



Poichè $S=2\pi rh$ (h è la lunghezza del cilindro) e il percorso diffusivo è il raggio, la [1] va riscritta nella forma

$$\frac{dm}{dt} = D \, 2\pi h r \frac{dC}{dr} \quad [4]$$

L'integrale della [4] dal raggio della superficie diffusiva r_d a quello della superficie adsorbente r_a diventa

$$\frac{m}{tC} = D \frac{2\pi h}{\ln \frac{r_d}{r_a}} = Q \quad [5]$$

Il termine

$$\frac{2\pi h}{\ln \frac{r_d}{r_a}}$$

è la costante geometrica di **radiello**. Secondo la [5], la portata è dunque funzione diretta della lunghezza del cilindro diffusivo e inversa del logaritmo del rapporto fra il raggio del cilindro diffusivo e quello del cilindro adsorbente.

La parete diffusiva di **radiello** è in polietilene microporoso sinterizzato (qui accanto una fotografia al microscopio elettronico a scansione); attraversandola, le molecole gassose seguono un percorso tortuoso, la cui lunghezza è molto maggiore di quella dello spessore.



Mentre il valore di r_a è direttamente misurabile, quello di r_d può essere solo stimato attraverso misure di esposizione. Infatti, per mantenere piccole le dimensioni di **radiello** e rispettare in pieno la legge della diffusione, la barriera diffusiva è stata progettata sotto forma di un tubo a parete spessa e microporosa: la lunghezza reale del percorso diffusivo non è semplicemente la differenza fra il raggio esterno del cilindro diffusivo e quello del cilindro adsorbente ma è molto maggiore a causa della tortuosità del percorso fra i pori. Un cilindro diffusivo con raggio esterno di 8 mm, spessore di 1,7 mm e porosità media di 25 µm, accoppiato ad una cartuccia adsorbente da 2,9 mm di raggio, non crea un percorso diffusivo di 8-2,9=5,1 mm ma di 18 mm.

La portata di campionamento Q dipende dal coefficiente di diffusione D , grandezza termodinamica caratteristica di ogni sostanza, che varia con la temperatura (T) e con la pressione (p); dunque, anche la portata di campionamento dipende da questi parametri, secondo una legge del tipo

$$Q = f(T, p)$$

I valori di Q che saranno riportati nei capitoli successivi sono stati misurati a 25°C (298 K) e 1013 hPa; vanno quindi corretti in relazione alle reali condizioni di campionamento.

La correzione per la pressione atmosferica è, normalmente, trascurabile; dato che la variazione è lineare e che la pressione atmosferica raramente oscilla di più di 30 hPa nell'intorno di 1013 hPa, l'errore massimo commesso, ignorando la correzione, non supera il ±3%, di solito è compreso entro ±1,5%.

Più importante può essere invece l'errore commesso trascurando la temperatura, poichè la dipendenza da questo parametro è esponenziale. Inoltre, nel caso del chemiadsorbimento, ai fattori termodinamici (variazione di D) possono sommarsi quelli cinetici (variazione della velocità di reazione con il reattivo chemiadsorbente).

Ad esempio, campionando i composti organici volatili con il carbone attivo, la variazione sperimentale della portata entro ±10 °C nell'intorno di 25 °C è del ±5% ma, nello stesso intervallo di temperatura, diventa di ±21% campionando il biossido di azoto per chemiadsorbimento con la trietanolammina.

La conoscenza del valore medio di temperatura è dunque importante per attribuire accuratezza ai risultati analitici. Si veda a pag. B3 come misurare la temperatura sul campo.

Sebbene alcuni tipi di cartucce assorbano molta acqua se esposte a lungo in aria molto umida, in genere l'umidità non ha effetti sul campionamento con **radiello**. Un qualche effetto si verifica, talvolta, sull'analisi. Ad esempio, una cartuccia molto umida di carbone grafitato potrebbe generare tappi di ghiaccio durante il desorbimento termico con focalizzazione criogenica o spegnere il FID del gascromatografo.

E' quindi importante riparare **radiello dalle intemperie. Si veda a pag. B1 come fare.**

perchè radiello è così speciale?

