

UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Insegnamento di
Igiene del lavoro – agenti chimici aerodispersi

Dott. Andrea Martinelli

*Dipartimento di Scienze Cardio-Toraco-Vascolari
e Sanità Pubblica*



Inquinanti chimici aerodispersi

Particellari o aerosol

Polveri

Fibre

Nebbie

Fumi

Aeriformi

Gas

Vapori



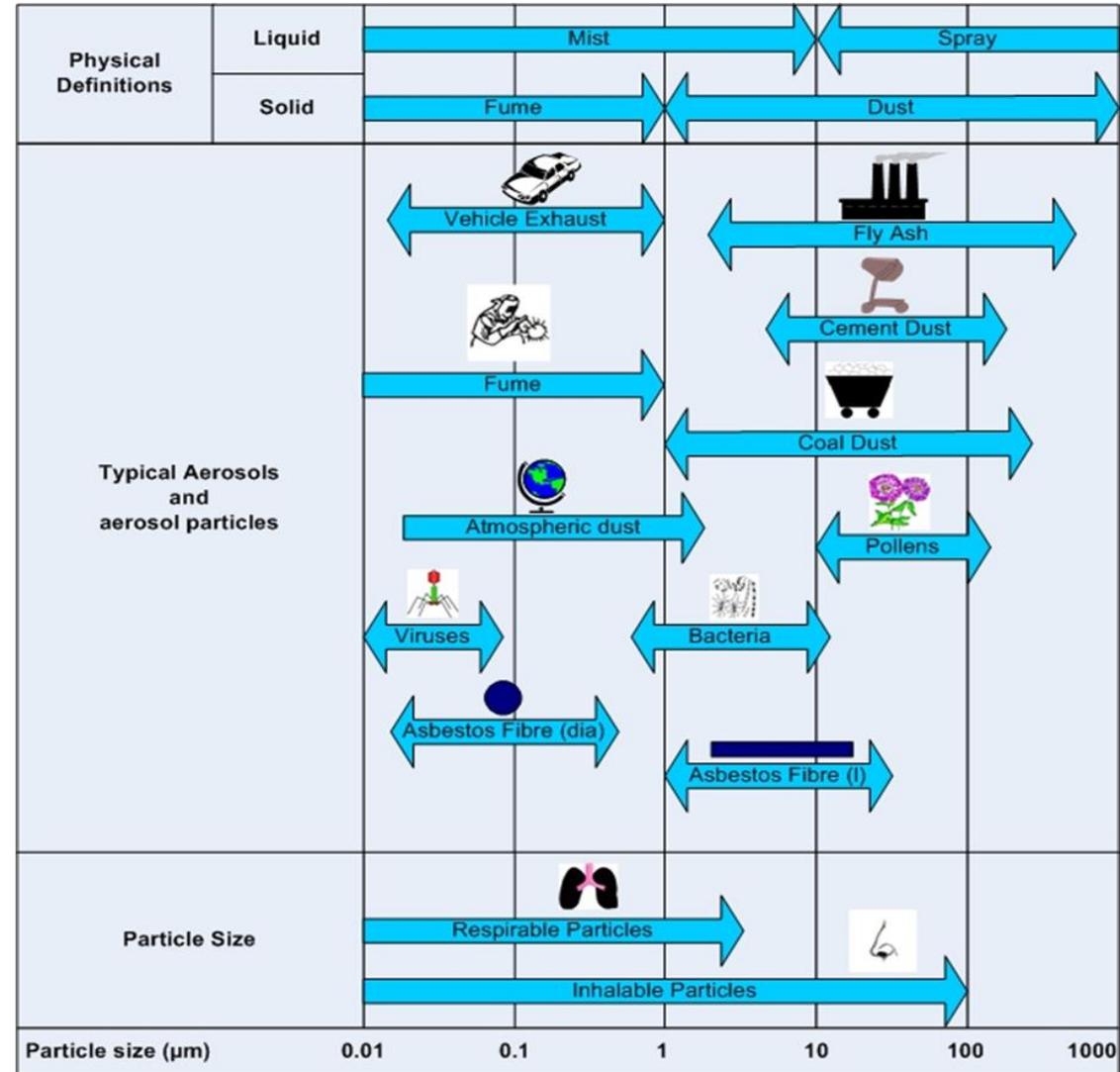
Aerosol: miscela di una **fase gassosa disperdente** (atmosfera) e una fase solida o liquida (o semivolatile) dispersa

POLVERI termine storicamente usato come sinonimo di aerosol in igiene industriale tipicamente usato per riferirsi ad alcuni aerosol solidi (per es. polveri di legno o farina)

NEBBIA sospensione in un gas di particelle liquide formatesi per condensazione della fase vapore di una sostanza originariamente allo stato liquido (per es. nebbie alcaline o acide)

FUMO sospensione in un gas di particelle solide formatesi per condensazione della fase vapore di una sostanza originariamente allo stato solido (per es. fumi di saldatura)

SPRAY sospensione in un gas di particelle liquide relativamente grandi formatesi per azione meccanica durante manipolazione di materiale allo stato liquido (per es. verniciatura)





Particelle solide disperse in aria e di dimensioni tali da poter penetrare nell'albero respiratorio





Anche se le forme delle particelle di polvere sono estremamente varie, al fine di semplificare il trattamento matematico (teorico), le particelle di polvere vengono approssimate a minuscole sfere ognuna caratterizzata da un suo ***diametro aerodinamico***.



Il **diametro aerodinamico** è definito come il diametro di una particella di forma sferica e di densità unitaria (massa per volume 1 g/cm^3) che ha il comportamento uguale a quello della particella in esame (es. la stessa velocità di sedimentazione o di diffusione).



LE POLVERI E L'IGIENE INDUSTRIALE

Le polveri rappresentano una delle maggiori tematiche per questa disciplina perché:

1. Sono un fattore di rischio ubiquitario
2. I metodi per la loro determinazione subiscono frequenti aggiornamenti e modifiche portando a situazioni di incertezza.



ESEMPI DI OPERAZIONI A RISCHIO DI SVILUPPO DI POLVERI

MACINAZIONE (mulini)

VAGLIATURA

CARICO SFUSO SU MEZZI DI TRASPORTO

PESATURA (Manuale)

MOVIMENTAZIONE (Sabbia in cantiere)

TAGLIO (lastre di marmo, legno)

SEZIONATURA (legno)

LEVIGATURA E LUCIDATURA (legno, metalli, silice libera)

MOLATURA (oggetti metallici, marmo, silice libera, ossido di alluminio)





1. Intercettazione
2. Impatto inerziale
3. Sedimentazione
4. Diffusione



1. Intercettazione

Avviene quando la polvere trova un ostacolo sul suo cammino. E' un meccanismo efficace soprattutto nel caso di polveri fibrose allungate.



2. Impatto inerziale

- Quando una particella è portata da un flusso d'aria che cambia direzione (nelle prime vie aeree - naso, faringe, laringe trachea - vi sono notevoli cambiamenti di direzione del flusso), essa tende a mantenere la direzione originale per forza di inerzia, andando a sbattere contro le pareti dove si deposita. Tale fenomeno è tanto maggiore quanto più grande è la massa della particella.
- La deposizione per impatto inerziale avviene per lo più nella regione naso-faringea. Le particelle più piccole ($<20 \mu\text{m}$) continuano il loro viaggio penetrando nelle zone più profonde.



3. Sedimentazione

E' legata alla forza di gravità delle particelle che si depositano quindi sulle pareti quando la forza di sostenimento dinamico nel flusso aereo viene a mancare o a ridursi di molto. Sedimentano prima a livello bronchiale le particelle più grandi (10 μm) e poi a livello bronchiolo-alveolare le particelle di diametro inferiore.



4. Diffusione

Le particelle più piccole (0,1-5 μm) si depositano a livello della membrana alveolare per mezzo di tale modalità.



- La pericolosità delle polveri è legata alla loro capacità di penetrazione nel tratto respiratorio.
- Le varie frazioni sono state individuate nella **UNI CEN 481** (1994) – Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse.



«Atmosfera nell'ambiente di lavoro. Definizione delle frazioni granulometriche per la misurazione delle particelle aerodisperse»

Norma europea recepita nel D. Lgs 81/08 (all. XLI-metodiche standardizzate di misurazione degli agenti).

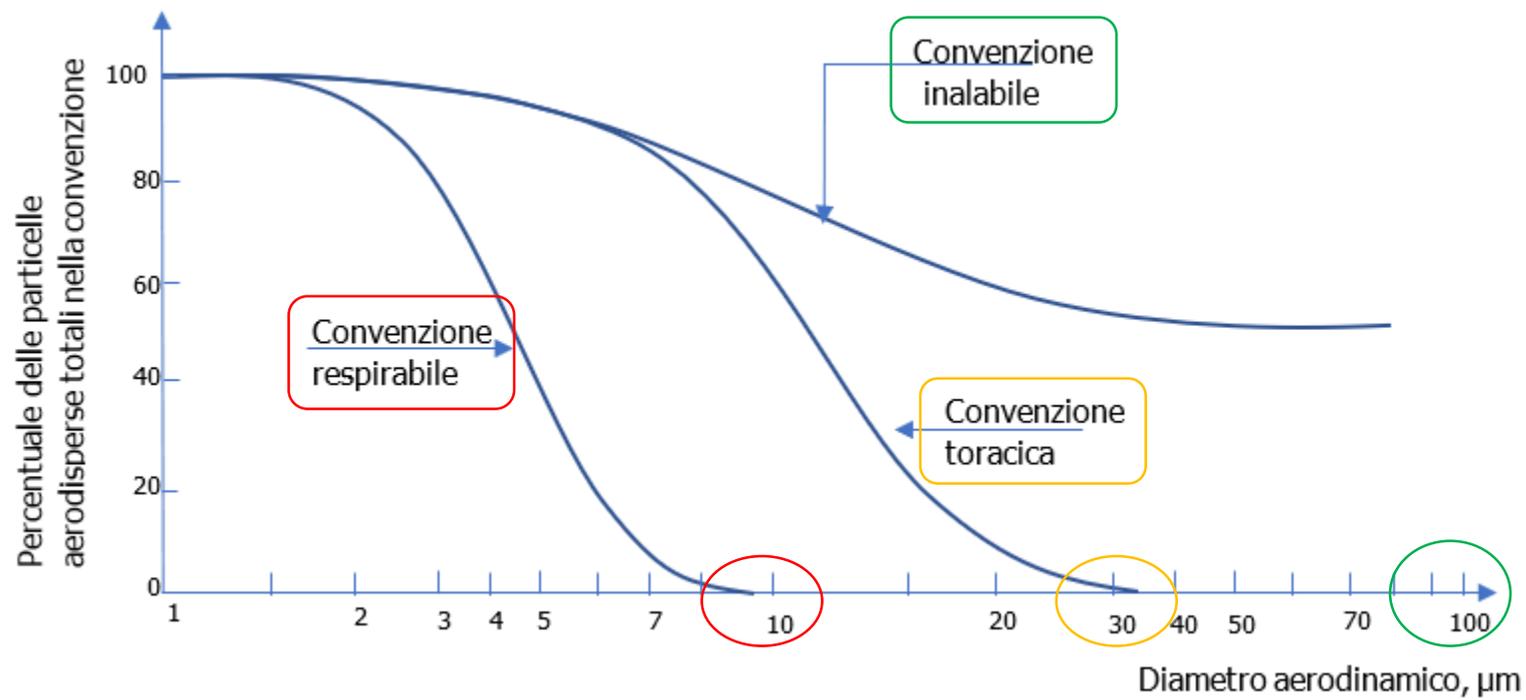
Definisce la nomenclatura delle frazioni granulometriche per le particelle disperse:

Frazione inalabile

Frazione toracica

Frazione respirabile

e le convenzioni per il campionamento delle stesse.





- La frazione in massa delle particelle aerodisperse totali che viene inalata attraverso naso e bocca.
- Essa dipende dalla velocità, dalla direzione del moto dell'aria, dalla frequenza di respirazione, ecc.
- Storicamente con il termine inalabile ci si riferisce a particelle con diametro aerodinamico compreso nel range **0,1 - 100 μm** .
- Tale frazione è di interesse per tutte le lavorazioni industriali poiché se è presente un'azione tossicologica essa si manifesta già a contatto con le mucose nasali.

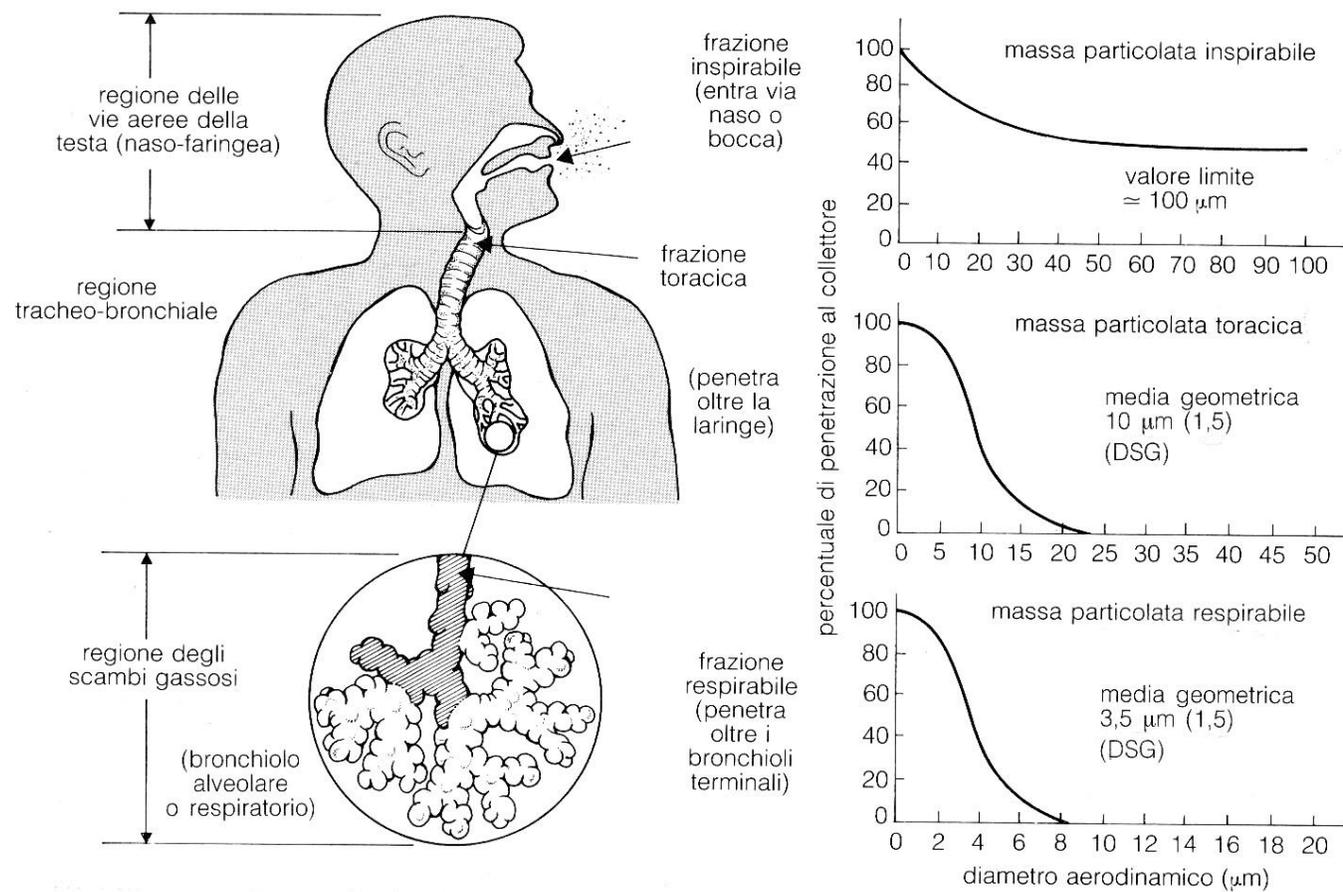


- Coincide con la frazione in massa delle particelle inalate che penetra oltre al laringe, è anche detta tracheobronchiale e non raggiunge la zona alveolare.
- Storicamente la frazione toracica si riferisce a particelle con diametro aerodinamico tra i **10 ed i 30 μm** ; con valore mediano fissato a **11,64 μm** .



- La frazione in massa delle particelle inalate che penetra nelle vie respiratorie non ciliate (zona alveolare), costituita da particelle con diametro aerodinamico **inferiore a 10 μm** con valore di mediana fissato a **4,25 μm** .
- Questa frazione è di interesse per lavorazioni che contemplano l'uso di materiali con azione specifica sui polmoni (es. quarzo ed amianto).

La *frazione toracica* e quella *respirabile* sono contenute nella frazione inalabile.



Caratteristiche delle tre frazioni di massa raccomandate dall'ACGIH per il campionamento selettivo delle polveri.



Polvere	Range diametro aerodinamico (μm)
Sabbia	90 - 2000
Farina	50 - 200
Polvere di cemento	3 - 100
Polvere di carbone	1 - 100
Talco	0,5 - 40



- Silice cristallina
- Carbone
- Grafite
- Cadmio

Frazione respirabile

- Legno
- Farina
- Piombo
- Manganese
- Nichel
- Cromo

Frazione inalabile





Polveri ambientali

In campo ambientale attualmente si tende a porre attenzione anche alle particelle fini ed ultrafini: **PM₁₀**, **PM_{2.5}** e **PM₁**, contraddistinte da diametri inferiori o uguali rispettivamente a **10, 2,5 e 1 μm**.





Polveri nanometriche

Lo sviluppo delle nanotecnologie ha portato inoltre all'attenzione le nanoparticelle, caratterizzate da diametri inferiori ai 100 nm.





