

**Considerazioni sulla utilizzazione  
di diverse tecniche di prelievo delle polveri atmosferiche  
in ambiente minerario e sulla importanza dello studio  
della distribuzione granulometrica**

D. CASULA, G. SPIGA, G. AVATANEO, F. SANNA-RANDACCIO e P. CARTA

*con la collaborazione tecnica di*

A. CAMBA, C. FAIS, F. MAXIA, L. MOCCI, A. MURA, C. VEGLIO

*Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università di Cagliari*

Negli ultimi due decenni si è assistito ad una notevolissima diminuzione dei casi di pneumoconiosi, soprattutto delle forme più gravi, nelle industrie estrattive di tutta Europa. Questa diminuzione non è stata accompagnata da una riduzione parallela della prevalenza delle broncopneumopatie croniche ostruttive. Infatti la percentuale di casi portatori di questa patologia non sembra essere lontana dal 30 %.

Anche se nella patogenesi di queste affezioni possono giuocare un ruolo importante fattori extralavorativi e fattori lavorativi diversi dalle polveri, esse restano tuttavia il fattore di rischio più importante.

Al momento attuale [1] le polveri vengono viste in un'ottica più vasta di quella che ne limitava lo studio alle così dette « polveri respirabili », quelle, cioè, di dimensioni comprese tra 0,5 e 5  $\mu\text{m}$ . Studi sulla dinamica delle particelle nelle vie aeree hanno mostrato una notevole variabilità di ritenzione di queste ultime da un individuo all'altro ed hanno anche messo in evidenza come particelle di diametro uguale o superiore a 10  $\mu\text{m}$  possano arrivare a livello alveolare.

Le polveri più grosse, quindi, possono giuocare un ruolo nella patogenesi delle broncopneumopatie ed in particolare della cosiddetta « malattia delle piccole vie aeree ».

Queste premesse mostrano quindi l'importanza dello studio delle polveri di dimensioni diverse da quelle « respirabili » ed in particolare di quelle di dimensioni superiori.

## MATERIALI E METODI

L'indagine è stata effettuata in una miniera metallifera sarda durante lo svolgimento di operazioni di perforazione con macchine di diverso tipo, utilizzando simultaneamente tre diverse condizioni di aspirazione:

- 2 l/min con e senza ciclone;
- 18 l/min senza ciclone.

I prelievi a basso flusso sono stati effettuati con captatori Casella T 13050, utilizzando membrane in nitrato di cellulosa con porosità  $6 \div 8 \mu\text{m}$ . I prelievi ad alto flusso sono stati effettuati con un captatore Tecora mod. CTA utilizzando membrane con porosità  $0.8 \mu\text{m}$ . Le membrane sono state pesate, previo condizionamento a  $80^\circ\text{C}$ , prima e dopo ogni prelievo, con una bilancia Mettler MF 30. Le analisi granulometriche sono state eseguite con un contaparticelle elettronico Coulter Counter mod. Z<sub>R</sub>, dotato di orifizio da  $50 \mu\text{m}$ , disperdendo le polveri nella soluzione elettrolitica mediante azione di ultrasuoni per un tempo di 3 min [2, 3].

## RISULTATI SPERIMENTALI

I valori medi e la deviazione standard dei valori di polverosità ambientale sono stati riportati in Tab. 1. Il rapporto tra i valori di concentrazione ambientale delle polveri prelevate con le tecniche 1 e 3 (v. Tab. 1) è risultato mediamente pari a 6,45, con un valore di R.S.D. pari al 40 %. L'analogo rapporto tra i risultati ottenuti con le tecniche 1 e 2 è mediamente pari a 1,85 (R.S.D. 45 %). Per le tecniche 2 e 3, è pari a 4,15 (R.S.D. 43 %). Nella stessa tabella sono riportate le medie delle percentuali in massa delle particelle

TABELLA 1

**Valori medi  $\pm$  deviazione standard della polverosità ambientale e delle percentuali in massa all'interno delle classi granulometriche studiate**

TECNICA DI CAMPIONAMENTO	Polverosità ambientale $\text{mg}/\text{m}^3 \pm \text{S.D.}$	Classe 1-3 $\mu\text{m}$ $\text{M}\% \pm \text{S.D.}$	Classe 3-5 $\mu\text{m}$ $\text{M}\% \pm \text{S.D.}$	Classe 5-10 $\mu\text{m}$ $\text{M}\% \pm \text{S.D.}$	Classe 10-15 $\mu\text{m}$ $\text{M}\% \pm \text{S.D.}$
1) 2 l/min con ciclone	$2,62 \pm 1,61$	$76,8 \pm 6,8$	$16,2 \pm 5,2$	$7,0 \pm 2,8$	—
2) 2 l/min senza ciclone	$4,13 \pm 1,65$	$68,2 \pm 7,2$	$24,4 \pm 8,7$	$6,8 \pm 5,0$	$0,6 \pm 1,3$
3) 18 l/min senza ciclone	$15,9 \pm 8,0$	$50,1 \pm 9,4$	$28,7 \pm 5,7$	$12,3 \pm 3,5$	$9,1 \pm 9,2$

suddivise in quattro classi granulometriche secondo i diametri sferici equivalenti. Riferendosi alle distribuzioni in numero, all'interno della classe 5-10  $\mu\text{m}$  sono state rilevate percentuali inferiori all'1 % in tutti i campioni analizzati, mentre le percentuali di particelle di diametro superiore a 10  $\mu\text{m}$  sono risultate irrilevanti (inferiori allo 0,1 %) anche nei campioni prelevati con alto flusso.

### CONCLUSIONI

L'analisi granulometrica dimostra che un certo numero di particelle di volume elevato sfugge ai metodi di campionamento a basso flusso. Questa frazione delle polveri aerodisperse, per quanto irrilevante in termini di numero di particelle, costituisce una parte non trascurabile in termini di massa.

Sulla base di quanto detto nella parte introduttiva, si sottolinea la necessità di effettuare i controlli ambientali anche con metodologie di prelievo che consentano di valutare e tenere in debito conto l'eventuale ruolo delle particelle di maggiori dimensioni nella valutazione del rischio da polveri.

### BIBLIOGRAFIA

1. JACOBSEN, M. 1979. Effect of further dust exposure among man with early and more advanced signs of simple pneumoconiosis. *Final Report on CEC Contract 6244-00/8/107*.
2. SPIGA, G. & CHERCHI, P. 1970. Proposta di un metodo di analisi delle polveri atmosferiche mediante un contatore elettronico di particelle. *Med. Lav.* 61: 273-282.
3. SPIGA, G. 1972. Confronto tra i risultati ottenuti nell'analisi di polveri atmosferiche mediante tecnica microscopica e mediante contatore elettronico di particelle. *Atti XXXV Congr. Naz. Soc. It. Medicina Lavoro, Pisa*.

## Valutazione della polverosità atmosferica nei cotonifici con diverse metodiche

M. PATRONI (a), G.F. PERUZZO (a), R. TRIMARCHI (a), V. FOÀ (a), S. OMARINI (b),  
A. SERMINI (b) e G. TRINCI (b)

(a) *Clinica del Lavoro di Milano*

(b) *Sezione Igiene Industriale, Laboratorio Chimico Provinciale, Varese*

È stata eseguita un'indagine in 5 cotonifici allo scopo sia di valutare il livello di polverosità atmosferica nei posti di lavoro più rappresentativi sia di procedere ad un confronto fra due metodiche di rilevamento.

Sono state controllate 79 posizioni di lavoro eseguendo contemporaneamente due serie di prelievi: la prima con filtri a membrana, diametro 50 mm, porosità 0,8  $\mu\text{m}$  per la valutazione della concentrazione ponderale di tutte le polveri in sospensione nell'atmosfera, la seconda con filtri a membrana, diametro 37 mm, porosità 5,0  $\mu\text{m}$  preceduti da elutriatori verticali Lumsden-Lynch per la valutazione della concentrazione ponderale delle polveri inalabili in sospensione nell'atmosfera.

In base ai risultati ottenuti sono state ricavate le relazioni sia tra le concentrazioni delle polveri totali e delle polveri fini che tra le relative condizioni ambientali di rischio al fine di valutare la più idonea metodica di prelievo e di analisi per definire le condizioni ambientali di polverosità e rischio professionale nei cotonifici.

### METODICHE DI PRELIEVO E ANALISI

#### *Determinazione della concentrazione ponderale della polvere totale*

Il filtro a membrana diametro 50 mm, porosità 0,8  $\mu\text{m}$ , costituito da acetato e nitrato di cellulosa, appoggiato su un vetrino da orologio, viene condizionato in stufa termostata a 100 °C per due ore per eliminare l'umidità assorbita e, dopo una permanenza di 10 min circa in apposito contenitore di plastica numerato, viene pesato con bilancia alla 5ª cifra decimale e successivamente riposto nel suo contenitore.

Nel posto di lavoro da controllare il filtro viene disposto, con la superficie filtrante di 40 mm di diametro rivolta verso il pavimento, in un portafiltro biconico di acciaio inossidabile o di alluminio anodizzato, fissato con morsetto su sostegno ad un'altezza di circa 1,5 m dal suolo. Il filtro è sostenuto da una reticella di acciaio o da un supporto di acciaio sinterizzato che ne impedisce ogni possibile deformazione. Il portafiltro è collegato con un tubo flessibile all'aspirazione di una pompa elettrica il cui scarico è collegato con l'entrata di un contatore volumetrico di portata nominale di 1,5 m<sup>3</sup>/h. Il diametro della bocca di entrata dell'aria nel portamembrana è di circa 15 mm. la velocità di aspirazione è di 1,25 m/sec pari ad una portata di circa 0,7 m<sup>3</sup>/h. Completato il prelievo il filtro viene riposto nel suo contenitore e successivamente ricondizionato e pesato con le modalità precedentemente descritte.

#### *Determinazione della concentrazione ponderale della frazione fine*

Il filtro a membrana, diametro 37 mm, porosità 5,0 µm, costituito da acetato e nitrato di cellulosa, viene condizionato e pesato con le modalità precedentemente descritte per il filtro da 50 mm.

Nel posto di lavoro da controllare il filtro viene disposto, con la superficie filtrante di diametro 28 mm rivolta verso il pavimento, in un contenitore di acciaio inossidabile inserito nella bocca di uscita di un elutriatore verticale Lumsden-Lynch. Questo apparecchio opera in base al principio della produzione di un lento flusso laminare ascendente d'aria che eguaglia la velocità di caduta delle particelle sul fondo delle vie respiratorie. Particelle con velocità di caduta maggiore di queste, come il *fly* e le fibre e particelle di polvere con diametro aerodinamico maggiore di 15 µm e densità unitaria non si depositano sul filtro e, pertanto, non sono campionate [1-7].

L'apparecchiatura comprende inoltre una pompa elettrica aspirante ed un vuotometro per il controllo della portata. La portata è controllata a 7,4 ( $\pm 0,2$ ) l/min, mediante una apposita valvola che fa sì che il vuoto sia mantenuto sopra i 325 mm/Hg.

Il prelievo va eseguito disponendo la bocca d'ingresso dell'elutriatore a circa 1,5 m d'altezza dal suolo.

Eseguito il prelievo, il filtro viene ricondizionato e pesato.

#### *Valori limite ponderati consigliati per la polvere di cotone*

La Conferenza Americana degli Igienisti Governativi (ACGIH) ha proposto per le polveri totali di cotone il VLP di 1 mg/m<sup>3</sup> per esposizioni di 8 ore giornaliere [8].

La stessa Conferenza ha proposto per le polveri inalabili di cotone, prelevate con elutriatore verticale Lumsden-Lynch, il VLP di 0,2 mg/m<sup>3</sup> [9].

La Società Italiana di Medicina del Lavoro e l'Associazione Italiana degli Igienisti Industriali hanno proposto nel 1975 per la polvere totale di cotone il VLP di 1 mg/m<sup>3</sup> [10, 11]; questo valore è stato adottato anche dal Comitato tecnico per i MAC ENPI nel 1978.

L'Occupational Safety and Health Act (OSHA), ha proposto, tenendo presente l'attuale insufficiente tecnologia per l'abbattimento delle polveri di cotone, nel dicembre 1976 per la polvere inalabile di cotone il VLP di 0,5 mg/m<sup>3</sup> fino al 1981, da ridursi a 0,35 mg/m<sup>3</sup> fino al 1984 e a 0,2 mg/m<sup>3</sup> nel 1985 [2, 12, 13].

La British Occupational Hygiene Society Committee ha proposto per il « less fly » il VLP di 0,5 mg/m<sup>3</sup> [14].

Per « less fly » si intende la polvere di cotone, priva di cascame fluttuante che passa attraverso un grigliato con quadretti di 2 mm di lato o che passa attraverso un elutriatore verticale che seleziona particelle di diametro aerodinamico equivalente a sfere di densità unitaria e diametro 30 µm.

Per indice di rischio si intende il rapporto tra la concentrazione della polvere atmosferica e il VLP relativo.

$$R = \frac{\text{Concentrazione polvere totale}}{\text{VLP (= 1 mg/m}^3\text{)}}; \quad r = \frac{\text{Concentrazione frazione fine}}{\text{VLP (= 0,2 mg/m}^3\text{)}}$$

#### RISULTATI DELLE MISURE DI POLVEROSITÀ AMBIENTALE

I risultati delle misure di polverosità ambientale riscontrata nei vari posti di lavoro esaminati sono stati suddivisi in 4 tabelle in relazione alle fasi di lavoro controllate (Tab. 1-4).

TABELLA 1

#### Carico, apertura e battitura (22 posizioni esaminate)

	Totale	Frazione fine
Valore medio della concentrazione atmosferica in mg/m <sup>3</sup> . . . . .	3,48 (± 2,57)	1,00 (± 0,75)
Valore medio degli indici di rischio . . . . .	3,48 (± 2,57)	5,00 (± 3,78)
	$\frac{\text{Totale}}{\text{Frazione fine}}$	$\frac{R}{r}$
Valore medio dei rapporti . . . . .	3,71 (± 1,04)	0,78 (± 0,27)

R = Indice di rischio per il Totale.

r = Indice di rischio per la Frazione fine.

I rapporti fra le concentrazioni delle polveri totali e le concentrazioni delle polveri fini si mantengono relativamente bassi e costanti nei primi trattamenti del cotone, dal carico alla cardatura (Tab. 1 e 2), mentre aumentano nella preparazione nella filatura e nel recupero cascami (Tab. 3), per riavvicinarsi ai valori delle prime due tabelle nella roccatura, ritorcitura, nella disposizione delle matasse per il candeggio e mercurizzo e nelle operazioni varie sui tessuti (Tab. 4).

TABELLA 2

**Cardatura (20 posizioni esaminate)**

	Totale	Frazione fine
Valore medio della concentrazione atmosferica in mg/m <sup>3</sup> . . . . .	12,00 ( $\pm$ 8,74)	3,20 ( $\pm$ 1,86)
Valore medio degli indici di rischio . . . . .	12,00 ( $\pm$ 8,74)	16,03 ( $\pm$ 0,72)
	<i>Totale</i>	<i>R</i>
	<i>Frazione fine</i>	<i>r</i>
Valore medio dei rapporti . . . . .	3,59 ( $\pm$ 0,87)	0,72 ( $\pm$ 0,17)

*R* = Indice di rischio per il Totale.

*r* = Indice di rischio per la Frazione fine.

