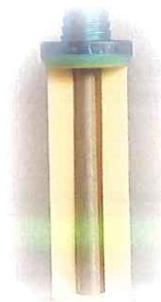




ce 120-2. La minore dimensione dei pori e lo spessore maggiore della parete aumentano la lunghezza del percorso diffusivo in maniera sufficiente a ridurre a meno di un terzo la portata in confronto a quella che si otterrebbe con il corpo diffusivo bianco.



Si tenga anche presente che alcuni composti sono termicamente instabili: la loro decomposizione termica conduce alla sottostima della reale concentrazione o alla comparsa di picchi fantasma.

Ciò nonostante, il desorbimento termico resta una tecnica analitica eccellente poichè è semplice da eseguire, evita l'impiego di un desorbente tossico come il solfuro di carbonio, assicura limiti di sensibilità analitica molto bassi, permette l'impegno della spettrometria di massa e consente il recupero della cartuccia adsorbente. Sulla base della nostra esperienza, il Carbograph 4 assicura il miglior compromesso fra efficienza di captazione e rendimento di recupero per una vasta gamma di composti organici.

Portate di campionamento

La tabella di pag. E3 mostra i valori delle portate di campionamento a 298 K (25 °C) e 1013 hPa. Tutti i valori sono sperimentali. I test di esposizione sono stati eseguiti fino ai valori massimi in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}$ elencati in tabella: la portata di campionamento è garantita lineare fino a quei valori e per concentrazione cumulativa di COV non superiore a $2.000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Effetto della temperatura, dell'umidità e della velocità dell'aria

La variazione della portata di campionamento con la temperatura espressa in kelvin (K) in relazione alla portata di campionamento a 298 K (25 °C) è data da

$$Q_K = Q_{298} \left(\frac{K}{298} \right)^{1,5}$$

dove Q_K è la portata alla temperatura K e Q_{298} è il valore di portata alla temperatura di riferimento di 298 K. Ciò comporta una variazione del $\pm 5\%$ per ogni $10 \text{ }^\circ\text{C}$ in più o in meno di $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La portata di campionamento è invariante con l'umidità nell'intervallo 15-90% e con la velocità dell'aria fra 0,1 e $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Non esporre **radiello** alla pioggia: anche se l'acqua adsorbita è poca potrebbe essere sufficiente ad interferire nell'analisi.

Calcoli

I valori di portata elencati in tabella tengono già conto del rendimento di recupero. **La concentrazione media del periodo di esposizione si calcola quindi dalla massa captata e dal tempo di esposizione senza introdurre alcun altro fattore correttivo**, fatto salvo quello relativo alla temperatura media.

La concentrazione media dell'intero periodo di esposizione C in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ si calcola con l'espressione seguente

$$C [\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] = \frac{m [\mu\text{g}]}{Q_K [\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}] \cdot t [\text{min}]} \cdot 1.000.000$$

dove:

m = massa reperita in μg

t = tempo di esposizione in minuti

Esposizione

Ambiente di lavoro

La debole capacità adsorbente della cartuccia ne sconsiglia l'uso in ambiente di lavoro.



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



Ambiente esterno e indoor

Il desorbimento termico è ideale per esposizioni anche prolungate a basse concentrazioni, quali quelle degli ambienti esterno e indoor, soprattutto se l'analisi è eseguita in gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS).

I tempi di esposizione suggeriti vanno da 8 ore fino ai valori in giorni mostrati in tabella. Ridurre la durata dell'esposizione al di sotto del valore massimo se si sospettano concentrazioni cumulative di COV superiori a 2.000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Portate di campionamento a 25°C (298 K)