CAMPIONAMENTO DELLE POLVERI

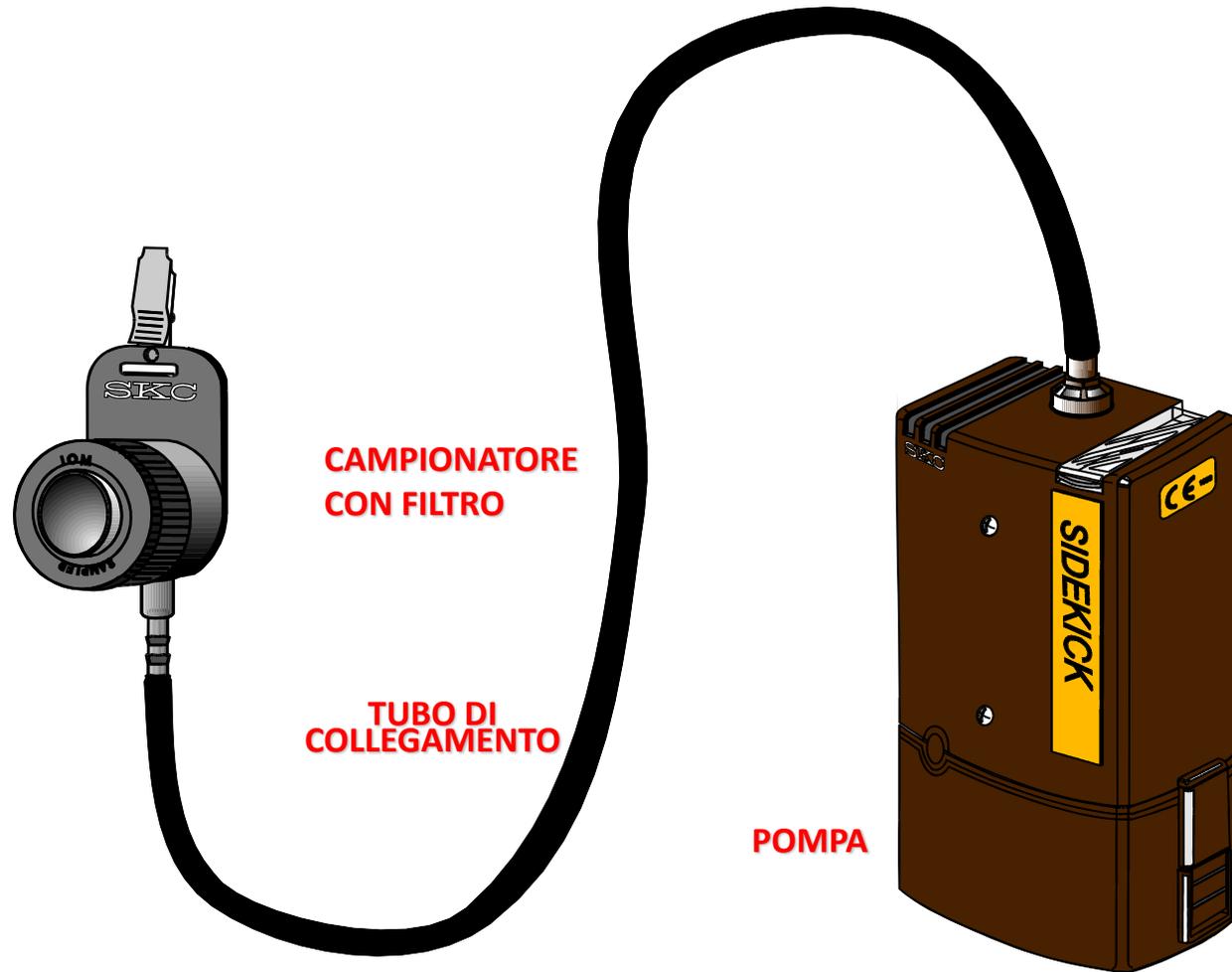
Il campionamento delle polveri disperse in aria prevede una linea costituita da:

- una pompa (personale o d'area),
- una membrana (filtro) come mezzo di captazione delle polveri,
- un selettore (o testa di campionamento) che permette il frazionamento delle particelle interessate.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

LINEA DI CAMPIONAMENTO





Gli elementi che costituiscono un campionamento d'aria sono:

- La quantità di inquinante raccolta (mg o μg)
- Il flusso d'aria f (litri al minuto)
- Il tempo di esecuzione t (minuti)

(f moltiplicato per il t fornisce il *volume* d'aria passata attraverso il filtro in litri o m^3).

- Trattandosi di solidi le concentrazioni saranno perciò espresse in mg o μg per m^3 .



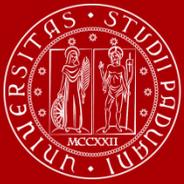
Campionamento con selezione dimensionale

L'esigenza di stimare le frazioni che interessano le principali regioni dell'albero respiratorio ha determinato la sostituzione progressiva del campionamento delle polveri totali sospese con il campionamento con selezione dimensionale, prima negli ambienti di lavoro, poi negli ambienti confinati, e più recentemente, anche nel controllo dell'inquinamento atmosferico.

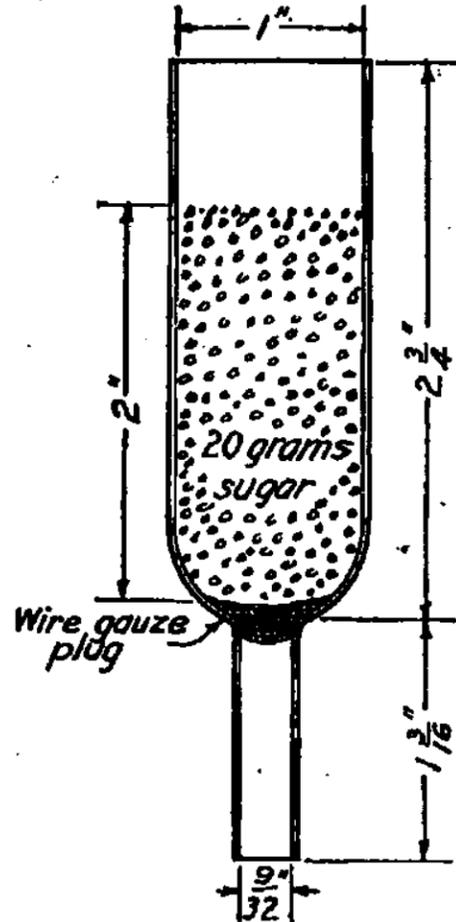
Contemporaneamente sono state approfondite le conoscenze sulle fonti di emissione, sulla distribuzione granulometrica e sulla composizione chimica di ognuna delle frazioni del particolato che possono penetrare nell'albero respiratorio.



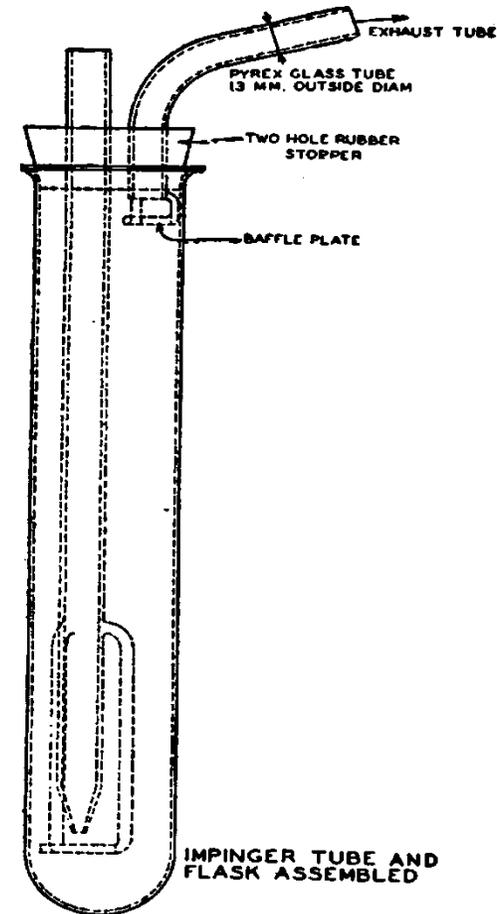
1. Scelta del selettore idoneo alla frazione che intendiamo collezionare.
2. Scelta delle membrane (filtri).
3. Condizionamento delle membrane filtranti.
4. Calibrazione del flusso di aspirazione della pompa.



Il campionamento storico delle polveri



- Aëroconiscope
1870
- Sugar tube
(*Sinistra*) 1900
- Greenberg-
Smith Impinger
(*Destra*) 1921
- Midget impinger
1935
- Campionamento
su filtro
introdotta presso
l'US Bureau of
Mines nel 1944





Scelta del selettore dimensionale

La scelta del tipo di selettore e del rispettivo portafiltro viene fatta in base alle criticità legate al tipo di polvere e alle successive analisi e determina il flusso nominale di campionamento che deve essere utilizzato.



- *Elutriatore*: separare le particelle per *sedimentazione* in flusso laminare; sfruttato per la determinazione delle polveri di cotone.
- **Impattore**: separa le particelle per **impatto** su una **superficie perpendicolare al flusso**.
- Ciclone: separa le particelle per forza centrifuga.



Campionamento della frazione inalabile (FI)

Per il prelievo della frazione inalabile (FI) sono stati progettati e commercializzati strumenti in grado di effettuare i prelievi conformemente alle nuove specifiche ad esempio **il campionatore IOM, il button Sampler, il cono o il GSP.**





PRESELETTORE IOM

IOM (Institute of Occupational Medicine).

Preselettore di nuova concezione con le migliori performance nella galleria del vento. Flusso 2 litri/minuto (corrispondente ad una velocità dell'aria all'orifizio di 19 cm/sec).

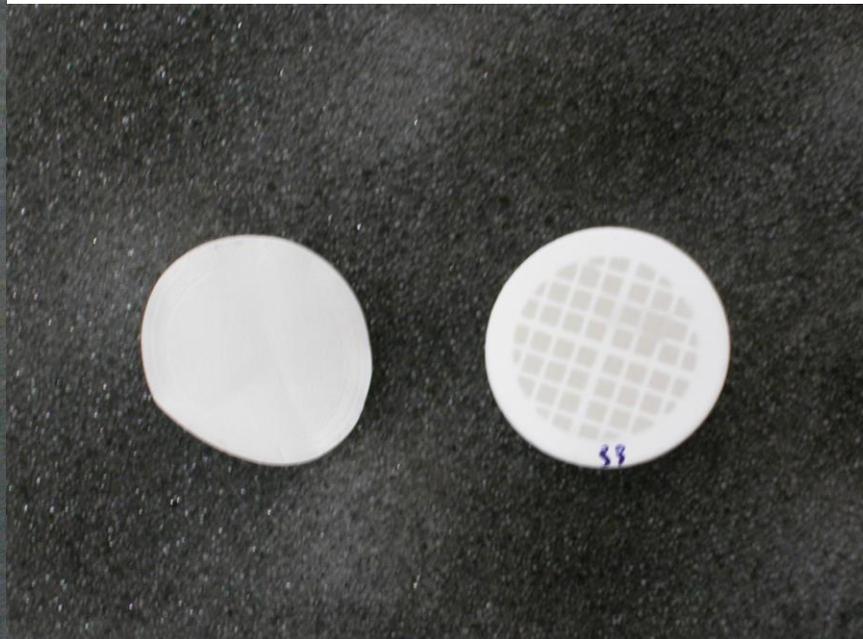
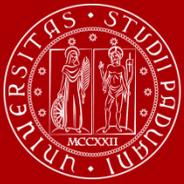
Primo selettore sviluppato in maniera specifica per la frazione inalabile.



IOM Sampler



*Composto da un sistema a cassetta per membrane da 25 mm di diametro. Al flusso di 2 litri/min, permette di valutare sull'operatore, nei pressi della zona respiratoria, la frazione di particelle **inalabile**.*





Altri sistemi di campionamento della FI

- campionatore tedesco GSP (o CIS Conical Inhalable Sampler)
- campionatore francese CIP-10i
- campionatore statunitense Button
- tutti hanno mostrato una confrontabilità accettabile con la convenzione inalabile (Kenny et al., 1997; Aizenberg et al., 2000).
- hanno il vantaggio di lavorare a portate che vanno da 3,5 l/min (GSP), a 4 l/min (Button) e 10 l/min (CIP -10i), e consentono di migliorare la sensibilità delle successive analisi da eseguire sul campione raccolto.

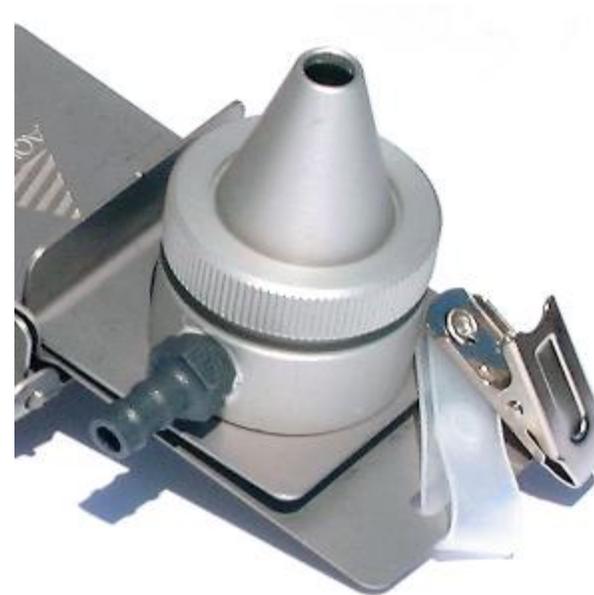


Selettore Button





Selettore a cono





Problematiche evidenziate

- deposizione delle particelle sulle pareti interne del sistema d'ingresso durante il campionamento (Harper, 2006).
- esempio : il campionatore di tipo IOM, il cui risultato gravimetrico include la determinazione dell'eventuale deposito sulle pareti interne dell'ingresso, parte costituente della capsula contenente il filtro che viene pesata.
- alcuni studi avevano già evidenziato che la pesata del solo filtro (senza includere la cassetta) del campionatore IOM contribuisce ad allineare i risultati con quelli forniti da altri campionatori per la FI (Witschiger et al, 2004).



CAMPIONATORE INALABILE MONOUSO

- Cattura la frazione inalabile (dimensione)
- Facile da usare - già assemblato alla consegna
- La capsula in PVC può essere acquistata pre-pesata
- La capsula di cellulosa può essere digerita negli acidi
- Prezzo per monouso
- Monouso, nessuna contaminazione incrociata
- Nessuna pulizia necessaria
- In attesa di brevetto

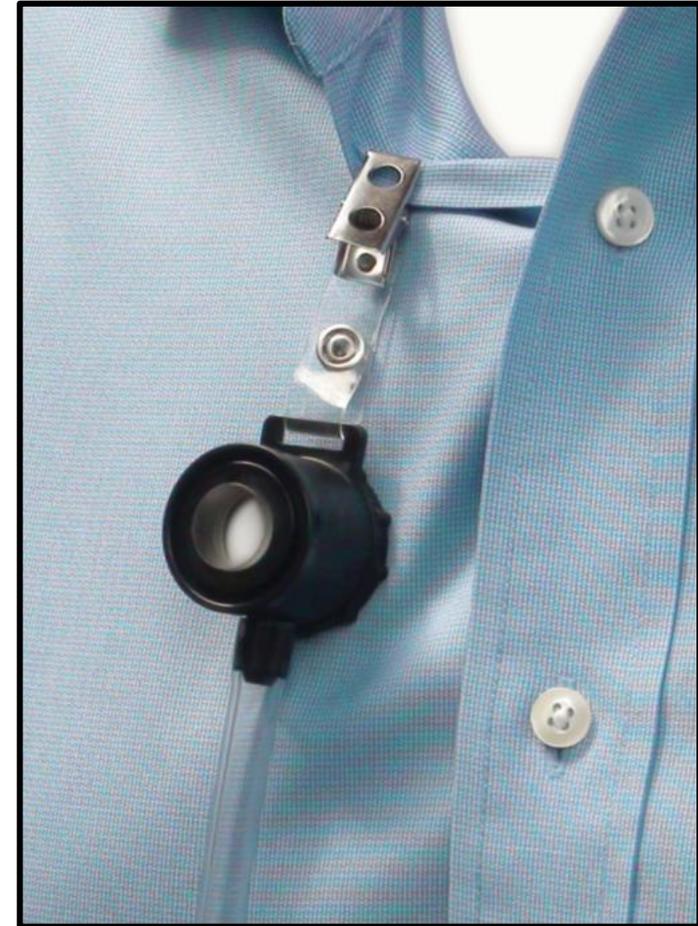
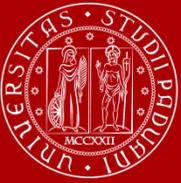




Tabella 1 Selettori per il campionamento della frazione inalabile con le caratteristiche geometriche e i flussi di aspirazione			
Selettore	Diametro dell'orifizio (mm)	Flusso di utilizzo (l/min)	Diametro filtro utilizzato (mm)
CIS	8,0	3,5	37
Conetto	7,8	3,5	25
Conetto	7,0	2,8	25 - 37
Seven hole	4,0 (diametro singolo foro)	2,0	25
Button	0,381 (diametro singolo foro)	4,0	25
IOM	15,0	2,0	25

INAIL 2022



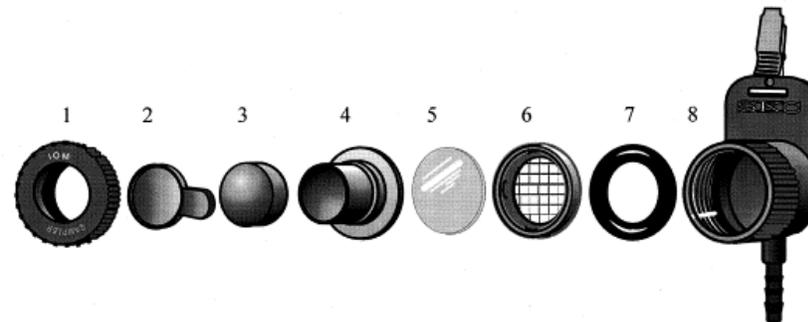
Campionamento della frazione toracica (FT)

- Poco interesse in campo occupazionale per tale frazione: pochi selettori disponibili.
- Ciclone GK 2.69 a 1,6 l/min o IOM dotati di strati separatori in schiuma poliuretana

Ciclone GK 2,69



IOM modificato



- | | |
|---------------------------------|-----------------------|
| 1: IOM body front part | 5: Filter |
| 2: Transport cover for cassette | 6: Cassette rear part |
| 3: Foam insert | 7: O-ring |
| 4: Cassette front part | 8: IOM body rear part |

Elutriatore



- Larghezza 22,5 cm
- Profondità 15 cm
- Altezza 71 cm
- Peso 11 kg

La pompa da vuoto fornita con questa apparecchiatura produce un piccolo flusso d'aria per garantire che le particelle pesanti non vengano filtrate e cadano libere. Alla fine del campionamento il filtro viene pesato per determinare la quantità di materiale depositato.



Polveri ambientali



Visto il grande interesse emerso negli ultimi anni per le polveri fini ed ultrafini anche nel campo dell'igiene e medicina del lavoro, sono stati elaborati anche per questo tipo di inquinanti diversi sistemi di campionamento personale. Tra questi si possono citare il *Personal Environmental Monitor* (PEM), campionatore personale per il PM_{10} e il $PM_{2.5}$ il cui funzionamento (con portata a 2 o 4 L/min) si basa sul principio della separazione inerziale del particolato per mezzo di un impattore a singolo stadio



5H
Elim
radiello
Fondazione Salvatore Maugeri IRCCS
made in Italy - patented



Campionamento della frazione respirabile (FR)

- La frazione respirabile è generalmente ottenuta tramite l'utilizzo di separatori tipo *cycloni*; essi separano tale frazione dal particolato dell'atmosfera convogliando le particelle alla membrana filtrante.
- Esistono commercialmente numerosi tipi di cycloni Dorr-Olliver, SKC, GS, Casella, ecc.. che utilizzano membrane da 20 – 25 mm di Φ di PVC o MCE ad un flusso che va da 1,7 a 2,6 l/min per una durata del prelievo non inferiore alle 4 ore.