TABELLA 3

**Operazioni immediatamente successive alla cardatura**

VALORE MEDIO DEI RAPPORTI	<i>Totale</i> <i>Frazione fine</i>	<i>R</i> <i>r</i>
Preparazione (8) . . . . .	11,93 ( $\pm$ 3,48)	2,38 ( $\pm$ 0,69)
Filatura (6) . . . . .	20,17 ( $\pm$ 6,76)	4,04 ( $\pm$ 1,35)
Recupero scarti (4) . . . . .	9,28 ( $\pm$ 1,51)	1,86 ( $\pm$ 0,30)

( ) = Posizioni esaminate.

Una interpretazione delle fluttuazioni dei rapporti può essere basata sull'osservazione che nelle prime lavorazioni il cotone è ancora « sporco » cioè solo parzialmente depurato da contaminanti che presentano per la quasi

totalità dimensioni inferiori ai 10  $\mu\text{m}$  e che, arricchendo la frazione fine, mantengono basso il rapporto in peso con le frazioni più grossolane, mentre nella preparazione e filatura il cotone risulta « pulito » e nelle polveri prevalgono le fibre di cotone, relativamente più grossolane del pulviscolo di altra natura, che innalzano i rapporti tra le due concentrazioni.

Nelle successive operazioni le polveri atmosferiche sono composte prevalentemente da fibre o spezzoni di fibre di cotone di varie dimensioni con una consistente frazione fine e con la conseguente diminuzione dei rapporti tra le concentrazioni. L'operazione di recupero del cascame che comporta generalmente le più massive dispersioni di polvere nell'ambiente, presenta un rapporto medio piuttosto elevato in quanto nelle polveri prevalgono, in peso, le frazioni grossolane.

Analisi granulometriche al microscopio dei vari campioni confermano e convalidano le osservazioni sopra esposte.

TABELLA 4

## Operazioni di finissaggio

VALORE MEDIO DEI RAPPORTI	$\frac{\text{Totale}}{\text{Frazione fine}}$	$\frac{R}{r}$
Boccatura e ritorcitura (7) . . . . .	5,29 ( $\pm$ 0,84)	1,06 ( $\pm$ 0,17)
Disposizione matasse (4) . . . . .	5,75 ( $\pm$ 1,11)	1,15 ( $\pm$ 0,23)
Operazioni varie su tessuti (8) . . . . .	3,74 ( $\pm$ 1,06)	0,74 ( $\pm$ 0,22)

( ) = Posizioni esaminate.

È stata inoltre controllata l'efficienza di selezione dell'elutriatore verticale eseguendo analisi granulometriche al microscopio di tutti i campioni delle polveri fini conteggiando e dimensionando (a  $\times$  400) a contrasto di fase tutte le particelle contenute in 4 campi del microscopio.

I risultati sono in accordo con quanto già riscontrato da Hatcher: in media le particelle con diametro aerodinamico maggiore di 15  $\mu\text{m}$  non superano il 3 % in numero incidendo però con una percentuale 10 volte maggiore sul peso complessivo delle polveri fini.

In accordo con Neefus il diametro medio delle particelle è valutabile intorno ai 5  $\mu\text{m}$  [15].



L'elaborazione dei dati raccolti è stata fatta diagrammando in ascisse le concentrazioni totali o gli indici di rischio R, ed in ordinate le concentrazioni della frazione fine o degli indici r. La funzione analitica che meglio interpola la distribuzione dei dati, è risultata di tipo parabolico dopo uno studio della statistica parametrica con l'uso di una calcolatrice HP 981517.

L'elaborazione si riferisce ai risultati attinenti alle fasi di carico, apertura, battitura e alle fasi di cardatura in quanto il numero dei dati conferisce una buona validità alla stessa.

Un confronto tra gli indici di rischio risultanti in base ai VLP e ACGIH per le polveri totali e per la frazione fine evidenzia una maggiore severità di giudizio del VLP per le frazioni fini negli ambienti di lavoro del cotone ancora « sporco » (carico, apertura, battitura, 0,78; cardatura 0,72); mentre risulta più severo il giudizio basato sul VLP per le polveri totali nella preparazione (circa 2 volte) e nella filatura (circa 4 volte). Valutazioni di pericolosità sostanzialmente analoghe (rapporto intorno all'unità) si riscontrano nella roccatura e ritorcitura e nella disposizione delle matasse.

Nel recupero scarto, per la predominanza ponderale delle frazioni grossolane delle polveri l'adozione del VLP per le polveri totali comporta un giudizio più severo rispetto al giudizio derivato dall'adozione del VLP per le frazioni fini; valutazione inversa invece presso le operazioni su tessuti (rapporto 0,74).

Poiché è generalmente ritenuto che la bissinosi sia provocata dai contaminanti esterni che accompagnano il cotone durante la crescita, la raccolta e le prime lavorazioni, ed in considerazione del fatto che tali contaminanti risultano in grande prevalenza inferiori a  $10 \mu\text{m}$  e sono quindi compresi nella frazione fine, si ritiene il VLP per le polveri fini più idoneo del VLP per le polveri totali a valutare le condizioni ambientali di polverosità nei primi trattamenti del cotone [16].

La buona correlazione riscontrata tra i valori sin qui raccolti della polverosità totale e della frazione fine, originata nelle fasi di lavoro attinenti ai primi trattamenti di cotone diversi sia per provenienza che per caratteristiche merceologiche, rende possibile l'esecuzione, in un primo approccio d'intervento per la valutazione delle condizioni ambientali di polverosità, del solo prelievo della polvere totale dal cui valore si può ricavare con sufficiente approssimazione, mediante il grafico, il valore relativo alla frazione inalabile.

È in programma l'estensione di questo studio con l'acquisizione di ulteriori e più numerosi dati sia per quanto riguarda i primi trattamenti del cotone sia per quanto riguarda le successive fasi di lavoro in modo da verificare la possibilità di stabilire anche in queste altre lavorazioni una accettabile correlazione dei valori.

## BIBLIOGRAFIA

1. KEY M.M. 1974. Criteria for a recommended standard for occupational exposure to cotton dust. *N.I.O.S.H. Hew Publ.* 75-118.
2. BROOKER, G.B. & WAKELYN P.J. 1978. Pulviscolo microscopico: la sua natura ed i costi per ottemperare al nuovo standard OSHA. In: *Atti della Conferenza Internazionale sul Cotone*, Brema 19-21 gennaio 1978.
3. DRINKER, P. & HATCH, T. 1954. *Industrial Dust*, 2nd Ed.p.a. McGraw Hill.
4. GIUA, M. 1963. *Trattato di Chimica Industriale*, Vol. VI/2 p. 73, Utet.
5. NEEFUS, J.D., LUMSDEN, J.C. & JONES M.T. jr. 1976. Cotton dust sampling II, *A.I.H.A. J.* **37**: 1.
- 6) SUH, M.W. & NEEFUS, J.D. 1977. Cotton Dust Sampling III, *A.I.H.A. J.* **38**: 8.
7. KEARNY, R.Q. 1979. Cotton dust sampling efficiency of the vertical elutriator, *A.I.H.A. J.* **40**: 6.
8. A.C.G.I.H.: American Conference of Governmental Industrial Hygienist, Committee on Threshold limits: TLV limits for 1964.
9. A.C.G.I.H.: Committee on Threshold limits: TLV limits for 1972.
10. FOA', V., ZEDDA, S., CARDANI, A., MARZOLI, C., PERUZZO, G., GOBBI, A., & VIGLIANI, E.C. 1975. Patologia da fibre tessili vegetali. *Med. Lav.* **66**: 6.
11. Valori limite ponderati degli inquinanti chimici e particolati degli ambienti di lavoro per il 1975. *Med. Lav.* **66** (4) 1975.
12. O.S.H.A. Standards in Federal Register; 39, 235411, June 27 (1974).
13. O.S.H.A. Standards in Federal Register; Dec. 12 (1976).
14. British Occupational Hygiene Society Committee on Hygiene Standards, Sub Committee on Vegetable Textile Dusts: Hygiene Standards for Cotton Dust. 1972. *Am. Occ. Hyg.* **15**: 165-92.
15. NEEFUS, J.D. 1975. Cotton Dust Sampling I, *A.I.H.A. J.* **36**: 470-476.
16. MERCHANT, J.A., LUMSDEN, J.C., KELBURN, K.H., FALLON, W.M.O., VID, J.R., GERMINO jr. V.H., HAMILTON, D. 1973. Dose response studies in cotton textile workers: *J. Occ. Med.* **15**: 222.

## **Valutazione della polverosità ambientale nell'industria tessile con differenti metodiche di campionamento**

E. DE ROSA, F. BRIGHENTI, E. CLONFERO, G.B. BARTOLUCCI e G.P. CORI

*Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università di Padova*

Lo scopo che gli AA. si sono prefissi è quello di confrontare i risultati delle concentrazioni di polveri nell'industria tessile ottenuti con differenti metodiche di campionamento e di valutare la maggiore o minore severità dei limiti massimi accettabili oggi in uso.

### **METODOLOGIA DELL'INDAGINE**

Le aziende esaminate sono tre cotonifici, un linificio ed uno iutificio.

Per l'indagine sono stati scelti i reparti iniziali della lavorazione in cui viene trattata la materia prima ancora grezza. Tali reparti sono ovviamente i più polverosi e quelli per i quali è stata dimostrata la maggior incidenza di patologia respiratoria. I prelievi di polveri sono stati eseguiti con tre diverse metodiche:

a) prelievi di polveri totali con filtri a membrana in nitrato di cellulosa, diametro 50 mm, porosità 0,8  $\mu$ m, mediante campionatore dotato di contatore volumetrico, flussimetro, registratore di temperatura. Il flusso di prelievo è stato di 10 l/min.

b) prelievi di polveri secondo la metodologia consigliata dagli Igienisti Britannici nel 1972 [1], utilizzando campionatori e filtri a membrana di cui al punto a). Il flusso di prelievo, anche in questo caso era di 10 l/min. La differenza tra questi prelievi e quelli per le polveri totali consiste nell'anteporre al filtro una reticella metallica con maglie di lato 2 mm, compreso lo spessore del filo (0,2 mm) e quindi con superficie utile al passaggio delle polveri costituita da quadrati di 1,8  $\times$  1,8 mm. Mediante questo dispositivo le polveri raccolte sul filtro sono rappresentate dalle particelle più fini (*fly-less*) con esclusione quindi di filacci e di polvere grossolana che non sono in grado di superare il filtro metallico;

c) elutriatore verticale. Con questo strumento vengono prelevate le polveri con diametro inferiore a  $15 \mu\text{m}$ , cioè la frazione più direttamente responsabile di eventuale patologia polmonare. Il filtro usato è di 37 mm di diametro ed il flusso di prelievo di 7,4 l/min. Le principali componenti dell'elutriatore verticale sono la camera di separazione, il filtro, l'orifizio critico. La separazione delle particelle avviene in base ad un principio fisico di gravità.

Indipendentemente dalla metodica adottata, i filtri sono stati trattati in termostato a  $100^\circ\text{C}$  per due ore, prima e dopo il prelievo, e pesati con bilancia di precisione alla 6<sup>a</sup> cifra decimale.

I prelievi eseguiti contemporaneamente con i tre sistemi hanno avuto durata di circa 2 h ad un'altezza di m 1,50 dal suolo.

#### RISULTATI

Nella Tab. 1 compaiono i risultati delle 91 determinazioni da noi effettuate suddivisi per tipo di azienda.

Sono riportati i valori medi in  $\text{mg}/\text{m}^3$  delle polveri totali, della frazione *fly-less* e della polvere *lint-free* (raccolta con elutriatore verticale).

TABELLA 1

**Aziende tessili: linificio (1) iutificio (1) cotonifici (3). Risultati in  $\text{mg}/\text{m}^3$  ( $\bar{X} \pm \text{SD}$ ) dei prelievi effettuati con tre diverse metodiche**

AZIENDA	Prelievi n. 91	Polvere totale	Polvere fly-less	Polvere lint-free
Linificio . . . . .	40	$5,45 \pm 5,35$	$4,54 \pm 4,14$	$2,05 \pm 1,92$
Iutificio . . . . .	21	$5,86 \pm 5,06$	$3,73 \pm 3,81$	$1,87 \pm 1,73$
Cotonifici . . . . .	30	$1,06 \pm 0,75$	$0,80 \pm 0,37$	$0,43 \pm 0,25$

I risultati delle determinazioni nei tre cotonifici sono stati raggruppati, in quanto le concentrazioni di polvere erano assolutamente omogenee ed il ciclo tecnologico era simile. Appare evidente dall'osservazione della tabella come nel linificio e nello iutificio le concentrazioni di polveri siano nettamente più elevate, qualsiasi metodica venga adottata, rispetto a quelle presenti nei cotonifici, configurando quindi un inquinamento maggiore nelle prime due aziende.

Poiché le metodiche suggerite dagli Igienisti Britannici ed Americani sono quelle comunemente impiegate a livello internazionale per la determinazione della polverosità ambientale nel settore delle fibre tessili vegetali, si è indagato sulla correlazione dei risultati ottenuti con queste due metodiche.

Nella Fig. 1 sono riportati per i cotonifici i valori medi della polverosità misurata con i due metodi, il coefficiente di correlazione e l'equazione della retta di regressione, ponendo:

X = risultati con il metodo britannico;

Y = risultati con elutriatore verticale.

In base ai risultati ottenuti, 1 mg/m<sup>3</sup> di polvere *fly-less* corrisponde a 0,54 mg/m<sup>3</sup> di polvere *lint-free*; a 0,5 mg/m<sup>3</sup> di polvere *fly-less* corrispondono 0,27 mg/m<sup>3</sup> di polvere minore di 15 µm. Analoghi risultati sono stati ottenuti nelle altre aziende.

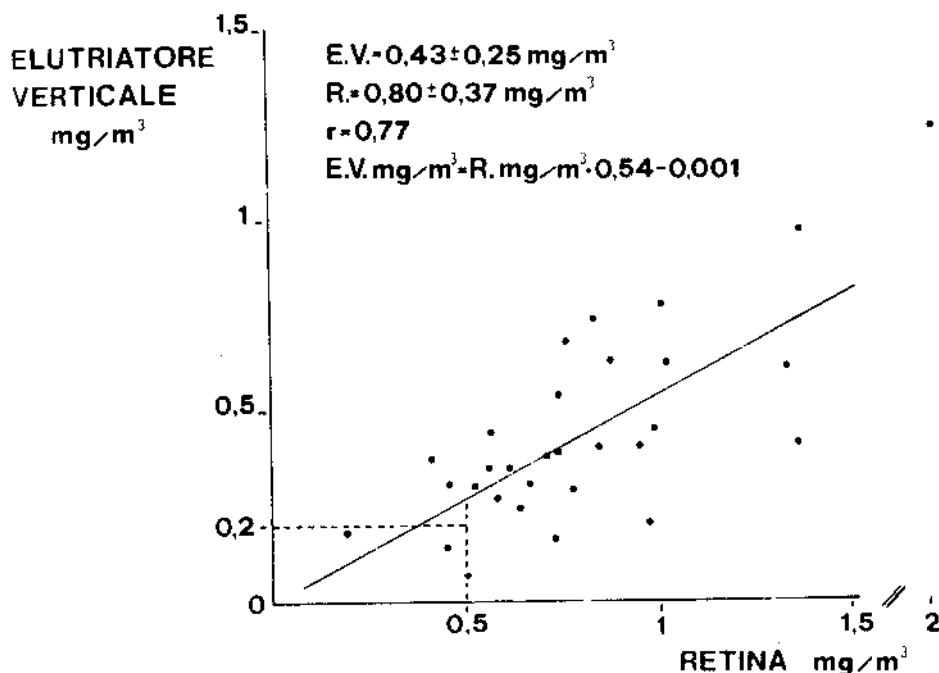


Fig. 1. Cotonifici. Correlazione tra i risultati ottenuti con il metodo degli Igienisti Britannici e con l'elutriatore verticale: n. 30 confronti.

