

**Convegno Nazionale**  
**VALUTAZIONE E GESTIONE DEL RISCHIO**  
**VGR2008**

*Pisa, 14-16 Ottobre 2008*

**IMPIEGO DELLA SPETTROFOTOMETRIA FTIR ACCOPPIATO CON SISTEMA ATR PER  
IMPIEGO IN CONDIZIONI DI EMERGENZA: PRIME ESPERIENZE E RISULTATI OTTENUTI**

**Pilo F.1, Boesso S.2, Bazzacco D.3, Zago A.4**

**1 Vigili del Fuoco , via della Motorizzazione, Venezia Mestre, 30170, Italia**

**2 Vigili del Fuoco , via della Motorizzazione, Venezia Mestre, 30170, Italia**

**3 Vigili del Fuoco , via della Motorizzazione, Venezia Mestre, 30170, Italia**

**4 Vigili del Fuoco , via della Motorizzazione, Venezia Mestre, 30170, Italia**

**SOMMARIO**

I vigili del fuoco nell'ambito di una situazione di emergenza, quale possono essere incendi, rilasci di sostanze tossiche nocive da processi industriali, devono adottare delle contromisure in grado di mettere al riparo la popolazione da situazioni di rischio. Allo scopo è sentita l'esigenza di poter disporre di una struttura in grado di eseguire un monitoraggio e una analisi della situazione ambientale, ottenendo informazioni nel contempo rapide ed affidabili.

L'analisi chimica e più in generale il riconoscimento di sostanze incognite diventa pertanto in molti casi un l'elemento fondamentale per riuscire a fare una valutazione di rischio efficace e di conseguenza strutturare correttamente l'evoluzione delle operazioni di soccorso.

Una valutazione di tipo qualitativo e semiquantitativo (dove possibile) può essere di grande aiuto per valutare in breve le dimensioni dello scenario incidentale e delle possibili ricadute sulla popolazione e sull'ambiente. Si tratta quindi di proporre una metodologia per riuscire ad ottenere una valutazione che per quanto possa risultare piuttosto parziale e superficiale dal punto di vista dell'analisi chimica, deve essere necessariamente sicura e affidabile, oltre che rapida, in quanto rappresenta il primo dato per la formulazione di scelte importanti.

Al fine di migliorare la risposta all'interno del laboratorio chimico dei Vigili del Fuoco di Venezia sono state introdotte tecniche di analisi mediante spettrofotometria infrarosso in trasformata di Fourier (FTIR): tale sistema sembra apportare un grande vantaggio in condizioni critiche per la caratterizzazione, in tempi ragionevoli e a seconda della complessità delle specie coinvolte, dei prodotti presenti sul luogo dell'evento.

La sperimentazione è iniziata da ormai due anni e comincia a dare i primi risultati tanto che si è pensato di introdurre anche la tecnica del cristallo ATR.

Inoltre la strumentazione impiegata sembra sopportare abbastanza bene gli spostamenti e pertanto ci sono ragionevoli possibilità di impiegarla anche all'interno del laboratorio chimico mobile.

A testimonianza del lavoro effettuato sono state illustrate alcune condizioni incidentali nel quale l'impiego dello strumento è stato risolutivo per l'intervento: il lavoro presentato all'interno di questo articolo vuole far veder i progressi ottenuti con questo tipo di analisi all'interno della attività di ricerca 'speditiva' di sostanze incognite sviluppata dal laboratorio chimico dei Vigili del Fuoco di Venezia.

## 1.0 NECESSITA' DI SPERIMENTAZIONE DI NUOVE STRUMENTAZIONI PER ANALISI SOSTANZE SOLIDE

Lo strumento costruttivamente è abbastanza semplice e la preparazione dei campioni e la lettura dei dati, volendosi fermare a valutazioni qualitative con l'impiego di banche dati opportunamente costruite, è anche questa abbastanza abordabile: queste caratteristiche hanno fatto pensare che lo strumento possa essere adatto all'impiego in condizioni di emergenza e alle esigenze dei Vigili del Fuoco.

La spettrofotometria IR è una metodica piuttosto sensibile utilizzata in molti campi: dallo scientifico al settore industriale, l'apparato FTIR che di fatto è costituita da un interferometro che permette di migliorare ulteriormente i limiti di rilevabilità delle sostanze.

La spettrofotometria FTIR permette di evidenziare la presenza di prodotti estranei attraverso un'analisi che mette in risalto i gruppi funzionali della molecola in esame.

