

# **POLITECNICO DI TORINO**

**I Facoltà di Ingegneria**

Corso di Laurea Magistrale

in Ingegneria per L'Ambiente ed il Territorio

Tesi di Laurea Magistrale

## **Metodologia di Misurazioni Indicative della qualità dell'aria: analisi della strumentazione di valutazione dei gas e confronto sperimentale della strumentazione in moving lab**



**Relatore**

Prof. Ing. Marina Clerico

**Co-relatore**

Ing. Matteo Bo

**Candidato**

Francesco Formisano

Novembre 2018

## SOMMARIO

SOMMARIO.....	2
1. PREFAZIONE.....	4
2. INTRODUZIONE .....	5
3. RICHIAMI NORMATIVI.....	7
3.1 Direttiva 2008/50/CE.....	7
3.2 Direttiva 2004/107/CE.....	13
3.3 Decreto Legislativo n.155 del 2010.....	14
4. ESAME DEGLI INQUINANTI DI INTERESSE.....	20
4.1 Biossido di Zolfo (SO <sub>2</sub> ) e Norma Tecnica di riferimento.....	21
4.2 Ossidi di Azoto (NO <sub>x</sub> ), Monossido di Azoto (NO), Biossido di Azoto (NO <sub>2</sub> ) e Norma Tecnica di riferimento .....	26
4.3 Monossido Di Carbonio (CO) e Norma Tecnica di riferimento.....	31
4.4 Ozono (O <sub>3</sub> ) e Norma Tecnica di riferimento .....	36
4.5 Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) e Norma Tecnica di riferimento .....	40
4.6 Benzo(a)pirene e Norma Tecnica di riferimento .....	45
5. SENSIBILITÀ E QUALITÀ DELLA MISURA SECONDO LA DIRETTIVA 2008/50/CE.....	49
6. ANALISI DELLO STATO DELL'ARTE DELLA STRUMENTAZIONE CLASSICA ADOTTATA	52
6.1 Stazione Fissa .....	52
6.2 Stazione Mobile.....	53
6.3 Gli strumenti.....	54
6.3.1 Ossidi di Azoto .....	54
6.3.2 Ossidi di Zolfo.....	59
6.3.3 Monossido di Carbonio .....	62
6.3.4 Ozono .....	65
6.3.5 Benzene .....	69
6.3.6 Benzo(a)Pirene .....	72
7. ESAME DI METODOLOGIE INNOVATIVE DI MISURAZIONE PER “MISURE INDICATIVE” ED IDENTIFICAZIONE DI STRUMENTAZIONE PROPOSTA.....	75
7.1 Approfondimento sulla tecnologia dei sensori: modalità di funzionamento, pro e contro .....	77
7.2 Gli strumenti.....	81
7.2.1 Ossidi di Azoto.....	81
7.2.2 Ossidi di Zolfo.....	86

7.2.3 Monossido di Carbonio .....	90
7.2.4 Ozono .....	93
7.2.5 Centraline Multigas .....	97
7.2.6 Benzene .....	102
7.2.7 Benzo(a)Pirene .....	105
7.3 Analisi di letteratura: Articolo sul confronto tra sensore Aeroqual 500 e stazioni fisse in Scozia (C. Lin et al., 2014) .....	107
8. VALUTAZIONE DELLA STRUMENTAZIONE ANALIZZATA IN PRECEDENZA .....	110
9. CONCLUSIONE .....	120
10. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA .....	123
11. RINGRAZIAMENTI .....	126

## 1. PREFERAZIONE

La questione riguardo la qualità dell'aria è un problema, a oggi, tutt'altro che risolto. Secondo l'OMS, Organizzazione Mondiale della Sanità, circa il 90% della popolazione mondiale vive in aree inquinate. Proprio a causa dell'inquinamento sono stati stimati quasi 7 milioni di morti l'anno.

Molto spesso le fasce di popolazione che più risentono dell'inquinamento sono le più deboli, in particolare i bambini. Allo stesso modo l'OMS rende evidente questo dato con un altro studio, nel quale si stima che il 90% dei bambini, in un'età compresa tra 0 e 5 anni, vive in ambienti inquinati. Quasi 600000 di questi muoiono per cause direttamente o indirettamente collegate all'inquinamento.

Gli effetti appena evidenziati non dipendono da un indebolimento degli organismi che vengono a contatto con l'aria inquinata, ma sono correlabili all'aumento della concentrazione di componenti inquinanti nella matrice dell'aria. L'aumento della loro immissione dipende dal numero sempre maggiore di sorgenti antropiche che immettono in aria contaminanti, i quali si propagano tutt'intorno alla sorgente stessa. Risulta, quindi, importante avere un controllo delle condizioni al contorno che influenzano la propagazione di questi effetti inquinanti.

Queste condizioni sono correlate al cambiamento meteo-climatico che è continuo ed evidente, basti pensare a come alcune caratteristiche tipiche dei climi tropicali si stiano manifestando nelle aree più temperate. Tutto questo fa sì che si arrivi a nuove fasi che richiedono una ricerca e un approfondimento, a partire da valutazioni e misure degli inquinanti, con obiettivi diversi e, talvolta, più specifici rispetto agli standard odierni.

Si rende, in particolare, necessario avere una conoscenza maggiore dei valori di concentrazione dei composti presenti nella matrice ambientale nelle immediate vicinanze delle sorgenti emissive in condizioni sempre diverse. Difatti si potrebbe avere la necessità di misurare dei valori di fondo, oppure di misurare valori in assenza di traffico e/o riscaldamento o ancora svolgere misurazioni in condizioni di ventilazione diverse. Per poter sempre di più correlare una variazione di concentrazione di un determinato inquinante a un determinato evento, serve una sempre maggiore risoluzione temporale e spaziale, anche a scapito della precisione della misura, cercando di mantenere dei limiti di qualità del dato misurato che rientrino almeno nel concetto di "Misura Indicativa" così come definito nella Direttiva 2008/50/CE e nel suo recepimento italiano nel Decreto Legislativo (D.Lgs.) n.155 del 2010.

Le modellizzazioni stesse iniziano ad avere bisogno di dati che di volta in volta potenzino i risultati dei modelli che si applicano. Questi, molto spesso, necessitano: di input di verifica ubicati in posti sempre diversi e di parametri di fondo che possono variare nel tempo e nello spazio. Risulta, quindi, sempre più indispensabile svolgere campagne di misura in aree nelle quali prima non erano ritenute necessarie. Queste caratteristiche richiedono, pertanto, un affiancamento sempre maggiore di mezzi di misura mobili alle stazioni fisse, per aumentare la base di dati e poter svolgere valutazioni e interventi mirati al contesto in cui queste campagne di misura sono svolte.

Dare un'idea di qualità dell'aria vuol dire considerare parametri riconosciuti a livello mondiale come indicatori di qualità. Tutto ciò senza dimenticare gli inquinanti specifici e i microinquinanti che, con la loro presenza, determinano condizioni d'inquinamento, rischi specifici e impatti sulla salute dell'uomo.

## 2. INTRODUZIONE

Uno dei problemi che maggiormente caratterizzano la fine del XX sec. e l'inizio del XXI sec. è l'attenzione al cambiamento climatico. All'inizio esso interessava prevalentemente una parte della comunità scientifica, successivamente è divenuto importante anche per la popolazione mondiale. Questi cambiamenti, di per sé naturali e che fanno parte di alcuni cicli di carattere geologico, hanno subito una notevole accelerazione a causa della progressiva industrializzazione sviluppatasi a partire dal secondo dopoguerra.

Grazie alla ricerca scientifica e all'evoluzione tecnologica è stato possibile evidenziare quelli che sono stati gli effetti di un'industrializzazione che è aumentata senza alcun tipo di controllo per quanto riguarda le emissioni inquinanti. Sono stati individuati fenomeni quali il buco nell'Ozono o il progressivo scioglimento delle calotte polari. Queste emissioni incontrollate mostrano risvolti negativi sulla salute e sulla qualità della vita degli abitanti e dei lavoratori. Numerosi studi epidemiologici, che sono stati svolti nelle città considerate più importanti per il loro sviluppo industriale e per l'alta densità della popolazione, confermano queste affermazioni.

Per questo motivo a livello internazionale e, gradualmente, anche a livello nazionale, sono stati introdotti dei limiti alle emissioni inquinanti dapprima in ambito industriale e in seguito anche nelle aree urbane, nelle quali il traffico veicolare e i riscaldamenti degli edifici sono le principali fonti di inquinamento dell'aria.

I principali parametri messi sotto controllo sono: le  $PM_{10}$ , le  $PM_{2,5}$ , le nano-particelle, i BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenzene, Xilene), gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e i gas inquinanti quali: gli  $NO_x$ , gli  $SO_2$ , l' $O_3$ , il CO. È, inoltre, interessante valutare l'evoluzione di gas clima-alteranti quali  $CH_4$  e  $CO_2$  come indicatori del cambiamento climatico in atto.

Al fine di poter attuare le opportune contromisure di riduzione dell'inquinamento generato dalle emissioni precedenti, le norme introdotte sottolineano la necessità di realizzare campagne di misura sia attraverso stazioni fisse che con mezzi mobili. La misurazione permette, pertanto, di definire inizialmente gli interventi da attuare per adeguarsi ai limiti imposti dalle norme e, nelle fasi successive, di verificare gli effetti positivi, negativi o nulli delle azioni messe in atto. La norma più recente concernente i limiti delle emissioni nelle aree urbane e in quelle industriali, a livello nazionale, è rappresentata dal D.Lgs. 155/2010, nato come recepimento della *direttiva europea 2008/50/CE*.

Questa tesi verterà principalmente sui gas inquinanti:  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$ , CO, IPA, BTEX e sugli strumenti utili a misurarli in situ (per esempio su un mezzo mobile o moving lab) e con una qualità del dato finale che rientri nei limiti imposti dalla direttiva europea per quanto riguarda le "Misurazioni Indicative".

È molto utile allestire mezzi mobili poiché permettono di raggiungere aree che normalmente non sono tenute sotto controllo dalle agenzie ambientali regionali e nazionali, in questa maniera è possibile possedere dei dati in quantità tali da svolgere approfondimenti sui temi ambientali. Essi consentirebbero anche di dare risposte a supporto di criticità nazionali in tempi più brevi e di avere punti di misura supplementari tali da poter svolgere una migliore analisi sulla variazione nel tempo del parametro. Queste stazioni mobili devono prevedere, ovviamente, una strumentazione che misuri alcuni parametri di carattere fisico quali: pressione, temperatura e umidità e altri di carattere meteorologico, al fine di poter collegare la variazione di un dato parametro anche a eventuali elementi esterni.

Grazie ad essi sarebbe possibile ottenere dati in quantità e qualità sufficienti, perdendoci un po' in precisione ma guadagnandoci in significatività attraverso un maggior numero di dati. Le misure ottenute, chiaramente, non saranno come quelle delle agenzie ambientali regionali e nazionali (misure di tipo stocastico), ma saranno correlate all'evento nel quale sono state misurate (misure di tipo deterministico).