Si deduce, quindi, che l'intervallo 0,3-0,5 mg/m<sup>3</sup> di polveri *fly-less* corrisponde a valori superiori al limite di 0,2 mg/m<sup>3</sup> fissato nel 1977 dall'ACGIH [2] per polveri raccolte con elutriatore verticale. Di conseguenza,

le concentrazioni di polvere che cadono all'interno di tale *range* sono considerate accettabili dalla British Occupational Hygiene Society, mentre i corrispondenti valori con elutriatore non lo sono per l'ACGIH.

### CONCLUSIONI

Le conclusioni che possiamo trarre sono di due ordini.

Il primo è relativo alle aziende da noi esaminate e da questo punto di vista non si può fare altro che ribadire l'eccessivo inquinamento dell'ambiente di lavoro in linificio, mentre nei cotonifici la situazione ambientale è da considerarsi ai limiti.

Per quanto riguarda lo iutificio il problema di una corretta valutazione igienistica è strettamente legato alla possibilità o meno che le polveri di iuta possano essere assimilate a quelle di cotone, lino e canapa per l'attività biologica di propri componenti o contaminanti.

Secondo la maggioranza degli AA., la iuta non è da considerarsi bis-sinogena. Tuttavia, secondo alcuni, l'inalazione di estratti di polvere di iuta è in grado di determinare una riduzione significativa della capacità di ventilazione.

Il secondo aspetto è dato dal confronto fra le metodologie adottate ed i conseguenti limiti di riferimento.

I due metodi danno risultati tra loro correlabili. La maggior severità che risulta con l'impiego dell'elutriatore verticale è in realtà legata al limite posto dall'ACGIH. L'elutriatore verticale, a nostro avviso, presenta il vantaggio di fornire dei dati che riguardano una ben precisa classe granulometrica, direttamente coinvolta nella eziologia della bis-sinosi.

La nostra opinione concorda con quella di chi ritiene che nel fissare limiti accettabili per l'industria tessile si debba tenere conto delle possibilità reali di abbattimento delle polveri; in conseguenza i limiti attualmente proposti e programmati per il futuro dall'OSHA [3] possono rappresentare una ragionevole ipotesi di partenza per il contenimento dell'inquinamento nell'industria tessile.

### BIBLIOGRAFIA

1. British Occupational Hygiene Society. 1972. Hygiene standards for cotton dust. *Ann. Occ. Hyg.* 15: 165-192.
2. American Conference of Governmental Industrial Hygienists. 1977. *Threshold Limit Values.*
3. Occupational Safety and Health Administration. 1976. Occupational exposure to cotton dust. Proposed standards and notice hearing. *Federal Register.* 41: 56498.

## Studio teorico sulla sedimentazione in aria delle fibre di asbesto

A. ALTIERI (a), P.F. BIAGI (b), G. CECCHIETTI (a) e S. PIRO (b)

(a) Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università Cattolica del Sacro Cuore, Roma.

(b) Istituto di Fisica, Università degli studi di Roma.

I) A vari livelli si sta discutendo sui limiti di concentrazione accettabile di fibre/cc di asbesto aerodisperse nell'aria degli ambienti di lavoro. Si formulano proposte, raccomandazioni e normative, ma ci si è resi conto che è inutile lo stabilire un limite se non si affianca tale valore a tutta la regolamentazione riguardante la definizione di « fibra », prima, e le modalità di campionamento ed analisi, poi.

A questo proposito il « Draft Proposal » della « Asbestos International Association », il metodo di riferimento proposto dalla CEE, anche se ancora in discussione, la raccomandazione dell'« Australian National Health and Medical Research Council », sono senz'altro da considerare come documenti di grande interesse. Tutte queste raccomandazioni hanno un punto in comune che ha fatto tuttavia sorgere notevoli perplessità; cioè la modalità di flusso nel campionamento e la velocità lineare di aspirazione sulla faccia del filtro che viene stabilita in 4 cm/sec., che risulta molto inferiore (di un fattore 10 o 100) a quelle normalmente impiegate per prelievi su filtro per la determinazione della polverosità ambientale e che non ha rispondenza con gli abituali flussi ventilatori fisiologici. La scelta di questa velocità di aspirazione è stata suggerita da una valutazione pratica.

Con questo nostro studio ci siamo proposti di verificare sul piano teorico le condizioni di sedimentazione delle fibre di asbesto in aria, quindi la loro velocità di caduta e la loro capacità di permanenza nelle condizioni aerodisperse.

II) La trattazione teorica della sedimentazione in aria delle fibre di asbesto è stata affrontata sotto le seguenti ipotesi:

1) che il loro contenuto in aria sia percentualmente tanto piccolo da poterne trascurare le interazioni;

- 2) che la loro forma geometrica sia quella cilindrica;  
 3) che la caduta avvenga in direzione perpendicolare all'asse.

Per un fluido incomprimibile Lamb e Oseen [1-3], partendo dalla equazione generale del moto di Navier-Poisson, hanno ricavato per un cilindro indefinito (lunghezza infinita) l'espressione analitica della resistenza  $R$  offerta dal mezzo all'unità di area perpendicolarmente all'asse.

Si ha:

$$(1) \quad R = \frac{4 \pi \eta v}{\frac{1}{2} (\log 0,2226) R_e}$$

dove  $\eta$  è la viscosità del fluido,  $v$  è la velocità del cilindro ed  $R_e = \frac{\rho d v}{\eta}$ , con  $\rho$  = densità del fluido e  $d = 2r$  (diametro del cilindro), è il numero di Reynolds.

L'espressione precedente di  $R$  è da ritenersi valida per piccoli numeri di Reynolds, cioè quando il fluido è molto viscoso, quando la velocità è molto bassa o quando le dimensioni del corpo sono molto piccole. Nel caso in esame si è ragionevolmente in tali condizioni.

La precedente espressione di  $R$  è stata da noi adattata al caso di un cilindro definito.

Si ha:

$$(2) \quad R = \frac{4 \pi \eta v l}{\frac{1}{2} (\log 0,2226) R_e}$$

con  $R_e = \frac{\rho l v}{\eta}$  ed  $l$  = lunghezza del cilindro.

I cilindri in caduta libera raggiungono una velocità limitata, costante, corrispondente al regime stazionario, quando la resistenza  $R$  è uguale ed opposta alla forza motrice  $F$ , che è la differenza tra il loro peso e la spinta di Archimede:

$$(3) \quad F = \pi r^2 (\rho_c - \rho) g l$$

Dalla uguaglianza suddetta è possibile esplicitare la velocità  $v$ , di regime stazionario:

$$(4) \quad v = \frac{1}{2 (A + B)}$$

dove:  $A = \frac{4 \eta}{r^2 (\rho_c - \rho) g}$  e:  $B = \frac{(\log 0,2226) \rho l}{\eta}$



La precedente espressione è stata applicata per lo studio della velocità di sedimentazione in aria immota, in condizioni standard, ( $T = 15^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 760$  mmHg), dei due principali tipi di asbesto, crisotilo e crocidolite, assumendo per la densità il valore medio rispettivamente di  $2,5$  g/cm<sup>3</sup> e di  $3,2$  g/cm<sup>3</sup>.

I risultati ottenuti per cilindri di diverse dimensioni sono riportati nella Tab. 1.

TABELLA 1

**Risultati per cilindri di diverse dimensioni**

Numero	r (mm)	l (mm)	Crisotilo v (cm/sec.)	Crocidolite v (cm/sec.)
1. . . . .	0,2	1	0,0007	0,0009
2. . . . .	0,2	2	0,0007	0,0009
3. . . . .	0,2	5	0,0007	0,0009
4. . . . .	0,5	3	0,0042	0,0054
5. . . . .	0,5	5	0,0042	0,0054
6. . . . .	0,5	10	0,0042	0,0054
7. . . . .	1,0	6	0,0167	0,0218
8. . . . .	1,0	10	0,0167	0,0218
9. . . . .	1,0	15	0,0167	0,0218
10. . . . .	1,5	10	0,0377	0,0490
11. . . . .	1,5	20	0,0377	0,0490
12. . . . .	1,5	30	0,0377	0,0490

È stata fatta una verifica a posteriori dei valori da noi calcolati. Dati sperimentali sono stati ottenuti da vari AA. [2] [4-6] per cilindri di lunghezza assai superiori al diametro e quindi praticamente per cilindri indefiniti. Le esperienze non sono estese all'ambito dei numeri di Reynolds piccolissimi. Per i cilindri definiti si hanno dati sperimentali solo per grandi numeri di Reynolds. I risultati sperimentali ottenuti sono solitamente riportati in grafico mediante le grandezze  $\lambda$  e  $R_e$ , dove:

$$\lambda \text{ (numero di resistenza)} = \frac{R}{\frac{1}{2} \rho v^2 d} \text{ è un fattore legato alla resistenza } R$$

ed  $R_e$  è il numero di Reynolds.

È stato eseguito il calcolo dei vari  $\lambda$  nei casi da noi considerati. I risultati sono stati riportati in grafico insieme a quelli sperimentali suddetti. L'accordo, come è evidenziato dalla Fig. 1, è notevole.

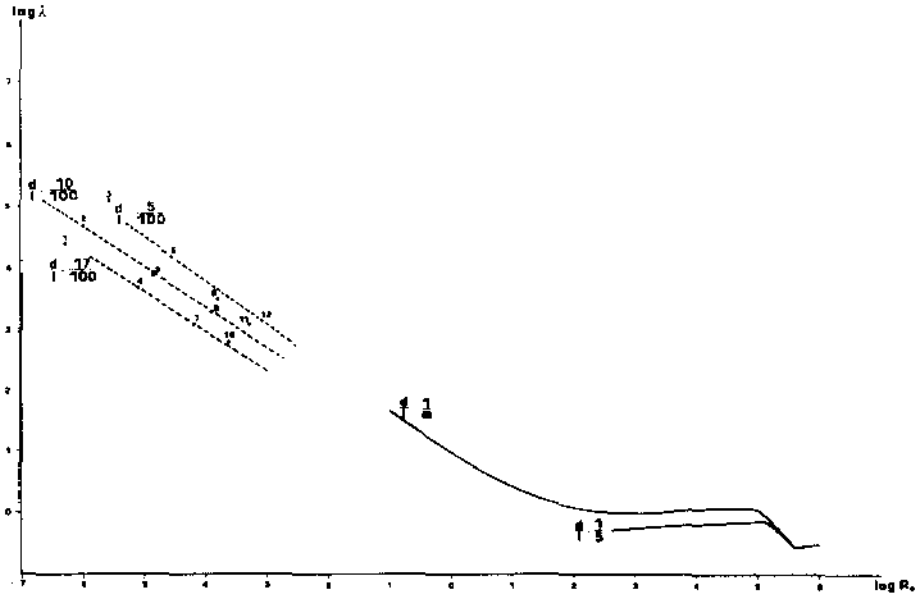


Fig. 1. Numero di resistenza  $\lambda$  in funzione del numero di Reynolds  $R_e$ , in scala bilogarithmica. Gli andamenti in tratteggio sono quelli ricavati per i cilindri di crisotilo della Tab. 1. Gli andamenti a tratto continuo si riferiscono alle esperienze di Wieselsberger [4].

In ultima analisi è stato eseguito un confronto teorico fra la sedimentazione in aria delle fibre cilindriche di asbesto e sferette di quarzo. Per queste ultime si è fatto uso della semplice formula di Stokes, la cui validità, nell'ambito dei piccolissimi numeri di Reynolds, è certa.

La Fig. 2 evidenzia gli spazi percorsi in un tempo di 5 minuti da fibre cilindriche di crisotilo, (molto simile la situazione per la crocidolite); sono riportati inoltre i valori dei raggi delle sferette di quarzo che sedimentano con uguale velocità. Il confronto si completa considerando lo spazio percorso da una sferetta di quarzo di  $5 \mu\text{m}$  di raggio nello stesso tempo.

III) Da un punto di vista generale il nostro studio ha evidenziato come le fibre abbiano un comportamento aerodinamico caratteristico, ben distinto da quello delle altre particelle (ad esempio a morfologia sferica). I tempi di sedimentazione molto più lunghi fanno sì che (da un punto di vista igienico

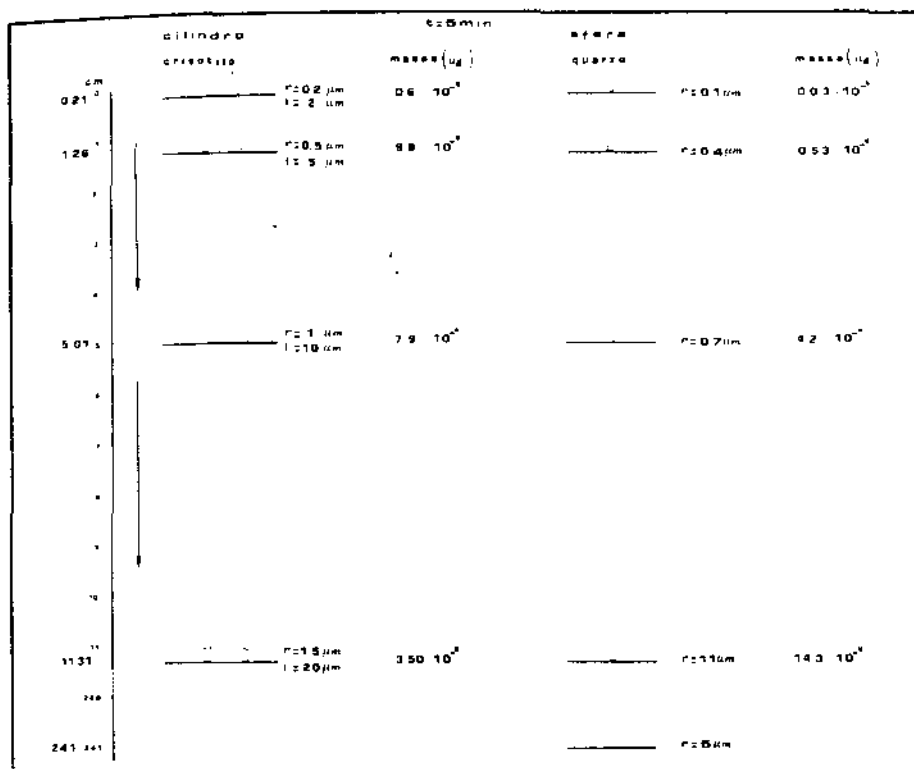


Fig. 2. — Rappresentazione degli spazi percorsi in un tempo di 5 minuti da fibre cilindriche di crisotilo con l'indicazione dei valori dei raggi di sfere di quarzo che sedimentano con uguale velocità. Nella figura sono indicate le masse dei vari corpi in sedimentazione. (Le dimensioni dei corpi riprodotti sono solo indicative).

ambientale) le situazioni polverose di breve durata debbano essere viste, per quanto riguarda le fibre di asbesto, con una ottica diversa; gli effetti legati alle punte emissive polverose durano per tempi più lunghi.

Si è infine ritenuto utile trarre alcune conclusioni a riguardo della velocità scelta per l'aspirazione nei prelievi di asbesto.

