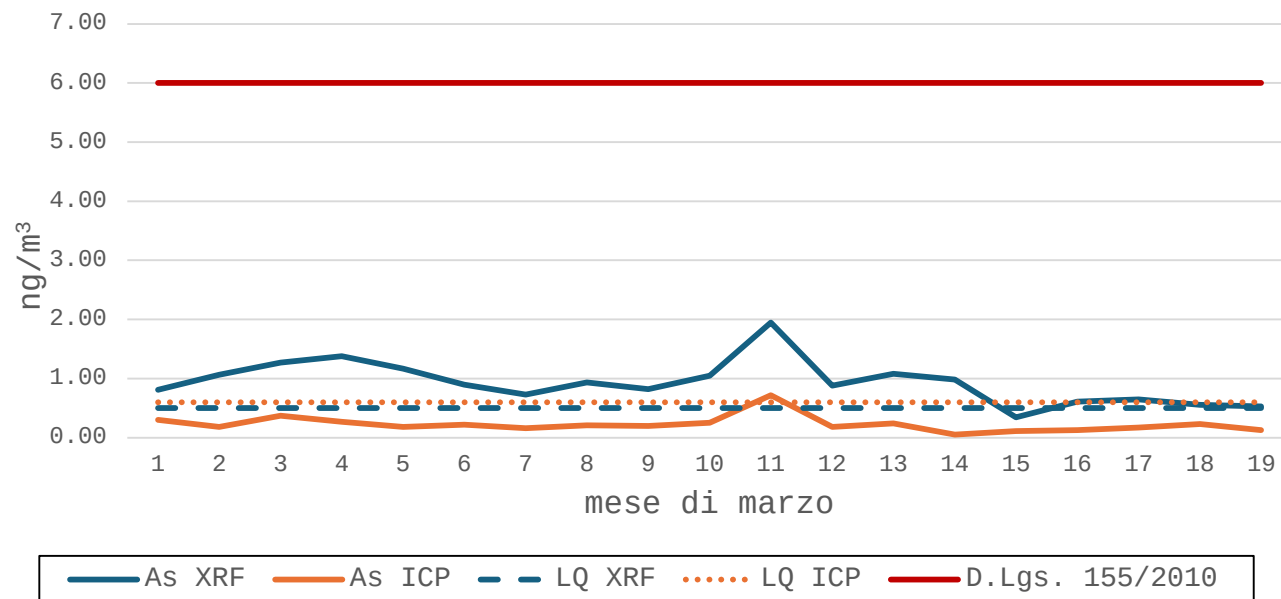
Concentrazioni medie giornaliere di **Piombo** nel PM 2,5 a Le Grazie: confronto tra ED-XRF *on-line* e ICP-MS *off-line*