| | portata $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ | tempo massimo di esposizione in giorni | lineare fino a $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}$ | incertezza a 2σ % | limite rivelabilità ¹ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ |
|--------------------------------------|--|---|--|-----------------------------|---|
| benzene | 27,8 | 7 | 410.000 | 8,3 | 0,05 |
| benzene | 26,8 | 14 | 410.000 ² | 7,5 | 0,05 |
| butil acetato | 24,5 | 14 | 580.000 | 12,4 | 0,05 |
| 2-butossietanolo | 19,4 | 14 | 550.000 | 9,7 | 0,1 |
| cicloesano | 27,6 | 7 | 470.000 | 14,7 | 0,1 |
| n-decano | 22,3 | 14 | 450.000 | 22,4 | 0,1 |
| 1,4-diclorobenzene | 22,0 | 14 | 650.000 | 9,5 | 0,1 |
| dimetildisolfuro | 23,7 | 7 | 500.000 | 9,1 | 0,04 |
| n-eptano | 25,3 | 14 | 420.000 | 7,6 | 0,05 |
| n-esano | 25,5 | 7 | 420.000 | 10,9 | 0,05 |
| etilbenzene | 25,7 | 14 | 550.000 | 9,1 | 0,01 |
| etil- <i>ter</i> -butil etere | 30,0 | 7 | 600.000 | -- | 0,1 |
| 2-etil-1-esanolo | 14,3 | 14 | 550.000 | 17,4 | 0,07 |
| 2-etossietanolo | 26,0 | 14 | 570.000 | 7,7 | 0,05 |
| 2-etossietil acetato | 20,9 | 14 | 600.000 | 8,0 | 0,05 |
| isopropil acetato | 25,8 | 7 | 540.000 | 9,6 | 0,1 |
| limonene | 12,8 | 14 | 550.000 | 24,8 | 0,2 |
| metil- <i>ter</i> -butiletere (MTBE) | 30,0 | 7 | 600.000 | -- | 0,2 |
| 2-metossietanolo | 4,0 | 7 | 1.000.000 | -- | 1,0 |
| 2-metossietil acetato | 21,0 | 7 | 1.000.000 | -- | 0,1 |
| 1-metossi-2-propanolo | 26,6 | 7 | 600.000 | 11,6 | 0,2 |
| n-nonano | 21,0 | 14 | 440.000 | 11,8 | 0,07 |
| n-ottano | 24,1 | 14 | 440.000 | 13,4 | 0,07 |
| a-pinene | 6,4 | 14 | 550.000 | 29,5 | 0,2 |
| stirene | 27,1 | 14 | 550.000 | 24,0 | 0,01 |
| tetracloroetilene | 25,4 | 7 | 1.000.000 | 8,9 | 0,02 |
| toluene | 30,0 | 14 | 550.000 | 8,3 | 0,01 |
| 1,1,1-tricloroetano | 20,0 | 7 | 300.000 | 13,0 | 0,1 |
| tricloroetilene | 27,1 | 7 | 800.000 | 9,5 | 0,02 |
| 1,2,4-trimetilbenzene | 21,9 | 14 | 550.000 | 9,6 | 0,05 |
| n-undecano | 12,0 | 14 | 520.000 | 32,7 | 0,05 |
| m-xilene | 26,6 | 14 | 550.000 | 11,3 | 0,01 |
| o-xilene | 24,6 | 14 | 550.000 | 9,1 | 0,01 |
| p-xilene | 26,6 | 14 | 550.000 | 11,3 | 0,01 |

¹con rivelatore GC-MS, nelle condizioni analitiche descritte nel capitolo Analisi e in seguito a 7 giorni di esposizione

²per concentrazioni cumulative di COV non superiori a 500 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Durata e conservazione

Le cartucce hanno subito un complesso processo di purificazione che assicura un *bianco* gascromatografico eccezionalmente basso. La durata della capacità adsorbente del carbone grafitato è virtualmente illimitata. Se mantenute in luogo fresco non contaminato da COV, bianco e capacità adsorbente si mantengono inalterati per almeno

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





diciotto mesi. 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 tre mesi.

Analisi

I metodi qui proposti sono stati elaborati con il desorbitor termico Perkin-Elmer Turbomatrix accoppiato al gascromatografo-spettrometro di massa Agilent 5973 MSD. Essi possono essere trasferiti ad altra strumentazione, introducendo piccole varianti dettate dall'esperienza dell'analista e dalle caratteristiche della strumentazione impiegata. Vengono qui proposti un metodo per **BTEX** e uno per **COV**. Il primo si riferisce ai campioni provenienti dal monitoraggio dell'aria urbana dove, di solito, la ricerca è limitata a benzene, toluene, etilbenzene e isomeri dello xilene. Il secondo è più adatto alle indagini indoor, permettendo la quantificazione di tutti i composti elencati nella tabella di pag. E3 e la ricerca qualitativa più generale. I due metodi differiscono per pochi dettagli, quali la temperatura di desorbimento più elevata per i COV e la temperatura di focalizzazione più alta per i BTEX. Quest'ultimo accorgimento è necessario ad evitare che l'umidità raccolta nell'esposizione all'esterno possa congelare nella trappola criogenica.

