La sedimentazione nell'aria delle particelle respirabili: studio delle traiettorie durante i prelievi

A. ALTIERI (a) P. BELLOTTI (b) P. F. BIAGI (b) e P. VALERI (b)

(a) *Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del S. Cuore, Roma*
(b) *Istituto di Geologia e Paleontologia, Università degli Studi di Roma*

I prelievi di campioni per la determinazione degli inquinanti dispersi nell'atmosfera degli ambienti di lavoro prevedono generalmente l'aspirazione di un volume noto dell'aria stessa. Nella meccanica del prelievo influiscono, oltre alle variabili relative alle tecniche utilizzate, anche le caratteristiche sedimentologiche delle particelle, quali granulometria, densità, coefficiente di forma, nonché le condizioni microclimatiche, quali densità, umidità e velocità dell'aria.

Nel presente lavoro si è affrontato il problema da un punto di vista matematico, tenendo conto dei vari parametri interagenti e valutandone la importanza relativa.

Le particelle che formano oggetto di studio in materia di igiene industriale hanno diametro compreso tra 0,5 μ e 30 μ. Nel nostro studio sono state considerate particelle di diametro compreso tra 0,5 μ e 5μ (frazione respirabile); per queste infatti è possibile considerare il moto di sedimentazione laminare e la trattazione matematica è più agevole. Al di sopra di 5 μ, infatti, la particella tende a sedimentare con moto turbolento, mentre al di sotto di 0,5 μ le particelle risentono in modo notevole degli effetti del moto browniano (Tab. 1).

Nei limiti considerati il moto di sedimentazione è regolato dalla legge di Stokes e cioè:

$$r = \sqrt{\frac{f \eta h}{2 g \rho' t}} \qquad (1)$$

in cui

r = raggio della particella;
η = viscosità del mezzo;
h = spazio percorso;

t = tempo impiegato a percorrere h;
g = accelerazione di gravità;
$\rho' = \rho_p - \rho_a$ = densità apparente della sostanza analizzata;
f = coefficiente di forma (nel caso di corpi sferici $f \simeq 9$).

TABELLA 1

Rapporto percentuale del moto di una particella per effetto browniano e per effetto della gravità. Per particelle di $\rho = 2\ g/cm^3$ in aria a 1 atm. e 21 °C

d (μ)	Effetto browniano %	Effetto della gravità %
0,1	94,44	5,56
0,25	69,27	30,73
0,5	30,95	69,05
1,0	7,83	92,17
10,0	0,11	99,89

Contemporaneamente alla sedimentazione le particelle sono soggette all'aspirazione e si suppone che la velocità di aspirazione non superi la soglia di turbolenza del fluido data da:

$$\sqrt{c} = \frac{R\,\eta}{r\,\rho_a} \qquad (2)$$

dove

R (numero di Reynold) = 1200;
r = raggio del tubo;
η = viscosità del fluido;
ρ_a = densità del fluido.

Tali limiti in effetti non si raggiungono nelle comuni tecniche di prelievo. Infatti in un prelevatore con sezione aspirante di 1 cm^2, usato con velocità di 10 l/min si raggiunge la velocità di 166,67 cm/sec, che è molto minore della velocità limite, pari in questo caso a 320,36 cm/sec.

In tali condizioni, riferendoci ad un sistema biortogonale x, y con l'origine coincidente con il centro di aspirazione (supposto puntiforme),

le particelle percorrono delle traiettorie (3) (4) descritte dalla seguente equazione:

$$\left(\alpha x^2 + C\right)\left(y\sqrt{x^2 + y^2} + x^2 + y^2\right) - 2x^2 = 0 \qquad (3)$$

in cui C ed α sono dei parametri. Il primo è relazionato alla distanza della particella dall'asse y all'inizio del prelievo; i suoi limiti di variazione sono $0 < C < 4$. Il secondo dipende da molti fattori come è indicato dalla seguente relazione:

$$\alpha = \frac{d^2 t g 2\pi \rho'}{f V \eta} \qquad (4)$$

in cui

d = diametro della particella;
t = tempo di aspirazione;
g = accelerazione di gravità;
V = volume aspirato;
η = viscosità dell'aria;
$\rho' = \rho_p - \rho_a$ = densità apparente della particella in aria;
f = coefficiente di forma.

Un esempio di traiettorie, tracciate per un fissato valore del parametro α, è visibile nella Fig. 1.

Il volume di aria aspirato è quello contenuto in una sfera avente centro nel punto di aspirazione. A causa però del moto relativo delle particelle in sedimentazione nell'aria, la forma del volume in cui sono racchiuse le particelle effettivamente aspirate, delimitato da una superficie chiamata superficie limite, è un elissoide; il suo volume coincide (a meno di pochi %) con quello di aria aspirato e quindi è condizionato, a parità di velocità di prelievo, dal tempo di aspirazione.

A sua volta, a parità di tempo di aspirazione, la forma dell'ellissoide e quindi della superficie limite è determinata dal parametro α.

Come appare dalla relazione (4) la variazione del diametro d è quella che ha influenza maggiore su α; comunque anche variazioni della densità ρ_p, del fattore di forma f e del termine $\frac{t}{V}$ (cioè della velocità di aspirazione) influenzano tale parametro.

I termini ρ_a ed η hanno scarsa influenza attesa la loro piccola dipendenza dagli enti macroscopicamente variabili (temperatura e pressione).

Nella Fig. 2 sono tracciate le sezioni delle superfici limite nel piano x, y per particelle sferiche di quarzo in aria a temperatura di 18 °C, densità di 0,001213 g/cm^3, viscosità di $182{,}7.10^{-6}\rho_{poises}$ con una velocità di aspirazione di 10 l/min rispettivamente per una durata dell'aspirazione di 10 min e 20 min;

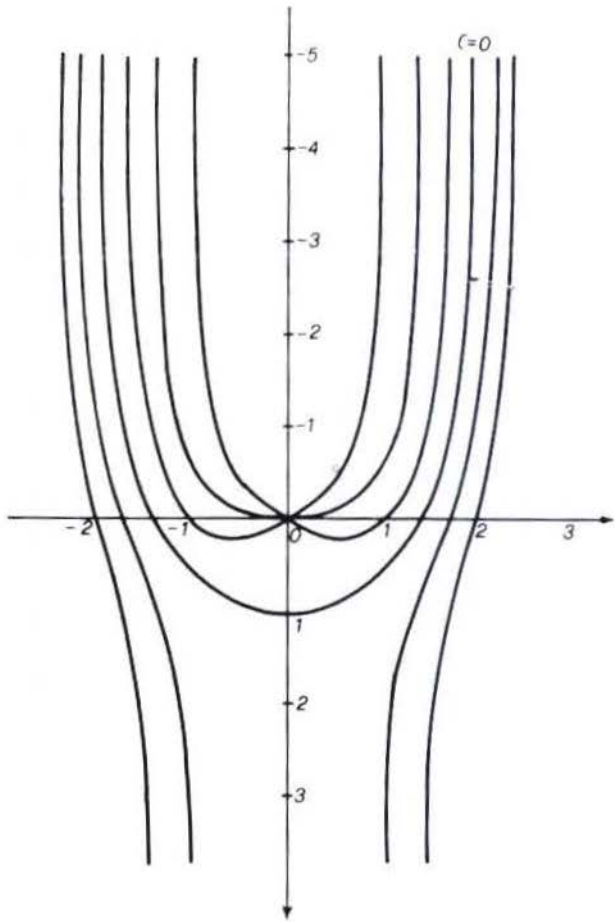


Fig. 1. — Esempi di traiettorie percorse da particelle di un fissato diametro in sedimentazione in aria sotto l'azione contemporanea di un centro di aspirazione.

i diametri considerati vanno da 1 μ a 5 μ. In Fig. 3 è riportato il parametro α in funzione del diametro nelle condizioni di lavoro suddette.

Come è evidente dalla Fig. 2, a parità di velocità di aspirazione, aumentando il tempo di aspirazione, le superfici limite si allungano verso l'alto marcando di più la differenziazione in funzione dei diametri; cioè i rapporti relativi fra prelievi di diversa durata sono modificati fra le varie classi granulometriche. In particolare prelievi di brevissima durata (dell'ordine dei secondi) non comportano differenziazioni apprezzabili nelle superfici limite delle diverse frazioni granulometriche.

Quanto detto è evidenziato quantitativamente nella Fig. 4 dove sono diagrammate le altezze massime delle n superfici limite in funzione del diametro