Il campionamento a diffusione non comporta l'uso di pompe pesanti e ingombranti, non ha limiti energetici di autonomia, non richiede sorveglianza, non fa rumore, non teme ambienti infiammabili o esplosivi, può essere usato da chiunque e ovunque, ha costi di investimento irrisori.

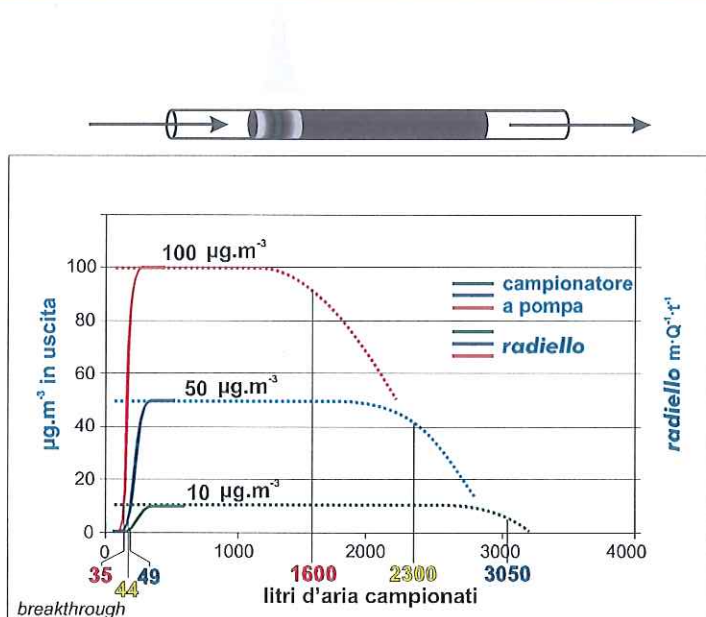
Inoltre, non è soggetto al fenomeno del *breakthrough*, contrariamente a quanto accade per il campionamento a pompaggio d'aria.

Nel campionamento a pompa la sostanza adsorbita si comporta come un picco gascromatografico (in alto): il flusso d'aria la muove nel letto di adsorbente sotto forma di una banda, nella quale la concentrazione è distribuita secondo una gaussiana, fino a farla uscire dall'estremità opposta. Quando la concentrazione nell'aria emergente dal tubo è pari al 10% di quella entrante, si dice che è stato raggiunto il **breakthrough** o, con termine improprio, che il tubo si è saturato: ogni ulteriore pompaggio conduce ad una perdita di composto e ad una sottostima della concentrazione reale. Il fenomeno dipende poco dalla concentrazione ma molto dal flusso e dal volume complessivo di aria che ha attraversato il tubo e dalla natura della sostanza adsorbita.

Il grafico mostra il fenomeno per il benzene, rilevato sperimentalmente a 25 °C su un letto di carbone attivo di volume pari a quello della cartuccia di radiello codice 130. Il breakthrough è raggiunto dopo 35, 44 e 49 litri a concentrazione in aria, rispettivamente, di 10, 50 e 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Un fenomeno simile si verifica anche con **radiello**.

In tal caso, però, non si tratta di breakthrough, non essendoci alcun flusso d'aria reale, ma di **retrodiffusione**. Questa è rilevata dal calo del valore di $m\cdot Q^{-1}\cdot t^{-1}$ (pari inizialmente alla concentrazione misurata, v. [3] a pag. A1); questo termine rimane costante e uguale alla concentrazione reale fino a quando la quantità captata non si avvicina al massimo consentito dalla capacità adsorbente. Il fenomeno dipende dalla concentrazione e dal tempo di esposizione ma il calo del 10% accade per volumi equivalenti di due ordini di grandezza superiori a quelli del campionatore a pompa: 1600, 2300 e 3050 litri alle concentrazioni, rispettivamente, di 10, 50 e 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.



Perchè dunque fin'ora non è stato adottato così estesamente come meriterebbe?

