

Portate di campionamento a 25°C (298 K)

	portata ml·min ⁻¹	intervallo di linearità µg·m ⁻³ ·min	incertezza a 2σ %	note
acetone	77	10.000-600·10 ⁶	7,0	a
acetonitrile	73	10.000-6·10 ⁶	8,2	b
acrilonitrile	75	1.000-50·10 ⁶	2,2	
alcool benzilico	37	1.000-800·10 ⁶	6,5	
amile acetato	52	1.000-800·10 ⁶	3,4	
benzene	80	500-500·10 ⁶	1,8	
bromoclorometano	70	50.000-1.000·10 ⁶	1,4	
butanolo	74	1.000-500·10 ⁶	5,0	
sec-butanolo	64	1.000-300·10 ⁶	5,2	
ter-butanolo	62	1.000-300·10 ⁶	5,5	
butil acetato	60	1.000-1.000·10 ⁶	3,0	
2-butossietanolo	56	1.000-100·10 ⁶	5,7	
2-butossietil acetato	41	1.000-100·10 ⁶	5,5	
carbonio tetracloruro	67	100.000-60·10 ⁶	9,0	
cicloesano	54	500-500·10 ⁶	4,5	
cicloesanone	68	5.000-120·10 ⁶	4,2	
cicloesanolo	54	5.000-120·10 ⁶	4,5	
clorobenzene	68	1.000-1.000·10 ⁶	3,6	
cloroformio	75	100.000-60·10 ⁶	9,7	a
n-decano	43	500-1.000·10 ⁶	1,1	
diacetone alcool	43	500-1.000·10 ⁶	4,5	
1,4-diclorobenzene	51	1000-1.000·10 ⁶	7,7	
1,2-dicloroetano	77	1000-500·10 ⁶	8,2	
1,2-dicloropropano	66	500-250·10 ⁶	4,5	
diclorometano	90	500-60·10 ⁶	8,7	
N,N-dimetilformammide	82	1000-200·10 ⁶	14,5	c
1,4-diossano	68	1000-600·10 ⁶	5,5	
n-dodecano	8	1.000-1.000·10 ⁶	4,7	
n-eptano	58	5.000-1.500·10 ⁶	3,0	
n-esano	66	1.000-1.000·10 ⁶	2,5	
1-esanolo	52	5.000-120·10 ⁶	5,5	
etanolo	102	10.000-500·10 ⁶	7,5	a-b
etere etilico	78	5.000-500·10 ⁶	12,0	a
etil acetato	78	1.000-1.000·10 ⁶	1,5	
etilbenzene	68	1.000-1.000·10 ⁶	2,4	
2-etil-1-esanolo	43	5.000-500·10 ⁶	10,1	
2-etossietanolo	55	500-50·10 ⁶	6,7	b
2-etossietil acetato	54	10.000-100·10 ⁶	2,5	
etil-ter-butiletere (ETBE)	61	500-200·10 ⁶	3,0	
isobutanolo	77	1.000-300·10 ⁶	2,5	
isobutil acetato	63	1.000-1.000·10 ⁶	5,2	
isottano	55	500-1.000·10 ⁶	3,2	
isopropanolo	52	10.000-400·10 ⁶	12,0	b
isopropil acetato	66	1.000-1.000·10 ⁶	9,9	
isopropilbenzene	58	1.000-1.000·10 ⁶	2,7	
limonene	43	1.000-1.000·10 ⁶	10,0	
metanolo	125	10.000-250·10 ⁶	9,2	a-b
metil acetato	80	1.000-1.000·10 ⁶	12,0	
metil-ter-butiletere (MTBE)	65	500-200·10 ⁶	2,5	



