

Università degli Studi di Padova
 Laurea Magistrale in Chimica + Chimica Industriale
Chimica Analitica e Ambiente

TLV, procedure di campionamento e analisi di inquinanti atmosferici

Andrea Tapparo

Università degli Studi di Padova
 Dipartimento di Scienze Chimiche
 via Marzolo 1, 35131 Padova; andrea.tapparo@unipd.it



A.A. 2023/24

1

Salute e Sicurezza negli Ambienti di Lavoro D.Lgs. 81/2008

**Rischio Chimico: rischio da esposizione (per la salute) e rischio d'incidente
 Agenti Chimici Pericolosi, Valutazione del Rischio**

Dal sito INAIL: <https://www.inail.it/cs/internet/attivita/prevenzione-e-sicurezza/conoscere-il-rischio.html>

Non di rado, in ambito domestico, durante operazioni di pulizia, si è assistito a fenomeni di intossicazione dovuti ad uso improprio di miscele di sostanze quali ad esempio candeggina (ipoclorito di sodio) ed acido muriatico (HCl) la cui reazione produce cloro gassoso (Cl_2) tossico per inalazione. In ambito lavorativo l'insorgenza del rischio da agenti chimici, normato dal Titolo IX del d.lgs. 81/2008, si concretizza nel momento in cui sul posto di lavoro sono contemporaneamente presenti due fattori:

- pericolo derivante dall'agente chimico
- esposizione ovvero le condizioni che possono portare il lavoratore nell'area di azione dell'agente chimico, legate alle modalità operative.
- Il rischio si può esprimere, dal punto di vista matematico, come una funzione di pericolo ed esposizione: $Rischio = f(\text{Pericolo}, \text{Esposizione})$

Si possono distinguere:

- rischi per la sicurezza, legati ai pericoli fisici degli agenti chimici (Regolamento CLP)
- rischi per la salute, legati ai pericoli per la salute umana (Regolamento CLP)
- rischi per l'ambiente, legati agli effetti esercitati da una sostanza o miscela una volta immessa nell'ambiente.

Ai fini della tutela dei lavoratori esposti o potenzialmente esposti ad agenti chimici, la normativa prende in considerazione soltanto i rischi per la sicurezza e quelli per la salute.

Per una trattazione specifica, si rimanda al disposto normativo in tema di salute e sicurezza nei luoghi di lavoro, d.lgs. 81/2008 e successive modificazioni, con particolare riferimento alla protezione dagli agenti chimici, trattata al **Titolo IX "Sostanze pericolose"** Capo I (da art. 221 a art. 232).

2

Allegato XLIII
Valori limite di esposizione professionale

NOME AGENTE	N. CE (1)	CAS (2)	VALORI LIMITE (3)			Osservazioni	Misure transitorie
			mg/m ³ (4)	ppm (5)	f/ml (6)		
Polveri di legno duro	-	-	2 (7)	-	-	-	Valore limite: 3mg/m ³ fino al 17 gennaio 2023
Composti di cromo VI definiti cancerogeni ai sensi dell'art. 2, lettera a), punto i) della Direttiva 2004/37, (come cromo)	--	--	0,005	--	--	--	Valore limite: 0,010mg/m ³ fino al 17 gennaio 2025 Valore limite: 0,025mg/m ³ per i procedimenti di saldatura o taglio al plasma o analoghi procedimenti di lavorazione che producono fumi fino al 17 gennaio 2025
Fibre ceramiche refrattarie definite cancerogene ai sensi dell'art. 2, lettera a), punto i) della Direttiva 2004/37	--	--	--	--	0,3	--	
Polvere di silice cristallina respirabile	--	--	0,1 (8)	--	--	--	
Benzene	200-753-7	71-43-2	3,25	1	--	Cute (9)	
Cloruro di vinile monomero	200-831-0	75-01-4	2,6	1	--	--	
Ossido di etilene	200-849-9	75-21-8	1,8	1	--	Cute (9)	
1,2 - Epossipropano	200-879-2	75-56-9	2,4	1	--	--	
Acrilammide	201-173-7	79-06-1	0,1	--	--	Cute (9)	

D.I.M. 11.02.2021 (MinLaV, MinSal) che aggiorna del DLgs 81/08

3

2024

TLVs[®] and BEIs[®]

Based on the Documentation of the

Threshold Limit Values

for Chemical Substances and Physical Agents

&

Biological Exposure Indices



GLOBALLY PROTECTING WORKER HEALTH
SIGNATURE PUBLICATIONS

2024

Guide to Occupational Exposure Values

Compiled by
ACGIH[®]



GLOBALLY PROTECTING WORKER HEALTH
SIGNATURE PUBLICATIONS

4

2012

TLVs® and BEIs®


Based on the Documentation of the

Threshold Limit Values

for Chemical Substances and Physical Agents

&

Biological Exposure Indices



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI
PARTEMENTO SCIENZE
BIBLIOTEC
P.O.V. 403652
INV. 11438

Signature Publications

ACGIH è l'**American Conference of Governmental Industrial Hygienists**, un'organizzazione di professionisti americani che si occupa dal 1938 di sicurezza nei luoghi di lavoro. Non è un'agenzia governativa.

For over 70 years, ACGIH® has been considered a well-respected organization by individuals in the industrial hygiene and occupational and environmental health and safety industry. What began as a limited membership base has grown to the all-encompassing categories of today. During this time, ACGIH® has grown and expanded without losing sight of its original goal, "to encourage the interchange of experience among industrial hygiene workers and to collect and make accessible such information and data as might be of aid to them in the proper fulfillment of their duties."

Undoubtedly the best known of ACGIH®'s activities, the **Threshold Limit Values for Chemical Substances (TLV®-CS) Committee** was established in 1941. This group was charged with investigating, recommending, and annually reviewing exposure limits for chemical substances. It became a standing committee in 1944. Two years later, the organization adopted its first list of 148 exposure limits, then referred to as Maximum Allowable Concentrations. The term "Threshold Limit Values (TLVs®)" was introduced in 1956. The first *Documentation of the Threshold Limit Values* was published in 1962 and is now in its seventh edition. Today's list of TLVs® includes 642 chemical substances and physical agents, as well as 47 Biological Exposure Indices (BEIs®) for selected chemicals.

<http://www.acgih.org/home>
[TLVs – BEIs Guidelines](#)

5

Basi scientifiche dei TLV

Le informazioni su cui si fondano i TLV provengono da

- “esperienza industriale” (studio di casi clinici; studi epidemiologici)
- sperimentazione sull’uomo
- sperimentazione su animali.

I valori sono fissati in modo da proteggere contro i danni alla salute:

- abbreviazione dell’attesa di vita
- compromissione di funzioni fisiologiche
- diminuzione della resistenza alle malattie o all’effetto di altri tossici
- effetti negativi sulla funzione riproduttiva o sullo sviluppo

e/o in modo da limitare ragionevolmente

- irritazione
- narcosi
- fastidio
- altre forme di stress.

6

Basi scientifiche dei TLV

I TLV proteggono “quasi tutti” i lavoratori.

Tuttavia l'esposizione a concentrazioni al di sotto dei TLV può provocare

- una condizione di “disagio” in una piccola percentuale dei lavoratori
- l'insorgenza o l'aggravamento di condizioni patologiche in una percentuale ancora minore.

La ipersensibilità può essere dovuta a varie cause:

- fattori genetici (costituzionali)
- età
- abitudini individuali (fumo, uso di alcol o di altre droghe)
- uso di particolari medicinali
- esposizione precedente.

I TLV

- devono essere applicati solo da esperti di igiene industriale (medici del lavoro)
- non possono essere applicati al di fuori dell'ambito industriale.