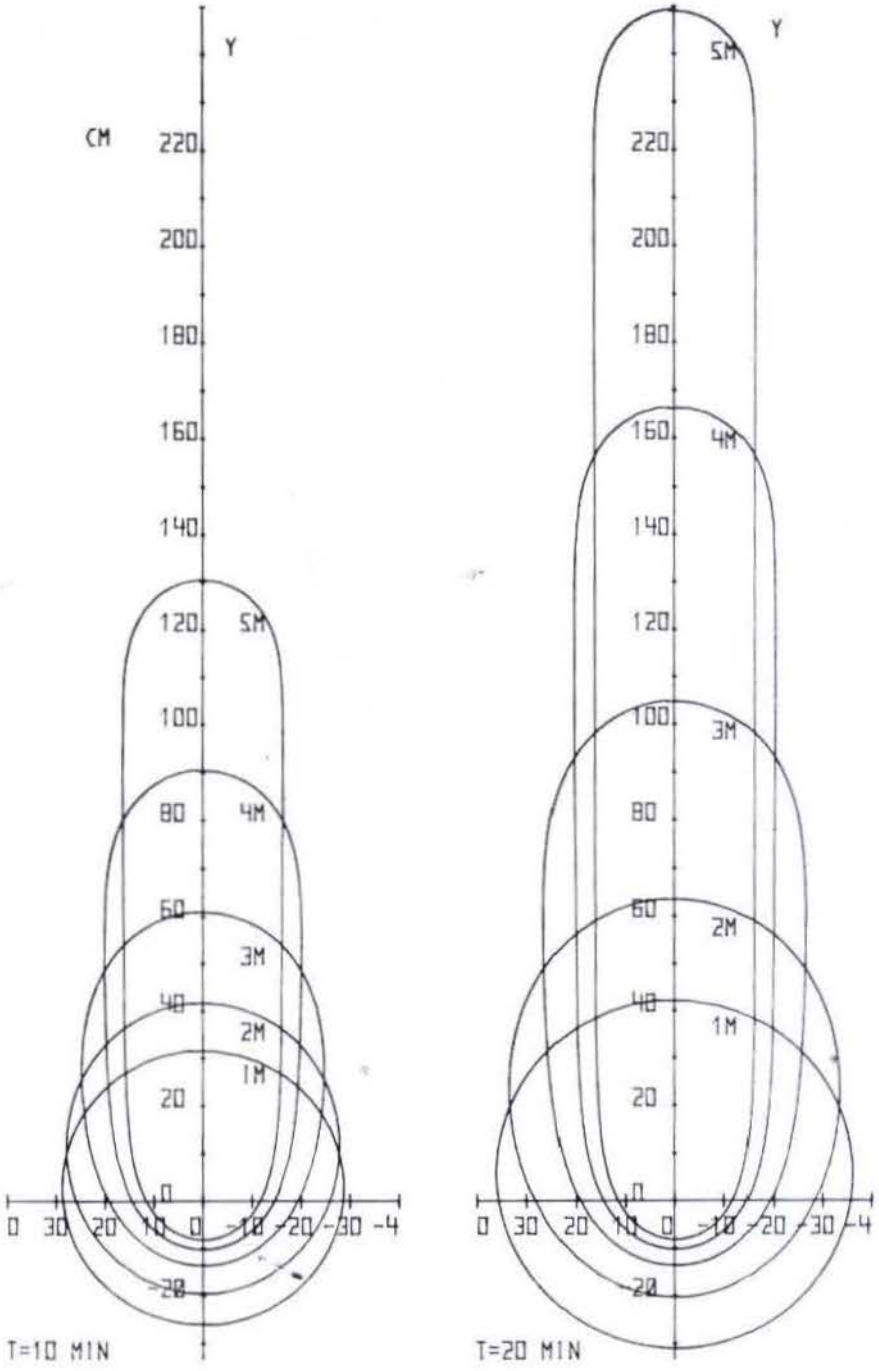


Fig. 2. – Sezioni delle superfici limite nel piano x, y per particelle sferiche di quarzo in aria per una durata della aspirazione rispettivamente di 10 min e 20 min.

al variare della durata del prelievo, a parità delle altre condizioni di lavoro (quelle relative alla Fig. 2). Gli altri fattori intrinsechi che influenzano sono: la natura e la forma delle particelle aspirate.

In termini qualitativi possiamo affermare che (a parità di diametro ed altri termini) particelle di densità maggiore precipitano con velocità maggiore

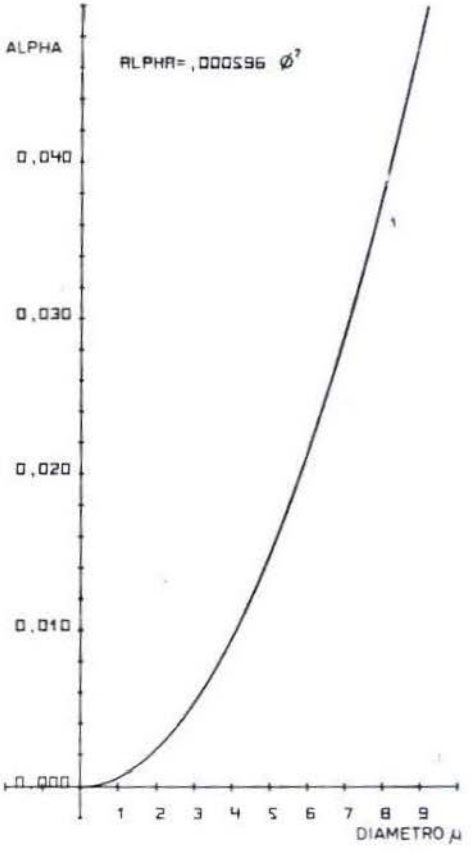


Fig. 3. — Grafico del parametro α in funzione del diametro di particelle sferiche di quarzo.

e quindi le loro superfici limite saranno più allungate verso l'alto e che una particella tetraedrica o lamellare sedimenta con velocità minore di una sferica, mentre una aghiforme ha una velocità di caduta maggiore con conseguente modificazione delle superfici limite.

Resta inteso che tutto quanto esposto è valido considerando che il mezzo in cui le particelle cadono sia in quiete. In pratica movimenti di breve durata non modificano significativamente l'equilibrio del sistema; nel caso invece di spostamenti persistenti del mezzo, come l'azione del vento, la velocità

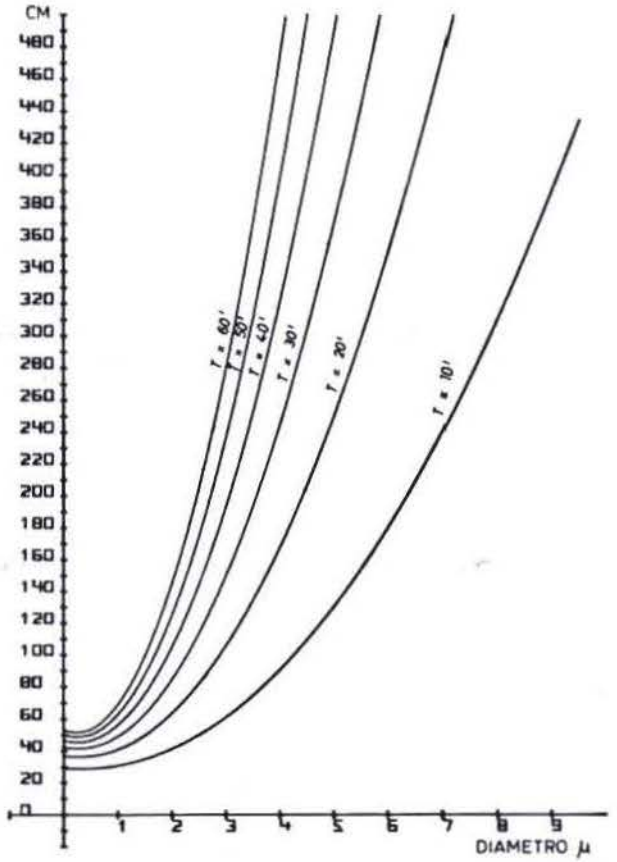


Fig. 4. — Quote massime delle superfici limite per particelle sferiche di quarzo in funzione del diametro.

di caduta delle particelle può divenire trascurabile e l'asse maggiore delle superfici limite tende ad allinearsi con la direzione del vento.

In conclusione, alla luce di quanto esposto, il solo prelievo ponderale non appare significativo senza lo studio della granulometria presente.

Riassunto. — Sono esposti i risultati della trattazione matematica della dinamica delle particelle in sedimentazione durante prelievi in aria. Viene evidenziata l'influenza della durata del prelievo e delle caratteristiche granulometriche degli inquinanti sulla zona volumica che li contiene, con particolare riferimento alla massima altezza di prelevamento. Si presuppone che il mezzo in cui le particelle sedimentano sia in quiete.

Summary (*Sedimentation dynamics of respirable particles in the air during the drawings*). — The results of the mathematical treatment about the dynamics of the sedimenting particles during the drawings occurring in the

air are reported. It is also stressed the influence of the drawing length and of the grain–size characteristics of the polluting agents on them, referring in particular to the drawing maximum height.

It is supposed that the medium in which the particles fall is at rest.

BIBLIOGRAFIA

1. Abramowitz, M. & Stegun, I. A. 1964. *Handbook of Mathematical Functions.* U. S. Government Printing Office, Washington.

2. Allen, T. 1974. *Particle Size Measurement*, Chapman and Hall LTD., London.

3. Bellotti, P., Biagi, P. F. & Valeri, P. 1974. Sedimentation mechanics in the sedimentation cylinder and in the Andreasen pipette. A theoretical and experimental relationships (in corso di stampa).

4. Cotecchia, V. 1952. Il metodo della pipetta nelle analisi granulometriche di peliti, errori e correzioni. *Ric. Sci.* **10**: 1937–1944.

5. Brocco, D. & Greco, P. 1973. Determinazione del materiale particellare nell'atmosfera. *Ann. Ist. Super. Sanità.* **9**: 466–476.

6. Davies, C. N. 1968. The entry of aerosol into sampling tubes and heads. *Brit. J. Appl. Phys.* (*J. Phys. D.*). Vol. I (2).

Aspetti peculiari del campionamento di vapori su adsorbenti

F. BENVENUTI (*a*), G. DEVITOFRANCESCO (*b*), e M. CAPONI (*a*)

(*a*) *Centro Studi e Controlli, ENPI, Monte Porzio Catone (Roma)*
(*b*) *Laboratorio Inquinamento Atmosferico, CNR, Roma*

INTRODUZIONE

L'utilizzazione dei tubi di carbone (o altro adsorbente) per il campionamento di vapori presenta, accanto a vari vantaggi, alcune difficoltà che portano ad incertezze ed errori. Queste difficoltà, come è noto, riguardano i flussi di aspirazione, le concentrazioni dei vapori presenti nell'aria, la percentuale di desorbimento, ecc.

Un caso particolare è costituito dalla presenza, con i vapori, di aerosol condensati (dovuti alla utilizzazione di solventi e vernici nebulizzati). In questo caso si hanno percentuali molto basse di captazione e con variazioni che ne inficiano la ripetibilità. Le ragioni di ciò sono da ricercarsi nel comportamento delle particelle di differente granulometria di fronte ai due processi microfisici alla base del campionamento degli aerosol su un letto adsorbente: cattura aerodinamica (impatto) e diffusione [1, 2]. Di fronte a questi due processi, con l'aumento della granulometria (cioè con l'aumento della massa) le particelle risentono sempre meno degli effetti derivanti dal movimento browniano, mentre, al contrario, l'aumento della massa delle particelle comporta che esse subiscano, in misura sempre maggiore, gli effetti inerziali (impatto). Nello spettro granulometrico esiste un intervallo in cui si avrà la minima efficienza di campionamento per l'abbassamento del rendimento dovuto alla diffusione, non ancora compensato dall'aumento della efficienza derivante dagli effetti inerziali [3].