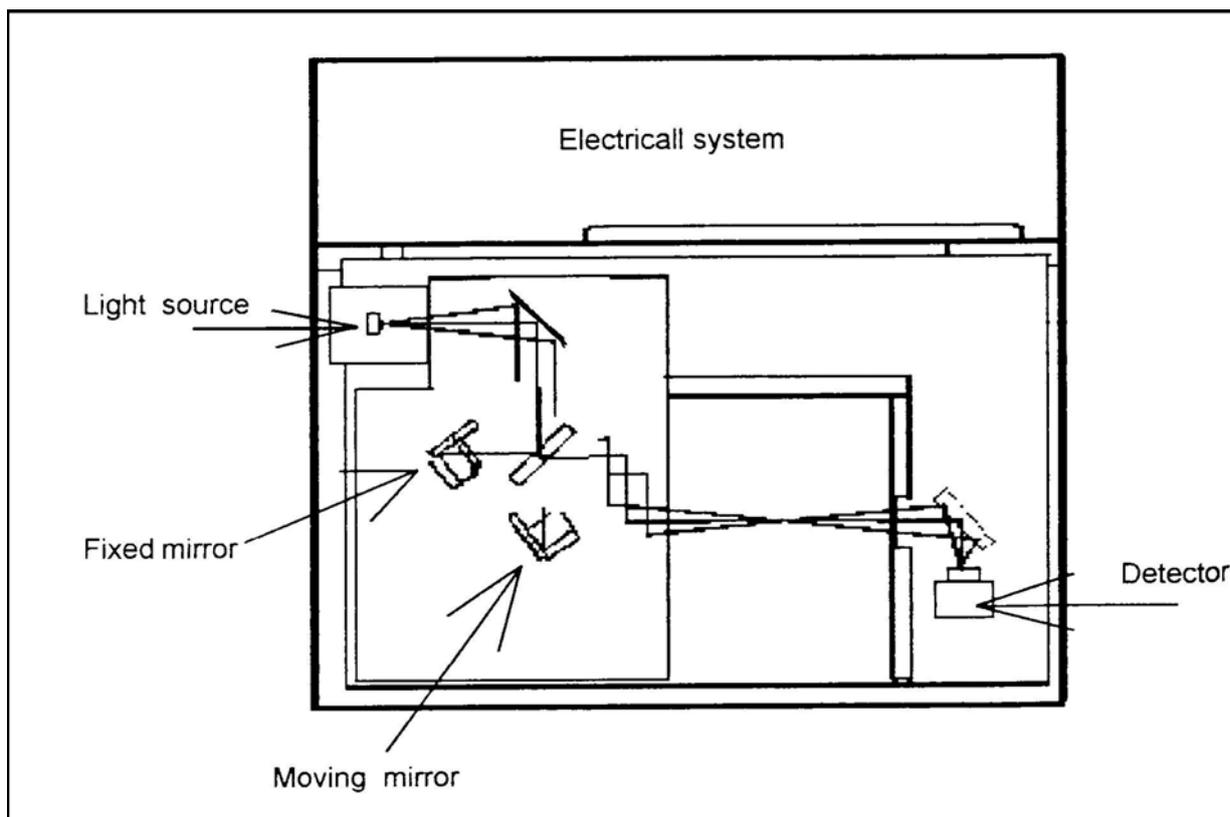
Per esempio in un limo (tipico da scarsa bonifica) depositato all'interno di una cisterna per liquidi infiammabili/tossici è stato possibile rinvenire le tracce dei prodotti trasportati in precedenza dalle particolari bande nello spettro tipiche di quei composti. Potrebbe trattarsi di aldeidi, esteri, e via così. Tutta l'attività di analisi è stata portata a termine trattando una modesta quantità di campione con un supporto inerte, privo di assorbimenti che è il potassio bromuro.

La preparazione del campione prima dell'inserimento all'interno dello spettrometro è abbastanza variegata e dipende dalla 'consistenza' del campione stesso. In considerazione della estrema varietà di sostanze che possono entrare all'interno del laboratorio dei Vigili del Fuoco, si stanno approntando delle procedure standard per la preparazione del campione: tali procedure sono in parte ricavate dalle banche dati disponibili in letteratura e in parte modificate rispetto alle esigenze specifiche.

Al momento attuale i materiali polverulenti, più o meno secchi, vengono macinati in mortaio di agata con potassio bromuro come supporto, che non presentando bande nello spettro, di fatto non interferisce con il campione. I campioni semisolidi invece dopo una prima fase di macinazione vengono sospesi in olio di vasellina: tale soluzione produce però alcune bande nello spettro, si potrà però eseguire un azzeramento iniziale accurato con l'olio di supporto e poi procedere con il campione incognito.