Nel mezzo mobile sono previsti strumenti di misura di inquinanti solidi: PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, nanoparticelle; gassosi: NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, BTEX, IPA; di rilevatori di: radiazione solare, temperatura, pressione e umidità.

Questa trattazione si soffermerà solo sulla parte della strumentazione riguardante i gas e si faranno dei brevi accenni sui BTEX, sugli IPA. Le altre parti sono o saranno oggetto di altre tesi.

Verrà prima di tutto svolto un approfondimento sulle norme legislative e tecniche riferite ai gas presi in esame, in seguito sarà svolto un approfondimento sui diversi gas analizzati definendo gli elementi che li caratterizzano e le concentrazioni con cui sono presenti in natura. Verrà successivamente messa in evidenza tutta la strumentazione usata da un ente regionale di riferimento (ARPA Piemonte), sia nelle stazioni fisse che in quelle mobili. Nei prossimi capitoli saranno presentati gli strumenti innovativi individuati attraverso una ricerca sul web e attraverso il contatto diretto con rivenditori diversi.

Grazie ad essi sarebbe possibile ottenere dati in quantità e qualità sufficienti, perdendoci un po' in precisione ma guadagnandoci in significatività attraverso un maggior numero di dati. Le misure ottenute, chiaramente, non saranno come quelle delle agenzie ambientali regionali e nazionali (misure di tipo stocastico), ma saranno correlate all'evento nel quale sono state misurate (misure di tipo deterministico).

### 3. RICHIAMI NORMATIVI

In ambito nazionale si inizia a porre attenzione al problema della qualità dell'aria dagli anni Settanta del Novecento, nel momento in cui cominciano a essere introdotte le prime norme e le prime leggi che pongono dei limiti alle emissioni di origine industriale nell'atmosfera delle città italiane dell'epoca. Alcuni esempi di queste leggi sono: il DPR. 15 aprile 1971 n.322, la Legge 18 dicembre 1973 n.880, la Legge 2 agosto 1975 n.393 e il DPCM. 28 marzo 1983.

Nei decenni successivi, grazie al recepimento di differenti direttive europee come la CEE 80/779, la CEE 82/884, la CEE 84/360 e la CEE 85/201, tutte attuate nel DPR 24 maggio 1988 n.203, vengono introdotte norme e leggi che estendono questi limiti anche alle aree urbane, con lo scopo di ridurre queste emissioni per evitare o limitare i danni causati alla salute umana. Esse definiscono un inventario delle emissioni, introducono dei piani di risanamento per i casi più critici e prevedono il posizionamento di stazioni di misura.

I principali inquinanti che vengono messi sotto controllo, per quanto riguarda le particelle solide, sono le PM (materiale particolato) e le nano-particelle, invece, per quanto riguarda la componente gassosa delle emissioni inquinanti, sono gli ossidi di azoto, gli ossidi di zolfo, il monossido di carbonio, l'ozono, il metano, l'anidride carbonica, i BTEX e gli IPA.

In questo capitolo saranno esaminate, nelle loro parti principali, la Direttiva 2008/50/CE, *relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa* e il Decreto Legislativo n.155 del 2010 che è l'attuazione della citata direttiva per quanto riguarda il territorio italiano.

Tale norma abroga tutte quelle precedenti, pone particolare attenzione all'aggiornamento dei limiti di emissione e cerca di superare le criticità che erano emerse durante l'applicazione delle norme precedenti. Essa introduce, in particolare, nuovi limiti per quanto riguarda il PM<sub>2,5</sub>, definisce i valori obiettivo di riduzione dell'esposizione e impone una maggiore attenzione alla qualità dei dati misurati. I limiti di emissione imposti dalla norma sono riportati nelle tabelle successive.

Una delle principali finalità del D.Lgs. 155/2010 è quella di aggiornare il quadro normativo tenendo conto sia dell'evoluzione scientifica/tecnologica sia delle esperienze maturate durante l'applicazione dei decreti precedenti. Esso vuole, pertanto, superare tutti quegli elementi di criticità che sono emersi dall'applicazione dei decreti precedenti come: la mancata o incompleta zonizzazione dei territori, la non conformità delle diverse reti di monitoraggio, sotto o sovradimensionate, e il mancato coordinamento tra lo Stato e le Regioni. Questo punto viene introdotto proprio dall'articolo 20 di tale decreto al fine di omogenizzare il piano d'azione e di evitare gli elementi di criticità emersi in precedenza.

#### 3.1 Direttiva 2008/50/CE

La Direttiva 2008/50/CE *relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa*, approvata il 21 maggio 2008, è un documento ratificato dall'Unione Europea nel quale gli stati membri s'impegnano ad introdurre una serie di provvedimenti all'interno del proprio Paese. Gli scopi principali sono quello di *“definire e stabilire obiettivi di qualità dell'aria ambiente al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso”* (Art. 1) e quello di usare criteri comuni di valutazione della qualità dell'aria. Grazie a questi si possono ottenere informazioni utili sia alla verifica dello stato d'inquinamento atmosferico che al monitoraggio degli effetti delle misure attuate per la sua riduzione. Si può, inoltre, prevedere

il mantenimento dello stato della qualità dell'aria *“laddove sia buona, e migliorarla negli altri casi”*. Gli inquinanti sottoposti al regime di valutazione della qualità dell'aria sono: il biossido di zolfo, gli ossidi d'azoto, il monossido di carbonio, l'ozono, il benzene, il particolato, il piombo e, una volta attuata a sufficienza la Direttiva 2004/107/CE saranno compresi anche l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici presenti nell'aria ambiente.

Per capire quale metodo di misurazione deve essere utilizzato all'interno delle zone o agglomerati vengono definite delle soglie di valutazione, ovvero dei limiti di concentrazione dei gas nell'aria, superiori e inferiori, che sono esplicitate in Tabella I.

Nel caso di una soglia di valutazione superiore, nelle zone in cui questo limite è superato, devono essere svolte delle misurazioni in siti fissi che possono essere coadiuvate da modellizzazioni e misurazioni indicative. Al di sotto di questo limite è sufficiente una combinazione tra misurazioni in siti fissi, misurazioni indicative e modellizzazioni.

Nella situazione in cui la concentrazione degli inquinanti si trova al di sotto della soglia di valutazione inferiore è sufficiente abbinare le modellizzazioni alle tecniche di stima obiettiva. Queste ultime sono metodi matematici che servono per calcolare le concentrazioni di inquinanti in una determinata area a partire da valori misurati in luoghi limitrofi e basati sulle conoscenze scientifiche della distribuzione delle concentrazioni (fonte ARPA Marche).

Per misurazione in siti fissi si intende la misurazione effettuata in *“postazioni fisse, in continuo o con campionamento casuale, per determinare i livelli conformemente ai pertinenti obiettivi di qualità dei dati”* (Art. 2, paragrafo 25). Per misurazione indicativa si intende la *“misurazione che rispetta obiettivi di qualità dei dati meno stringenti rispetto a quelli richiesti per la misurazione in siti fissi”*.

Il tema riguardante la qualità dei dati misurati nelle stazioni fisse dalle misure indicative e dalle modellizzazioni sono specificate nell'*Allegato I* di questa direttiva.

A. Obiettivi di qualità dei dati per la valutazione della qualità dell'aria ambiente

	Biossido di zolfo, biossido di azoto e ossidi di azoto, monossido di carbonio	Benzene	Particolato (PM <sub>10</sub> /PM <sub>2,5</sub> ) e piombo	Ozono e NO e NO <sub>2</sub> connessi
Misurazioni in siti fissi <sup>(1)</sup>				
Incertezza	15 %	25 %	25 %	15 %
Raccolta minima dei dati	90 %	90 %	90 %	90 % in estate 75 % in inverno
Periodo minimo di copertura:				
— fondo urbano e traffico	—	35 % <sup>(2)</sup>	—	—
— siti industriali	—	90 %	—	—
Misurazioni indicative				
Incertezza	25 %	30 %	50 %	30 %
Raccolta minima dei dati	90 %	90 %	90 %	90 %
Periodo minimo di copertura	14 % <sup>(4)</sup>	14 % <sup>(3)</sup>	14 % <sup>(4)</sup>	> 10 % in estate
Incertezza della modellizzazione:				
Medie orarie	50 %	—	—	50 %
Medie su otto ore	50 %	—	—	50 %
Medie giornaliere	50 %	—	da definire	—
Medie annuali	30 %	50 %	50 %	—
Stima obiettiva				
Incertezza	75 %	100 %	100 %	75 %

<sup>(1)</sup> Gli Stati membri possono applicare misurazioni discontinue invece delle misurazioni in continuo per il benzene, il piombo e il particolato se dimostrano alla Commissione che l'incertezza, anche quella dovuta al campionamento casuale, risponde all'obiettivo di qualità del 25 % e che il periodo di copertura rimane superiore al periodo minimo di copertura per le misurazioni indicative. Il campionamento casuale deve essere equamente distribuito nel corso dell'anno per evitare di falsare i risultati. L'incertezza dovuta al campionamento casuale può essere determinata secondo le procedure stabilite nella norma ISO 11222:2002 «Qualità dell'aria — Determinazione dell'incertezza della media temporanea delle misure di qualità dell'aria». Se le misurazioni discontinue sono utilizzate per valutare i requisiti del valore limite del PM<sub>10</sub>, occorre valutare il 90,4 percentile (che dev'essere inferiore o uguale a 50 ug/m<sup>3</sup>) anziché il numero di superamenti, che è fortemente influenzato dalla copertura dei dati.

<sup>(2)</sup> Distribuita nell'arco dell'anno in maniera tale da essere rappresentativa delle varie condizioni climatiche e di traffico.

<sup>(3)</sup> Misurazione in un giorno scelto a caso di ogni settimana in modo che le misurazioni siano uniformemente distribuite nell'arco dell'anno, oppure 8 settimane di misurazioni distribuite equamente nell'arco dell'anno.

<sup>(4)</sup> Una misurazione alla settimana a caso, in modo che le misurazioni siano uniformemente distribuite nell'arco dell'anno, oppure 8 settimane di misurazioni distribuite equamente nell'arco dell'anno.

Figura 1: Obiettivi di qualità dei dati per la valutazione della qualità dell'aria ambiente così come specificati nella Direttiva 2008/50/CE

Dalla Figura 1 si possono notare i diversi limiti che devono essere rispettati per le diverse tipologie di misurazioni citate in precedenza. Si vuole evidenziare come l'incertezza che viene accettata per misurazioni svolte in stazioni fisse sia diversa rispetto a quella accettata nelle misurazioni indicative. Specialmente per queste ultime è accettato un valore di incertezza maggiore rispetto ai siti fissi. Il calcolo dell'incertezza di queste misure segue le indicazioni della ISO 11222:2002.