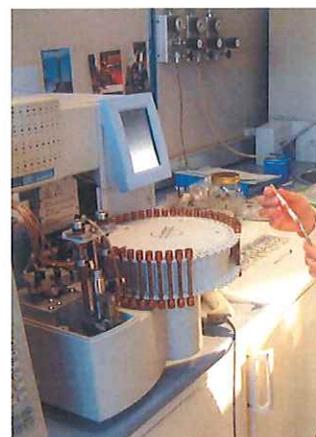
Desorbimento

Il tubo da 1/4" in dotazione al Turbomatrix deve essere vuoto e libero: eliminare il disco in rete inox sistemato al suo interno in corrispondenza dell'incisione circolare e, se presenti, anche le molle.

La cartuccia codice 145 è stata dimensionata in modo che il suo diametro esterno coincida esattamente con il diametro interno del tubo del Turbomatrix. Inoltre, la sua lunghezza è tale che, introdotta nel tubo fino all'incisione, che agisce da blocco, essa vi si posizioni esattamente al centro.

Non tutti i tubi Perkin-Elmer hanno esattamente lo stesso diametro interno; può quindi capitare che la cartuccia vi debba essere forzata con l'aiuto di uno spintore (ad esempio, il pistone di una microsiringa da 500 µl o, in mancanza, una bacchetta di vetro o uno spezzone di fil di ferro di 2-3 mm di diametro). Il diametro del tubo potrebbe anche essere più largo di quello medio; in tal caso, la cartuccia entra così liberamente da rischiare di essere spostata dalla posizione centrale dalla stessa pressione del gas desorbente. In questo caso, è sufficiente ovalizzarne leggermente con le dita una delle estremità.

Una volta tappato, il tubo va sistemato nel carosello del Turbomatrix con le incisioni verso il basso.



In genere, la cartuccia entra nel tubo del Turbomatrix per semplice travaso dalla provetta. Se ciò non avvenisse, aiutarsi con uno spintore facendo penetrare la cartuccia fino all'incisione del tubo.

BTEX

Temperature e tempi

- ✓ Desorbimento: 320°C per 10 minuti
- ✓ Trappola di criofocalizzazione (Tenax TA): in adsorbimento 2 °C, in desorbimento 99 °C/sec fino a 290 °C, 1 minuto a 290 °C
- ✓ Valvola a 6 vie: 150 °C
- ✓ Transfer line: 200 °C

Flussi

- ✓ Gas desorbente: elio a 24 psi
- ✓ Flusso di desorbimento: 100 ml·min⁻¹
- ✓ Flusso alla trappola criogenica: 10 ml·min⁻¹
- ✓ Split in testa alla colonna: 30 ml·min⁻¹

COV

Temperature e tempi

- ✓ Desorbimento: 370°C per 15 minuti
- ✓ Trappola di criofocalizzazione (Tenax TA): in adsorbimento -20 °C, in desorbimento 99 °C/sec fino a 290 °C, 1 minuto a 290 °C
- ✓ Valvola a 6 vie: 150 °C
- ✓ Transfer line: 200 °C

Flussi

- ✓ Gas desorbente: elio a 24 psi
- ✓ Flusso di desorbimento: 100 ml·min⁻¹
- ✓ Flusso alla trappola criogenica: 10 ml·min⁻¹
- ✓ Split in testa alla colonna: 30 ml·min⁻¹



Le condizioni di desorbimento descritte nel seguito sono state messe a punto per ottenere i migliori risultati da cartucce esposte per sette giorni alle concentrazioni usuali dell'inquinamento urbano e indoor. Tempi di esposizione più brevi o concentrazioni molto più elevate di quelle abituali potrebbero rendere necessario riaggiustare gli splittaggi, al fine di mantenere pari limite di sensibilità analitica o di evitare perdita di linearità nella risposta strumentale.

Analisi strumentale

Le condizioni analitiche per BTEX e COV sono le stesse, fatte salve la durata dell'eluizione gascromatografica e la temperatura finale.

