



## Esposizione

Sono permesse esposizioni fino a 15 giorni ma è consigliato non superare 7 giorni se l'umidità media dell'aria è superiore al 70% per l'intera durata del campionamento. Benchè l'acqua non interferisca nè nel campionamento nè nell'analisi, l'igroscopicità della TEA potrebbe sovraccaricare di acqua la cartuccia con perdita dell'assorbente per percolazione.

**Attenzione:** i risultati del  $\text{NO}_2$  possono essere diversi da quelli prodotti dalla strumentazione automatica a chemiluminescenza a causa della variazione esponenziale della portata di campionamento di **radiello** con la temperatura. Questo fenomeno è caratteristico di tutti i campionatori di  $\text{NO}_2$  che utilizzano la TEA come mezzo assorbente. La ragione non è ancora del tutto chiarita ma si suppone che dipenda in parte dall'equilibrio in aria fra le specie  $\text{NO}_2$  e  $\text{N}_2\text{O}_4$ , il cui rapporto è fortemente legato alla temperatura: la TEA capta solo la specie  $\text{NO}_2$ .

## Limite di rivelabilità e incertezza

Il campionamento di  $\text{NO}_2$  e  $\text{SO}_2$  è lineare nell'intervallo 10.000-5.000.000 ppb·min. Il limite di rivelabilità in seguito ad esposizione di 7 giorni è di 1 ppb per entrambi i gas. L'incertezza a  $2\sigma$  è 11,9% per  $\text{NO}_2$  e 9,2% per  $\text{SO}_2$ .

## Durata e conservazione

Le cartucce sono stabili per almeno 12 mesi prima e 4 mesi dopo l'esposizione, se conservate al buio e a 4 °C. La data di scadenza è stampata sull'involucro di plastica.

Non usare tutte le cartucce dello stesso lotto; tenerne almeno due come bianco.

## Analisi

Versare **5 ml** di acqua nella provetta, agitare energicamente con un VORTEX per due minuti. Fare altrettanto con due-tre cartucce non esposte della stessa partita.

### Determinazione colorimetrica dello ione nitrito

Il biossido di azoto è interamente convertito a ione nitrito.

Preparare i seguenti reattivi:

- ✓ *sulfanilammide*: sciogliere 10 g di sulfanilammide in 100 ml di HCl concentrato e portare a 1000 ml con acqua
- ✓ *NEDA*: sciogliere 250 mg di N-(1-naftil)etilendiammina bicloridrato in 250 ml di acqua (scartare se è scura).

Prelevare 0,5 ml o altro volume (si veda la tabella sottostante) della soluzione di estrazione della cartuccia ed introdurla in una provetta da 10 ml in plastica o in vetro con tappo, versandovi 5 ml di reattivo *sulfanilammide*. Tappare, agitare e attendere cinque minuti. Introdurre 1 ml di reattivo *NEDA*, agitare e attendere altri 10 minuti. Fare altrettanto con le cartucce non esposte.

Misurare l'assorbanza dei campioni contro acqua a 537 nm, sottraendovi quella delle cartucce non esposte.

Preparare nello stesso modo gli standard per la curva di calibrazione, usando soluzioni di sodio nitrito con concentrazioni comprese fra 0,1 e 15  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  come  $\text{NO}_2^-$ .

A concentrazione di ione nitrito nella soluzione del campione superiore a 15  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  (equivalenti ad un'esposizione media di 70 ppb per 7 giorni), l'assorbanza va fuori scala: analizzare i campioni prelevando i volumi della tabella accanto.

conc. media attesa per 7 giorni in ppb	volume di campione ml	volume di $\text{H}_2\text{O}$ di integrazione ml
fino a 70	0,5	0
da 70 a 150	0,25	0,25
più di 150	0,1	0,4

### Determinazione degli ioni solfito e solfato

Sebbene  $\text{SO}_2$  sia convertita a solfito e a solfato in rapporto non costante, la somma dei due ioni equivalenti è lineare con l'esposizione a  $\text{SO}_2$ . Per la retta di calibrazione, preparare soluzioni contenenti insieme gli ioni solfito e solfato, entrambi a concentrazioni comprese fra 5 e 50  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Analizzare queste soluzioni e quelle provenienti da **radiello** in cromatografia ionica secondo l'esperienza personale.