Tabella I: Soglie di valutazione superiori e inferiori così come specificate nella Direttiva 2008/50/CE

Gas	Soglia	Limite per protezione della salute
SO <sub>2</sub>	di valutazione superiore	60 % del valore limite su 24 ore (75 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 3 volte per anno civile)
	di valutazione inferiore	40 % del valore limite su 24 ore (50 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 3 volte per anno civile)

Gas	Soglia	Limite orario per protezione della salute	Limite annuale per protezione della salute
NO <sub>2</sub>	di valutazione superiore	70 % del valore limite (140 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 18 volte per anno civile)	80 % del valore limite (32 µg/m <sup>3</sup> )
	di valutazione inferiore	50 % del valore limite (100 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 18 volte per anno civile)	65 % del valore limite (26 µg/m <sup>3</sup> )

Gas	Soglia	Limite su media di 8 ore per protezione della salute
CO	di valutazione superiore	70 % del valore limite (7 µg/m <sup>3</sup> )
	di valutazione inferiore	50 % del valore limite (5 µg/m <sup>3</sup> )

Gas	Soglia	Limite su media annuale per protezione della salute
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	di valutazione superiore	70 % del valore limite (7 µg/m <sup>3</sup> )
	di valutazione inferiore	50 % del valore limite (5 µg/m <sup>3</sup> )

Gas	Valore obiettivo a medio e lungo termine
O <sub>3</sub>	120 µg/m <sup>3</sup>

Nelle parti successive della direttiva sono fornite le indicazioni circa la disposizione sul territorio dei punti di campionamento (almeno uno ogni 100000 km<sup>2</sup>) e i modi con cui questi campioni devono essere misurati, ovvero le norme tecniche UNI EN che devono essere seguite per svolgere tali misurazioni. In particolare le norme tecniche da seguire sono:

1. **Ossidi di zolfo:** UNI EN 14212:2012: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo mediante **fluorescenza ultravioletta**”;
2. **Ossidi di azoto:** UNI EN 14211:2012: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante **chemiluminescenza**”;

3. **Monossido di Carbonio:** UNI EN 14626:2012: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante **spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva**”;
4. **Benzene:** UNI EN 14662:2015: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzene”;
5. **Ozono:** UNI EN 14625:2012: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante **fotometria ultravioletta**”;
6. **IPA – Benzo(a)pirene:** UNI EN 15549:2008: “Qualità dell’aria. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzo(a)pirene in aria ambiente”.

A questo punto la Direttiva introduce i limiti di concentrazione dei gas nell’aria per quanto riguarda la salute umana, infatti, mentre le soglie di valutazione superiore e inferiore servivano a definire il tipo di misurazione da applicare in una determinata area, questi valori sono quelli che devono essere rispettati per la salvaguardia della salute umana.

Vengono di seguito riportate alcune definizioni, estratte dalla direttiva, utili per una più facile interpretazioni delle tabelle successive.

- **Soglia di allarme:** livello oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata della popolazione nel suo insieme e raggiunto il quale gli Stati membri devono adottare provvedimenti immediati.
- **Soglia di informazione:** livello oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione e raggiunto il quale sono necessarie informazioni adeguate e tempestive.
- **Valore limite:** livello fissato in base alle conoscenze scientifiche al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana e/o per l’ambiente nel suo complesso, che deve essere raggiunto entro un termine prestabilito e in seguito non deve essere superato.
- **Valore obiettivo:** livello fissato al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana e/o per l’ambiente nel suo complesso, da conseguirsi, ove possibile, entro un termine prestabilito.

I diversi valori limite sono presentati nella Tabelle II,III,IV,V,VI.

Tabella II: limiti imposti nella Direttiva 2008/50/CE per il biossido di zolfo

Biossido di zolfo		
Arco di tempo	Valore limite	Superamenti concessi
1 ora	350 µg/m <sup>3</sup>	24/anno civile
1 giorno	125 µg/m <sup>3</sup>	3/anno civile
Soglia allarme	500 µg/m <sup>3</sup>	3 ore consecutive (siti >= 100 km <sup>2</sup> )

Tabella III: limiti imposti nella Direttiva 2008/50/CE per il biossido di azoto

<b>Biossido di azoto</b>		
<b>Arco di tempo</b>	<b>Valore limite</b>	<b>Superamenti concessi</b>
1 ora	200 µg/m <sup>3</sup>	18/anno civile
Anno civile	40 µg/m <sup>3</sup>	-
Soglia allarme	400 µg/m <sup>3</sup>	3 ore consecutive (siti >= 100 km <sup>2</sup> )

Tabella IV: limiti imposti nella Direttiva 2008/50/CE per monossido di carbonio

<b>Monossido di Carbonio</b>	
<b>Arco di tempo</b>	<b>Valore limite</b>
8 ore	10 mg/m <sup>3</sup>

Tabella V: limiti imposti nella Direttiva 2008/50/CE per il benzene

<b>Benzene</b>	
<b>Arco di tempo</b>	<b>Valore limite</b>
Anno civile	5 µg/m <sup>3</sup>

Tabella VI: limiti imposti nella Direttiva 2008/50/CE per l'ozono

<b>Ozono</b>			
<b>Arco di tempo</b>	<b>Valore limite</b>	<b>Soglia informazione</b>	<b>Soglia allarme</b>
Massimo su media mobile di 8 ore	120 µg/m <sup>3</sup>	180 µg/m <sup>3</sup>	240 µg/m <sup>3</sup>

Dopo aver definito le condizioni con cui costituire le reti di monitoraggio della qualità dell'aria, la direttiva impone agli Stati membri la redazione di Piani per la qualità dell'aria a breve termine e a lungo termine, al fine di rientrare nei limiti della direttiva stessa anche in un ottica di tutela delle componenti della popolazione più sensibili al fenomeno. Vengono fornite delle disposizioni in merito al comportamento da assumere riguardo le emissioni naturali, in particolare eventuali superamenti dei limiti dovuti a fonti naturali non vengono considerati tali. Ci sono, infine, indicazioni sul comportamento degli Stati membri rispetto all'inquinamento transfrontaliero rispetto al quale è richiesta la cooperazione tra gli Stati confinanti con lo scopo di redigere piani di intervento a breve termine per rientrare nei limiti definiti dalla direttiva.

### 3.2 Direttiva 2004/107/CE

Un estratto della Direttiva 2004/107/CE fornisce alcune specificazioni riguardo gli inquinanti, in particolare sul benzo(a)pirene, successivamente riprese nel D.Lgs. 155/2010. La Direttiva 2004/107/CE *concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente* è un documento i cui principali scopi sono: fissare un valore obiettivo per gli inquinanti appena citati, garantire la conservazione di una buona qualità dell'aria o migliorarla laddove necessario, definire delle metodologie comuni di valutazione di tali composti riunendo le informazioni acquisite e rendendole disponibili alla popolazione. La struttura di questo documento è del tutto analoga a quella della Direttiva 2008/50/CE, per questo motivo di seguito verranno riportati i valori di soglia superiore ed inferiore, i valori obiettivo e i limiti di qualità richiesti per la misurazione di questi composti.

Tabella VII: Soglie di valutazione superiori e inferiori così come specificate nella Direttiva 2004/107/CE

IPA	Soglia	Limite su valore obiettivo
B(a)P	di valutazione superiore	60% (0,6 ng/m <sup>3</sup> )
	di valutazione inferiore	40% (0,4 ng/m <sup>3</sup> )

Valori obiettivo per l'arsenico, il cadmio, il nickel e il benzo(a)pirene

Inquinante	Valore obiettivo ( <sup>1</sup> )
Arsenico	6 ng/m <sup>3</sup>
Cadmio	5 ng/m <sup>3</sup>
Nickel	20 ng/m <sup>3</sup>
Benzo(a)pirene	1 ng/m <sup>3</sup>

(<sup>1</sup>) Per il tenore totale della frazione PM<sub>10</sub> calcolata in media su un anno di calendario.

Figura 2: limiti imposti nella Direttiva 2004/107/CE per il benzo(a)pirene

	Benzo(a)pirene	Arsenico, cadmio e nickel	Idrocarburi policiclici aromatici diversi dal benzo(a)pirene, mercurio gassoso totale	Deposizione totale
— Incertezza				
Misure fisse ed indicative	50 %	40 %	50 %	70 %
Modelli	60 %	60 %	60 %	60 %
— Lettura minima	90 %	90 %	90 %	90 %
— Periodo minimo di copertura:				
Misure fisse	33 %	50 %		
Misure indicative (*)	14 %	14 %	14 %	33 %

(\*) Le misure indicative sono misure che vengono realizzate a regolarità ridotta ma soddisfano gli altri obiettivi in materia di qualità dei dati.

Figura 3: Obiettivi di qualità dei dati per la valutazione della qualità dell'aria ambiente così come specificati nella Direttiva 2004/107/CE

### 3.3 Decreto Legislativo n.155 del 2010

Il Decreto Legislativo n.155 del 2010, attuato in Italia, è un decreto di recepimento della direttiva 2008/50/CE (Parag. 3.1). I traguardi principali che questo documento vuole raggiungere sono: l'individuazione di obiettivi di qualità dell'aria *“volti a evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso”* (Art. 1), la valutazione della qualità dell'aria attraverso metodi e criteri comuni su tutto il territorio italiano, il conoscere lo stato attuale di qualità dell'aria e, quindi, intervenire per il suo mantenimento nel caso in cui sia buono o migliorarlo dove necessario.

I gas sottoposti al regime di valutazione della qualità dell'aria, in questo documento, sono: il biossido di zolfo, gli ossidi d'azoto, il monossido di carbonio, l'ozono, il benzene; vengono regolati anche il particolato, il piombo e le concentrazioni in aria di arsenico, di cadmio, di nichel e di benzo(a)pirene (IPA).

Al fine di raggiungere tali traguardi, il decreto prevede di costituire uno standard di misura che serva per rilevare la qualità dell'aria, nella stessa maniera su tutto il territorio nazionale, e di dividere il territorio nazionale in zone e agglomerati rispetto a cui creare aree omogenee per svolgere le misurazioni di qualità dell'aria. I dati ottenuti possono provenire da misurazioni in siti fissi, ovvero *“misurazioni dei livelli degli inquinanti effettuate in stazioni ubicate presso siti fissi, con campionamento continuo o discontinuo, eccettuate le misure indicative”* o da modellazioni e/o misurazioni indicative, ovvero *“misurazioni di livelli degli inquinanti, basate su obiettivi di qualità meno severi di quelli previsti per le misurazioni in siti fissi, effettuate in stazioni ubicate presso siti fissi di campionamento o mediante stazioni di misurazioni mobili, o, per il mercurio, metodi di misura manuali come le tecniche di campionamento diffusivo”*(Art. 2).

Al fine di comprendere quale metodo di misurazione deve essere utilizzato all'interno delle zone o agglomerati sono definite delle soglie di valutazione, ossia dei limiti di concentrazione dei gas in aria, superiori e inferiori che sono esplicitate in Tabella VIII.