Tale velocità, che ricordiamo è di 4 cm/sec sembra abbastanza idonea. Infatti essa è:

1) superiore a tutte le velocità di sedimentazione delle classi granulometriche delle fibre di asbesto sia di crisotilo, sia di crocidolite;

2) corrisponde, considerate le caratteristiche delle sezioni filtranti scelte, ad un flusso di aspirazione non elevato, tale da permettere prelievi su tempi medi o lunghi più rappresentativi delle condizioni di permanenza delle fibre nell'aria;

3) risulta discriminante nei confronti di particelle a morfologia non fibrosa, certamente nei confronti di quelle di dimensioni granulometriche superiori alla frazione « cosiddetta respirabile ».

A questo proposito sembra doveroso notare che i prelievi per la determinazione dell'asbesto debbono essere perfettamente mirati a questo scopo e non possono correttamente essere usati per determinazioni di carattere più generale (come conimetria e determinazioni granulometriche).

#### BIBLIOGRAFIA

1. FUNZI, B. & BOZZA, G.. *Resistenza Idro ed Aerodinamica*. Ed. G. Principato, Milano.
2. OSEEN. 1915. *Archiv. d. Math. u. Phys.* 24.
3. LAMB. 1911. *Phil. Mag.* 21: 120.
4. WIESELSBERGER. 1921. *Ergebn. Aerodyn. Versuchanstalt, Gottingen* Vol. I.
5. PRANDTL, L. 1923. *Ergebn. Aerodyn. Versuchanstalt, Gottingen* Vol. II.
6. PRANDTL, L. & TIETJENS, O.G. 1934. *Applied Hydro and Aeromechanics*. Mc Graw Hill. New York.

# La fluorescenza X: una tecnica importante per l'analisi di campioni ambientali

R. BIANCOTTO e P. MOZZO

*Servizio di Fisica Sanitaria degli Istituti Ospitalieri di Verona,  
Policlinico di Borgo Roma, Verona*

## CONSIDERAZIONI GENERALI

La fluorescenza X è una tecnica di analisi che consente la determinazione simultanea di tutti gli elementi, con numero atomico superiore all'Al, contenuti in un qualsivoglia campione, dal punto di vista sia qualitativo che quantitativo. Essa consiste essenzialmente nel provocare l'emissione di raggi X caratteristici da parte degli elementi del campione e nella successiva rivelazione. Esiste una corrispondenza univoca fra l'elemento e la energia della sua radiazione di fluorescenza caratteristica: questa aumenta al crescere del numero atomico.

Per produrre la ionizzazione degli atomi del campione, noi utilizziamo dei fasci di raggi X o gamma prodotti da sorgenti radioisotopiche, cioè da sostanze radioattive sigillate: questa soluzione ha, rispetto alle altre, il vantaggio della praticità e del basso costo.

## DISPOSITIVO DI MISURA E ANALISI QUALITATIVA

I raggi X di fluorescenza vengono rivelati da un rivelatore al Si(Li) che è in grado di separarli contemporaneamente a seconda dell'energia. Il rivelatore è collegato, tramite un'opportuna catena elettronica, ad un analizzatore multicanale che visualizza il risultato della misura sotto forma di grafico, in cui le varie righe K ed L emesse dal campione compaiono come dei picchi ordinati secondo un'energia crescente.

Tale grafico, che costituisce lo « spettro » di fluorescenza X del campione, può essere registrato, stampato, « plottato » o trasmesso ad un piccolo calcolatore per eseguire l'analisi quantitativa immediatamente.

Esistendo una relazione lineare fra l'energia dei raggi X caratteristici e la posizione del corrispondente picco nello spettro, dopo una taratura della scala è immediato eseguire l'analisi qualitativa, ovverosia individuare tutti gli elementi presenti nel campione.

Il rivelatore al Si(Li) è protetto da una finestra di Be di 25,4  $\mu\text{m}$ .; essa attenua i raggi X incidenti provocando un calo di efficienza di rivelazione alle basse energie. Per questo motivo la tecnica della fluorescenza-X non è adatta alla misura degli elementi leggeri aventi numero atomico inferiore all'alluminio.

#### ANALISI QUANTITATIVA

Nel caso di campioni sottili l'area del picco, meglio l'intensità  $I_1$  dei raggi X caratteristici di un dato elemento rivelati nel corso della misura, è direttamente proporzionale alla densità superficiale dell'elemento nel campione ( $m_1$ ), ovverosia alla sua quantità all'interno dell'area di lettura, secondo la relazione:

$$I_1 = A_1 \cdot m_1$$

Le costanti di proporzionalità ( $A_1$ ) sono legate alla geometria di misura, ad alcuni parametri relativi al processo di produzione della fluorescenza X e ad altri legati al processo di rivelazione dei raggi X caratteristici. Benché il loro valore sia calcolabile teoricamente per ogni elemento, esse sono state determinate sperimentalmente per aumentare considerevolmente la precisione delle misure.

Uno studio accurato sulla geometria di misura ci ha consentito di determinare tali costanti in maniera originale [1] utilizzando degli standard sottili anche non omogenei e verificando la linearità della risposta dello spettrometro a quantità crescenti di ogni elemento.

Nel caso di campioni non sottili, una parte dei raggi X caratteristici viene autoassorbita nella matrice; per questo motivo la proporzionalità diretta va corretta per un opportuno « fattore di autoassorbimento », che viene determinato sperimentalmente per ogni elemento del campione, misurando l'attenuazione che il campione in esame esercita sulla radiazione di fluorescenza emessa da una lamina di elemento puro, posta appena al di sopra del campione, nella stessa geometria di misura [2]. Nel caso di elementi in traccia su matrici leggere (ad es.: aerosoli su filtro) sono trascurabili gli effetti inter-elementari. La sensibilità (M.D.L.) della tecnica di analisi, ovvero la minima quantità rivelabile di ogni elemento, dipende dal tipo di matrice analizzata e migliora con l'aumentare del tempo di misura, ovvero dell'intensità della sorgente. In condizioni operative normali, su una matrice costituita da un filtro Millipore con pori da 0,45  $\mu\text{m}$ , in un tempo di misura

di 1000 sec e su un'area di 2 cm<sup>2</sup>, la sensibilità del nostro spettrometro varia fra i decimi e i centesimi di microgrammo per quasi tutti gli elementi superiori al Cromo.

La quantità minima rivelabile, rapportata al peso della matrice, può esprimere in termini di concentrazione (p.p.m.) la sensibilità.

Misure fatte su alcuni campioni costituiti da elementi in traccia in una matrice organica, hanno mostrato che in 1000 secondi di misura siamo in grado di rivelare le parti per milione, senza alcun trattamento o arricchimento del campione.

#### APPLICAZIONI DELLA TECNICA

La tecnica della fluorescenza-X si è rivelata particolarmente adatta per i campioni ambientali [3]. Risultati soddisfacenti sono stati da noi ottenuti soprattutto nell'analisi di aerosoli atmosferici (Fig. 1). (Alcuni di essi sono riportati in altre comunicazioni [4, 5]).

Questi vengono attualmente raccolti, per aspirazione di qualche metro cubo di aria, su filtri Millipore di opportuna porosità, per ottenere una selezione granulometrica, e possono essere direttamente analizzati nello spettrometro.

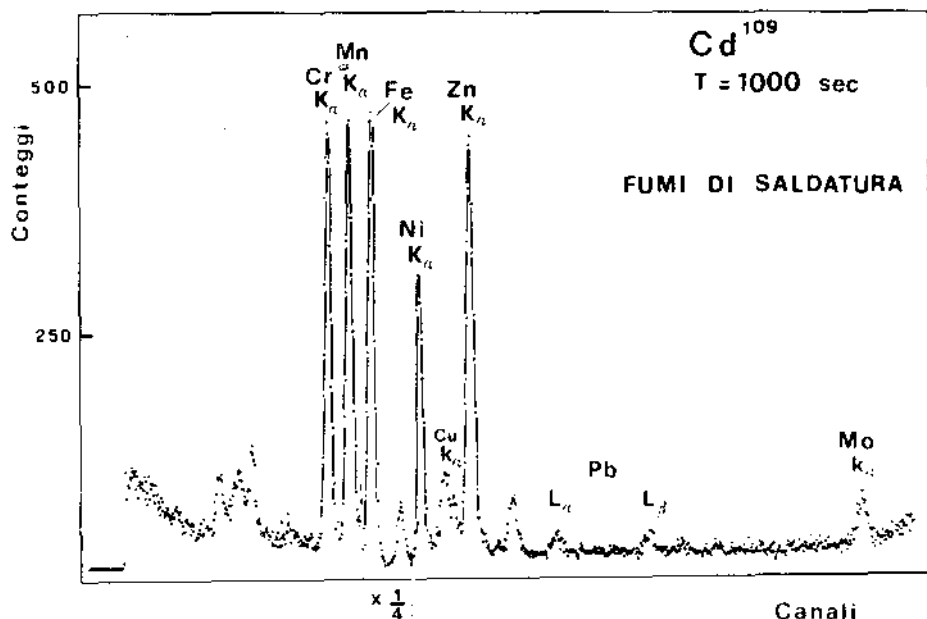


Fig. 1. — Spettro relativo ad aerosoli prelevati in una acciaieria.

Una serie di controlli sperimentali ci ha consentito di verificare che i campioni così raccolti hanno densità superficiale media del deposito di circa  $0,3 \text{ mg/cm}^2$  e sono, in generale, sufficientemente uniformi e sottili. Circa 15 minuti di analisi sono sufficienti a determinare tutti gli elementi che compongono il campione, a livello sia qualitativo che quantitativo.

Oltre che per analisi di routine sugli aerosoli, la tecnica è stata finora utilizzata in via sperimentale nell'analisi di leghe e di sangue e urina; questo in vista di iniziare uno studio di correlazione fra analisi di materiali usati nelle lavorazioni, analisi degli aerosoli inalabili e non, ricerca degli stessi elementi in alcuni indicatori biologici delle persone esposte alle sostanze inquinanti.

Per concludere si possono così riassumere i vantaggi principali della fluorescenza X:

a) la tecnica fornisce un'analisi multielementale simultanea, rivelando tutti gli elementi (con  $Z > 13$ ) presenti nel campione;

b) l'analisi non distrugge il campione e non richiede alcuna preparazione particolare, tranne le procedure di arricchimento del campione necessarie quando la sensibilità della tecnica è insufficiente (p.e.: nella ricerca di elementi in traccia in campioni biologici);

c) l'analisi è rapida, precisa ed a basso costo;

d) il limite della sensibilità è sufficiente nella maggior parte delle applicazioni.

In particolare è importante evidenziare la sua efficacia nei controlli di inquinamento atmosferico; infatti per gli elementi più tossici, le concentrazioni minime rivelabili con questa metodica sono inferiori di 2-3 ordini di grandezza ai valori limite di concentrazione in aria, negli ambienti di lavoro, considerati negli U.S.A. e nell'U.R.S.S.

#### BIBLIOGRAFIA

1. BIANCOTTO, R. & MOZZO P. 1979. Calibrazione di un sistema di analisi della fluorescenza X indotta da sorgenti radioisotopiche. *Fis. Med.*, 1: 48-56.
2. CIAUQUE, R.D., GOULDING, F.S., JAKLEVIC, J.M. & PEHL, R.H. 1973. Trace Element Determination with Semiconductor Detector X-Ray Spectrometers. *Anal. Chem.* 45, 671-681.
3. DZUBAY, T.G. 1977. *X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples*, Ann. Arbor Science Publ., Michigan.
4. D'ANDREA, F., APOSTOLI, P. & PIEMONTE, G. Monitoraggio ambientale e biologia in lavoratori esposti a Pb, Zn e Cu in fonderie artistiche di bronzo. In questo volume, p. 475.
5. BRUGNONE, F., PERBELLINI, L. & GAFFURI, E. Valutazione dell'inquinamento da metalli nel lavoro di saldatura. In questo volume, p. 481.



## Dosaggio dell'ittrio negli ambienti di lavoro per mezzo della fluorescenza X

A. ALFIERI, G. GIANELLO, F. VINCI, D. PORCELLI e G. VENDRAMIN

*Istituto di Medicina del Lavoro, Facoltà di Medicina e Chirurgia dell'Università Cattolica  
del S. Cuore, Roma*

### INTRODUZIONE

L'impiego delle terre rare e la produzione dei loro composti, in particolare a base di ittrio, vanno assumendo sempre maggiore importanza nell'industria elettronica e ceramica. Conseguentemente a questa espansione nasce la necessità di un controllo negli ambienti di lavoro dal momento che è stato attribuito all'ittrio un TLV pari a 1 mg/mc. L'esposizione alla polvere di ittrio provoca infatti irritazione agli occhi e interessa le prime vie respiratorie.

Lo scopo di questo lavoro è il dosaggio diretto sui filtri usati per prelievi di aria ambientale a mezzo dell'analisi a fluorescenza da raggi X. La spettrofotometria di fluorescenza X offre il vantaggio della non distruttività del campione e dell'analisi diretta su sostanze inorganiche allo stato solido, anche se incontra alcune difficoltà derivanti dall'eterogeneità granulometrica, dalle diverse strutture chimiche e mineralogiche e dall'effetto matrice ed interelementare. Un modo per ovviare a tali effetti è quello di lavorare su campioni disposti su strato sottile e pertanto con effetto di assorbimento di massa trascurabile.

Si definisce strato sottile o monostrato un campione che abbia una massa  $m$  ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ) inferiore a  $0,02 \mu$  dove  $\mu$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ) è la somma dei coefficienti di assorbimento di massa del campione per l'eccitazione e le radiazioni di fluorescenza.

Nel nostro caso è possibile in pratica rientrare nelle condizioni di monostrato fino ad una massa di  $400 \text{ mg}/\text{cm}^2$  di ittrio per particelle che come abbiamo misurato sono dell'ordine di  $8 \mu$ .

In queste condizioni la concentrazione dell'elemento (Y) è direttamente proporzionale all'intensità  $I_i$  delle sue linee  $K_\alpha-K_\beta-K_\gamma^*$  e l'equazione fondamentale intensità-concentrazione della fluorescenza ai raggi X può essere espressa nella forma semplificata:

$$I_i = \rho dk_i x_i$$

che è esente dal fattore matrice  $\mu$   
dove:

$I_i$  = intensità della fluorescenza ai raggi X dell'elemento  $i$ ;

$\rho$  = densità del campione;

$d$  = spessore del campione;

$K_i$  = costante proporzionale dello spettrometro per l'elemento  $i$ ;

$x_i$  = frazione in peso dell'elemento  $i$ .

Alcuni AA. hanno messo recentemente in evidenza come si possa procedere alla determinazione quantitativa su strato sottile con un metodo basato sull'emissione di raggi X partendo da una soluzione diluita in cui è stata minimizzata l'eterogeneità del campione. Altri AA. hanno sviluppato metodi per l'analisi quantitativa di diffrazione ai raggi X di elementi allo stato solido, in cui venivano soppressi gli effetti di assorbimento, in campioni disposti su strato sottile.

Ci siamo quindi proposti di operare nelle condizioni di monostrato, per ottenere le quali risulta necessario lavorare con:

- a) materiale a granulometria nota e comunque inferiore a 10  $\mu\text{m}$ ;
- b) materiale non agglomerato;
- c) materiale disposto su filtro in maniera omogenea.

## PARTE SPERIMENTALE

### *Modalità di campionamento.*

Per il prelievo del campione di aria ambiente si è utilizzata una comune linea di campionamento pompa-contatore-portafiltro con una superficie filtrante di 1,33  $\text{cm}^2$ . Per tale superficie di prelievo la portata di aspirazione è stata regolata sui 10 l/min corrispondente nel nostro caso ad una velocità lineare di 1,25 m/sec e cioè dello stesso ordine di grandezza della respirazione umana per un lavoro di tipo moderato.