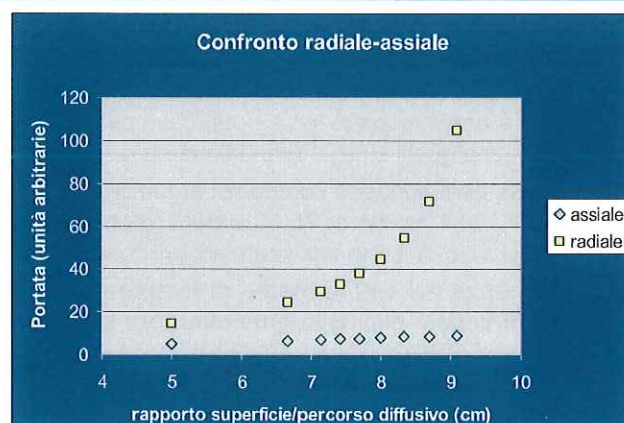
Perchè il campionatore tradizionale a simmetria assiale è, in genere, poco sensibile e poco riproducibile per i vincoli imposti dalla sua geometria. Da una parte, i valori di portata di campionamento sono bassi, dall'altra variano spesso con le condizioni ambientali.

Queste limitazioni sono state superate da **radiello**.

Grazie alla simmetria radiale, la portata di campionamento diventa:

- ✓ **alta**, perchè non varia linearmente con il rapporto superficie/lunghezza del percorso diffusivo ma esponenzialmente (v.[5]). A parità di dimensioni, la portata di campionamento è almeno tre volte più alta di qualunque campionatore diffusivo assiale;

Mentre la portata del campionatore assiale aumenta linearmente all'aumentare del rapporto superficie/percorso diffusivo, quella del campionatore radiale aumenta esponenzialmente. Se un campionatore assiale con rapporto fra superficie e percorso diffusivo, ad esempio, di 8:1 ha una portata di campionamento di 8 (in qualsiasi unità di misura), quella del radiale con pari valore del rapporto è di 45.



radiello è brevetto della FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI-IRCCS

Centro di Ricerche Ambientali - via Svizzera, 16 - 35127 PADOVA
tel. 0498 064 511 fax 0498 064 555 e.mail fsm.pd@fsm.it





- ✓ **costante**, per la grande capacità adsorbente della cartuccia interna;
- ✓ **riproducibile**, per la rigidità della superficie diffusiva e della cartuccia e per le ristrette tolleranze con le quali sono fabbricati tutti i componenti di **radiello**;
- ✓ **invariabile con la velocità dell'aria**, grazie alla tortuosità del percorso diffusivo nello spessore della parete microporosa del cilindro diffusivo;
- ✓ **nota con precisione**, perchè non calcolata ma sperimentale, misurata in camera ad atmosfera controllata in una vasta gamma di condizioni di concentrazione, temperatura, umidità, velocità dell'aria, presenza di interferenti...



In più, **radiello**

- ▶ è poco sensibile alle condizioni atmosferiche per l'idrorepellenza del corpo diffusivo
 - ▶ ha valori di "bianco" inferiori a tre volte il rumore strumentale, grazie alla complessa procedura di depurazione del materiale adsorbente o chemiadsorbente e ai numerosi controlli eseguiti in fase di produzione
 - ▶ ha limite di rivelabilità talmente basso e capacità adsorbente talmente alta da consentire, a seconda dei tipi, esposizioni fra 15 minuti e 30 giorni e misura di concentrazioni da meno di 1 ppb a più di 1000 ppm
 - ▶ offre precisione e accuratezza elevate in un largo intervallo di valori di esposizione
- ▶ permette il desorbimento termico e l'analisi in GC-MS senza interferenti
 - ▶ consente di campionare una vasta gamma di inquinanti gassosi
 - ▶ è robusto e chimicamente inerte: i suoi materiali da costruzione sono il polycarbonato, il polietilene microporoso e l'acciaio inossidabile
 - ▶ offre riutilizzabilità illimitata dei suoi componenti ad eccezione della cartuccia adsorbente; ma anch'essa è recuperabile ricorrendo al desorbimento termico
 - ▶ è il risultato del lavoro di una delle maggiori istituzioni europee di ricerca scientifica che lo produce direttamente con tecnologie molto avanzate e lo sottopone a continui sviluppi e verifiche nel proprio centro di Padova.