	portata ml·min ⁻¹	intervallo di linearità µg·m ⁻³ ·min	incertezza a 2σ %	note
metilcicloesano	66	1.000-1.000·10 ⁶	6,5	b
metilciclopentano	70	1.000-1.000·10 ⁶	2,5	
metiletilchetone	79	1.000-500·10 ⁶	1,6	
metilisobutilchetone	67	1.000-250·10 ⁶	8,7	
metil metacrilato	68	1.000-500·10 ⁶	2,5	
2-metilpentano	70	1.000-1.000·10 ⁶	2,5	
3-metilpentano	70	1.000-1.000·10 ⁶	2,5	
2-metossietanolo	35	5.000-100·10 ⁶	11,0	
2-metossietil acetato	56	2.000-100·10 ⁶	3,0	
1-metossi-2-propanolo	55	1.000-350·10 ⁶	6,0	
1-metossi-2-propil acetato	60	2.000-350·10 ⁶	6,2	b
naftalene	25	1.000-1.000·10 ⁶	7,0	
n-nonano	48	1.000-1.000·10 ⁶	5,4	
n-ottano	53	500-1.000·10 ⁶	3,2	
pentano	74	1.000-1.000·10 ⁶	1,9	
α-pinene	53	1.000-1.000·10 ⁶	7,0	
propil acetato	65	500-1.000·10 ⁶	7,5	
propilbenzene	57	1.000-1.000·10 ⁶	2,9	
stirene	61	1.000-500·10 ⁶	3,0	
tetracloroetilene	59	10.000-500·10 ⁶	2,5	
tetraidrofurano	74	2.000-250·10 ⁶	11,0	b
toluene	74	500-1.000·10 ⁶	1,5	
1,1,1-tricloroetano	62	5.000-1.000·10 ⁶	5,5	
tricloroetilene	69	5.000-1.000·10 ⁶	2,4	
1,2,4-trimetilbenzene	50	500-1.000·10 ⁶	6,6	
n-undecano	24	1.000-1.000·10 ⁶	10,0	
m-xilene	70	500-1.000·10 ⁶	2,5	
o-xilene	65	500-1.000·10 ⁶	2,5	
p-xilene	70	500-1.000·10 ⁶	2,5	

Note:

- a** = composto solo debolmente adsorbito: se la sua concentrazione è superiore al TLV degli ambienti di lavoro può essere parzialmente spostato da altre sostanze più fortemente adsorbite e presenti contemporaneamente a concentrazione elevata. In tali circostanze è consigliabile ridurre l'esposizione al di sotto delle 8 ore.
- b** = l'esposizione prolungata in atmosfera a umidità relativa media superiore al 80% provoca l'adsorbimento di acqua fino a 100 mg. L'acqua adsorbita è ininfluente sul campionamento ma viene desorbita dal solfuro di carbonio smiscelandosi in uno strato separato. Alcuni composti polari molto solubili in acqua si ripartiscono fra acqua e solfuro di carbonio, provocando una sottostima della loro reale concentrazione in aria in seguito all'iniezione del solfuro di carbonio nel gascromatografo. Quando sono da determinare anche le concentrazioni di tali composti, la curva di taratura va eseguita aggiungendo 50 µl di acqua ai 2 ml di solfuro di carbonio (v. Analisi).
- c** = desorbimento con CS₂ poco riproducibile. E' suggerito l'impiego del metanolo in sostituzione del CS₂.

Limite di rivelabilità

Il limite di rivelabilità dipende dalla strumentazione e dalle condizioni analitiche. In termini di minima concentrazione ambientale rivelabile, può essere stimato applicando l'equazione di pag. D1, dove *m* è la minima massa rivelabile, misurata sperimentalmente composto per composto. Nelle condizioni analitiche descritte a pag. D4, il limite di rivelabilità in seguito ad esposizione di 7 giorni è, in generale, compreso fra 0,05 e 1 µg·m⁻³ secondo il composto.

Il limite di rivelabilità non può essere, comunque, più basso di quello calcolabile dal valore inferiore dell'intervallo di linearità della tabella precedente.



Esposizione

La capacità adsorbente della cartuccia codice 130 è molto elevata: circa 80 mg, equivalente ad un'esposizione a COV totali di 3.000-3.500 mg·m⁻³ per 8 ore o di 70.000-80.000 µg·m⁻³ per 14 giorni. Tuttavia, se la massa captata complessiva risultasse all'analisi vicina a 80 mg, la portata di campionamento potrebbe essere stata non lineare. In tal caso, è opportuno ripetere il campionamento riducendo il tempo di esposizione.

Ambiente di lavoro

Negli ambienti di lavoro non sono rare miscele complesse di vapori di solventi disperse in aria a concentrazione di 2.000-3.000 mg·m⁻³. L'elevata capacità assorbente della cartuccia codice 130 permette di monitorare queste situazioni per l'intero turno di lavoro di 8 ore. D'altra parte, il valore di portata di **radiello** è talmente elevato da assicurare la misura accurata della concentrazione anche in seguito ad esposizione di durata molto breve. Ad esempio, nel caso del benzene 15 minuti sono sufficienti per misurarne una concentrazione di 0,1 mg·m⁻³.

radiello può quindi essere utilizzato per la valutazione sia del TWA che dello STEL.