Il tempo di prelievo è stato calcolato in modo da non superare sulla superficie filtrante la condizione di monostrato necessaria per ottimizzare le analisi ai raggi X. Sono stati usati filtri costituiti da acetato-nitrato di

cellulosa, cioè con elementi a basso numero atomico e di conseguenza bassi coefficienti di attenuazione e di assorbimento anche nei confronti di particelle penetrate all'interno di essi.

*Preparazione degli standard.*

È stata impiegata una sospensione acquosa di  $Y_2O_3$ , e di  $Y_2SO_4$ , cioè della stessa sostanza investigata e con uno spettro granulometrico analogo a quello dei campioni investigati (4-10  $\mu m$ ), e una soluzione di confronto di  $YCl_3$ .

Poiché gli standard in nostro possesso, pur presentando analogia iniziale alle caratteristiche richieste, tendevano a formare degli agglomerati nella fase di preparazione, è stata posta una particolare cura nella scelta del disperdente (esafosfato sodico) coadiuvato dall'impiego degli ultrasuoni per ottenere granuli separati tra loro in ogni fase della preparazione.

TABELLA I

**Risultati analitici sui campioni standard di ittrio nell'ossido in sospensione espressi in colpi/sec**

GAMMA	Colpi per secondo					Media	Sigma	Colpi gamma
0. . . . .	74	56,5	53,8	53,4	38,1	58,2	—	—
5. . . . .	235	227	220	217	170	214	25,5	31
10. . . . .	398	382	364	359	318	364	30,0	31
15. . . . .	557	552	549	543	516	543	16,0	32
20. . . . .	747	679	662	658	647	679	40,0	31
25. . . . .	850	814	787	731	726	781	53,0	29
50. . . . .	1.673	1.624	1.595	1.589	1.578	1.610	39,0	31
100. . . . .	3.295	3.224	3.115	3.074	2.981	3.138	124,0	31
200. . . . .	6.504	6.376	6.093	6.090	5.966	6.206	224,0	31

*Coefficienti delle rette di taratura*

C . . . . .	0,9998	0,9999	0,9998	0,9998	0,9998	0,9999	Coefficiente correlazione
A-Y. . . . .	74,4	56,5	53,8	53,4	38,12	58,2	Intercetta sull'asse Y
B . . . . .	32,1	31,6	30,2	30,2	28,7	30,7	Pendenza
X . . . . .	- 1,3	- 0,6	- 0,8	- 0,8	- 0,28	- 0,9	Intercetta sull'asse X

Dalla sospensione in continua agitazione sono state prelevate le varie aliquote necessarie per la costruzione della curva di taratura, a mezzo di micropipette Eppendorf.

Le aliquote prelevate sono state depositate direttamente su filtri analoghi a quelli usati per il prelievo, tenuti sotto opportuna aspirazione, in modo da ottenere una deposizione omogenea e con le stesse disposizioni granulometriche.

*Condizioni operative allo spettrometro Philips.*

Tubo di oro - eccitazione: 50 KV 40 mA.

Collimatori di Soller (coarse).

Cristallo analizzatore LiF 220.

Sistema a vuoto.

Contatore a scintillazione.

Discriminazione di energia: attenuazione  $2^5$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{L.L. 190} \\ \text{W 440} \end{array} \right.$

Tali condizioni operative hanno consentito una sensibilità in termini di conteggio per unità di concentrazione di 37 c/s. Il limite di rivelabilità calcolato risulta essere dell'ordine di 1 mcg.

*Costruzione delle rette di taratura.*

La tecnica di preparazione impiegata ai vantaggi analitici contrappone però gli errori legati al prelievo delle aliquote nelle sospensioni di partenza. Si è proceduto pertanto alla costruzione delle curve di taratura, per ogni punto delle quali si sono utilizzati campioni di uguale concentrazione per un totale di 5 filtri; ogni determinazione del picco relativo all'ittrio viene effettuata tre volte per 100 secondi.

Dai tre dati così ottenuti si calcola la media espressa in cps. Le tre misure vengono ripetute su ognuno dei 5 filtri predisposti per ogni quantità teorica di deposizione. Ogni punto della curva verrà così definito dalla combinazione di 15 dati.

Nelle Tab. 1-3 sono riportati i valori ottenuti per ogni punto di concentrazione considerata, disposti in ordine decrescente.

- DISCUSSIONE DEI RISULTATI

L'elevato coefficiente di correlazione sia delle singole rette, che di quelle delle medie dei valori ottenuti, dimostra che si è riusciti a rispettare le condizioni di monostato. Si può anche osservare come l'effetto interelementare

TABELLA 2

**Risultati analitici sui campioni standard di ittrio nell'ossisolfuro espressi in colpi/sec**

GAMMA	Colpi per secondo					Media	Sigma	Colpi gamma
5 . . . . .	215	207	194	181	173	194	14,5	39
10 . . . . .	433	427	410	387	376	406	24,7	41
15 . . . . .	638	592	577	541	520	573	45,9	38
20 . . . . .	753	743	738	718	705	731	19,5	37
25 . . . . .	1.035	914	900	885	764	899	96,4	36
50 . . . . .	1.944	1.891	1.863	1.811	1.771	1.856	67,6	37
75 . . . . .	2.877	2.819	2.782	2.718	2.665	2.766	83,4	37
100 . . . . .	3.800	3.700	3.700	3.700	3.600	3.700	70,7	37
150 . . . . .	5.599	5.575	5.521	5.330	5.276	5.460	147,5	36
200 . . . . .	7.797	7.631	7.479	7.339	7.271	7.503	214,5	37
300 . . . . .	11.454	11.329	11.147	10.760	10.719	11.081	331,3	37
400 . . . . .	14.778	14.702	14.616	14.585	14.229	14.582	211,3	36
<i>Coefficienti delle rette di taratura</i>								
C . . . . .	0,9996	0,9996	0,9999	0,9998	0,9999	0,9998	Coefficiente correlazione	
A=Y . . . . .	78,77	35,48	25,67	-3,20	-15,94	23,58	Intercetta sull'asse Y	
B . . . . .	37,31	37,11	36,75	36,29	35,74	36,64	Pendenza	
X . . . . .	-2,11	-0,95	-0,69	+0,09	+0,45	-0,64	Intercetta sull'asse X	

influisca sulla risposta analitica e pertanto sia necessario preparare, per ogni sostanza, una apposita taratura considerando le caratteristiche chimiche e mineralogiche del composto in esame.

CONCLUSIONE

La fluorescenza X consente il dosaggio diretto dell'ittrio su filtri di aria ambientale, riferendo i dati direttamente alla curva di taratura media relativa al composto in esame.

TABELLA 3

**Risultati analitici sui campioni standard di ittrio in soluzione cloridrica  
espressi in colpi/sec**

GAMMA	Colpi per secondo					Media	Sigma	Colpi gamma
10. . . . .	390	385	345	339	333	358	26,9	24,0
20. . . . .	622	589	586	577	559	587	23,0	24,0
50. . . . .	1.681	1.658	1.575	1.496	1.480	1.578	91,0	30,6
100. . . . .	3.418	3.370	3.175	3.109	3.099	3.234	149,0	31,0
200. . . . .	6.420	6.220	6.079	5.670	5.550	5.988	368,0	30,0
400. . . . .	12.555	11.678	11.676	11.579	11.255	11.748	482,0	30,0
<i>Coefficienti delle rette di taratura</i>								
C . . . . .	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	Coefficiente cor- relazione	
A=Y . . . . .	150	204	119	60	84,6	117	Intercetta sull'as- se Y	
B . . . . .	31,2	29	29	28,7	27,9	29,2	Pendenza	
X . . . . .	2,8	0	3,0	1,1	2	3	Intercetta sull'as- se X	

# Determinazione del selenio nelle polveri degli ambienti di lavoro

A. BIANCHI e R. BELANZONI

*Laboratori Chimici. ANIC S.p.A., Ravenna*

## INTRODUZIONE

Lo scopo di questa indagine è stato quello di mettere a disposizione degli analisti una metodica per la determinazione del selenio presente nelle polveri inerti sospese di certi ambienti di lavoro. Soltanto recentemente, cioè con l'avvento delle moderne tecniche dell'elettronica, è stato preso in seria considerazione il problema della determinazione analitica del selenio dal punto di vista di igiene ambientale ed industriale. Il motivo di tale attenzione sta nella pericolosità di tale elemento e dei suoi composti che, in quantità superiori a  $0,2 \text{ mg/m}^3$ , secondo quanto adottato dalla ACGIH come valori TWA, possono costituire un rischio per la salute dell'uomo. Negli ultimi anni la determinazione spettrofotometrica, tramite assorbimento atomico, di quantità molto basse ( $\mu\text{g/l}$ ) di Se, As ed altri metallodi è stata perfezionata utilizzando il metodo della generazione di idruri metallici volatili, che vengono portati all'atomizzatore, decomposti in atomi e misurati nel percorso ottico dello spettrofotometro. Il selenio in natura è abbastanza diffuso sebbene in quantità poco concentrate; rari infatti sono i suoi minerali, quasi tutti allo stato di seleniuri. Quasi sempre è associato allo zolfo e a solfuri e a composti di Ag, Bi e Fe. Le acque del mare ne contengono  $1 \div 4 \mu\text{g/kg}$ , quantità non certamente trascurabile se si tiene presente che la legge n. 319 del 10 maggio 1976 « Norme per la tutela delle acque dall'inquinamento » ne prevede un limite massimo di  $30 \mu\text{g/l}$  nelle acque di scarico.

Nel 1967 Hashimoto e Winchester hanno quantizzato nell'atmosfera la presenza di Se proveniente da combustibili di diverse specie indicando un rapporto Se/S in campioni di aria nell'area di Boston di circa  $1 \cdot 10^{-4}$  [1]. Il greggio, il carbone, il petrolio pesante e leggero e la gomma sono stati analizzati da diversi AA. che hanno indicato come gli olii combustibili contengano  $0,5 = 1,1 \mu\text{g/g}$  di Se e possono perciò essere considerati una sorgente di selenio nell'atmosfera. Un campione di olio combustibile da noi

analizzato ha dato risultati concordanti: Se 0,6 mg/kg; S = 2,0 ‰; rapporto Se/S =  $0,3 \cdot 10^{-4}$ .

I metodi analitici per rilevare quantitativamente il Se nei composti sono basati praticamente sulle seguenti tre metodiche, dopo averlo reso disponibile nella forma ionica tetravalente  $Se^{+4}$ :

1) determinazione spettrofluorimetrica, alla lunghezza d'onda di 520 nm, del complesso che il Se forma con il 2,3-diamminonaftalene (DAN) estratto con decalina [2];

2) determinazione spettrofotometrica, alla lunghezza d'onda di 420 nm, del complesso formato dal Se con la diamminobenzidina, estratto con toluene [3];

3) determinazione allo spettrofotometro di assorbimento atomico, alla lunghezza d'onda di 196 nm, del complesso del selenio con ammonio-pirrofidinditiocarbammato, estratto con cloroformio e riestratto con soluzione acquosa acida [4].

La determinazione diretta del Se allo spettrofotometro di assorbimento atomico ( $\lambda = 196$  nm) è adatta per concentrazioni superiori a 0,5 mg/l, per cui è da ritenersi non utilizzabile per i valori di concentrazione del Se che normalmente si riscontrano nei campioni da esaminare, senza dover ricorrere ad operazioni di arricchimento. I metodi 1) e 3) sono condizionati da notevoli interferenze dovute a numerosi cationi ed anioni, mentre il metodo 2), pur di facile applicazione, è praticamente ineseguibile poiché la diamminobenzidina, classificata sostanza cancerogena, non è consigliabile da usare ed è ormai introvabile sul mercato dei reagenti.

#### PRINCIPIO DEL METODO E INTERFERENZE

Il metodo da noi utilizzato per la determinazione del Se contenuto nelle polveri dell'atmosfera di certi ambienti di lavoro si basa sulla mineralizzazione delle polveri prelevate e sulla successiva determinazione del Se allo spettrofotometro di assorbimento atomico, previa formazione del relativo idruro  $H_2Se$  [5, 8] ottenuta per reazione con sodio-boroidruro. La tecnica è altamente sensibile e riproducibile, anche usando lampade a catodo cavo convenzionali. Non sono necessari dispositivi particolari e montaggi atipici.

Il metodo ha un'elevata sensibilità che può rivelare agevolmente 1  $\mu g$  di Se nel campione di polvere in esame.

La maggior parte delle interferenze è praticamente annullata poiché gli idruri volatili vengono allontanati per evaporazione lasciando in soluzione diverse sostanze potenzialmente interferenti. Nella messa a punto del metodo



abbiamo preso in considerazione le interferenze che possono influire sulla determinazione del Se e in particolare quelle provenienti da quegli elementi che danno luogo a formazione di idruri: Hg, Bi, As, Sn, Sb e Te.

Dai dati ottenuti si possono trarre le seguenti considerazioni: As interferisce abbastanza marcatamente a concentrazioni di 400  $\mu\text{g/l}$ ; Sn e Sb a concentrazioni superiori a 500  $\mu\text{g/l}$ ; a concentrazioni di 1000  $\mu\text{g/l}$  tutti gli elementi presi in esame interferiscono.

Nessuna interferenza è stata rilevata da parte di metalli alcalini e alcalino-terrosi fino a concentrazioni di 1000  $\text{mg/l}$ .

#### CAMPIONAMENTO E TRATTAMENTO DEL CAMPIONE

Le polveri sospese vengono raccolte su filtri a membrana microporosi, pesate e riferite al volume di aria filtrato. Terminato il prelievo (200 ÷ 500 litri di aria), i filtri essiccati e pesati vengono trattati con miscela solfonitrica, portando poi a volume di 100 ml con HCl al 3 %. Parallelamente si effettua la stessa operazione su un filtro condizionato per la prova in bianco.

#### Apparecchiature

- Spettrofotometro di assorbimento atomico corredato di registratore.
- Apparecchio per la generazione di idruri metallici, corredato di cella di quarzo per l'atomizzazione degli idruri lungo il cammino ottico dello spettrofotometro (Fig. 1).
- Filtri microporosi a membrana, contatore volumetrico, pompa aspirante vetreria normale da laboratorio.

#### Reattivi

- Acido cloridrico al 3 %.
- Soluzione alcalina riducente di sodio-boroidruro ( $\text{NaBH}_4$ ) al 4 %: sciogliere 4 g di  $\text{NaBH}_4$  in 100 ml di soluzione di NaOH all'1 %.
- Soluzioni standard di selenio.
- Miscela solfonitrica (1 : 1).

#### Procedimento

In una serie di 5 bicchieri da 200 ml portare rispettivamente 0,5, 1,0, 1,5 e 20 ml di soluzione standard di Se da 100  $\mu\text{g/l}$  e procedere all'attacco con miscela solfonitrica portando poi a volume di 100 ml con HCl al 3 %. Pre-

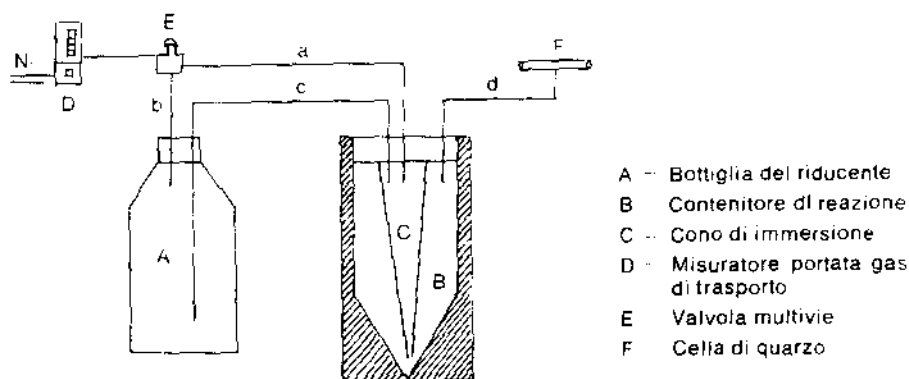


Fig. 1. — Schema del generatore di idruri.

disporre lo spettrofotometro regolando la lunghezza d'onda a 196,0 nm, e approntare l'apparecchio per la generazione di idruri. Sistemare la cella di quarzo sul cammino ottico dello spettrofotometro ed accendere la fiamma aria-acetilene, lasciando stabilizzare per almeno 15 minuti. Introdurre nel contenitore di reazione (B) del generatore di idruri (Fig. 1) 10 ml di ciascuna soluzione ed operare secondo quanto riportato nelle istruzioni dell'apparecchio.