PARTE SPERIMENTALE

Per verificare questo andamento sono state condotte alcune prove nelle quali si voleva accertare il rendimento di captazione utilizzando contemporaneamente due linee di campionamento: la prima costituita da un filtro cellu-

losico seguito da un tubicino di carbone, la seconda costituita da un tubicino di carbone seguito da un filtro e successivamente da un secondo tubicino. Le cartucce contenevano 600 mg di carbone attivo avente un'area superficiale di 1.400 m^2/g ed una granulometria compresa tra 20 e 40 mesh. I solventi erano nebulizzati con le normali pistole a spruzzo utilizzate comunemente nell'industria, la granulometria delle particelle costituenti l'aerosol era compresa tra 0,6 e 1,8 μ di diametro, con minime differenze tra le varie sostanze nebulizzate. I flussi di aspirazione sono stati di 100 cm^3 al minuto e di 50 cm^3 al minuto, corrispondenti a velocità lineari di 7 cm al secondo e 3,5 cm al secondo rispettivamente. Davanti alle due linee di prelievo, distanti tra di loro circa 10 cm, era posta una camera ove era concentrato l'aerosol. Subito dopo le prove sia i filtri che il carbone delle cartucce erano trasferiti in provette con quantità fisse di eluente (CS) e successivamente si effettuava l'analisi gas–cromatografica, che permetteva di conoscere le quantità delle sostanze fermate sulle varie parti costituenti le due linee di prelievo. Nel caso delle prove di campionamento riguardanti gli olii minerali era effettuata una determinazione gravimetrica.

I risultati mostrano che:

1) il rendimento di captazione è quasi sempre maggiore per la cartuccia di carbone preceduta dal filtro rispetto a quella della linea in cui l'aria entra senza filtrazione;

2) passando da sostanze altobollenti a sostanze con punto di ebollizione più basso, si ha una diminuzione della percentuale presente sul filtro;

3) con l'aumento della volatilità aumenta la percentuale fissata dalla capsula non preceduta dal filtro;

4) nello stesso tempo diminuisce la quantità di sostanza che si ferma sul filtro successivo alla capsula.

Come è facile osservare, e come era logico attendersi, gli effetti e quindi i rendimenti di questi prelievi non possono generalizzarsi. Ciò perché alle azioni fisiche già ricordate, ed i cui effetti bisogna in ogni caso tenere presenti, si devono sommare quelle derivanti dalle proprietà chimiche e chimico–fisiche delle sostanze. Essenzialmente bisogna considerare la polarizzabilità e la volatilità delle sostanze stesse. Il potenziale di adsorbimento deriva infatti dalle forze di dispersione e dalle forze polari, le une e le altre funzione della polarizzabilità delle molecole adsorbite.

Sul filtro viene trattenuta una grande quantità di sostanza, poiché su di esso sono fermate tutte le goccioline, costituenti l'aerosol. Il flusso di aria entrante ha una concentrazione in vapori inferiore a quella degli strati immediatamente soprastanti il filtro. In tal modo si avrà un'azione di lavamento, con trasporto, allo stato gassoso, della sostanza depositata sul filtro

stesso. Questa azione differirà da sostanza a sostanza depositata in funzione della sua volatilità. La sostanza che meglio rappresenta il processo da un punto di vista strettamente fisico è l'olio minerale (che è stato utilizzato in alcune prove insieme a vari solventi); infatti in tal caso sono pressoché inesistenti gli effetti dovuti alla volatilità ed alla polarizzabilità e pertanto si è di fronte ad un sistema effettivamente costituito da particelle senza la contemporanea presenza del vapore. Il filtro in questo caso capta la totalità della sostanza, con lo stesso flusso e le granulometrie ricordate, il rendimento sulla capsula di carbone è del 38 % (il rimanente 62 % non è dovuto a vapori, ma è costituito da goccioline che hanno attraversato il letto adsorbente). Per una sostanza invece molto volatile si verificherà la volatilizzazione di tutta la sostanza ma anche in tal caso il filtro avrà avuto la sua utilità in quanto avrà permesso alle goccioline, dopo averle fermate, di evaporare investite dal flusso di aspirazione. Si avrà in tal modo la captazione del gas nella successiva cartuccia di carbone.

Inoltre va ricordata l'importanza della velocità del flusso: con la diminuzione della velocità si favorisce in assoluto la captazione dei vapori, in quanto viene ad aumentare il tempo di contatto adsorbente–adsorbato. Tuttavia, come si è già ricordato, la diminuzione della velocità sposta il minimo di efficienza di captazione verso particelle a granulometria maggiore, cioè si ha l'abbassamento dell'efficienza di campionamento in corrispondenza di particelle con massa maggiore.

I dati ottenuti trovano conferma in risultati di prelievi effettuati presso varie industrie, con anomalie sempre diverse in funzione delle sostanze, ma con percentuali consistentemente più basse su adsorbenti rispetto a prelievi in fiale e a determinazioni con fiale rivelatrici.

Si sono volute mettere in evidenza le difficoltà e le incertezze che si incontrano in questo tipo di campionamento allorché sono presenti nell'ambiente inquinanti sotto forma aerosolica. Dai risultati ottenuti sembra tuttavia di poter affermare che la presenza di un ostacolo in grado di fermare gli aerosol e di permetterne quindi la vaporizzazione può essere considerato un efficace sistema in grado di ridurre le perdite della sostanza.

Riassunto. — Nell'ambito della captazione dei vapori per arricchimento su materiali adsorbenti, viene esaminato lo specifico problema del rendimento della collezione dei vapori in fase condensata. Tale fenomeno è ricollegato ai fattori fisici che sono alla base del processo di raccolta ed alle variazioni che questi fattori subiscono al variare della granulometria.

Summary (*Peculiarities of the sampling of vapors on absorbents*). — In connection with the sampling of vapors by enrichment on absorbing materials, the specific problem of the collection efficiency of vapors in condensed phase

is examined. This phenomenon is related to the physical factors governing the collection process and to the variations of these factors when the aerosol size changes.

BIBLIOGRAFIA

1. Richardson, E. G. (ed.) 1960. *Aerodynamic Capture of Particles*, Pergamon. New York, p. 55.

2. Dana, T. M., & Hales, J. M. 1976. Statistical aspects of the washout of polydisperse aerosols, *Atmos. Environ.* **10**:45–50.

3. Fairchild, C. M., Tillery, M. 1977. The filtration efficiency of organic vapor. *Amer. Ind. Hyg. Ass. J.* **38** (6): 277–283.

Valutazione dei tubicini di campionamento usati nella determinazione dei solventi organici negli ambienti di lavoro

G. CARELLI (*a*), V. RIMATORI (*a*), B. SPERDUTO (*a*) e L. ZOCCOLILLO (*b*)

(*a*) *Istituto di Medicina del Lavoro dell'Università Cattolica del Sacro Cuore, Roma*
(*b*) *Istituto di Chimica Analitica dell'Università degli Studi di Roma*

RIASSUNTO

Il problema della determinazione dei solventi organici negli ambienti di lavoro ha assunto negli ultimi anni sempre maggiore interesse. Sebbene la tecnica di campionamento mediante tubicini contenenti un adsorbente seguito da analisi gascromatografica dei vapori adsorbiti sia la più diffusa, la letteratura è del tutto carente di testi che relazionino le dimensioni del tubicino (lunghezza, diametro interno, granulometria dell'adsorbente) con le esigenze del campionamento (flusso, concentrazione dell'inquinante).

Per quanto riguarda il recupero dei vapori adsorbiti sono state proposte diverse tecniche quali il desorbimento mediante calore, l'eluzione o l'estrazione all'equilibrio con un opportuno solvente, ma anche in questo caso non esiste uniformità di vedute circa la convenienza in specifici casi di una tecnica rispetto alle altre.

In questo lavoro viene proposto un test cromatografico che permette di ricavare mediante l'altezza del piatto teorico e il volume di ritenzione di un inquinante la lunghezza ottimale e il diametro del tubo in funzione delle esi genze di campionamento.

Fra le tecniche di recupero sono state prese in esame, in quanto analiticamente più vantaggiose, quelle consistenti in una estrazione con un liquido. Sono state ricavate, impiegando differenti solventi, le curve di estrazione con la tecnica di eluizione e quella di estrazione all'equilibrio in funzione della quantità adsorbita per grammo di adsorbente per i più comuni inquinanti.

Summary (*Evaluation of sampling tubes for airbone organic vapours determination*). — There is a large interest, during these last years, on the determination of airbone organic vapours.

Although the sampling methods, based on adsorbing tubes and gas chromotographic analysis, are largely described, there is not in the literature a valid test relating the tube characteristics (internal diameter, length, adsorbent size) with the sampling conditions (flow rate and pollutants concentration).

Various procedures have been described for recovery of the adsorbed materials, as heating desorption, solvent elution or equilibration, but also in this case there are many different opinions about the advantages of one or another procedure.

A gas chromotographic test is described in this paper to calculate by means of H.E.T.P. and the retention volumes of the pollutants the optimum length and internal diameter of the tubes according to the sampling conditions.

The more advantageous procedures for the recovery are based on solvent extraction. For different solvents have been meanired the extraction curves by elution and by extraction at equilibrium for different amounts of the more common pollutants.

Analisi quantitativa diffrattometrica di cristobalite a bassa concentrazione in strato sottile

A. ALTIERI (*a*), F. BURRAGATO (*b*), A. IANNACCONE (*a*) e P. VALERI (*c*)

(*a*) *Istituto di Medicina del Lavoro, Università Cattolica del S. Cuore, Roma*
(*b*) *Istituto di Mineralogia dell'Università di Roma*
(*c*) *Istituto di Geologia e Paleontologia dell'Università di Roma*

INTRODUZIONE

Studi sperimentali e clinici hanno dimostrato che la cristobalite possiede un potere fibrogeno superiore a quello del quarzo [1, 2]. Anche recentemente sono stati segnalati casi di silicosi a decorso particolarmente rapido ed intenso in addetti alla lavorazione di farina fossile calcinata [2]. Va considerato, infatti, che la cristobalite, rara come minerale, si forma invece abbastanza frequentemente in seguito a trattamenti termici di materiali contenenti silice libera, quali ad es. diatomiti, terre di fonderia e vetri di silice.

