



Attività di ricerca al fine di valutare l'efficacia di campionamento nei confronti dei composti organici volatili delle fiale "Carbon Tube Large" di Aquaria



Autori:

Marco Torre, Massimiliano Frattoni, Firdeus Kajrani, Simone Serrecchia, Giulio Esposito, Alessandro Modesti, Ettore Guerriero



Indice dei contenuti

Premessa	5
1 Metodiche	6
1.1 Fiale oggetto dello studio	6
1.2 Eluizione con solvente	13
1.3 Valutazione del <i>breakthrough volume</i> mediante termodesorbimento	13
1.4 Termodesorbimento.....	17
2 Risultati.....	18
2.1 Valutazione dei Bianchi e dei recuperi di analiti dal letto adsorbente	18
2.2 Valutazione breakthrough volume su 400 mg di adsorbenti	23
3 Conclusioni	27



Indice delle Figure

Figura 1. Fiale adsorbenti in carbone oggetto dello studio con le dimensioni in mm	6
Figura 2. Apertura delle fiale di campionamento.....	7
Figura 3. In alto è presente la confezione di 10 Fiale SKC in carta. In basso è presente l'astuccio in polipropilene rinforzato Aquaria contenente 5 fiale di campionamento.....	8
Figura 4. Chiusura delle Fiale dopo il campionamento	9
Figura 5. Fiala Aquaria: rimozione del setto poroso di filtrazione e separazione tra i letti adsorbenti.....	10
Figura 6. Fiala SKC: rimozione della molla in acciaio, della lana di vetro e scuotimento per recuperare i granelli di carbone imbrigliati dalla lana di vetro.....	11
Figura 7. Materiali e tools impiegati per disassemblare le fiale adsorbenti. A sinistra strumenti e materiali per le fiale Aquaria. A destra strumenti e materiali necessari e costituenti le Fiale SKC.....	12
Figura 8. Layout sperimentale	14
Figura 9. Schema fiala di campionamento di controllo.....	16
Figura 10. Cromatogrammi dello standard BTEX (EPA TO-1 Mix 1 - STD 48896 Supelco)	18
Figura 11. Bianco fiala di campionamento	19
Figura 12. Bianco fiala di campionamento in rosso. In nero è rappresentato il tracciato del bianco del sistema (CS ₂ +Vial+Tappo+GC/MS).....	19
Figura 13. Confronto tra Standard BTEX 2 ng/μL e Standard a contatto con il carbone. A t.r. 15,52 sulla Fiala Aquaria compare il dimetiltiliocarbonato.	21
Figura 14. Campionamento di 2,5 L di Standard bombola "inquinanti industriali" alla concentrazione riportata in Tabella 1	22
Figura 15. Composti Freon - Curve di breakthrough volume	25
Figura 16. Composti Organoalogenati basso bollenti - Curve di breakthrough volume	26



Indice delle Tabelle

Tabella 1. Concentrazione del gas standard.....	14
Tabella 2. Analisi Quantitativa per Benzene e Toluene presenti nei 420 mg di carbone Aquaria e 408 mg di carbone SKC ed analisi semiquantitativa degli alcani riscontrati.....	20
Tabella 3. Recupero di 4 µg di analiti (EPA TO-1 Mix 1) solubilizzati in 2 ml di CS ₂	20
Tabella 4. Fiala in Carbone Aquaria. I colori, dal verde al rosso indicano il raggiungimento del breakthrough volume dei diversi analiti.	23
Tabella 5. Fiala in Carbone SKC. I colori, dal verde al rosso indicano il raggiungimento del Breakthrough volume dei diversi analiti.	24



Premessa

La Aquaria s.r.l. ha chiesto all'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico del Consiglio Nazionale delle Ricerche (di seguito CNR-IIA) di valutare le prestazioni dei tubi adsorbenti di campionamento con substrato in carbone "Carbon Tube Large" in seguito indicati con il solo termine di "fiale" mediante accettazione del preventivo del 22/02/2022 pervenuto tramite PEC e con protocollo CNR-IIA numero 0000629/2022. Le ricerche sono state eseguite mediante analisi in gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC/MS):

- termodesorbendo "fiale spia" per la valutazione del *breakthrough volume* delle fiale in studio
- mediante iniezione diretta del solvente di eluizione e analisi in GC/MS per la verifica dei bianchi e dei recuperi degli analiti dallo strato adsorbente in studio ed eseguendo confronti con fiale analoghe di un'altra marca.

1 Metodiche

1.1 Fiale oggetto dello studio

Lo studio ha riguardato le fiale adsorbenti "**Carbon Tube Large**" di **Aquaria** con scadenza 22/09/2023 e le fiale adsorbenti "**Tube Anasorb CSC**" della **SKC** con scadenza 08/2025 (Cat. No. 226-09 SKC).

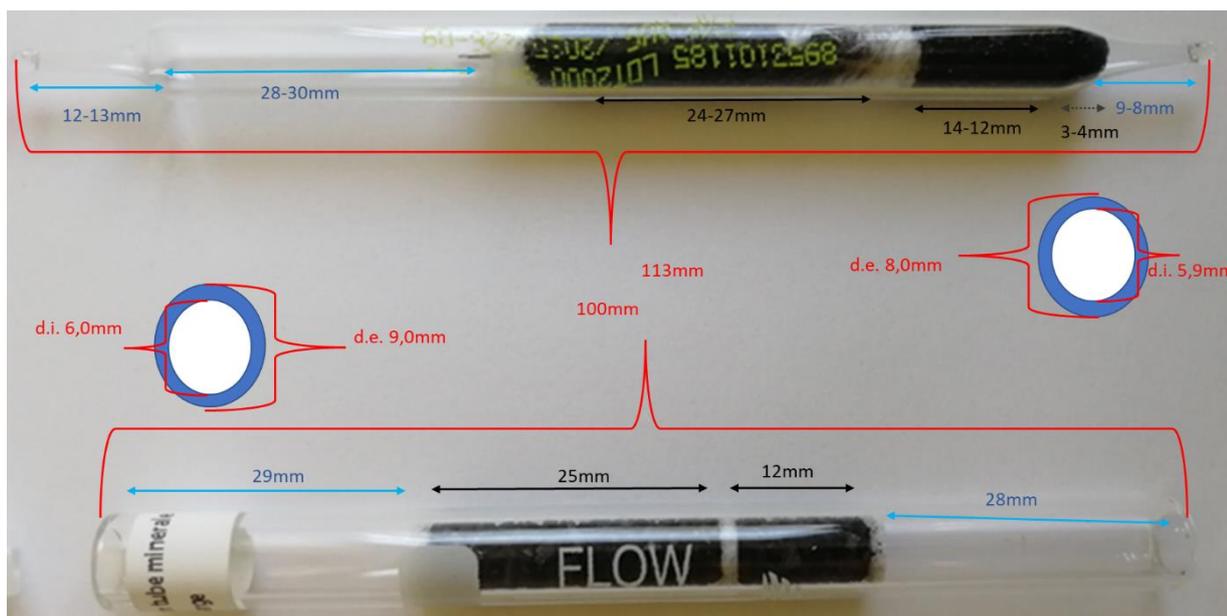


Figura 1. Fiale adsorbenti in carbone oggetto dello studio con le dimensioni in mm

Nella figura 1, nel lato inferiore è presente la fiala Aquaria caratterizzata dal punto di vista dimensionale. Guardando da sinistra a destra si osserva che dall'imbocco al setto poroso in polipropilene vi è una distanza di 29 mm, il setto poroso ha uno spessore di 1,50 mm, la lunghezza del letto adsorbente principale in carbone (Letto A) è di 25 mm seguito da un secondo setto poroso e da 12 mm di adsorbente in carbone di controllo del *breakthrough volume* (Letto B) che è trattenuto in sede alla fiala da un ulteriore setto in polipropilene di 1,50 mm e tra questo ultimo setto e lo sbocco della fiala ci sono 28 mm di lunghezza. Il diametro esterno è di 9,0 mm mentre il diametro interno è di 6,0 mm, pertanto, lo spessore del vetro è di 1,50 mm.

La parte superiore della figura mostra la fiala di campionamento SKC e sempre osservando da sinistra a destra si osserva che dalla saldatura al diametro massimo della fiala vi è una lunghezza di circa 12-13 mm seguiti da 28-30 mm di spazio prima di raggiungere una molla in acciaio che tiene un aggrovigliato di lana di vetro utile a tenere i successivi letti adsorbenti. Le misure in questa fiala sono incerte poiché l'aggrovigliato di lana di vetro non ha dimensioni ben delineate ed il letto adsorbente ha altezza variabile 4-7 mm in funzione della



disposizione casuale dei granuli di carbone costituenti i letti adsorbenti. La lunghezza del letto adsorbente principale (Letto A) è di 24-27 mm seguito da un secondo batuffolo in lana di vetro di 4-8 mm e dal secondo letto adsorbente di controllo del Breakthrough volume (Letto B) di 12-14 mm che è trattenuto in sede alla fiala da un PUF (schiuma poliuretana) di 3-4 mm di lunghezza e tra questo e lo sbocco della fiala ci sono 8-9 mm in lunghezza. Il diametro esterno è di 8,0 mm mentre il diametro interno è di 5,9 mm, pertanto, lo spessore del vetro costituente la fiala è di 1,05 mm.

