Progetto SIMPAS

Sistemi Innovativi di Misura per la Protezione dell'Ambiente e della Salute

Obiettivo Operativo 2

Realizzazione di un laboratorio "chimico-analitico"

Rapporto Finale

Partner coinvolti: CNR-INO, LENS, SIT

Sommario

Introduzione **3**

1 Norme di sicurezza per l'utilizzo di sostanze tossiche in laboratorio **3**

1.1 Rischi nella manipolazione di sostanze tossiche in laboratorio *3*

1.2 Catalogazione delle sostanze chimiche e simboli di pericolosità *3*

1.3 Classificazione delle diossine in base alla classe di pericolosità *6*

2 Dispositivi di protezione collettiva: le cappe chimiche **7**

3 Dispositivi di protezione individuale **8**

4 Gestione dei rifiuti di laboratorio **9**

4.1 Modalità di smaltimento delle diossine in laboratorio *9*

5 Strumentazione acquistata per l'analisi delle diossine **10**

6 Strumentazione già presente presso il LENS da utilizzare nell'ambito del progetto SIMPAS **13**

7 Attività previste **13**

7.1 Analisi degli spettri IR delle diossine presenti in letteratura *13*

7.2 Registrazione di spettri FT-IR di alcune molecole della famiglia delle diossine *14*

7.3 Realizzazione di una cella per analisi delle diossine *14*

8 Conclusioni **15**

9 Bibliografia **15**

Introduzione

Questo rapporto ha lo scopo di illustrare le varie fasi della messa in opera del laboratorio chimico-analitico che servirà all'analisi delle diossine nelle varie fasi del progetto SIMPAS. Verranno evidenziate, in prima istanza le norme comportamentali e di sicurezza da tenere nella manipolazione di sostanze molto tossiche; in seguito verrà riportata una lista delle strumentazioni acquistate e saranno descritte le attività che verranno svolte.

1 Norme di sicurezza per l'utilizzo di sostanze tossiche in laboratorio

1.1 Rischi nella manipolazione di sostanze tossiche in laboratorio

I rischi nella manipolazione delle sostanze e dei preparati pericolosi vengono convenzionalmente suddivisi in tre grandi categorie:

1. Rischi per la sicurezza
2. Rischi per la salute
3. Rischi per l'ambiente

In generale il rischio non è una proprietà intrinseca di una sostanza o di un preparato, dipendendo esso non solo dalla proprietà pericolosa di una sostanza ma anche dalla probabilità, che nelle condizioni di uso, la sostanza possa dar luogo al danno o all'evento dannoso previsto.
I rischi per la sicurezza di coloro che lavorano nei laboratori derivano dalla pericolosità delle sostanze manifestate in relazione alle loro caratteristiche di infiammabilità, esplosività e reattività determinate a loro volta dalle loro proprietà chimico-fisiche. In questo caso il rischio può essere definito dalla relazione:

$$\mathbf{R = P \times D}$$

dove D è il danno che si può ipotizzare nel caso che una sostanza esplichi la sua potenziale pericolosità e P la probabilità che ciò accada.
Il rischio che le sostanze o i preparati manipolati in laboratorio manifestino effetti tossici sulla salute degli individui che vi lavorano dipende sia dal grado di esposizione che dalla tossicità intrinseca del prodotto. In questo caso il rischio potrà essere definito dalla relazione:

$$\mathbf{R = E \times T}$$

dove T è la tossicità di una sostanza ed E l'esposizione.
Il grado di esposizione è determinato dalla dose, dalla frequenza e dalla durata dell'esposizione, ma anche, per molte sostanze, dalle modalità con cui il tossico può entrare nel nostro organismo. Le principali vie di esposizione sono per contatto con occhi e cute, per inalazione e per ingestione (1).

1.2 Catalogazione delle sostanze chimiche e simboli di pericolosità

Tutte le sostanze chimiche sono identificabili oltre che dal loro nome IUPAC anche dal numero CAS. Il numero CAS è un identificativo numerico che individua in maniera univoca un composto chimico. Il Chemical Abstract Service (CAS), una divisione della American Chemical Society, assegna questi identificativi ad ogni sostanza chimica descritta in letteratura.