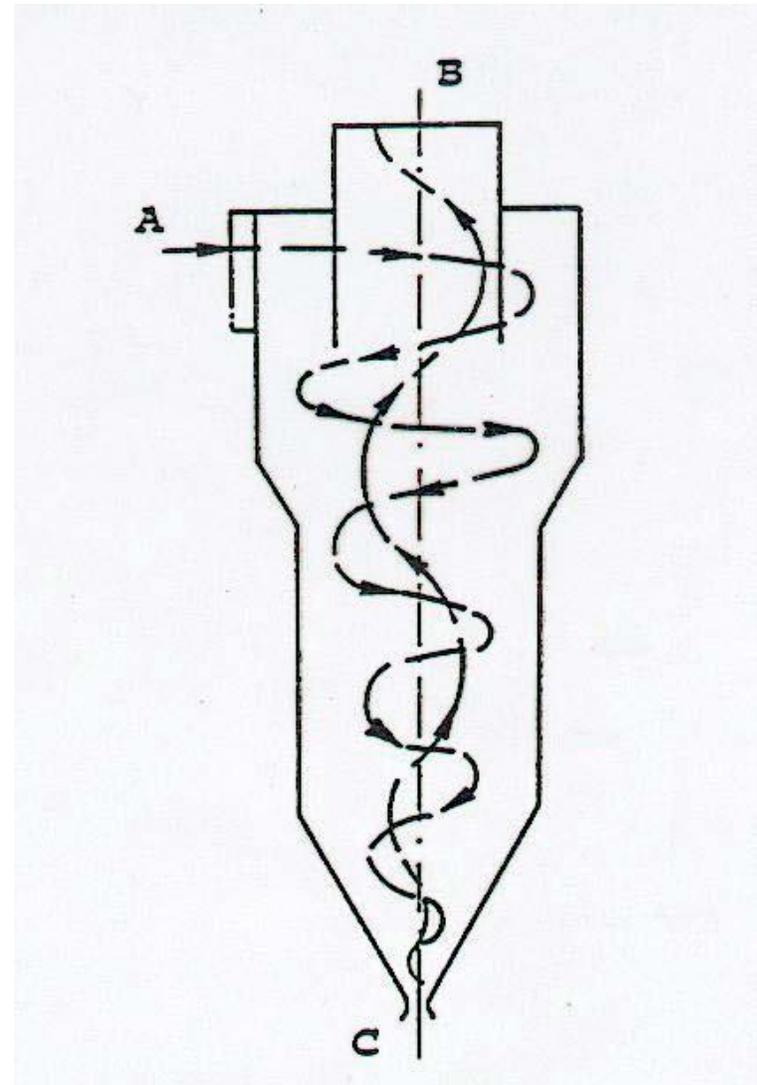
Selettore ciclone

- Grazie alla forma a ciclone le particelle più piccole vengono trasportate alla membrana filtrante mentre quelle più grandi cadono nel recipiente di scarico.
- Generalmente sono costituiti con materiali non influenzabili da cariche elettrostatiche come plastica conduttiva o alluminio.



L'aria entra da una fessura laterale ed è costretta a fare un percorso a chiocciola per tutta la lunghezza dello strumento fino ad impattare col filtro.

La forza centrifuga scaglia sulle pareti le particelle più grosse che nell'urto perdono la loro energia e si fermano, mentre le particelle più fini continuano.





Selettore ciclone: esempi

Dewell Higgins
(Casella, SKC)



Taglio a 4 mm con flusso di 2,2 L/min.

Selettore ciclone: esempi



Lippmann



Dorr-Oliver



GS3



CIP-10

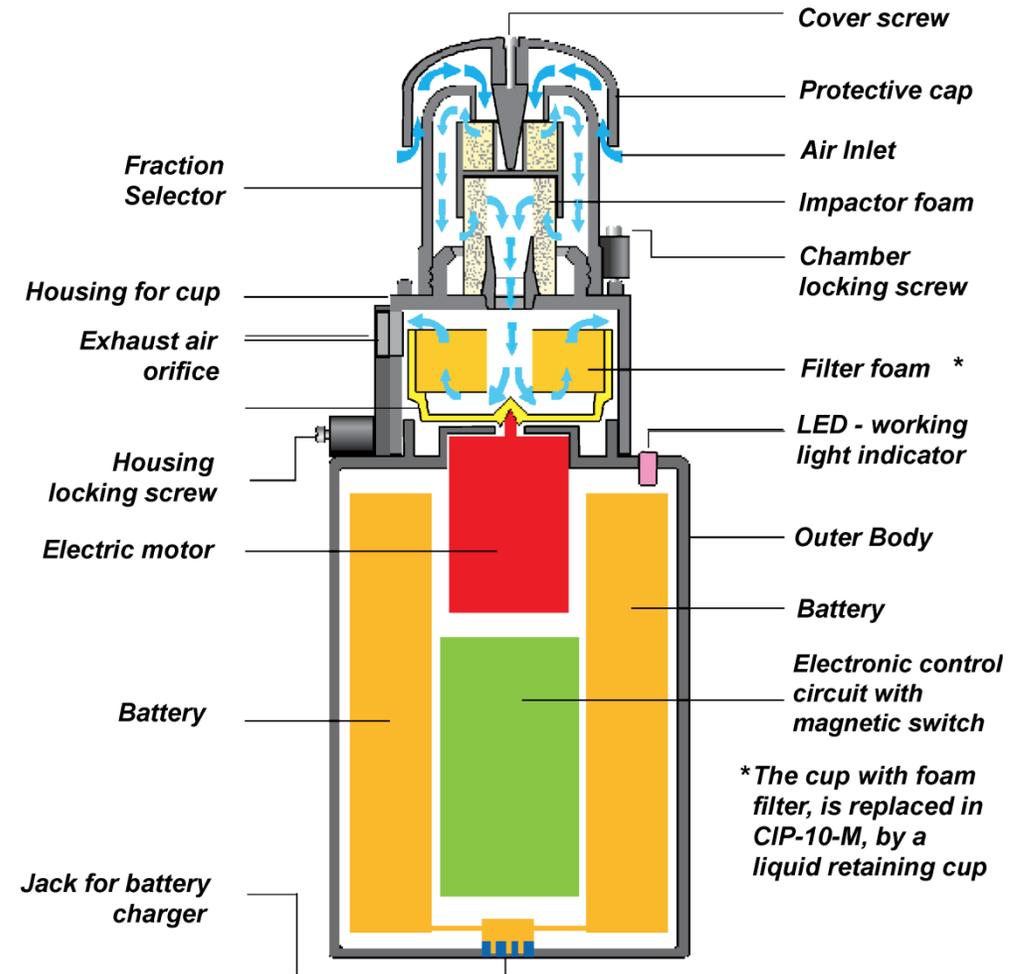


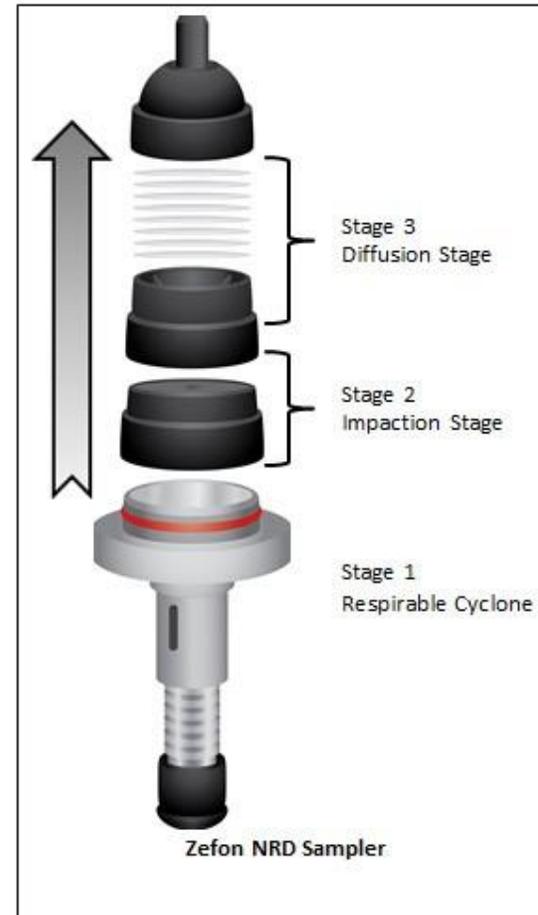


Tabella 2 Principali selettori per il campionamento della frazione respirabile e condizioni di utilizzo		
Tipologia	Selettore	Flusso di utilizzo (l/min)
Cycloni	Dorr-Oliver	1,7 2,0
	Higgins-Dewell	2,2
	In alluminio	2,5
	GS a una via	1,7 - 2,0
	GS a tre vie	2,75
	GK 2,69	4,2
Impattori	PPI (parallel particle impactor)	2,0 - 4,0 - 8,0
	Sioutas impactor	9,0
	Mini moudi impactor	2,0
Impatto e filtrazione selettiva	CIP10-R	10,0

INAIL 2022



Polveri nanometriche





Campionamento simultaneo di più frazioni

Per avere informazioni sulla distribuzione dimensionale delle particelle di aerosol sono stati sviluppati dei campionatori personali in grado di fornire la distribuzione delle sottofrazioni di un aerosol utilizzando un solo prelievo di aria. Questo tipo di campionatori sono **gli impattori a cascata e gli impattori virtuali multistadio**.

Gli impattori a cascata più usati sono il Marple (Rubow, 1987) e il Sioutas (Singh, 2003, Misra, 2002) e Respicon (Koch 1999).



Impattore MARPLE

Il Marple, impattore a cascata, è disponibile in varie versioni a due, quattro, sei e otto **stadi** di impatto.

Opera a un flusso di **2 l/min** e nella versione a otto stadi **ha valori di taglio (*cut point*) di 21,3 μ m-9,8 μ m-6,0 μ m-3,5 μ m, 1,5 μ m-0,9 μ m,-0,5 μ m e filtro finale.**





Personal Cascade Impactor Sampler (PCIS)



Funziona al flusso di 9 L/min.

Separa il particolato in cinque classi granulometriche:

10-2.5 μm
2.5-1.0 μm
1.0-0.5 μm ,
0.5-0.25 μm
<0.25 μm



Impattore RESPICON

- Permette di campionare in simultaneo le frazioni inalabile, toracica e respirabile
- I valori di taglio sono $100\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$ e $4\ \mu\text{m}$





Per le polveri sono disponibili anche campionatori in continuo.



AeroTrak Handheld Particle Counter



GRIMM Optical Particle Counter



Determinazione del numero e delle dimensioni

Sono disponibili strumenti che forniscono informazioni sul numero e sulle dimensioni.

Gli Scanning Mobility Particle Sizers (SMPS) consentono la misura della distribuzione dimensionale approssimativamente da 3 nm a 800 nm.



1. Scelta del selettore idoneo alla frazione che intendiamo collezionare.
2. Scelta delle membrane (filtri).
3. Condizionamento delle membrane filtranti.
4. Calibrazione del flusso di aspirazione della pompa.



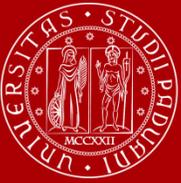
Le membrane filtranti rappresentano i substrati per la raccolta in fase di campionamento del particolato. Differiscono in rapporto a diametro, porosità e caratteristiche dei materiali che le costituiscono.

La scelta è in relazione a quello che si vuole monitorare, tenendo presente che le membrane devono trattenere le particelle di interesse senza offrire troppa resistenza al flusso di aspirazione ed essere compatibili con eventuali ulteriori analisi da effettuare dopo la pesata.



I diametri sono pari a 20, 25, 37 e 47 mm, diversi in rapporto alla grandezza del selettore utilizzato; anche le porosità variano da 0.45, 0.8 e 1.2 μm in relazione al tipo di prelievo da effettuare e di membrana prescelta.

La porosità deve essere tale da rispettare un'efficienza di filtrazione almeno del 99,5%



- Esteri misti di cellulosa (MCE)
 - Fibra di vetro
 - PVC
- Teflon (PTFE)
 - Argento



ESTERI MISTI DI CELLULOSA

- Costituiti da una miscela di nitrato ed acetato di cellulosa.
- Trovano impiego in molteplici applicazioni analitiche (assorbimento atomico, fluorescenza, IR, diffrattometria RX, microscopia ottica).



ESTERI MISTI DI CELLULOSA

Vantaggi	Svantaggi
Discreta resistenza meccanica	Sono eccessivamente igroscopici
Buona tolleranza alle cariche elettrostatiche	Difficoltà nel condizionamento e nella pesata
Facilità di diafanizzazione	



FIBRA DI VETRO

Vantaggi	Svantaggi
Consentono campionamenti ad elevati flussi	Tara abbastanza elevata
Buona ritenzione dei solidi	Molto fragili alla manipolazione
Basso contenuto di interferenti (x esempio metalli)	Non adatti per la microscopia elettronica
Risentono poco della cariche elettrostatiche	



PVC

Vantaggi	Svantaggi
Resistenti ai composti acidi	Molto sensibili alle cariche elettrostatiche
Bassa igroscopicità	
Adatti per i campionamenti di metalli	



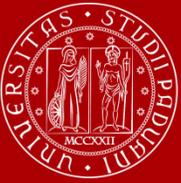
TEFLON (PTFE)

Vantaggi	Svantaggi
Resistenti a sostanze chimiche (acidi e basi)	Molto costosi
Non risentono dell'umidità	
Utilizzabili per campionamento di IPA e PM ₁₀	



ARGENTO

Vantaggi	Svantaggi
Poco interferenti alla diffrazione ai raggi X	Molto costosi
Adatti per il campionamento della silice	Eccessiva tara rispetto ai quantitativi pesati



Il valore di porosità esprime il *potere di ritenzione assoluto* del filtro: es. 0.8 μm trattiene il 100 % delle particelle sopra tale valore ma anche almeno il 50 % di quelle al di sotto di tale valore. Si sconsigliano perciò filtri a porosità molto piccola per il campionamento d'aria perché:

- Si richiede alla pompa di compensare un grande carico;
- Si rischia un sovraccarico di campione e conseguentemente scarsa precisione nelle determinazioni analitiche successive.



In generale si suggerisce:

- l'uso del PVC per tutte le determinazioni gravimetriche;
- l'uso degli MCE per la determinazione dei metalli;
- l'impiego della fibra di vetro o il teflon (PTFE) per i composti chimici nel particolato
- l'impiego dei filtri in Ag per il campionamento della silice cristallina respirabile.



1. Scelta del selettore idoneo alla frazione che intendiamo collezionare.
2. Scelta delle membrane(filtri).
3. **Condizionamento delle membrane filtranti.**
4. Calibrazione del flusso di aspirazione della pompa.



Il condizionamento è il trattamento cui sono sottoposti i filtri prima e dopo il campionamento per renderne correttamente riproducibili le pesate: essi infatti possono possedere residui di lavorazione ed assorbire acqua dall'ambiente.

Un tipico condizionamento può avvenire in stufa a 100°C per almeno 2 ore. Questo sistema viene sfruttato esclusivamente per polveri minerali, di composizione nota. Le polveri depositate non devono in alcun modo decomporsi o reagire chimicamente.



Per tutti gli altri tipi di polveri e' necessario il condizionamento sotto cappa ad umidità e temperatura controllate e riproducibili:

ad es. 20 +/- 1°C ; U.R 50 +/- 5 % (metodo 500 NIOSH).

Il tempo di condizionamento fino a peso costante e' variabile tra 1 e 3 giorni.

Il peso dei filtri è ovviamente una media delle pesate nei diversi giorni.



- Generalmente le polveri vengono quantificate con una determinazione gravimetrica: i filtri sono pesati prima (tare) e dopo il campionamento (lordi).
- La differenza di pesata tra i filtri dopo il campionamento e prima dello stesso fornisce la quantità assoluta di polvere.
- Questa quantità divisa per il volume d'aria monitorato è la concentrazione di polvere rinvenuta.

$$\text{concentrazione (mg/m}^3\text{)} = \frac{\text{massa (mg)}}{\text{flusso (m}^3\text{/min)} \times \text{tempo (min)}}$$



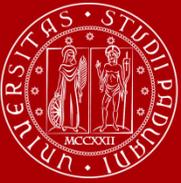
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Condizionamento delle membrane





1. Scelta del selettore idoneo alla frazione che intendiamo collezionare.
2. Scelta delle membrane (filtri).
3. Condizionamento delle membrane filtranti.
4. Calibrazione del flusso di aspirazione della pompa.



Il flusso che passa attraverso il sistema di campionamento deve essere verificato prima e dopo il campionamento attraverso dei calibratori, possibilmente elettronici a pistone (standard primari) oppure attraverso dei flussimetri a sfera o a bolla preventivamente tarati con uno standard primario.





MODALITA' DI DEPOSIZIONE DELLE POLVERI SUL FILTRO

La modalità di deposizione della polvere sul filtro non influenza l'analisi gravimetrica, tuttavia nel caso la membrana debba essere sottoposta ad analisi in microscopia (ad es. per la determinazione del *quarzo*), è necessario che la polvere sia depositata in modo omogeneo.





La bilancia utilizzata dovrà garantire una adeguata precisione. La bilancia analitica dovrà consentire una accuratezza non inferiore a 10 μg e preferibilmente di 1 μg .



Il locale dove avviene la pesata deve essere termostato e dotato di apposito box di pesata. Alcuni elementi critici come la possibile presenza di composti volatili e di cariche elettrostatiche devono essere tenuti in conto e minimizzati [ISO 15767 (2003)]: Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Controllo e caratterizzazione degli errori di pesata di aerosol campionati



Esempio: metodi di analisi per la determinazione del quarzo

- Diffrazione ai raggi X
- Spettroscopia infrarosso FT-IR
- Conteggio particelle al microscopio ottico (abbandonato)



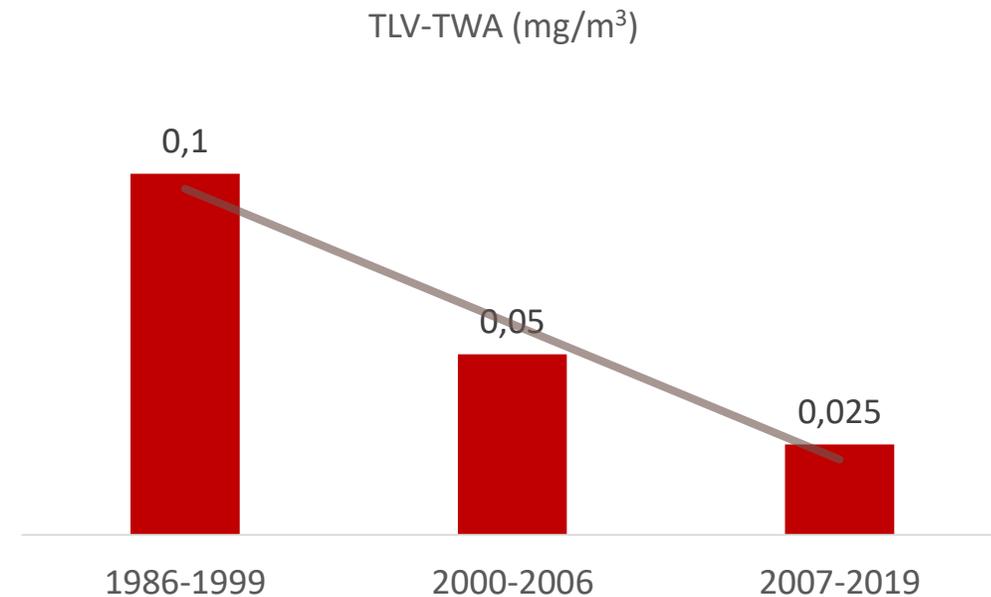
Nel caso dell'analisi del quarzo con la **diffrazione X**, le membrane in **argento** presentano una interferenza trascurabile; le membrane in MCE presentano una bassa interferenza; mentre le membrane in PVC hanno un fondo di assorbimento maggiore che consente comunque l'analisi.

Nel caso dell'analisi del quarzo con la spettroscopia FT-IR, al contrario le membrane in argento non vanno bene mentre le membrane in PVC sono consigliate anche se risentono delle cariche elettrostatiche durante le fasi di pesata.