Effettuare le letture degli standard e della prova in bianco, curando di lavare il contenitore di reazione dopo ogni prova e di spurgare, inviando azoto, l'aria dal sistema prima della formazione dell'idruro. Tracciare la curva di taratura misurando l'altezza dei picchi di assorbimento tracciati dal registratore (Fig. 2).

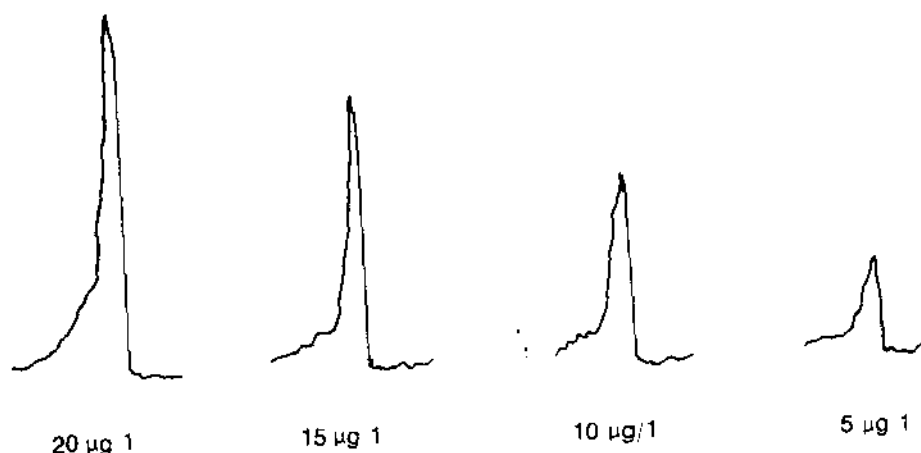


Fig. 2. — Curva di taratura su 10 ml di campione.

Portare infine 10 ml della soluzione campione nel contenitore di reazione e procedere alla misura. Effettuare parallelamente la prova in bianco sul filtro condizionato.

#### Calcoli

$$\text{Se } (\mu\text{g/g di polvere}) = \frac{(C - Co)}{G}$$

dove:

C =  $\mu\text{g}$  di Se misurati nel campione analizzato;

Co =  $\mu\text{g}$  di Se nella prova in bianco;

G = campione (in grammi) di polvere raccolta sul filtro.

Tenendo conto del volume di aria analizzato si ricaverà il quantitativo di Se nelle polveri inerti sospese espresso in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  di aria.

#### BIBLIOGRAFIA

1. HASHIMOTO, Y. & WINGESTER, J.W. 1970. Selenium in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **4**: 686-687.
2. YASUAKI SHIMOISHI. 1976. *Analyst.* **101**: 298-305.
3. Standard Methods for the examination of Water and Wastewater - APHA, XIV Ed. Washington, 1975.
4. Chambers, J.C. & MacClellan, B.E. 1976. Enhancement of atomic absorption sensitivity for copper, cadmium, antimony, arsenic and selenium by means of solvent extraction. *Anal. Chem.* **48**: 2061-2066.
5. CORBIN, D.R. & BARNARD, W.H. 1976. Technical Notes - Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Arsenic and Selenium in Water by Hydride Generation. *At. Absorpt. Newslett.* **15**: 116-120.
6. ROBBINS, W.B. & CARUSO, J.A. 1979. Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. *Anal. Chem.* **51**.
7. CHU, R.C., BARRON, G.P. & BAUMGARDNER, P.K. 1972. *Anal. Chem.* **44**: 1476.
8. SIEMER, D.D., KOTTEL, P. & JARIWALA, V. 1976. *Anal. Chem.* **48**: 836.

# La valutazione dei vapori organici negli ambienti di lavoro

G. BERTONI e A. LIBERTI

*Laboratorio Inquinamento Atmosferico, C.N.R. (\*)*

La determinazione del contenuto dei vapori organici in un ambiente di lavoro costituisce uno degli indici più significativi per la valutazione dello stato ambientale. Ciò può farsi mediante un analizzatore di vapori organici nella loro totalità, ma tale misura va integrata con la conoscenza dei vari componenti e delle relative concentrazioni. Il basso livello di concentrazione delle singole specie normalmente presenti richiede l'impiego di metodi di arricchimento del campione, che debbono essere opportunamente scelti a seconda della volatilità e della concentrazione delle specie in esame.

Per l'arricchimento del campione vengono impiegati sistemi di vario tipo: per i composti molto volatili si utilizza la condensazione criogena su tubi vuoti o riempiti con materiale adsorbente mentre per i composti medio e altobollenti vengono impiegati, a temperatura ambiente, adsorbenti di tipo debole e forte.

Differenti, in relazione al metodo impiegato, sono anche i sistemi per estrarre il campione: desorbimento termico per le trappole a condensazione criogena [1] e gli adsorbenti del tipo dei polimeri porosi o carbone grafitato [2], ed estrazione con solvente per gli adsorbenti forti del tipo del carbone attivo o gel di silice [3].

La tecnica più indicata per l'analisi dei campioni è quella gascromatografica. L'affidabilità dell'intero procedimento dipende da quella dei singoli stadi operativi sicché per la valutazione dei risultati occorre tener conto dei seguenti fattori:

- 1) capacità di captazione del sistema di arricchimento;
- 2) recupero del campione nel desorbimento o nell'estrazione;
- 3) selettività del sistema gascromatografico impiegato.

---

(\*) Area della ricerca di Roma, Via Salaria km. 29,5 - Montelibretti.

L'arricchimento del campione si ottiene facendo passare, tramite una pompa aspirante, un volume d'aria opportuno attraverso sostanze in grado di catturare i contaminanti. Negli ambienti di lavoro si usano in genere tubicini riempiti con materiali adsorbenti che consentono di lavorare a temperatura ambiente.

Gli adsorbenti impiegati si possono dividere in linea di massima in due categorie: adsorbenti forti e adsorbenti deboli. Alla prima categoria appartengono il carbone attivo e il gel di silice il cui impiego è raccomandato dall'OSHA nella determinazione dell'esposizione media dei lavoratori nell'arco della giornata lavorativa.

Gli adsorbenti deboli sono costituiti da sostanze del tipo dei polimeri porosi (per esempio Tenax GC, Chromosorb 101, Porapak etc.) o da carbone grafitato di media area superficiale (Carbopack B). Le dimensioni dei tubicini di campionamento sono normalmente leggermente superiori a quelli impiegati per gli adsorbenti forti. Il campione viene estratto per desorbimento termico con un flusso di gas inerte in direzione inversa a quella di campionamento, ed iniettato in un'unica soluzione direttamente nella colonna cromatografica.

Per un corretto uso degli adsorbenti, siano essi del tipo forte o debole, occorre valutare attentamente i parametri relativi sia al volume di prelievo che al recupero delle specie adsorbite. Per ogni sostanza chimica esiste un volume d'aria limite campionabile, oltrepassato il quale la sostanza stessa fuoriesce dal sistema adsorbente. Poiché il tubicino di campionamento può essere assimilato ad una colonna cromatografica, tale volume, indicato come *break through volume*, corrisponde con buona approssimazione al volume di ritenzione cromatografico della sostanza, alla temperatura a cui si opera. In base a tale considerazione è stato sviluppato [4] un semplice metodo gascromatografico che permette di ottenere tale valore estrapolando le rette ottenute graficando il logaritmo del volume di ritenzione netto contro il reciproco della temperatura. Tale sistema è stato anche recentemente adottato [5] per valutare le condizioni di campionamento che si debbono tener presenti quando si impiegano trappole di Tenax GC.

In Fig. 1 è riportato il grafico relativo alla determinazione del *break through volume* di numerosi composti su Carbopack B. Tale grafico permette la valutazione di diversi parametri. Da esso si ricava il volume massimo di aria campionabile alle varie temperature e si può inoltre valutare per ciascuna sostanza la temperatura ottimale di desorbimento. Occorre notare in proposito che la tecnica del *back flush* riduce, in pratica, tale volume al solo volume morto del sistema, anche per temperature relativamente basse.

Le curve tratteggiate sono state ottenute usando un gas di trasporto umidificato. Esse mostrano che un elevato tenore di umidità disattiva la superficie adsorbente abbassando il relativo *break through volume* [6, 7].

Sulla scorta di queste considerazioni deriva l'opportunità di operare sempre al di sotto dei limiti teorici di campionamento.

In ogni caso gli adsorbenti deboli devono essere normalmente impiegati per il prelievo di piccoli volumi, che, per gli ambienti industriali, possono variare da un minimo di 50-100 ml ad un massimo di un litro. Entro tali limiti infatti è sempre possibile determinare senza sforzo sostanze presenti al livello di poche ppb.

In tal senso, il fatto che per gli adsorbenti forti l'entalpia di adsorbimento sia di un ordine di grandezza superiore, non costituisce per essi un vantaggio. Infatti l'estrazione con solvente comporta comunque una diluizione del campione, sicché su questi sono necessari prelievi di volumi d'aria notevolmente superiori a quelli effettuati sugli adsorbenti deboli per conseguire i medesimi risultati analitici.

Non si può comunque affermare che il sistema che usa adsorbenti deboli sia in assoluto più vantaggioso dell'altro. La scelta dell'uno o l'altro metodo dev'essere valutata caso per caso, tenendo conto che vantaggi e svantaggi delle due tecniche sono riassunti nella Tab. 1.

TABELLA 1

### Parametri di valutazione dell'impiego di adsorbenti per le indagini ambientali

ADSORBENTI FORTI	
<i>Vantaggi</i>	<i>Svantaggi</i>
1) Impiego generale.	1) Scarsa sensibilità per sostanze a basso livello di concentrazione (ppb).
2) Ripetibilità dell'analisi.	2) Picco del solvente.
3) Possibilità di analizzare prodotti termolabili.	3) Necessità di usare diversi solventi in relazione alla natura della specie da determinare.
ADSORBENTI DEBOLI	
1) Impiego generale.	1) Non ripetibilità dell'analisi.
2) Elevata sensibilità per le basse concentrazioni.	2) Difficoltà di analisi per composti termolabili.
3) Facile valutazione di fenomeni di breve durata.	
4) Assenza di picchi interferenti di solvente o impurezze.	

TABELLA 2

## % Recupero di composti organici su trappole di Carbo-pack B e Tenax GC

C O M P O S T O	Carbo-pack B		Tenax GC	
	0,51	1,51	0,51	1,51
Metanolo . . . . .	3	0	1	0
Etanolo . . . . .	3	0	1	0
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	1	0	3	1
Acetone . . . . .	5	1	68	2
CHCl <sub>3</sub> . . . . .	100	54	100	84
Dietyl-ammia . . . . .	100	80	80	50
Isobutanolo . . . . .	100	100	100	95
n-C <sub>5</sub> . . . . .	100	100	100	50
Cicloesano . . . . .	100	100	100	50
n-C <sub>6</sub> . . . . .	100	100	100	100
Etil-acetato . . . . .	100	100	100	100
n-butanolo . . . . .	100	100	100	100
Benzene . . . . .	100	100	100	100
Toluene . . . . .	100	100	100	100
Stirene . . . . .	100	100	100	100
Xilene . . . . .	100	100	100	100
Piridina . . . . .	100	100	100	100
Clorofenolo . . . . .	100	100	100	100
Alcani e alcheni (a) . . . . .	100	100	100	100
n-C <sub>12</sub> . . . . .	65	65	100	100
n-C <sub>14</sub> . . . . .	46	46	100	100
n-C <sub>15</sub> . . . . .	25	25	100	100
n-C <sub>16</sub> . . . . .	8	8	100	100
n-C <sub>17</sub> . . . . .	1	1	100	100

(a) Da C<sub>7</sub> a C<sub>17</sub>.

### Recupero.

Il recupero del campione è espresso dalla percentuale di esso che può essere estratta o desorbita dal sistema adsorbente. Per gli adsorbenti forti il recupero di una data specie può essere limitato dalla sua solubilità nel solvente impiegato, mentre per gli adsorbenti deboli concorrono altri fattori, quali la parziale o totale decomposizione termica di alcuni composti e l'adsorbimento irreversibile di altri.

In Tab. 2 sono illustrate le percentuali di recupero relative a diverse specie campionate con due adsorbenti deboli: Tenax GC e Carbopak B. I valori in tabella tengono conto sia delle perdite dovute al superamento dei *break through volumes*, sia di quelle dovute ad adsorbimento parzialmente irreversibile.

### Analisi dei campioni.

Il sistema gascromatografico impiegato per l'analisi dei campioni richiede l'uso di colonne specifiche per la specie chimica da determinare. Tuttavia non sempre è possibile conoscere a priori la natura di tutte le sostanze presenti. Nelle analisi ambientali, inoltre, è sempre auspicabile disporre di colonne aventi una buona selettività, entro un largo intervallo di complessità molecolare e di concentrazione delle specie da determinare.

A questo riguardo la cromatografia gas-liquido-solido [8] mette a disposizione una tecnologia notevolmente versatile. L'impiego del carbone grafitato, opportunamente modificato con l'aggiunta di piccole quantità di fase stazionaria liquida, permette di ottenere colonne in grado di analizzare sostanze con punti di ebollizione estremamente diversi in un tempo ragionevolmente breve [1], composti estremamente polari quali acidi liberi e ammine alifatiche [9], isomeri strutturali [1], idrocarburi saturi, insaturi e aromatici [1, 9], alogenorganici [10] ecc.

Uno dei più importanti vantaggi di questa tecnica è anche la grande capacità di carico delle colonne di carbone grafitato. Tale proprietà consente di distinguere microtracce di un componente anche in presenza di notevoli quantità di sostanze aventi tempi di ritenzione simili.

### BIBLIOGRAFIA

1. BRUNER, F., CICCIOLO, P. & DI NARDO, F. 1974. Use of graphitized carbon black in environmental analysis. *J. Chromatog.* **99**: 661-672.
2. CICCIOLO, P., BERTONI, G., BRANCALEONI, E., FRATARCANGELI, R. & BRUNER, F. 1976. Evaluation of organic pollutants in the open air and in the atmosphere of industrial sites using graphitized carbon black traps and GC-MS analysis with specific detectors. *J. Chromatog.* **126**: 757-770.