Il numero CAS è costituito da tre sequenze di numeri separati da trattini. Il primo gruppo è costituito da un numero variabile di cifre, fino a sei, il secondo da due cifre, mentre il terzo ed ultimo gruppo è costituito da una singola cifra che serve da codice di controllo. I numeri sono assegnati in ordine progressivo e non hanno quindi nessun significato chimico. Il codice di controllo viene calcolato moltiplicando ciascuna cifra da destra a sinistra per un numero intero progressivo (la cifra più a destra va moltiplicata per 1, quella immediatamente a sinistra per 2 e così via), sommando i vari termini e calcolando poi il modulo 10 della somma così ottenuta. Se una molecola ha più isomeri a ciascun isomero sarà assegnato un numero CAS differente e sequenziale (2).
Gli agenti chimici possono essere inoltre classificati secondo categorie di pericolo:

- Esplosivo **E,** sostanze e preparati che, anche senza l'azione dell'ossigeno atmosferico, possono provocare una reazione esotermica con rapida formazione di gas e che, in determinate condizioni di prova possono esplodere, detonare o deflagrare.
- Comburente **O,** sostanze e preparati in grado di fornire ossigeno e, pertanto, di alimentare un incendio anche in assenza di aria. A contatto con altre sostanze,soprattutto se infiammabili, provocano una forte reazione esotermica
- Estremamente infiammabile **F+,** sostanze e preparati i cui gas e vapori formano con l'aria miscele esplosive e/o infiammabili capaci di innescarsi facilmente per qualsiasi fonte di calore (punto di infiammabilità < 0 °C)
- Facilmente infiammabile **F,** sostanze e preparati i cui gas e vapori formano con l'aria miscele esplosive e/o infiammabili in presenza di innesco (punto di infiammabilità < 21°C)
- Molto tossico **T+,** sostanze e preparati in grado di provocare, anche in piccolissime dosi, gravi danni alla salute, fino alla morte
- Tossico **T,** sostanze e preparati che possono provocare, anche in piccole quantità, seri danni alla salute, con effetti anche letali
- Nocivo **Xn,** sostanze e preparati che possono provocare danni alla salute più o meno gravi, in relazione alle quantità.
- Corrosivo **C,** sostanze e preparati in grado di provocare lesioni alla pelle e alle mucose
- Irritante **Xi,** sostanze e preparati che possono provocare arrossamenti e reazioni infiammatorie della pelle e delle mucose
- Pericoloso per l'ambiente **N,** sostanze e preparati che qualora si diffondano in ambiente presentano o possano presentare rischi immediati o differiti per una o più componenti ambientali

Nell'Unione Europea i simboli di rischio chimico, neri in un quadrato arancione incorniciato di nero, sono stati codificati dall' European Chemicals Bureau (3) e recepiti dalla legislazione italiana; non è però l'unico modo di identificare i pericoli chimici.
Esiste anche un altro sistema di identificazione dei pericoli associati con le sostanze e i prodotti chimici ed è quello adottato dalla National Fire Protection Agency (NFPA) statunitense che sebbene sia nato per la protezione dal rischio incendio ora è adottato anche per prodotti chimici negli Stati Uniti. Esso è basato su un codice colore con numeri e lettere distribuiti in una forma a losanga (diamond) come riportato qui sotto.
I campi blu, rosso e giallo riportano rispettivamente i pericoli associati alla tossicità, all'infiammabilità e alla reattività della sostanza quantificati mediante una scala che per ciascun pericolo varia da 0 a 4 dove 0 rappresenta un pericolo assente e 4 quello più elevato.

Frasi R e Frasi S

Si dicono frasi R e frasi S frasi codificate dall'Unione Europea tramite l'emanazione di direttive europee poi recepite nei singoli stati membri (Allegato III DM 03/12/1985 e s.m.i.). Sono chiamate frasi R le frasi convenzionali che descrivono i rischi specifici attribuiti alle sostanze e ai preparati pericolosi. Ad ogni frase è associato un codice univoco composto dalla lettera R seguita da un numero. Sono chiamate frasi S le frasi convenzionali che descrivono i consigli di prudenza cui attenersi in caso di manipolazione di sostanze chimiche. Ad ogni frase è associato un codice

univoco composto dalla lettera S seguita da un numero. Le frasi R e S sono continuamente riviste dalla comunità europea, questo è il motivo per cui osservando attentamente gli elenchi si noterà la mancanza di alcuni numeri, attualmente è stata recepita con il DM 28/02/2006 la Direttiva 2004/73/CE riportante il 29° adeguamento al progresso tecnico.
Per risalire alle frasi R e S associate ad una sostanza, e quindi alle indicazioni di pericolo ed ai consigli di prudenza, normalmente si consultano i cataloghi commerciali, più correttamente occorrerebbe far riferimento alla sua scheda di sicurezza prestando attenzione alla concentrazione del prodotto in uso. Le frasi R e S possono variare al variare della concentrazione del prodotto.