## Ozono (O<sub>3</sub>)

### Componenti di radiello da utilizzare

Corpo diffusivo blu codice 120-1

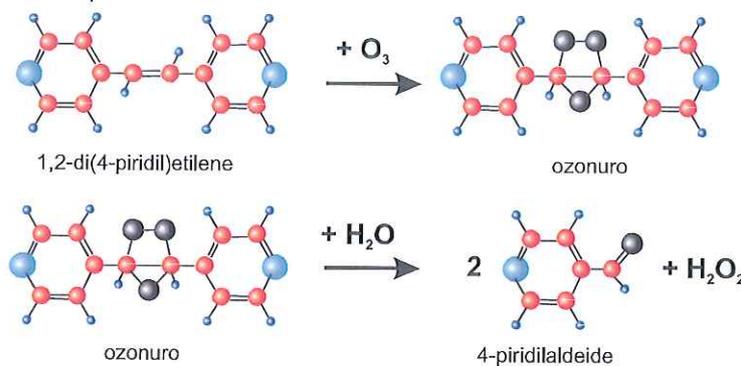
Piastra di supporto codice 121

Adattatore verticale codice 122 (opzionale)

Cartuccia chemiadsorbente codice 172

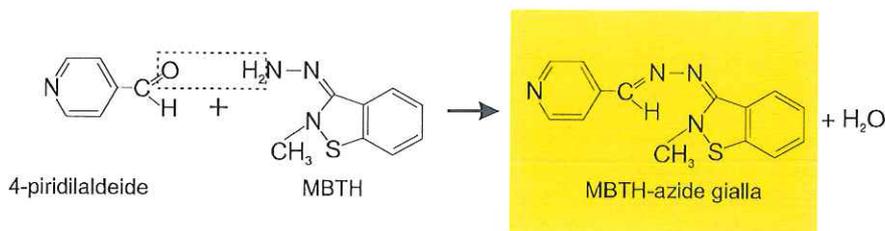
### Principio

La cartuccia adsorbente è formata da un tubo in polietilene microporoso riempito di gel di silice rivestito di 4,4'-dipiridiletilene e chiuso, ad un'estremità, da un tappo in PTFE. Durante l'esposizione, l'ozonolisi del 4,4'-dipiridiletilene in ambiente acido conduce a 4-piridilaldeide.



Il gel di silice assicura la costante presenza di acqua, essenziale al completamento dell'ozonolisi.

In laboratorio, la 4-piridilaldeide è condensata con 3-metil-2-benzotiazolinone idrazone (MBTH) per produrre la corrispondente azide, colorata in giallo.



L'assorbanza della soluzione è letta allo spettrofotometro a 430 nm. La produzione di 4-piridilaldeide è specifica dell'ozono; non interferiscono né gli ossidi di azoto né i composti organici, incluse le aldeidi.

### Portata di campionamento

L'ozono è campionato alla portata di **24,6 ml·min<sup>-1</sup>**. Il campionamento è lineare nell'intervallo di esposizioni 10.000-4.000.000 µg·m<sup>-3</sup>·min e non influenzato né dall'umidità né dalla velocità dell'aria.

### Calcoli

La concentrazione media in µg·m<sup>-3</sup> dell'intero periodo di esposizione si calcola da

$$C [\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] = \frac{m [\mu\text{g}]}{24,6 t [\text{min}]} \cdot 1.000.000$$

dove *m* è la massa in µg di O<sub>3</sub> captata da **radiello** e *t* è il tempo di esposizione in minuti.

**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





## Esposizione

Introdurre la cartuccia nel corpo diffusivo in modo che il **tappo in teflon stia dalla parte della vite**.

In ambiente esterno, dove le concentrazioni tipiche di ozono variano fra 2 e 400  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , sono suggerite esposizioni comprese fra 24 ore e 14 giorni. L'intervallo ottimale è fra 3 e 7 giorni.

In ambiente di lavoro, è suggerita l'esposizione per un intero turno di 8 ore.

## Limite di rivelabilità e incertezza

Il limite di rivelabilità è di 2  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  per esposizione di 7 giorni. Il limite di saturazione è di 400  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  per 7 giorni. L'incertezza a  $2\sigma$  è pari al 14,5% nell'intero intervallo di linearità della portata.