Poiché nelle formule più comunemente usate per la valutazione dei « limiti massimi ammissibili » di polverosità negli ambienti di lavoro la cristobalite influisce già in percentuale dell'1 %, ci siamo proposti di raggiungere tale valore nel dosaggio della sostanza sia nelle materie prime che sui filtri usati per prelievi di aria ambientale. Abbiamo utilizzato a questo scopo la diffrattometria a raggi X, che nel settore delle analisi quantitative ha mostrato negli ultimi anni un notevole e fruttuoso sviluppo [3].

Per di più abbiamo voluto affrontare il problema del dosaggio della cristobalite in condizioni particolarmente limitative e cioè in presenza di silice amorfa. È noto, infatti, che la determinazione quantitativa della cristobalite viene eseguita in genere sul riflesso (101) che si sovrappone all'effetto in banda larga della silice amorfa, alla quale la cristobalite risulta spesso associata (Fig. 1). In tale condizione la determinazione della cristobalite, se effettuata in cuvetta, presenta difficoltà tecniche, che abbiamo cercato di superare operando con la metodica esposta in questa sede.

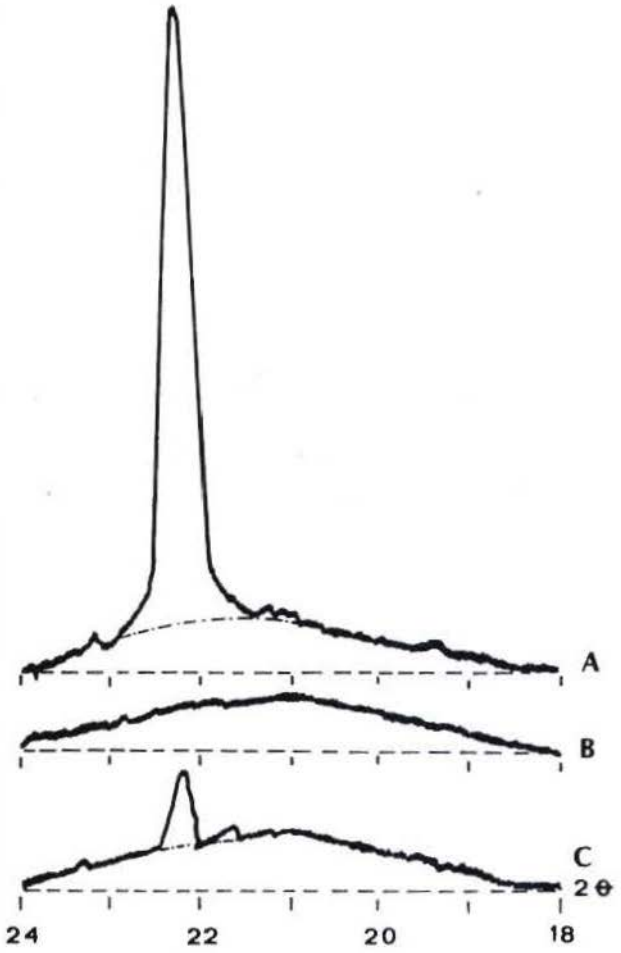


Fig. 1. — Effetti di diffrazione di silice amorfa e cristobalite su cuvetta: A e C: miscele di silice amorfa e cristobalite in diverse concentrazioni; B: silice amorfa da sola. –·–·– limite degli effetti di diffrazione della silice amorfa e della cristobalite.

PARTE SPERIMENTALE

Il nostro studio è stato anzitutto volto a minimizzare gli effetti di diffrazione in banda larga della silice amorfa. A tal fine ne è stato preparato un campione di 300 mg, setacciato a 325 mesh e posto in sospensione in 100 ml di acqua tenuta in agitazione continua. Per mezzo di pipette Eppendorf da 200 mcl sono state prelevate da questa sospensione quantità teoricamente costanti di 600 mcg di silice, che sono state deposte su supporti di 13 mm di diametro di piombo, di argento o di acetato–nitrato di cellulosa.

Il materiale deposto, asciugato su piastra riscaldante, risulta disposto in strato sottile e viene successivamente protetto con un film di cotone collodio ottenuto da una soluzione all'8 % deposto in goccioline.

Il confronto fra le curve di diffrazione eseguite sui supporti tal quali e quelle relative ai campioni di silice amorfa disposta sui supporti stessi dimostra che in queste condizioni l'effetto di banda della silice amorfa è molto ridotto (Fig. 2).

La differenza dei relativi integrali di conteggio nell'intervallo 2 Φ 21, 2–22,9 CuK $_{\alpha-\beta}$, prescelto per l'analisi della cristobalite, fornisce per ogni tipo di supporto valori molto bassi (in media 3–4 cps).

Il paragone fra i picchi ottenuti da una miscela binaria, costituita dal 6,7 % di cristobalite e dal 93,3 % di silice amorfa e deposta sui tre diversi supporti, mette in evidenza che essi sono di area equivalente, anche se il

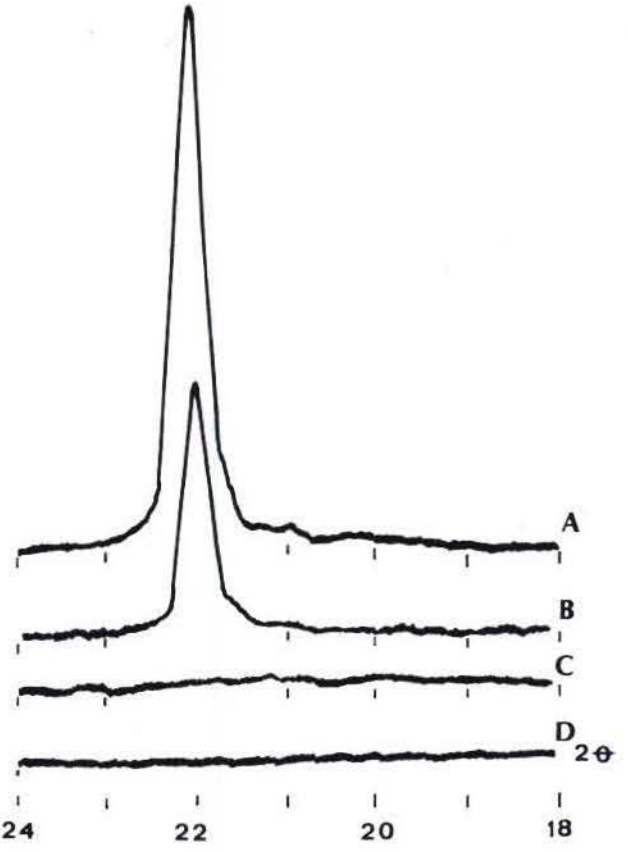


Fig. 2. — Effetti di diffrazione di silice amorfa e cristobalite in strato sottile su supporti di argento: A: cristobalite da sola; B: cristobalite in miscela con silice amorfa; C: silice amorfa da sola; D: supporto di argento tal quale.

fondo, praticamente lineare, si dispone a diversa altezza (Fig. 3). Ove possibile, è tuttavia preferibile l'impiego di supporti di argento, poiché in essi il rapporto picco/fondo è più favorevole.

Questi risultati preliminari ci hanno spinto a predisporre con la medesima tecnica campioni di miscele binarie cristobalite–silice amorfa in percentuali variabili dall'1 al 12 % come cristobalite.

Nella costruzione dello standard esterno si è cercato di tener conto delle principali cause di errore, che sono le seguenti: 1) inesattezza delle pesate nella preparazione delle miscele binarie a diversa concentrazione; 2) inesattezza del prelievo delle aliquote di 600 mcg dalla sospensione; 3) variabili strumentali.

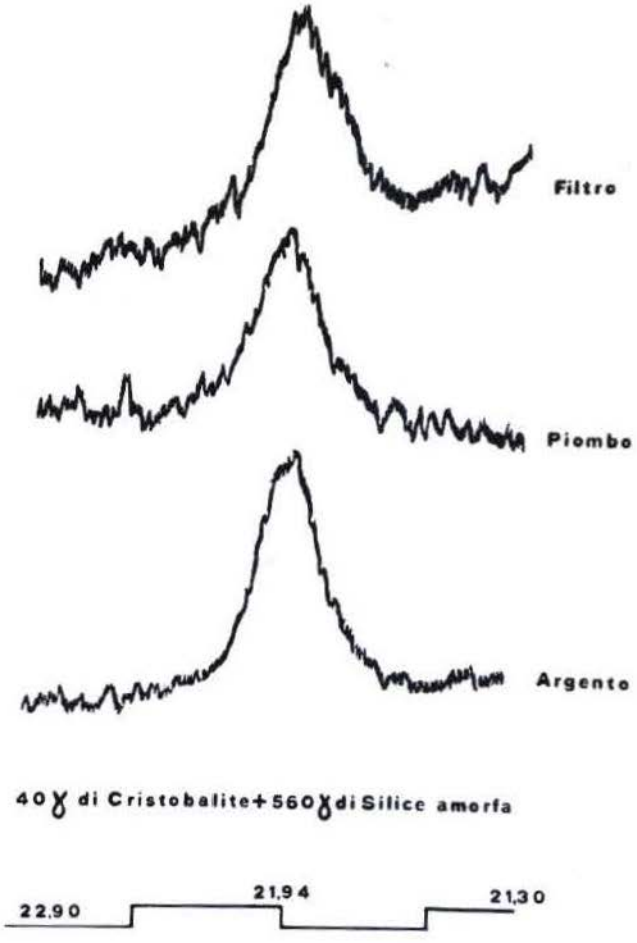


Fig. 3. — Effetti di diffrazione di una miscela al 6,7 % di cristobalite e 93,3 % di silice amorfa su supporti di argento o piombo e su filtro cellulosico.