Sostanze cancerogene
Sono classificate cancerogene tutte le sostanze ed i preparati che, per inalazione, ingestione o assorbimento cutaneo, possono provocare il cancro o aumentarne la frequenza, Secondo i criteri ufficiali dell'Unione Europea, recepiti dal nostro ordinamento legislativo, sono suddivise in tre categorie:

Categoria 1
Sostanze note per gli effetti cancerogeni sull'uomo. Esistono prove sufficienti per stabilire un nesso causale tra l'esposizione dell'uomo alla sostanza e lo sviluppo di tumori;
Categoria 2
Sostanze che dovrebbero considerarsi cancerogene per l'uomo. Esistono elementi sufficienti per ritenere verosimile che l'esposizione dell'uomo alla sostanza possa provocare lo sviluppo di tumori, in generale sulla base di: adeguati studi a lungo termine effettuati sugli animali; altre informazioni specifiche;
Categoria 3
Sostanze da considerare con sospetto per i possibili effetti cancerogeni sull'uomo per le quali tuttavia le informazioni disponibili non sono sufficienti per procedere ad una valutazione soddisfacente. Esistono alcune prove ottenute da adeguati studi sugli animali che non bastano tuttavia per classificare la sostanza nella categoria 2.

In base a queste categorie e alla concentrazione delle soluzioni vengono definiti i simboli, le indicazioni e le frasi di rischio delle sostanze cancerogene (**Tab. 1**)

Classificazione cancerogeno	Indicazione	Concentrazione	Frase R
Cat. 1	**T** (tossico)	≥ 0.1%	R 45 (Può provocare il cancro) R 49 (Può provocare il cancro per inalazione)
Cat. 2	**T** (tossico)	≥ 0.1%	R 45 (Può provocare il cancro) R 49 (Può provocare il cancro per inalazione)
Cat. 3	**Xn** (nocivo)	≥ 1%	R 40 (possibilità di effetti irreversibili)

Tab. 1 Simboli, indicazioni e frasi di rischio delle sostanze cancerogene

Sostanze mutagene
Anche per le sostanze mutagene sono individuabili tre categorie di mutagenicità (**Tab. 2**)

Categoria 1	Sostanze note per essere mutagene nell'uomo. Esiste evidenza sufficiente per stabilire un'associazione causale tra esposizione umana ad una sostanza e danno genetico trasmissibile.
Categoria 2	Sostanze che dovrebbero essere considerate come se fossero mutagene per l'uomo. Esistono elementi sufficienti per ritenere verosimile che l'esposizione dell'uomo alla sostanza possa risultare nello sviluppo di danno genetico trasmissibile, in generale sulla base di: adeguati studi a lungo termine effettuati sugli animali; altre informazioni specifiche.
Categoria 3	Sostanze che causano preoccupazione per l'uomo per i possibili effetti mutageni. Esiste evidenza da studi di mutagenesi appropriati, ma questa è insufficiente per porre la sostanza in Categoria 2.

Tab. 2 Categorie di mutagenicità

In base a queste categorie e alla concentrazione delle soluzioni vengono definite i simboli, le indicazioni e le frasi di rischio delle sostanze mutagene (**Tab. 3**)

Classificazione mutageno	Indicazione	Concentrazione	Frase R
Cat. 1	**T** (tossico)	≥ 0.1%	R 46 (Può causare danno genetico trasmissibile)
Cat. 2	**T** (tossico)	≥ 0.1%	R 46 (Può causare danno genetico trasmissibile)
Cat. 3	**Xn** (nocivo)	≥ 1%	R 68 (Possibilità di effetti irreversibili)

Tab. 3 Simboli, indicazioni e frasi di rischio delle sostanze mutagene

1.3 Classificazione delle diossine in base alla classe di pericolosità

Le diossine, nel loro insieme sono molecole molto varie a cui appartengono composti cancerogeni. Ad esse vengono ascritti composti estremamente tossici per l'uomo e gli animali, arrivando a livelli di tossicità valutabili in ng/kg, sono tra i più potenti veleni conosciuti. La tossicità delle diossine dipende dal numero degli atomi di cloro e dallo loro posizione rispetto agli atomi di idrogeno dell'anello aromatico; dei 210 congeneri, solo 17 (7 PCDD e 10 PCDF) destano particolare preoccupazione dal punto di vista tossicologico.

Il composto più tossico e dotato di maggior capacità di accumulo è l'isomero con il cloro in posizione 2,3,7,8, detto 2,3,7,8 TetraCloroDibenzo-p-Diossina (TCDD); la sua struttura presenta 4 atomi di cloro legati agli atomi di carbonio β dell'anello aromatico e nessun atomo di cloro in posizione α. Nel 1997 la IARC (*International Agency for Research on Cancer*, (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro) ha riconosciuto Il TCDD come agente cangerogeno di Gruppo I (agente cancerogeno certo). Le diossine in senso lato hanno dimostrato un potenziale cancerogeno che per ora è certo solo per quanto riguarda la TCDD e altamente probabile per gli altri composti.