I TLV non hanno alcun valore legale, anche se possono essere assunti come base per valutare l'esposizione lavorativa a sostanze nocive anche in sede giudiziaria. Il rispetto dei TLV da parte del datore di lavoro è previsto dai contratti collettivi di lavoro per alcune categorie.

benzene

**Limiti Direttiva
2008/50/CE**

Qualità dell'aria ambiente

5 µg/m³

Limiti TLV-TWA

*Limiti di esposizione negli
ambienti di lavoro*

1600 µg/m³

7

Risk assessment in U.S. regulatory agencies

Although exceptions exist for almost all of them, a set of general principles under which regulatory agencies in the United States conduct risk assessments has evolved over the past several decades (those concerning carcinogenic risks are of more recent origin). The important ones might be stated as follows:

- Principle (1) In general, data from studies in humans are preferred to animal data for purposes of hazard and dose-response evaluation.
- Principle (2) In the absence of human data, or when the available human data are insufficiently quantitative or are insufficiently sensitive to rule out risks, animal data will be used for hazard and dose-response evaluation.
- Principle (3) In the absence of information to demonstrate that such a selection is incorrect, data from the animal species, strain, and sex showing the greatest sensitivity to a chemical's toxic properties will be selected as the basis for human risk assessment.
- Principle (4) Animal toxicity data collected by the same route of exposure as that experienced by humans are preferred for risk assessment, but if the toxic effect is a systemic one, then data from other routes can be used.
- Principle (5) For all toxic effects other than carcinogenicity, a threshold in the dose-response curve is assumed. The lowest NOEL from all available studies is assumed to be the threshold for the groups of subjects (humans or animals) in which toxicity data were collected.
- Principle (6) The threshold for the human population is estimated by dividing the NOEL by a safety factor, the size of which depends upon the nature and quality of the toxicity data and the characteristics of the human population. The estimated human threshold dose has several different names, depending upon the regulatory context.
- Principle (7) For carcinogens a linear, no-threshold dose-response model is assumed to apply at low doses.
- Principle (8) Generally, human exposures and resulting doses and risks are estimated for those members of the population experiencing the highest intensity and rate of contact with the chemical, although other, less exposed subgroups and people experiencing average exposures will frequently be included.

The risk models described herein for carcinogens are not yet much used outside the United States. Carcinogens tend either simply to be banned, where it is possible to do so, or are treated the way non-carcinogens are treated in the United States. The discussion of risk assessment as applied to non-cancer forms of toxicity is thus applicable to carcinogens in countries outside the U.S.A.

Da Joseph V. Rodricks "Calculated Risks" - Cambridge University Press, 1992

8

CATEGORIE DI TLV

Il manuale della ACGIH definisce tre diverse categorie di TLV (threshold limit values, o valori limite di soglia: il TWA, lo STEL e il C.

TLV-TWA – Time-weighted average (media ponderata nel tempo o semplicemente media)

Concentrazione dell'inquinante espressa come media sull'intera durata della giornata lavorativa (8 ore al giorno – 40 ore la settimana) alla quale quasi tutti i lavoratori possono essere esposti ripetitivamente senza effetti dannosi.

TLV-STEL – Short-term exposure limit (limite di esposizione a breve termine)

Concentrazione dell'inquinante alla quale i lavoratori possono essere esposti per un breve periodo di tempo senza soffrire di effetti di tipo acuto: 1) irritazione; 2) danno cronico o irreversibile ai tessuti; 3) narcosi di grado tale da aumentare la probabilità di incidenti, diminuire la capacità di mettersi in salvo o ridurre l'efficienza lavorativa.

TLV-C – Ceiling (tetto)

Concentrazione dell'inquinante che non può essere mai superata.

9

Vi sono tre possibilità: A) esiste solo il TLV-C; B) esistono sia il TLV-TWA che il TLV-STEL; C) esiste solo il TLV-TWA.

A) solo TLV-C

In presenza di un TLV-C la concentrazione (istantanea) dell'inquinante non deve mai superare il limite. Quando non è possibile eseguire misure "istantanee" (cioè, in pratica, quasi sempre) la misura istantanea può essere sostituita da un valore medio su 15 min (*eccetto che per tossici in grado di provocare irritazione in tempi più brevi*³).

B) TLV-TWA + TLV-STEL

In presenza di un TLV-TWA e di un TLV-STEL devono essere rispettate due condizioni: 1) la concentrazione media su 8 ore (o sulla durata della giornata lavorativa) deve essere inferiore al TLV-TWA; 2) il TLV-TWA non può essere superato più di quattro volte in un giorno, per non più di 15 min per volta e con intervalli di almeno un'ora fra due superamenti; la concentrazione media durante i 15 min di superamento del TLV-TWA non deve eccedere il TLV-STEL. (*In casi particolari la durata della "esposizione a breve termine" può essere fissata a valori diversi da 15 min.*³)

C) solo TLV-TWA

In presenza del solo TLV-TWA devono essere rispettate tre condizioni: 1) la concentrazione media su 8 ore deve essere inferiore al TLV-TWA; 2) la concentrazione può superare il triplo del TLV-TWA per non più di 30 min complessivi in una giornata lavorativa (30 min su 8 ore sono il 6.25% del tempo); 3) la concentrazione non deve mai superare il quintuplo del TLV-TWA.

³Queste due frasi sono riportate in corsivo per sottolineare la circostanza che (come afferma l'introduzione del manuale ACGIH) l'applicazione del TLV può essere affidata solo a specialisti nel campo dell'igiene industriale.

10

TLVs, Adopted Values 2012

TLV®-CS

Substance [CAS No.] (Documentation date)	ADOPTED VALUES			MW	TLV® Basis
	TWA	STEL	Notations		
‡ Acetaldehyde [75-07-0] (1992)	—	(C 25 ppm)	A3	44.05	Eye & URT irr
Acetic acid [64-19-7] (2003)	10 ppm	15 ppm	—	60.00	URT & eye irr; pulm func
Acetic anhydride [108-24-7] (2010)	1 ppm	3 ppm	A4	102.09	Eye & URT irr
‡ Acetone [67-64-1] (1996)	(500 ppm)	(750 ppm)	(A4); BEI	58.05	(URT & eye irr; CNS impair; hematologic eff)
Acetone cyanohydrin [75-86-5], as CN (1991)	—	C 5 mg/m ³	Skin	85.10	URT irr; headache; hypoxia/cyanosis
Acetonitrile [75-05-8] (1996)	20 ppm	—	Skin; A4	41.05	LRT irr
Acetophenone [98-86-2] (2008)	10 ppm	—	—	120.15	URT irr; CNS impair; pregnancy loss
Acetylene [74-86-2] (1990)	—	—	Simple asphyxiant (D)	26.02	Asphyxia
Acetylsalicylic acid (Aspirin) [50-78-2] (1977)	5 mg/m ³	—	—	180.15	Skin & eye irr
Acrolein [107-02-8] (1995)	—	C 0.1 ppm	Skin; A4	56.06	Eye & URT irr; pulm edema; pulm emphysema
Acrylamide [79-06-1] (2004)	0.03 mg/m ³ (FV)	—	Skin; A3	71.08	CNS impair
Acrylic acid [79-10-7] (1996)	2 ppm	—	Skin; A4	72.06	URT irr
Acrylonitrile [107-13-1] (1997)	2 ppm	—	Skin; A3	53.05	CNS impair; LRT irr
Adipic acid [124-04-9] (1990)	5 mg/m ³	—	—	146.14	URT irr; ANS impair