Laddove i limiti di valutazione superiori siano oltrepassati è necessario e obbligatorio svolgere misurazioni attraverso siti fissi che possono essere integrate dall'uso di modellazioni e misurazioni di tipo indicativo. Se le concentrazioni misurate sono comprese tra la soglia di valutazione superiore e quella inferiore anche in questo caso sono obbligatorie le misurazioni in siti fissi combinate con modellizzazioni e misure indicative. Nel caso in cui le concentrazioni siano al di sotto della soglia di valutazione inferiore allora è sufficiente l'uso di modellizzazioni e di tecniche obiettive, queste ultime sono metodi matematici che servono per calcolare le concentrazioni di inquinanti in una determinata area attraverso valori misurati in altre locazioni, basati su conoscenze scientifiche della distribuzione delle concentrazioni (fonte ARPA Marche). La questione riguardante la qualità dei dati misurati nelle stazioni fisse, dalle misure indicative e dalle modellizzazioni, sono specificate nell'*Allegato I* di questo Decreto Legislativo.

## 1. Obiettivi di qualità.

1. Si applicano gli obiettivi di qualità previsti dalle seguenti tabelle:

Tabella 1

	Biossido di zolfo, biossido di azoto e ossidi di azoto, monossido di carbonio	Benzene	Particolato (PM10/PM2,5) e piombo	Ozono e relativi NO e NO <sub>2</sub>
Misurazioni in siti fissi <sup>(1)</sup>				
Incertezza	15%	25%	25%	15%
Raccolta minima dei dati	90%	90%	90%	90% in estate 75% in inverno
Periodo minimo di copertura				
- stazioni di fondo in siti urbani e stazioni traffico	-	35% <sup>(2)</sup>	-	-
- stazioni industriali	-	90 %	-	-
Misurazioni indicative				
Incertezza	25%	30%	50%	30%
Raccolta minima dei dati	90%	90%	90%	90%
Periodo minimo di copertura	14% <sup>(4)</sup>	14% <sup>(3)</sup>	14% <sup>(4)</sup>	>10% in estate
Incertezza della modellizzazione				
Medie orarie	50%	-	-	50%
Medie su otto ore	50%	-	-	50%
Medie giornaliere	50%	-	da definire	-
Medie annuali	30%	50%	50%	-
Stima obiettiva				
Incertezza	75%	100%	100%	75%

<sup>(1)</sup> Per il benzene, il piombo e il particolato è possibile applicare misurazioni discontinue invece delle misurazioni in continuo. A tal fine, le misurazioni discontinue devono essere equamente distribuite nel corso dell'anno per evitare di falsare i risultati e si deve dimostrare che l'incertezza risponde all'obiettivo di qualità del 25% e che il periodo di copertura rimane superiore al periodo minimo di copertura previsto per le misurazioni indicative. L'incertezza dovuta alle misurazioni discontinue può essere determinata secondo le procedure stabilite nella norma ISO 11222:2002 "Qualità dell'aria – Determinazione dell'incertezza della media temporanea delle misure di qualità dell'aria". Se le misurazioni discontinue sono utilizzate per valutare il rispetto del valore limite del PM10, occorre valutare il 90,4 percentile (che deve essere inferiore o uguale a 50 µg/m<sup>3</sup>) anziché il numero di superamenti, il quale è fortemente influenzato dalla copertura dei dati.

<sup>(2)</sup> Distribuita nell'arco dell'anno in modo tale da essere rappresentativa delle varie condizioni climatiche e di traffico.

<sup>(3)</sup> Misurazione effettuata in un giorno fisso scelto a caso di ogni settimana dell'anno in modo tale che le misurazioni siano uniformemente distribuite nell'arco dell'anno oppure effettuata per otto settimane distribuite equamente nell'arco dell'anno.

<sup>(4)</sup> Misurazione effettuata in un giorno variabile di ogni settimana dell'anno in modo tale che le misurazioni siano uniformemente distribuite nell'arco dell'anno oppure effettuata per otto settimane distribuite equamente nell'arco dell'anno.

Figura 4: Obiettivi di qualità dei dati per la valutazione della qualità dell'aria ambiente così come specificati nel D.Lgs. 155/2010

	B(a)P	As, Cd e Ni	Idrocarburi policiclici aromatici diversi dal B(a)P, Hg gassoso totale	Deposizione totale
<b>Incertezza</b>				
Misurazioni in siti fissi e indicative	50%	40%	50%	70%
Tecniche di modellizzazione	60%	60%	60%	60%
Tecniche di stima obiettiva	100%	100%	100%	
<b>Raccolta minima di dati validi</b>				
Misurazioni in siti fissi e indicative	90%	90%	90%	90%
<b>Periodo minimo di copertura (1)</b>				
Misurazioni in siti fissi	33%	50%		
Misurazioni indicative	14%	14%	14%	33%

(1) Possono essere applicati periodi minimi di copertura inferiori a quelli indicati nella tabella, senza violare il limite del 14% per le misurazioni in siti fissi e del 6% per le misurazioni indicative, purché si dimostri che è rispettata l'incertezza estesa al livello di confidenza del 95% riferita alla media annuale, calcolata a partire dagli obiettivi di qualità dei dati indicati in tabella sulla base della norma ISO 11222: 2002, "Qualità dell'aria – Determinazione dell'incertezza della media temporanea delle misure di qualità dell'aria".

Figura 5: Obiettivi di qualità dei dati per la valutazione della qualità dell'aria ambiente così come specificati nel D.Lgs. 155/2010

Nelle Figure 4 e 5 si possono notare i diversi limiti che devono essere rispettati per le diverse tipologie di misurazioni citate precedentemente, dove si rende evidente la diversa incertezza sulla misura accettata per le misurazioni in siti fissi (più restrittiva) e per le misure indicative (maggiore). In particolare il calcolo dell'incertezza di queste misure segue le indicazioni della ISO 11222:2002, mantiene le disposizioni della Direttiva 2008/50/CE, tranne per quanto riguarda il benzene e il benzo(a)pirene, infatti per il primo i valori di soglia sono ridotti, rispetto a quelli presenti nelle direttiva, mentre per il secondo sono un'integrazione ai dettami della stessa.

Tabella VIII: Soglie di valutazione superiori e inferiori così come specificate nel Decreto Legislativo 155/2010

Gas	Soglia	Limite per protezione della salute
SO <sub>2</sub>	di valutazione superiore	60 % del valore limite su 24 ore (75 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 3 volte per anno civile)
	di valutazione inferiore	40 % del valore limite su 24 ore (50 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 3 volte per anno civile)

Gas	Soglia	Limite orario per protezione della salute	Limite annuale per protezione della salute
NO <sub>2</sub>	di valutazione superiore	70 % del valore limite (140 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 18 volte per anno civile)	80 % del valore limite (32 µg/m <sup>3</sup> )
	di valutazione inferiore	50 % del valore limite (100 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 18 volte per anno civile)	65 % del valore limite (26 µg/m <sup>3</sup> )

Gas	Soglia	Limite su media di 8 ore per protezione della salute
CO	di valutazione superiore	70 % del valore limite (7 µg/m <sup>3</sup> )
	di valutazione inferiore	50 % del valore limite (5 µg/m <sup>3</sup> )

Gas	Soglia	Limite su media annuale per protezione della salute
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	di valutazione superiore	70 % del valore limite (3,5 µg/m <sup>3</sup> )
	di valutazione inferiore	40 % del valore limite (2 µg/m <sup>3</sup> )

Gas	Valore obiettivo a medio e lungo termine
O <sub>3</sub>	120 µg/m <sup>3</sup>

IPA	Soglia	Limite su valore obiettivo
B(a)P	di valutazione superiore	60% (0,6 ng/m <sup>3</sup> )
	di valutazione inferiore	40% (0,4 ng/m <sup>3</sup> )

Nelle successive parti della direttiva sono fornite delle indicazioni circa la disposizione sul territorio dei punti di campionamento con gli eventuali casi speciali e le modalità con cui questi campioni devono essere misurati, ovvero le norme tecniche UNI EN che devono essere seguite per svolgere tali misurazioni. In particolare le norme tecniche da seguire sono:

1. **Ossidi di zolfo:** UNI EN 14212:2012: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo mediante **fluorescenza ultravioletta**”;
2. **Ossidi di azoto:** UNI EN 14211:2012: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante **chemiluminescenza**”;
3. **Monossido di Carbonio:** UNI EN 14626:2012: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante **spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva**”;
4. **Benzene:** UNI EN 14662:2015: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzene”;
5. **Ozono:** UNI EN 14625:2012: “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante **fotometria ultravioletta**”;

6. **IPA – benzo(a)pirene:** UNI EN 15549:2008: “Qualità dell’aria. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzo(a)pirene in aria ambiente”.

La Direttiva introduce, poi, i limiti di concentrazione dei gas in aria per quanto riguarda la salute umana, infatti, mentre le soglie di valutazione superiore ed inferiore servivano a definire il tipo di misurazione da applicare in una determinata area, questi valori sono quelli che devono essere rispettati per la salvaguardia della salute umana.

Vengono di seguito riportate alcune definizioni, estratte dal decreto legislativo, utili per una più facile interpretazioni delle tabelle successive.

- **Soglia di allarme:** livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per la popolazione nel suo complesso ed il cui raggiungimento impone di adottare provvedimenti immediati.
- **Soglia di informazione:** livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione nel suo complesso ed il cui raggiungimento impone di assicurare informazioni adeguate e tempestive.
- **Valore limite:** livello fissato in base alle conoscenze scientifiche, incluse quelle relative alle migliori tecnologie disponibili, al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana o per l’ambiente nel suo complesso, che deve essere raggiunto entro un termine prestabilito e che non deve essere successivamente superato.
- **Valore obiettivo:** livello fissato al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana o per l’ambiente nel suo complesso, da conseguire, ove possibile, entro una data prestabilita.

Le varie soglie limite sono presentati nella Tabelle IX, X, XI, XII, XIII, XIV

Tabella IX: limiti imposti nel Decreto Legislativo 155/2010 per il biossido di zolfo

Biossido di zolfo		
Arco di tempo	Valore limite	Superamenti concessi
1 ora	350 µg/m <sup>3</sup>	24/anno civile
1 giorno	125 µg/m <sup>3</sup>	3/anno civile
Soglia allarme	500 µg/m <sup>3</sup>	3 ore consecutive (siti >= 100 km <sup>2</sup> )

Tabella X: limiti imposti nel Decreto Legislativo 155/2010 per il biossido di azoto

Biossido di azoto		
Arco di tempo	Valore limite	Superamenti concessi
1 ora	200 µg/m <sup>3</sup>	18/anno civile
Anno civile	40 µg/m <sup>3</sup>	-
Soglia allarme	400 µg/m <sup>3</sup>	3 ore consecutive (siti >= 100 km <sup>2</sup> )

Tabella XI: limiti imposti nel Decreto Legislativo 155/2010 per monossido di carbonio

Monossido di Carbonio	
Arco di tempo	Valore limite
8 ore	10 mg/m <sup>3</sup>

Tabella XII: limiti imposti nel Decreto Legislativo 155/2010 per il benzene

Benzene	
Arco di tempo	Valore limite
Anno civile	5 µg/m <sup>3</sup>

Tabella XIII: limiti imposti nel Decreto Legislativo 155/2010 per l'ozono

Ozono			
Arco di tempo	Valore limite	Soglia informazione	Soglia allarme
Massimo su media mobile di 8 ore	120 µg/m <sup>3</sup>	180 µg/m <sup>3</sup>	240 µg/m <sup>3</sup>

Tabella XIV: limiti imposti nel Decreto Legislativo 155/2010 per gli IPA

IPA - benzo(a)pirene	
Arco di tempo	Valore limite
Anno civile	1 ng/m <sup>3</sup>

Dopo aver definito quelle che sono le condizioni con cui costituire le reti monitoraggio della qualità dell'aria, il decreto impone la redazione di Piani per la qualità dell'aria sia a breve termine che a lungo termine, con lo scopo di rientrare nei limiti della direttiva stessa anche nell'ottica di una tutela delle componenti della popolazione più sensibili al fenomeno. Sono fornite delle disposizioni in merito al comportamento da assumere rispetto alle emissioni naturali (Art. 15), in particolare eventuali superamenti dei limiti dovuti a fonti naturali non vengono considerati tali. Ci sono, infine, indicazioni sul comportamento degli stati membri rispetto all'inquinamento transfrontaliero (Art. 16), specialmente dove è prevista la cooperazione con gli Stati confinanti, con lo scopo di redigere piani di intervento a breve termine al fine di rientrare nei limiti definiti dalla direttiva.