Per la loro pericolosità, le diossine e i furani costituiscono due delle dodici classi di inquinanti organici persistenti (POP - *Persistent Organic Pollutants*) riconosciute a livello internazionale dall'UNEP (*United Nations Environment Programme*). I «fattori di tossicità equivalente» (I-TEQ, Tabella 17) consentono di misurare la tossicità di una miscela di diossine partendo dai contributi relativi dei singoli congeneri.

Usando i fattori equivalenti di tossicità internazionalmente accettati (TEF) che riferiscono la tossicità delle varie diossine alla 2,3,7,8-TCDD (il cui TEF è appunto unitario) (4 e 5), si calcola dunque la tossicità dell'emissione sommando la concentrazione di ogni congenere, ciascuna moltiplicata per il corrispondente TEF.

C'è un considerevole dibattito circa le soglie per gli effetti delle diossine sulla salute umana. In particolare è da notare la divergenza apparente nell'opinione fra Europa, in cui le soglie per gli effetti cancerogeni e non-cancerogeni delle diossine sono generalmente accettate e gli U.S.A., in cui

non è presupposta nessuna soglia (o alcune estremamente basse). Le posizioni di entrambi i lati dell'Atlantico sono allo studio. Le revisioni recenti per i governi in Francia, nel Regno Unito ed in Germania interamente hanno concluso che una soglia esiste.
La posizione dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (6) è che la dose quotidiana tollerabile (TDI) è 10 pg/kg_{bw}·day (10^{-12}g per chilogrammo di peso corporeo al giorno). Il TDI rappresenta una dose media giornaliera, sotto cui i danni sono considerati improbabili. Il calcolo del TDI coinvolge l'uso dei fattori di sicurezza, che è illustrato in tabella Tabella 18. I fattori di sicurezza riflettono l'incertezza nell'estrapolazione dei dati fra le diverse specie animali ed anche la severità percepita dell'effetto. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), negli ultimi dieci anni, ha ritoccato due volte il valore di Dose Giornaliera Tollerabile (TDI) per le diossine e precisamente nel 1990 portandolo a 10 pg/kg-bw (picogrammi per chilogrammo di peso corporeo) e nel 1998 abbassandolo a 1 pg/kg-bw.
L'abbassamento di tale soglia e' stato fortemente sollecitato dall'EPA (ente americano per l'ambiente) che ha definito la Dose Giornaliera Accettabile (ADI) pari a 0,006 pg/kg-bw. Non esiste un valore soglia di diossine negli alimenti in quanto queste si trovano soprattutto nella componente grassa di origine animale.

2 Dispositivi di protezione collettiva: le cappe chimiche

Le cappe d'aspirazione da laboratorio sono considerate lo strumento principale per la protezione sia dai rischi di incendio e d'esplosione causati da reazioni chimiche incontrollate, sia dal rischio legato alla tossicità delle sostanze chimiche utilizzate.
Esse costituiscono quindi il sistema più importante di protezione collettiva nei laboratori, l'installazione di questi dispositivi permette di isolare l'emissione di inquinanti e di intervenire alla fonte del rischio.
La cappa rappresenta normalmente la zona di maggiore pericolo in un laboratorio e quindi deve rispondere ai requisiti di sicurezza definiti nelle normative tecniche (Norma UNI EN 14175), deve essere periodicamente controllata e mantenuta efficiente.
La cappa chimica acquistata per il progetto SIMPAS è una cappa ad espulsione di aria, quindi verrà di seguito fornito una breve descrizione solo di questo tipo di cappe chimiche.
Le cappe ad espulsione d'aria si compongono essenzialmente di una cabina, un condotto di aspirazione e un elettroventilatore, gli inquinanti aspirati sono convogliati all'esterno con o senza depurazione (filtraggio).
Gli elettroventilatori devono essere costruiti in modo da avere un'elevata resistenza chimica e meccanica rispetto ad un ampio spettro di composti (acidi, basi, solventi organici, ecc.) e devono essere in grado di sopportare alte temperature.
La sistemazione dei condotti di espulsione deve essere effettuata in modo che l'elettroventilatore sia il più possibile posizionato in vicinanza del camino di scarico, in modo che le tubazioni si mantengano per la massima parte in depressione: ciò impedisce in particolare, nel caso di fessurazioni, la fuoriuscita di inquinanti dalla tubazione stessa e il loro rientro nei locali.
Inoltre, il distanziamento dell'elettroventilatore dal laboratorio consente di eliminare il rumore e le vibrazioni del motore. I giunti delle tubazioni devono essere a curva aperta, con angoli superiori ai 90° onde diminuire ulteriormente la rumorosità del flusso d'aria ed evitare fenomeni di condensa che potrebbero col tempo portare alla corrosione dei condotti.
Comunque, la scelta del ventilatore e il dimensionamento del condotto d'espulsione devono essere eseguiti da un tecnico qualificato, che calcoli esattamente le dimensioni in funzione dei numerosi fattori implicati. Il diametro del condotto deve essere comunque preferibilmente maggiore o uguale a 20 cm, onde evitare eccessive perdite di carico nell'aspirazione (**Fig. 1**).