11

TLVs, Adopted Values 2012

TLV®-CS

Substance [CAS No.] (Documentation date)	ADOPTED VALUES			MW	TLV® Basis
	TWA	STEL	Notations		
Ammonia [7664-41-7] (1970)	25 ppm	35 ppm	—	17.03	Eye dam; URT irr
Ammonium chloride fume [12125-02-9] (1970)	10 mg/m ³	20 mg/m ³	—	53.50	Eye & URT irr
Ammonium perfluorooctanoate [3825-26-1] (1992)	0.01 mg/m ³	—	Skin; A3	431.00	Liver dam
Ammonium sulfate [7773-06-0] (1956)	10 mg/m ³	—	—	114.13	—
tert-Amyl methyl ether (TAME) [994-05-8] (1999)	20 ppm	—	—	102.2	CNS impair; embryo/fetal dam
Aniline [62-53-3] (1979)	2 ppm	—	Skin; A3; BEI	93.12	MeHb-emia
o-Anisidine [90-04-0] (1979)	0.5 mg/m ³	—	Skin; A3; BEI _M	123.15	MeHb-emia
p-Anisidine [104-94-9] (1979)	0.5 mg/m ³	—	Skin; A4; BEI _M	123.15	MeHb-emia
Antimony [7440-36-0] and compounds, as Sb (1979)	0.5 mg/m ³	—	—	121.75	Skin & URT irr
Antimony hydride [7803-52-3] (1990)	0.1 ppm	—	—	124.78	Hemolysis; kidney dam; LRT irr
Antimony trioxide [1309-64-4], production (1977)	— (L)	—	A2	291.5	Lung cancer; pneumoconiosis
ANTU [86-88-4] (1990)	0.3 mg/m ³	—	A4; Skin	202.27	Thyroid eff; nausea
Argon [7440-37-1] (1990)	—	—	Simple asphyxiant (D)	39.95	Asphyxia
Arsenic [7440-38-2] and inorganic compounds, as As (1990)	0.01 mg/m ³	—	A1; BEI	74.92	Lung cancer
				Varies	

12

TLVs, Adopted Values 2012

Substance [CAS No.] (Documentation date)	ADOPTED VALUES				TLV [®] Basis
	TWA	STEL	Notations	MW	
Arsine [7784-42-1] (2006)	0.005 ppm	—	—	77.95	PNS & vascular system impair; kidney & liver impair
Asbestos [1332-21-4], all forms (1994)	0.1 f/cc (f)	—	A1	—	Pneumoconiosis; lung cancer; mesothelioma
Asphalt (Bitumen) fume [8052-42-4], as benzene-soluble aerosol (1999)	0.5 mg/m ³ (f)	—	A4; BEI _P	—	URT & eye irr
Atrazine [1912-24-9] (and related symmetrical triazines) (1985)	5 mg/m ³	—	A4	215.69	CNS convul
Azinphos-methyl [86-50-3] (1999)	0.2 mg/m ³ (FV)	—	Skin; SEN; A4; BEI _A	317.34	Cholinesterase inhib
Barium [7440-39-3] and soluble compounds, as Ba (1990)	0.5 mg/m ³	—	A4	137.30	Eye, skin, & GI irr; muscular stim
Barium sulfate [7727-43-7] (1983)	10 mg/m ³	—	—	233.43	Pneumoconiosis
Benomyl [17804-35-2] (2007)	1 mg/m ³ (f)	—	SEN; A3	290.32	URT irr; male repro & testicular dam; embryo/fetal dam
Benz[a]anthracene [56-55-3] (1990)	— (f)	—	A2; BEI _P	228.30	Skin cancer
Benzene [71-43-2] (1996)	0.5 ppm	2.5 ppm	Skin; A1; BEI	78.11	Leukemia
Benzidine [92-87-5] (1979)	— (f)	—	Skin; A1	184.23	Bladder cancer

13

Sostanze Cancerogene. Classificazione ACGIH

A1. Carcinogeno riconosciuto per l'uomo: L'agente è risultato carcinogeno per l'uomo sulla base dei risultati di studi epidemiologici o di evidenza clinica convincente in esposti umani.

A2. Carcinogeno sospetto per l'uomo: L'agente è risultato carcinogeno in animali da esperimento: a livelli di dose, per vie di somministrazione, in siti di tipo istologico, o per meccanismi che non sono considerati rilevanti per l'esposizione dei lavoratori. Gli studi epidemiologici disponibili sono contrastanti, controversi o insufficienti per confermare un incremento del rischio di cancro per l'uomo esposto.

A3. Carcinogeno riconosciuto per l'animale: L'agente è risultato carcinogeno in animali da esperimento ad una dose relativamente elevata o per vie di somministrazione, in siti di tipo istologico o per meccanismi che non vengono considerati rilevanti per i lavoratori esposti. Gli studi epidemiologici disponibili non confermano un incremento del rischio del cancro per l'uomo esposto. Le conoscenze disponibili suggeriscono come improbabile che l'agente causi il cancro nell'uomo, se non in improbabili e non comuni situazioni espositive.

A4. Non classificabile come carcinogeno per l'uomo: Attualmente non esistono dati o quelli esistenti sono inadeguati per classificare l'agente per quanto riguarda la cancerogenicità per l'uomo e/o gli animali.

A5. Non sospetto come carcinogeno per l'uomo: L'agente non è ritenuto essere carcinogeno per l'uomo sulla base di studi epidemiologici appropriatamente condotti sull'uomo. Questi studi hanno un follow-up sufficientemente prolungato, storie espositive affidabili, dosi sufficientemente elevate e evidenza statistica adeguata per concludere che l'esposizione all'agente non comporta un rischio significativo di cancro per l'uomo. L'evidenza di scarsa cancerogenicità nelle prove su animali viene considerata se è supportata da altri dati pertinenti.

Per le sostanze per le quali non si dispone di dati di cancerogenicità sull'uomo e su animali da esperimento, non viene data alcuna designazione relativa alla cancerogenicità.

14

BEIs, Adopted Values 2012

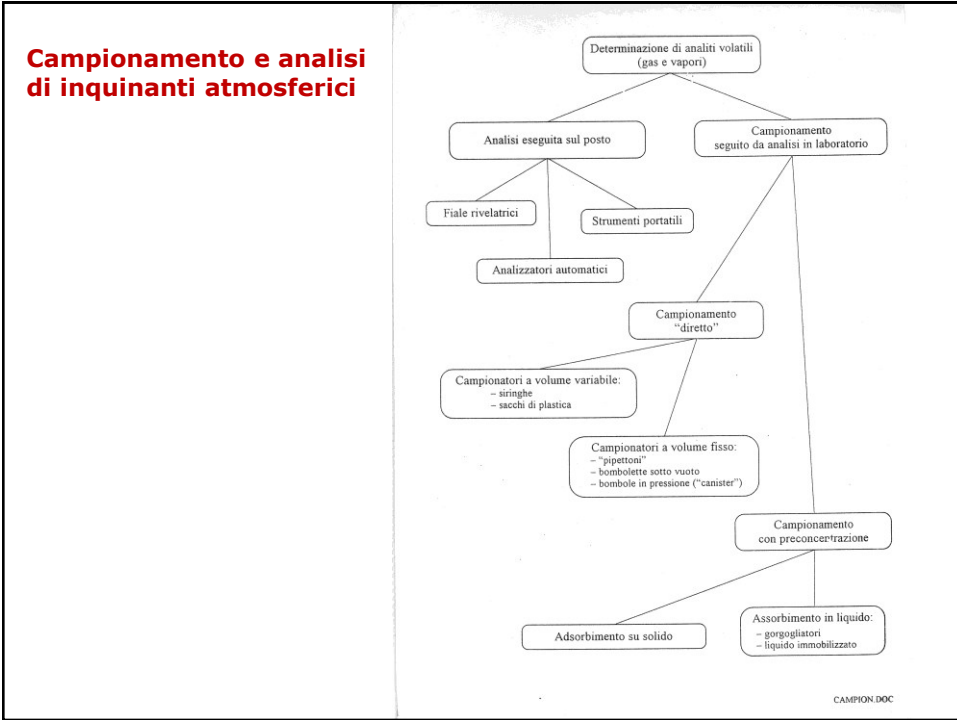
ADOPTED BIOLOGICAL EXPOSURE DETERMINANTS				
Chemical [CAS No.]	Determinant	Sampling Time	BEI [®]	Notation
ACETONE [67-64-1]	Acetone in urine	End of shift	50 mg/L	Ns
ACETYLCHOLINESTERASE INHIBITING PESTICIDES	Cholinesterase activity in red blood cells	Discretionary	70% of individual's baseline	Ns
ANILINE [62-53-3]	Aniline in urine*	End of shift	—	Nq
	Aniline released from hemoglobin in blood	End of shift	—	Nq
	p-Aminophenol in urine*	End of shift	50 mg/L	B, Ns, Sq
ARSENIC, ELEMENTAL [7440-38-2] AND SOLUBLE INORGANIC COMPOUNDS (excludes gallium arsenide and arsine)	Inorganic arsenic plus methylated metabolites in urine	End of workweek	35 µg As/L	B
BENZENE [71-43-2]	S-Phenylmercapturic acid in urine	End of shift	25 µg/g creatinine	B
	t-Muconic acid in urine	End of shift	500 µg/g creatinine	B
1,3-BUTADIENE [106-99-0]	1,2-Dihydroxy-4-(N-acetylcysteinyl)-butane in urine	End of shift	2.5 mg/L	B, Sq
	Mixture of N-1- and N-2-(hydroxybutenyl)valine hemoglobin (Hb) adducts in blood	Not critical	2.5 pmol/g Hb	Sq