## 4. ESAME DEGLI INQUINANTI DI INTERESSE

In questo capitolo verranno presentati i principali inquinanti gassosi la cui presenza, oltre determinate concentrazioni, interferisce in maniera negativa con la qualità dell'aria, così come viene specificato dalla Direttiva 2008/50/CE e dal D.Lgs. 155/2010. Verranno presi in esame anche il benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) e il benzo(a)pirene (B(a)P) che sono altri due indicatori dello stato di qualità ambientale di un territorio. Questi sono originati principalmente dai processi di combustione, come ad esempio nei motori dei veicoli, dalle emissioni dei riscaldamenti degli edifici civili o dai processi industriali. A seguito di decenni di emissioni essi si trovano in maniera diffusa in atmosfera soprattutto nelle più grandi realtà urbane e/o produttive. È, quindi, molto difficile associare una loro misura a una determinata sorgente emissiva ma il loro monitoraggio permette di avere un'indicazione dello stato d'inquinamento atmosferico dell'area sottoposta al controllo.

Per ogni inquinante atmosferico analizzato si è cercato di fornire le informazioni ritenute più importanti, in modo tale da dare un quadro, il più esaustivo possibile, di quelle che sono le principali peculiarità dei singoli inquinanti.

Nella parte descrittiva dei diversi composti, laddove sono state reperite le informazioni, vengono delineati non solo i processi naturali e antropici che generano questi inquinanti, ma anche i valori di fondo naturali con cui sono presenti in atmosfera, gli effetti che hanno sulla salute dell'uomo, il loro tempo di residenza in aria prima di essere depositati per via secca o umida sulla superficie terrestre, il loro comportamento rispetto alla temperatura, alla pioggia, alla radiazione solare e al vento.

Le informazioni sugli inquinanti sono state estrapolate, raccolte e rielaborate dalle seguenti fonti bibliografiche:

- *Chimica dell'atmosfera e dell'inquinamento atmosferico* di Gianbattista Rastelli, Gianmaria Zanderighi
- *Chimica ambientale*, Colin Baird, Michael Cann
- *ARPA Lazio* (<http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/>, sezione inquinanti)
- *ARPA Marche* (<http://www3.arpa.marche.it/doc/htm/inquinamenti.htm>)
- *Università di Parma* ([http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni\\_parma/capitoli/inquinanti](http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni_parma/capitoli/inquinanti))
- *Università la Sapienza di Roma*  
([https://www.sbai.uniroma1.it/sites/default/files/Chimica%20ambientale\\_2\\_2017\\_18.pdf](https://www.sbai.uniroma1.it/sites/default/files/Chimica%20ambientale_2_2017_18.pdf))
- *Ministero dell'ambiente* (<http://www.minambiente.it/pagina/gli-inquinanti>)

Per quanto riguarda i principali metodi di misura con cui gli inquinanti possono essere rilevati, sono stati riportati solo gli estratti contenenti le informazioni ritenute più significative provenienti dalle relative Norme Tecniche di riferimento UNI EN specificate nella direttiva europea e nel decreto legislativo italiano.

## 4.1 Biossido di Zolfo (SO<sub>2</sub>) e Norma Tecnica di riferimento

*Che cos'è e quali sono i range di valori possibili in aria*

Gli ossidi di zolfo si formano attraverso due reazioni di ossidazione dello zolfo:

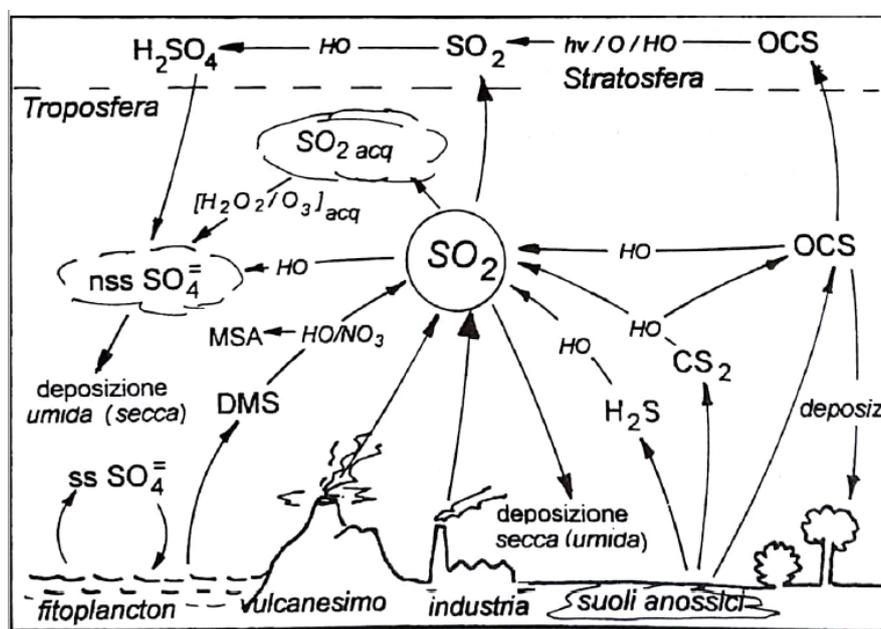
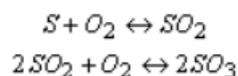


Figura 6: principali composti solforati con enfattizzazione dell'SO<sub>2</sub> (fonte: Restelli, Zanderighi, *Chimica dell'atmosfera e dell'inquinamento atmosferico* (2001))

La prima è più rapida mentre la seconda è più lenta e le condizioni di equilibrio sono tali che le concentrazioni di SO<sub>3</sub> sono molto basse. In presenza di vapore acqueo l'SO<sub>3</sub> si trasforma in acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e quindi in aria è più probabile trovare l'SO<sub>3</sub> sotto forma di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> che in fase gas. Tra i due gas l'SO<sub>2</sub> è l'ossido più importante da tenere sotto controllo. L'SO<sub>2</sub> è un gas incolore, irritante e solubile in acqua.

L'origine è sia di carattere naturale che artificiale. Le sorgenti naturali di zolfo sono per lo più di origine vulcanica e incidono maggiormente sul totale delle concentrazioni misurate. Le sorgenti antropiche influiscono in maniera minore sul totale, ma generano comunque delle concentrazioni rilevanti di ossidi di zolfo. Le principali fonti di queste ultime sono i materiali dove lo zolfo è presente a livello di contaminante come nei casi del gasolio, del carbone e della legna.

La concentrazione di SO<sub>2</sub> nell'aria, con il passare degli anni, si è ridotta a causa della netta diminuzione dell'uso di combustibili di origine fossile per la produzione di calore. Tuttavia, l'uso dei carburanti diesel, nei motori termici o del carbone, in attività di produzione di elettricità o di carattere metallurgico, sono le principali fonti di inquinamento di origine umana.

La concentrazione di fondo naturale degli ossidi di zolfo è stata misurata in circa 0,2-0,5 µg/m<sup>3</sup>, mentre nelle aree urbane, nelle quali è presente traffico veicolare o situate nei dintorni delle attività antropiche citate sopra, la concentrazione si aggira intorno ai 50 µg/m<sup>3</sup>. Essa può avere effetti dannosi sulla salute umana ed un'esposizione prolungata a questi gas può incidere negativamente con l'apparato respiratorio umano. Dal momento che è più pesante dell'aria l'SO<sub>2</sub> tende ad accumularsi nelle zone più basse dell'atmosfera.

### *Relazione e comportamento con la temperatura, la pioggia, la radiazione solare ed il vento*

La formazione degli ossidi di zolfo è dovuta a processi di combustione di materiali contenenti zolfo, in particolare la massima conversione da  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  avviene a temperature comprese tra i  $600^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ , e con l'aumentare della temperatura il grado di conversione tende a diminuire in maniera decisa.

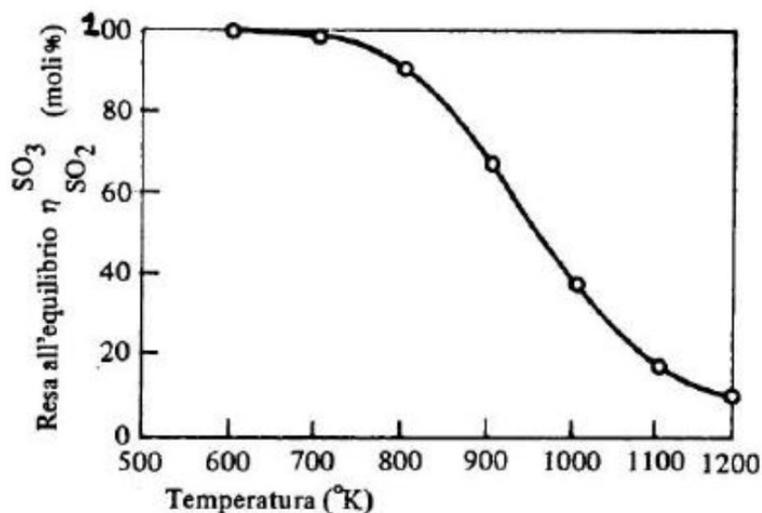


Figura 7: L'effetto della temperatura sulla conversione di  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  (fonte: ENEA, Report RdS/PAR2013/289)

Come già accennato l'ossido di zolfo, tra le altre caratteristiche, è solubile con l'acqua, questo è uno dei motivi per cui in aria lo si trova sotto forma di acido solforico che poi ritorna sulla superficie terrestre attraverso le precipitazioni meteoriche. Questi ossidi sono sensibili alla radiazione tanto che s'innescano processi fotolitici e catalitici che li portano alla formazione, anche in questo caso, di acido solforico. Il grado di trasformazione per via fotochimica dipende dall'intensità della radiazione solare, che dipende dal momento della giornata in cui avviene la reazione, e dall'umidità. Il picco della velocità di conversione si raggiunge in giornate molto soleggiate e con bassa umidità. L' $\text{SO}_2$  è diluito in atmosfera attraverso processi di rimescolamento dovuti al vento e alla diffusione turbolenta, legata alla stabilità atmosferica. Questi processi intervengono in maniera marcata entro una decina di chilometri dal punto di emissione.