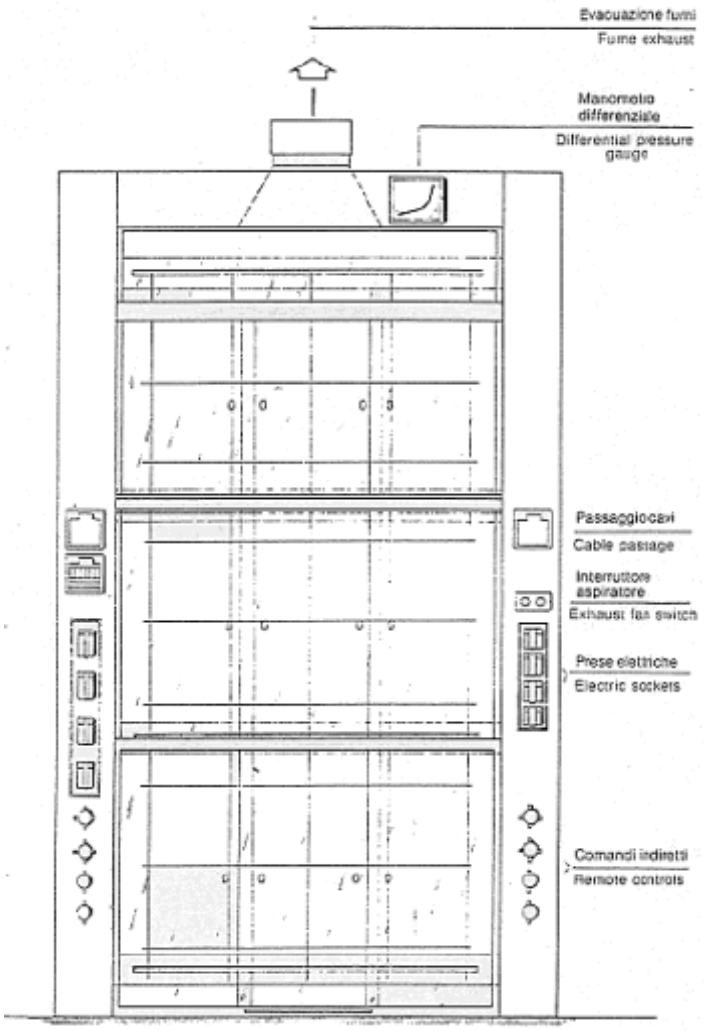


Fig. 1 Struttura generale di una cappa chimica ad espulsione di aria

3 Dispositivi di protezione individuale

Per dispositivo di protezione individuale (DPI) si intende qualsiasi attrezzatura destinata ad essere indossata e tenuta dal lavoratore allo scopo di proteggerlo contro uno o più rischi presenti nell'attività lavorativa, suscettibili di minacciarne la sicurezza o la salute durante il lavoro, nonché ogni complemento o accessorio destinato a tale scopo.
I DPI devono essere prescritti solo quando non sia possibile attuare misure di prevenzione dei rischi (riduzione dei rischi alla fonte, sostituzione di agenti pericolosi con altri meno pericolosi, utilizzo limitato degli stessi), adottare mezzi di protezione collettiva, metodi o procedimenti di riorganizzazione del lavoro.
I principali tipi di dispositivi di protezione individuale sono:

- Dispositi per la protezione degli occhi: occhiali di sicurezza, occhiali a maschera, schermo facciale;
- Dispositivi per la protezione del corpo: camice;

- Dispositivi per la protezione delle mani: guanti di varia natura, in base al tipo di sostanze che devono essere maneggiate;
- Dispositivi per la protezione delle vie respiratorie: facciali filtranti, semimaschere, maschere.

Comunque, in ogni caso, per scegliere la protezione adatta è necessario conoscere bene il tipo di inquinante che si sta utilizzando, la sua concentrazione e i suoi valori limite di soglia, nonché il livello di pericolosità per ogni via di esposizione.