15

BEIs, Adopted Values 2012

ADOPTED BIOLOGICAL EXPOSURE DETERMINANTS				
Chemical [CAS No.]	Determinant	Sampling Time	BEI [®]	Notation
2-BUTOXYETHANOL [111-76-2]	Butoxyacetic acid (BAA) in urine*	End of shift	200 mg/g creatinine	—
CADMIUM [7440-43-9] AND INORGANIC COMPOUNDS	Cadmium in urine	Not critical	5 µg/g creatinine	B
	Cadmium in blood	Not critical	5 µg/L	B
CARBON DISULFIDE [75-15-0]	2-Thiothiazolidine-4-carboxylic acid (TTCA) in urine	End of shift	0.5 mg/g creatinine	B, Ns
CARBON MONOXIDE [630-08-0]	Carboxyhemoglobin in blood	End of shift	3.5% of hemoglobin	B, Ns
	Carbon monoxide in end-exhaled air	End of shift	20 ppm	B, Ns
CHLOROBENZENE [108-90-7]	4-Chlorocatechol in urine*	End of shift at end of workweek	100 mg/g creatinine	Ns
	p-Chlorophenol in urine*	End of shift at end of workweek	20 mg/g creatinine	Ns
CHROMIUM (VI), Water-soluble fume	Total chromium in urine	End of shift at end of workweek	25 µg/L	—
	Total chromium in urine	Increase during shift	10 µg/L	—

16



17

Analisi eseguita sul posto

- strumenti portatili
- analizzatori automatici
- fiale rivelatrici




Hermetically-sealed glass tube housing

Determine reading using the length of color stain

Part number

Number of pump strokes

Airflow directional arrow
(Aim towards pump inlet)

Tube nomenclature indicates gas to be measured

Quality control batch number

Dräger

18

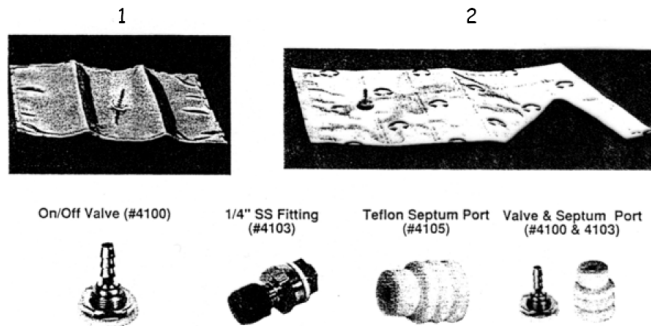
Campionamento diretto

Consiste nella raccolta di una certa quantità d'aria in un recipiente che può essere

- a **volume costante**: "pipettoni" (recipienti in vetro con due rubinetti ed eventualmente un setto in gomma); bombolette sotto vuoto, in acciaio o alluminio; bombole o "canister", che vengono riempite sotto pressione.
- a **volume variabile**: siringhe da gas; sacchi in plastica che possono essere riempiti per gonfiamento oppure per depressione (introducendoli in un contenitore rigido). Il campione per l'analisi può essere prelevato dai sacchi di plastica attraverso la valvola di riempimento oppure attraverso un setto in gomma inserito nella parete.

19

Campionamento diretto - sacchi di plastica



1) teflon

2) 5 strati: polietilene, poliammide, alluminio, cloruro di polivinilidene, poliestere

(dal catalogo Alltech)

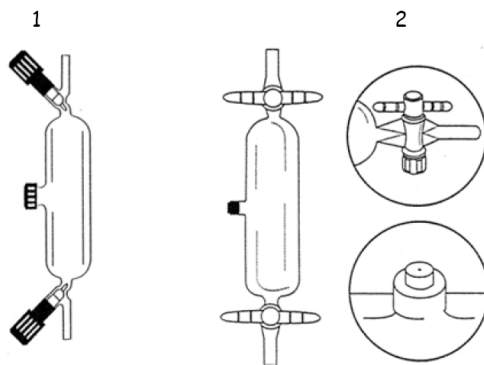
20

Campionamento diretto: sacchi in plastica



21

Campionamento diretto - "pipettoni da gas"



- 1 : rubinetti in teflon
 2 : rubinetti capillari per minimizzare il contatto dell'aria con il lubrificante

(dal catalogo Alltech)

22


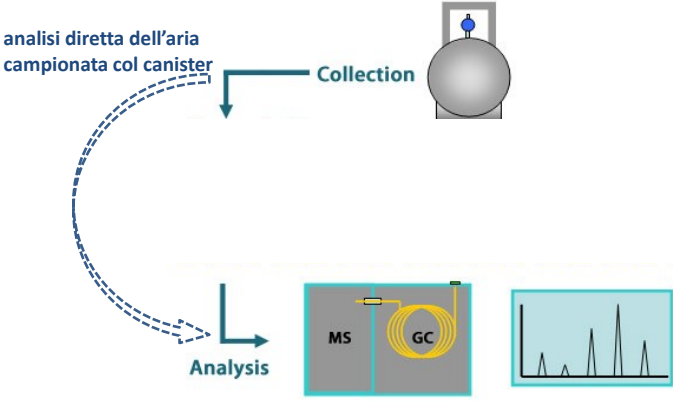
Campionamento diretto: canister

analisi mediante GC-FID, GC-MS

analisi diretta dell'aria campionata col canister

Collection

Analysis

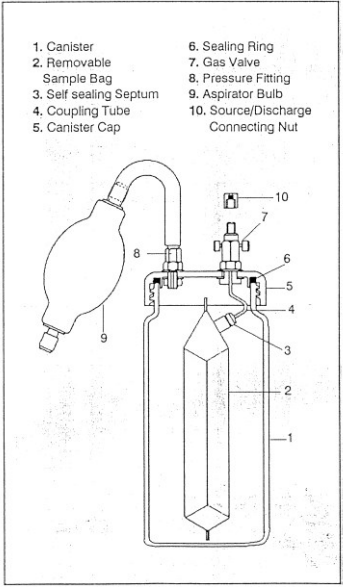
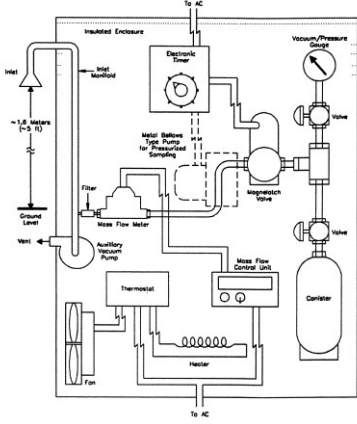