## Durata e conservazione

Le cartucce debbono essere protette dall'illuminazione diretta: è sufficiente conservarle in un armadio o in un cassetto a temperatura ambiente. In queste condizioni, il valore di bianco si mantiene inferiore a 15 milliunità di assorbanza fino a sei mesi. La data di scadenza è stampata sull'involucro di plastica.

In generale, un aumento del valore di bianco non inficia la validità della cartuccia ma aumenta soltanto il limite inferiore di sensibilità analitica.

Al termine dell'esposizione, le cartucce vanno conservate allo stesso modo, insieme con almeno tre cartucce di riferimento non esposte. Analizzarle entro sette giorni.

## Analisi

### Materiali occorrenti

- ✓ 3-metil-2-benzotiazolinone idrazone cloruro (MBTH, ad esempio, Aldrich codice 12,973-9): sciogliere 5 g in 1 litro d'acqua e aggiungere 5 ml di acido solforico concentrato; la soluzione è stabile per un mese se conservata al buio
- ✓ 4-piridilaldeide (ad esempio, Aldrich codice P6,240-2)
- ✓ filtro micropori da 0,45  $\mu\text{m}$

### Procedura

Estrarre la cartuccia dalla provetta, togliere il tappo in teflon e versare il gel di silice nella provetta. Introdurre 5 ml di soluzione di MBTH, tappare la provetta ed agitare energicamente. **Lasciare reagire per almeno un'ora**, agitando di tanto in tanto. Filtrare attraverso filtro micropori (se si utilizza il codice 174, procedere come segue: applicare il filtro micropori alla siringa, versare nella siringa il contenuto della provetta e filtrare in una seconda provetta o, se si preferisce, direttamente nella cella dello spettrofotometro).

Leggere l'assorbanza a 430 nm contro acqua. Il colore è stabile parecchi giorni se la soluzione è conservata nella provetta ben chiusa.

Trattare allo stesso modo tre cartucce non esposte dello stesso lotto (il numero è stampato sull'involucro di plastica) e sottrarre il valore medio di assorbanza da quello dei campioni.

### SUGGERIMENTO

Per la corretta e rapida filtrazione utilizzate il kit **codice 174**.

### IMPORTANTE

Se il valore d'assorbanza va fuori scala, diluire il campione con la soluzione di MBTH: **non usare acqua per diluire!** L'acqua altera il pH della soluzione con variazioni imprevedibili nella linearità dell'assorbanza.

## Calibrazione

Sciogliere 100  $\mu\text{l}$  (112,2 mg a 20° C) di 4-piridilaldeide in 1 litro d'acqua e diluire questa soluzione con acqua, ad esempio, 1/2, 1/5, 1/10. Introdurre 0,5 ml di ciascuna di queste soluzioni in una provetta insieme con 4,5 ml di soluzione di MBTH. Attendere un'ora e leggere l'assorbanza a 430 nm (non serve filtrare). Costruire la retta di calibrazione  $\mu\text{g}$  di  $\text{O}_3$  contro assorbanza, tenendo conto dell'equivalenza: 1  $\mu\text{g}$  di 4-piridilaldeide = 0,224  $\mu\text{g}$  di ozono.





## Idrogeno solforato (H<sub>2</sub>S)

### Componenti di radiello da utilizzare

Corpo diffusivo blu codice 120-1 o bianco codice 120

Piastra di supporto codice 121

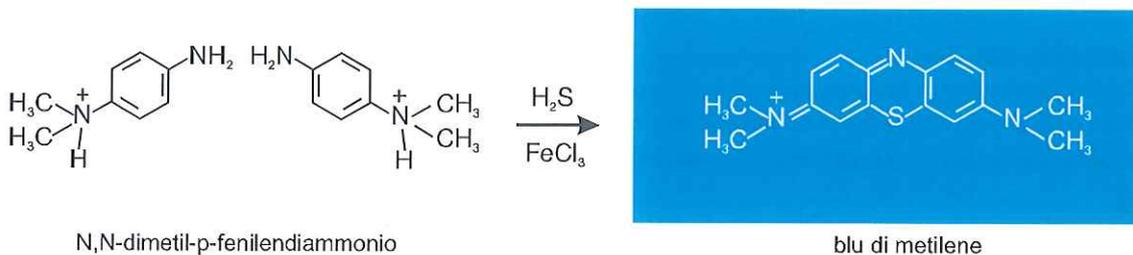
Adattatore verticale codice 122 (opzionale)

Cartuccia chemiadsorbente codice 170

### Principio

La cartuccia codice 170 è in polietilene microporoso impregnato di acetato di zinco. L'idrogeno solforato è chemiadsorbito dall'acetato di zinco sotto forma di solfuro di zinco stabile.