3. GROB, K. & GROB, G. 1971. Gas-liquid chromatographic-mass spectrometric investigation of  $C_6$ - $C_{20}$  organic compounds in an urban atmosphere. An application of ultra trace analysis on capillary columns. *J. Chromatog.* **62**: 1-13.
4. VIDAL MADJAR, C., GONNORD, M.F., BENCHAH, F. & GUIOCHON, G. 1978. Performances of various adsorbents for the trapping and analysis of organohalogenated air pollutants by gas chromatography. *J. Chromatog. Sci.* **16**: 190-196.
5. BROWN, R.H. & PURNELL, C.J. 1979. Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres. The performance of a Tenax-GC adsorbent tube *J. Chromatog.* **178**: 79-90.
6. JANAK, J., RUŽIČKOVÁ, J. & NOVÁK, J. 1974. Effect of water vapour in the quantitation of trace components concentrated by frontal gas chromatography on Tenax GC *J. Chromatog.* **99**: 689-696.
7. MELCHER, R.G., LANGNER, R.R. & KAGEL, R.O. 1978. Criteria for the evaluation of methods for the collection of organic pollutants in air using solid sorbents. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **39**: 349-361.
8. BRUNER, F., CICCIOGLI, P., CRESCENTINI, G. & PISTOLESI, M.T. 1973. Role of the liquid phase in gas-liquid-solid chromatography and its influence on column performance. An experimental approach. *Anal. Chem.* **45**: 1851-1859.
9. DI CORCIA, A. & LIBERTI, A. 1976. Gas liquid solid chromatography. In R.A. Keller & G.C. Giddings, (Eds.) *Advances in Chromatography*, vol. XIV, Marcel Dekker Inc. New York.
10. BRUNER, F., BERTONI, G. & CRESCENTINI, G. 1978. Critical evaluation of sampling and GC analysis of halocarbons and other organic air pollutants *J. Chromatog.* **167**: 399-407.

## Utilizzazione dei tessuti di carbone nei prelievi di vapori organici

F. BENVENUTI (a), G. DEVITOFRANCESCO (b), C. FURNARI (b) e A. SALERNO (a)

(a) E.N.P.I. - Centro Studi e Controlli, Monteporzio Catone (Roma)

(b) Istituto di Medicina del Lavoro, Università di Roma

Il campionamento « dinamico » di gas e vapori presenti nell'atmosfera su adsorbenti solidi pone alcuni problemi e presenta ragioni di incertezza circa l'accuratezza del prelievo stesso. Essenzialmente ciò deriva dalla circostanza che sul processo hanno influenza vari parametri e caratteristiche dell'adsorbente (dispersione assiale del letto, sua lunghezza, impacchettamento, velocità di aspirazione e di adsorbimento, porosità, granulometria, diffusività nei micropori, capacità di adsorbimento etc.).

Inoltre si vuole anche fare riferimento a due ben note limitazioni connesse al campionamento su letto adsorbente e cioè la necessità di una speciale attrezzatura (pompa aspirante con annessa presa di potenza o accumulatore) e necessità di una accurata misura del volume o del flusso dell'aria. Questi inconvenienti di carattere pratico sono particolarmente sentiti nel caso di campionatori personali.

Alla maggior parte di questi inconvenienti è possibile ovviare con prelievi non dinamici, utilizzando carbone attivo sotto forma di tessuto.

Dopo prove su vari tipi di « tessuto di carbone » è stato rilevato che le migliori prestazioni, ai fini del campionamento di gas e vapori erano ottenute con il tessuto della « Charcoal cloth Ltd ».

Il tessuto è stato usato in vari tipi di prelievi che qui di seguito illustriamo, apportando in quasi tutti i casi significativi miglioramenti rispetto ai sistemi già in uso.

### 1) *Prelievo ambientale istantaneo di aria.*

Un tassello di 1-2 cm<sup>2</sup> di tessuto è posto in una fiala di volume esattamente noto (p. es. 10 oppure 100 ml) munita di pistone estraibile per mezzo del quale viene aspirata l'aria all'interno. Può essere usato un contenitore

rigido, munito di rubinetto a perfetta tenuta, in cui preventivamente è stato fatto il vuoto. Alternativamente possono usarsi sacchetti di plastica in cui l'aria viene immessa con una siringa, mentre nei contenitori sotto vuoto l'aria viene fatta entrare per apertura del rubinetto. In ogni caso il tassello del tessuto presente adsorbirà le molecole degli inquinanti presenti, e su di esso successivamente verrà fatta l'analisi.

Rispetto al sistema precedente del prelievo in contenitori senza il tassello di tessuto si ottengono due vantaggi:

a) si evitano le perdite del o degli inquinanti per adsorbimento sulle pareti (contenitori rigidi);

b) si evitano le perdite di inquinanti per permeazione (sacchetti di plastica);

c) si concentra sul tassello l'inquinante, facilitando con ciò notevolmente la successiva analisi.

## II) *Prelevi non istantanei.*

Un tassello di 1-2 cm<sup>2</sup> di tessuto di carbone è posto in un contenitore del volume esattamente misurato (tra 50 e 100 ml). Il contenitore è collegato con l'esterno attraverso un tubo calibrato, per mezzo del quale si stabilirà, per diffusione, l'equilibrio tra l'esterno e l'interno del contenitore, rispetto alle concentrazioni. Il processo è regolato dalla legge di Fick:

$$F = - D \frac{dc}{dz}$$

dove: F = flusso molecolare [ $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^2 \cdot \text{sec}}$ ],

D = coefficiente di diffusione [ $\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$ ],

c = concentrazione gas [ $\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$ ],

z = distanza nella direzione della diffusione (cm).

e la quantità del gas trasferito all'interno del contenitore sarà data da:

$$Q = F A t$$

dove: Q = quantità di gas trasferita [mole],

A = sezione del tubo [cm<sup>2</sup>],

t = tempo [sec].

Dalle relazioni riportate si otterrà il tempo necessario perché si raggiunga l'equilibrio della concentrazione del gas all'interno del contenitore e che dipende dalle dimensioni del tubo adduttore calibrato. Il tessuto è eluito ed analizzato successivamente.

Questa forma di prelievo si presta, come è ovvio, per la semplicità e comodità della apparecchiatura, in special modo per campionamenti personali.

### III) *Prelievi con tessuto impregnato.*

Il tessuto di carbone si presta in modo particolare ai trattamenti di impregnazione, per le sue caratteristiche di struttura e proprietà meccaniche. Questa tecnica, come è noto, è raccomandabile nella captazione di quei vapori verso i quali l'adsorbente denota scarsa efficienza di trattenimento, avendosi in tal modo la sostituzione del fenomeno generale dell'adsorbimento fisico con quello specifico del chemiadsorbimento.

Con il tessuto impregnato con NaOH 0,1 N è stato possibile fermare, con alta efficienza, nebbie e gas acidi ( $H_2SO_4$ , HCl). È stata accertata una capacità di trattenimento, con tre dischi di tessuto, di circa otto volte rispetto a quella, nelle stesse condizioni, con filtri asciutti, ed assommante al 10 % del peso del tessuto.

### IV) *Prelievo con tessuto per analisi I.R.*

In alcuni casi favorevoli (alte concentrazioni di contaminanti, sostanze con elevato assorbimento nello spettro I.R.) l'uso del tessuto di carbone può permettere di utilizzare una tecnica diversa da quella comune in questi casi della gas-cromatografia. Il prelievo è fatto su due liste di tessuto di carbone di 5 cm  $\times$  1 cm secondo uno dei metodi descritti: queste sono analizzate mediante spettrofotometria I.R. con riflessione multipla interna, appoggiandole sulle due facce di un cristallo di germanio o KSR-5 o cloruro o bromuro di argento, evitando il desorbimento ed ottenendo uno spettro di assorbimento che permette il riconoscimento immediato della sostanza.

# La determinazione dei vapori di solventi con carbone attivo: efficienza di deadsorbimento

L. POZZOLI, D. COTTICA e S. GHITTORI

*II Cattedra di Medicina del Lavoro, Fondazione Clinica del Lavoro, Università di Pavia  
Centro Ricerche di Fisiopatologia e Sicurezza del Lavoro*

La determinazione dei vapori di solventi aerodispersi mediante l'impiego di fiala di carbone attivo presenta nella procedura di analisi un momento ben preciso e delicato che è quello del deadsorbimento con solvente nel caso specifico trattato (solfuro di carbonio), delle sostanze adsorbite.

Vari AA. sono ben d'accordo nell'affermare che il recupero (ossia la quantità di sostanza deadsorbita in rapporto a quella effettivamente adsorbita) varia non solo da una sostanza ad un'altra, ma anche, per una stessa sostanza, in relazione alle condizioni ambientali di prelievo, alle caratteristiche del carbone attivo in uso, alla quantità in assoluto della sostanza fissata sul carbone, al fatto che la sostanza in esame sia sola o in miscela con altre [1-4].

Il metodo che proponiamo risulta sganciato da ogni possibile variazione dovuta ai motivi esposti, è estensibile alla maggior parte dei solventi (siano essi presenti singolarmente o in miscela con altri), è riferibile ad ogni singola fiala che rappresenta un campione di riferimento o un campione prelevato in campo, è specifico ma per un determinato tipo di carbone.

## PARTE TEORICA

Il solfuro di carbonio e il carbone attivo si comportano nei confronti di un solvente come due fasi immiscibili per cui il solvente in esame si distribuisce in queste due fasi secondo un coefficiente di distribuzione (detto anche coefficiente di ripartizione) che è un particolare tipo della costante d'equilibrio ed è essenzialmente eguale al rapporto delle solubilità relative del solvente in esame nelle due fasi, ossia al rapporto delle specifiche concentrazioni [5, 6].

Risulta pertanto:

$$(1) \quad K = \frac{C_s}{C_c}$$

in cui:  $C_s$  = concentrazione del solvente nel solfuro di carbonio.

$C_c$  = concentrazione del solvente nel carbone attivo.

Una applicazione pratica di tale ipotesi può essere la seguente: due eluizioni successive da una stessa fiala, di carbone attivo, che avvengono con le stesse caratteristiche chimico-fisiche, permettono di impostare due eguaglianze in cui compare  $R$  (recupero), rendendone agevole il calcolo.

Infatti, tenendo presente la [1] e ricordando la formula del recupero  $R$ :

$$(2) \quad R = \frac{q_1}{Q}$$

in cui:  $q_1$  = quantità di sostanza deadsorbita con la prima eluizione,

$Q$  = quantità di sostanza adsorbita sul carbone attivo,

possiamo scrivere, per la prima eluizione:

$$(3) \quad K = \frac{V_c q_1}{V_s (Q - q_1)}$$

in cui:  $V_c$  = volume del carbone attivo,

$V_s$  = volume del solfuro di carbonio,

$Q - q_1$  = quantità di sostanza che rimane sul carbone dopo la prima eluizione,

e per la seconda eluizione:

$$(4) \quad K = \frac{V_c q_2}{V_s [Q - (q_1 + q_2)]}$$

in cui:  $q_2$  = quantità di sostanza deadsorbita con la seconda eluizione,

$Q - (q_1 + q_2)$  = quantità di sostanza che rimane sul carbone attivo dopo la seconda eluizione.

Dalla identità di  $K$ , risulta la eguaglianza:

$$(5) \quad \frac{q_1}{Q - q_1} = \frac{q_2}{Q - (q_1 + q_2)}$$

in cui, dividendo per  $Q$  il numeratore e denominatore della prima frazione e ricavando  $Q$  dalla (2), e sostituendo a  $q_1/Q$ ,  $R$  si ha:

$$(6) \quad \frac{R}{1-R} = \frac{q_2}{\frac{q_1}{R} - (q_1 + q_2)}$$

Risolvendo la (6) rispetto ad R si ha finalmente:

$$(7) \quad R = 1 - \frac{q_2}{q_1}$$

Risulta quindi evidente che  $q_2/q_1$  per una stessa sostanza ma per campioni diversi può non essere costante, però ad ogni valore di  $q_2/q_1$  corrisponde un valore di R che è quello reale riferito allo specifico campione in esame.

L'equazione (7) mantiene la propria validità in condizioni ideali; in pratica vi possono essere delle cause che possono modificare più o meno marcatamente tale comportamento come, per esempio, la variazione nei volumi impiegati di carbone e di solfuro di carbonio, la presumibile esistenza di reazioni secondarie tra carbone e sostanza, le eventuali reazioni collaterali tra varie sostanze quando sono presenti contemporaneamente.

L'equazione (7) ha pertanto necessità di una robusta sperimentazione.

#### PARTE SPERIMENTALE

Abbiamo preparato in tempi diversi fiale standard di carbone attivo, ossia fiale con adsorbite quantità note di sostanze, con il doppio sistema della iniezione diretta e della esposizione in una camera in cui è stata predisposta una atmosfera a concentrazione nota e controllata di una specifica sostanza. In questo modo risulta noto Q; dalle due eluizioni successive della fiala, ambedue eseguite in condizioni standard, si determina  $q_1$  e  $q_2$ ; dalla [2] si calcola R e dalla [7] se ne verifica l'identità con  $q_2/q_1$ .

Al fine di realizzare la seconda eluizione con le stesse caratteristiche chimico-fisiche della prima, il solfuro di carbonio della prima eluizione dopo la analisi viene versato lasciando però il carbone lievemente imbibito dello stesso solfuro; immediatamente viene aggiunto un secondo eguale quantitativo di solfuro di carbonio che viene analizzato con la stessa procedura del primo.

Le esperienze sono state condotte con 18 sostanze maggiormente impiegate nelle industrie e sono: esano - toluolo - xilolo - stirolo - acetone - MEK - MIBK - acetati di metile, etile, butile (normale e iso), propile (normale e iso) - alcoli etilico, butilico (normale), propilico (iso) - tricloroetani, tricloroetilene.

Le sostanze sono state provate singolarmente e anche in miscela per un complesso di 124 determinazioni. È stata messa in grafico la distribuzione

dei dati riportando sulla ordinata il valore del rapporto  $q_2/q_1$  e sulle ascisse il valore di R risultante da  $q_1/Q$ .

La distribuzione è rappresentabile con una curva del tipo di quella tracciata in Fig. 1. I parametri della elaborazione secondo Westgard sono i seguenti:

- coefficiente di correlazione . . . . .	0,978
- intercetta . . . . .	1,050
- pendenza . . . . .	1,240

La (7) quindi, con la sostituzione dei parametri teorici con quelli sperimentali diventa:

$$(8) \quad R = 1,05 - 1,24 \frac{q_1}{q_2}$$

Dall'esame della Fig. 1, la regressione risulta lineare nella parte centrale, ossia per valori di R compresi tra 27 % e 88 %.

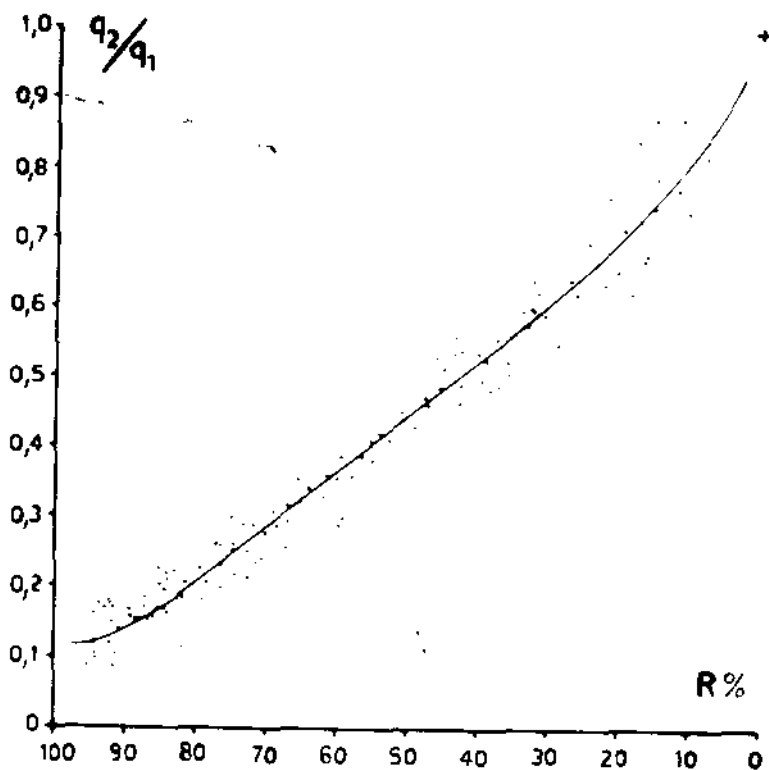


Fig. 1. - Distribuzione dei dati.