23

Dispositivo di campionamento diretto mediante sacco di plastica e contenitore rigido ($V = 200 \text{ cm}^3$)

DISPOSITIVO SPERIMENTALE PER IL CAMPIONAMENTO ATMOSFERICO MEDIANTE "CANISTER" A PRESSIONE RIDOTTA O SOTTO PRESSIONE (EPA - "COMPENDIUM METHOD TO-15")

1. Canister
2. Removable Sample Bag
3. Self sealing Septum
4. Coupling Tube
5. Canister Cap
6. Sealing Ring
7. Gas Valve
8. Pressure Fitting
9. Aspirator Bulb
10. Source/Discharge Connecting Nut

Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air
Second Edition

Compendium Method TO-15
Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)

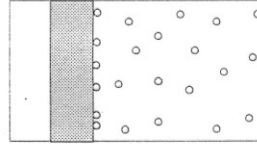
24

Cause di errore nel campionamento diretto

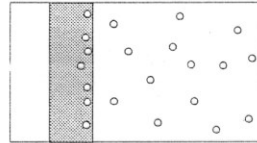
Instabilità dell'analita: per esempio O_3 si trasforma spontaneamente in O_2 .

Reattività dell'analita: per esempio NO reagisce lentamente con O_2 per dare NO_2 .

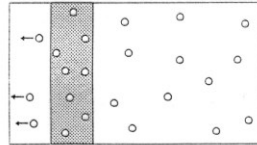
Adsorbimento: l'analita può venire adsorbito dalle pareti del contenitore. Il fenomeno si verifica, in misura più o meno significativa, per tutti gli analiti su tutti i materiali, ed è proporzionalmente tanto più rilevante quanto minore è la concentrazione.



Assorbimento: nel caso di contenitori di materiale organico (sacchi di plastica) l'analita può disciogliersi nella parete. L'assorbimento può aver luogo anche ad opera di guarnizioni e/o di lubrificanti utilizzati per garantire la tenuta di valvole o rubinetti.



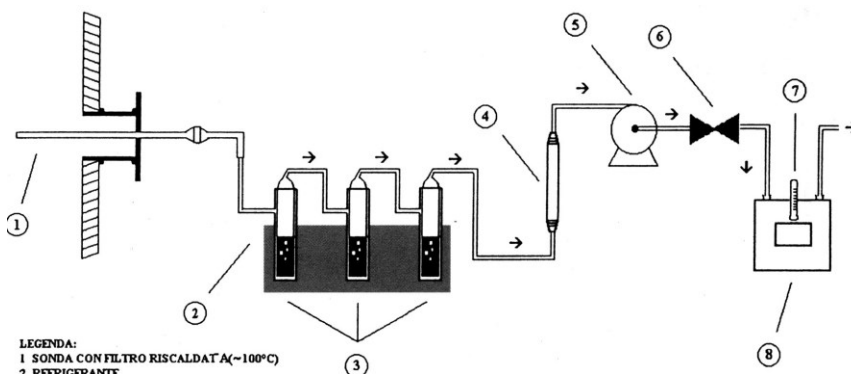
Permeazione: l'analita disciolto all'interno della parete può attraversarla per diffusione.



25

Campionamento con preconcentrazione

Linea di campionamento con assorbimento in liquido

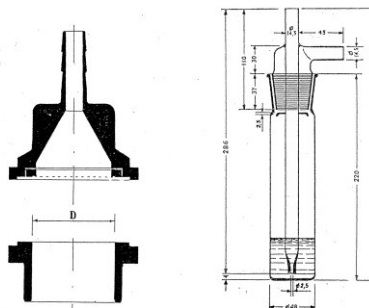
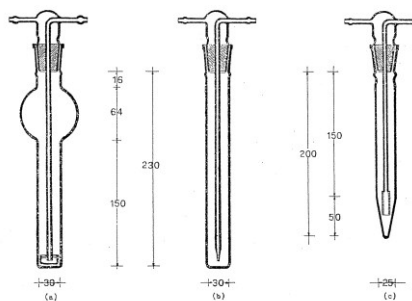


LEGENDA:
 1 SONDA CON FILTRO RISCALDATA (~100°C)
 2 REFRIGERANTE
 3 GORGOGLIATORI
 4 ASSORBITORE A GEL DI SILICE
 5 POMPA
 6 REGOLATORE DI PORTATA
 7 TERMOMETRO
 8 CONTATORE VOLUMETRICO

Schema di linea di campionamento previsto per il prelievo di:
 SO_x , NO_x , HCl , HF .
 Da G.U.R.I. n. 223 del 23/09/2000

26

Gorgogliatori e portafiltri

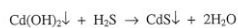


Portafiltri e gorgogliatori prescritti dai "Regolamenti per l'esecuzione della legge 13/7/1966 n. 613" (D.P.R. 22/12/1970 n. 1391 e 13/4/1971 n. 322). Il diametro utile del filtro $\pm D = 36 \pm 3$ mm

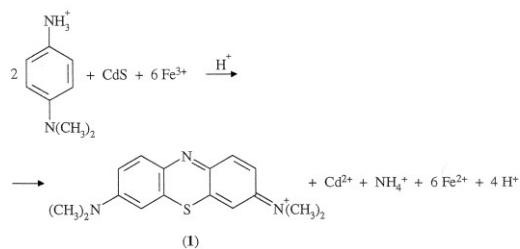
27

DETERMINAZIONE DI H₂S ATMOSFERICO (LEGGE "ANTISMOG")

1. Captazione con sospensione basica di idrossido di cadmio:



2. Determinazione spettrofotometrica dopo reazione con N,N-dimetil-p-fenilendiammina e cloruro ferrico in ambiente acido:

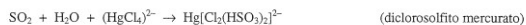


Il composto (1), blu di metilene, assorbe a 670 nm

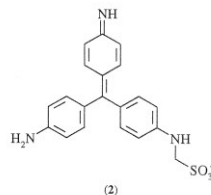
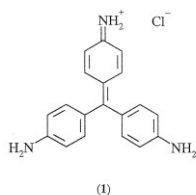
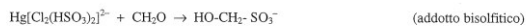
28

DETERMINAZIONE DEL BISSIDO DI ZOLFO (LEGGE "ANTISMOG")

1. Captazione con soluzione acquosa di tetracloromercurato di sodio:



2. Determinazione spettrofotometrica dopo reazione con formaldeide e, successivamente, con pararosilina:

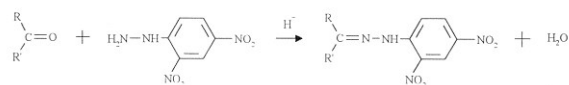


Il composto (2) assorbe a 560 nm.

29

CAMPIONAMENTO E ANALISI DI ALDEIDI E CHETONI

I composti carbonilici reagiscono con la 2,4-dinitrofenilidrazina per dare i corrispondenti fenilidrazoni:



Per il campionamento l'aria viene fatta gorgogliare in una soluzione di dinitrofenilidrazina in un solvente misto (acquoso-organico), acido per HCl. I fenilidrazoni (che sono colorati in giallo o giallo-arancio e assorbono nel vicino ultravioletto) vengono estratti (ad esempio con una miscela esano-cloruro di metilene) e determinati mediante HPLC.