Caso della silice cristallina

Ente	VLE	(mg/m ³)
U.S. ACGIH	TLV-TWA	0,025
U.S. OSHA	PEL	0,05
U.S. NIOSH	REL	0,05
E.C.	BOELV	0,1





Modalità di prelievo



Portate di campionamento da 1,7 a 10 L/min

Volumi campionati (8 h): 0,82 – 4,8 m³



Tecniche analitiche



Diffrattometria raggi X
FT-IR



Spettroscopia

Limite di rivelabilità da 3 a 13 μg



Tempi di prelievo

Norma UNI EN 482:2012- un metodo analitico dovrebbe essere in grado di misurare una frazione pari a 1/10 del valore di riferimento con un'incertezza di misura $\leq 50\%$

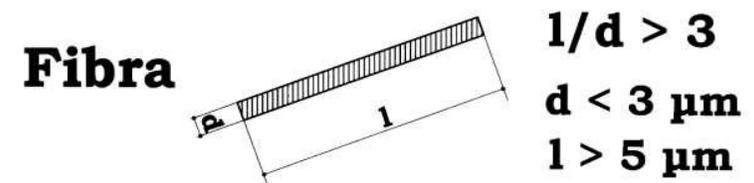
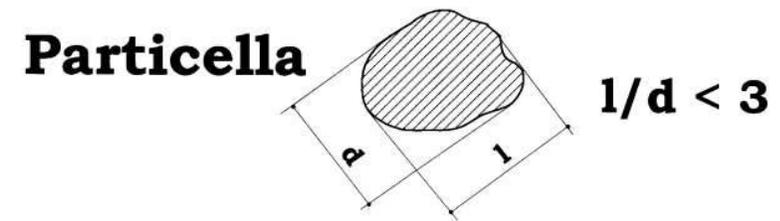
Norma UNI EN 689:2019 - occorre essere in grado di misurare esposizioni inferiori a 1/10 del valore limite

VLE (mg/m ³)	1/10 VLE (mg/m ³)	Portata di campionamento	LOD metodica	Tempo di campionamento
0,025 (USA)	0,0025	1,7 L/min	3 -13 μg	12 -51 h
		2,75 L/min	3 -13 μg	7,5 – 31 h
		10 L/min	3 -13 μg	2 -9 h
0,100 (UE)	0,010	1,7 L/min	3 -13 μg	3-12,8 h
		2,75 L/min	3 -13 μg	2-8 h
		10 L/min	3 -13 μg	0,5-2,3 h

Le fibre sono delle particelle presenti in aria nelle quali il rapporto fra lunghezza e diametro medio è superiore a 3.

La lunghezza $> 5\mu\text{m}$, diametro $< 3\mu\text{m}$.

Sono in pratica delle particelle allungate, tipo filamenti o aghi sottili.



Le fibre possono essere **naturali o artificiali**, *organiche ed inorganiche*.

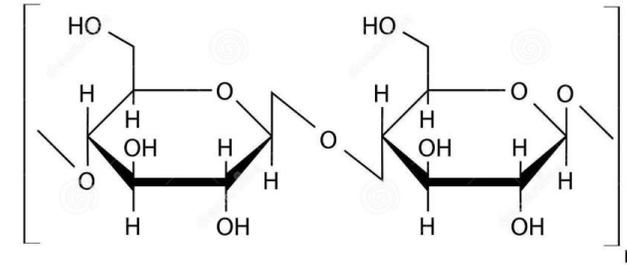


Fibre organiche naturali

Cotone

Lana

Seta

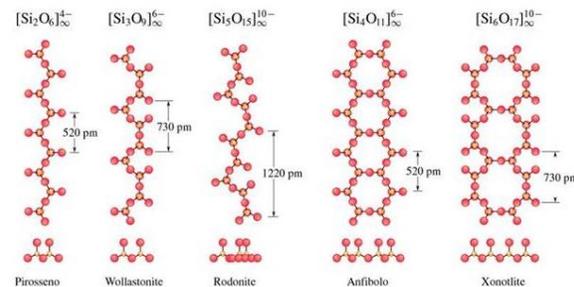


Fibre inorganiche naturali

Amianto

Talchi

Silicati vari





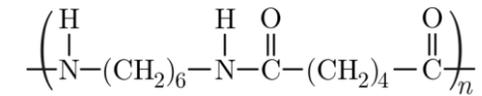
Fibre organiche artificiali

Acriliche (dralon, leacril)

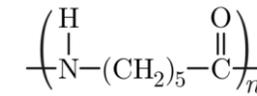
Ammidiche (nylon)

Poliviniliche

Poliesteri



Nylon 66



Nylon 6

Fibre inorganiche artificiali

Fibre di vetro

Lana minerale

Fibre di carbonio





Esempi di esposizione professionale a fibre

Cotone, lana	Battitura, cardatura e filatura
Fibre di vetro	Industria della plastica termodurente, produzione nastri speciali o pannelli isolanti protettivi
Talco	Industria della gomma (componente di mescole)
Amianto	Scoibentazioni di ambienti, forni caldaie, carri ferroviari, navi, tettoie e coperture. Isolamento e coibentazioni, freni di mezzi di trasporto, indumenti di protezione (in passato)



Campionamento delle fibre

Il campionamento di materiale fibroso può riguardare due aspetti distinti:

1. Campionamento di materiali massivi (analisi delle materie prime) per la caratterizzazione del tipo di fibre contenute e quantificazione della % in peso.
2. Campionamenti d'aria (o personali) per la determinazione di fibre aerodisperse.



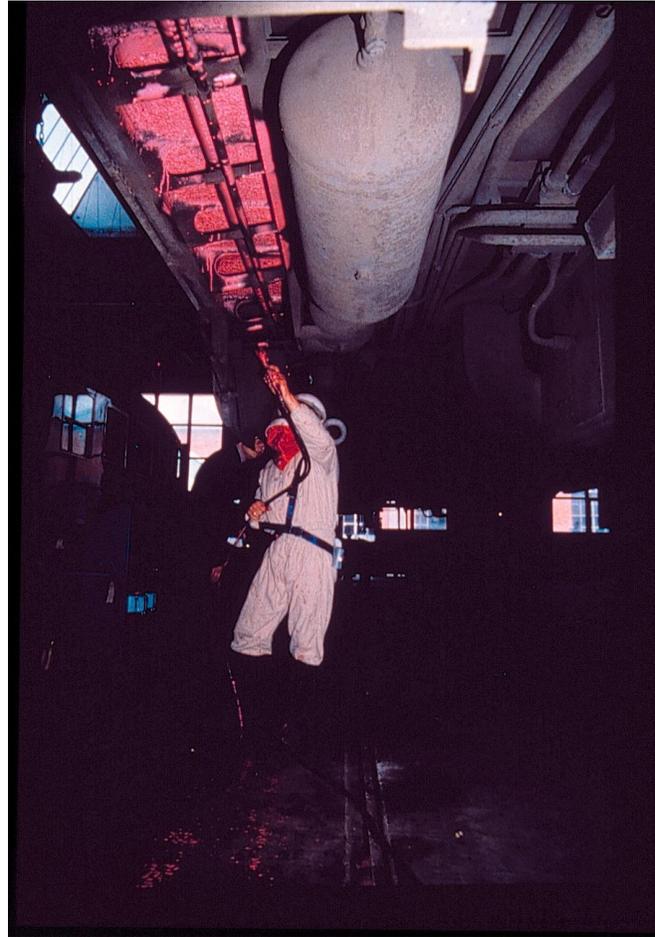
Campionamento di materiali massivi

Consiste nel prelevare un frammento di alcuni grammi, uno per ogni strato o porzione omogenea del materiale in esame (ad. esempio un vecchio pavimento in linoleum dove si sospetta la presenza di amianto).

E' fondamentale durante il prelievo minimizzare la dispersione delle fibre, evitare inquinamenti e soprattutto l'operatore deve essere dotato di dispositivi di protezione idonei.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA





Campionamento d'aria

- Aspirazione di un volume noto e filtrazione
- Conteggio fibre su porzione di filtro
- Estrapolazione n° di fibre sul filtro
- Calcolo della concentrazione

Le disposizioni per tale tipo di prelievo provengono da: D.Lgs 277/1991 e dal DM 6/9/94 ma occorre citare anche le metodiche AIA (Asbestos International Association).



Campionamento personale per la valutazione dell'esposizione a fibre di amianto

I campionamenti personali sono generalmente utilizzati – ad esempio - durante operazioni di scoibentazione per valutare il fattore di rischio espositivo.

Si utilizzano membrane con diametro di 25 mm e porosità di 0.8 – 1.2 μm , alloggiati in portafiltri a faccia aperta con cuffia di protezione, ad un flusso di 1.7 – 1.9 l/min. Per tutto il turno di lavoro, o almeno 4 ore di campionamento. Il risultato sarà fornito in n° di ff/ cm^3 .



Campionamenti d'area delle fibre d'amianto

I campionamenti d'area sono invece adottati in casi di recupero dei locali dopo bonifica o per valutare l'eventuale rilascio di fibre in atmosfera da parte di superfici (es. eternit).

Si utilizzano pompe di aspirazione di grande volume (10 - 12 l/min.) nelle medesime condizioni per filtri e selettori (rivolti verso il basso) del monitoraggio personale, con raccolta di almeno 3 m³ d'aria per un intero turno lavorativo o di due frazioni per un totale di almeno 480 l (poi trattato come un solo campione).



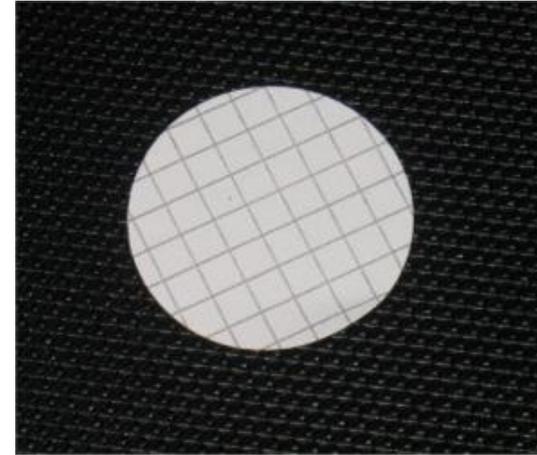
Scelta dei filtri

A seconda della tecnica analitica con la quale si determinerà la presenza di amianto si possono utilizzare membrane in:

- MCE interamente bianca o quadrettata per una facile lettura con la microscopia ottica a contrasto di fase (MOCF) o microscopia elettronica a scansione (SEM).
- Filtri in policarbonato, poiché interamente trasparenti al microscopio elettronico.



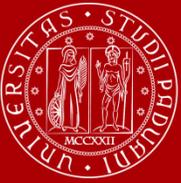
Testa di campionamento



Filtro grigliato



Porta filtro a faccia aperta



Metodi di analisi per la determinazione delle fibre di amianto

- conteggio delle fibre per mezzo del microscopio ottico in contrasto di fase (mocf)
- conteggio delle fibre per mezzo del **microscopio elettronico a scansione (sem)**
- prima della lettura in microscopia ottica, la membrana viene diafanizzata per trattamento con opportuna soluzione (triacetina)
- la membrana stessa è predisposta per il conteggio (presenza di un reticolo)



Metodi di analisi per la determinazione delle fibre di amianto

- Il conteggio MOCF sovrastima la concentrazione in quanto si conteggiano anche fibre di natura chimica diversa quali le vetrose artificiali o di natura organica.
- L'impiego della Microscopia Elettronica a Scansione con Sonda a Raggi x (**SEM-EDXA**) consente l'analisi strutturale delle fibre con un elevato potere di scansione; la sonda a raggi X, **consente l'analisi elementare della fibra e quindi la sua identificazione.**



Valori limite

Valore	Riferimento	Tipologia valore
100ff/L	D.Lgs 81/08 *	Valore limite di esposizione professionale
2ff/L (SEM) 20ff/L (MOCF)	D.M. 6/9/1994 **	Valori soglia inquinamento in ambiente

* art. 254, titolo IX (sostanze pericolose), capo III (protezione dai rischi connessi all'esposizione all'amianto); discussione in ambito europeo per diminuzione a 10ff/l

** descrizioni dettagliate delle metodiche presentate



Valutazione del degrado superficiale (UNI 10608)

Una tecnica per valutare il rilascio di fibre da materiali di cemento-amianto prevede un pratico metodo a strappo con l'uso di nastro adesivo posto a contatto con la superficie in esame; una volta rimosso, nel nastro si determina la massa di superficie strappata su unità di superficie mg/cm^2 . Il metodo prevede la ripetizione di più misure in condizioni riproducibili.

Massa del materiale distaccato mg/cm^2	Stato della superficie
0 – 0.5	Ottimo
0.51 – 1.00	Buono
1.01 – 2.0	Scadente
> 2.01	Pessimo



Def: sospensione in un gas di particelle liquide (d 2-15 μm) formatesi per condensazione della fase vapore di una sostanza originariamente allo stato liquido

nebbie acide

alcaline

cromiche

olii minerali



Esempi di esposizione professionale a nebbie

Decappaggio con acidi forti

Bagni galvanici

Bagni di sgrassaggio alcalino



Utilizzo di olii minerali emulsionati e/o da taglio come lubro refrigeranti delle macchine operatrici (torni, frese, etc.)

Utilizzo di olii da tempera

Campionamento di nebbie

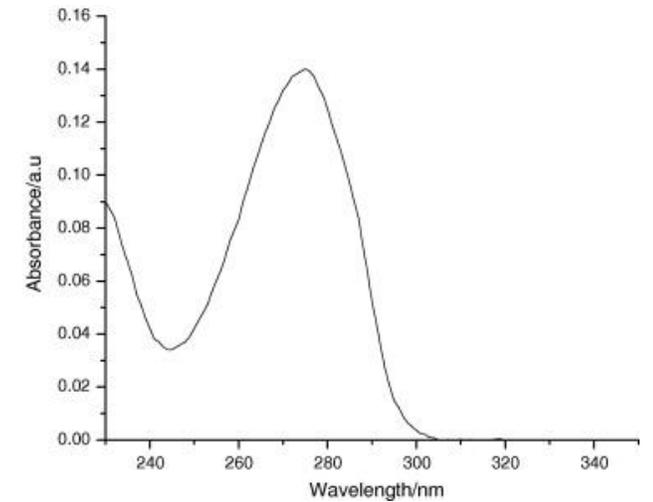
- Generalmente vengono utilizzati selettori a faccia aperta
- Filtro in PTFE con porosità 2 μm ; MCE con porosità 0,8 μm ; PVC con porosità da 5 μm
- Flussi di aspirazione da 1 a 3 l/min



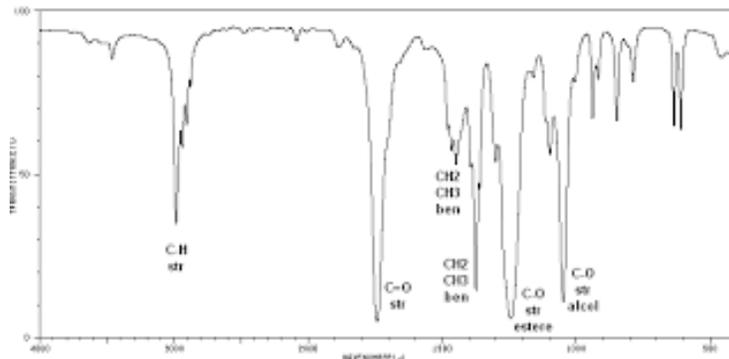


Analisi di nebbie

In spettrofotometria UV-Vis



In spettrofotometria IR





Def: sospensione in un gas di particelle solide formatesi per condensazione della fase vapore di una sostanza originariamente allo stato solido (per es. fumi di saldatura)

Hanno dimensioni inferiori alle polveri: diametro compreso tra 0.001 e 0.1 μm

Prodotti soprattutto da cattiva combustione o indesiderata disgregazione di sostanze.



Esempi di esposizione professionale a fumi

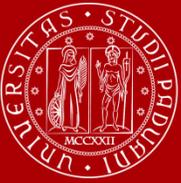
saldatura

fusione in forni e colate di fonderia

produzione alluminio (celle elettrolisi e produzione anodi)

decomposizione termica e stampaggio di materiale plastico





Fumi di saldatura

Si formano attraverso la condensazione di vapori generati dal calore di fusione ad alta temperatura del metallo (o lega) da saldare e dell'elettrodo.

Contengono:

- 80-90% ossidi metallici (ferro, cromo, manganese, zinco, rame, cadmio, berillio, mercurio arsenico, nichel, piombo)+
- sostanze dagli elettrodi (silicati, biossido di titanio, ossidi di alluminio, composti del fluoro)
- sostanze da materiale trattato con vernici, sgrassanti, fluidi lubrificanti (CO₂, NH₃, fosgene, HCl, piombo e cromo)
- gas tossici (ozono, Nox, CO, CO₂)



Sistemi di campionamento di fumi di saldatura

- Generalmente vengono utilizzati selettori per polveri inalabili (es IOM)
- MCE con porosità $0,8 \mu\text{m}$
- Flussi di aspirazione 2 l/min





Inquinanti chimici aerodispersi

Particellari o aerosol

Polveri

Fibre

Nebbie

Fumi

Aeriformi

Gas

Vapori



Gas: aeriformi che alla temperatura ambiente (25°C) non possono mai essere in presenza della propria fase liquida o solida (es. ossigeno)

Vapori: sostanze aerodisperse a temperatura inferiore al proprio punto di ebollizione che possono coesistere a temperatura ambiente nella propria fase liquida o solida (es. solventi)



Possono penetrare nell'apparato respiratorio autonomamente oppure farsi veicolare dalle particelle di polvere.

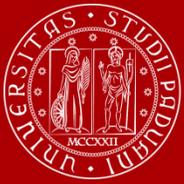
Solventi: idrocarburi alifatici, aromatici, ciclici, alogenati, alcoli, chetoni, eteri, esteri, glicoli, solfuro di carbonio, nitrocomposti, etc.