Questo spessore rende le fiale SKC meno robuste e maggiormente possibili di rottura accidentale durante i campionamenti o il trasporto. D'altro canto, queste fiale devono permettere la rottura della fiala alle due estremità per poter eseguire il campionamento ed un vetro di spessore superiore avrebbe complicato le operazioni di apertura della fiala. In Figura 2 è presente la Fiala SKC (visibile in alto) aperta per rottura del vetro saldato e i tappi di colore rosso per la chiusura successiva al campionamento. Inoltre è presente la fiala Aquaria con i tappi di chiusura impiegati prima e dopo il campionamento (visibile in basso).



Figura 2. Apertura delle fiale di campionamento

Le fiale Aquaria hanno invece una tenuta garantita da tappi in polipropilene. Questi tappi sigillano la fiala formando 3 anelli di tenuta oltre al contatto tra la parte superiore della fiala e la parte più esterna del tappo. Quest'ultima tenuta è ininfluenza perché il tubo della fiala non si presenta con taglio netto ma arrotondato



e pertanto non combacia perfettamente con la parte piana del tappo. Invece i tre anelli di contatto tra tappo e tubo in vetro sono ben visibile e mantengono la tenuta pneumatica della fiala. La sola tenuta pneumatica non garantisce il totale isolamento della fiala da possibili contaminazioni esterne. Infatti, è noto che tutti i polimeri possiedono una certa permeabilità a specie gassose. Al fine di ridurre possibili fenomeni di diffusione e permeazioni di VOC prima del loro impiego, Aquaria confeziona le fiale a gruppi di 5 con un ulteriore membrana polimerica sigillata sotto vuoto che oltre a ridurre possibili contaminazioni esterne ne aumenta le resistenze meccaniche riducendo possibili rotture accidentali (Figura 3).

Le fiale SKC vengono vendute in un semplice sacchetto in carta con all'interno le fiale ben sigillate ma con i tappi da inserire post campionamento esposti a possibili contaminazioni dell'ambiente esterno con possibili permeazioni di VOC ambientali.

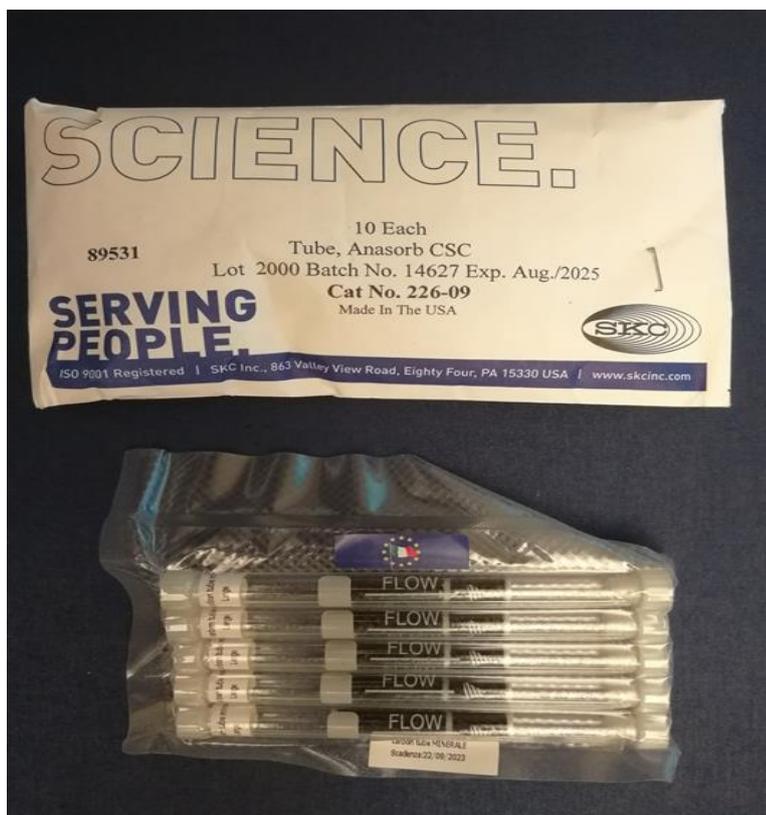


Figura 3. In alto è presente la confezione di 10 Fiale SKC in carta. In basso è presente l'astuccio in polipropilene rinforzato Aquaria contenente 5 fiale di campionamento

Probabilmente le fiale SKC garantiscono una sigillatura superiore alle fiale Aquaria prima del loro utilizzo. Dopo il campionamento invece le fiale SKC vengono chiuse con tappi in polipropilene che non avendo anelli di tenuta ben definiti probabilmente possono subire contaminazione durante la conservazione. È da tenere



presente che la chiusura delle fiale SKC risulta essere problematica per l'operatore. Infatti, le fiale che devono essere sigillate dopo il campionamento presentano del vetro con "tagli vivi" e nel pressare i cappucci in polipropilene sulla fiala si possono rischiare infortuni da parte dell'operatore a causa del vetro contundente. Il vetro che si presenta con rottura causali e frammenti in vetro può inoltre graffiare l'interno dei cappucci sigillanti compromettendone la tenuta (Figura 4).

	Fiala SKC
	Fiala Aquaria

Figura 4. Chiusura delle Fiale dopo il campionamento



Dopo il campionamento, in laboratorio, per raggiungere il carbone dei letti adsorbenti (Letto A e Letto B) ed inserirli nelle 2 distinte vials di analisi, le Fiale Aquaria necessitano di un singolo tool fornito dall'azienda produttrice costituito da un uncino a punta piegata necessaria a sollevare e sfilare il setto rigido in polipropilene. Lo svuotamento del carbone avviene in modo rapido per gravità e lieve scuotimento della fiala, come mostrato in Figura 5.

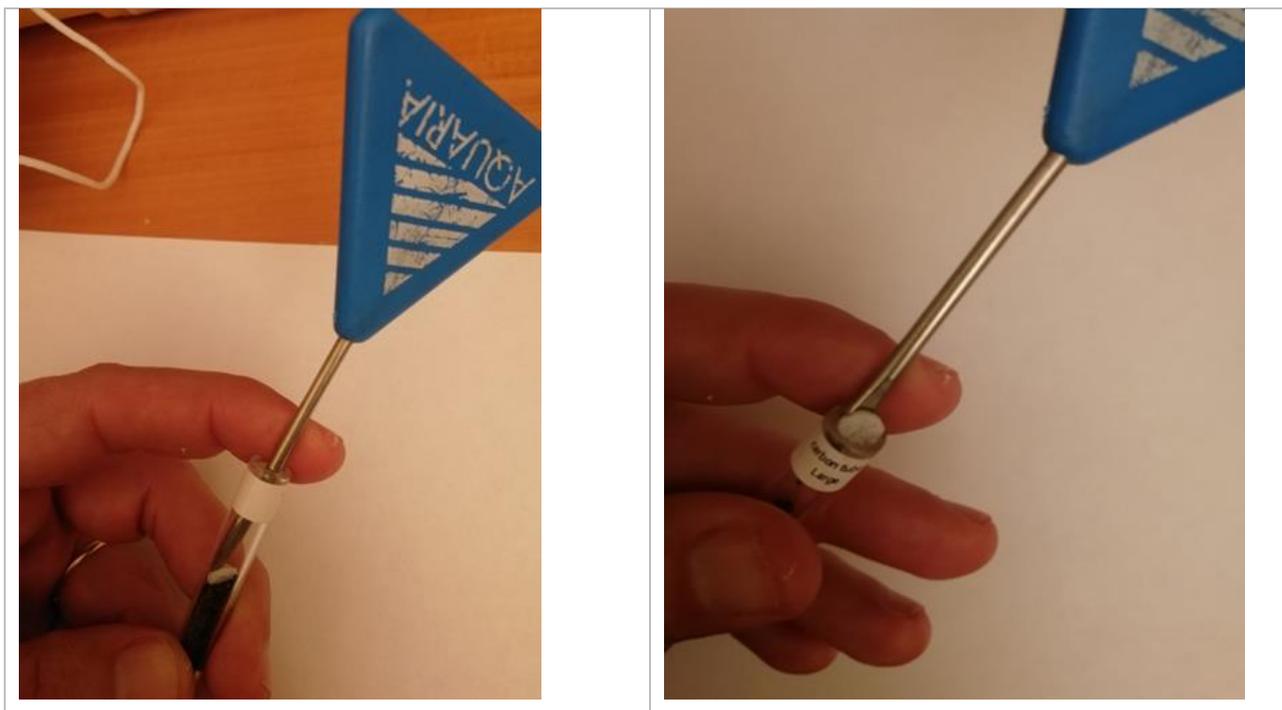


Figura 5. Fiala Aquaria: rimozione del setto poroso di filtrazione e separazione tra i letti adsorbenti

Il carbone, nelle fiale SKC viene estratto rimuovendo dapprima la molla in acciaio, successivamente si solleva il batuffolo di lana di vetro scuotendo o battendo sulla fiala per rimuovere eventuali granelli di carbone aggrovigliati con la lana di vetro al fine di non scartare parte del campione.