*Fig.1 Apparecchiatura FT-IR*



*Fig.2 Schema di funzionamento apparecchiatura FT-IR*

## **2.0 APPARECCHIATURA FTIR: VANTAGGI REALI NELL'IMPIEGO IN CONDIZIONI DI EMERGENZA**

Questi primi due anni di esperienze hanno permesso di evidenziare alcuni vantaggi di questa metodologia di analisi che si possono così riassumere:

- per campioni polverulenti o graniformi è sufficiente una modestissima quantità di campione. (punta di spatola o singolo grano).
- se il campione è rappresentato da un film trasparente, si può posizionare lo stesso in analisi direttamente, una volta agganciato al supporto.
- con un campione particolarmente oleoso si usa una coppia di finestre in KBr tra le quali ne viene inserita una goccia.
- per i campioni liquidi con un pH che sia lontano dagli estremi (non 1 o 14 ma possibilmente 4-9) si usa il cristallo di ZnSe con accessorio ATR che permette di analizzare il campione tal quale. Ciò è valido anche per campioni "morbidi" e non trasparenti tipo gomme varie che possono essere quindi pressate leggermente sul cristallo con l'apposita molla. I campioni liquidi si analizzano con cristallo a pozzetto mentre i solidi con cristallo piano.
- il risultato dell'analisi è uno spettro che è proprio della specie e per molti composti inconfondibile e quindi l'individuazione più rapida.
- disponendo di composti puri è possibile creare banche dati dedicate e suddivise per "argomenti" (prodotti organici, inorganici, plastiche, alimenti tipo farine.....) con grande

vantaggio in fase di riconoscimento di polveri incognite comparando lo spettro incognito con gli spettri noti.

- lo strumento non è delicato (lo si deve comunque mantenere bene) e con opportuni accorgimenti può essere alloggiato sul laboratorio mobile.

Per contro lo strumento presenta anche alcune problematiche delle quali sicuramente la più difficile da superare per il mondo dei Vigili del Fuoco è la difficoltà di valutazione dei risultati che richiede comunque un buon bagaglio di conoscenze nel campo della chimica, dei legami e delle sostanze. Inoltre difficilmente i risultati dell'analisi possono essere da soli risolutivi e l'individuazione della sostanza può essere fatta solo se disponibile una buona banca dati di appoggio o analisi parallele.

Lo strumento viene reso trasportabile, dopo aver bloccato il banco ottico, con una piattaforma realizzata su misura posizionata su uno dei banchi del laboratorio mobile. Ciò è anche facilitato dalla compattezza dello strumento e dalla versatilità del laboratorio mobile; una volta ancorato al piano, lo strumento è già in grado di lavorare.



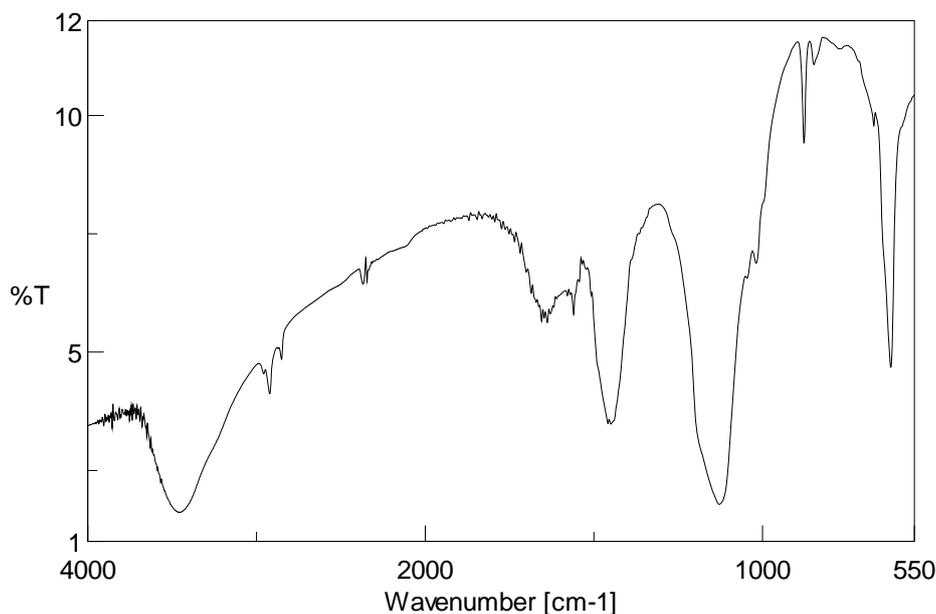
*Fig.3 Laboratorio mobile*

### **3.0 UN ESEMPIO DI ATTIVITA' DI RICONOSCIMENTO DI SOSTANZE INCOGNITE**

In un caso di presunta antrace al quale è stato chiesto al laboratorio biologico e successivamente al settore chimico di dare una risposta, dopo aver atteso la conferma della non presenza di materiale infettante (nel rispetto delle procedure di analisi 'speditive' di seguito indicate), si è proceduto all'analisi della polvere bianca per stabilirne comunque la pericolosità; dopo aver effettuato anche altre determinazioni complementari, il campione si è rivelato essere un detersivo.