Tutte le immagini del manuale sono del Centro di Ricerche Ambientali di Padova della Fondazione Salvatore Maugeri-IRCCS



radiello è brevetto della FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI-IRCCS

Centro di Ricerche Ambientali - via Svizzera, 16 - 35127 PADOVA
tel. 0498 064 511 fax 0498 064 555 e.mail fsmgd@fsm.it

i componenti di radiello

Le parti essenziali di **radiello** sono la cartuccia adsorbente, il corpo diffusivo, la piastra di supporto e l'etichetta autoadesiva con codice a barre. Tutti i componenti di radiello, tranne le cartucce adsorbenti se non specificato diversamente, sono utilizzabili per un numero molto elevato di campionamenti.

La cartuccia adsorbente

Sono stati sviluppati tipi diversi di cartucce adsorbenti e chemiassorbenti, in relazione all'inquinante da captare. Sono tutte lunghe 60 mm e hanno diametro di 4,8 o 5,8 mm.

Sono racchiuse in una provetta in vetro o in plastica, contenuta in un involucro termosaldato in polipropilene trasparente.

Il tipo è identificato dal numero di codice, stampato sull'involucro insieme con il numero di lotto e la data di scadenza.

Le cartucce sono monouso tranne quelle desorbite termicamente.

Sono fornite solo in confezione di 20 pezzi.

La cartuccia va introdotta nel corpo diffusivo.

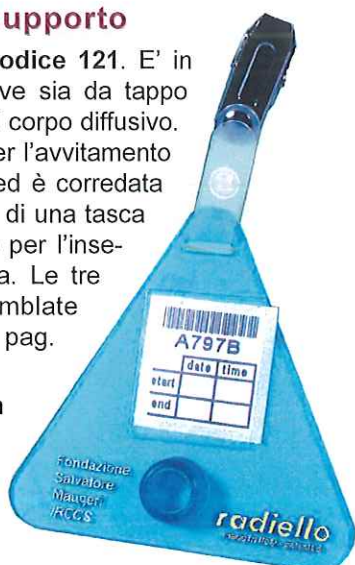


La piastra di supporto

E' identificata dal **codice 121**. E' in policarbonato e serve sia da tappo che da sostegno del corpo diffusivo. E' dotata di filetto per l'avvitamento del corpo diffusivo ed è corredata di una pinza (clip) e di una tasca adesiva trasparente per l'inserimento dell'etichetta. Le tre parti vanno assemblate prima dell'uso (v. pag. A6).

E' fornita solo in confezione da 20 pezzi.

codice 121



Il corpo diffusivo

Sono disponibili quattro tipi di corpi diffusivi, tutti con le stesse dimensioni esterne: 16 mm di diametro e 60 mm di altezza.

Il corpo diffusivo **bianco**, **codice 120**, è di impiego generale, è in polietilene microporoso con 1,7 mm di spessore e porosità media di $25 \pm 5 \mu\text{m}$. La lunghezza del percorso diffusivo è di 18 mm.

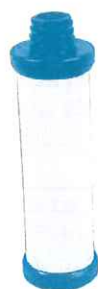
Il corpo diffusivo **blu**, **codice 120-1**, ha le stesse caratteristiche costruttive di quello bianco ma è opaco alla luce: è impiegato per captare inquinanti sensibili alla luce.

Il corpo diffusivo **giallo**, **codice 120-2**, è utilizzato quando è necessario ridurre la portata di campionamento; è in polietilene microporoso e ha 5 mm di spessore e $10 \pm 2 \mu\text{m}$ di porosità. La lunghezza del percorso diffusivo è di 150 mm.

Il corpo **permeativo**, **codice 120-3**, è una membrana silconica da $50 \mu\text{m}$ di spessore, sostenuta da una rete di acciaio inossidabile. E' utilizzato per la captazione di gas anestetici.

Sono forniti solo in confezione da 20 pezzi.

Il corpo diffusivo va avvitato alla piastra di supporto.



codice 120



120-1



120-2



120-3

codice 190



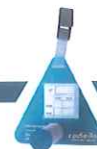
L'etichetta

Autoadesiva, contiene stampato un numero con codice a barre.