Composti alogenati: cloro, HCl, fosgene, fluoro, bromo, iodio

Composti solforati: H_2SO_4 , H_2SO_3 , iprite

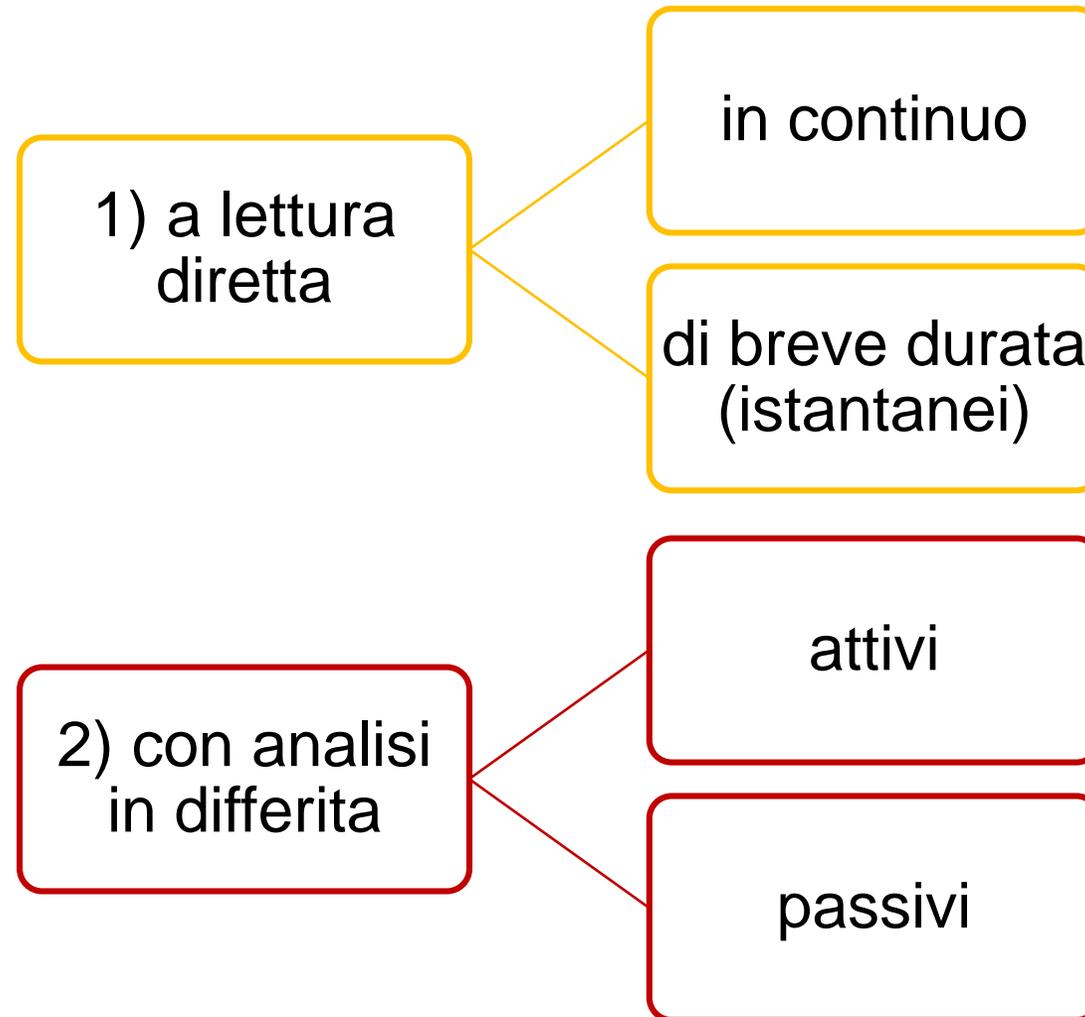
Gas nitrosi: NO_x

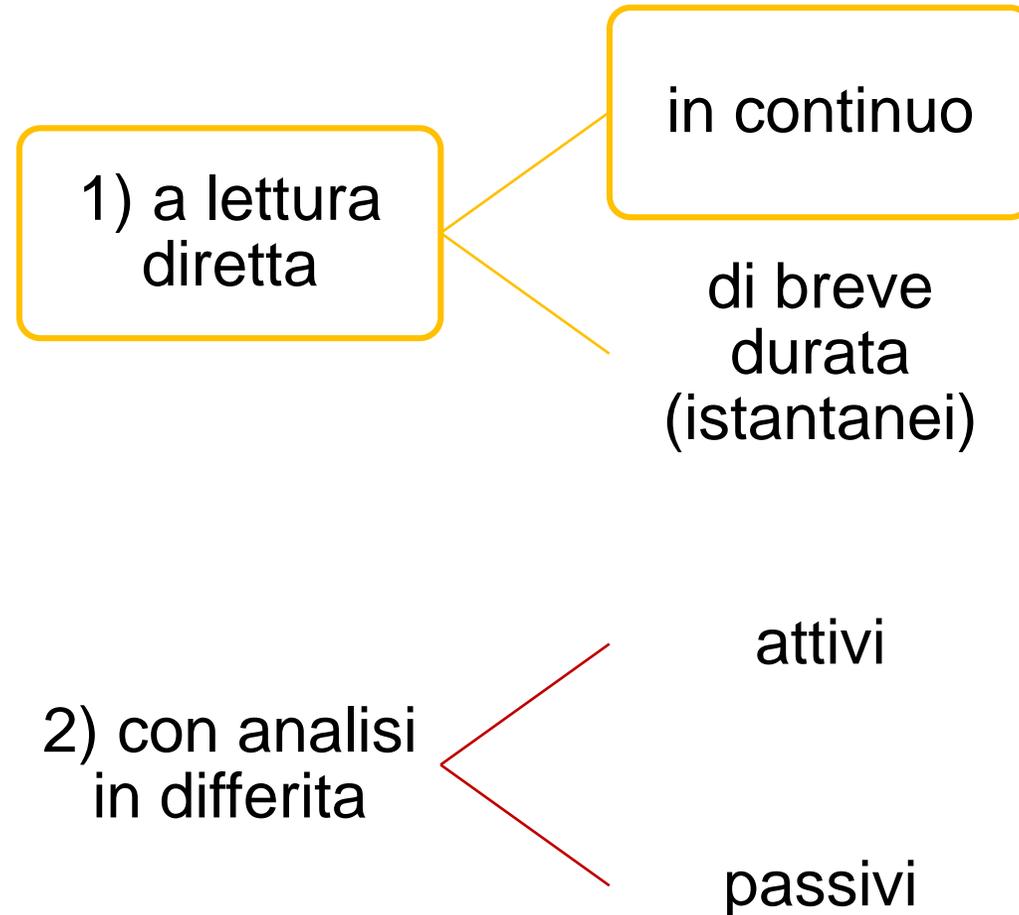
Altro: aldeidi, ammoniaca, acetone acetati, ozono etc.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Campionamento e analisi di gas e vapori





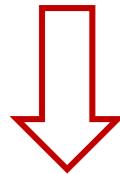


Campionamento in continuo

Esistono in commercio numerosi apparecchi portatili sia fissi che personali (di piccole dimensioni).

Gran parte degli strumenti funziona con il sensore elettrochimico.

Le sostanze inquinanti che possono essere determinate sono quelle tipiche dell'inquinamento dell'ambiente esterno



ossidi di azoto, ossidi di zolfo, ozono, ossidi di carbonio, acido cloridrico e solfidrico, acido cianidrico, ammoniaca, ossigeno.



Sensori: utilizzo

A quale scopo vengono usati nell'ambiente di lavoro?

- Esigenza di seguire nel tempo una lavorazione particolarmente pericolosa.
- Verifica che non vengano superati determinati valori limite (presenza di allarmi).



Campionamento in continuo: esempi sensori



MultiLog, sensori per CO,
NO_x e SO₂

Campionamento in continuo: esempi sensori



Naso elettronico collegato a una centralina di allarme



Campionamento in continuo

Sono disponibili strumenti che si basano anche su altri principi:

- spettrofotometria UV-Vis
- assorbimento infrarosso IR
- spettroscopia fotoacustica
 - chemiluminescenza
 - fluorescenza



Spettrofotometria IR e UV

- Assorbimento radiazioni IR e UV
- Tempo di risposta: secondi (volume cella)
- Applicazioni : CO, CO₂, alogenati, gas anestetici, formaldeide, ossido di etilene

Sono possibili molte applicazioni basate sull'assorbimento nell'infrarosso **IR**.

In particolare tramite selezione delle lunghezze d'onda si possono misurare le concentrazioni in aria di **numerose sostanze organiche**.



Spettrofotometria IR: esempio



E' uno spettrometro infrarosso portatile che consente di effettuare la misura della concentrazione di oltre 100 gas.



Spettrofotometria IR: limitazioni

Il problema principale della strumentazione all'infrarosso è dato dalla possibilità di interferenza, molto frequente.

Questi strumenti danno risultati attendibili se nell'ambiente controllato è presente una unica sostanza da rilevare.

Sono necessari dei filtri di compensazione per l'umidità' e l'anidride carbonica.

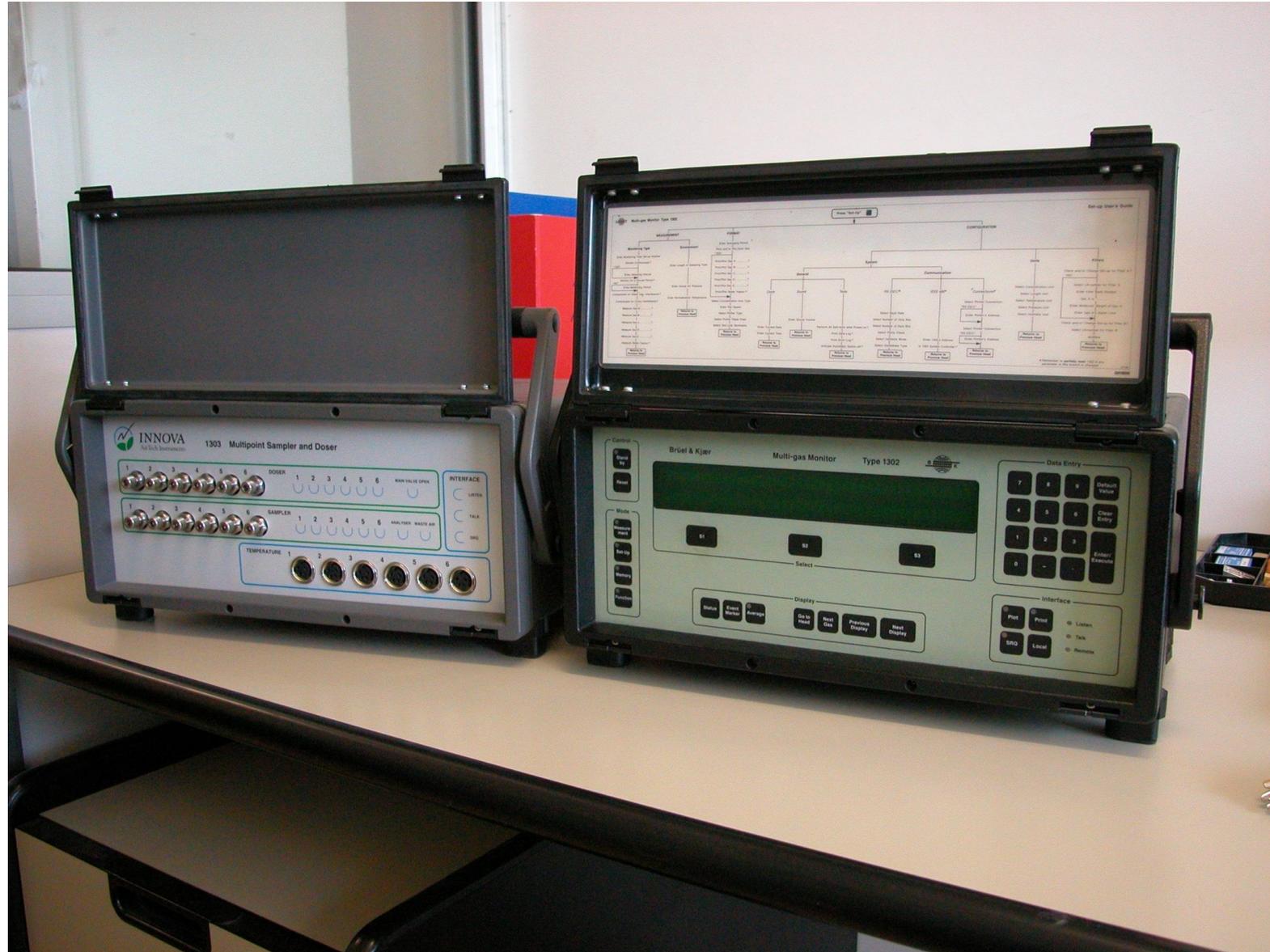


Spettroscopia fotoacustica

- Il campione di gas viene sigillato nella camera di misura
- La camera viene irradiata con impulsi di luce
- Il gas assorbe la luce proporzionalmente alla sua concentrazione e converte questa in calore
- Il gas si riscalda e si raffredda secondo la luce
- Le fluttuazioni di temperatura generano delle onde di pressione
- Onde di pressione = onde sonore
- Le onde sonore vengono rivelate da un microfono che trasmette il segnale ad un elaboratore

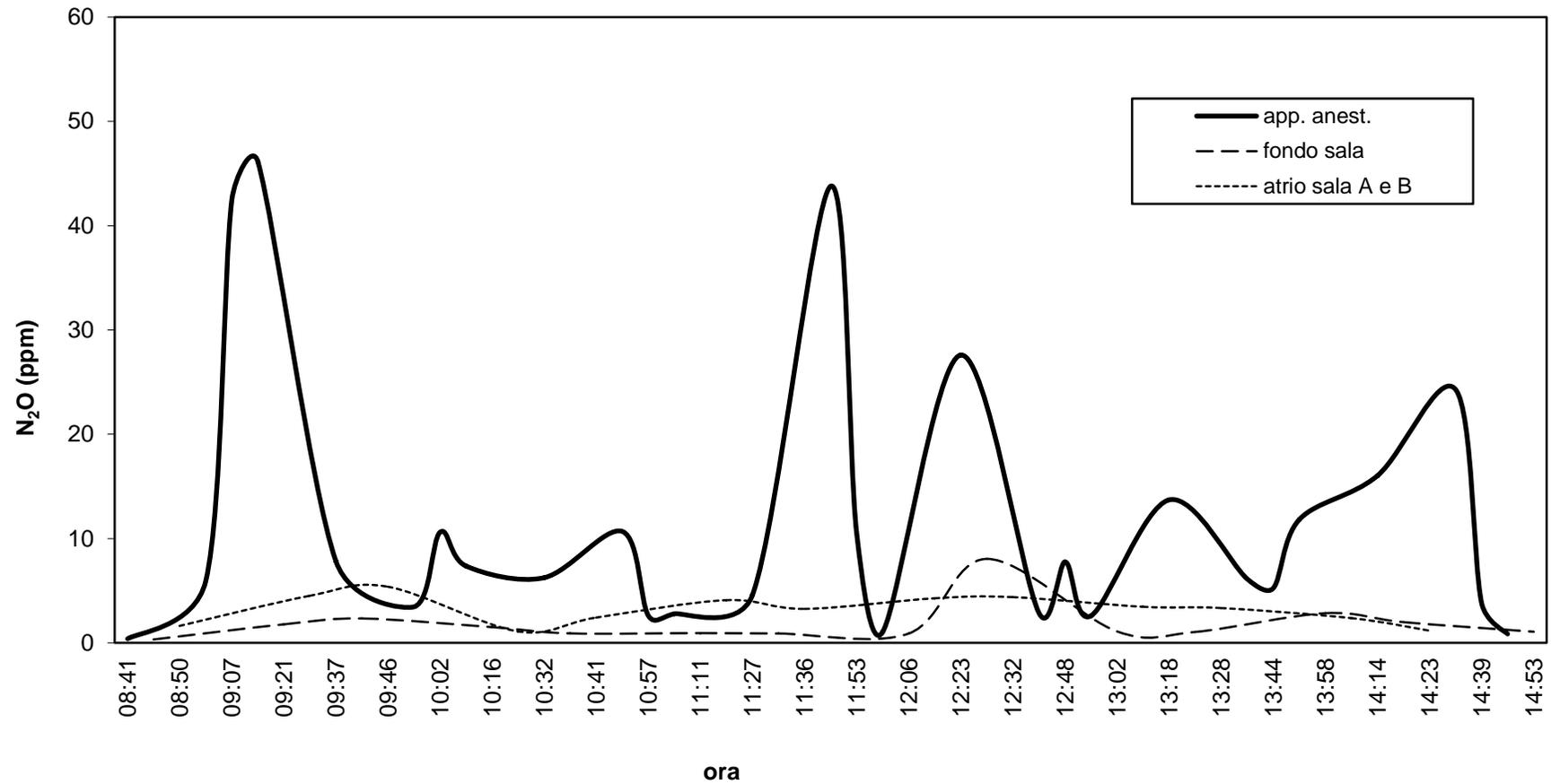


UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA





Campionatore fotoacustico: esempio



Campionatori in continuo: esempi



Stazioni di monitoraggio ambientale fissa e mobile (CO, CO₂, NO_x, benzene, O₃, PM₁₀, PM_{2,5}).



Annunci Google

Nascondi annuncio Perché questo annuncio? ▸

Strage Coimpo, i giudici: «Bastava un rilevatore d'allarme per evitarla»

NORDEST > ROVIGO

Mercoledì 29 Giugno 2022 di Francesco Campi



19



ADRIA - «Non solo l'eventualità della reazione chimica era prevedibile, ma era anche nota ai vertici aziendali l'esistenza di una problematica emissiva espressamente riferita al rilascio dell'acido solfidrico: la sentenza d'appello sul “processo Coimpo”, non si discosta da quella di primo grado, pronunciata il 29 ottobre 2019 dal giudice Nicoletta Stefanutti, riconoscendone la validità dell'intero impianto. Questo quanto emerge dalla lettura delle motivazioni appena depositate della sentenza pronunciata il 7 marzo scorso dalla Corte d'Appello di Venezia. «Con riguardo alla dotazione di sistemi di allarme o di rilevazione delle emissioni nocive - ribadiscono i giudici di secondo grado - i periti hanno scritto nel loro elaborato, e confermato a dibattimento, che con missiva del 29 marzo 2012 la Provincia di Rovigo aveva richiesto a Coimpo la valutazione delle emissioni della vasca D senza che la società si fosse attivata in alcun modo, addirittura rifiutandosi di eseguire i monitoraggi richiesti, che riteneva troppo costosi. La presenza dei rilevatori per gli addetti alla vasca D, ovvero di sistemi di allarme finalizzati a segnalare tempestivamente incidenti o emergenze, sarebbe stata salvifica». Per quanto riguarda i reati di getto pericoloso e di emissioni in assenza di autorizzazione, ovvero la puzza che faceva bruciare occhi e gola ai residenti, nelle motivazioni della sentenza si sottolinea come «il rilascio di quantitativi non trascurabili quantomeno di ammoniaca e acido solfidrico è stato confermato dalle analisi di Osptech. Il ritardo di ben 6 anni con cui l'azienda si mosse rispetto all'obbligo di periodico monitoraggio delle emissioni diffuse imposto dalla Provincia è indicativo del profilo della colpa in capo agli imputati: vi fu una vera e propria resistenza dei vertici di Coimpo-Agribiofert che, per ragioni di risparmio, avevano tentato medio tempore di ottenere una modifica delle modalità esecutive di tali campagne di monitoraggio, ritenute “estremamente gravose”».





Campionamenti istantanei

Si tratta in realtà di campionamenti di breve durata.

Servono ad avere una risposta rapida, per capire se una sostanza è presente o meno in concentrazione sensibile e, come vedremo, per misure di screening.



Campionamenti istantanei

Le fiale rivelatrici (note anche come fiale draeger) sono il sistema di campionamento istantaneo più noto.

Le fialette rivelatrici sono costituite da un contenitore di vetro e da un substrato adsorbente (ad esempio gel di silice) impregnato di una sostanza che reagisce in modo più o meno specifico con l'inquinante ricercato.

Identificate anche come fiale colorimetriche.