Il campione, dopo essere stato autoclavato dal settore biologico, viene lasciato andare lentamente a secco in quanto viene consegnato in soluzione (acqua bidistillata). Il pH è risulta essere tra 8 e 9, e mostra proprietà schiumogena all'agitazione; una volta asciutto, lo si macina finemente dapprima da solo (ne bastano alcuni granuli) e poi con il supporto inerte, potassio bromuro KBr.

Lo spettro rivela la presenza di carbonati (le frequenze a 1480 e 875  $\text{cm}^{-1}$ ) e solforati, tipici di prodotti detergenti, e perciò un prodotto non pericoloso.

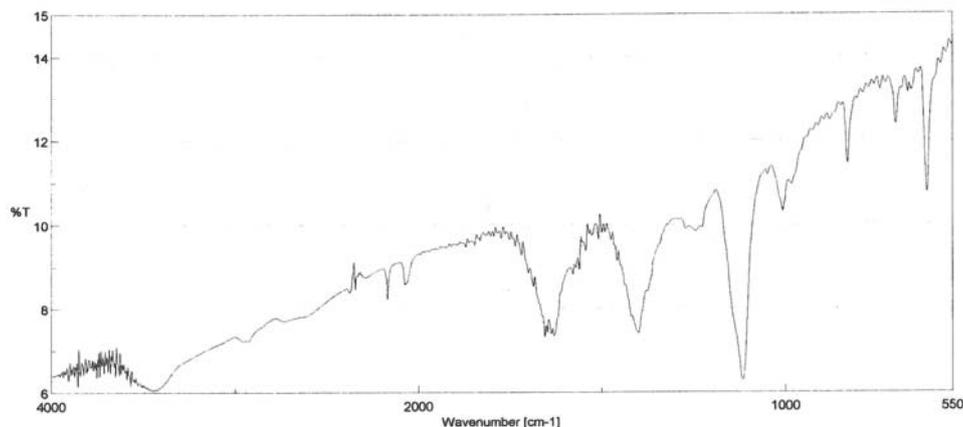


*Fig.4 Spettro prodotto detergente*

Quando ci si trova in situazione di emergenza, e questo rappresenta ovviamente rappresenta un limite importante per l'analisi soprattutto in termini di tempi di risposta e apparecchiature disponibili, le analisi sono soprattutto qualitative e se il campione specie se solido non viene analizzato in tutte le sue componenti, si rischia di non avere un dato completo e conseguente poco attendibile. Molto spesso infatti i campioni che vengono portati al laboratorio in questi frangenti contengono più "prodotti", alcuni di questi possono essere estranei allo scenario e interferire sul risultato finale. E' compito dell'operatore raccogliere più notizie possibili sulla natura del reperto, proprio per stabilire poi in fase di esclusione, l'appartenenza oppure no di gruppi funzionali attribuibili al reperto o ai prodotti estranei. In molti casi, specie per i campioni solidi, è molto utile una preliminare visione al microscopio, che aiuta a stabilire la procedura di analisi a seconda di come si presenta il campione. Infatti la "manipolazione" del campione, specie se non omogeneo, può avere effetto sullo spettro e rendere la tecnica non del tutto riproducibile; altro limite è rappresentato dal fatto che la tecnica è usata in casi particolari in analisi quantitativa a causa delle difficoltà nella preparazione del campione e della complessità dello spettro.

In uno dei tanti casi affrontati dal laboratorio, per l'analisi di un liquido incognito fuoriuscito da un recipiente, è stato necessario dapprima fare verifiche iniziali per stabilire il pH (risultato essere 1) e con questo dato esclusa la possibilità di utilizzare l'accessorio ATR (il cristallo di ZnSe non sopporta questo valore di pH) e stata analizzata mediante FTIR una goccia del liquido tra due finestre di KBr. Lo spettro risultante ha mostrato essere una soluzione acquosa contenente ioni solfato e fosfato.

Altro caso con campione proveniente dall'esplosione con acetilene provocata ai danni di uno sportello bancario; il reperto consistente in polvere nerastra ritrovata dalle squadre intervenute è stato analizzato con questa tecnica per capire se poteva trattarsi di materiale diverso da prodotti di combustione attesi. Lo spettro eseguito tritando alcuni granuli del campione, ha messo in evidenza la presenza, oltre a solfati, di nitrati che sono apparsi i veri responsabili dell'esplosione anomala. Di seguito è riportato lo spettro ottenuto.