Abbiamo pertanto proceduto per ogni punto della curva di taratura utilizzando campioni tratti a tre a tre da due sospensioni ad eguale concentrazione per un totale di 6 provini; per ogni provino l'area del picco relativo alla cristobalite viene integrata per 5 volte nell'intervallo 2 Φ 21,2–22,9 CuK $_{\alpha-\beta}$. Dai cinque dati così ottenuti si calcola la media espressa in cps; si dispone a questo punto di 6 valori di cps per ciascuna delle 7 percentuali di cristobalite (Tab. 1).

TABELLA 1

Colpi per secondo (cps) corrispondenti ai 42 provini preparati per la costruzione dello standard esterno

	Cristobalite contenuta nella miscela cristobalite–silice amorfa						
	1 %	2 %	4 %	6 %	8 %	10 %	12 %
Sospensione n. 1:							
1° provino	12	16	24	28	38	42	53
2° provino	9	14	21	27	33	39	50
3° provino	7,5	10	17	31	37	47	51
Sospensione n. 2:							
1° provino	6	11	22	28	33	44	50
2° provino	9	14	18	26	31	42	51
3° provino	5	8	17	24	37	44	47

Ciascun numero di cps è la media di 5 letture effettuate sullo stesso provino.

Per la costruzione della curva di taratura è possibile calcolare la retta di regressione servendoci di tutti i valori a nostra disposizione, oppure utilizzando per ogni percentuale teorica di cristobalite la media dei sei corrispondenti valori.

Abbiamo tuttavia preferito adottare un diverso metodo nell'utilizzazione dei dati disponibili, prendendo in considerazione i valori in ordine decrescente e costruendo con essi sei rette di regressione (Fig. 4), che hanno tutte un elevato coefficiente di correlazione (0,99) e pertanto alta affidabilità.

Queste sei rette presentano una caratteristica di particolare interesse: poiché, infatti, vi sono rappresentate anche le variazioni strumentali, esse risultano utilizzabili anche a distanza di tempo e quindi basterà memorizzarle su scheda magnetica di un calcolatore portatile. La validità di questo assunto ci è stata confermata da numerose ricostruzioni degli standard e delle rette.

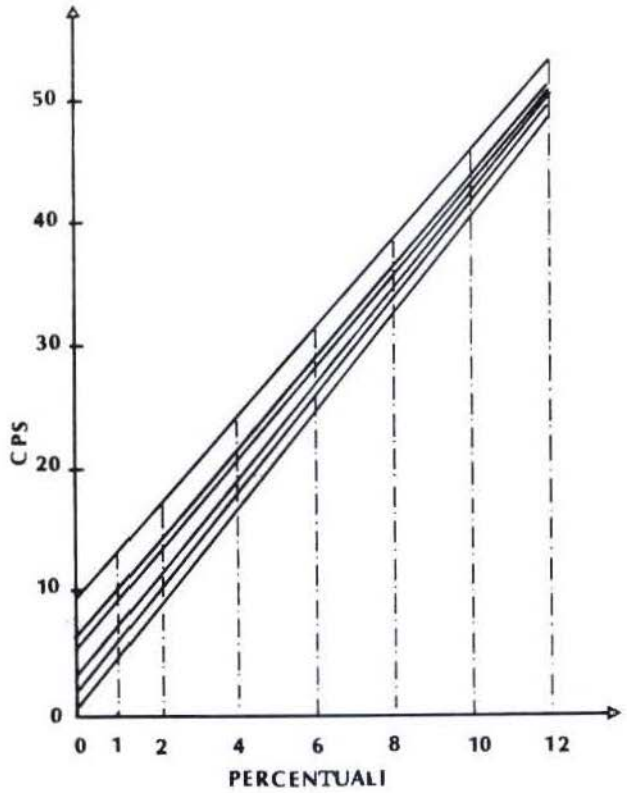


Fig. 4. — Colpi per secondo (cps) in rapporto alle percentuali di cristobalite contenute nella miscela cristobalite–silice amorfa.

Per il dosaggio di un campione incognito il programma di calcolo predisposto può operare in due modi:

1) Se il campione da analizzare è una materia prima, si procede preparando una serie di sei provini e determinando le intersezioni cps/rette; il calcolatore individua l'intersezione del valore più alto con la retta più alta e successivamente le intersezioni degli altri cinque valori in ordine decrescente con le altre cinque rette via via più basse. La percentuale più probabile di cristobalite nel campione è quella espressa dalla media tra i sei dati così ottenuti. Questo procedimento fornisce risultati precisi, anche alle basse concentrazioni.

2) Se invece la cristobalite da analizzare è stata raccolta su di un filtro di prelievo, il valore più probabile è costituito dalla media delle sei intersezioni dei cps con le sei rette.

CONCLUSIONI

Il metodo proposto contribuisce a risolvere i problemi di diffrazione in banda della silice amorfa, che interferisce con il riflesso usato per la determinazione quantitativa della cristobalite.

Esso risulta riproducibile ed applicabile nelle materie prime ed anche nei campioni di aria ambientale, con un limite di rivelabilità di 6 mcg di cristobalite su 594 mcg di silice amorfa.

Riassunto. — Viene proposta una nuova metodica diffrattometrica per la determinazione della cristobalite in presenza di silice amorfa su diversi supporti, tenendo conto dell'effetto di banda della silice amorfa e degli errori manuali e strumentali. Si perviene alla costruzione di un fascio di rette, che permette il dosaggio fino a 6 mcg di cristobalite su 594 mcg di silice amorfa.

Summary (*Determination of low concentrations of cristobalite in thin layers by x-ray diffraction analysis*). — A new x-ray diffraction procedure for the determination of cristobalite in the presence of amorphous silica is described. The standards are obtained by deposition of thin layers of watery suspensions of cristobalite and amorphous silica mixtures on silver or lead disks or cellulosa filters. Six calibration curves are then calculated to reduce weight and sampling errors.

Six mcg of cristobalite mixed with 594 mcg of amorphus silica is the lowest detectable limit. The method may be used for the analysis of both raw materials and respirable dust.

BIBLIOGRAFIA

1. King, E. J., Mohanty, G. P., Harrison, C. V. & Nagelschmidt ,G. 1953. The action of different forms of pure silica on the lungs of rats. *Brit. J. Industr. Med.* **10**: 9–17.

2. Franzinelli, A., Sartorelli, E., Lo Martire, N. & Carini, R. 1971. Contributo allo studio della pneumoconiosi da farina fossile. *Med. Lav.* **62**: 258–271.

3. Alexander, L. E. 1977. Forty years of quantitative diffraction analysis. In: *Advances in X-Ray Analysis*, Volume 20. H. F. McMurdie, C. S. Barrett, J. B. Newkirk & C. O. Ruud (Ed.). Plenum Press, New York, pp. 1–13.

Determinazione dei metalli nelle polveri aerodisperse con l'impiego della fluorescenza-X. Confronto con altre tecniche analitiche

[L. POZZOLI, A. MASSOLA e S. ANGELERI

Istituto di Medicina del Lavoro, Università di Pavia

INTRODUZIONE

La determinazione dei componenti della polvere aerodispersa permette di valutare il reale stato di inquinamento dell'aria ambiente e di quantificare i rischi a cui i vari operatori sono esposti.

La presente relazione si riferisce all'impiego della spettrometria dei raggi X di fluorescenza per la individuazione diretta sul filtro di raccolta delle sostanze di natura inorganica presenti nelle polveri. È impegnativo il lavoro che deve essere svolto per la messa a punto delle metodiche analitiche, ma fin d'ora l'impiego di tale metodologia può offrire nuovi criteri di valutazione dell'inquinamento particellato in industrie come acciaierie, fonderie, ceramiche, cementifici.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione degli standard

Per la preparazione degli standard è stata impiegata la tecnica della deposizione per trasporto eolico. Sono stati preparati filtri standard da 20 e 50 mm di diametro, perché con il primo è agevolmente determinabile il valore di punta e con il secondo il valore medio ponderato per un tempo sufficientemente lungo [1, 2].

Tale tecnica offre l'indubbio vantaggio della omogeneità dei campioni standard con i campioni reali da analizzare, primo fra tutti la deposizione della polvere: densità per unità di superficie, casualità nella distribuzione delle particelle su tutto il filtro; senza dimenticare che il filtro standard subisce lo stesso trattamento del campione per quanto riguarda la manipolazione e il condizionamento [3, 4].

L'impolveramento del filtro standard avviene con le stesse apparecchiature e le stesse caratteristiche di flusso (10 l/min) utilizzate nel prelievo del

campione reale. Come camera di impolveramento viene impiegato un pallone in vetro da 500 ml su cui viene montata, con adatto portacampione perfettamente a tenuta, la membrana standard; l'aria viene introdotta nel pallone con una sonda in vetro rastremata alla estremità nel punto più basso e centrale del pallone in cui vengono anche posti 20–50 mg di materiale pulverulento preventivamente macinato per rendere omogenea la granulometria.

Al passaggio dell'aria il materiale viene sospeso e depositato sulla membrana per filtrazione dell'aria stessa. Vengono scartate le prime membrane perché vi viene depositata quantità eccessiva di polvere ed anche in modo irregolare; vengono invece conservate ed utilizzate le membrane successive.

Le pesate vengono eseguite con una bilancia elettronica alla 7ª decimale, tenendo buona la 5ª cifra, (Mettler tipo ME22–BA25–BE22) situata in un *dry–box* in cui l'umidità è fissata a priori al valore relativo del 60 % e poi rigorosamente controllata nel tempo e soprattutto durante le varie operazioni. Le manovre avvengono dall'esterno senza contatto operatore/strumento.

Condizioni analitiche operative

Per l'analisi dei metalli è stata scelta la spettrometria dei raggi X di fluorescenza che pur essendo alternativa alla spettrofotometria in assorbimento atomico offre i seguenti vantaggi: non distruttività del campione entro certi limiti, analisi diretta sul deposito senza trattamento chimico, eliminazione di possibili ed eventuali inquinamenti (positivi o negativi), tempi di analisi sufficientemente brevi.

Inoltre, è possibile sul campione prelevato eseguire velocemente una indagine preliminare qualitativa per accertare la presenza delle varie sostanze che possono più o meno interessare.