### *Tempistica di evoluzione (scala temporale e persistenza)*

L' $\text{SO}_2$  persiste in aria per alcuni giorni (1 o 2, per deposizione secca) prima di decadere sotto forma di acido con le piogge o di reagire con la radiazione ultravioletta.

### *Metodi di misura nazionali e internazionali (EPA)*

Per quanto riguarda le tipologie di metodi di misura utilizzati per il rilevamento degli ossidi di zolfo, vengono di seguito brevemente elencate quelle proposte dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e dall'EPA (United States Environmental Protection Agency). Dal Ministero viene indicato di applicare il processo della fluorescenza ultravioletta, che consiste nell'irradiare l'ossido di zolfo con radiazioni di lunghezza d'onda specifiche, ciò fa sì che le particelle eccitate emettano delle radiazioni specifiche dalla cui intensità si può ricavare, in maniera

proporzionale, la concentrazione di SO<sub>2</sub>. In questo caso anche l'EPA propone il medesimo metodo per il rilevamento dell'SO<sub>2</sub> in aria.

Si riportano nella seguente tabella i principali limiti di concentrazione degli ossidi di zolfo, presentati nel Parag. 3.3.

Tabella XV: principali valori limite e soglie del biossido di zolfo

<b>Limite della soglia di valutazione superiore per protezione della salute</b>	60 % del valore limite su 24 ore (75 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 3 volte per anno civile)
<b>Limite della soglia di valutazione inferiore per protezione della salute</b>	40 % del valore limite su 24 ore (50 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 3 volte per anno civile)
<b>Valore limite in 1 ora</b>	350 µg/m <sup>3</sup> , con 24 superamenti concessi per anno civile
<b>Valore limite in 1 giorno</b>	125 µg/m <sup>3</sup> , con 3 superamenti concessi per anno civile
<b>Soglia allarme</b>	500 µg/m <sup>3</sup> per almeno 3 ore consecutive (siti ≥ 100 km <sup>2</sup> )

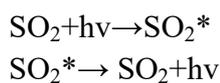
*Norma UNI EN 14212:2012 “Qualità dell’aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta”*

### **Campo di applicazione**

La norma descrive un metodo di misurazione in continuo della concentrazione di diossido di zolfo nell’aria ambiente. Il metodo è valido per concentrazioni fino a 1000 µg/m<sup>3</sup> in condizioni di temperatura pari a 20 °C e pressione di 1 atmosfera.

### **Principio di misura**

La fluorescenza UV si basa sull’emissione di luce dalle molecole di SO<sub>2</sub> eccitate da radiazione UV quando ritornano al loro stato fondamentale:



L'intensità della radiazione fluorescente risulta direttamente proporzionale al numero di molecole di SO<sub>2</sub> nel volume di misura ( $F=k \cdot c$ , F intensità di radiazione fluorescente, c concentrazione di SO<sub>2</sub>, k fattore di proporzionalità).

Prima di entrare nell’analizzatore, l’aria campionata passa attraverso un filtro per evitare le interferenze causate dalle altre particelle presenti nel campione; l’aria passa attraverso uno scrubber (ovvero il flusso d’aria è depurato dalle concentrazioni di inquinanti non gassosi) per rimuovere gli eventuali idrocarburi aromatici. L’aria viene dunque introdotta in una camera di reazione, nella quale viene irradiata da luce UV nella lunghezza d’onda tra 200 e 220 nm; la luce fluorescente UV emessa nel range di lunghezza d’onda tra 240 e 420 nm viene filtrata otticamente e poi convertita in segnale elettrico da un rilevatore UV, come per esempio un tubo fotomoltiplicatore. La risposta dell’analizzatore risulta proporzionale al numero di molecole di SO<sub>2</sub>; temperatura e pressione vanno tenute costanti o, nel caso di variazioni di questi parametri, bisogna correggere i risultati secondo determinate curve di correzione.

## **Campionamento**

### *Sistemi di campionamento*

Il sistema è costituito da: un inlet (apertura/luce) di campionamento, una linea di campionamento/collettore, un filtro per particelle tra la linea di campionamento/collettore e l'inlet, una pompa di campionamento (nel caso di collettore).

Alcuni materiali adatti per il collettore, l'inlet e la linea di campionamento sono il PTFE e il FEP (sono due polimeri), il vetro borosilicato e l'acciaio inossidabile. La linea di campionamento/collettore può essere leggermente scaldata per evitare la condensazione, causata dall'alta temperatura o dall'umidità dell'aria ambiente. Il filtro delle particelle deve essere in PTFE, la dimensione dei pori deve essere pari a 5 micron, e deve essere chimicamente inerte rispetto al biossido di zolfo. Il filtro va periodicamente cambiato a seconda delle condizioni sito-specifiche in quanto un suo intasamento potrebbe causare perdite di biossido di zolfo per l'adsorbimento sulle particelle e può aumentare la perdita di carico lungo la linea di campionamento.

Il sistema di campionamento va periodicamente condizionato.

La pompa di campionamento per il collettore deve garantire che il tempo di residenza dell'aria risulti minore di 5 secondi e deve essere installata alla fine del collettore.

## **Strumenti dell'analizzatore**

### *Trappole selettive per gli agenti interferenti*

A monte della cella a fluorescenza va installata almeno una "trappola" per rimuovere i gas interferenti come gli idrocarburi aromatici; queste trappole non devono catturare il biossido di zolfo e, nel caso sia presente acido solfidrico in alte concentrazioni, va utilizzato uno scrubber selettivo. La trappola va regolarmente sostituita.

### *Dispositivi ottici*

La strumentazione ottica consiste in una lampada UV, una cella di fluorescenza, un sensore di riferimento e un rivelatore UV.

L'emissione della lampada UV dovrebbe avvenire per via elettronica o meccanica per permettere il rilevamento sincrono e l'amplificazione del segnale. La lampada deve avere una sorgente di energia stabile per assicurare un'emissione di luce costante. Si può utilizzare un filtro ottico per restringere il range delle lunghezze d'onda nei limiti entro cui avviene l'eccitazione delle molecole di biossido di zolfo e minimizzare le interferenze legate alla presenza del vapore acqueo, degli idrocarburi aromatici o del monossido di azoto. In particolare si devono rimuovere le radiazioni a lunghezze d'onda maggiori di 600 nm, per minimizzare qualunque interferenza prodotta dalla fluorescenza UV degli idrocarburi insaturi, che emettono radiazioni a queste lunghezze d'onda. Il sensore di riferimento, posto dietro la camera di reazione nell'estensione del fascio di luce, controlla il corretto funzionamento della lampada UV e viene utilizzato per correggere il segnale fluorescente.

La cella di fluorescenza deve essere realizzata in materiale inerte rispetto al biossido di zolfo e alla radiazione UV, è preferibile che sia riscaldata a temperatura costante sopra il punto di rugiada per evitare la condensazione dell'acqua e minimizzare i cambi di temperatura. Deve inoltre essere presente una trappola ottica per prevenire la riflessione della radiazione UV nella cella di fluorescenza.

Il rivelatore di UV (ad esempio il tubo fotomoltiplicatore) rileva la luce fluorescente emessa dalle molecole di SO<sub>2</sub> nella cella di fluorescenza, davanti a questo deve essere posto un filtro ottico selettivo per ridurre il segnale legato allo scattering (ovvero la diffusione ottica in maniera

disordinata e casuale) della luce incidente. Il tutto si deve porre in un involucro riscaldato e mantenuto a temperatura controllata.

Devono essere previste misure di pressione (in quanto il segnale output dell'analizzatore risulta proporzionale al numero di molecole di SO<sub>2</sub> e dipende dalla pressione della camera) e di portata. Inoltre il segnale di output generato (quindi la misura) dovrà essere corretto per variazioni di temperatura e pressione esterna, a causa di cambiamenti meteorologici o di altitudine, e per variazioni di pressione interna, a causa di cali di pressione nella linea di campionamento.

#### *Pompa di campionamento*

La pompa di campionamento è collocata all'outlet dell'analizzatore e convoglia il campione all'analizzatore. Può essere sia separato sia parte dello strumento stesso. Se l'uso della lampada produce ozono, è raccomandato convogliarlo fuori dalla stazione di monitoraggio e lontano dall'inlet di campionamento al fine di non alterare le misurazioni in dispositivi ottici. Si può eventualmente utilizzare un filtro a carbone per intrappolare l'ozono. Gli analizzatori di SO<sub>2</sub> devono essere ubicati in luoghi dove possono eseguire normalmente le operazioni per cui sono progettati. Essi devono essere protetti da: polvere, pioggia, neve, radiazione solare diretta, forti oscillazioni di temperatura e simili. La calibrazione dell'analizzatore deve avvenire ogni tre mesi a una concentrazione tra il 70 e l'80 % del range certificato.

## 4.2 Ossidi di Azoto ( $\text{NO}_x$ ), Monossido di Azoto ( $\text{NO}$ ), Biossido di Azoto ( $\text{NO}_2$ ) e Norma Tecnica di riferimento

*Che cos'è e quali sono i range di valori possibili in aria*

Gli ossidi di azoto sono alcuni dei composti chimici che si trovano allo stato gassoso risultanti da processi sia di origine naturale (eruzioni vulcaniche, incendi e processi biologici) che di combustione di un qualunque idrocarburo.