## 4.0 UN CASO PARTICOLARE DI IMPIEGO: IL RICONOSCIMENTO DEGLI AMIANTI

### 4.1 Definizione di una procedura

Per quanto riguarda il riconoscimento di fibre di amianto mediante strumentazione di vario genere esiste a riguardo una serie di decreti che normano l'argomento come ad esempio il DM 6-9-1994 e il Dlvo 277 del 91. All'interno di tali decreti le metodologie di analisi delle fibre richiamate sono il sistema MOCF (microscopia ottica con contrasto di fase) e il sistema XRD (diffrattometria di polveri a raggi X). A questi però si aggiunge la microscopia SEM e la spettrofotometria FTIR. Quest'ultima è specificatamente descritta all'interno del Metodo Unichim 1978 del 2006 'Determinazione del crisotilo in materiali massivi mediante spettrofotometria FTIR'.

Allo scopo di sperimentare e soprattutto di validare una procedura utile e applicabile in condizioni di analisi in emergenza ci siamo riferiti alla procedura (sebbene con alcune varianti) descritta nel Manuale Amianto del CNR, e sintetizzata nello schema a blocchi di seguito riportato.

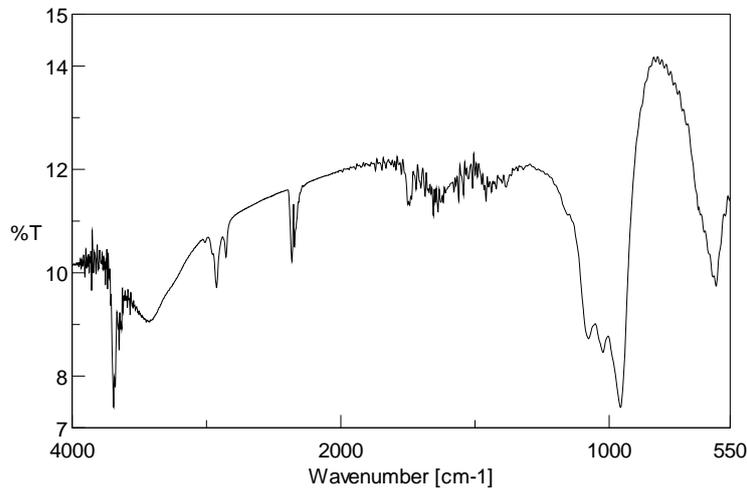
Questa procedura permette allo stato attuale di fare una valutazione di tipo qualitativo che si basa principalmente su il confronto degli spettri ottenuti dal campione con quelli già inseriti nella banca dati per le cinque fibre di amianto più comuni: crisotilo, crocidolite, tremolite.

Stiamo inoltre acquisendo la tecnica di riconoscimento con MOCF Microscopio ottico in contrasto di fase, che sarà uno strumento di vitale importanza per la conferma della presenza o no delle fibre in questione nei materiali indagati.

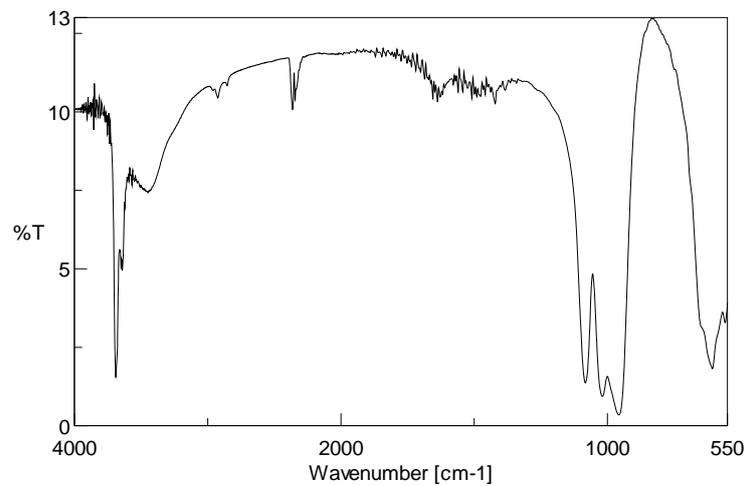
I campioni analizzati dal laboratorio chimico fino a questo momento hanno messo in evidenza la presenza della forma di crisotilo nella maggior parte dei casi. Come descrivono le procedure seguite [1], durante il campionamento è stata evitata qualsiasi forma di erosione del materiale in questione, per non creare polverino; gli operatori, una volta segnalato il sospetto, indossando i DPI prescritti dalle procedure, effettuano il prelievo del materiale da analizzare che viene poi chiuso in contenitori adatti fino all'apertura per l'analisi. Eseguito lo spettro, e a tal fine è di fatto sufficiente una minima fibra ottenuta alla fine del trattamento chimico, si confronta con gli spettri delle forme amiantose più comuni. Gli spettri noti raccolti dal laboratorio all'interno di un database sono stati eseguiti con

composti puri. La tecnica del confronto rappresenta di fatto un'ottima soluzione per garantire un riconoscimento rapido delle fibre. A questa metodologia è possibile affiancare con buoni risultati tecniche di riconoscimento tramite indagine microscopiche.