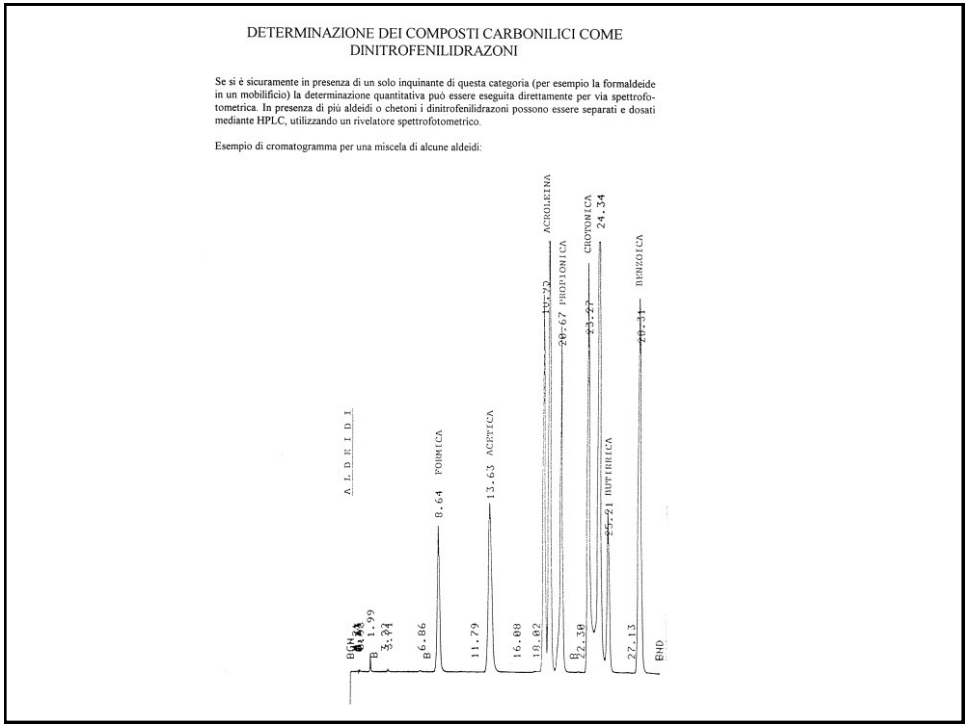
Il metodo descritto è stato proposto nel 1981 [Fung e Grosjean, Anal. Chem., 53 (1981) 168]. Gli stessi Autori propongono anche, in alternativa, l'uso di un dispositivo di campionamento costituito da una cartuccia riempita di sferette di vetro ricoperte da dinitrofenilidrazina e acido fosforico.

Come nel caso dell'assorbimento in liquido mediante la tecnica tradizionale che utilizza il gorgogliamento, anche in questo caso il dispositivo sperimentale è tale da garantire un buon contatto fra l'aria e la soluzione assorbente, che è distribuita sulla superficie (o eventualmente nei pori) di un materiale inerte.

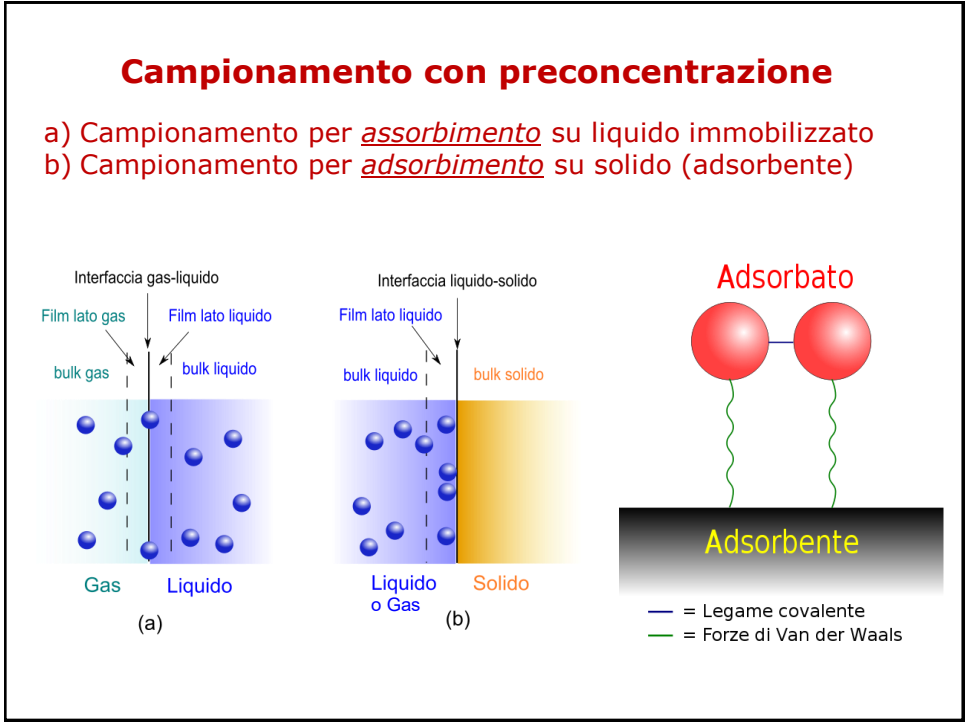
Rispetto ai gorgogliatori l'uso di cartucce assorbenti contenenti un liquido immobilizzato presenta alcuni rilevanti vantaggi pratici:

- il dispositivo di campionamento è molto più robusto e meno costoso;
- le operazioni di campionamento sono molto più semplici;
- non si ha il rischio di perdite di liquido in caso di incidenti;
- la quantità di reattivo usata è molto inferiore.