Quindi nuovamente rigirando la fiala di campionamento è necessario scuotere vigorosamente o colpire la fiala con un oggetto al fine di recuperare tutti i granelli di carbone visibili che tendono a restare aggrovigliati con la lana di vetro. Stessa cosa accade con il Letto B (vedi Figura 6). Nella Figura 7 sono infine riassunti tutti i componenti delle fiale e degli attrezzi necessari al disimpaccamento dei letti adsorbenti in carbone per il recupero ed inserimento diretto in vials di analisi. Si precisa che per tutte le fiale i mezzi di separazione e fissaggio dei letti adsorbenti non devono essere estratti con solvente di eluizione. Infatti tutte le metodiche



per analisi dei VOC sottolineano la necessità di non estrarre l'eventuale particolato catturato dai sistemi filtranti. Inoltre i sistemi filtranti in polimero (polipropilene o PUF) possono contaminare l'eluato.

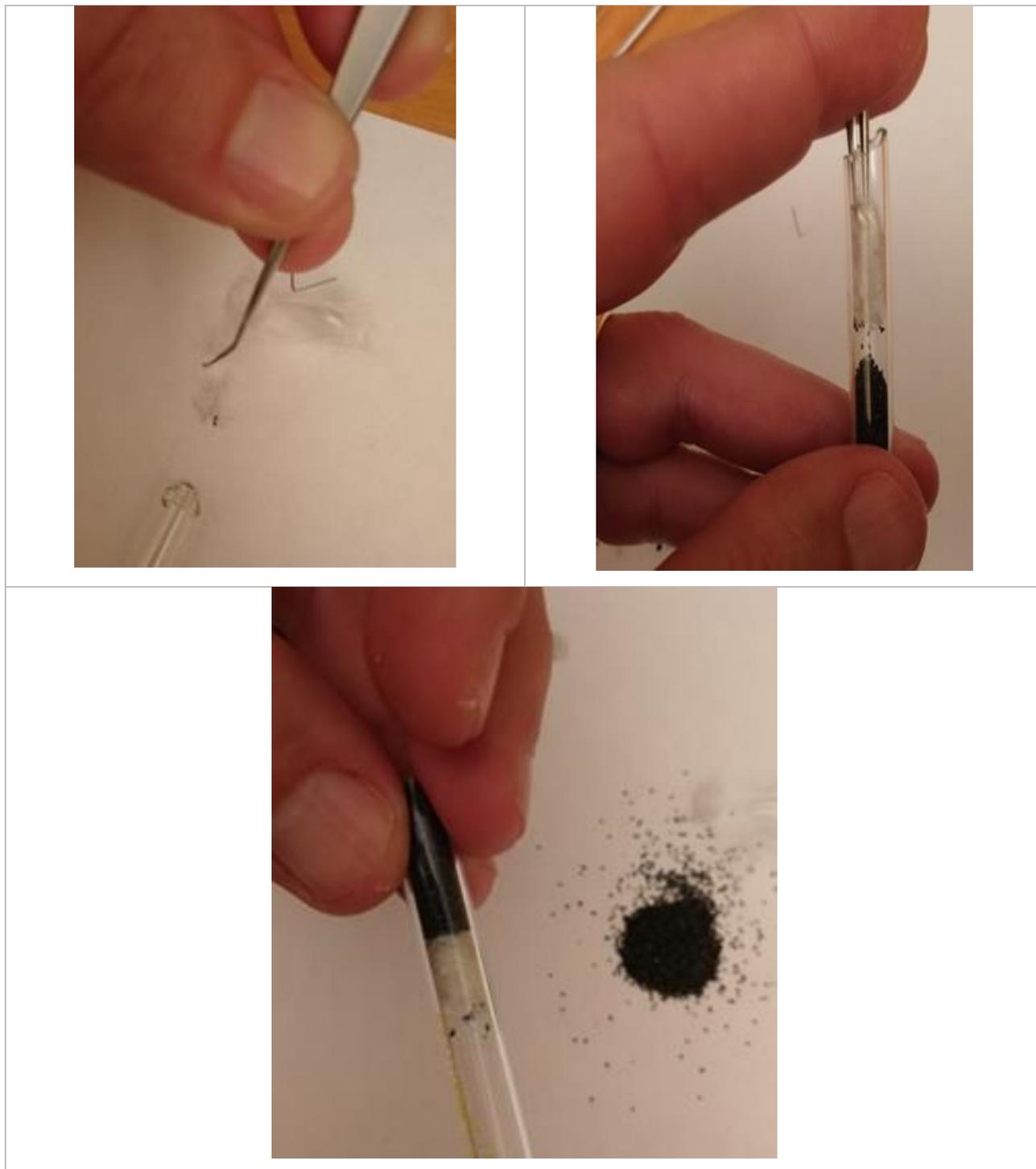


Figura 6. Fiala SKC: rimozione della molla in acciaio, della lana di vetro e scuotimento per recuperare i granelli di carbone imbrigliati dalla lana di vetro



Figura 7. Materiali e tools impiegati per disassemblare le fiale adsorbenti. A sinistra strumenti e materiali per le fiale Aquaria. A destra strumenti e materiali necessari e costituenti le Fiale SKC

Al fine di valutare la capacità di campionare diverse classi di Composti Organici Volatili (VOC) le fiale costituite da letto A e letto B sono state pesate per valutare il peso medio del letto adsorbente. Le fiale Aquaria in carbone hanno un peso nominale di 400 mg per il letto A e di 200 mg per la sezione B. Pesando 6 fiale con una bilancia analitica (Sartorius - ED 1245) si è valutato un peso medio di $409,5 \pm 7,2$ mg di letto A e $196,0 \pm 9,1$ mg del letto B. Parallelamente lo studio è stato condotto su fiale adsorbenti denominate SKC Anasorb CSC costituite da carbone attivato ricavato in particolare da noci di cocco (Coconut Charcoal) con un peso nominale di 400 mg per il letto A e 200 mg per il letto B. La determinazione ponderale media su 6 fiale SKC è risultata essere di $401,0 \pm 5,4$ mg per il letto A e di $199,7 \pm 8,9$ mg per il letto B.



1.2 Eluizione con solvente

Per la determinazione degli analiti presenti nel solvente di estrazione (CS_2 - Supelco CX0397), è stato impiegato un gascromatografo Trace 1310 accoppiato ad un triplo quadrupolo TSQ8000 Evo della Thermo Fisher. Per la separazione è stata impiegata una colonna Agilent DB-624 lunga 60 m con $1,40 \mu m$ di fase e $0,25$ mm (diametro interno).

Lo strumento è stato in precedenza tarato con standard liquidi (EPA TO-1 Mix 1 - STD 48896 Supelco) in CS_2 diluiti con una soluzione di CS_2 al 2% di Isopropanolo (Isopropanolo per HPLC Romil) contenente una concentrazione fissa di standard interno di Benzene Perdeuterato (C_6D_6 - Cresent 99,9%). Successivamente si è valutato il bianco cromatografico impiegando lo stesso solfuro di carbonio e la stessa vetreria che è stata poi utilizzata anche per i campioni.

I bianchi degli adsorbenti in studio sono stati valutati considerando il materiale costituente il letto A delle fiale in oggetto. Allo scopo gli adsorbenti sono stati estratti con 2 mL di CS_2 posto in vials in vetro con tappo in PTFE/silicone. Le vials così costituite sono state poste in bagno ad ultrasuoni (Starsonic) per 2 cicli da 22 minuti alla frequenza di circa 30 kHz e temperatura di 20 °C. Analogamente alla procedura del bianco adsorbente, delle vials contenenti gli adsorbenti del letto A è stata addizionata di standard liquidi al fine di valutarne le ripartizioni tra adsorbente e solvente/eluente. Per valutare il recupero di estrazione con il solfuro di carbonio degli analiti, sono stati addizionati $2 \text{ ng}/\mu\text{l}$ di std EPA TO-1 Mix 1 al fine di stimare possibili adsorbimenti irreversibili degli analiti sui diversi substrati.

1.3 Valutazione del *breakthrough volume* mediante termodesorbimento

Le prove del breakthrough volume sono state condotte sulle fiale considerando soltanto il letto adsorbente A. Si vuole infatti valutare il breakthrough volume del letto adsorbente prima che gli analiti confluiscono nella sezione B di sicurezza della fiala di campionamento adsorbente.