Sono consigliate le condizioni seguenti:

Colonna

J&W PONA, lunghezza 50 m, d.i. 0,2 mm, spessore del film 0,5 μm ; la testa della colonna è collegata direttamente alla valvola a sei vie del Turbomatrix

Temperature

- ✓ Forno GC: 40 °C per 3 minuti, 8 °C/min fino a 80 °C, isoterma 1 minuto, 20 °C/min fino a 250 °C per BTEX e fino a 280 °C per VOC, isoterma 1,5 minuti per BTEX e 3 minuti per VOC
- ✓ Interfaccia GC-MS: 270 °C

Flussi

- ✓ Gas di trasporto: elio a 0,8 ml·min⁻¹

A pagina E6 sono mostrati due esempi di gascromatogrammi in corrente ionica totale ottenuti da campioni, rispettivamente, di aria urbana e di aria indoor.

Nel primo caso, il picco del benzene deriva da una concentrazione di 2,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; nel caso del campione indoor, la concentrazione del 1,4-diclorobenzene era di 14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Nonostante i bassi valori di concentrazione, il rapporto segnale/rumore è talmente elevato da fornire, in entrambi i casi, spettri di massa molto *puliti*.

Calibrazione

La curva di taratura è eseguita iniettando in fase gassosa in una cartuccia vergine una soluzione in metanolo dei composti da dosare.

L'operazione si realizza con l'iniettore di un gascromatografo alla cui uscita è innestato un breve spezzone (10 cm) di una colonna capillare wide-bore senza film (053 mm diametro interno) collegato ad un riduttore Swagelock 1/16"-1/4". In sostituzione del *ferrule* di acciaio da 1/4" del riduttore, se ne impieghi uno di quelli in PTFE utilizzati per la chiusura dei tubi del Turbomatrix.

Introdotta una cartuccia vergine nel tubo del Turbomatrix ed inserito il tubo nel riduttore Swagelock, mantenendo l'iniettore a 200 °C e il forno freddo, si inietta lentamente 1 μl della soluzione in metanolo sotto un flusso di azoto di 50 ml·min⁻¹, lasciando fluire il gas per 2 minuti.

La cartuccia è pronta per essere analizzata come le altre.

Si consiglia di preparare un set di soluzioni standard a diluizione progressiva contenenti, di ciascun composto,

SUGGERIMENTO

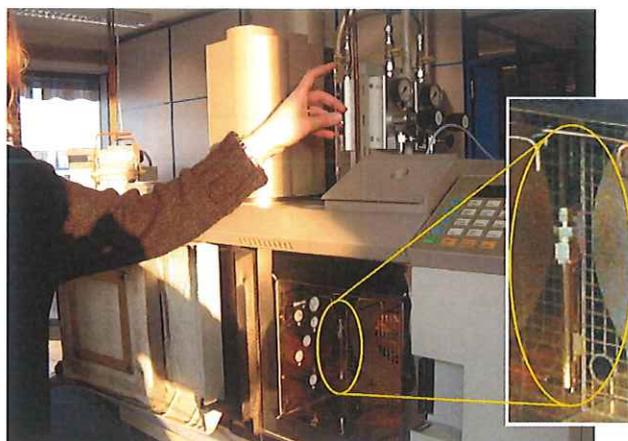
Se fate molte analisi di BTEX, un lettore di codice a barre vi farà risparmiare molto tempo e ridurrà le probabilità di errore nella trascrizione del codice dell'etichetta.

Non esitate a chiederci aiuto nella gestione del lettore.

Abbiamo anche sviluppato software di gestione dei dati analitici per la produzione automatizzata dei rapporti.

SUGGERIMENTO

Per una calibrazione molto accurata sono disponibili le **cartucce precaricate codice 407**.