Campionamenti istantanei: fiale rilevatrici

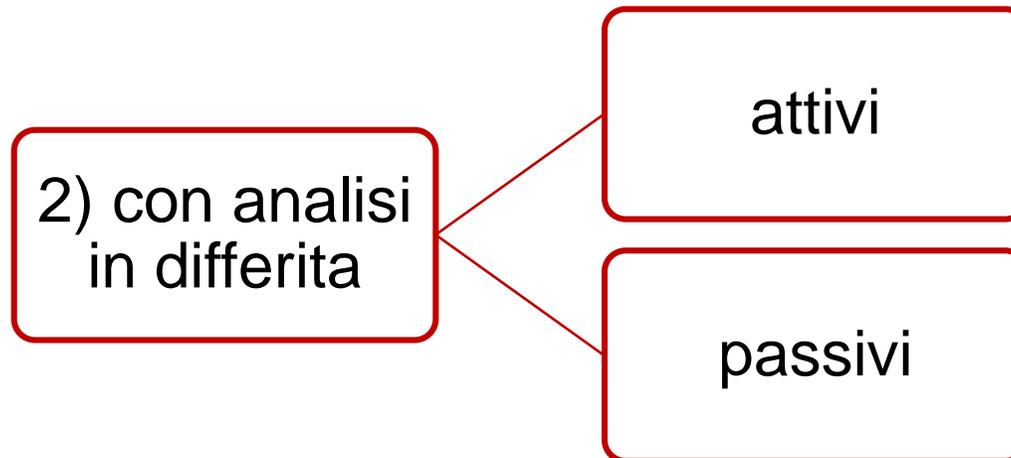
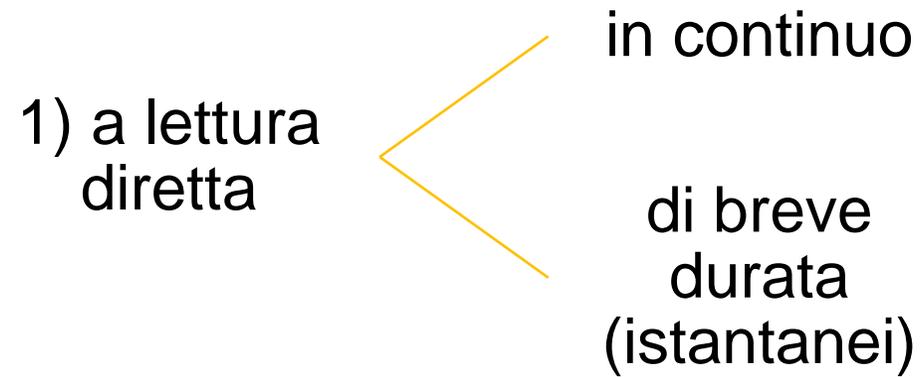




Campionamenti istantanei

Vantaggi	Svantaggi
Rapidità di risposta	Numerose interferenze
Semplicità d'uso	Scarsa precisione dei dati ottenuti
Basso costo	

Da poco tempo sono stati immesse sul mercato delle fiale che possono essere “lette” da specifici strumenti anche portatili – ad esempio piccoli spettrofotometri (migliorando la selettività e la sensibilità della determinazione).





Campionamenti con analisi differita

Sono quelli più frequentemente usati.

Si tratta in genere di campionamenti integrati - prolungati nel tempo - per poter verificare il rispetto di un valore limite (VL).



Campionamenti attivi e passivi

Il campionamento **attivo** presuppone una linea costituita da una **pompa aspirante** e da un sistema di captazione del tipo di inquinante in gioco.

Questo tipo di campionamento si chiama “attivo” e si differenzia da un sistema alternativo che consente di far a meno delle pompe: il campionamento “passivo”(o diffusivo).



1) a lettura diretta

- in continuo
- di breve durata (istantanei)

2) con analisi in differita

- attivi
- passivi



Campionamento attivo

I campionamenti di questo tipo presuppongono:

- un sistema di raccolta che permetta di intrappolare la sostanza chimica presente nell'aria (processo di preconcentrazione)
- una pompa aspirante



Campionamenti attivi: adsorbimento

Il metodo **maggiormente utilizzato** per il campionamento di gas e vapori è quello che fa uso di fiale **adsorbenti**, che contengono un materiale che trattiene e lega l'inquinante che lo attraversa durante il campionamento.

La matrice adsorbente dipende dal tipo di sostanza che deve essere captata.

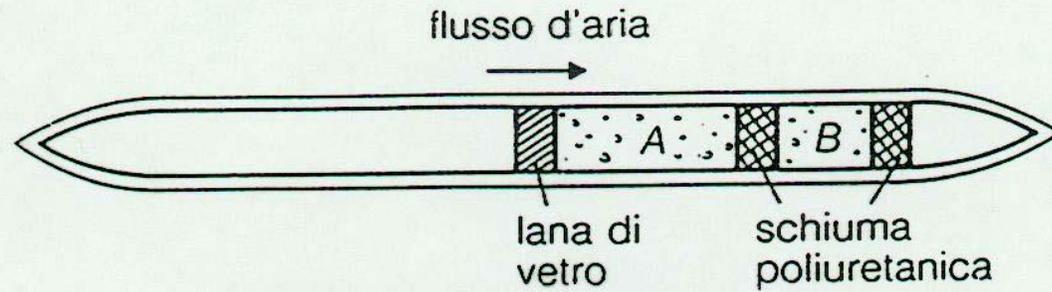


UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



esempio linea di campionamento

Fiale adsorbenti



tubicino di vetro con
carbone attivo per adsorbimento

Fig. 1.4. - Tubicino di vetro con carbone attivo per adsorbimento.

$A = 100$ mg (strato di campionamento)

$B = 50$ mg (strato di controllo)



Fiale adsorbenti

La maggior parte delle fiale è suddivisa in due sezioni di materiale adsorbente (testa e coda) che vengono analizzate separatamente. L'analisi della "coda" (che non deve contenere più del 15-20% della quota di inquinante raccolto) permette di verificare la correttezza del campionamento, e cioè che non vi sia stata la saturazione del materiale adsorbente con conseguente sottostima dei livelli di esposizione.

Questo perché se siamo in presenza di grandi quantità di inquinanti, gli stessi (che si legano al carbone attivo con forze deboli di *Van der Waals*) possono essere deadsorbiti dal substrato durante il flusso di campionamento per competizione con l'ulteriore inquinante che sopraggiunge



Fiale adsorbenti: substrati di raccolta

Materiale	Composti campionati
Carbone attivo	Vapori composti organici (idrocarburi alifatici, aromatici, ciciclici)
Gel di silice	Composti organici polari (ammine)
XAD-2	Composti policiclici aromatici (IPA)
XAD-7	Composti aromatici polari (fenoli)

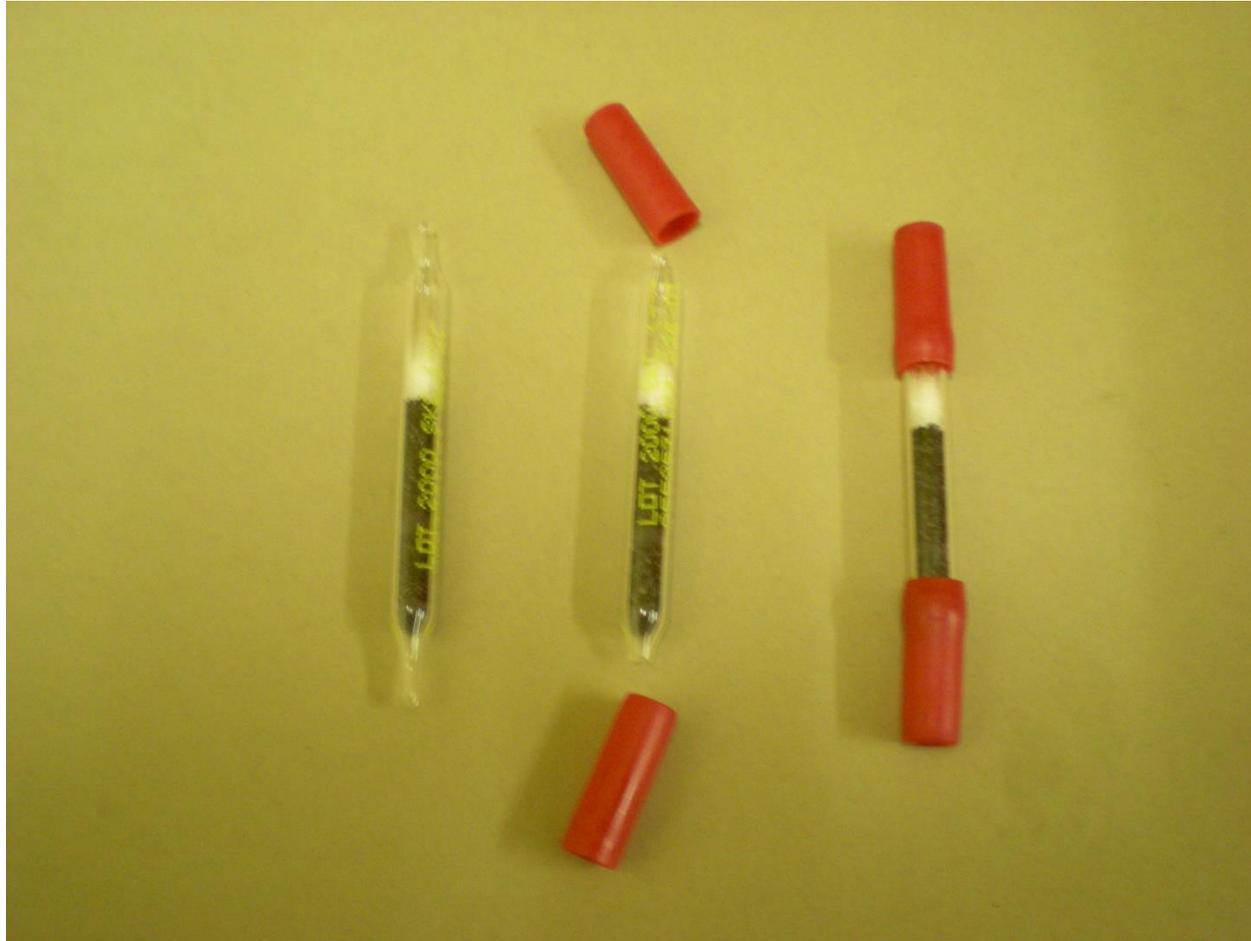


Fiale adsorbenti: esempi





Fiale adsorbenti: esempi





Fiale adsorbenti: substrati di raccolta

In alcuni casi sono state progettate delle fiale contenenti adsorbente trattato con particolare reagente per bloccare selettivamente certi gruppi di composti, per esempio:

- Composti carbonilici, fiale in gel di silice funzionalizzate con DNPH
- Acido peracetico, fiale in gel di silice funzionalizzate con MTSO



Fiale per composti carbonilici



Un volume noto di aria viene fatto passare attraverso la fiala di gel di silice attivato con la 2,4-dinitrofenilidrazina (DNPH). I composti carbonilici reagiscono con la DNPH formando i corrispondenti idrazoni colorati che possono essere poi quantificati in HPLC-UV.



Campionamenti attivi: assorbimento

Oltre alle fiale, per il campionamento dei vapori è possibile l'uso di gorgogliatori (*drechsel, impinger*) in cui il sistema di captazione è costituito da una soluzione che può bloccare l'inquinante per semplice assorbimento (fenomeno fisico di solubilizzazione) oppure per mezzo di una reazione chimica se utilizziamo dei reagenti specifici dell'inquinante da campionare. L'aria ambiente viene captata con la pompa aspirante e fatta passare attraverso un setto poroso che la fraziona in microbolle per aumentarne la superficie di contatto con la sostanza assorbente. Successivamente al prelievo la soluzione viene sottoposta ad analisi chimica.



Campionamenti attivi: assorbimento

Ad esempio delle nebbie acide per HCl possono essere bloccate da una soluzione di acqua distillata (situazione reversibile) oppure – meglio – da una soluzione di soda che trasforma l'acido cloridrico in cloruro di sodio.

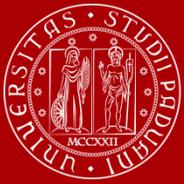




Campionamento attivo diretto

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 di 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



Campionamento attivo diretto



Pipettone da 1 L



Canisters a volumi variabili



Sacchi in plastica



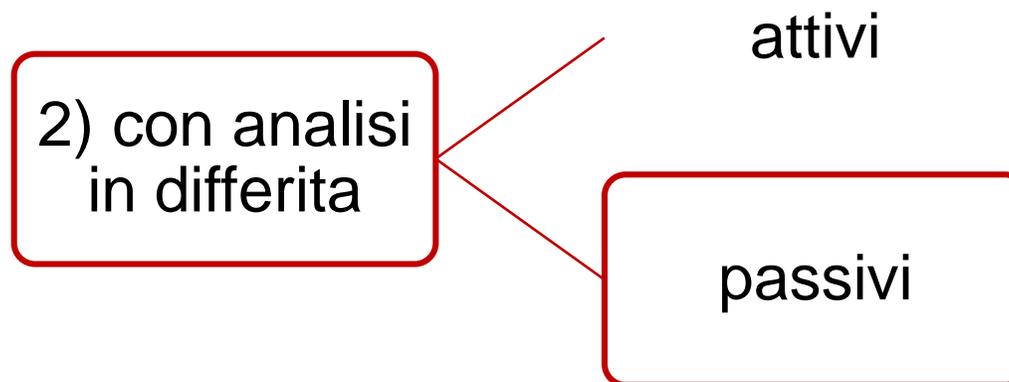
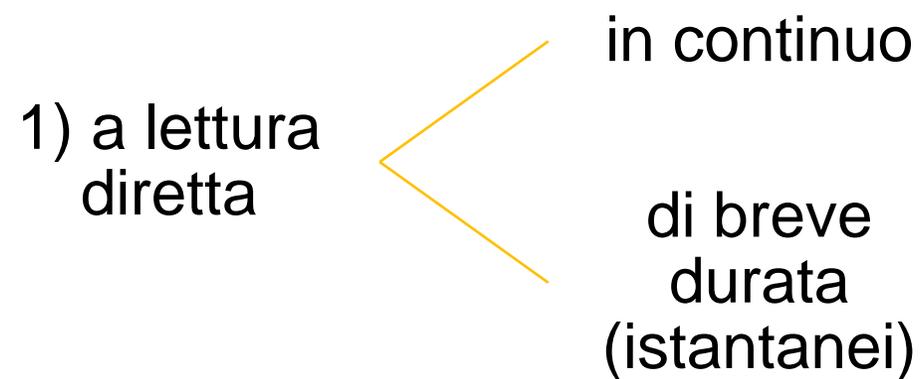
Campionatori doppio corpo



Campionamento in serie costituito da una membrana ed una fiala con sostanza adsorbente.

Questo sistema e' indicato in caso di inquinanti complessi in cui siano presenti contemporaneamente forme corpuscolate (tipo polveri) e forme gassose (vapori) es. IPA.







Campionamento passivo

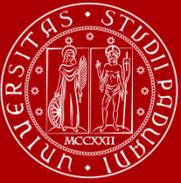
I campionatori diffusivi sfruttano il fenomeno della diffusione spontanea degli inquinanti nell'aria da punti a maggior concentrazione a punti a minore concentrazione. La teoria relativa è stata sviluppata a partire dagli anni '70 del secolo scorso, così come la costruzione dei primi prototipi.

Attualmente il campionamento passivo riguarda un certo numero di solventi di uso industriale, acidi (H_2S , HCl , HF) basi NH_3) e alcuni gas aerodispersi (ozono, SO_2 e NO_2).



Campionamento passivo: la diffusione

Data una fase gassosa nella quale esista una non omogeneità nella distribuzione di una o più sostanze presenti, si verificheranno movimenti spontanei di molecole da zone a maggiore concentrazione a zone a minore concentrazione.



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

C: è la concentrazione della sostanza da determinare

m: è la quantità di sostanza che diffonde nel tempo t, attraverso la superficie S, e può essere misurata strumentalmente (mg)

X: il percorso di diffusione (cm)

t: è il tempo durante il quale avviene la diffusione (espresso in secondi)

S: la superficie di diffusione (cm²)

D: è la costante di diffusione per la sostanza considerata*

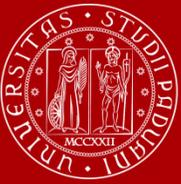
* parametro fondamentale, ogni sostanza è caratterizzata da una sua costante di diffusione in funzione della propria struttura chimica



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

I vari produttori forniscono le informazioni relative al funzionamento dei campionatori passivi:

- range di applicazione
- minime concentrazioni rilevabili
- costanti geometriche del campionatore (S e D)
- i flussi equivalenti di captazione per la singola sostanza (in funzione di S, X e D)



Fattori che influenzano le prestazioni

La ventilazione

Questo parametro ha una notevole influenza: in condizioni normali l'aria viene efficientemente mescolata e la concentrazione della sostanza da misurare risulta omogenea nella zona di interesse. Viceversa, in condizioni di aria stagnante abbiamo un malfunzionamento: la concentrazione dell'inquinante captato si riduce nel tempo: diminuisce il valore di ΔC e quindi cala la velocità di captazione dell'inquinante da parte del campionatore (sottostima).



Fattori che influenzano le prestazioni

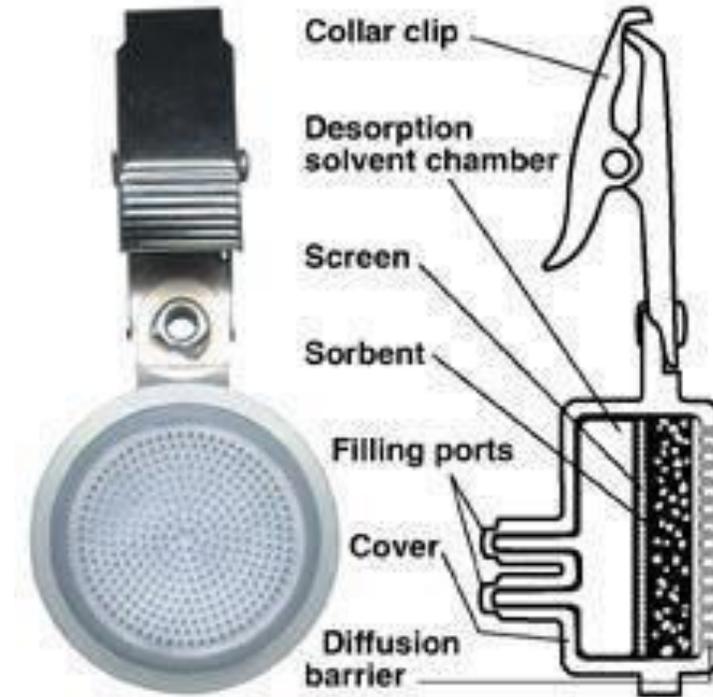
Se indossato al bavero, il campionatore passivo impatta l'aria ad una velocità di $0,8 - 1,2$ m/s, garantendo un buon mescolamento dell'aria stessa e quindi un corretto funzionamento del campionatore diffusivo.

Saranno quindi da evitare le situazioni di aria stagnante, le stanze chiuse e gli ambienti non correttamente ventilati.