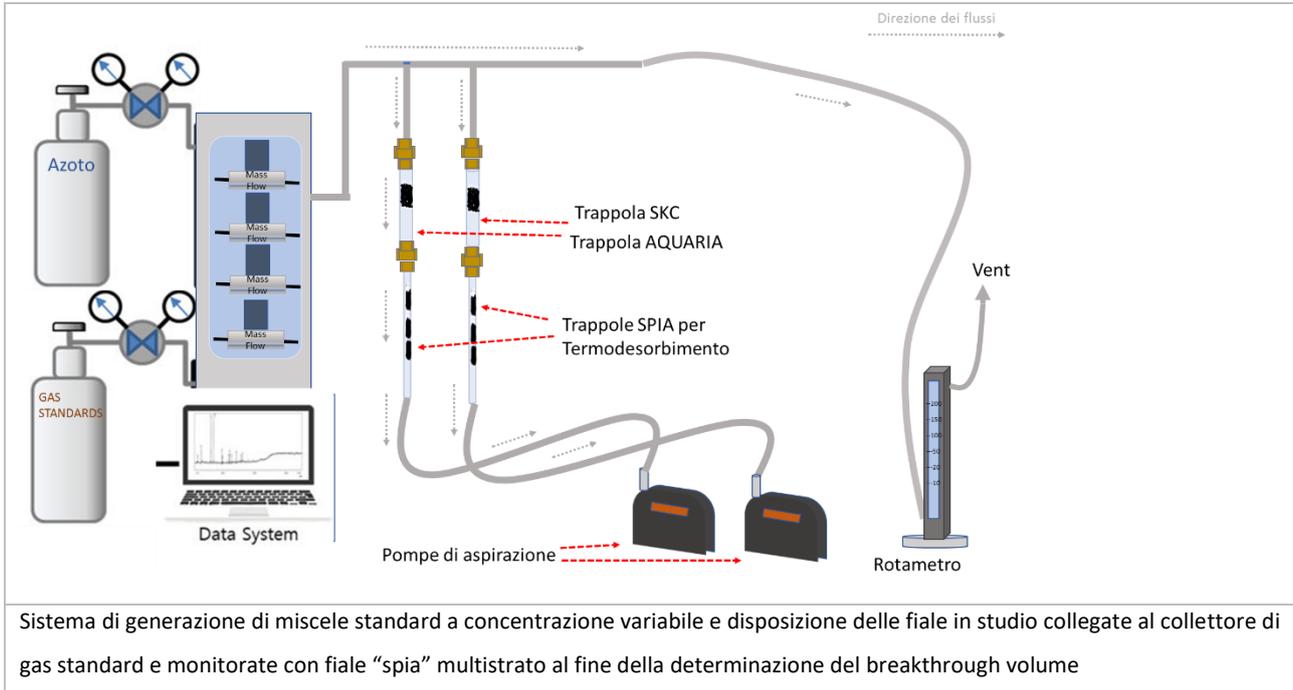


Figura 8. Layout sperimentale

Le fiale, private del letto adsorbente B, sono state collegate mediante tubi in PTFE da 6 mm (diametro interno) connessi tramite swagelok ad un sistema di diluizione dei gas costituito da 4 mass flow controllers con diversi intervalli di flusso massimo (mass flow controllers Brooks da 50-200-500-1000 mL/min) e gestito da un PC (Figura 8).

La miscela di gas è stata prodotta con una bombola di gas standard a 39 componenti in azoto (Spectra Gases) alla concentrazione di circa 1 ppm diluendola con una bombola di Azoto 5.0 (N₂ 99.9990% Siad). In Tabella 1 sono riportate le concentrazioni del gas in ppm certificati dalla bombola "inquinanti industriali", peso molecolare dell'analita, concentrazione in ng/mL a monte e a valle della diluizione con azoto. L'ultima colonna si riferisce ad un esempio di diluizione e quindi alla quantità totale in ng processati sulle fiale al passaggio di 2,5 L di standard diluito in azoto.

Tabella 1. Concentrazione del gas standard

Composto	ppm	PM	ng/mL	ng/mL (dil)	ng
Freon-12	1,02	120,91	5,04	5,04	504
Clorometano	1,02	50,49	2,11	2,11	211
Freon-114	0,99	170,92	6,92	6,92	692
Cloruro di vinile	1,02	62,5	2,61	2,61	261
Bromometano	1,02	94,94	3,96	3,96	396
Cloroetano	1,02	64,51	2,69	2,69	269



Composto	ppm	PM	ng/mL	ng/mL (dil)	ng
Freon-11	1,01	137,37	5,67	5,67	567
1,1-dicloroetene	1,03	96,94	4,08	4,08	408
Diclorometano	1,03	84,93	3,58	3,58	358
Freon-113	1,03	187,38	7,89	7,89	789
1,1-dicloroetano	1,03	98,96	4,17	4,17	417
Cis-1,2-dicloroetilene	1,03	96,95	4,08	4,08	408
Cloroformio	1,03	119,38	5,03	5,03	503
1,2-dicloroetano	1,03	98,96	4,17	4,17	417
1,1,1-tricloroetano	1,02	133,4	5,57	5,57	557
Benzene	1,03	78,11	3,29	3,29	329
Tetracloruro di carbonio	1,02	153,82	6,42	6,42	642
1,2-dicloropropano	1,02	112,98	4,71	4,71	471
Tricloroetilene	1,02	131,4	5,48	5,48	548
Cis-1,3-dicloropropene	1,01	111	4,59	4,59	459
Trans-1,3-dicloropropene	1,01	111	4,59	4,59	459
1,1,2-tricloroetano	1,01	133,4	5,51	5,51	551
Toluene	1,04	92,14	3,92	3,92	392
1,2-dibromoetano	0,99	187,9	7,61	7,61	761
Tetracloroetilene	1,01	165,83	6,85	6,85	685
Clorobenzene	1,02	112,56	4,70	4,70	470
Etilbenzene	1,01	106,17	4,39	4,39	439
p-xilene	1	106,17	4,34	4,34	434
m-xilene	1	106,17	4,34	4,34	434
stirene	1,01	104,15	4,30	4,30	430
o-xilene	0,99	106,17	4,30	4,30	430
1,1,2,2-tetracloroetano	0,99	167,85	6,80	6,80	680
1,3,5-trimetilbenzene	0,99	120,2	4,87	4,87	487
1,2,4-trimetilbenzene	1	120,2	4,92	4,92	492
1,3-diclorobenzene	0,97	147	5,83	5,83	583
1,4-diclorobenzene	0,96	147	5,77	5,77	577
1,2-diclorobenzene	0,94	147	5,65	5,65	565
1,2,4-triclorobenzene	0,99	181,45	7,35	7,35	735
Esaclo-1,3-butadiene	1,03	260,76	10,98	10,98	1098

A valle del collettore in PTFE che alimentava di gas standard le 2 fiale in studio è stato creato un "vent" il cui flusso veniva misurato da un rotometro (SKC, Model 320-5-245) al fine di controllare visivamente eventuali oscillazioni di flusso o portate diverse da quelle preventivate. Questo rotometro ci ha permesso di valutare che il flusso residuo fosse di 40 ml e che le oscillazioni dovute a compensazioni dei mass flow controller oppure oscillazioni nelle aspirazioni delle due pompe di aspirazione fossero inferiori del 2.5% del flusso totale (circa ± 10 ml/min.) prevenendo anche le eventuali perdite accidentali su tutta la pneumatica del sistema. Il



flusso residuo è stato successivamente liberato sotto cappa di aspirazione in modo di mantenere tutta la linea di prelievo alla pressione pressoché atmosferica.

Il sistema di diluizione è stato impostato ad un flusso totale di 440 ml/min, collegato a 2 raccordi a T che hanno permesso di alimentare le fiale adsorbenti ad un flusso di circa 200 ml/min con flusso residuo di Vent di 40 ± 10 mL/min. In serie alle fiale Aquaria e SKC sono state poste fiale analitiche per termodesorbimento (fiale spia) del tipo Multi adsorbente (riportata in *figura 2*), a sua volta collegate mediante tubi in silicone a pompe di aspirazione Aquaria (Buck Elite-5 Aquaria) che aspiravano a circa 200 mL/min, regolati da un mass flow controller interno in grado di gestire i flussi di campionamento e totalizzare il volume campionato. Questo schema di campionamento, grazie alla presenza del Vent, ha permesso di campionare un gas a pressione atmosferica. La fiala di campionamento spia è stata sostituita ogni 5 litri di gas campionato.