Ambiente esterno e indoor

L'elevato valore della portata equivalente di **radiello** permette limiti di rilevabilità molto bassi anche per esposizioni relativamente brevi. Ad esempio, è possibile dosare il benzene a concentrazione di 2 µg·m⁻³ con un errore non superiore al 4% in seguito ad esposizione di 8 ore. Il limite si abbassa a 0,1 µg·m⁻³ per esposizione di 7 giorni.

In generale, sono suggeriti tempi di esposizione compresi fra 8 ore e 30 giorni, con una durata ottimale di 7 giorni.

Durata e conservazione

Le cartucce hanno subito un complesso processo di purificazione che assicura un *bianco* gascromatografico eccezionalmente basso, mai superiore a tre volte il rumore del FID alla più bassa attenuazione.

La durata della capacità adsorbente del carbone è virtualmente illimitata.

Se mantenute in luogo fresco non contaminato da COV, bianco e capacità adsorbente si mantengono inalterati per almeno due anni. La data di scadenza e il numero del lotto sono stampati sull'involucro di plastica trasparente, la cui integrità agisce da sigillo di garanzia.

Dopo il campionamento, le cartucce, custodite ben tappate in luogo fresco e non contaminato, mantengono inalterato il loro contenuto per almeno sei mesi.

Analisi

Desorbimento

Senza togliere la cartuccia, introdurre nella provetta di **radiello** 2 ml di CS₂ e 100 µl di standard interno (v. pagina successiva). **Usare sempre pipette o dosatori tarati in classe A.** Agitare di tanto in tanto per 30 minuti. Se l'analisi non è eseguita immediatamente, estrarre la cartuccia dalla provetta e scartarla.

Calibrazione

Campioni da ambiente esterno

Dovendosi dosare benzene, toluene etilbenzene e xileni isomeri (BTX), preparare tre o quattro soluzioni standard in CS₂ a concentrazioni scalari comprese nei seguenti intervalli in mg·l⁻¹:

IMPORTANTE

usare solo CS₂ ad alto grado di purezza, ad esempio Fluka codice 84713 o Aldrich codice 34,227-0

ATTENZIONE

anche in frigorifero il CS₂ permea il tappo della provetta: il suo volume cala nella misura del 4-5% al giorno. Se è stato introdotto lo standard interno, è solo un problema di odore...



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@fsm.it



benzene	0,04-17,6	etilbenzene	0,04-17,7
toluene	0,09-34,8	m-xilene	0,04-17,2
o-xilene	0,04-17,6	p-xilene	0,04-17,2

E' opportuno lavorare per diluizioni successive, partendo, ad esempio, da una soluzione che contenga 1 ml ciascuno di benzene, etilbenzene e xileni e 2 ml di toluene in 100 ml. Aggiungere 2 ml di ciascuna soluzione ad altrettante cartucce vergini nella loro provetta, insieme con 100 µl di standard interno (v. sotto).

SUGGERIMENTO

Per una calibrazione molto accurata sono disponibili le **cartucce precaricate codice 405 (ambiente esterno) e codice 406 (ambiente di lavoro)**.

Campioni incogniti

Scegliere la cartuccia che si ritiene abbia captato alla massima concentrazione e per il più lungo tempo di esposizione. Desorbirla senza introdurre lo standard interno e senza scartarla. Analizzare la soluzione al gascromatografo con rivelatore FID (v. sotto), identificare i composti e stimare l'ordine di grandezza della concentrazione.

Preparare una soluzione in CS₂ dei composti identificati a concentrazione doppia di quella stimata nel campione. Diluire questa soluzione con CS₂ in modo da ottenere concentrazioni di valore pari, approssimativamente, a 0,1-0,5-2 volte quella del campione. Aggiungere 2 ml di ciascuna soluzione ad altrettante cartucce vergini nella loro provetta, insieme con lo standard interno.

Scegliere uno **standard interno** il cui tempo di ritenzione cada in una zona sgombra del gascromatogramma. Compatibilmente con questa esigenza, suggeriamo il **2-fluorotoluene** (ad es. Aldrich F 1,532-3), sciolto in CS₂ a concentrazione di 100 µl.l⁻¹ per campioni da ambiente esterno e di 2 ml.l⁻¹ per campioni da ambiente di lavoro.