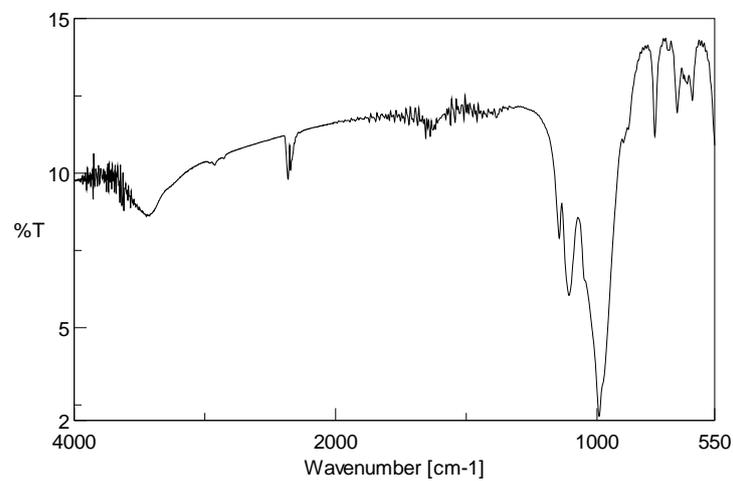
Di seguito sono stati riportati alcuni spettri di fibre di amianto prelevati dal data base realizzato e un esempio di campione di sostanza nel quale ci sono ragionevoli sospetti per la presenza di fibre di amianto e in particolare di crisotilo come identificabile dalla comparazione dei vari gruppi fatta in fig 7 e 8.