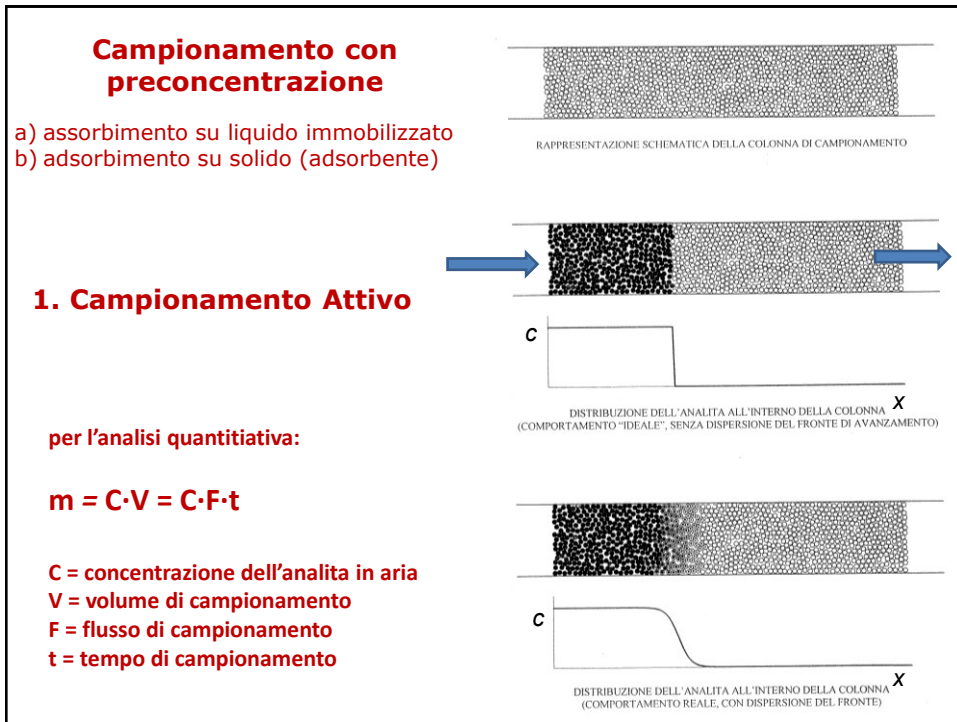
30



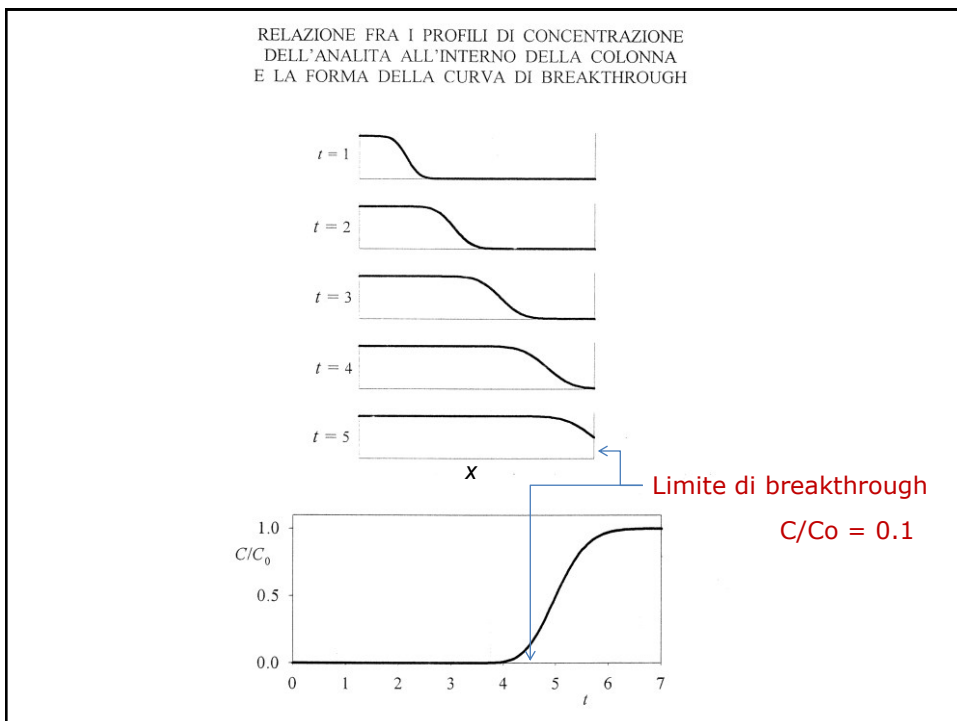
31



32

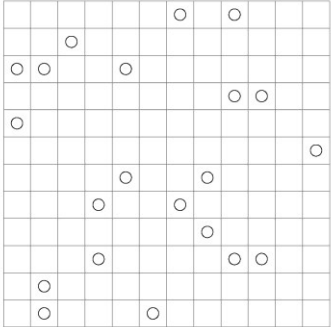


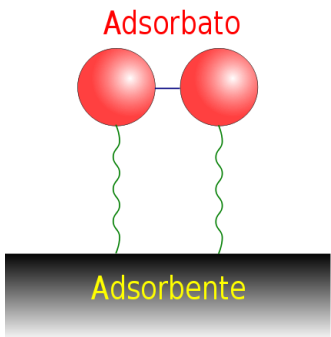
33



34

ADSORBIMENTO





Adsorbato

Adsorbente

— = Legame covalente
— = Forze di Van der Waals

Modello molto schematico di un adsorbente.

- Sulla superficie esiste un certo numero di "siti" ciascuno dei quali può ospitare una molecola di adsorbato.
- Lo stato delle molecole adsorbite è lo stesso per tutti i siti, e in particolare non dipende dalla presenza di altre molecole in siti adiacenti.

Sotto queste ipotesi la dipendenza della quantità di molecole adsorbite dalla concentrazione in fase gassosa (o dalla pressione parziale) è data dall'equazione di Langmuir:

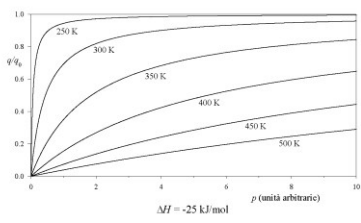
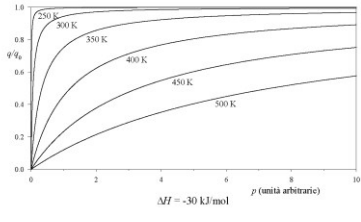
$$q = q_s \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{dove} \quad b = \exp\left(\frac{s - s_0}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) = g \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

35

ADSORBIMENTO – ISOTERMA DI LANGMUIR

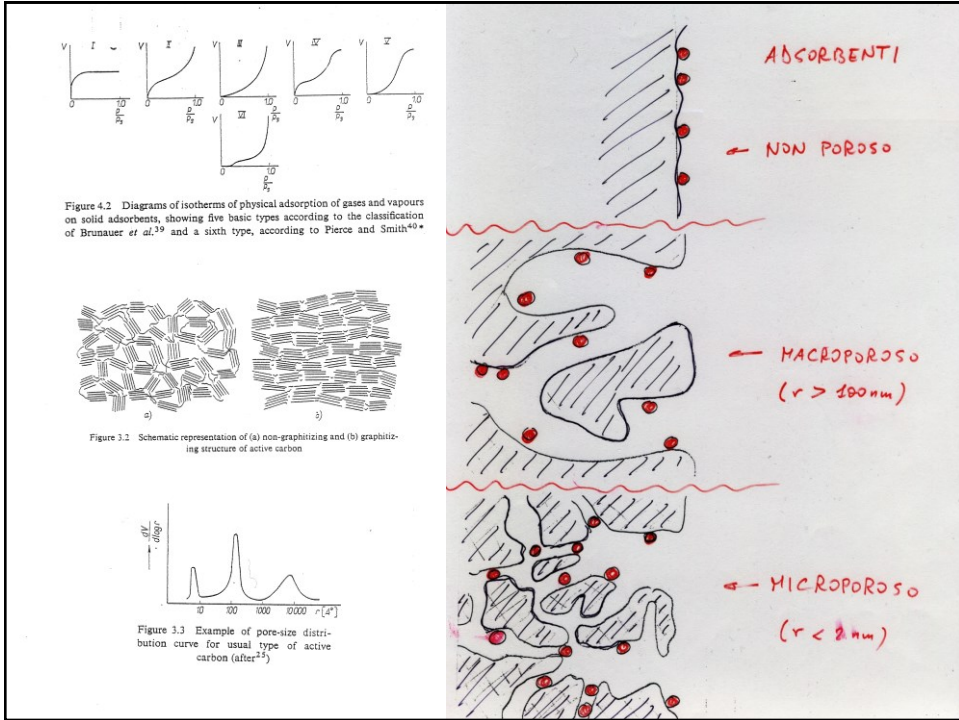
$$q = q_s \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad \text{dove} \quad b = \exp\left(\frac{s - s_0}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right) = g \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

q rappresenta la quantità di sostanza (adsorbato) adsorbita per unità di massa dell'adsorbente e *p* la sua pressione parziale in fase gassosa. L'entalpia di adsorbimento, ΔH , è sempre negativa; il suo valore è confrontabile con quello dell'entalpia di evaporazione (ma in generale è più elevato in valore assoluto).