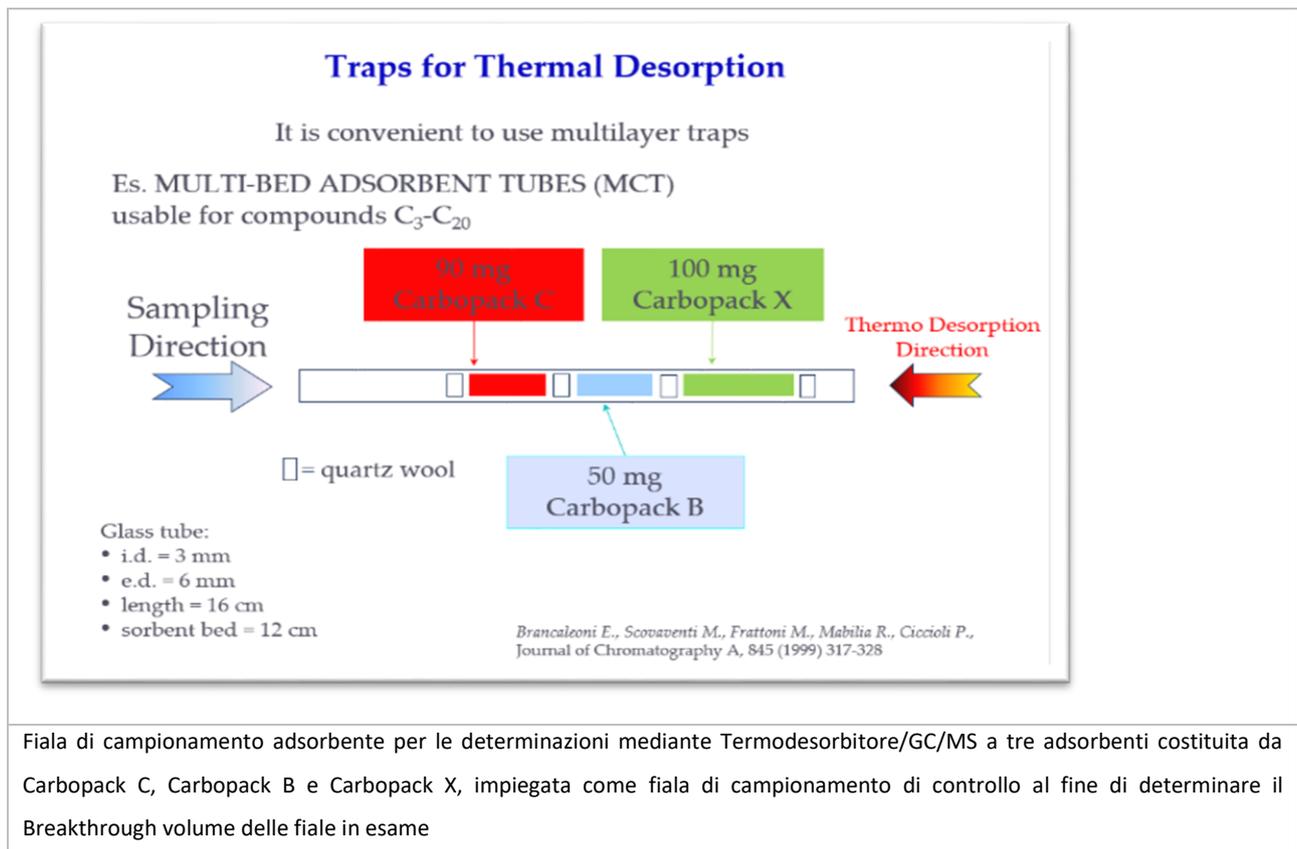


Figura 9. Schema fiala di campionamento di controllo



1.4 Termodesorbimento

Le diverse fiale spie campionate sono state determinate in termodesorbimento Gascromatografia Spettrometria di Massa (TD/GC/MS). Gli analiti gassosi sono stati termodesorbiti con un EI+ in back flushing con un flusso di elio di 20 ml/min. a 300°C per 10 minuti e criofocalizzati a - 180°C impiegando uno scambiatore termico ad azoto liquido con liner costituito da un capillare (trap) in silice fusa (34 cm × 0,55 mm e 5µm di fase 100% dimetilpolisilossano). Dopo la criofocalizzazione gli analiti sono stati iniettati in GC/MS innalzando balisticamente la temperatura del trap capillare (da -180°C a 300°C in 1 min.). Il gascromatografo impiegato è un HRGC (Thermo Trace GC-Ultra, Thermo Fisher Scientific, Inc.) con colonna capillare CP-Sil5 CB (50 m × 0,32 mm i.d. × 0,4 µm film, Agilent Technologies.). Il Gascromatografo è interfacciato ad uno spettrometro di massa (Thermo Polaris Fiala di campionamento ionica MS, Thermo Fisher Scientific, Inc.). Al fine di poter speciare i VOC la temperatura del Gascromatografo è stata mantenuta subambiente a 5 °C per 5 minuti per poi aumentarla a 4°C/min fino a 32 °C per poi innalzarla a 7 °C/min fino a 240°C e mantenuta isocratica per 15 minuti. Lo spettrometro di massa ha acquisito in modalità SCAN da 35 a 400 m/z.



2 Risultati

2.1 Valutazione dei Bianchi e dei recuperi di analiti dal letto adsorbente

Di seguito vengono riportati i cromatogrammi dello standard BTEX (EPA TO-1 Mix 1 - STD 48896 Supelco), del bianco CS₂ e del bianco fiala di campionamento.

Nella Figura 10 in alto è rappresentato il cromatogramma in Corrente Ionica Totale (TIC) dello Standard BTEX 2ng/μL (analiti: 9.40 benzene, 10.20 1-eptene, 10.54 eptano, 14.89 toluene, 17.98 etil-benzene, 18.26 m+p xilene, 19.25 o-xilene, 20,35 cumene). Al centro è presente il Bianco del solvente di eluizione. In basso è riportato il cromatogramma relativo all'eluizione dei 400 mg della fiala di campionamento Aquaria con 2 mL di Solfuro di Carbonio.

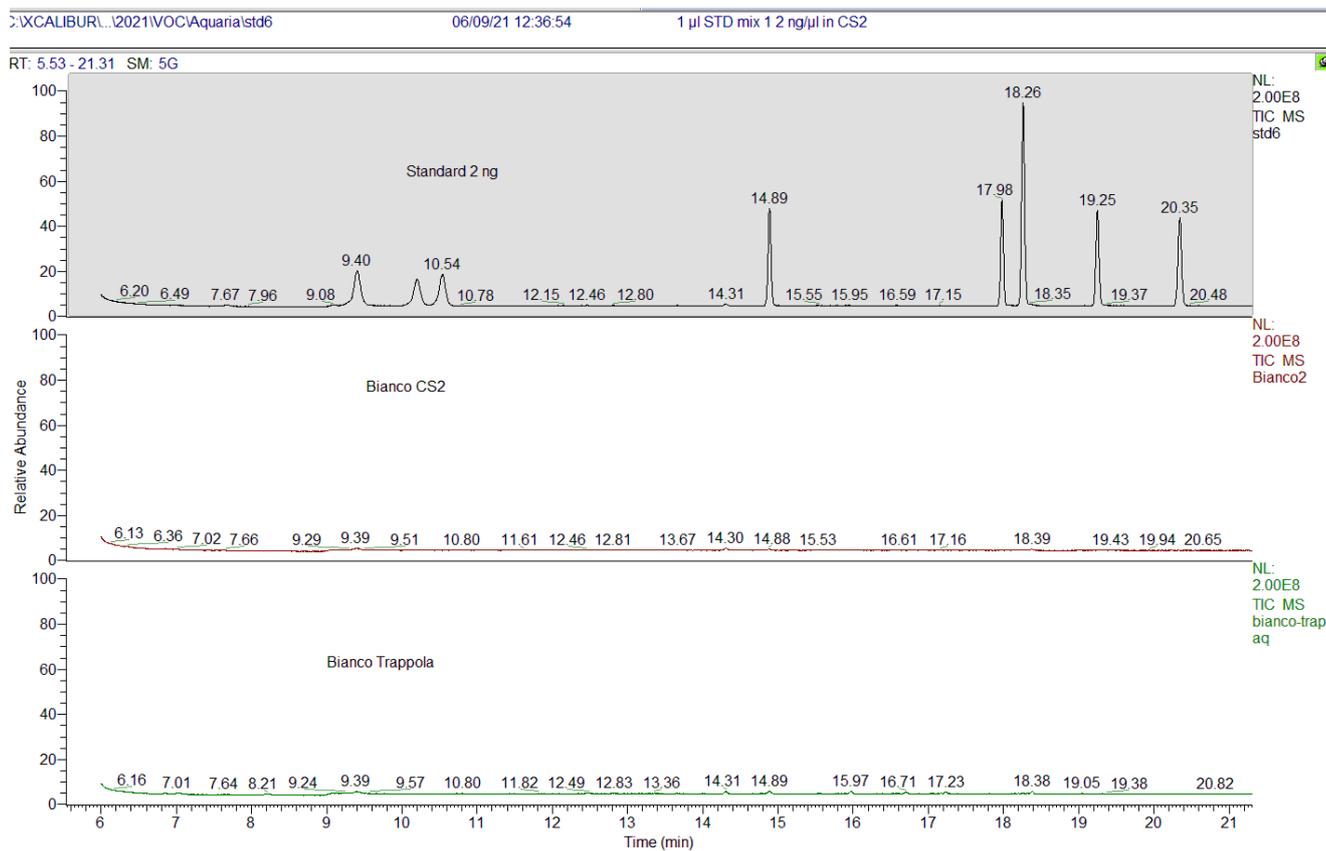


Figura 10. Cromatogrammi dello standard BTEX (EPA TO-1 Mix 1 - STD 48896 Supelco)

Confrontando i cromatogrammi con la stessa scala non compaiono interferenti. Andando ad ingrandire la scala dei bianchi si osservano basse concentrazioni di benzene, Toluene ed un cluster di alcani tra C₈-C₉ e tra C₁₃-C₁₅ riportati in Figura 11 e in Figura 12.