Operativamente le membrane vengono poste su un portacampione adatto e ricoperte con un foglio di mylar di 3,5 μ di spessore per evitare caduta e perdita di campione soprattutto quando per l'analisi viene utilizzato il vuoto.

L'analisi viene effettuata su esigue quantità di polvere depositata, al limite in unico strato sottile costituito da monocristalli. Ciò se da un punto di vista operativo presenta qualche difficoltà poiché è necessario spingere al massimo la sensibilità dello strumento, per i risultati è un vantaggio in quanto sono ridotti al minimo le cause di interferenza della matrice, come d'altro canto era stato visto nel caso della determinazione della SiO_2 cristallina con difrattometria X, e come anche riportato da altri AA.

I depositi di polvere, sui filtri, costituiscono uno strato di spessore micrometrico tale per cui la penetrazione dei raggi X ne risulta superiore; ne consegue che le intensità delle righe diventano proporzionali alla quantità in assoluto dell'elemento di interesse presente nel campione.

È opportuno ricordare che lo spessore di penetrazione dei raggi X varia da elemento ad elemento ed è compreso ad esempio da circa 0,02 mm per il Si a circa 6 mm per il Cd in una matrice « leggera ».

A tutte le determinazioni è stata applicata la correzione per l'intensità della radiazione di fondo (diffusa dal campione). Per ogni elemento è stato stabilito l'angolo a cui leggere il valore del picco e gli angoli di riferimento a monte e specularmente a valle di questo.

Le intensità nette, sia per le curve di taratura che per i campioni reali, sono state valutate sottraendo dall'intensità totale misurata sull'angolo corrispondente alla radiazione caratteristica dell'elemento in esame, la media aritmetica delle intensità per il fondo misurato simmetricamente rispetto al massimo della riga caratteristica. Si è inoltre tenuto conto di eventuali variazioni di intensità in corrispondenza del massimo della riga caratteristica, a seguito di differenti effetti di diffusione della radiazione primaria su membrane in bianco.

Si rammenta che l'impiego di membrane da 50 mm di diametro permette lo sfruttamento per l'eccitazione del metallo di tutto il pannello dei raggi X incidente, mentre con membrane da 20 mm lo sfruttamento è parziale.

RISULTATI

Sono state preparate curve di taratura per Si – Pb – Cd – Fe. Le risposte strumentali sono sempre risultate lineari proporzionalmente alla quantità di sostanza depositata sulle membrane [5].

Le membrane da 20 mm hanno evidenziato una risposta strumentale più bassa rispetto alle membrane da 50 mm a parità di densità di polvere depositata sul filtro (γ/mm^2) e ciò è in accordo al modo di sfruttare il pennello di raggi X incidenti come già detto.

Le quantità minime dosabili in assoluto su filtri da 20 mm per i 4 elementi con il relativo numero di impulsi letti per 10 sec, sono risultate le seguenti:

- Si 2,5 μg 300 impulsi/10 sec.
- Pb 3,0 μg 250 impulsi/10 sec.
- Cd 3,0 μg 700 impulsi/10 sec.
- Fe 5,0 μg 500 impulsi/10 sec.

Questi valori di impulsi sono circa 2 volte il valore del fondo, letto all'angolo specifico sul filtro in bianco [6]. Le quantità massime in assoluto depositate sul filtro per i vari elementi, sono per membrane da 50 mm circa 3 mg, per membrane da 20 mm 0,4–0,5 mg.

Sono stati eseguiti impolveramenti binari con Si e Pb. La quantità di metallo depositato è stata desunta oltre che dalle specifiche curve di taratura

anche con spettrofotometria in assorbimento atomico per quanto riguarda il Pb e con diffrattometria X per quanto riguarda il Si; è stata rilevata una buona correlazione con le due serie di risultati (Pb: FRX–SAA; Si; FRX–SAA).

In particolare per il Pb la correlazione FRX–SAA è stata estesa anche a campioni reali prelevati in fabbriche di sali di Pb e di PVC (impiego stearati di Pb) con esito soddisfacente.

Non così è stato per il Cd. È risultato che l'impiego di CdS sia come standard che come inquinante dell'aria ambiente (campioni prelevati in un impianto di produzione CdS) portava risposte differenziate con XRF e SAA: più alte con la prima metodologia che non con la seconda. È stato evidenziato che tale fatto dipendeva dal trattamento chimico del campione per l'analisi allo SAA; ne veniva persa una aliquota per attacco non completo del campione.

Inoltre, abbiamo voluto mettere in evidenza le modalità di deposizione delle polveri su membrane grandi quando queste vengono esposte con apertura totale o precedute dal doppio cono. Abbiamo depositato su filtri da 50 mm PbO_2 con la solita metodologia: dalle membrane impolverate, è stato ricavato un disco centrale da 14 mm di diametro e lungo 2 diametri perpendicolari 4 dischi di pari diametro. È stato determinato il Pb sulla membrana grande prima della parzializzazione e sui dischi ricavati.

Da tali dati si può verificare come con impolveramento preceduto da doppio cono si abbia una distribuzione non omogenea della polvere con addensamento della parte centrale e un deposito irregolare anche nelle altre zone; mentre con impolveramento ad apertura totale la distribuzione risulta pressoché omogenea.

Questo fatto ci aiuta a capire, quando l'analisi viene eseguita su una parte della superficie della membrana esposta, come siano particolarmente importanti le modalità di prelievo e come sia necessario eseguire più analisi per un solo campione prelevato.

CONCLUSIONI

Abbiamo voluto dimostrare la possibilità di analisi dei metalli Si–Pb–Cd–Fe, nelle polveri aerodisperse raccolte su membrana in strato sottile quantitativamente a livelli bassi, perfettamente compatibili con le esigenze dell'Igiene Industriale.

La messa a punto della metodica, una volta superate le difficoltà della preparazione della curva di taratura e in particolare della realizzazione degli standard coerenti con i campioni reali come qui è stato dimostrato, può continuare per gli altri metalli di interesse. L'applicazione di questa metodologia risulta rapida e precisa e permette la conservazione del campione.

Riassunto. — La determinazione dei metalli nelle polveri aerodisperse depositate in strato sottile su membrane micropori viene eseguita con l'impiego della fluorescenza a raggi X. Gli standard vengono preparati con l'impiego di adatte camere di impolveramento: la polvere viene depositata sulla membrana e poi pesata. Vengono illustrate le tecniche di impolveramento e di pesata. Sono state preparate curve di taratura per Pb – Fe – Cd – Si; inoltre è stato fatto un confronto con altre metodologie di dosaggio che prevedono l'impiego dell'assorbimento atomico.

Summary (*Determination of metal dusts in aerosol employing X-ray fuorescence. Comparison with other analytical methods*). — Determination of metals in aerosol collected as thin layer on membran filters has made employing χ-ray fluorescence. Standards are prepared in suitable chambers: dust collected on membran filter is weighted. The problems of methodology are discussed. Calibration curves have been prepared for Pb – Fe – Cd – – Si; comparisons have been made with other methods employing atomic absorption spectroscopy.

BIBLIOGRAFIA

1. Layland, D. & Huttrel, G. 1975. Preconcentration of traces of metals using chelating groups immobilized via silylation. *Anal. Chem.* **47**: 1612–1617.

2. Dube, G., Boulay, G. & Kimmerle, F. 1976. Determination of traces of phosphate by thin layer X-ray fluorescence. *Anal. Chem.* **48**: 1950–1953.

3. Adams, F. & Grieken, R. 1975. Absortion correction for X-ray fluorescence analysis of aerosol loaded filtres. *Anal. Chem.* **47**: 1767–1773.

4. Criss, J. 1976. Particle size and composition effects in X-ray fluorescence analysis of pollution samples. *Anal. Chem.* **48**: 179–186.

5. Hawthorne, A. & Gardner, R. 1976. Fundamental parameter to the X-ray fluorescence analysis of Ni-Fe-Cr alloys including tertiary corrections. *Anal. Chem.* **48**: 2130–2135.

6. Rasbarry, S. & Heinrich, K. 1974. Calibration for interclement effects in X-ray fluorescence analysis. *Anal. Chem.* **46**: 81–89.

Nota: *Il lavoro completo dei dati sperimentali verrà pubblicato sulla Medicina del Lavoro.*

Determinazione per via gascromatografica della morfolina nell'atmosfera degli ambienti di lavoro in presenza di alcool isopropilico, toluene e xileni

A. BIANCHI e G. MUCCIOLI
Laboratori Chimici ANIC S.P.A., Ravenna

PARTE GENERALE

Premessa

La morfolina ha avuto in questi ultimi anni un notevole incremento di impiego nel campo industriale, sia utilizzata singolarmente sia insieme ad altri composti come solvente di una svariata serie di prodotti (resine, cere, coloranti), come emulsionante, inibitore di corrosione, antiossidante ecc.

In base alle sue caratteristiche chimico-fisiche la morfolina viene classificata come composto a reazione fortemente alcalina, ha un peso specifico molto vicino a quello dell'acqua, ma una tensione di vapore piuttosto alta per cui se ne deduce una facile evaporazione ed una conseguente presenza negli ambienti di lavoro ove viene utilizzata.

La pericolosità di tale prodotto per l'uomo si può già arguire dalla concentrazione massima ammissibile che è di soli 20 ppm, secondo le prescrizioni degli igienisti industriali.

Nel caso da noi esaminato la morfolina viene impiegata per la preparazione di prodotti organici intermedi e nel campo della chimica fine, in presenza di alcool isopropilico, toluene e xileni. Era pertanto interessante ed anche necessario effettuare una indagine analitica che servisse a determinare contemporaneamente i composti citati.

I metodi conosciuti e descritti in letteratura [1] per determinare la morfolina nell'atmosfera, in concentrazioni corrispondenti a quelle prescritte dal TLV o dal MAC, prevedono in linea generale un assorbimento dell'aria da analizzare in un particolare solvente ed una specifica e successiva determinazione spettrofotometrica comportando tempi di analisi molto lunghi.