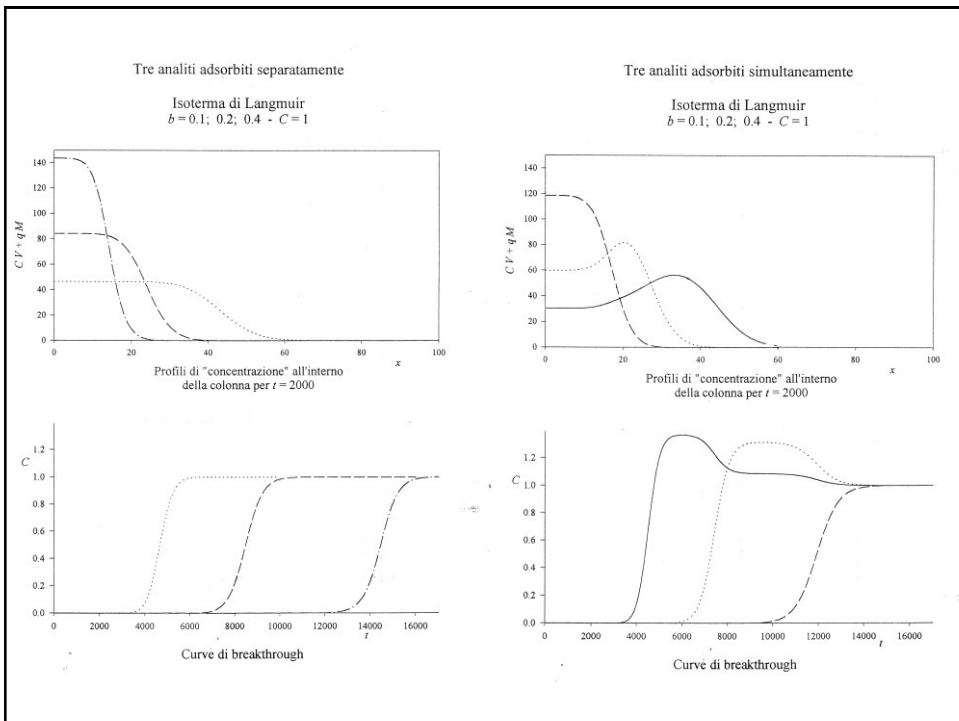



Langmuir

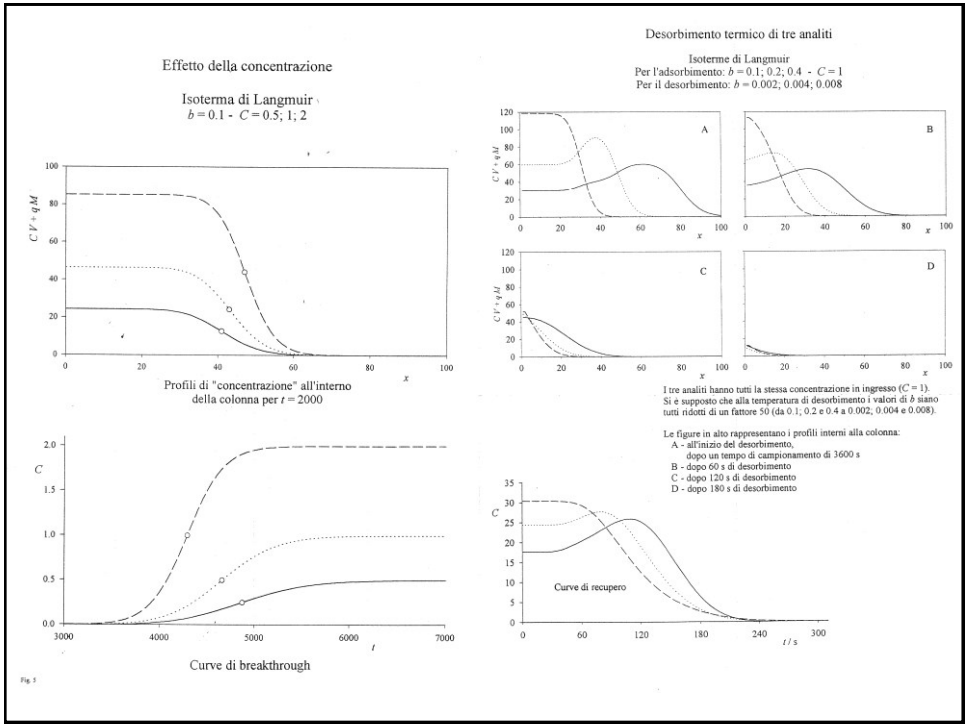
36



37



38



39

2. Campionamento Passivo

In base alla prima legge di Fick si consideri il Flusso di Massa (J, per unità di superficie) che si instaura tra due piani posti a distanza dx e caratterizzati da una differente concentrazione (dC):

$J(S,t) = -D \frac{dC}{dx}$

$\frac{dm}{dt} = -D \cdot S \frac{dC}{dx}$

equazione differenziale la cui soluzione è:

$m = (D \cdot S / L) \cdot C \cdot t = k \cdot C \cdot t$

C = concentrazione dell'analita in aria
t = tempo di campionamento
D = coeff. di diffusione dell'analita in aria
S e L = dimensioni del campionatore
k = portata equivalente

CAMPIONATORI PASSIVI

MODELLO A DIFFUSIONE LIBERA

Figura 1 Figura 2

La quantità Q di analita campionata dopo un tempo t di esposizione alla concentrazione C è data, in base alla prima legge di Fick, dalla relazione:

$$Q = D \cdot S \cdot \frac{C - C_0}{L} \cdot t \approx \frac{D \cdot S}{L} \cdot C \cdot t = k \cdot t \cdot C$$

La costante k (funzione delle dimensioni del campionatore e del coefficiente di diffusione dell'analita) ha le dimensioni di una portata. Supponendo che sia $S = 1 \text{ cm}^2$, $L = 10 \text{ cm}$ e $D = 0.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ si ottiene $k = 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

MODELLI A DIFFUSIONE LIMITATA

diffusive surface

adsorbing material

La diffusione è limitata da una membrana porosa.
(Per usi particolari sono stati proposti dei dispositivi nei quali la membrana porosa è sostituita da una membrana compatta, attraverso la quale gli analiti passano per permeazione.)

Fig. 1
ORSA S sampling tube, packed for transportation

Fig. 2
ORSA S during sampling

Fig. 3
Design of the sampling tube

La diffusione è limitata da uno strato poroso (nel caso specifico, un tampono di acetato di cellulosa).

40

**CAMPIONATORE PASSIVO A DIFFUSIONE LIMITATA
A SIMMETRIA RADIALE
("RADIELLO")**



FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI
CLINICA DEL LAVORO E DELLA RIABILITAZIONE
I.R.C.C.S.
ISTITUTO DI RICOVERO E CURA A CARATTERE SCIENTIFICO



PDF info Radiello

a cura della FSM
Centro Ricerche Ambientali
di Padova

per l'analisi quantitativa:

$m = (D \cdot S / L) \cdot C \cdot t = k \cdot C \cdot t$

C = concentrazione dell'analita in aria
t = tempo di campionamento
D = coeff. di diffusione dell'analita in aria
S e **L** = dimensioni del campionatore
k = portata equivalente

FIGURE 2. Diffusion path in the radial symmetry passive sampler. Gaseous molecules reach the inner cylindrical adsorbing cartridge, diffusing along the radius of outermost microporous cylindrical diffusive surface (quotes are in mm).

41

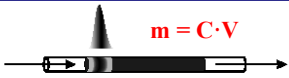
Campionamento attivo

*Nel campionamento a pompa la sostanza adsorbita si comporta come un piccolo gascromatografico (in alto): il flusso d'aria lo 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 porriaggio 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.*

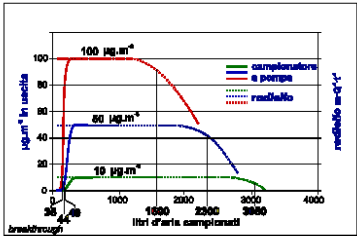
Il grafico mostra il fenomeno per il benzene, rilevato sperimentalmente a 25 °C su un letto di carbone attivo di volume pari a quello della cartuccia di radiello codice 130. Il breakthrough è raggiunto dopo 35, 44 e 49 litri a concentrazione in aria, rispettivamente, di 10, 50 e 100 µg m⁻³.


*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 µg m⁻³.*

Campionamento passivo



$m = C \cdot V$





$m = k \cdot C \cdot t$

radiello sezionato. Le superfici diffusiva e adsorbente sono cilindriche e coassiali: una estesa superficie diffusiva fronteggia a distanza costante la superficie di una piccola cartuccia concentrica.

Dopo il campionamento si esegue l'analisi in laboratorio spesso mediante con tecniche gas-cromatografiche

42