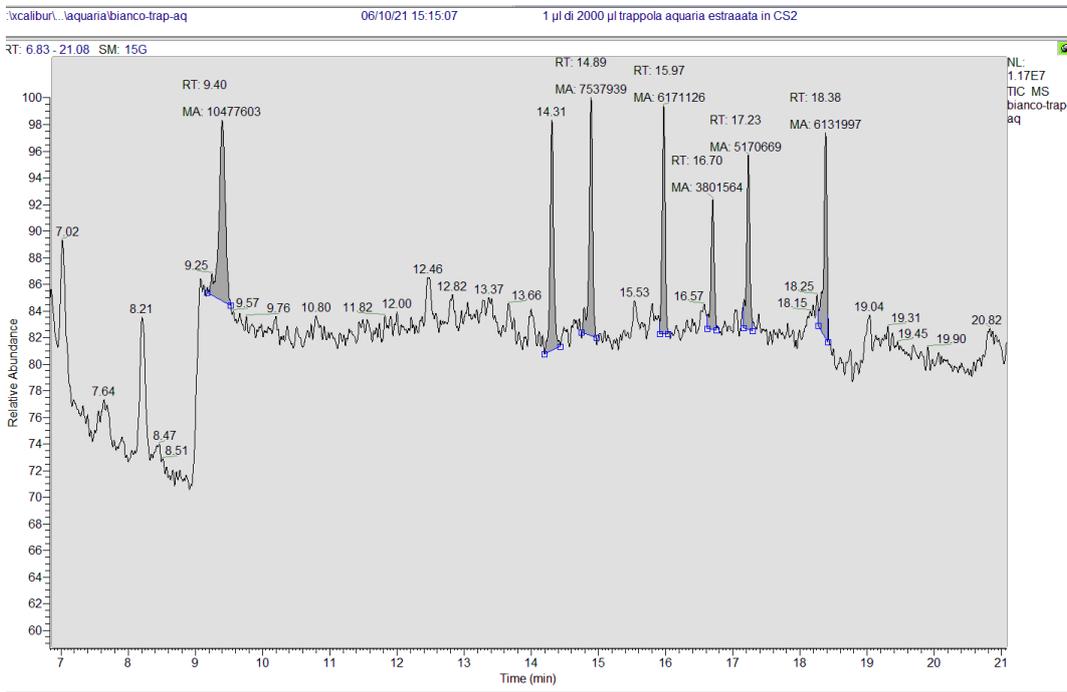


Figura 11. Bianco fiala di campionamento

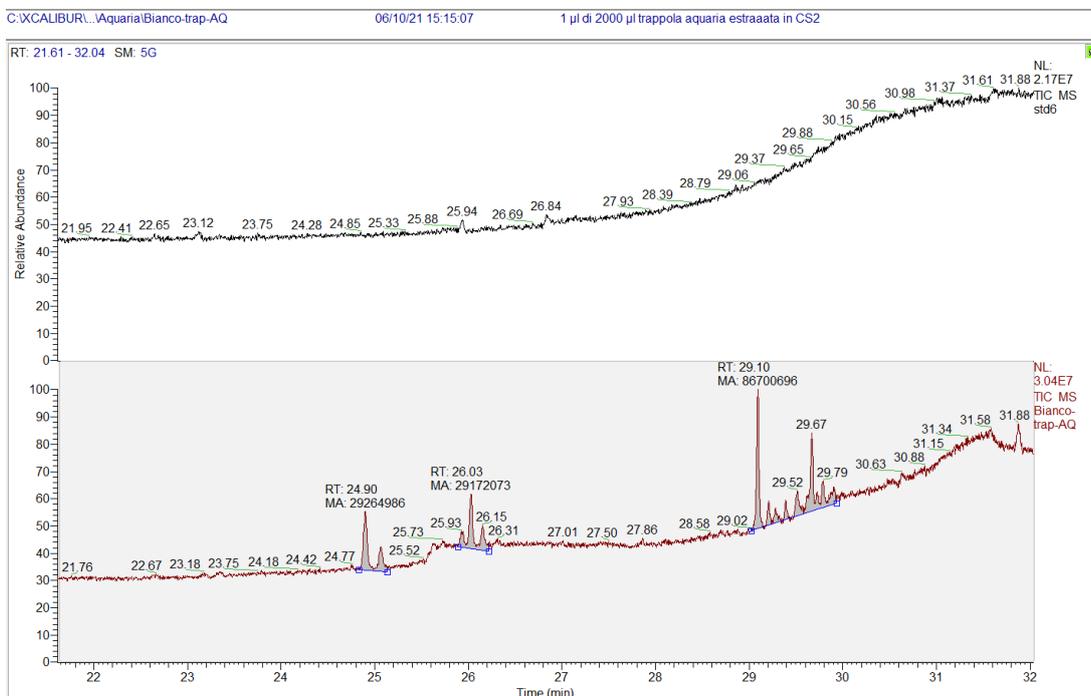


Figura 12. Bianco fiala di campionamento in rosso. In nero è rappresentato il tracciato del bianco del sistema (CS₂+Vial+Tappo+GC/MS)

Nel dettaglio in Figura 11 è stato ingrandito il cromatogramma al fine di valutare tracce di analiti. Compiono, ad esempio, benzene e toluene a basse concentrazioni; tra il t.r. 14,89 e 18,38 appaiono tracce di alcani C₈-C₉ mentre in Figura 12 è stato ingrandito il cromatogramma al fine di valutare tracce di analiti di alcani con t.r. 29,90 a 30 min (C₁₃-C₁₅).

Per il Benzene e il Toluene è stata eseguita una analisi quantitativa riferita a std. certificati mentre per gli alcani è stata eseguita una analisi semiquantitativa confrontando l'area dei picchi trovati con l'area dell'eptano presente nello std. dei BTEX. I risultati sono riportati di seguito in Tabella 2.

Tabella 2. Analisi Quantitativa per Benzene e Toluene presenti nei 420 mg di carbone Aquaria e 408 mg di carbone SKC ed analisi semiquantitativa degli alcani riscontrati

Analiti	Bianco	Fiala	di	µg Fiala Letto A (420 mg carbone Aquaria)	µg Fiala Letto A (408 mg carbone SKC)
Benzene				0.018	0.014
Alcani C ₈ -C ₉				0.017	n.d
Toluene				0.012	0.014
Alcani C ₁₃ -C ₁₅				0.324	n.d

Al fine di valutare la ripartizione degli analiti tra il Solfuro di Carbonio e i Carboni in studio, una vial con 2 mL di CS₂ più 4 µg di std di BTEX sono stati posti per 22 minuti in bagno ultrasuoni (2 cicli da 22 min). I risultati sono rappresentati in Figura 13 e nella seguente Tabella 3.

Tabella 3. Recupero di 4 µg di analiti (EPA TO-1 Mix 1) solubilizzati in 2 ml di CS₂

Analiti	Recupero % Su Fiala Aquaria	Recupero % Su Fiala SKC
Benzene	58	48
1-Eptene	61	53
Eptano	65	54
Toluene	54	46
Etil Benzene	49	42
(m+p) Xilene	46	40
o-Xilene	51	41
Cumene	53	41

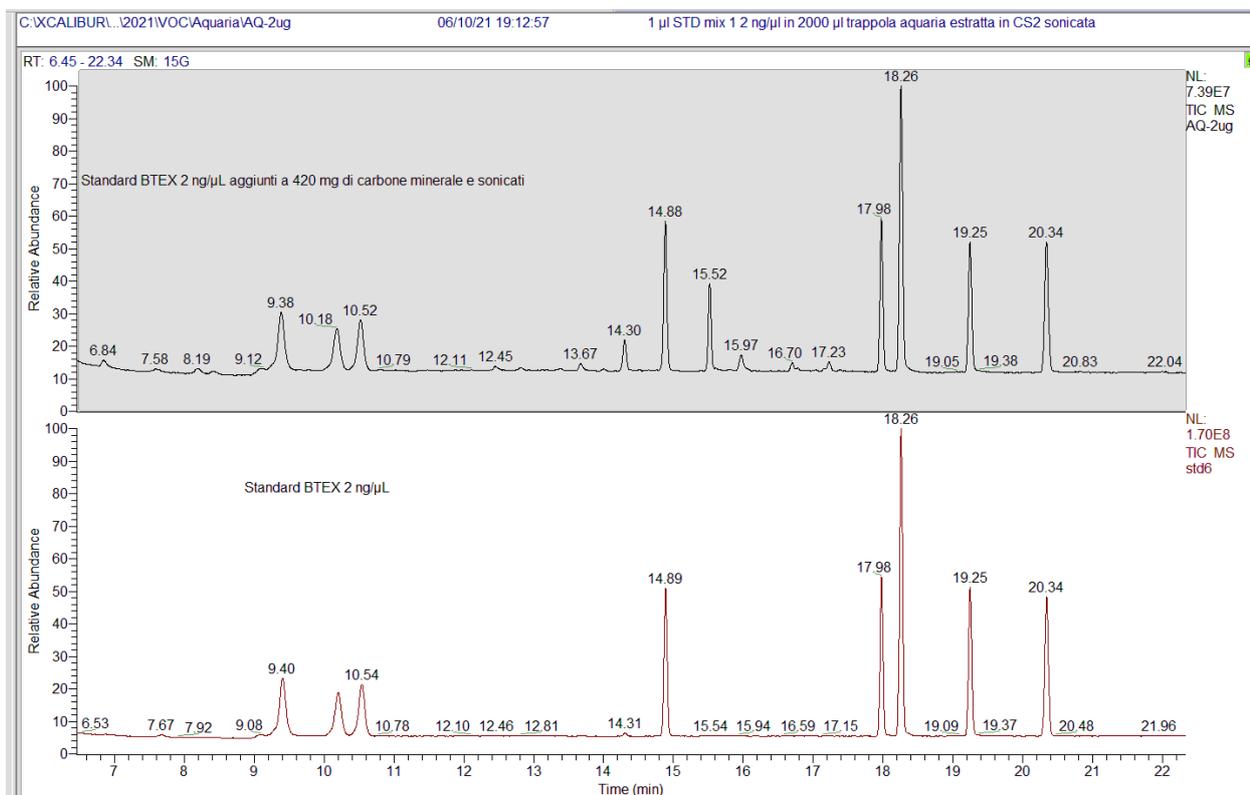


Figura 13. Confronto tra Standard BTEX 2 ng/μL e Standard a contatto con il carbone. A t.r. 15,52 sulla Fiala Aquaria compare il dimetiltiocarbonato.