Il solfuro è recuperato estraendolo con acqua; in presenza di un ossidante, quale il cloruro ferrico, in ambiente fortemente acido reagisce con lo ione N,N-dimetil-p-fenilendiammonio producendo blu di metilene.



Il blu di metilene è dosato mediante spettrofotometria nel visibile.

### Portata di campionamento

La portata di campionamento  $Q_{298}$  a 298 K (25°C) e 1013 hPa è  $0,096 \pm 0,005 \text{ ng} \cdot \text{ppb}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

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

La portata di campionamento varia con la temperatura secondo:

$$Q_K = 0,096 \left( \frac{K}{298} \right)^{3,8}$$

dove  $Q_K$  è la portata di campionamento alla temperatura  $K$  in kelvin nell'intervallo 268-313 K (da -5 a 40 °C).

La portata è invariante con l'umidità relativa fra 10 e 90% e con la velocità dell'aria fra 0,1 e 10 m/s.

### Calcoli

Ricavata  $Q_K$  dall'equazione precedente, la concentrazione  $C$  in ppb si calcola da:

$$C = \frac{m}{Q_K \cdot t} \cdot 1000$$

dove  $m$  è la massa di ione solfuro in  $\mu\text{g}$  trovata nella cartuccia e  $t$  è il tempo di esposizione in **minuti**.

### Esposizione

Sono permesse esposizioni da 1 ora a 15 giorni. Il campionamento è lineare nell'intervallo 2.000-50.000.000 ppb·min di H<sub>2</sub>S.

**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





## Limite di rivelabilità e incertezza

Il limite di rivelabilità è di 30 ppb per esposizione di 1 ora o di 1 ppb per esposizione di 24 ore. L'incertezza a  $2\sigma$  è 8,7% nell'intero intervallo di esposizioni consentito.

## Durata e conservazione

Le cartucce sono stabili per almeno 12 mesi prima e 6 mesi dopo l'esposizione. Non usare tutte le cartucce dello stesso lotto (numero di lotto e data di scadenza sono stampati sull'involucro di plastica); tenerne almeno due come bianco.

## Analisi

### Reattivi

- ✓ *acido solforico*: aggiungere cautamente 25 ml di acido solforico concentrato a 10 ml di acqua e lasciare raffreddare.
- ✓ *ammina*: sciogliere 6,75 g di N,N-dimetil-p-fenilendiammonio ossalato nell'intera soluzione di *acido solforico*. Diluire questa soluzione a 1 litro con acido solforico concentrato-acqua 1:1. Conservata in bottiglia di vetro scura ben tappata, la soluzione è stabile per almeno quattro settimane.
- ✓ *cloruro ferrico*: sciogliere 100 g di cloruro ferrico esaidrato ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in 40 ml di acqua.
- ✓ *cloruro ferrico-ammina*: mescolare 10 ml di *cloruro ferrico* con 50 ml di *ammina*. Questa soluzione deve essere preparata fresca di volta in volta.
- ✓ *acido solforico di diluizione*: sciogliere cautamente 40 ml di acido solforico concentrato in 900 ml di acqua, lasciare raffreddare e portare a volume a 1000 ml.

### Analisi

Versare 10 ml di acqua nella provetta in plastica contenente la cartuccia ed agitare energicamente, meglio se con l'aiuto di un VORTEX.

Introdurre 0,5 ml di soluzione di *cloruro ferrico-ammina*, tappare **immediatamente** e agitare. La provetta deve essere tappata immediatamente ad evitare che l'idrogeno solforato sviluppato sfugga ancor prima di reagire.

Attendere 30 minuti e leggere l'assorbanza contro acqua a 665 nm. Il colore è stabile per parecchie settimane.