Anche le più recenti metodiche gascromatografiche [2, 3] riguardano più che altro separazioni di prodotti analoghi, quali ad esempio amine alifatiche ed eterocicliche polifunzionali oppure prodotti di serie omologhe.

In ogni caso la sensibilità dei vari tipi di colonne utilizzate per la separazione dei composti non è molto elevata ed è problematico raggiungere i livelli minimi di 200 ppm, senza incorrere negli inconvenienti di ottenere picchi molto appiattiti e « scodati », che creano difficoltà per il calcolo.

Il metodo analitico che presentiamo, oltre a prevedere un campionamento dell'atmosfera adatto ad un rilievo rapido e dinamico ed un'immediata successiva analisi gascromatografica, presenta il vantaggio di un facile riconoscimento quali-quantitativo non solo della morfolina ma anche degli altri inquinanti eventualmente presenti nell'aria in esame.

Il fenomeno dell'asimmetria e della « sbavatura finale » del picco della morfolina viene sensibilmente ridotto con l'impiego di un particolare trattamento del supporto della colonna gascromatografica.

Sensibilità del metodo

La quantità minima rilevabile in 2 ml di campione di aria con rivelatore a ionizzazione di fiamma, è di 10 ppm (v/v) di morfolina, ed inferiore a 1 ppm per gli altri componenti.

Tecnica del campionamento

La metodica di campionamento si basa su un prelievo praticamente istantaneo dell'atmosfera da analizzare e si è preferito questo sistema rispetto a quello dell'arricchimento su un assorbente.

Il vantaggio di questo tipo di campionamento, oltre ad abbreviare notevolmente l'analisi, dà modo di effettuare una numerosa serie di rilievi in un tempo relativamente breve ed in punti diversi dell'ambiente in esame. Il campionamento dell'aria da analizzare viene effettuato usando una fiala di vetro pirex della capacità di 2000 ml circa, munita, alle estremità, di due rubinetti per vuoto e di un dispositivo per il prelievo del gas tramite siringa Hamilton.

Viene praticato il vuoto nella fiala e si procede al campionamento aprendo uno dei due rubinetti in diversi punti dell'ambiente in esame o in un punto stabilito, prelevando così un campione praticamente rappresentativo in quel momento. Alla fine del campionamento la pressione della fiala deve essere in equilibrio con quella atmosferica.

Per evitare eventuali condensamenti dei componenti sulle pareti di vetro, la fiala viene riscaldata leggermente a 40 °C per 5 minuti, mediante fascia riscaldante. Tale operazione non è strettamente necessaria, tuttavia viene eseguita per assicurare la più completa rappresentatività dell'aria in esame.

PARTE SPERIMENTALE

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

Colonna gas cromatografica: Tubo in vetro lungo m 1 ∅ 6 x 4 mm, riempito con Carbowax 20 M al 15 % su Chromosorb W 80/100 mesh, trattato con soluzione alcoolica di KOH al 3 % (*).

Condizioni operative: Temperatura colonna = 62 °C; Temperatura evaporatore = 130 °C; Temperatura rivelatore = 160 °C; Gas di trasporto: azoto, flusso 28 ml/minuto; Aria e idrogeno al rivelatore: nelle portate ottimali; Registratore: fondo scala, 1 mv; Velocità carta: 0,55 cm/minuto; Quantità iniettata: 2 ml; Sensibilità del metodo: 10 ppm v/v di morfolina.

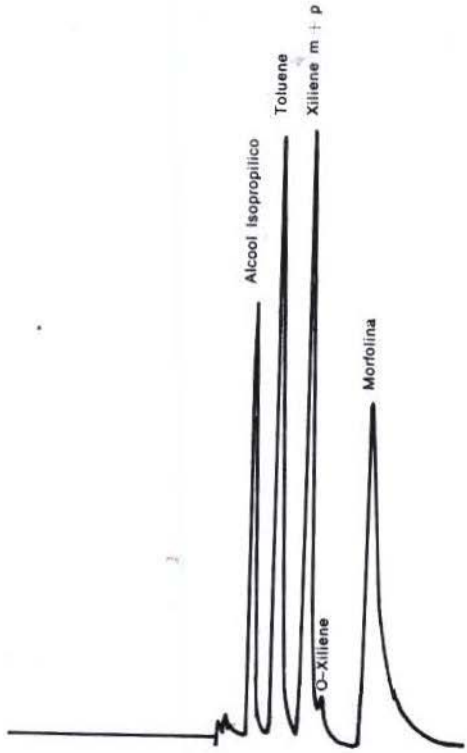


Fig. 1. — Gascromatogramma degli standard.

(*) Il supporto per la colonna gascromatografica viene trattato con KOH, in soluzione metanolica, per neutralizzare i centri acidi presenti nel supporto stesso, ottenendo così una netta diminuzione della « coda » del picco della morfolina.

Taratura

In una fiala di vetro del tipo di quelle usate per il campionamento si prepara una miscela tarata in azoto puro di circa: 10 ppm v/v di morfolina, 2 ppm (v/v) di alcool isopropilico, toluene e xilene e si eseguono diverse analisi gas cromatografiche, nelle condizioni indicate, per ottenere le aree dei picchi degli standard (Fig. 1).

Prima di prelevare il campione da introdurre nel gascromatografo, la fiala viene riscaldata per 5 min a 40 °C mediante apposita fascia.

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 nel cromatogramma allegato.

Valutazione quantitativa

La determinazione quantitativa viene eseguita misurando l'area del picco di ciascun componente, considerandolo come un triangolo: si moltiplica l'altezza del picco per la larghezza a metà altezza e per l'attenuazione di sensibilità dello strumento. Si confronta ogni area con quella dello standard esterno ottenuta con la miscela tarata.

Calcoli

$$\text{ppm (v/v) componente da determinare} = \frac{A \times St}{A_{st}}$$

dove:

A = Area del picco del componente da determinare nel campione in esame;

St = Concentrazione in ppm v/v del componente nella miscela di taratura;

Ast = Area del picco del componente nella miscela di taratura.

Riassunto. — Il presente lavoro tratta della messa a punto di un metodo di determinazione per via gascromatografica della morfolina, quale solvente di molti prodotti, che, in presenza di alcool isopropilico, toluene e xilene (o, m e p), può essere contenuta in alcuni ambienti di lavoro nella quantità di poche parti per milione.

Summary (*Determination of morpholine together with isopropyl alcohol, toluene and xilene (o–m–p) in the atmosphere by means of gas–chromatography*). — This work deals with the setting up of a method for the gas cromatographic determination of morpholine used as a solvent for many products that, together with isopropyl alcohol, toluene and xilenes (o–m–p) can be present in some work environments at the rate of few parts per million.

BIBLIOGRAFIA

1. Stevens, W. H. & Kirsten Skov. 1965. A rapid spectrophotometric method for determining parts per million of Morpholine in boiler water. *Analyst.* **90**: 182–183.

2. Anderson, A., Yurel, S. P. & Shimanskaya, M. V. Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR, Sez. Khim. (4). 480–493. Referat. Zh., Khim, 19GD, 1972, (10).

3. Sile, A. A. Avot, M. V. Shimans Kaya, & G. Yu, Strantin'sh Latv. PSR. 1969. Zinut, Akad Vest, Kim. Sez. (5); 567–573.

Determinazione di idroperossidi organici presenti nell'atmosfera di alcuni ambienti di lavoro. Determinazione degli idroperossidi totali contenuti nel 4-vinilcicloesene

A. BIANCHI e G. MUCCIOLI

Laboratori Chimici ANIC S.p.A., Ravenna

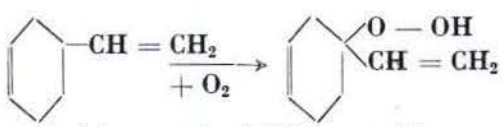
PARTE GENERALE

1. *Premessa*

Recentemente l'industria ha iniziato ad utilizzare i perossidi organici come sbiancanti, disinfettanti, ma soprattutto come iniziatori e catalizzatori nella produzione di polimeri sintetici elastomerici ed elastoplastici.

La maggior parte dei perossidi può essere classificata, a seconda della posizione del legame perossidico –O–O–, nei seguenti gruppi schematizzati ed esemplificati nella Tab. 1

Altri importanti tipi di perossidi sono prodotti che si formano per azione dell'ossigeno sulle olefine a doppio legame coniugato oppure sui monomeri vinilici, come ad esempio sul 4–vinilcicloesene:



1 cicloesene–4 vinilidroperossido.

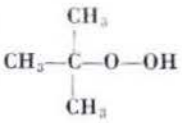
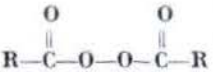
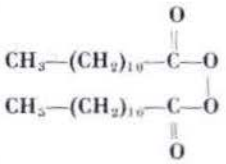
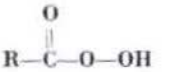
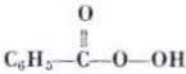
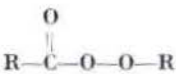
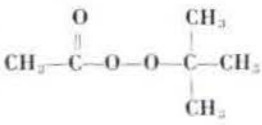
Inoltre certe sostanze organiche, compresi certi solventi, vengono facilmente ossidate per formare perossidi.

Dal contesto generale presentato, i composti in esame si devono prendere in considerazione per diversi motivi:

1) dal punto di vista analitico, i perossidi interferiscono in alcune reazioni per cui spesso è necessario procedere alla purificazione di certi reagenti;

TABELLA 1

Classificazione dei perossidi

TIPO	Formula schematica	Esempio
Idroperossido	R—O—O—H	 Terziariobutilidroperossido
Diacilperossido		 Dilauroile-perossido
Paracido		 Acido perbenzoico
Diachilperossido	R—O—O—R	C_2H_5—O—O—C_2H_5 Dietileperossido
Perestere		

2) i perossidi rappresentano pericoli di esplosione e cause di incendio, specialmente quando sono usati industrialmente in soluzione concentrata oppure quando rimangono nei residui dopo l'evaporazione dei solventi;

3) nella maggior parte dei casi tali prodotti industriali sono sostanze pericolose, anche sotto l'aspetto di rischio per la salute dell'uomo.