4 Gestione dei rifiuti di laboratorio

In genere i rifiuti in un laboratorio di tipo chimico-analitico possono essere distinti nelle seguenti tipologie:

• Solventi organici
• Soluzioni acide
• Soluzioni basiche
• Soluzioni contenti metalli pesanti

Di seguito vengono riportati alcuni accorgimenti utili nello stoccaggio dei rifiuti chimici:

1. I rifiuti che sono chimicamente incompatibili non possono essere mescolati;
2. Tutti i contenitori per i rifiuti devono essere etichettati non appena comincia la raccolta, l'etichetta deve riportare:
- identificativo del laboratorio che ha prodotto il rifiuto
- descrizione del rifiuto e codice CER (Catalogo Europeo dei Rifiuti) (7)
- se possibile elenco dei composti contenuti con le percentuali
3. Occorre verificare che i contenitori siano in materiale compatibile con i rifiuti in essi raccolti.
4. I contenitori dei rifiuti devono sempre essere chiusi ad eccezione del momento del travaso. Non bisogna mai lasciarli aperti con l'imbuto inserito.
5. E' buona norma porre sotto i contenitori per i rifiuti delle vasche, vassoi o bacini di contenimento poiché nelle operazioni di travaso le fuoriuscite non sono improbabili.
6. I contenitori in laboratorio devono essere posti in zone lontane da fonti di calore, passaggi o altre lavorazioni ma ben ventilate, possibilmente in punti con aspirazione locale forzata per evitare contaminazioni durante la fase di travaso.
7. Non riempire mai completamente un contenitore.
8. Durante le fasi di travaso e movimentazione dei rifiuti indossare sempre occhiali di sicurezza e guanti.
9. E' vietato accumulare più di un contenitore per tipo di rifiuto.
10.Non conservare in laboratorio i contenitori per più di 60-90 giorni.
11.Prevedere contenitori rigidi per la vetreria rotta o per altri materiali taglienti.
12.I rifiuti prodotti vanno consegnati nell'apposito luogo indicato per ogni struttura di ricerca .

4.1 Modalità di smaltimento delle diossine in laboratorio

Le diossine rappresentano una famiglia di sostanze organiche clorurate e devono essere smaltite in opportuni contenitori, dove vengono a trovarsi in soluzione con solventi organici che vengono utilizzati nella loro caratterizzazione. Tali stagne vengono tenute sotto cappa e devono recare un opportuno codice CER (140602*).
Inoltre, la presenza di queste sostanze deve essere opportunamente segnalata attraverso l'utilizzo di un'opportuna segnaletica di sicurezza (**Fig. 2**).



Fig. 2 Esempi di segnali di sicurezza usati in un laboratorio chimico

In presenza di queste sostanze la cappa chimica va sempre tenuta accesa e la velocità frontale del flusso non deve mai scendere al di sotto dei 0.50 m/s.

5 Strumentazione acquistata per l'analisi delle diossine

Per la realizzazione del laboratorio chimico-analitico, allestito presso il LENS (stanza n.12 denominato anche Ultrafast 1) si è reso necessario l'acquisto di una serie di strumenti quali:

- Bilancia , OHAUS modello PA214CM con portata massima 210 g e pesata minima di 0.01 g, acquistata dalla ditta Bioclass S.a.s. (**Fig. 3b**);
- Spettrofotometro IR a Trasformata di Fourier, modello alpha FT-IR, acquistato dalla ditta Bruker Optics S.r.l. Le caratteristiche tecniche principali di questo strumento sono: le ridotte dimensioni (22x30 cm) che ne consentono un'agevole trasportabilità senza sacrificare le prestazioni, range spettrale 375-7500 cm^{-1}; risoluzione 1 cm^{-1}; lo strumento è stato collegato ad un computer portatile nel quale è stato installato il software OPUS (fornito sempre dalla Bruker Optics S.r.l) che interfaccia il computer allo strumento (**Fig. 3a**);

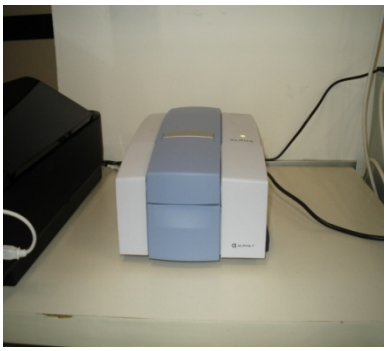
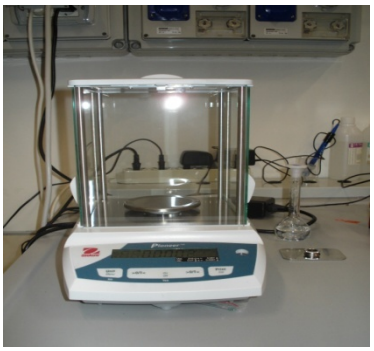



Fig. 3 a) Spettrofotometro FT-IR**; b)** Bilancia analitica

- Pressa idraulica per analisi solidi in spettroscopia infrarossa (15 tons), acquistata dalla ditta Madatec S.r.l (**Fig. 4a**);
- Pompa chimica a secco, modello Scroll IDP-2 acquistata dalla ditta Varian Inc. Vacuum Technologies (**Fig. 4b**);