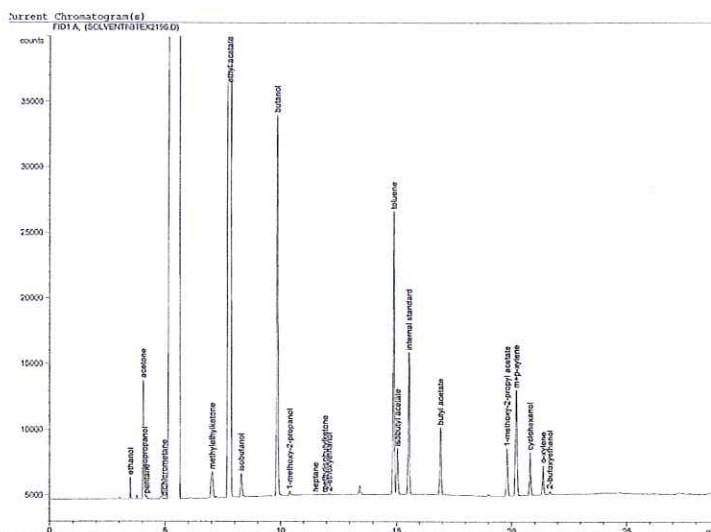
Introdurre lo standard interno in tutti i campioni, agitare, quindi scartare la cartuccia.

Analisi strumentale (consigliata)

Gascromatografia capillare con rivelazione FID

campioni da ambiente esterno: colonna HP-PONA 0,2 mm-50 m, film 0,5 µm; iniezione 5 µl; split, rapporto 25/1; carrier N₂ a 20 psi in testa; iniettore 240° C; forno: iniziale 35° C per 5', 5° C/min fino a 90° C, isoterma 3', 10° C/min fino a 220° C, isoterma finale 5'.

campioni da ambiente di lavoro: colonna HP-PONA 0,2 mm-50 m, film 0,5 µm; iniezione 3 µl split, rapporto 100/1; carrier N₂ a 20 psi in testa; iniettore 240° C; forno: iniziale 50° C per 5', 5° C/min fino a 80° C, 15° C/min fino a 135° C, 20° C/min fino a 220° C, isoterma finale 5'.



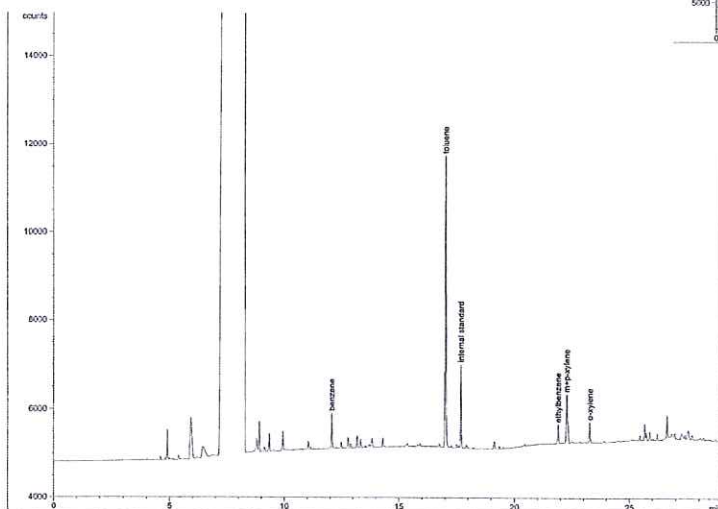
In alto: gascromatogramma FID di un campione raccolto in ambiente di lavoro

A sinistra: gascromatogramma di un campione raccolto in ambiente urbano.

SUGGERIMENTO

Se fate molte analisi di BTEX, un lettore di codice a barre vi farà risparmiare molto tempo e ridurrà le probabilità di errore nella trascrizione del codice dell'etichetta.

Non esitate a chiederci aiuto nella gestione del lettore. Abbiamo anche sviluppato software di gestione dei dati analitici per la produzione automatizzata dei rapporti.