Successivamente, sulle fiale Aquaria e SKC, sono stati campionati 2.5 litri di gas STD (Inquinanti Industriali) con le concentrazioni e quantità assolute riportate in Tabella 1. Le fiale sono state estratte con solfuro di carbonio impiegando 2 distinte vials per ogni fiala di campionamento di carbone. In una erano presenti i 440 mg di carbone costituente il letto A nell'altra erano presenti circa 200 mg di carbone costituenti il letto B.

Per le SKC sono stati estratti 408 mg del letto A e 201 mg del letto B. In entrambe i casi i letti adsorbenti B non hanno mostrato concentrazioni rilevabili degli analiti presenti nella miscela di gas contaminante, ossia le concentrazioni sono risultate paragonabili ai bianchi.

Il grafico degli analiti, presenti soltanto sul letto A, viene rappresentato come esempio in Figura 14. Sia la Fiala Aquaria che la Fiala SKC hanno mostrato lievi degradazioni dello Stirene.



C:\XCALIBUR\...2021\VOC\Aquaria\AQ-2_5

06/10/21 16:50:35

1 µl di 2000 µl trappola aquaria estraata in CS2 dopo 2.5L STD gassoso

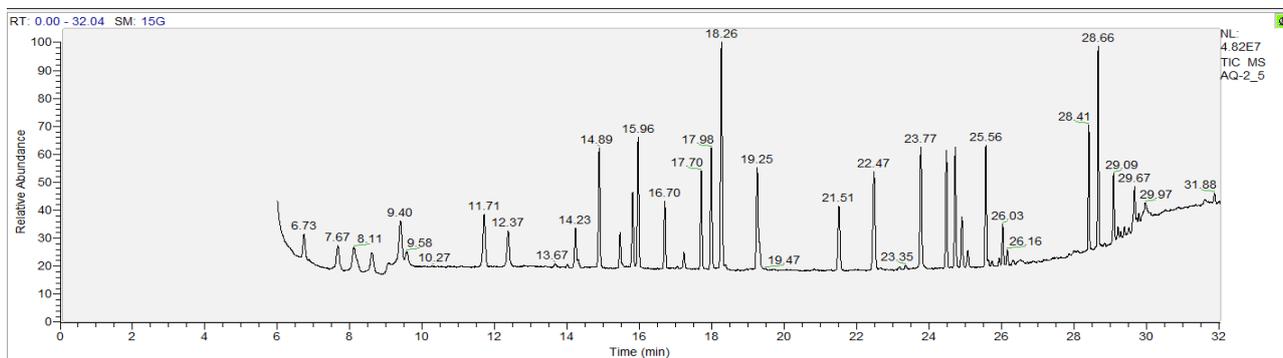


Figura 14. Campionamento di 2,5 L di Standard bombola "inquinanti industriali" alla concentrazione riportata in Tabella 1



2.2 Valutazione breakthrough volume su 400 mg di adsorbenti

La miscela di gas standard riportata in Tabella 1 è composta da composti organici molto volatili (Very volatile organic compounds VVOCs) e da composti organici volatili generalmente ricercati in ambiente ed in emissioni industriali. Quest'ultimi sono risultati molto trattenuti dai letti adsorbenti sia nelle prove con gas secchi sia nelle prove con gas umidi. Di seguito vengono quindi riportate le tabelle e le curve dei composti per i quali si sono riscontrati dei valori significativi di concentrazione o addirittura di totale saturazione del letto adsorbente. In Tabella 4 sono riportati i valori degli analiti selezionati determinati attraverso il tempo desorbimento della Fiala spia in carboni grafitati a valle della Fiala in Carbone Aquaria (400 mg) al passaggio dei diversi litri di gas. I valori esprimono il rapporto in % tra le concentrazioni a valle e a monte della Fiala in studio.

Tabella 4. Fiala in Carbone Aquaria. I colori, dal verde al rosso indicano il raggiungimento del breakthrough volume dei diversi analiti.

Carbone Aquaria	Volume gas in entrata in L						
	210	300	350	550	770	853.5	1100
Composto	Cgasout/Cgasin %						
Freon-12	10.6	31.9	92.9	89.7	98.7	98.8	97.2
Freon-114	0.7	7.5	11.3	79.1	96.5	99.3	101.3
Cloruro di vinile	2.5	15.8	17.3	88.9	97.0	104.2	102.7
Bromometano	4.9	16.2	23.1	91.4	101.8	97.2	95.5
Cloroetano	28.5	39.6	52.8	91.8	104.1	60.3	50.9
Freon-11	0.0	0.4	0.7	19.6	44.0	73.1	93.3
1,1-dicloroetene	0.0	0.6	1.9	5.5	52.7	82.8	105.0
Diclorometano	0.6	8.6	17.4	24.3	90.4	112.7	96.1
Freon-113	0.1	0.1	0.0	0.0	2.6	5.1	82.4
1,1-dicloroetano	0.1	0.1	0.0	0.0	1.3	4.6	8.8
Cis-1,2-dicloroetilene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4
Cloroformio	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1
1,2-dicloroetano	0.1	0.0	0.1	0.0	0.4	0.0	0.0
1,1,1-tricloroetano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Benzene	0.0	0.0	0.0	0.4	0.1	0.2	0.1
Tetracloruro di carbonio	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1,2-dicloropropano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Tricloroetilene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cis-1,3-dicloropropene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Trans-1,3-dicloropropene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1,1,2-tricloroetano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Toluene	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0

In Tabella 5 sono riportati gli analiti selezionati determinati attraverso il termo desorbimento della Fiala spia in carboni grafitati a valle della Fiala in Carbone SKC (400 mg) al passaggio dei diversi litri di gas standard. I valori esprimono il rapporto in % tra le concentrazioni a valle e a monte della tra Fiala in studio.

Tabella 5. Fiala in Carbone SKC. I colori, dal verde al rosso indicano il raggiungimento del Breakthrough volume dei diversi analiti.

Carbone SKC	Volume gas in entrata in L				
	50	250	920	1000	1200
Composto	Cgas _{out} /Cgas _{in} %				
Freon-12	18.0	95.5	103.2	99.7	105.6
Freon-114	0.0	49.8	99.3	97.8	103.7
Cloruro di vinile	1.0	4.2	30.1	25.8	98.6
Bromometano	0.6	7.7	96.8	97.7	100.9
Cloroetano	0.8	42.9	66.0	48.2	54.0
Freon-11	0.0	0.3	55.8	99.5	103.7
1,1-dicloroetene	0.0	0.1	18.8	48.4	94.3
Diclorometano	0.0	0.4	99.7	108.4	104.5
Freon-113	0.0	0.2	5.1	15.6	86.8
1,1-dicloroetano	0.1	0.5	13.7	28.5	78.5
Cis-1,2-dicloroetilene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Cloroformio	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
1,2-dicloroetano	0.1	0.0	0.0	0.0	0.6
1,1,1-tricloroetano	0.0	0.4	0.0	0.0	2.7
Benzene	0.5	0.9	0.1	0.3	0.3
Tetracloruro di carbonio	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1,2-dicloropropano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Tricloroetilene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cis-1,3-dicloropropene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Trans-1,3-dicloropropene	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1,1,2-tricloroetano	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Toluene	0.1	0.0	0.0	0.5	0.1

In Figura 15 e in Figura 16 sono riportate le curve di breakthrough volume. Per ogni figura in alto è riportata la Fiala in Carbone Aquaria - in basso la Fiala in Carbone SKC. I valori esprimono il rapporto in % tra le concentrazioni a valle e a monte della Fiala in studio in funzione dei litri di gas standard attraversanti le fiale di campionamento.