Campionatori diffusivi: i badge



Source: 3M

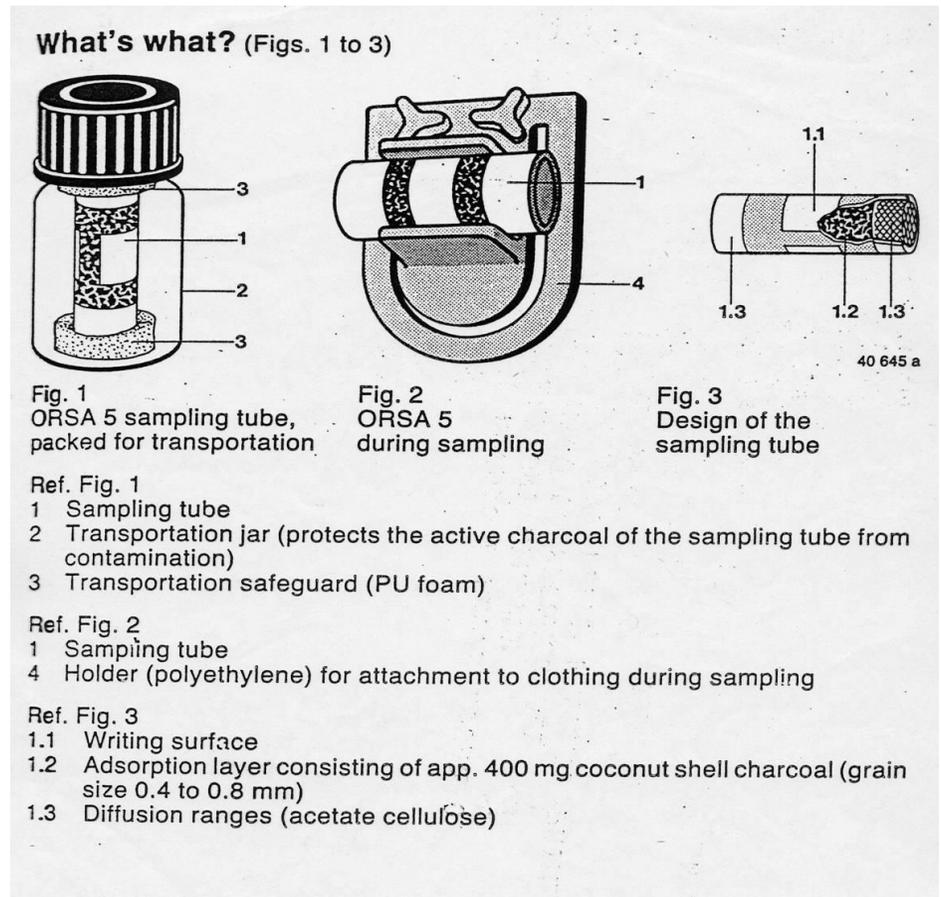


Source: SKC

Campionatori diffusivi a sezione circolare

Oltre ai badge, sono stati proposti anche campionatori a forma tubolare con diffusione attraverso la sezione circolare.

Alcuni fra questi campionatori erano stati progettati con dei sistemi di desorbimento termico (ad es. Perkin Elmer).





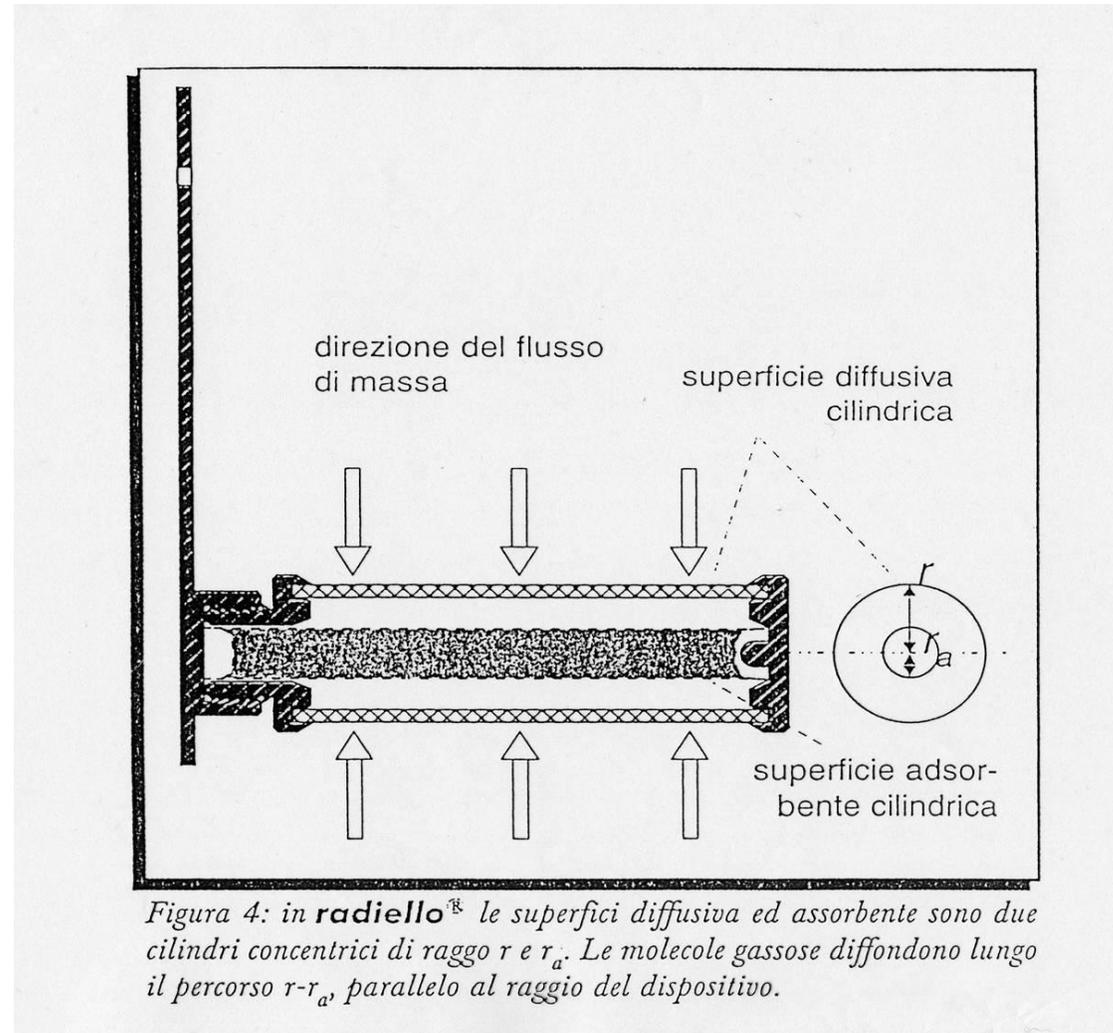
Il Radiello

Si tratta di un campionatore passivo con funzionamento a diffusione radiale.

La maggiore superficie di diffusione rispetto ai campionatori a badge comporta una migliore sensibilità complessiva.



Il Radiello





Il Radiello





Il Radiello

- La maggiore sensibilità del sistema a diffusione radiale (maggiore superficie utile per la diffusione) consente quindi il monitoraggio delle esposizioni negli ambienti di vita.
- Sono disponibili anche alcune varianti del radiello tradizionale (a carbone attivo) per la determinazione di diverse specifiche sostanze



Il Radiello

Validato per diverse classi di composti chimici aerodispersi:

- Aldeidi (11-99 ml/min)
- COV (8-125 ml/min)
- Ozono (24,6 ml/min)
- Ammoniaca (235 ml/min)
- Acidi (103-187 cm³/min)
- Gas anestetici (0,92-4,93 ml/min)



**CAMPIONATORE PASSIVO RADIELLO® PER SOLVENTI
retinatura in policarbonato; substrato carbone attivo**



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA



CAMPIONATORE PASSIVO RADIELLO® PER ANESTETICI

retinatura metallica;

substrato:

carbone attivo per fluorurati

setacci molecolari per N₂O



Confronto fra campionatori attivi e diffusivi

Un aspetto caratteristico dei campionatori diffusivi è quello di captare le varie sostanze con diverse “velocità” in quanto ogni sostanza è caratterizzata da una diversa costante di diffusione D .

I campionatori passivi si comportano come delle piccole pompe funzionanti con un flusso diverso a seconda della sostanza raccolta (dipende dai diversi valori di D)



Confronto fra campionatori attivi e diffusivi

Mentre i campionatori attivi funzionano, con fiale di carbone attivo, a flussi di 0,2 – 1,2 litri/min, per il campionatore Radiello abbiamo ad esempio:

Acetone: 77,0 ml/min

Acetonitrile: 75 ml/min

Metanolo: 125 ml/min

Toluene: 74 ml/min

Xilene: 37,9 ml/min



Confronto fra campionatori attivi e diffusivi

I vantaggi nell'uso dei campionatori diffusivi sono:

- Basso costo e semplicità d'uso (basta segnare il tempo e tappare il campionatore a fine prelievo).
- Buona tollerabilità da parte di chi lo indossa.
- Possibilità di eseguire contemporaneamente numerosi prelievi.
- Buona affidabilità.



Trattamento del campione

1. eluizione delle fiale
 - deadsorbimento con solvente
 - deadsorbimento termico
2. estrazione e concentrazione



Trattamento del campione: deadsorbimento

Con solventi

- diluizione del campione
- efficienza di deadsorbimento
- “copertura analitica”
- tossicità del solvente

Termico

- campione tal quale
- efficienza di deadsorbimento fino al 100%
- acqua
- ampiezza picchi
- sistema di deadsorbimento



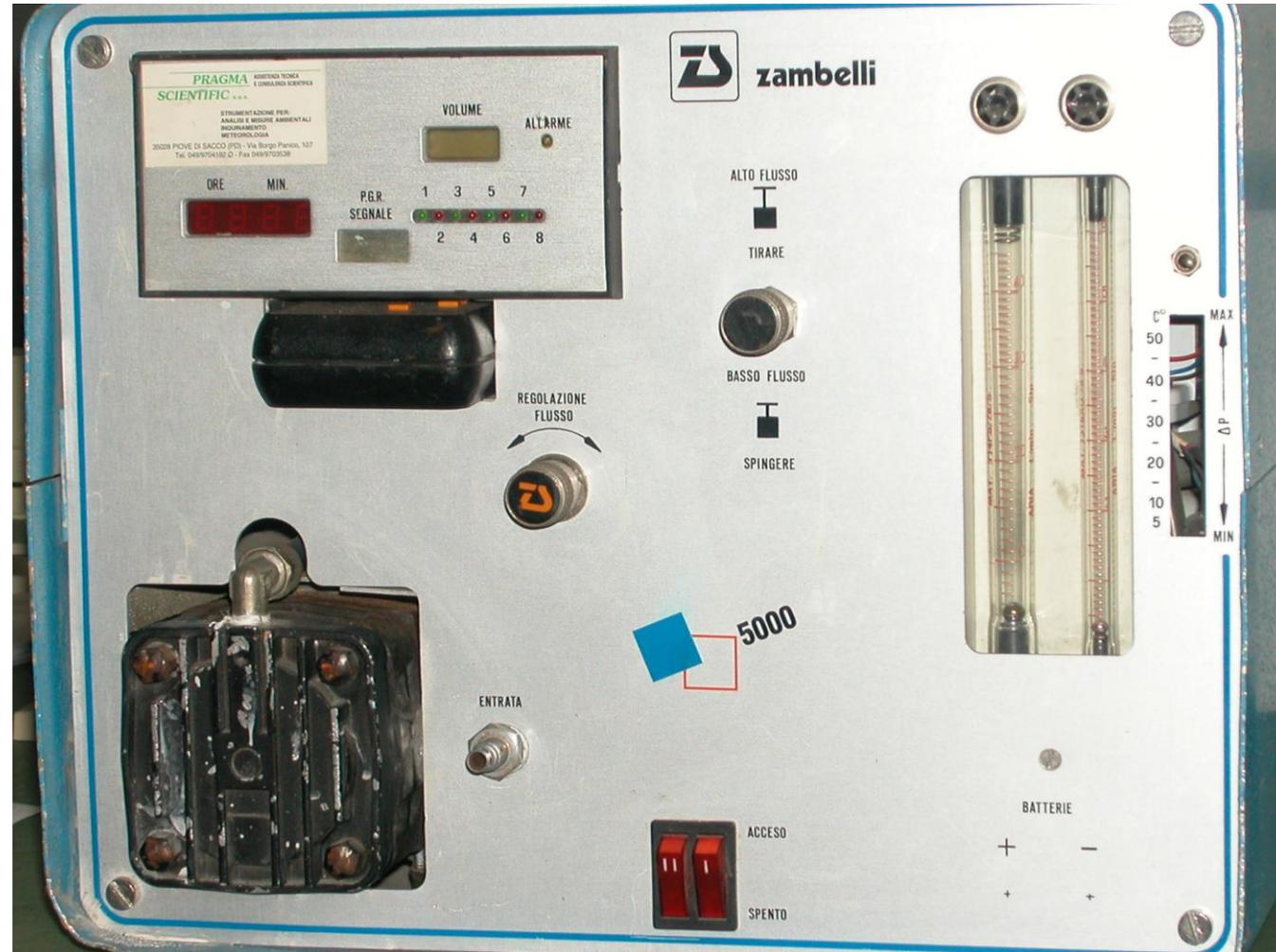
Strumentazione per il campionamento: pompe di aspirazione

Campionatori d'area: sono pompe caratterizzate da un certo peso (intorno ai 10 kg) e con possibilità' di flussi da 1 a circa 35 litri al minuto. In genere funzionano collegate alla rete elettrica e vengono utilizzate in posizione fissa.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

Campionatori d'area





Pompe al alto flusso

Sono un altro tipo di pompe con portate molto elevate (anche $1-2 \text{ m}^3/\text{min}$) ma vengono usate per scopi particolari in ambiente esterno e raramente in ambiente di lavoro.



Campionatori personali

Sono pompe progettate per essere portate dal lavoratore durante il monitoraggio e consentono il campionamento personale.

La maggior parte dei modelli in commercio garantisce un flusso almeno fino a 5 litri al minuto.





Campionatori personali

Alcuni modelli recenti sono in grado di garantire flussi maggiori (in teoria fino a 15 litri al minuto); il problema riguarda essenzialmente il campionamento personale delle polveri; infatti alcuni preselettori (per frazioni inalabile e respirabile) richiedono flussi di 4 litri al minuto o superiori.

Vengono richiesti flussi elevati anche per campionamento personale dei PM_{10} e/o $PM_{2,5}$ o con particolari preselettori a cascata (cascade impactors).



Significato dei campionamenti

- Campionamenti d'area
 - Posizioni fisse
- Campionamenti personali
 - Zona respiratoria
 - Variabilità dell'operatore

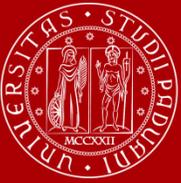


Campionamenti d'area

I campionamenti d'area vengono effettuati per:

- Predisporre una mappa della distribuzione ambientale delle sostanze inquinanti
- Individuare le fonti di esposizione
- Identificare zone di esposizione inaccettabile
- Monitoraggio in continuo
- Campionamento di alti volumi (es. Amianto)

La conoscenza della distribuzione dell'inquinante nell'ambiente permette ad esempio una migliore progettazione di un sistema di aspirazione e/o di abbattimento



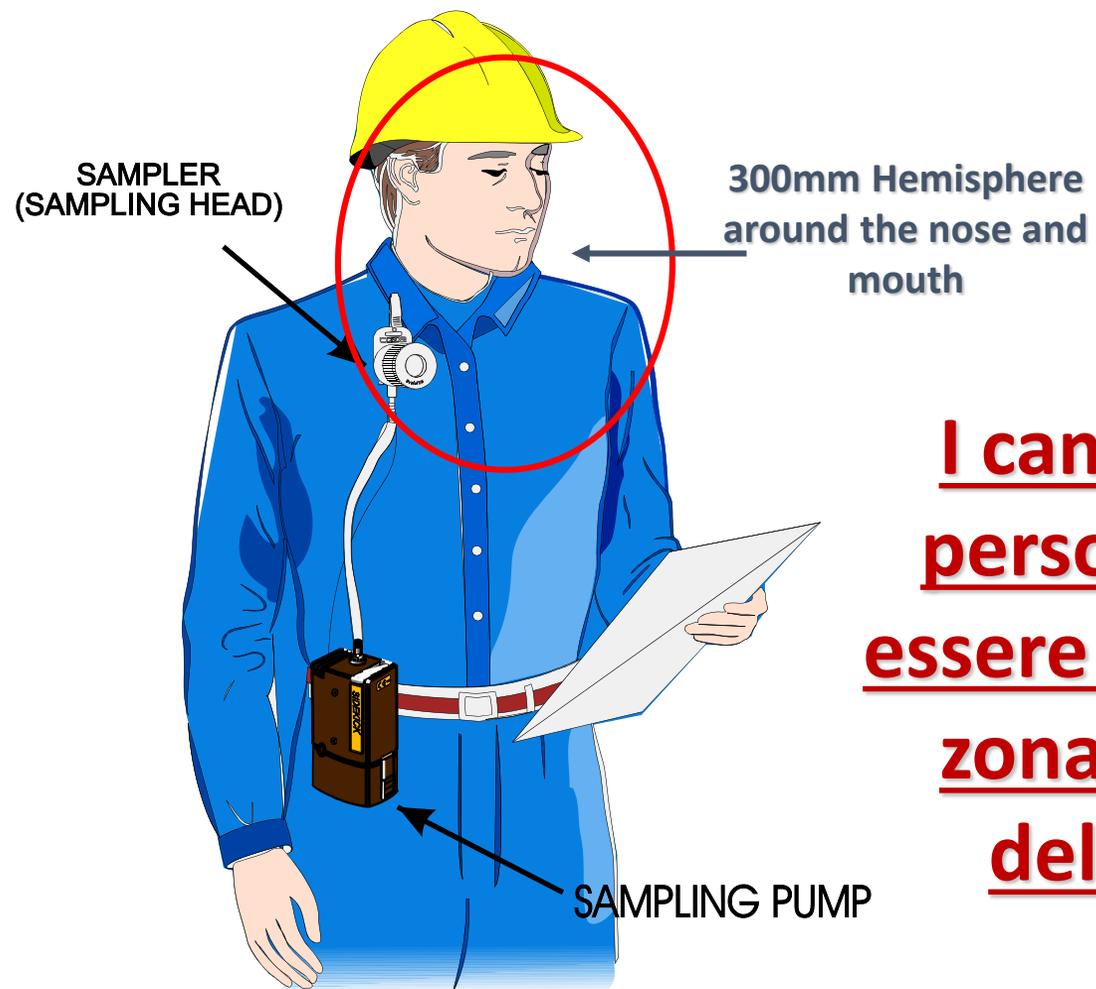
Campionamenti personali

Il campionamento personale consente invece di verificare se una determinata lavorazione e/o mansione comporta una esposizione superiore al TLV o VLEP.

La durata del campionamento sarà funzione di vari parametri e del tipo di TLV (UNI EN 689).