Fig. 4 a) Pressa per pasticche IR**; b)** Pompa chimica a secco

- Cappa chimica, modello LITE "BENCH TOP", dimensioni 150x90x248h (Fig. 5). La cappa acquistata dalla ditta Ahsi S.p.a è stata valutata e giudicata conforme alla normativa EN 14175-6 attraverso il certificato n.227/001D dalla divisione di certificazione della Bureau Veritas Italia S.p.a., in quanto, la cappa è dotata di un quadro elettrico di comando allacciato ad un inverter con alimentazione trifase completo di sistema di regolazione automatico di portata aria, per mantenere costante la velocità frontale di aspirazione. Ulteriori specifiche tecniche sono riportate nella **Tab.4**;

Velocità Frontale	0,25 m/s	0,5 m/s	0,65 m/s	ΔP
	Aria estratta ricambi/min	Aria estratta ricambi/min	Aria estratta ricambi/min	Pa
Cappa LITE 150 cm	590 mc/h 8	1300 mc/h 16	1530 mc/h 21	112

Tab.4 Parametri di aspirazione della cappa chimica LITE "BENCH TOP"

- Armadio di sicurezza per liquidi infiammabili, acquistato presso la ditta Ahsi S.p.a. Si tratta di un armadio per sostanze pericolose, conforme alla normativa UNI **EN** 14470-1 (**Fig. 5**);



Fig. 5 Cappa chimica LITE "BENCH TOP" e armadio di sicurezza per liquidi infiammabili

- Banco chimico, modello MECC 3000 con dimensioni 180x90x90x93h, acquistato presso la ditta Ahsi S.p.a. (**Fig. 6**).



Fig. 6 Banco chimico MECC 3000

Accanto a queste attrezzature sono stati acquistati altri materiali rientranti nella categoria dei prodotti consumabili.

6 Strumentazione già presente presso il LENS da utilizzare nell'ambito del progetto SIMPAS

Accanto alla strumentazione acquistata ad hoc per il progetto SIMPAS, nel laboratorio Ultrafast 1, esiste una gamma di strumenti che può essere utilizzata nell'ambito del medesimo progetto, che comprende:

- Sistema dual mask for phase modulation
- Sistema Laser Micra con amplificatore
- Testa di ricambio Laser Verdi
- Laser a diodo
- Sistema Laser a diodo10 SYS BOOS
- Laser di pompa per oscillatore Fusion
- Sistema Laser amplificato per 780 nm
- Array di sensori MCT per MIR

Questi strumenti sono utilizzati per la produzione di luce nel medio infrarosso di elevata brillanza utilizzando vari schemi di mescolamento di frequenze. Essendo tutta strumentazione non trasportabile, viene utilizzata solamente per effettuare test di fattibilità in laboratorio, in attesa delle sorgenti a cascata quantica previste nel progetto. L'idea è quella di produrre luce pulsata o continua accordabile in frequenza su un ampio intervallo spettrale del medio infrarosso per verificare quali soglie di sensibilità si possono raggiungere.
E' possibile al momento produrre luce nel medio IR fra 7 e 9 μm. Il rapporto segnale rumore in questa regione consente di vedere variazioni di densità ottica dell'ordine di 100 μOD.

7 Attività previste

Le attività che verranno svolte presso il LENS saranno: uno studio dei dati spettroscopici delle diossine presenti in letteratura, l'acquisizione di spettri FT-IR di alcune molecole della famiglia delle diossine e la costruzione di una cella per effettuare misure con i dispositivi che verranno messi a punto nel laboratorio fisico-spettroscopico.

7.1 Analisi degli spettri IR delle diossine presenti in letteratura

Come precedentemente riportato nel rapporto dell'Obiettivo Operativo 1, ci sono diversi lavori che si sono avvalsi della spettroscopia IR nell'analisi delle diossine. Questi lavori riportano spettri IR e FT-IR di molte delle molecole di interesse per questo progetto, i quali hanno permesso di condurre un'analisi preliminare sulle regioni dello spettro che maggiormente caratterizzano e differenziano le varie molecole. A primo acchito si è presa in considerazione la regione compresa tra 1280 e 1340 cm^{-1}, la quale è presente in tutti gli isomeri della Dibenzo-p-Diossina e del Dibenzofurano; considerando però che il limite dell'emissione di queste sostanze da parte di impianti di incenerimento è 0.1 ng/m^3 e che questo valore tiene in considerazione il Fattore di Tossicità Equivalente di ciascuna delle singole molecole (rispetto alla 2,3,7,8-TCDD con TEF=1) si rende necessario poter non solo, misurare la concentrazione totale di queste sostanze, ma, anche la loro abbondanza relativa.