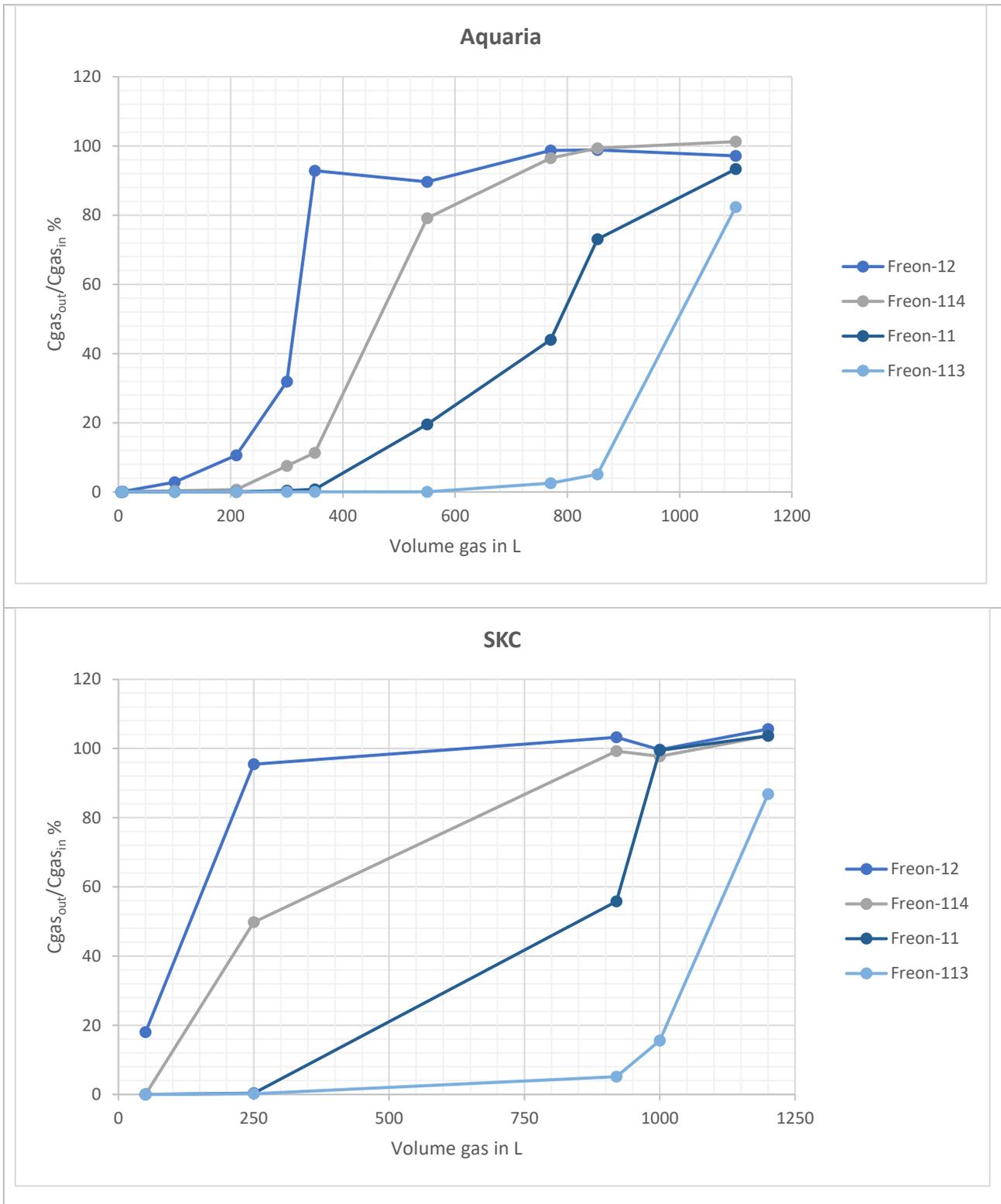


Figura 15. Composti Freon - Curve di breakthrough volume

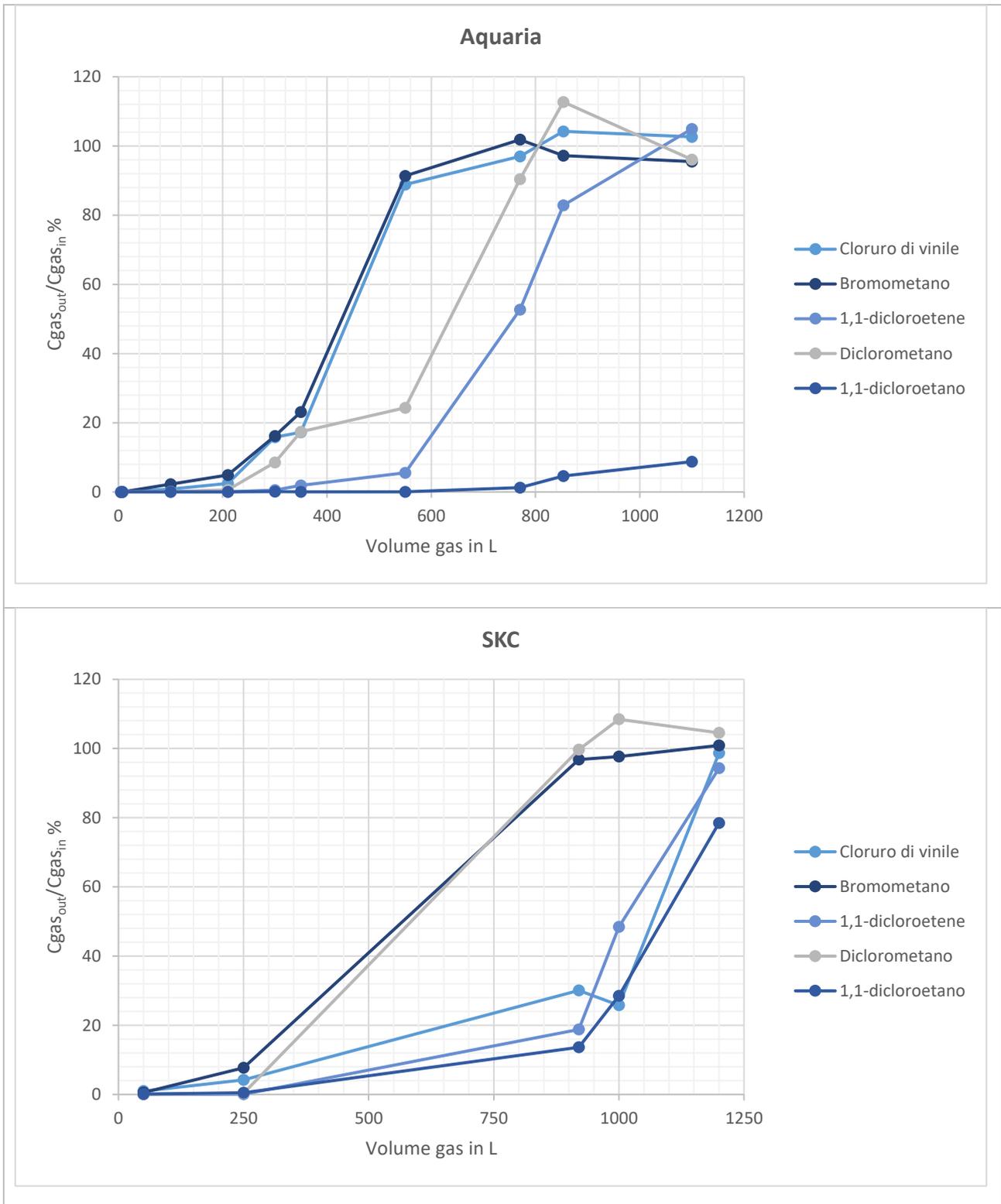


Figura 16. Composti Organoalogenati basso bollenti - Curve di breakthrough volume



3 Conclusioni

Il Carbone Aquaria ha mostrato avere basse concentrazioni di contaminanti. Sono presenti soltanto alcuni alcani a peso molecolare elevato che difficilmente interferiscono con i composti organici volatili. Le concentrazioni di Benzene e Toluene sono paragonabili alle concentrazioni dei bianchi presenti nel solo Solfuro di carbonio usato come solvente di eluizione.

Le prove di Breakthrough volume sono state eseguite considerando soltanto il letto A delle fiale in studio. Da tali prove si evince che per i composti volatili, dal 1,1-dicloroetano ai composti con tensione di vapore superiore, è possibile campionare oltre 1100 litri di campione restando sotto il 10% del volume di sicurezza del Breakthrough volume (SSBV). Le Fiale SKC mostrano curva di Breakthrough volume leggermente superiori rispetto a quelle ottenute con le Fiale Aquaria. Di contro le fiale SKC, mostrando una maggiore forza adsorbente, all'atto dell'eluizione con solfuro di carbonio, generano un recupero inferiore degli analiti con conseguente lieve perdita di sensibilità analitica. Sia il carbone Aquaria che il carbone SKC hanno mostrato un basso recupero per lo stirene e probabilmente ciò accadrà anche per composti simili, ossia, composti che subiscono fenomeni di polimerizzazione ad elevate concentrazioni (es. 1,3- Butadiene) per i quali è previsto, difatti, il campionamento in presenza di sistemi disattivanti delle polimerizzazioni.

Il Responsabile Scientifico

Dr. Ettore Guerriero

Il Direttore

Ing. Francesco Petracchini