Fare altrettanto con due-tre cartucce non esposte dello stesso lotto e sottrarre il valore di bianco medio, ricordandosi di misurarlo con lo stesso rapporto di diluizione usato per le cartucce esposte.

### IMPORTANTE

L'assorbanza è lineare fino a non oltre 1.200 milliunità, equivalenti ad un'esposizione di circa 80.000 ppb·min. Per valori di assorbanza maggiori, diluire il campione con l'*acido solforico di diluizione*. **NON USARE ACQUA.**

## Calibrazione

La retta di taratura può essere realizzata con soluzioni standard di solfuro di sodio, titolate subito prima del loro impiego. Poiché le soluzioni diluite di solfuro di sodio sono molto instabili (in un'ora il titolo può diminuire anche più del 10%), è caldamente raccomandato l'impiego della soluzione di taratura codice 171, seguendo le istruzioni che l'accompagnano.

### SUGGERIMENTO

La soluzione di taratura **codice 171** vi solleva dall'incombenza di preparare e titolare le soluzioni di  $\text{Na}_2\text{S}$ .



## Ammoniaca (NH<sub>3</sub>)

### Componenti di radiello da utilizzare

Corpo diffusivo blu codice 120-1 o bianco codice 120

Piastra di supporto codice 121

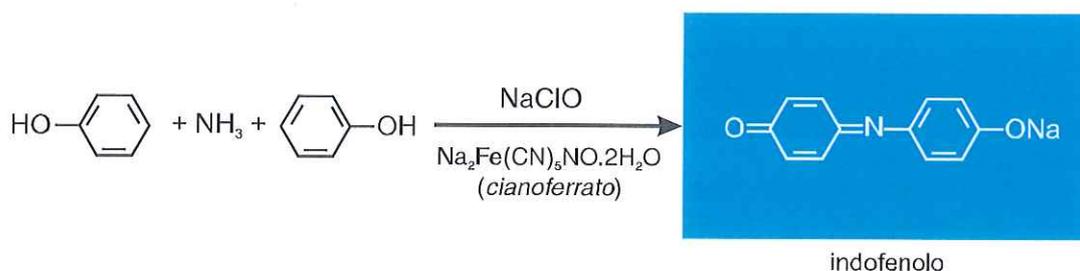
Adattatore verticale codice 122 (opzionale)

Cartuccia chemiadsorbente codice 168

### Principio

La cartuccia codice 168 è un tubo in polietilene microporoso impregnato di acido fosforico. L'ammoniaca viene assorbita sotto forma di ione ammonio. I sali di ammonio aerodispersi sotto forma corpuscolata non sono in grado di attraversare la parete diffusiva di radiello.

Lo ione ammonio viene determinato colorimetricamente sotto forma di indofenolo: in ambiente alcalino, lo ione ammonio reagisce con fenolo e ipoclorito di sodio, sotto l'azione catalitica del pentacianonitrosilferrato (*cianoferrato*), per formare indofenolo intensamente colorato in blu, la cui assorbanza è letta a 635 nm.



### Portata di campionamento

La portata di campionamento  $Q_{298}$  a 298 K (25°C) e 1013 hPa è 235 ml·min<sup>-1</sup>.

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

L'effetto della temperatura è trascurabile (<0,1%/°C) nell'intervallo 275-312 K (2-39 °C). La portata è invariante con l'umidità relativa fra 10 e 90% e con la velocità dell'aria fra 0,1 e 10 m/s.

### Calcoli

La concentrazione  $C$  in  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  si calcola da

$$C = 0,944 \frac{m}{235 \cdot t} \cdot 1.000.000$$

dove  $m$  la massa di ione ammonio in  $\mu\text{g}$  trovata nella cartuccia e  $t$  è il tempo di esposizione in minuti. 0,944 è il fattore necessario a convertire  $\text{NH}_4$  in  $\text{NH}_3$  (v. Analisi)

### Esposizione

Introdurre la cartuccia nel corpo diffusivo in modo che il tappo in teflon stia dalla parte della vite.

L'ammoniaca è campionata linearmente nell'intervallo 2.000-20.000.000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}$ . Sono consentite esposizioni fra un'ora e 14 giorni.

#### IMPORTANTE

**NON TOCCATE CON LE DITA la parte microporosa della cartuccia: il sudore contiene ione ammonio.**

*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