Confronto dati giornalieri basso volume ICP offline – XRF online

Sito «Terni Le Grazie» fondo urbano

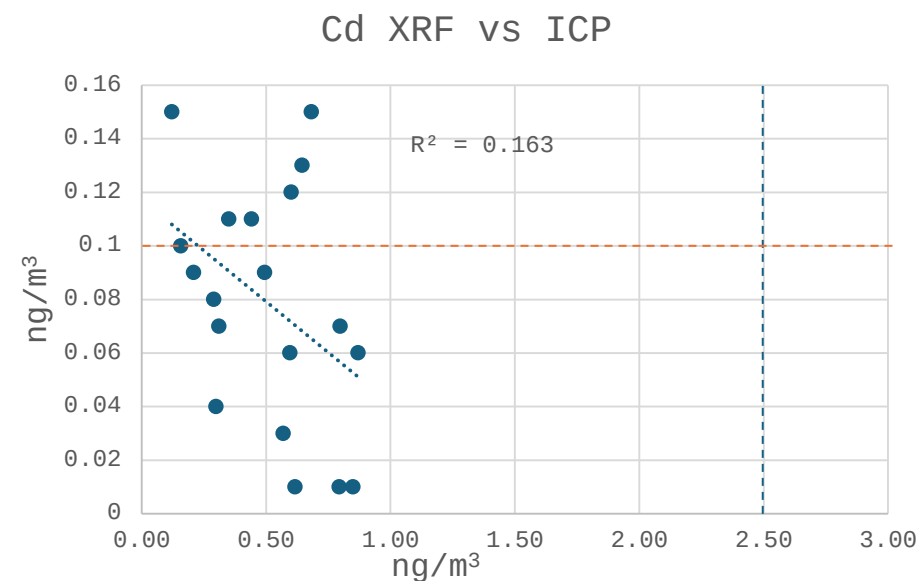
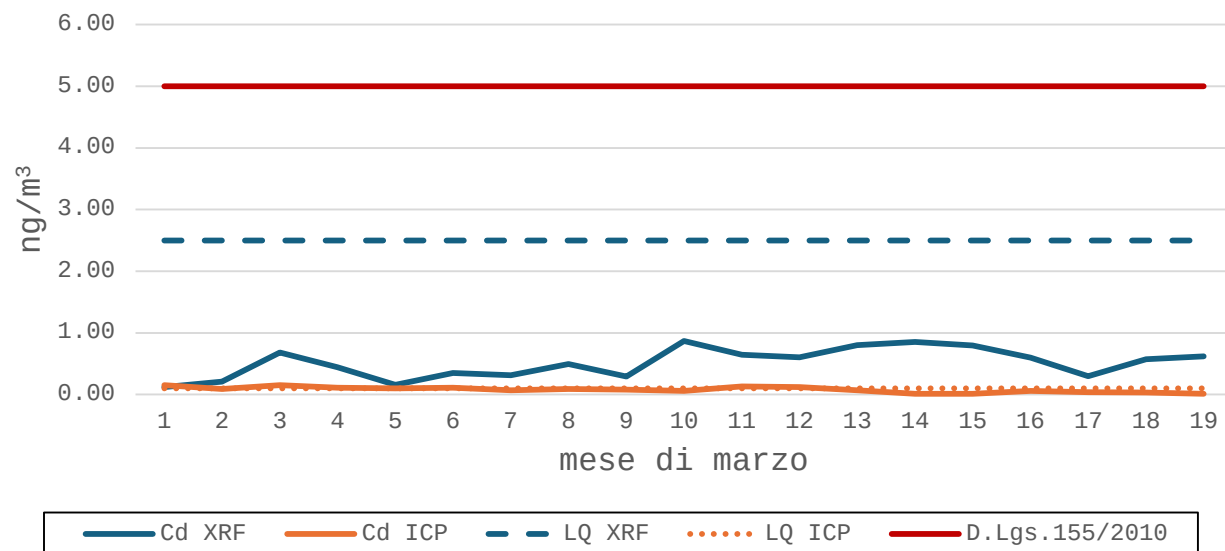
Concentrazioni medie giornaliere di **Arsenico** nel PM_{2,5} a Le Grazie: confronto tra metodiche ED-XRF *on-line* e ICP-MS *off-line*.



Confronto dati giornalieri basso volume ICP offline – XRF online

Sito «Terni Le Grazie» fondo urbano

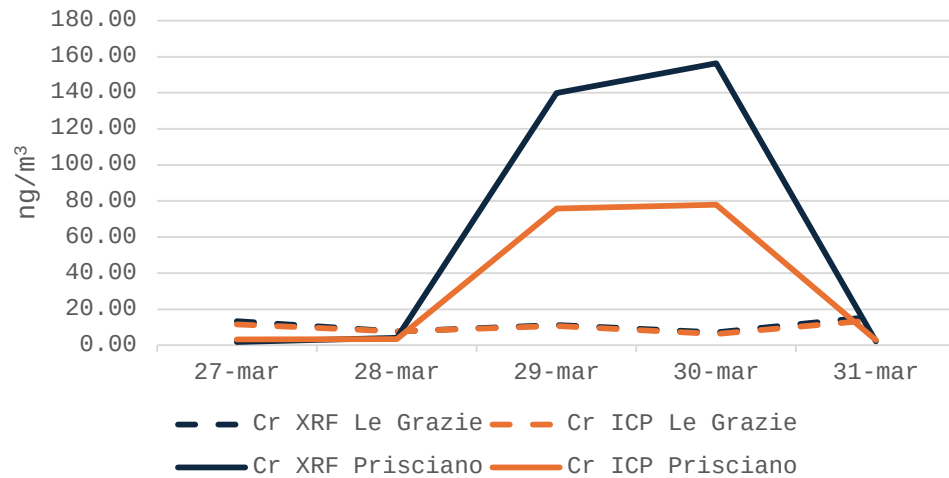
Concentrazioni medie giornaliere di **Cadmio** nel PM_{2,5} a Le Grazie: confronto tra metodiche ED-XRF *on-line* e ICP-MS *off-line*