Al di là di questo intervallo la retta subisce delle deviazioni. Ciò è spiegabile con queste ipotesi: per valori elevati di  $R$ ,  $q_2$  è abbastanza piccolo per cui assume nei suoi confronti rilevanza la frazione di  $q_1$  che rimane ancora in soluzione del solfuro residuo dopo la prima eluizione e il suo seguente allontanamento; per valori bassi di  $R$ ,  $q_2$  e  $q_1$  sono abbastanza vicini per cui assumono rilevanza eventuali errori analitici. Va da sé che il grafico mette in evidenza la correlazione non lineare nei tratti estremi della regressione. Tali deviazioni però non inficiano la validità del metodo proposto in quanto per valori di  $R$  maggiori dell'88% l'errore di calcolo che si può commettere praticamente è minimo e per valori di  $R$  minori del 27% è consigliabile impiegare un substrato di raccolta più idoneo, d'altro canto già suggerito per composti di tipo alcoolico e amminico, per cui il carbone attivo già non si era dimostrato efficiente.

#### BIBLIOGRAFIA

1. *Analytical Method for Organic Solvent Vapors in Air -- Methods of Air Sampling and Analysis* APHA (Eighteenth Street NW - Washington), 1977.
2. *Organic Solvents in Air*. NIOSH Manual of Analytical Methods, 1974.
3. TAYLOR, G., KUPPEL, R.E. & BRYANT, J.M. 1977. *Documentation of the NIOSH Validation tests*. (Pub. n. 77-185).
4. MELCHER, F., LANGUER, R. & KAGEL, R. 1978. Criteria for the evaluation of methods for the collection of organic pollutants in air using solid sorbent. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* **39**: 349.
5. DOMMER, R. & MELCHER, R. 1978. Phase equilibrium method for determination of desorption efficiencies. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* **39**: 240.
6. STEPHENSON, A. 1979. Comunicazione Congresso ACGIH.

# Determinazione di plastificanti a base di dibutilftalato e di diottilftalato nell'atmosfera di alcuni ambienti di lavoro

A. BIANCHI e G. MUCCIOLI

*Laboratori Chimici ANIC S.p.A., Ravenna*

## 1. PARTE GENERALE

L'uso dei plastificanti è stato introdotto nell'industria quasi parallelamente all'impiego delle materie plastiche. Si tratta di sostanze che, incorporate in alcuni tipi di materie plastiche o di elastomeri, ne modificano e migliorano certe prestazioni o caratteristiche quali la plasticità, la resistenza alla trazione, la lavorabilità, ecc. Si può giungere ad una classificazione tecnologica dividendo i plastificanti in: gelatinizzanti o rigonfianti, indifferenti o non rigonfianti, prodotti aventi proprietà ammorbidenti, prodotti che conferiscono resistenza al gelo.

Questo lavoro prende in considerazione due tipi di plastificanti, dibutilftalato e diottilftalato, che servono generalmente per la lavorazione del cloruro di polivinile (PVC).

Il PVC può essere combinato in varie proporzioni con i plastificanti e l'intima combinazione della resina e del plastificante avviene nell'intervallo di temperatura di 165-175 °C, poiché a quella temperatura i legami intermolecolari nel PVC si allentano, rendendo facile la penetrazione al plastificante. Questo processo viene definito gelificazione. Il plastificante standard usato per il PVC è generalmente il diottilftalato (DOP), meglio definito chimicamente come di-2-etilftalato. Viene utilizzato molto spesso anche il dibutilftalato. Le proprietà dei due prodotti sono riportate in Tab. 1.

La pericolosità di tali prodotti per la salute dell'uomo ed in particolare dei lavoratori e degli addetti che stazionano negli ambienti di lavoro ove vengono utilizzati, è nota da tempo ed in questi ultimi anni se ne è accertato ulteriormente il rischio, tanto da costringere le autorità preposte all'igiene industriale a ridurre i limiti di concentrazione ammissibile ai valori riportati in Tab. 2 (ACGIH-1678).

TABELLA 1

## Proprietà del diottilftalato e del dibutilftalato

PROPRIETÀ	Unità	Diottilftalato	Dibutilftalato
Campo di distillazione . . . . .	°C	≅ 95 % dist. 263 ÷ 268	≅ 95 % dist. 212 ÷ 215
Densità a 20/4 °C . . . . .	g/ml	0,983 --- 0,984	1,046 --- 1,047
Indice refr. n <sub>D</sub> 20 °C . . . . .	—	1,487	1,493
Viscosità a 20 °C . . . . .	cp	77 --- 82	20 --- 22
Flash-point (Penski-Martens). . . . .	°C	circa 200	circa 170
Volatilità: 2h a 130 °C . . . . .	%	≅ 0,2	≅ 2

TABELLA 2

## Limiti di concentrazione ammissibili

PRODOTTI	Valori adottati TWA-mg/m <sup>3</sup>	Valori provvisori STEL-mg/m <sup>3</sup>
Dibutilftalato . . . . .	5	10
Diottilftalato . . . . .	5	10

Poiché i due plastificanti in esame vengono utilizzati sia in fase di controllo analitico, sia in fase di lavorazione industriale, si è resa necessaria una indagine conoscitiva per accertarne la presenza quali-quantitativa nei vari ambienti di lavoro. A tale scopo sono stati messi a punto due metodi analitici, basati su indagini differenziate, una gas-cromatografica a ionizzazione di fiamma ed una seconda con l'ausilio della cromatografia liquida ad alta pressione (HPLC), dopo aver fatto assorbire l'atmosfera degli ambienti di lavoro in un adatto solvente.

Esiste da tempo una copiosa letteratura sulla determinazione dei plastificanti in genere [1, 2] che interessa soprattutto la valutazione diretta oppure tramite estrazione di questi prodotti nelle materie plastiche che li contengono [3, 4]. Più scarsi sono i lavori riguardanti la determinazione di tali prodotti nell'aria mediante la gascromatografia [5] e solo recentemente alcuni autori hanno preso in considerazione l'impiego della cromatografia liquida [6-8] per un'indagine quantitativa di uno dei due plastificanti da noi considerati, ma non sotto l'aspetto di igiene industriale.

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1. *Tecnica del campionamento e preparazione del campione.*

La metodica di campionamento si basa sul classico prelievo della atmosfera che viene fatta gorgogliare attraverso un adatto solvente (cloroformio) per bloccare totalmente i due plastificanti, con la assicurazione dell'assorbimento completo tramite due bottiglie, dotate di setto poroso, poste in serie.

#### 2.1.1. *Metodo A.*

Una parte della soluzione cloroformica ottenuta viene utilizzata direttamente per la determinazione tramite gas-cromatografia a ionizzazione di fiamma.

#### 2.1.2. *Metodo B.*

Una porzione di 10 ml della stessa soluzione cloroformica viene portata in capsula di vetro, su bagno d'acqua per evaporare totalmente il solvente; il residuo viene ripreso con 1 ml di alcool metilico e la soluzione ottenuta viene utilizzata per la determinazione tramite cromatografia liquido-liquido in *reverse-phase*.

### 2.2. *Sensibilità dei metodi analitici*

La minima quantità rilevabile dei due plastificanti, utilizzando entrambi i metodi analitici, è < di 0,25 mg in assoluto.

### 2.3. *Determinazione analitica*

#### 2.3.1. *Metodo A. Determinazione mediante gas-cromatografia a ionizzazione di fiamma (FID).*

La soluzione cloroformica, preparata secondo quanto indicato al punto 2.1.1, viene utilizzata iniettandola direttamente nell'apparecchio e seguendo le condizioni indicate qui di seguito:

Apparecchiature: Gas-cromatografo a doppia colonna, con rivelatore a ionizzazione di fiamma.

Colonna gas-cromatografica: tubo in vetro lungo 0,7 m,  $0,6 \times 4$  mm, riempito con SE 30 all'1,5 % su Chromosorb G DMCS — 80-100 mesh.

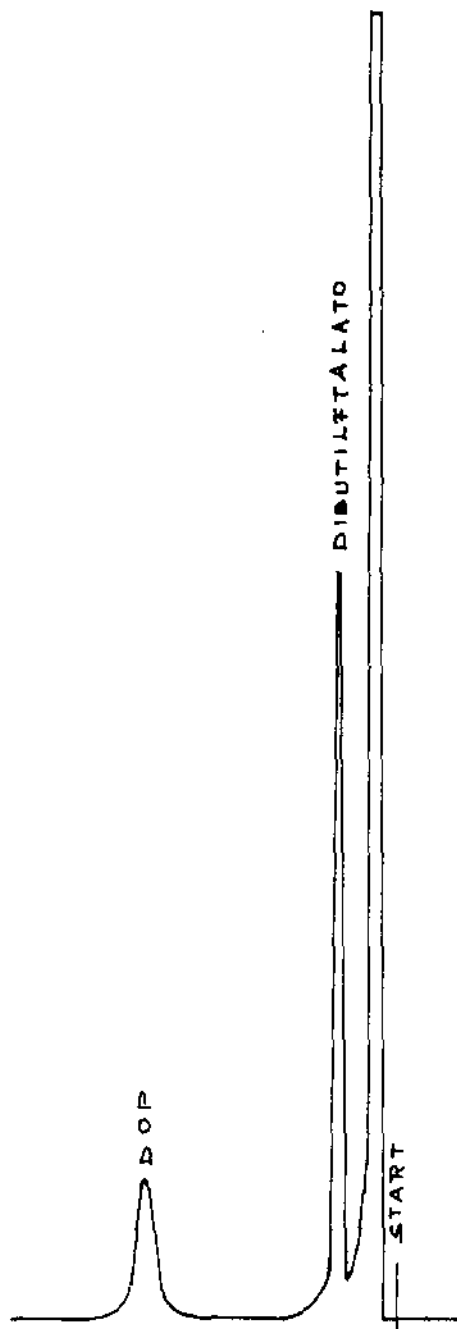


Fig. 1. --- Gas cromatografia -  
Cromatogramma degli standard

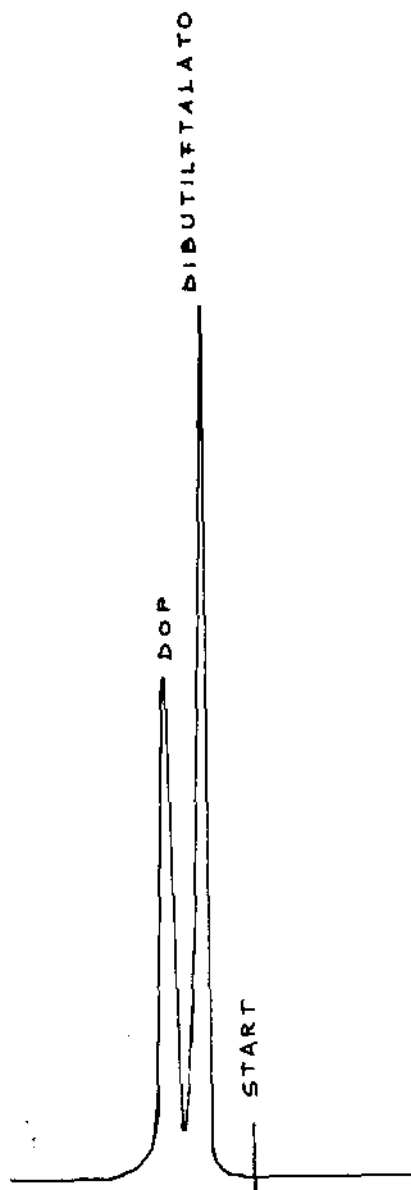


Fig. 2. --- Cromatografia liquida -  
Cromatogramma degli standard

**Condizioni operative:**

Temperatura della colonna	= 210 °C
Temperatura dell'iniettore	= 225 °C
Temperatura del detector	= 230 °C
Gas di trasporto	= Azoto, flusso 25 ml/min
Registratore	= F.S 1 mv. carta 0,5 cm/mm
Quantità iniettata	= 1 $\mu$ l
Gas-cromatogramma degli standards	= Fig. 1.

**2.3.2. Metodo B. — Determinazione mediante cromatografia HPLC (reverse-phase).**

La soluzione metanolica, preparata come indicato al punto 2.1.2, viene utilizzata per l'analisi, seguendo le condizioni specificate qui di seguito:

Apparecchiatura: Cromatografo liquido-liquido PERKIN-ELMER Mod. 601.

Colonna cromatografica reverse-phase di SIL-X1-ODS, lunghezza cm 25 o 4,6 mm/.

Eluente: miscela isocratica metanolo 79 %, acqua 21 % flusso: 1 ml/min.

Detector: spettrofotometro UV tipo LC 55 P.E.  $\lambda = 230$  nm.

Sensibilità: 0,1 AUFS (*adsorbance unity full scale*).

Quantità introdotta: 10  $\mu$ l.

Cromatogramma degli standards: Fig. 2.

**2.3.3. Identificazione qualitativa dei componenti.**

L'identificazione qualitativa dei componenti presenti nel campione in esame viene effettuata confrontando i tempi di ritenzione dei singoli componenti con quelli riportati nei cromatogrammi di Fig. 1 e Fig. 2.

**2.3.4. Valutazione quantitativa.**

Dal valore rilevato delle aree dei picchi, in mm<sup>2</sup>, per quanto riguarda il metodo A e dal valore delle altezze dei picchi, in mm, con riferimento al metodo B, si risale mediante curva di taratura alle concentrazioni dei plastificanti nell'aria in esame.

**BIBLIOGRAFIA**

1. MEISE, W., OSTROMOV, 1964. Infrared spectroscopic identification of plasticisers in extracts of plastics. *Kunststoffe*, **54**: 213-216.
2. LICOTI, I., PIACENTINI, R. & BONOMI, G. 1964. Identification of plasticisers added to poly (vinyl chloride) composition. *Rass. Chim.* **16**: 3-10.

3. BUNTING, W., & WALKER, E.A. 1967. Quantitative determination of trace amounts of some dialkyl phthalates by gas-liquid chromatography. *Analyst*. **92**: 575-577.
4. NORWITZ., ARATOFF. 1971. Determination of dimethyl, diethyl and dibutyl phthalate in small double-based propellents by gas-chromatography. *J. Chromat. Sci.* **9**: 682-687.
5. GIAM CHAN NEFF. 1975. Rapid and inexpensive method for detection of polychlorinated biphenyls and phthalates in air. *Analyt. Chem.* **47**: 2319-2320.
6. PERSIANI, CUKOR. 1975. HPLC method for the determination of phthalate esters in polymeric lacquers. *J. Chromat.* **109**: 413-417.
7. OTSUKI. 1977. Reversed - phase adsorption of phthalate esters from aqueous solutions and their gradient elution using a HPLC. *Chromatography. J. Chromat.* **133**: 402-407.
8. STEPHEN, C. AMUNDSON. 1978. Determination of di (2-ethylhexil) phthalate, mono (2-ethylhexil) phthalate and phthalic acid by HPLC. *J. Chromat. Sci.* **16**: 170-173.