Per poter discriminare quanto meno le specie più tossiche dovranno essere analizzate ulteriori regioni dello spettro infrarosso che siano in grado di permetterne l'individuazione; a tale scopo si provvederà in prima istanza a digitalizzare gli spettri IR presenti in letteratura in modo da poterne effettuare un'analisi statistica che permetta di creare gruppi di correlazione che saranno di aiuto nell'interpretazione degli spettri con miscele di queste sostanze.

7.2 Registrazione di spettri FT-IR di alcune molecole della famiglia delle diossine

Per quanto riguarda questa attività, verranno registrati spettri FT-IR dapprima delle due molecole capostipite Dibenzo-p-Diossina e Dibenzofurano (D-p-D e DBF) e poi quelli delle stesse molecole policlorurate; ovviamente verranno analizzate le molecole ritenute più significative ivi compresa la 2,3,7,8-TCDD. Per questa analisi verrà utilizzato uno spettrometro FT-IR (Vedi paragrafo 5) collegato and un Personal Computer Portatile sul quale è stato istallato il software OPUS, fornito sempre dalla ditta Bruker Optics.
Gli spettri verranno registrati utilizzando come solvente il tetracloruro di carbonio (CCl_4), il quale presenta delle finestre libere nelle regioni di assorbimento delle diossine ritenute importanti. Gli spettri verranno comunque registrati in tutto il medio infrarosso (375-7500 cm^{-1}) e partendo da una soluzione madre si andrà a procedere con diluizioni seriali fino al limite di rilevabilità dello strumento.
Le prime misure, come sopra accennato, verranno effettuate in fase liquida utilizzando una cella IR per liquidi sempre acquistata dalla ditta Bruker Optics (**Fig. 7**). Questa cella è costituita da un holder metallico che tiene insieme due finestre di fluoruro di calcio che vengono separate da spacers che vanno da 0.05 mm ad 1 mm (con possibilità di arrivare fino a 3 mm).
I dati così ottenuti verranno poi analizzati con l'ausilio del programma Origin, versione 7.5.



Fig. 7 Cella IR per liquidi

7.3 Realizzazione di una cella per analisi delle diossine

Seguendo il progetto della cella riportata in Fig. 7 si propone la realizzazione di una cella di egual volume (~ 0,3 cm^3) con cammino ottico di 1 cm.

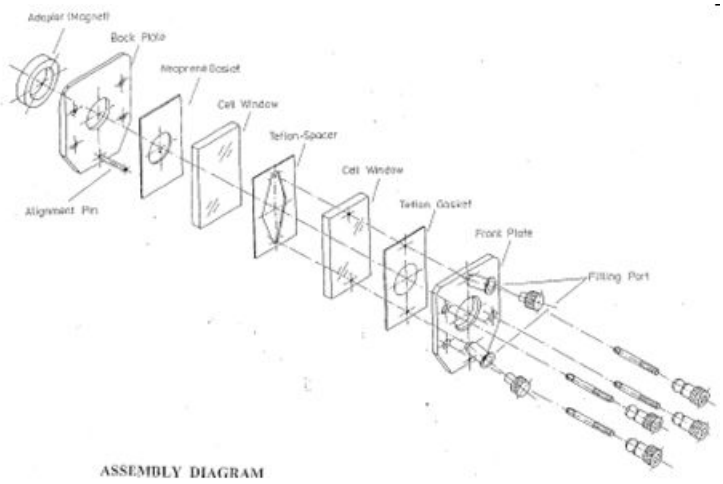


Fig 8 Schema della cella per misure IR

8 Conclusioni

Il laboratorio è operativo. Sono in corso misure di confronto realizzate con lo spettrometro FTIR e col sistema laser nel MIR. Al momento la sensibilità raggiunta consente di rivelare concentrazioni di alcune decine di ng/ml di soluzione in CCl4. Tale valore può essere facilmente ridotto ad 1/100 considerando la sensibilità dello strumento basato su sorgenti laser.

9 Bibliografia

1. Direttiva 1999/12/CE della Commissione dell'8 marzo 1999 che adegua al progresso tecnico per la seconda volta l'allegato della direttiva 88/320/CEE del Consiglio concernente l'ispezione e la verifica della buona prassi di laboratorio (BPL) (Testo rilevante ai fini del SEE). *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 77 del 23.3.1999, pagg. 22–33.
2. http://cas.org/aboutcas/index.html.
3. Direttiva 67/548/CEE.
4. NATO CCMS I-TEF 1988.
5. EPA 1613B 1994.
6. French Academy of Sciences, 1995.
7. Dm Ministero dell'ambiente del 2 maggio 2006, Gazzetta Ufficiale n. 146 del 26 giugno 2006.