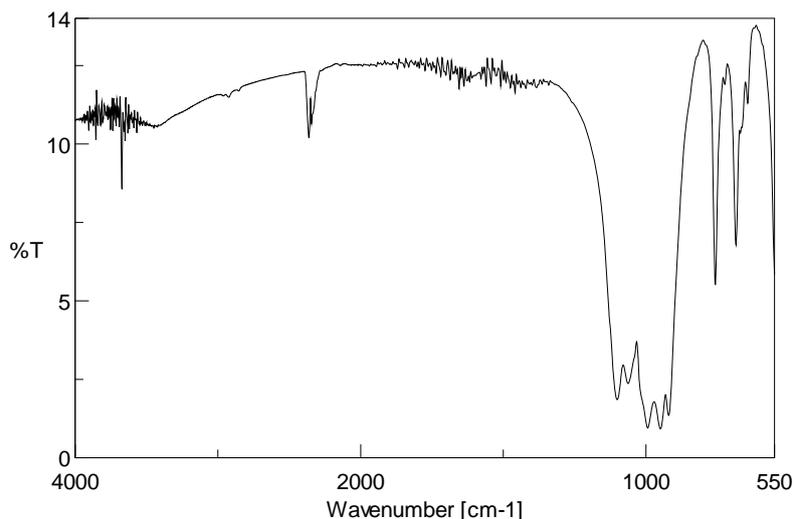
*Fig. 5 Sospetto amianto*



*Fig. 6 Crisotilo*

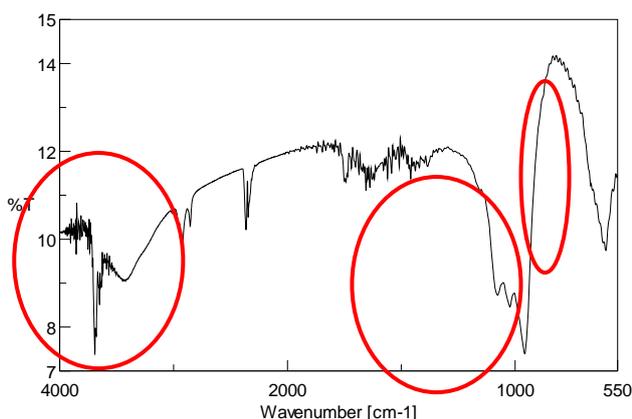


*Fig. 7 Crocidolite*

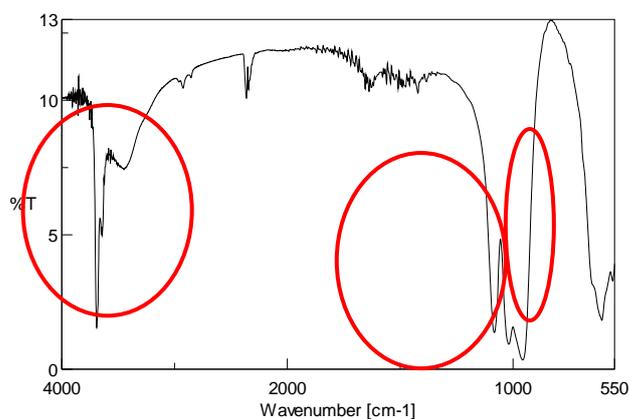


*Fig.8 Tremolite*

Di seguito un buon esempio di riconoscimento delle fibre di amianto all'interno di un campione sospetto analizzato dal laboratorio chimico durante una emergenza.



*Fig.9 Campione sospetto*



*Fig.10 Crisotilo*

L'attività di ricerca si è indirizzata alla definizione di una procedura speditiva particolarmente utile nel caso di analisi in condizioni di emergenza. La procedura di fatto ricalca in alcune parti la metodologia già proposta in altre pubblicazioni (vedi articoli bibliografia [1]).

Tale procedure sarà testata in futuro andando ad introdurre laddove necessario migliori procedurali di preparazione del campione sempre con l'obiettivo principale di confrontare spettri campionati con bianchi prelevati e con database di sostanze opportunamente preparati e disponibili.

La procedura proposta per la rivelazione di sospetto amianto ricade all'interno della procedura generale di lavoro 'integrato' del laboratorio biologico e chimico per determinazione sostanze incognite messa a punto dai Vigili del Fuoco.

A titolo di esempio di seguito sono indicati gli schemi di flusso dell'attività così come previsti dal sistema di ricerca 'integrato' per analisi a largo spettro su sostanze incognite. Tale metodologia viene di fatto impiegata (anche se con opportune varianti) su tutte le sostanze incognite di cui si chiede una prima valutazione qualitativa.

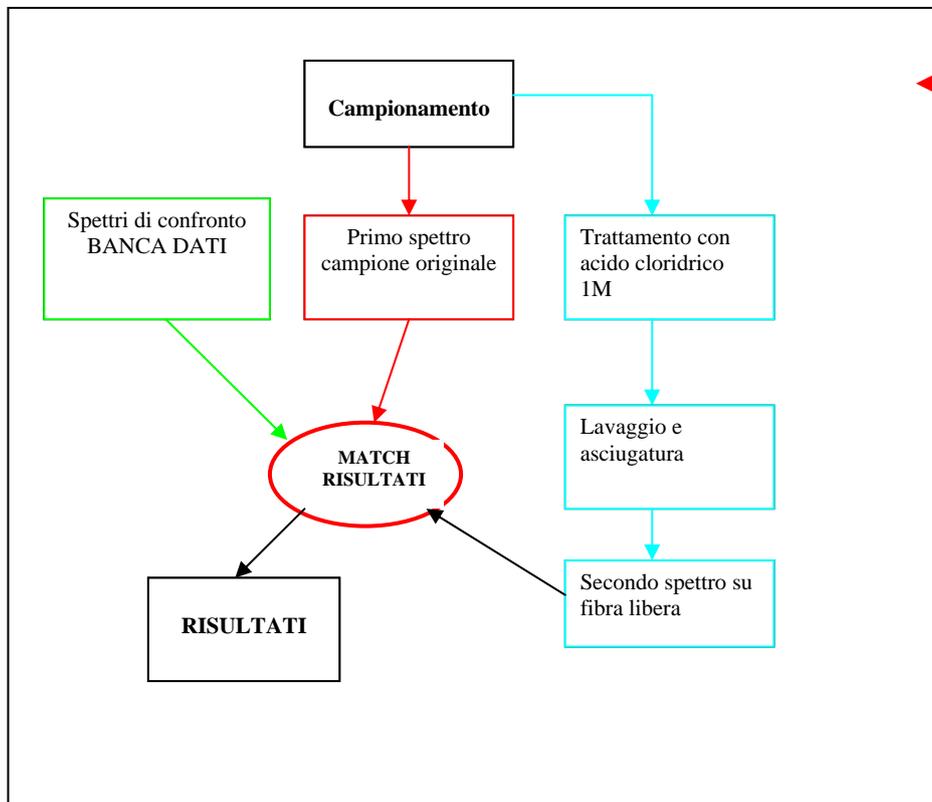
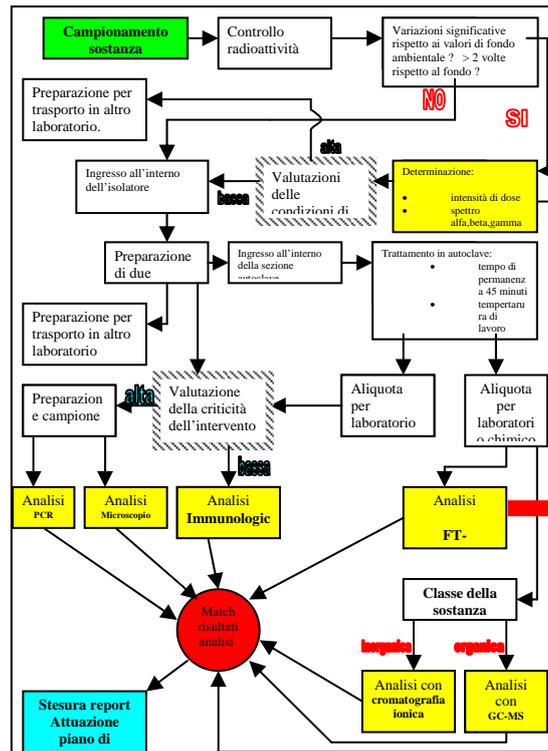