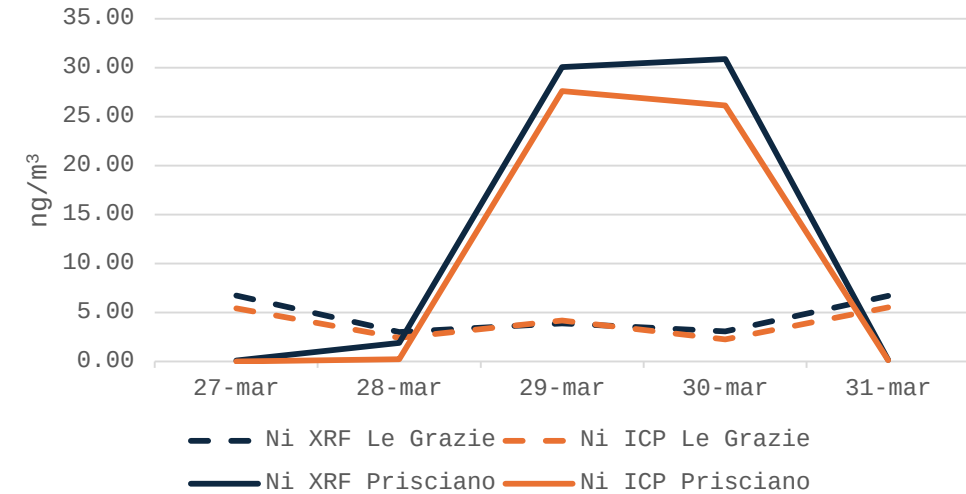
Confronto dati giornalieri basso volume ICP offline – XRF online