Negli impianti per la produzione industriale dei polimeri sintetici è prevista una sezione ove vengono approntate le soluzioni dei perossidi che servono come catalizzatori, prima di passare alla utilizzazione pratica. Fra

questi prodotti si possono citare ad es. i seguenti composti: terziario butil-idroperossido, paramentano idroperossido; dilauroile perossido, etilesilperossicarbonato, ecc.

L'atmosfera degli ambienti di lavoro ove si conducono le operazioni suddette potrebbe essere soggetta ad eventuali inquinamenti dovuti alla presenza, in tracce, dei composti citati.

Il metodo qui illustrato descrive il procedimento per la ricerca e la determinazione dei soli composti idroperossidici totali che vengono espressi come H_2O_2. Inoltre in talune circostanze, come ad es. durante la produzione di lattici di polibutadiene, nella separazione per distillazione della fase costituita dal dimero del butadiene, cioè dal 4 vinilcicloesene, si può ipotizzare che qualche traccia del corrispondente idroperossido possa formarsi, in particolari condizioni, nel prodotto liquido ottenuto. In questi casi si esegue una estrazione dell'idroperossido che viene poi determinato con lo stesso procedimento sopra accennato. L'interesse della ricerca è stato altresì quello di conoscere l'entità di queste eventuali contaminazioni, anche se non è stato possibile eseguire alcun confronto con valori di prescrizione che attualmente non esistono, sia in campo internazionale come TLV, che in campo nazionale, come MAC.

Il metodo serve perciò per acquisire i risultati che potranno costituire una base per future indagini epidemiologiche nei riguardi dei lavoratori che hanno prestato e prestano la loro opera negli ambienti di lavoro ove vengono utilizzati questi composti.

2. *Metodologia*

Numerosi sono i metodi per la determinazine dei perossidi organici [1]. Tuttavia tali metodiche, pur essendo validissime per le determinazioni della purezza dei prodotti, non sono adatte per valutazioni di quantità delle stesse sostanze ma in parti per milione. In questo caso la determinazione colorimetrica del gruppo perossidico, degli idroperossidi in particolare, viene eseguita convertendoli in H_2O_2 che viene poi misurata spettrofotometricamente tramite il noto complesso colorato in giallo « solfato di titanile ». Questa reazione è stata studiata da alcuni AA. [2–5].

La metodologia da noi qui descritta, sfruttando questa reazione colorimetrica finale, opera in diverse fasi per la determinazione degli idroperossidi. Per quanto riguarda l'indagine dal punto di vista ambientale, si procede all'assorbimento, in ambiente alcoolico, delle eventuali sostanze inquinanti presenti nell'atmosfera, seguito da una loro conversione quantitativa, a caldo, in ambiente acido, fino a formare la stechiometrica quantità di H_2O_2. Per quanto si riferisce agli idroperossidi contenuti negli idrocarburi aromatici

o alifatici, si opera una estrazione con soluzione metanolica alcalina, seguita, come sopra, da una conversione acida ad H_2O_2 ed analisi spettrofotometrica finale del noto complesso colorato in giallo.

3. *Principio del metodo*

È noto che i perossidi organici in generale sono stabili in soluzione neutra o debolmente acida, mentre si nota talvolta una notevole decomposizione in soluzione alcalina o fortemente acida per dar luogo ad H_2O_2. I perossidi presentano una reattività considerevolmente varia; alcuni sono facilmente soggetti a riduzioni, altri molto più difficilmente. Gli idroperossidi, quando vengono trattati alla temperatura di 60–65 °C in presenza di acido solforico si trasformano quantitivamente e in breve tempo (10–15 minuti circa) secondo la reazione:

$$a)\ R{-}O{-}O{-}H + HO{-}SO_2{-}OH \rightarrow R{-}O{-}SO_2OH + H_2O_2$$

mentre i dialchilperossidi e diacilperossidi reagiscono molto più lentamente e non quantitativamente (Tab. 2).

TABELLA 2

Reattività dei perossidi

PRODOTTO IN ESAME	Temperatura °C	Tempo minuti	% prodotto reagito
Terziario butil-idroperossido TBHP	65	10	90
	65	15	95,5
Paramentano-idroperossido	65	15	97
Etil-esil perossicarbonato	65	15	6.2
		30	11.1
	75	30	11.5
Acetilcicloesilsulfonilperossido	65	15	7.3
	75	60	58,0
Dilauroile perossido	75	60	4.6

L'acqua ossigenata, in soluzione acida, si dissocia secondo la reazione:

$$HO{-}OH \rightarrow 2H^+ + {}^-O{-}O^-$$

L'ossigeno atomico si combina con il sale di titanio in H_2SO_4, dando il complesso colorato in giallo, molto stabile:

$$Ti^{4+} + {}^-O{-}O^- + 2H_2SO_4 \rightarrow \left[Ti\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} (SO_4)_2 \right]^{2-} + 4H^+$$

2. *Curva di taratura generale con acqua ossigenata*

Sottoporre alla reazione con soluzione di titanio–acido solforico (1.4.) le diverse quantità (0–3 ppm) di acqua ossigenata a 65 °C per 15 minuti.

Leggere allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 407 nm in celle da 1 cm, e tracciare la curva di taratura portando sulle ordinate i valori della densità ottica osservata e sulle ascisse i corrispondenti valori dei mg. di H_2O_2 calcolati con la formula:

H_2O_2 = concentrazione dell'H_2O_2 contenuta nell'aliquota prelevata per la percentuale della purezza dell'H_2O_2 usata.

3. *Curva di taratura con terziario–butil–idroperossido.*

Sottoporre alla reazione con soluzione di titanio–acido solforico (1.4.) le diverse quantità di terziario–butil–idroperossido (0 bianco; 0,5; 1; 2; 3 ppm) a 65 °C per 15 minuti. Leggere allo spettrofotometro alla lunghezza d'onda di 407 nm in celle da 1 cm e tracciare la curva di taratura, portando sulle ordinate i valori di densità ottica osservata e sulle ascisse i corrispondenti valori di concentrazione di H_2O_2, che si ottiene per calcolo, moltiplicando la concentrazione dell'idroperossido contenuto nell'aliquota prelevata per la % della purezza del prodotto e per un fattore di 34/ peso molecolare dell'idroperossido.

4. *Procedimento*

Determinazione dei composti idroperossidici totali, espressi come H_2O_2, nell'atmosfera degli ambienti di lavoro.

L'analisi dell'atmosfera viene eseguita per assorbimento in metanolo degli eventuali inquinanti in essa contenuti, facendo gorgogliare l'aria ad una velocità di circa 40 l/h. La soluzione viene trattata a 65 °C per 15 minuti, in presenza della soluzione titanio–acido solforico (1.4.) e letta allo spettrofotometro a 407 nm, in cella da 1 cm di spessore. Dalla densità ottica osservata si risale, in base alla curva di taratura ai, mg di H_2O_2 che rappresentano i composti idroperossidici totali rilevati nel volume di aria esaminata e quindi ai mg di H_2O_2/m^3 dell'atmosfera in esame.

Determinazione degli idroperossidi totali nel 4–vinilcicloesene liquido.

Si procede all'estrazione dell'eventuale idroperossido contenuto negli idrocarburi tramite soluzione alcoolica caustica che viene poi sottoposta alla reazione in presenza della soluzione titanio–acido solforico a 65 °C per 15 minuti. Si opera una prova in bianco con tutti i reattivi, esclusa la soluzione in esame. La lettura allo spettrofotometro a 407 nm, in celle da 1 cm di

spessore, della soluzione in esame contro la prova in bianco, dà la densità ottica che in base alla curva di taratura [2] permette di risalire al contenuto di idroperossidi totali, espressi come H_2O_2 presente nel campione in esame.

Nota : Prove effettuate su soluzioni standard di terziario-butil-idroperossido, sciolto in benzene, hanno dimostrato che per raggiungere un rendimento di estrazione vicino a 100%, è necessario operare due serie di estrazioni,anziché una sola, che porta ad una resa dell'88% circa.

Sensibilità del metodo: la quantità minima rilevabile è di circa 0,8–1 mg/kg di prodotto liquido.

Interferenze: Possono interferire nella determinazione quei composti che agiscono sulla formazione del complesso titanio–H_2SO_4, cioè quei prodotti, che, come ad es. i peresteri, liberano ossigeno atomico. Costituiscono inoltre fattori di interferenza certi tipi di composti che interagiscono con gli idroperossidi prima della formazione del complesso colorato, ad es. solfuri alifatici, amine e pirroli che possono dare composti di condensazione.

Riassunto. — Questo sistema analitico tratta una metodologia per determinare per via spettrofotometrica la presenza di poche parti per milione di idroperossidi totali, espressi come H_2O_2, presenti nell'atmosfera di alcuni ambienti di lavoro dove si utilizzano prodotti a base di idroperossidi. È stato utilizzato lo stesso metodo anche per la determinazione degli idroperossidi totali nel 4–vinilcicloesene.

Summary (*Determination of organic hydroperoxides in the athmosphere of some work environments. Determination of total hydroperoxides in 4–vinilcyclohexene.* — This analytical system deals with a methodology for the spectrophotometric determination of few parts per million of total hydroperoxides, as H_2O_2, which are present in some work environments where hydroperoxides are used. The same method has also been used to determine total hydroperoxides in 4–vinyl cyclohesene.

BIBLIOGRAFIA

1. Mitchell, J. Ir., Kolthoff, I. M., Proskaner, E. S. & Weissberger, A. 1960. *Organic Analysis. Determination of Organic Perossides.* (Vol. IV). Interscience Publishers inc., New York. pp. 9–59.
2. Kolthoff, I. M. & Sandell, E. B. 1948. *Textbook of Quantitative Analysis.* Macmillan, New York, p. 742.
3. Mac Nevin, W. M. & Urone, P. F. Separation of hydron peroxide from organic hydroperoxides *Anal. Chem.* **25**. 1760–61.
4. Martin, A. J. 1960. *Organic Analysis*, Chap. I, pp. 2–64 Interscience, New York.
5. Determination of hydriperoxides in hydrocarbon by conversion to hydrogen peroxide and measurement by titanium complexing. 1961. *Anal. Chem.* **33**: 1423–1426.