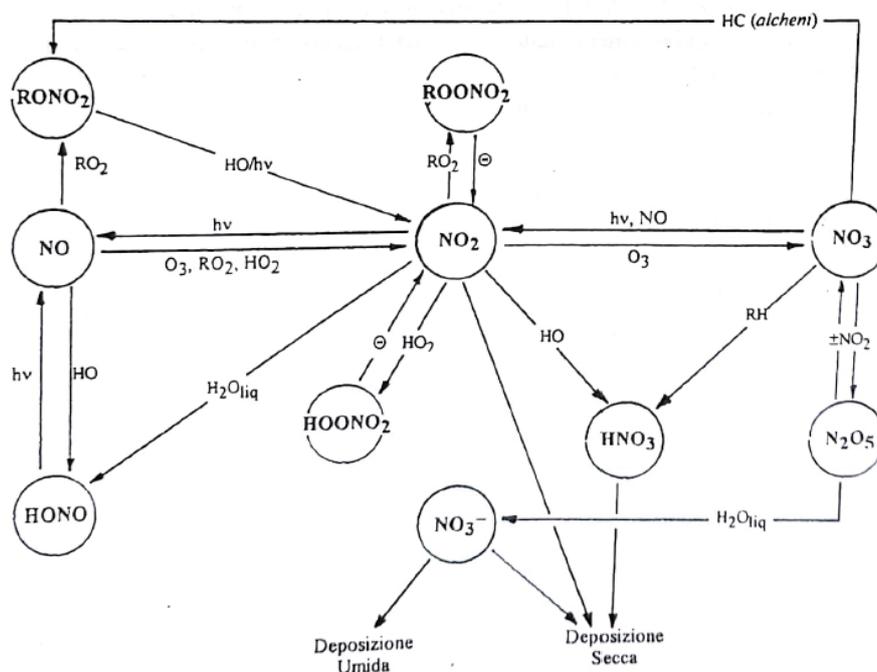


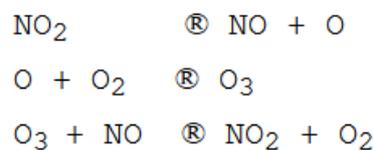
Figura 8: principali composti azotati con enfattizzazione dell' $\text{NO}_2$  (fonte: Restelli, Zanderighi, Chimica dell'atmosfera e dell'inquinamento atmosferico (2001))

L' $\text{NO}_2$  si presenta come un gas dal colore rosso-bruno e dall'odore intenso e pungente. Una delle principali fonti di produzione degli ossidi di azoto è il processo di combustione dei motori termici (benzina/diesel). In base al tipo di utilizzo che se ne fa ci può essere un'emissione più o meno marcata di questi inquinanti. Gli  $\text{NO}_x$  si producono poiché la reazione di combustione non avviene in presenza del solo ossigeno, ma in aria ambiente. Di conseguenza la combustione avviene in presenza anche di azoto e qualunque altra sostanza presente in aria. La presenza di questi inquinanti oltre i limiti naturali ha effetti sia sull'uomo che sull'ambiente: nel primo caso è la causa di patologie dell'apparato respiratorio e interferisce con la capacità del sangue di trasportare l'ossigeno, nel secondo caso è una delle principali cause delle piogge acide. A livello naturale l' $\text{NO}_2$  è presente in concentrazione di fondo tra  $0,4$  e  $9,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . In ambiente urbano in presenza di traffico questi valori aumentano di oltre un ordine di grandezza giungendo a valori medi nell'anno compresi tra  $20$  e  $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Gli ossidi di azoto, a causa della loro origine, sono un indicatore del grado di inquinamento delle aree in cui vengono svolte le misurazioni.

*Relazione e comportamento con la temperatura, la pioggia, la radiazione solare ed il vento*

Esistono diversi ossidi di azoto, ma quelli di maggior interesse per quanto riguarda la qualità dell'aria sono l' $\text{NO}$  e l' $\text{NO}_2$ . Il monossido di azoto è un inquinante primario che è generato da

processi chimici di combustione ad alte temperature, ma è caratterizzato da una tossicità limitata. Al contrario il biossido di azoto, come detto precedentemente, interferisce negativamente sia sull'ambiente circostante che sulla salute umana. Gli ossidi di azoto contribuiscono alla formazione delle piogge acide trasformandosi in acido nitrico e nitroso, vengono trasportati insieme alle gocce d'acqua e abbassano il pH della pioggia da 5,6 (valore naturale) a valori inferiori al 5 (aumenta l'acidità della soluzione). Queste trasformazioni degli ossidi in acidi avvengono con più efficacia nel periodo della giornata in cui l'attività fotochimica è ridotta (ore notturne). In condizioni di temperatura ambiente l'azoto molecolare e l'ossigeno, presenti in aria, non reagiscono tra di loro, ciò avviene ad alte temperature (oltre i 1100°C, con produzione maggiore di NO che di NO<sub>2</sub>) o in presenza dei raggi ultravioletti che innescano il ciclo fotolitico, che porta alla produzione in larga parte di NO<sub>2</sub>. Proprio l'attività fotochimica, in particolare del biossido di azoto, è una delle caratteristiche che differenziano gli ossidi di azoto dagli altri inquinanti e li rende precursori delle reazioni radicaliche che avvengono nella troposfera. L'interazione tra i diversi ossidi di azoto, ossigeno molecolare, ozono e raggi ultravioletti avviene secondo le seguenti reazioni (detto anche ciclo di Chapman):



che hanno un carattere ciclico.

La presenza nell'aria di radicali liberi, rilasciati dalle reazioni di idrocarburi con ossigeno, porta a una reazione di ossidazione da NO a NO<sub>2</sub> con conseguente aumento delle concentrazioni in atmosfera di NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> con conseguenze sulla salute umana e sull'ambiente, già presentate nei paragrafi precedenti. Una volta che gli NO<sub>x</sub> reagiscono con il vapore acqueo per formare acido nitrico, esso viene trasportato per centinaia di chilometri dal vento.

#### *Tempistica di evoluzione (scala temporale e persistenza)*

Nel caso di inquinamento discontinuo da ossidi di azoto, in particolare NO, la persistenza media in atmosfera dei composti va dai 2 ai 5 giorni (tempo di decadimento). Se al contrario le emissioni in atmosfera sono continue (centrali termoelettriche o traffico veicolare) allora si crea un ciclo di carattere giornaliero che porta alla formazione di inquinanti secondari quali ad esempio l'NO<sub>2</sub> (con il picco raggiunto nelle ore di maggior traffico).

#### *Metodi di misura nazionali e internazionali (EPA)*

Per quanto riguarda le tipologie di metodi di misura utilizzati per il rilevamento degli ossidi di azoto, vengono di seguito brevemente elencate quelle proposte dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e dall'EPA (United States Environmental Protection Agency). Dal Ministero viene indicato di applicare il processo di chemiluminescenza generato dalla reazione tra NO e O<sub>3</sub> (con l'NO<sub>2</sub> che deve essere previamente trasformato in NO attraverso un "convertitore al molibdeno a 375°C". L'EPA propone, oltre alla chemiluminescenza, chiamata Spettrofotometria ultravioletta, la cromatografia a scambio ionico, il cui funzionamento si basa sul principio di attrazione tra ioni di carica opposta.

Si riportano nella seguente tabella i principali limiti di concentrazione degli ossidi di azoto, presentati nel Parag. 3.3.

Tabella XVI: principali valori limite e soglie del biossido di zolfo

Limite orario della soglia di valutazione superiore per protezione della salute	70 % del valore limite (140 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 18 volte per anno civile)
Limite orario della soglia di valutazione inferiore per protezione della salute	50 % del valore limite (100 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 18 volte per anno civile)
Limite annuale della soglia di valutazione superiore per protezione della salute	80 % del valore limite (32 µg/m <sup>3</sup> )
Limite annuale della soglia di valutazione inferiore per protezione della salute	65 % del valore limite (26 µg/m <sup>3</sup> )
Valore limite in 1 ora	200 µg/m <sup>3</sup> , con 18 superamenti concessi per anno civile
Valore limite in 1 giorno	40 µg/m <sup>3</sup>
Soglia allarme	400 µg/m <sup>3</sup> , per almeno 3 ore consecutive (siti ≥ 100 km <sup>2</sup> )

*Norma UNI EN 14211:2012 “Qualità dell’aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza”*

### **Campo di applicazione**

La norma descrive un metodo di misurazione in continuo della concentrazione di biossido e monossido di azoto nell’aria ambiente. Il metodo è valido per concentrazioni di NO<sub>2</sub> fino a 500 µg/m<sup>3</sup> e per NO fino a 1200 µg/m<sup>3</sup> in condizioni di temperatura pari a 20 °C e pressione di 1 atmosfera.

### **Principio di misurazione**

La chemiluminescenza è basata sulla reazione del NO con l’ozono (ciclo di Chapman) e consiste nell’emissione di luce durante la reazione chimica in fase gas di NO e ozono. La luce è prodotta quando gli elettroni delle molecole di NO<sub>2</sub> eccitato passano a livelli energetici “inferiori” ed ha un’intensità proporzionale alla concentrazione di NO:



NO<sub>2</sub>\* emette radiazioni nell’infrarosso vicino (600 nm-3000 nm) con un massimo intorno a 1200 nm. Per determinare l’NO<sub>2</sub> presente nell’aria campionata viene usato un converter che lo trasforma in NO, che viene successivamente analizzato.

Nell’analizzatore l’aria passa attraverso un filtro (utile a evitare la contaminazione del gas che entra nel sistema e a proteggere le componenti ottiche dell’analizzatore) e viene alimentata con portata costante all’interno della camera di reazione, nella quale l’aria viene miscelata con l’ozono in eccesso per determinare la concentrazione dell’NO. La radiazione emessa è proporzionale al numero di molecole nel volume di controllo, dunque alla concentrazione, e viene filtrata da filtri ottici selettivi e convertita in un segnale elettrico con un fotomoltiplicatore o un fotodiodo.

Per la determinazione del NO<sub>2</sub>, l'aria campionata è alimentata attraverso un converter nel quale l'NO<sub>2</sub> è ridotto a NO e poi analizzato nel modo appena definito. Il segnale elettrico ottenuto dal fotomoltiplicatore/fotodiode è proporzionale alla somma delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> e di NO, quindi l'NO<sub>2</sub> è calcolato come differenza tra questa concentrazione e quella ottenuta dal solo NO (quando l'aria campionata non è passata attraverso il converter).

## **Campionamento**

### *Sistema di campionamento*

A seconda della stazione di monitoraggio, può essere scelta una singola linea di campionamento o un inlet di campionamento comune al quale si collegano i collettori per gli analizzatori. Bisogna considerare anche la variazione di concentrazione di NO<sub>2</sub> per la possibile perdita di NO<sub>2</sub>, nel filtro per particelle o nel sistema di campionamento, e per la formazione di NO<sub>2</sub> per reazioni tra ozono e NO, nel sistema di campionamento e nell'analizzatore.

Il sistema di campionamento deve includere l'inlet di campionamento a linea singola/collettore, un filtro di particelle tra il collettore e l'analizzatore e una pompa di campionamento. Si deve evitare l'ingresso delle acque meteoriche e il collettore deve essere il più corto possibile per ridurre il tempo di residenza. Il materiale dell'inlet e del collettore possono influenzare la composizione del campionamento e, quindi, è consigliabile usarli in: PTFE, FEP, vetro borosilicato e acciaio inossidabile, in quanto devono garantire perdite di NO-NO<sub>2</sub> inferiori al 2%. L'inlet e il collettore devono essere moderatamente riscaldati per evitare la condensazione, che può accadere in caso di alte temperature e/o umidità dell'ambiente. Il filtro di particelle va posto tra il collettore e l'inlet dell'analizzatore ed è utile a rimuovere le particelle che potrebbero alterare il funzionamento dello strumento. Per quanto riguarda il materiale, questo deve risultare chimicamente inerte al NO e NO<sub>2</sub>. Il filtro può essere sia interno sia esterno all'analizzatore. Il diametro dei pori è pari a 5 micrometri e va cambiato periodicamente a seconda del carico di polvere in ingresso. Deve essere pulito ogni 6 mesi in quanto un filtro intasato, oltre che aumentare le perdite di carico, può comportare l'adsorbimento di NO<sub>2</sub> sulle particelle.

L'ozono generalmente è presente nel campione d'aria e, perciò, possono avvenire cambiamenti di concentrazioni di NO<sub>x</sub> dovute alla reazione tra NO e O<sub>3</sub>. Queste reazioni possono avvenire nell'inlet e nel collettore e possono essere evitate se il tempo di residenza è inferiore di 3 secondi.