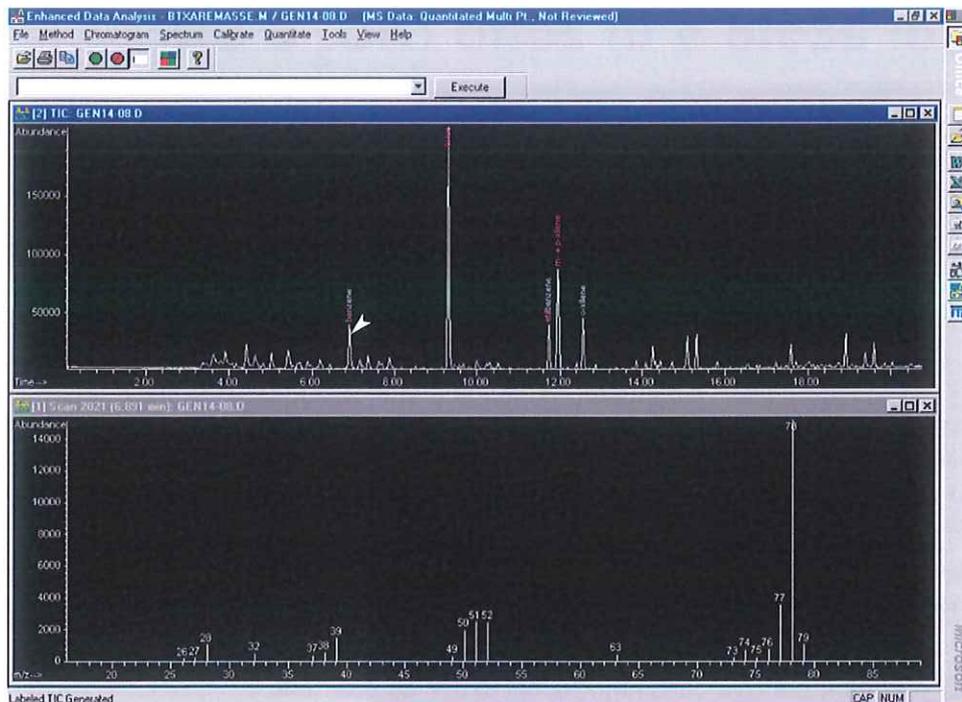


Gli standard di calibrazione si preparano facilmente applicando all'iniettore di un gascromatografo un riduttore Swagelock 1/16-1/4", innestato all'iniettore tramite uno spezzone di 10 cm di colonna capillare wide-bore senza film.

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





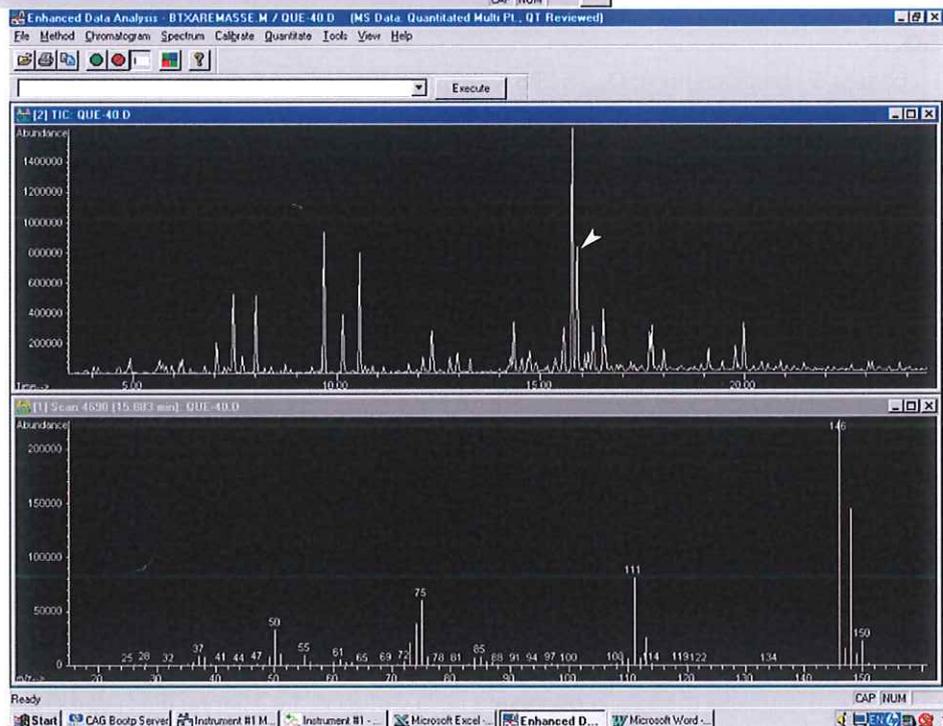
Gascromatogrammi in TIC di un campione di aria urbana (a sinistra) e di aria indoor (in basso). Sono mostrati gli spettri del benzene e del 1,4-diclorobenzene, presenti a concentrazione, rispettivamente, di 2,2 e di $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Nonostante le basse concentrazioni, il rapporto segnale/rumore è talmente elevato da fornire spettri di massa molto puliti, confrontabili con le biblioteche senza alcuna elaborazione.

ad esempio: 8, 4, 2, 1, 0,04, 0,02 e $0,01 \mu\text{g}\cdot\mu\text{l}^{-1}$.