Siti «Le Grazie» F.U. e «Prisciano» I

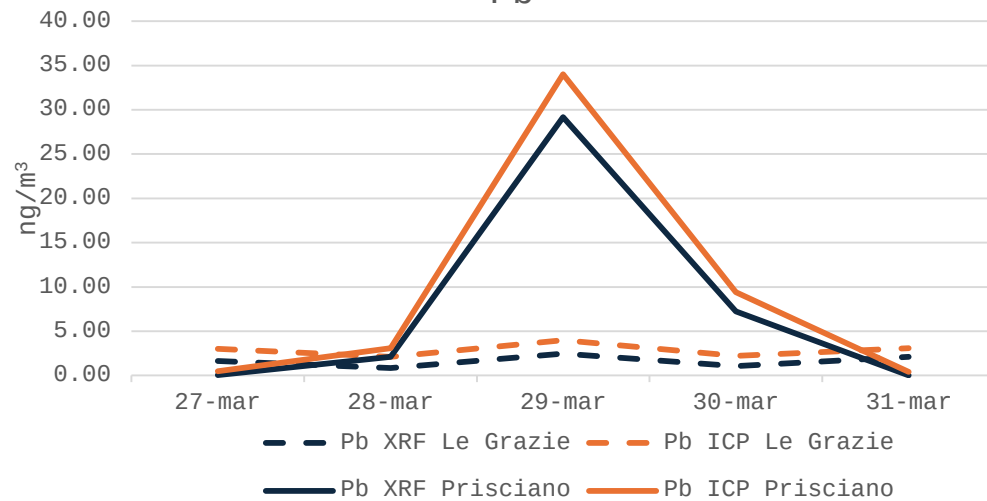
Cr



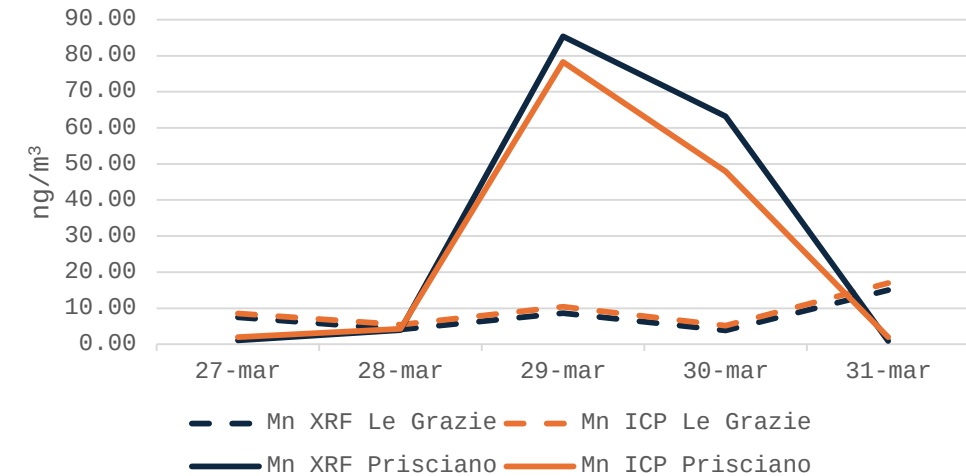
Ni



Pb

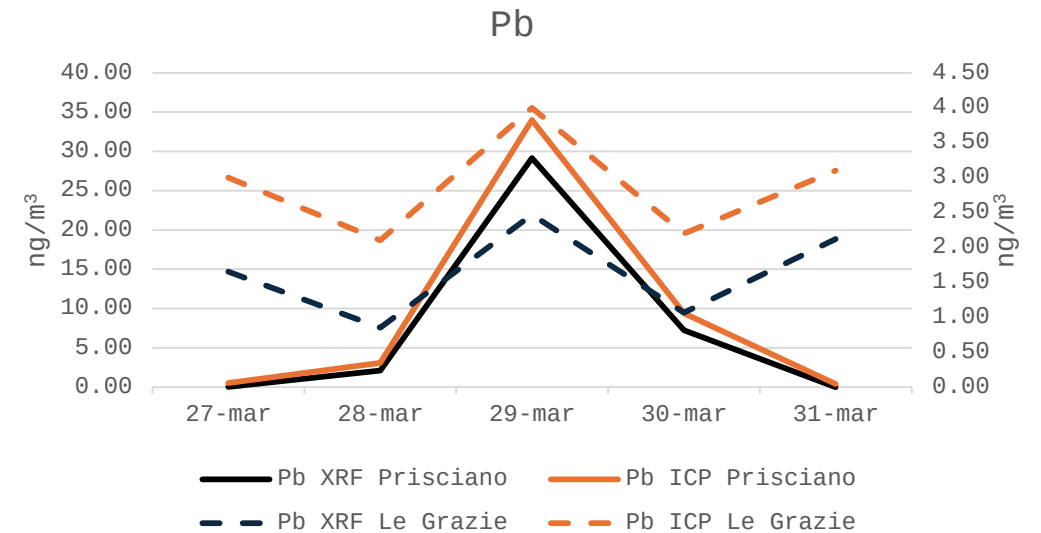
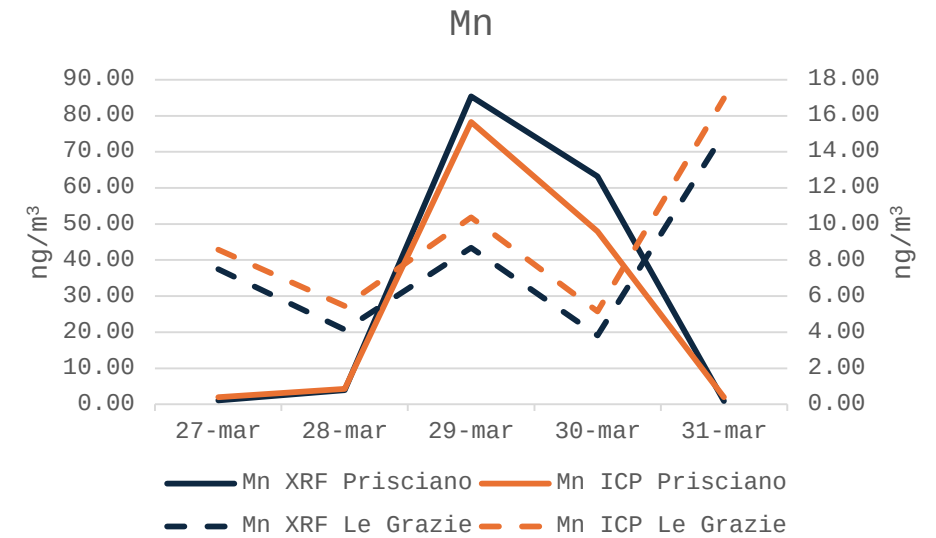