Campionamenti personali



I campionamenti personale devono essere prelevati nella zona respiratoria dell'operatore



PUNTI CHIAVE DEL CAMPIONAMENTO

- Assicurarsi che i tubi siano ben collegati e non ci siano perdite
- Raccogliere le informazioni necessarie
- Controllare il sistema di campionamento diverse volte durante il monitoraggio
- Il flusso di campionamento Pre & post dovrebbe essere entro +/- 5%



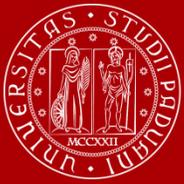
All'inizio del campionamento

- Numero di identificazione del campionatore
- Numero di identificazione del filtro
- Numero di identificazione della pompa
- Data e tempo inizio campionamento
- Flusso iniziale della pompa
- Nome del lavoratore o descrizione della posizione fissa



Durante il campionamento

- Descrizione delle mansioni durante il periodo di campionamento
- Misure di controllo del rischio messe in atto
- Condizioni atmosferiche
- Qualsiasi altro dato rilevante (eventi non programmati)

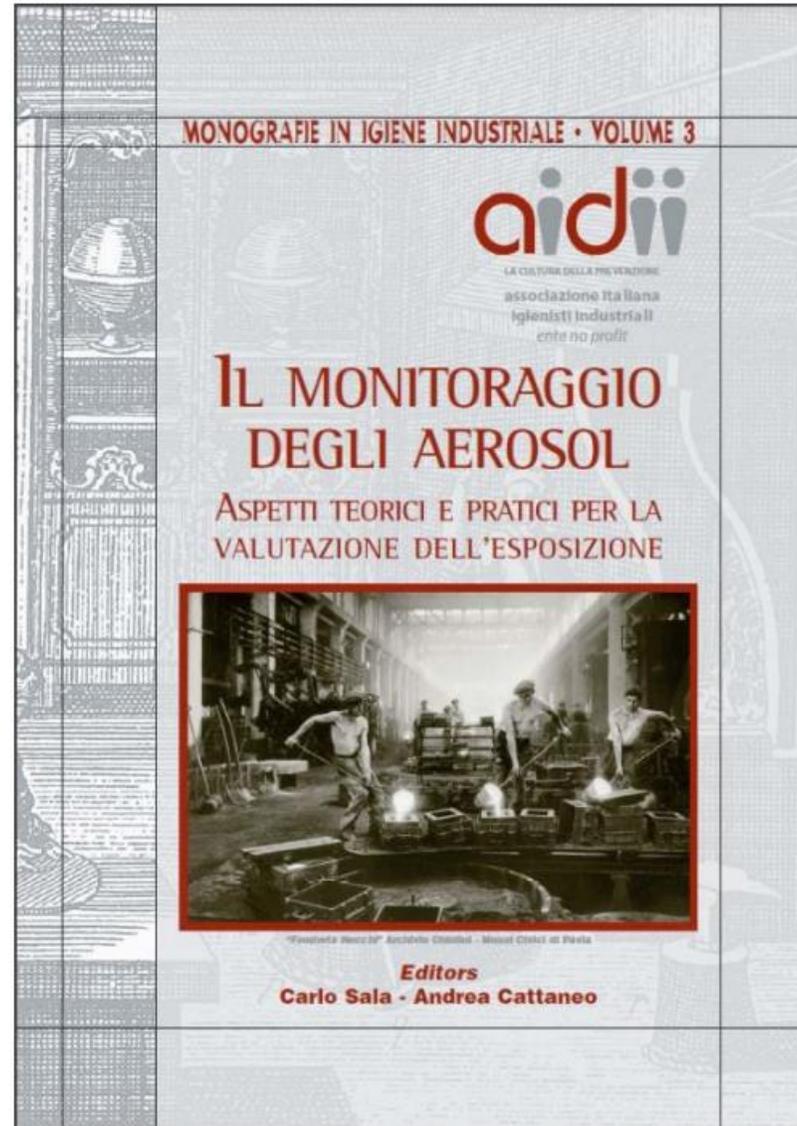


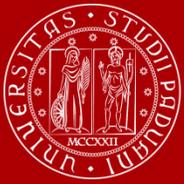
Al termine del campionamento

- Registrare il tempo di fine
- Misurare di nuovo il flusso di campionamento prima di spegnere la pompa.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA





Strumentazione analitica del laboratorio di Igiene Industriale





- **Gascromatografia**
- **Spettrofotometria UV-VIS**
- **Cromatografia liquida**
- **Assorbimento atomico**



La gascromatografia è un processo di separazione dei componenti di una miscela gassosa in base ai principi dell'adsorbimento e della ripartizione tra fase fissa e fase mobile costituita da un gas di trasporto inerte.



COMPONENTI DI UN GASCROMATOGRAFO

- Gas inerte di trasporto
 - Sistema di iniezione
- Colonna cromatografica
- Forno di condizionamento
 - Rivelatore
- Sistema elaborazione dati



RIVELATORE A IONIZZAZIONE DI FIAMMA (FID)

Campione d'aria viene miscelato ad idrogeno e bruciato in apposite camere.

I composti organici generano radicali fortemente ionizzati.

Due elettrodi posti nella camera di combustione, a cui è applicata una differenza di potenziale, rivelano il flusso di ioni prodotti e trasmettono una corrente ionica misurabile proporzionale alla concentrazione.

Sensibilità dell'ordine dei ppm.



RIVELATORE A CATTURA DI ELETTRONI (ECD)

E' costituito da una sorgente di radiazioni β che ionizza il gas di trasporto, dando origine ad una corrente di fondo che diminuisce quando nel gas di trasporto è presente una sostanza X.

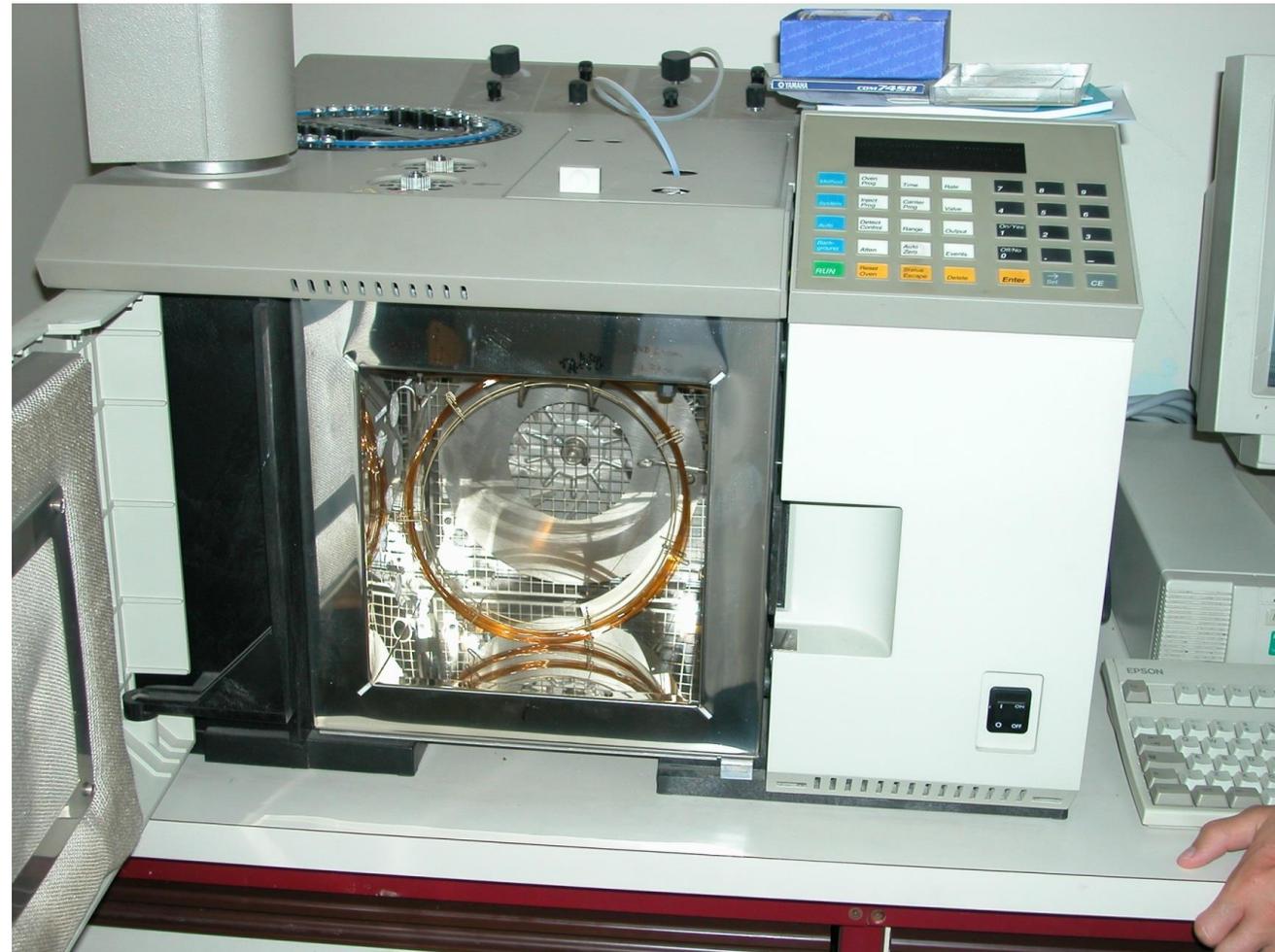
E' particolarmente sensibile alle sostanze elettro-affini come alogeno-derivati, nitrocomposti, composti organometallici.
Sensibilità dell'ordine dei ppb.



La tecnica della spettrometria di massa consente l'identificazione oltre alla quantificazione delle sostanze. I più comuni sono ad impatto elettronico.
Sensibilità dell'ordine dei ppt.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA





- analisi dei vapori di solventi aerodispersi;
- analisi dei farmaci antitumorali su superfici e nei fluidi biologici;
- analisi degli anestetici in ambiente e nelle urine;
- analisi dei metaboliti clorurati nei fluidi biologici;
- analisi dei solventi tal quali nei campioni biologici.



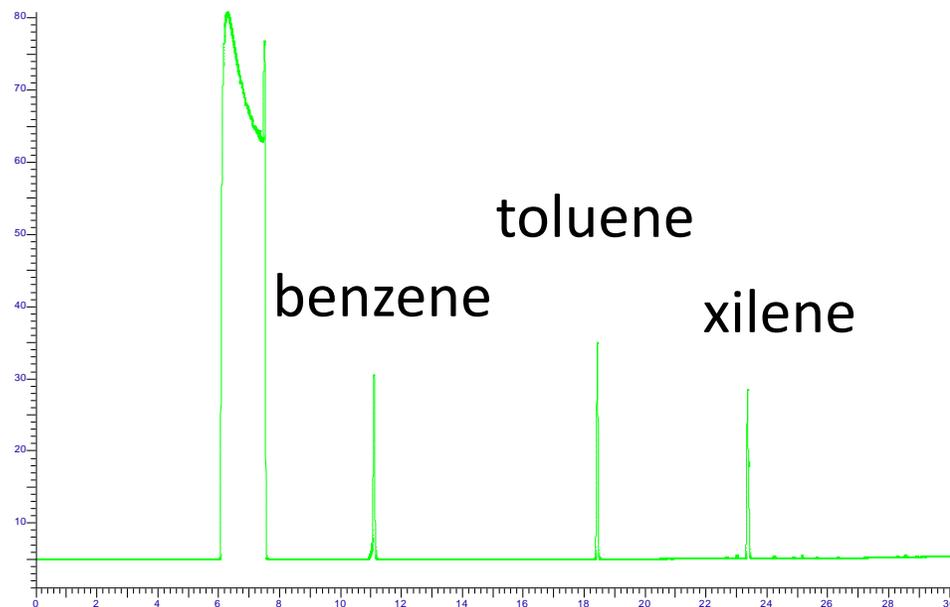
Desorbimento con CS₂ (2 ml)

Temperatura injector: 240°C

Temperatura detector: 300°C

Temperatura forno: 50°C per
15', 10°C/min fino a 150 °C per
1', 15°C fino a 220°

Volume iniettato: 5 µl





È una tecnica molto diffusa, utilizzata anche come sistema di rivelazione per altri strumenti come l'HPLC.

- sorgente
- monocromatore
- cella
- fotomoltiplicatore
- analizzatore



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA





- **determinazione dei biossidi di azoto e zolfo**
- **determinazione dell'ozono**



- **Campionamento**
 - Radiello® contenete gel di silice rivestito da 4,4'-dipiridiletene (reagisce con l'ozono per dare la 4-piridilaldeide).
- **Desorbimento con MBTH**
 - formazione dell'azide gialla.
- **Lettura spettrofotometrica a 430 nm**



Questa tecnica ha il campo di applicazioni più ampio fra tutte le tecniche cromatografiche.

Con l'HPLC è possibile analizzare sostanze solide e liquide ad alto peso molecolare che difficilmente potrebbero essere analizzate con la gascromatografia.

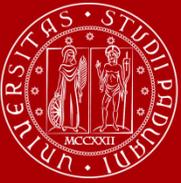


- linea di gas inerte per tenere i liquidi sotto pressione;
- contenitori - serbatoi dei liquidi utilizzabili;
- pompa;
- colonna cromatografica;
- rivelatore.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA





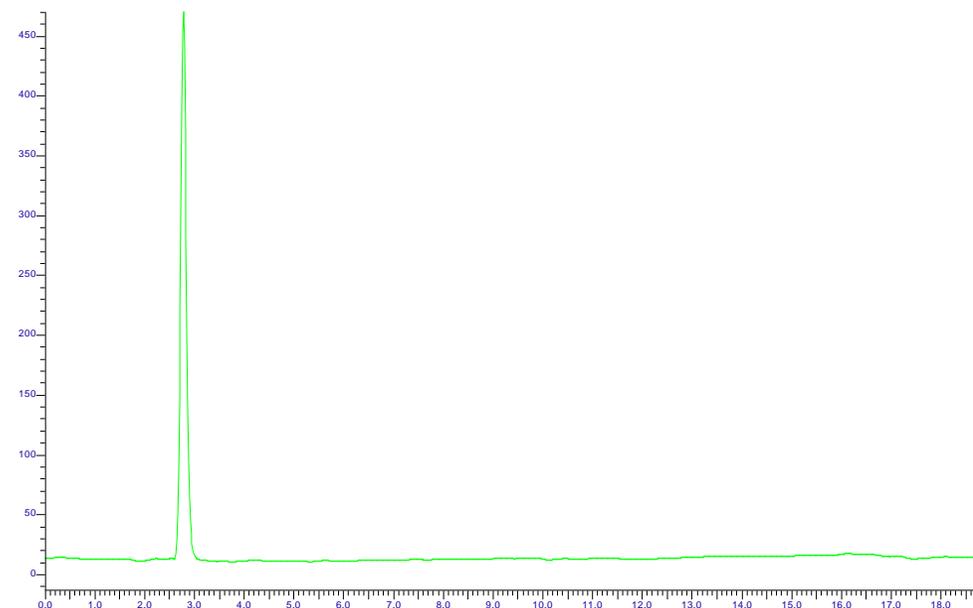
- Spettrofotometro UV - VIS
- Spettrofotometro UV - VIS a schiera di diodi
- Fluorimetro
- Rivelatore elettrochimico
- Rivelatore a indice di rifrazione
- Spettrometro di massa



- aldeidi aerodisperse
- isocianati
- IPA
- ammine e fenoli
- chemioterapici antitumorali

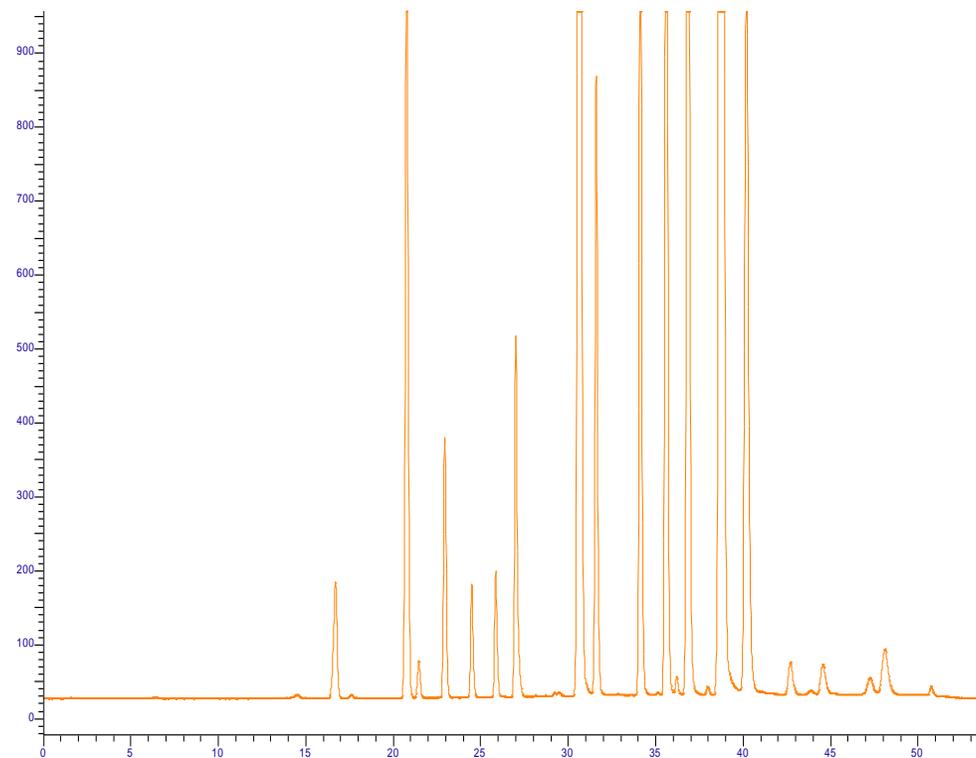


- campionamento con fiale in gel di silice impregnate di 2,4-dinitrofenilidrazina
- eluizione con ACN (3 ml)
- fase mobile: ACN/H₂O (50/50)
- flusso 1 ml/min
- rivelatore UV a 360 nm



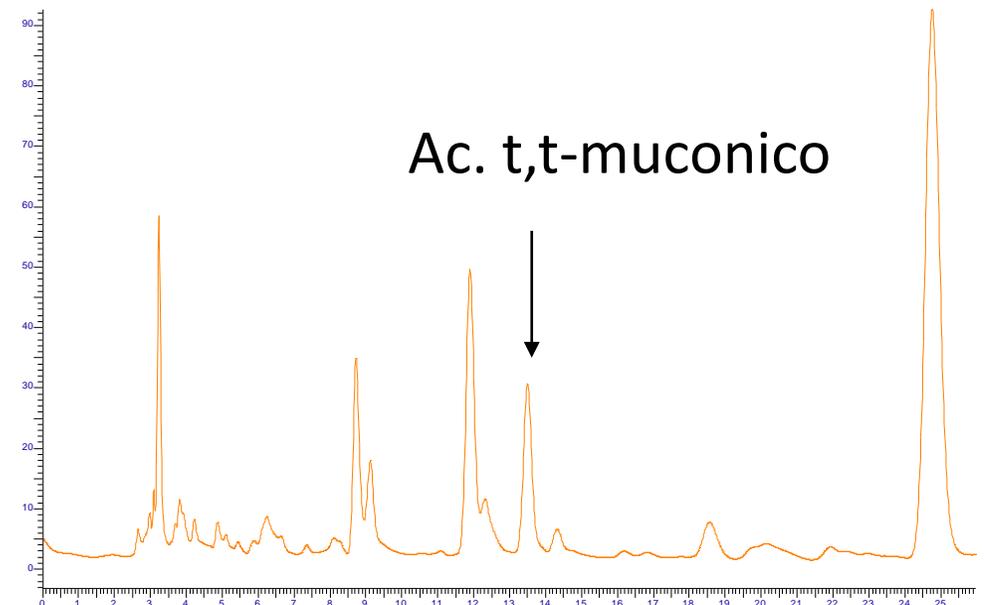


- campionamento con filtro in teflon e fiala XAD-2
- eluizione con ACN (2 ml)
- fase mobile: ACN/H₂O
- (40/60) per 5'; gradiente in 25' fino a 100% ACN; 100% ACN per 15'.
- flusso 1,5 ml/min
- rivelatore fluorimetrico $\lambda_{\text{ecc}}=280$ nm, $\lambda_{\text{em}}=390$ nm





- filtrazione del campione
- estrazione dell'analita su fase solida
- colonna C18 Beckmann
- fase mobile:
H₂O/MeOH/HAc
(89/10/1)
- volume iniettato 20 μl
- rivelatore UV a 264 nm





- La sorgente di radiazione elettromagnetica è data da una lampada a catodo cavo la quale emette con uno spettro molto ristretto e caratteristico dell'elemento di cui è fatto il catodo stesso.
- Il sistema di atomizzazione mediante il quale il campione viene ridotto allo stato di gas monoatomico
- Il sistema ottico e il monocromatore, che serve per collimare, indirizzare e gestire la radiazione proveniente dalla lampada e in uscita dal campione.
- Il rivelatore, solitamente un fotomoltiplicatore che rileva e moltiplica di molte volte il segnale originale
- Il sistema di elaborazione, che serve per l'interpretazione, il calcolo e il salvataggio dei dati.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA





UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