Recupero delle cartucce

In linea di principio, il desorbimento termico necessario all'analisi dovrebbe rendere la cartuccia immediatamente pronta per un altro campionamento. In pratica non è così poiché il rendimento di desorbimento, per quanto elevato, non è mai del tutto quantitativo, soprattutto per i composti a più di sei atomi di carbonio. Sugeriamo quindi di sottoporre le cartucce ad ulteriore depurazione, mantenendole a 350°C per sei-otto ore in flusso di azoto.

Il carbone grafitato è un materiale fragile che, in seguito alle sollecitazioni meccaniche subite nell'uso sul campo e in laboratorio, tende a polverizzarsi. Sebbene la maglia della cartuccia sia di pochi micrometri, la polvere viene comunque persa e la cartuccia tende a svuotarsi. Quando la massa di carbone grafitato si è ridotta del 20%, la cartuccia è da scartare. Sulla base della nostra esperienza, ciò non avviene prima di una ventina di cicli campionamento-analisi



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



Biossidi di azoto e di zolfo (NO₂ e SO₂)

Componenti di radiello da utilizzare

Corpo diffusivo blu codice 120-1

Piastra di supporto codice 121

Adattatore verticale codice 122 (opzionale)

Cartuccia chemiadsorbente codice 166

Principio

La cartuccia codice 166 è in polietilene microporoso rivestito di trietanolammina (TEA) umida. Biossido di azoto (NO₂) e biossido di zolfo (SO₂) sono chemiadsorbiti dalla TEA sotto forma di ioni, rispettivamente, nitrito, solfito e solfato. Il nitrito è dosato mediante spettrofotometria visibile mentre solfiti e solfati sono dosati con cromatografia ionica (NO₂ e SO₂ possono essere dosati insieme con la cromatografia ionica).

La captazione è selettiva per la forma gassosa: eventuali nitriti, solfiti e solfati dispersi in aria contemporaneamente non sono in grado di attraversare la parete diffusiva di **radiello**.

Portate di campionamento

NO₂

La portata di campionamento Q₂₉₈ a 298 K (25°C) e 1013 hPa è **0,141±0,007 ng·ppb⁻¹·min⁻¹**.

SO₂

La portata di campionamento Q₂₉₈ a 298 K (25°C) e 1013 hPa è **0,466±0,022 ng di ione solfato per ogni ppb·min di SO₂**.

Effetto della temperatura, dell'umidità e della velocità dell'aria

La portata di campionamento del NO₂ varia con la temperatura secondo:

$$Q_K = Q_{298} \cdot \left(\frac{K}{298}\right)^{7,0}$$

dove Q_K è la portata di campionamento alla temperatura K in kelvin nell'intervallo 263-313 K (da -10 a 40 °C) e Q₂₉₈ è la portata alla temperatura di riferimento di 298 K.

La portata di campionamento del SO₂ è invariante con la temperatura nell'intervallo 263-313 K (da -10 a 40 °C).

La portata di campionamento è invariante con l'umidità nell'intervallo 15-90% e con la velocità dell'aria fra 0,1 e 10 m·s⁻¹ per entrambi i gas.

Calcoli

NO₂

La concentrazione C_{NO2} in ppb si calcola applicando:

$$C_{NO2} = \frac{m_{NO2}}{Q_K \cdot t}$$

dove m_{NO2} è la massa di nitrito in ng trovata nella cartuccia, t è il tempo di esposizione in minuti e Q_K è il valore della portata di campionamento a K kelvin.

SO₂

Transformare in solfato la massa di solfito trovata nella cartuccia, moltiplicandola per 1,225. Sommare questo valore alla massa di solfato e calcolare la concentrazione in ppb dalla seguente equazione:

$$C_{SO2} = \frac{m_{SO4}}{0,466 \cdot t}$$

dove m_{SO4} è l'intera massa di solfato in ng trovata nella cartuccia (solfato originale più il solfito convertito a solfato) e t è il tempo di esposizione in minuti.

SUGGERIMENTO

E' opportuno misura la temperatura di campionamento con il termometro codice 126.