Mn



Confronto dati giornalieri basso volume ICP offline – XRF online

Siti «Le Grazie» F.U. e «Prisciano» I



LOD a confronto

Elemento	Valore Limite/Obiettivo D.Lgs 155/2010	LOD (UNI EN 14902)	LOQ ng/m ³ Lab ARPA (ICP-MS)*	MDL ng/m ³ Xact stimato sulla base dell'incertezza di misura	MDL ng/m ³ Centralina ARPA (manuale Xact 60 min)**	MDL ng/m ³ XRF (EPA IO-3.3)*** fine
As	6,0 ng/m ³	≤ 0,6 ng/m ³	0,6	0,5	0,063	0,24
Cd	5,0 ng/m ³	≤ 0,5 ng/m ³	0,1	2,5	2,50	6,62
Ni	20,0 ng/m ³	≤ 2,0 ng/m ³	1,6	1,0	0,096	0,18
Pb	500 ng/m ³	≤ 2,0 ng/m ³	1,6	1,0	0,13	0,45

* Per 55 m³ di aria filtrata su fibra di quarzo 25 ml volume finale

** per 2 m³ di aria filtrata su teflon

***per 21,6 m³ di aria filtrata su nastro in teflon

XRF e ICP-MS a confronto

	Caratteristiche (ICP-MS)	Caratteristiche (XRF)
Tipo di Misura	Distruttiva, richiede la dissoluzione del campione. Discontinua, filtri raccolti su periodi più lunghi (es. 24 ore).	Non distruttiva, applicabile direttamente al campione solido (filtro). Permette l'analisi in quasi-continuo (es. ogni ora) con strumenti automatici.
Preparazione del Campione	Elaborata fase di pretrattamento del campione con miscela di acidi a caldo. Questa fase, se non ben gestita, può essere fonte di perdita o contaminazione.	Minima o nessuna. Il filtro viene analizzato direttamente.
Sensibilità e Limiti di Rilevabilità (DL)	Ottima sensibilità, capace di rilevare concentrazioni in aria dell'ordine dei ng/m ³ o pg/m ³ .	Sensibilità comparabile per la maggior parte degli elementi all'ICP-MS. Limiti di rilevabilità tipicamente nell'ordine di ng/m ³
Range di applicazione	Buono per una vasta gamma di elementi	Buono per una vasta gamma di elementi
Tempo di Analisi	La fase di preparazione può richiedere qualche ora con microonde, l'analisi strumentale è veloce con ICP.	Veloce (minuti per campione), ideale per monitoraggio con alta risoluzione temporale.
Costo	Generalmente più elevato a causa dei costi della strumentazione, dei reagenti e del personale dedicato.	Generalmente minore: analisi del singolo campione in strumenti automatici.

Dati a confronto:

In definitiva possiamo affermare che, nonostante la criticità legata al diverso sistema di campionamento (differenti volumi di aria campionati con le due tecniche), alla fase di pretrattamento del campione e la diversa tecnica strumentale:

- Per concentrazioni dell'ordine dei ng/m^3 le correlazioni tra i risultati ottenuti dalle due tecniche sono sempre soddisfacenti ($R^2 \geq 0.8$).
- Per elementi meno abbondanti, sotto il ng/m^3 , quali As e Cd, non sempre i LOD sono rispettati da entrambe le tecniche, per cui le misure si discostano in quanto meno accurate e di conseguenza i valori di correlazione R^2 sono più bassi.
- In particolare, nel caso del Cd, la tecnica XRF presenta dei limiti di quantificazione non compatibili con quanto richiesto dalla norma UNI EN 14902.

Conclusioni

Il particolato atmosferico locale mostra un'impronta chimica ben definita, chiaramente attribuibile alle emissioni del polo siderurgico ternano.

In questo contesto, la tecnologia ED-XRF on-line si è dimostrata efficace per:

- il monitoraggio continuo dei metalli e la rilevazione in tempo reale dei picchi di inquinamento;
- la selezione mirata di filtri da sottoporre ad analisi di approfondimento;
- la correlazione tra i picchi di inquinanti e specifiche attività condotte dall'impianto siderurgico.

Il confronto effettuato con la metodica ufficiale ICP-MS offline (UNI EN 14902), pur non configurandosi come una validazione formale, evidenzia il chiaro potenziale dell'ED-XRF online come strumento di screening e supporto da affiancare ai sistemi ufficiali di valutazione della qualità dell'aria.

Grazie per l'attenzione

e-mail: m.galletti@arpa.umbria.it

*Un ringraziamento particolare ai colleghi della Sezione Reti di
Monitoraggio QA e ai colleghi della Sezione ARIA del
Laboratorio di Terni*