°C/min fino a 220 °C, isoterma finale 10'. Durata totale dell'analisi: 29 minuti. La tabella sottostante riporta alcuni tempi di ritenzione nelle condizioni gascromatografiche appena descritte.

	tempo di ritenzione minuti
metanolo	4,834
etanolo	5,340
acetone	5,712
isopropanolo	5,835
pentano	6,121
metil acetato	6,346
diclorometano	6,405
2-metilpentano	7,559
metiltilchetone	7,719
3-metilpentano	7,941
etil acetato	8,331
n-esano	8,402
isobutanolo	8,763
metilciclopentano	9,350
1,1,1-tricloroetano	9,636
butanolo	9,956
isopropil acetato	9,978
benzene	10,203
1-metossi-2-propanolo	10,424
cicloesano	10,580
1,2-dicloropropano	11,285
tricloroetilene	11,625
isooctano	11,667
2-etossietanolo	11,831
propil acetato	11,868
n-eptano	12,068
1-etossi-2-propanolo	12,775
metilcicloesano	12,912
metilisobutilchetone	13,258
isobutil acetato	14,005
toluene	14,055
butil acetato	15,279
n-ottano	15,435
tetracloroetilene	15,601
diacetone alcool	15,915
1-metossi-2-propil acetato	16,609
etilbenzene	16,997
m+p-xilene	17,241
cicloesanone	17,436
cicloesanolo	17,436
stirene	17,716
o-xilene	17,832
2-butossietanolo	17,880
n-nonano	18,186
α-pinene	19,129
n-decano	20,334
n-undecano	22,142

Perchè la cartuccia codice 130 non ha eguali?



il contenitore

La cartuccia è fabbricata con una tela di acciaio inossidabile AISI 316 da 100 mesh di maglia, elettrosaldata a tubo senza apporto di metalli estranei con una tolleranza nel diametro di $\pm 0,05$ mm e nella lunghezza di $\pm 0,1$ mm.

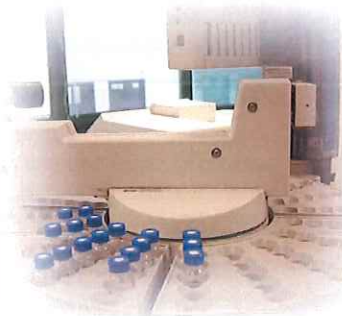
il contenuto

Il carbone attivo impiegato è del tipo vegetale con un valore molto elevato della superficie adsorbente specifica. Il suo bianco straordinariamente basso è ottenuto depurandolo a letto fluido in corrente di azoto a 450°C per 16 ore.

La tecnica del letto fluido non solo assicura la depurazione a fondo del carbone ma ne permette anche il rigoroso controllo della granulometria, separando per ventilazione le frazioni granulometriche più fini di 50 mesh e più grossolane di 35 mesh.

la fabbricazione

Il riempimento della cartuccia è realizzato con un'apparecchiatura automatica molto complessa, progettata e realizzata da noi stessi, la quale elimina ogni occasione di contaminazione nella critica fase del riempimento. Non solo, il sistema di dosaggio è così accurato da assicurare una variabilità nel peso del materiale introdotto non superiore al 2% fra una cartuccia e un'altra.



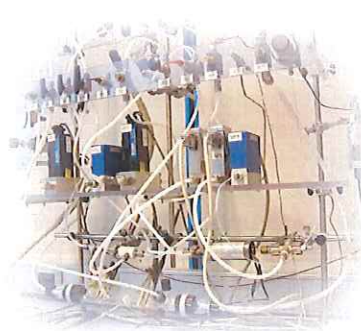
i controlli

Ogni lotto di cartucce è sottoposto a controllo statistico del valore di bianco al termine del ciclo produttivo. Sono scartati lotti nei quali il valore di bianco dei BTEX sia superiore a 20 ng di ciascun composto.

la misura della portata

La portata di campionamento è misurata in una camera ad atmosfera controllata, unica nel suo genere in Italia e una delle poche esistenti in Europa, che consente di generare dinamicamente e ad alto flusso concentrazioni comprese fra $1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e $1.000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (dinamica da 1 a 10^6) di ciascun composto sotto test da solo o in miscela. La camera permette esposizioni a temperatura compresa fra -20°C e 60°C, umidità relativa fra 5 e 100%, velocità dell'aria fra 0,1 e 10 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tutti i flussi hanno le caratteristiche dello standard primario, essendo misurati non in volume ma in massa. Tutti i parametri operativi (flussi, temperatura, umidità...) sono registrati e le registrazioni sono poste a corredo della certificazione.



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



Composti organici volatili (COV) desorbiti termicamente

Componenti di radiello da utilizzare

Corpo diffusivo giallo codice 120-2

Piastra di supporto codice 121

Adattatore verticale codice 122 (opzionale)

Cartuccia adsorbente codice 145

Principio

La cartuccia codice 145 è un tubo da 4,8 mm di diametro in rete di acciaio inossidabile con maglia di 3x8 µm, riempito con 350±10 mg di carbone grafitato (Carbograph 4) 35-50 mesh.