Fig.10 Procedure di analisi integrata sviluppata per il riconoscimento 'speditivo' di sostanze incognite

## 5.0 UNA POSSIBILE VARIANTE: L'USO DELL'ATR

L'impiego del nuovo sistema ATR permette di ridurre i tempi di preparazione del campione e permette di fare analisi rapide di campioni solidi.

E' stato introdotto come accessorio del sistema di spettrometria FTIR proprio allo scopo di ridurre i tempi di preparazione del campione e di fatto permettere di eseguire un numero di analisi maggiore.



*Fig.12 Apparecchiatura con cristallo ATR*

Un impiego particolarmente utile di tale apparecchiatura è l'impiego nell'analisi di polimeri per la ricerca di eventuali additivi: situazione utile in caso di grosse combustioni industriali per eventuali rilasci di sostanze tossiche in aria; infatti in questo caso il campione da analizzare non viene preparato ma deposto tal quale sul cristallo di ZnSe.

Non sono comunque da dimenticare situazioni in cui l'analisi risulta difficile e molto approssimata caratterizzata soprattutto da situazioni in cui il campione è completamente incognito e non si hanno a disposizione banche dati di appoggio. Questo è uno dei motivi per i quali stiamo raccogliendo spettri di plastiche e polimeri puri di vario genere per una migliore caratterizzazione dei campioni che possiamo avvicinare specie in incendi ove siano coinvolti materiali di natura simile.

## 6.0 CONCLUSIONI E OBIETTIVI

All'interno delle attività del laboratorio chimico si è così avvicinati ad una serie molto variegata di campioni incogniti, procedendo pari passo ad analizzare e memorizzare prodotti puri. Si è visto così, per esempio, che le farine vegetali tipo soia, riso...sono molto simili tra loro, e hanno una base di carboidrati (dall'analisi sono emersi i legami tra carbonio, ossigeno, azoto) in comune; facilmente visibili sono gli additivi eventualmente presenti.

Complessivamente da questa prima fase di attività i risultati ottenuti sembrano buoni e i dati ottenuti dall'impiego di questo tipo di apparecchiatura, che peraltro risulta decisamente semplice da gestire e da impiegare, sebbene spesso da soli non permettano di fornire risultati sufficienti per l'identificazione, costituiscono un buon punto di appoggio per rafforzare impressioni e ipotesi già avanzate con altri tipi di apparecchiature (esempio:GC-MS, HPLC, tecniche di microscopia).

Il laboratorio chimico sta attualmente sviluppando una serie di banche dati in modo da riuscire nell'attività di identificazione delle sostanze in modo speditivo ponendo particolare attenzione alle sostanze presenti sul territorio nel settore industriale.

Tra gli obiettivi futuri dell'attività ci sarà quello di riuscire a definire delle procedure di campionamento e analisi create appositamente per l'attività in condizioni di emergenza. Tali procedure dovranno comunque mantenere una adeguata validità scientifica e pertanto saranno svolte delle operazioni di validazione di queste procedure presso laboratori di ricerca accreditati.

## **Bibliografia**

- [1] Amianto. Manuale tecnico e operativo. Anna Marabini, Aurelia Fonda, Paolo Plescia. Consiglio Nazionale delle Ricerche
- [2] Studio per l'applicazione della tecnica di FTIR a campioni di amianto depositato su membrane filtranti. A. Marconi, D. Balducci, F. Valerio
- [3] Chimica Organica Superiore. H. Gilman,
- [4] Chimica Organica. F. Allinger,