Non esistendone due con lo stesso numero di codice a barre, serve ad identificare univocamente la cartuccia adsorbente sul campo e a riconoscerla in laboratorio per l'analisi.

Ogni confezione di cartucce ne contiene 21.

Se ordinate a parte, sono fornite solo in confezione da 198 pezzi.



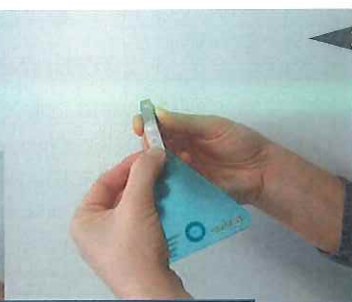
come si usa **radiello** preparazione al campionamento

Prima di usare **radiello**, bisogna applicare alla piastra di supporto la pinza (clip), necessaria ad appenderlo, e la tasca trasparente autoadesiva porta etichetta.

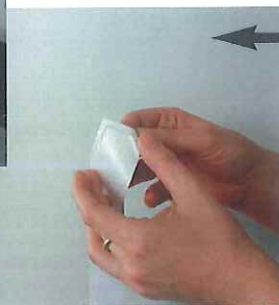
- 1 inserite la fascetta della pinza nella fessura della piastra, in modo che il piolo stia verso l'alto.



- 2 piegate la fascetta introducendo a scatto il piolo nel suo foro.



- 3 staccate la tasca trasparente dal supporto di carta

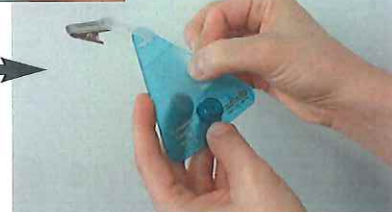


suggerimento

queste operazioni è meglio farle prima di partire: sul campo fanno perdere tempo.

e appiccicatela alla zona centrale della piastra;

- 4



se si preferisce, la tasca può essere appiccicata sulla faccia posteriore ma, **ATTENZIONE**, fate in modo che la fessura sia sempre in posizione laterale (altrimenti, se piove, l'etichetta può bagnarsi)

impiego sul campo

avviare il campionamento

- 1 Aprite l'involucro di plastica, estraete la cartuccia dalla sua provetta e rovesciatela nel corpo diffusivo. **Conservate la provetta e il suo tappo nell'involucro di plastica.**

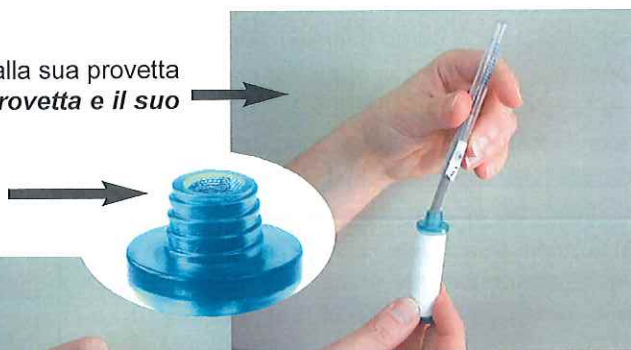
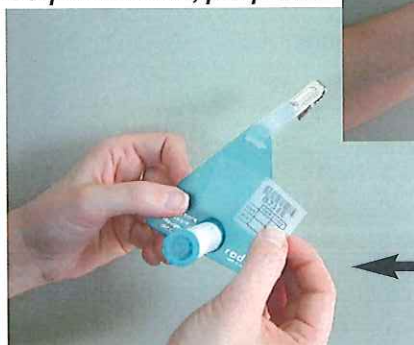
La base del corpo diffusivo ha incavata una sede per la centratura della cartuccia. Una cartuccia in sede **non sporge dalla testa del corpo diffusivo nemmeno di mezzo millimetro. Se non è così, vuol dire che non è in sede ed è disassata.**

Una cartuccia disassata si deforma quando avvitate il corpo diffusivo alla piastra, la geometria di **radiello** viene alterata e il risultato del campionamento non è affidabile.