I composti organici volatili sono captati per adsorbimento, sono recuperati per desorbimento termico e sono analizzati in gascromatografia capillare con rivelatore FID o MS.

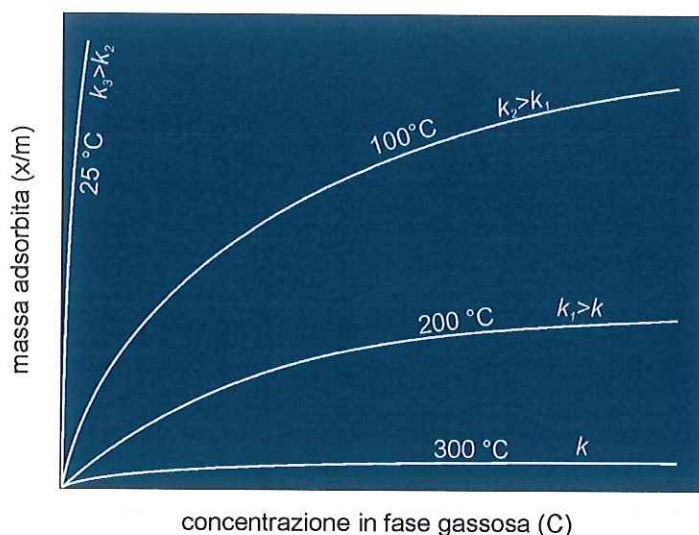
Note generali

Il desorbimento termico è una tecnica comoda ma delicata e di impiego meno generale del desorbimento chimico.

Il recupero delle sostanze captate sfrutta la diversa forma acquistata dall'isoterma di adsorbimento al variare della temperatura. Poiché il rilascio dei composti captati deve avvenire il più possibile quantitativamente a temperatura moderata, sono consentiti soltanto adsorbenti "deboli", con superficie attiva da 10 a 50 volte meno estesa di quella del carbone attivo.

L'uso del desorbimento termico comporta dunque un esame preliminare accurato della coppia adsorbente-sostanza da campionare. Adsorbenti più forti sono consentiti con composti molto volatili, tenendo però presente che i composti più pesanti saranno solo parzialmente desorbiti.

In ogni caso, il rischio di *retrodiffusione* (si veda a pag. A3) è sempre in agguato: a causa della debole forza dell'adsorbente, i composti più pesanti tendono a spostare quelli più leggeri. Quindi, anche avendo ben scelto l'adsorbente in funzione del gruppo di composti di interesse, si tenga presente che un'aria reale è composta da un numero molto elevato di sostanze diverse da quelle ricercate e in concentrazione imprevedibile. Il campionamento, dunque, non può essere così lungo come quello massimo consentito dal carbone attivo, pena la perdita dei composti più leggeri. Per questa ragione, al fine di assicurare tempi di esposizione ragionevolmente lunghi, si è reso necessario ridurre drasticamente la portata di campionamento, sostituendo il corpo diffusivo bianco codice 120 con quello giallo codi-



A contatto con un adsorbente solido un composto gassoso viene adsorbito seguendo una curva chiamata isoterma di Freundlich, la quale può essere espressa da $x/m = kC^{1/n}$, dove x/m è la massa di composto gassoso adsorbita per unità di massa di adsorbente e C è la sua concentrazione in equilibrio nella fase gassosa. k e n sono costanti che variano con la temperatura e la coppia adsorbato-adsorbente. k aumenta al diminuire della temperatura e n è tanto più prossimo a 1 quanto maggiore è la forza dell'adsorbente.

A bassa temperatura, x/m dipende quasi linearmente dalla concentrazione in aria (curva a 25 °C): ciò consente il campionamento. Ad alta temperatura, la massa adsorbita è molto bassa qualunque sia il valore di concentrazione nella fase gassosa: ciò permette il recupero dell'adsorbato per riscaldamento (curva a 300 °C).

Affinché il recupero sia il più quantitativo possibile, è necessario che k e n siano piccole. Ciò, però, contrasta con l'efficienza dell'adsorbimento. In altre parole, sostanze fortemente adsorbite a temperatura ambiente sono solo parzialmente recuperate per desorbimento termico. Al contrario, sostanze facilmente desorbite termicamente sono scarsamente adsorbite a temperatura ambiente.

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@fsm.it