Basta scuotere il corpo diffusivo, per porre la cartuccia in sede.

suggerimento

evitate di toccare la cartuccia con le dita, soprattutto se si tratta di una di quelle impregnate.



- 2 Mantenendo verticale il corpo diffusivo, avvitatelo alla piastra di supporto senza forzare.



ATTENZIONE. Non tenete orizzontale il corpo diffusivo mentre lo avvitate alla piastra: la cartuccia potrebbe uscire dalla sede e sporgere.

Inserite nella tasca un'etichetta, senza staccarla dalla sua carta antiadesiva. Prendete nota di data e orario ed esponete **radiello**. Il campionamento ha inizio.

- 3

radiello è brevetto della FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI-IRCCS

Centro di Ricerche Ambientali - via Svizzera, 16 - 35127 PADOVA
tel. 0498 064 511 fax 0498 064 555 e-mail fsmpr@fsm.it





suggerimenti

benchè l'etichetta sia stampata in modo da poterci scrivere sopra orario e data di inizio e di fine esposizione, vi consigliamo di prenderne nota a parte: la vostra scrittura potrebbe diventare illegibile dopo una settimana di esposizione alle intemperie.

NON USATE PENNARELLI per scrivere sull'etichetta: contengono solventi captati da **radiello**!

terminato il campionamento

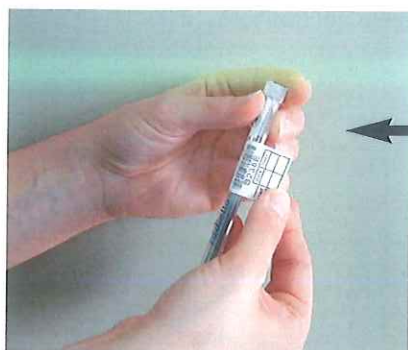
Prendete nota di data e orario di fine esposizione.

- 4 Recuperate la cartuccia nella sua provetta, staccate l'etichetta dalla carta antiadesiva e avvolgetela attorno alla provetta in modo che il codice a barre sia parallelo all'asse della provetta.

Se avete campionato contemporaneamente inquinanti diversi, ponete attenzione a **NON CONFONDERE LE PROVETTE**: inserite ogni cartuccia nella provetta del suo tipo, riconoscibile dal codice stampato sull'involucro di plastica.

IMPORTANTE

Applicate sempre l'etichetta in modo che il codice a barre sia perfettamente parallelo all'asse della provetta: ogni altra posizione ne impedisce l'identificazione con il lettore ottico.



manutenzione di radiello

Nell'uso all'esterno o in ambiente di lavoro, il corpo diffusivo può sporcarsi della polvere dispersa in aria. Nocive soprattutto per il corpo diffusivo giallo sono le PM_{10} : la loro penetrazione nei micropori può ostruirli parzialmente.

Quando i corpi diffusivi appaiono sporchi potete lavarli seguendo questa semplice procedura.

Immergeteli in un bicchiere con acqua e detersivo per stoviglie o, in alternativa, con sapone di Marsiglia, e mantenete il bicchiere per 20 minuti in un bagno ad ultrasuoni.

Poichè i corpi diffusivi tendono a galleggiare, potete forzarne l'immersione introducendo nel bicchiere un secondo bicchiere più piccolo, appesantito con tanta acqua quanto basta ad immergerlo di qualche centimetro.

Al termine, sciacquate i corpi diffusivi con abbondante acqua corrente quindi con acqua deionizzata. Lasciateli asciugare all'aria.

IMPORTANTE: NON USATE MAI SOLVENTI PER LA PULIZIA DEL CORPO DIFFUSIVO!!!

E' buona norma sostituire i corpi diffusivi dopo quattro-cinque cicli di lavaggio: la polvere assorbita ripetutamente potrebbe essere penetrata talmente a fondo da non essere più asportabile con il lavaggio.

La frequenza di lavaggio consigliata è mostrata dalla tabella seguente:

Concentrazione di PM_{10} $\mu g \cdot m^{-3}$	<30	40	>50
Lavaggio ogni giorni di esposizione	45	30	15