Il sistema di campionamento e il filtro di particelle devono essere condizionati all'installazione e dopo ogni pulizia per evitare temporanei cali di concentrazioni di NO e NO<sub>2</sub>. Il condizionamento avviene a portata nominale e costante e dura almeno 30 minuti. Siccome è ritenuta un'operazione di manutenzione, non vanno considerati i risultati ottenuti durante il condizionamento per le medie annuali/orarie.

## **Strumenti dell'analizzatore**

### *Converter*

I converter convertono NO<sub>2</sub> in NO (almeno il 95%, se l'efficienza è <98% serve una correzione matematica). La maggior parte dei converter usa una "fornace" riscaldata, mantenuta a temperatura costante e fatta in acciaio inossidabile, tungsteno, rame o carbone puro. I converter a fornace riscaldata non sono specifici per NO<sub>2</sub> ma convertono a NO anche acido nitrico, ammoniaca, perossiacilnitrati (inquinante secondario), questo risulta particolarmente rilevante per le stazioni di monitoraggio rurali. Altri converter sono basati sulla fotolisi dell'NO<sub>2</sub>. Questi ultimi sono specifici ma hanno una minor efficienza di conversione, vicina al 50%.

### *Generatore di ozono*

L'ozono viene generato dall'ossigeno tramite radiazione UV o tramite scarica elettrica ad alto voltaggio. Se l'O<sub>2</sub> viene prelevato dall'aria ambiente per generare l'ozono, attraverso scarica ad alto voltaggio, risulta necessario asciugare e filtrare l'aria prima che entri nel generatore; se l'O<sub>3</sub> viene generato da aria sintetica (gas compresso) che può entrare direttamente nel generatore, senza trattamenti. La concentrazione di ozono prodotto deve essere sufficientemente alta in modo da mantenere il richiesto "adattamento" (lack of fit) nell'analizzatore. Infatti, una concentrazione troppo bassa di ozono comporterebbe una risposta non-lineare nella concentrazione di NO e NO<sub>2</sub>. L'ozono va rimosso dall'aria esausta dopo la camera di reazione per evitare inquinamento nell'intorno della stazione e per proteggere la pompa di campionamento. Questo avviene attraverso, ad esempio, carboni attivi.

### *Camera di reazione*

La camera di reazione deve essere costituita da materiale inerte che deve essere riscaldato a temperatura costante e maggiore dell'aria circostante (tipicamente tra 40 e 50°C). La reazione di chemiluminescenza deve aver luogo a pressione ridotta per minimizzare gli effetti quenching (smorzamento) e aumentare la sensibilità.

### *Filtri ottici*

I filtri ottici rimuovono le radiazioni con lunghezza d'onda minore di 600 nm per minimizzare l'interferenza prodotta dalla reazione di chemiluminescenza con idrocarburi insaturi, che emettono radiazioni a quelle lunghezze d'onda.

### *Rilevatore*

Il risultato dell'analisi è influenzato dalle caratteristiche del rilevatore. Per ridurre il rumore di fondo e l'effetto dei cambiamenti della temperatura, il rivelatore può essere posto in un dispositivo refrigerato controllato termostaticamente (raffreddatore Peltier).

### 4.3 Monossido Di Carbonio (CO) e Norma Tecnica di riferimento

*Che cos'è e quali sono i range di valori possibili in aria*

Il monossido di carbonio è una sostanza originata dalla combustione, non completa, degli idrocarburi contenuti nei combustibili utilizzati per alimentare: motori termici, stufe, impianti a carbone per la produzione energetica e simili.

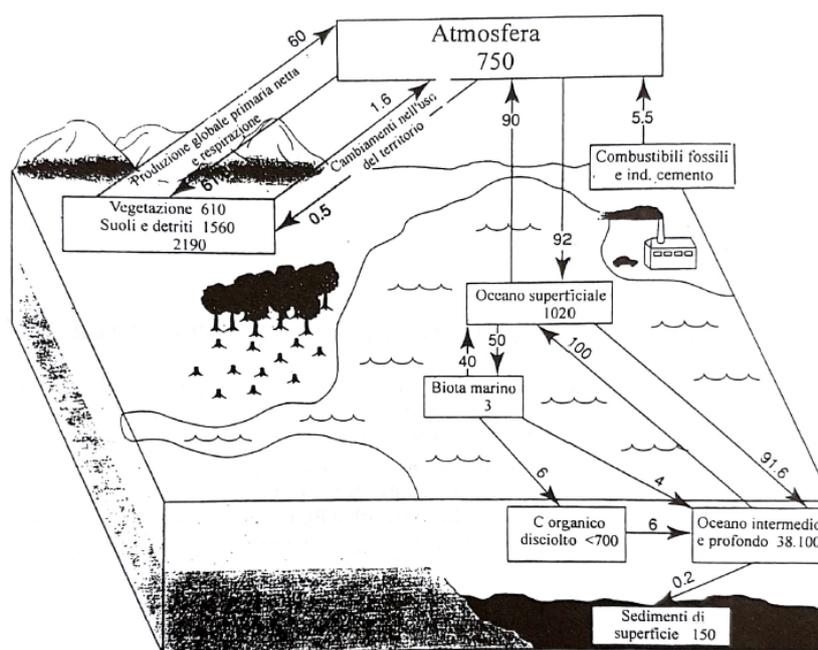
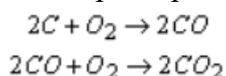


Figura 9: ciclo globale del C (fonte: Restelli, Zanderighi, Chimica dell'atmosfera e dell'inquinamento atmosferico (2001))

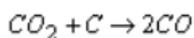
La maggior parte del gas presente in atmosfera ha origine dalle attività antropiche le cui fonti sono state citate in precedenza. Una componente rilevante del gas viene emessa in atmosfera anche attraverso attività naturali, quali ad esempio il metabolismo delle piante. In natura il CO si trova con concentrazioni di fondo comprese tra 0,06 e 0,14 mg/m<sup>3</sup>, invece nelle aree trafficate la concentrazione sale fino a 20 mg/m<sup>3</sup> con picchi di 60 mg/m<sup>3</sup> (fonte ARPA LAZIO). È un gas incolore e inodore, dalla bassa reattività chimica, con densità simile a quella dell'aria e, ad alte concentrazioni, è molto velenoso. Gli effetti negativi sull'uomo sono riconducibili alla sua influenza sul sistema circolatorio e, in particolare, sul trasporto dell'ossigeno da parte del sangue. La sua presenza in alte concentrazioni non comporta, invece, effetti particolarmente rilevanti sull'ambiente.

*Relazione e comportamento con la temperatura, la pioggia, la radiazione solare ed il vento*

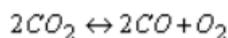
Il monossido di carbonio, come accennato sopra, ha origine da processi di combustione derivanti da diverse attività sia naturali sia antropiche, le cui principali reazioni sono:



La combustione degli idrocarburi coinvolge due reazioni che portano alla formazione prima del CO e poi della CO<sub>2</sub> (più lenta). La trasformazione del CO in CO<sub>2</sub>, durante il processo di combustione, è collegata alla presenza dell'ossigeno. Se l'O<sub>2</sub> è presente in maniera sufficiente, la trasformazione è favorita, nel caso contrario è sfavorita. In attività quali l'altoforno, in cui si lavora a temperature dell'ordine del migliaio di gradi, avviene la seguente reazione:



Pertanto la CO, che è liberata dal processo di produzione della ghisa, è a tutti gli effetti un inquinante. Infine durante combustioni ad alte temperature (1745°C e 1940°C, fonte ARPA LAZIO) si ha la dissociazione della CO<sub>2</sub> secondo la seguente reazione:



La pioggia è una fonte naturale di CO, il quale è presente nelle nuvole, nelle quali si forma per ossidazione fotochimica di materia organica e/o per dissociazione della CO<sub>2</sub> attraverso delle scariche elettriche che hanno luogo in atmosfera. Dal momento che il CO persiste in aria per lunghi periodi, il vento è molto spesso uno degli elementi principali che ne influenza la dispersione nella troposfera.

#### *Tempistica di evoluzione (scala temporale e persistenza)*

Il monossido di carbonio ha tempi di persistenza compresi tra i 4 e i 6 mesi, grazie alla sua bassa reattività nell'atmosfera. Questo fa sì che si accumuli nella troposfera e vi rimanga fino all'arrivo di forti folate di vento che lo disperdono nei pressi delle aree dove viene prodotto. I periodi di maggiore produzione del CO nell'arco dell'anno sono i mesi invernali, sia per il riscaldamento delle abitazioni sia per il traffico veicolare, soprattutto nelle fasi di primo avvio del motore dopo notti caratterizzate da basse temperature, che comporta il trascorrere di un certo tempo tra l'accensione del motore e lo spostamento del veicolo e nelle giornate di pioggia.

#### *Metodi di misura nazionali e internazionali (EPA)*

Per quanto riguarda le tipologie di metodi di misura utilizzati per il rilevamento del monossido di carbonio, vengono di seguito brevemente elencate quelle proposte dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e dall'EPA (United States Environmental Protection Agency). Dal Ministero viene indicato di applicare la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva (NDIR). Anche l'EPA propone il metodo NDIR (Nondispersive infrared) o la gascromatografia.

Si riportano nella seguente tabella i principali limiti di concentrazione del monossido di carbonio, presentati nel Parag. 3.3.

**Tabella XVII: principali valori limite e soglie del monossido di carbonio**

<b>Limite su medi di 8 ore della soglia di valutazione superiore per protezione della salute</b>	70 % del valore limite (7 µg/m <sup>3</sup> )
<b>Limite su media di 8 ore della soglia di valutazione inferiore per protezione della salute</b>	50 % del valore limite (5 µg/m <sup>3</sup> )
<b>Valore limite in 8 ore</b>	10 mg/m <sup>3</sup>

*Norma UNI EN 14626:2012 “Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva”*

### **Campo di applicazione**

La norma descrive un metodo di misurazione in continuo della concentrazione di monossido di carbonio nell'aria ambiente attraverso la spettrometria a infrarossi non dispersiva. Il metodo è valido per concentrazioni di CO fino a 100 mg/m<sup>3</sup> in condizioni di temperatura pari a 20 °C e alla pressione di 1 atmosfera.

### **Principi di misura**

Il principio su cui si basa la misura della concentrazione del CO è l'attenuazione della luce a infrarossi che attraversa una cella di campionamento in accordo con la legge di Lambert-Beer.

Anche altre molecole etero-atomiche, presenti nel campione d'aria, possono assorbire la luce infrarossa, come ad esempio il vapore acqueo, la CO<sub>2</sub>, gli NO<sub>x</sub> e gli idrocarburi. In particolare l'acqua e la CO<sub>2</sub> possiedono una “banda larga” che può interferire con la misurazione del CO. Per questo motivo sono state sviluppate differenti soluzioni tecniche, al fine di evitare la cross-sensibilità, che prevedono di misurare l'assorbimento di una specifica lunghezza d'onda (4,7 micron per la CO), di usare dispositivi a doppia cella, con una cella di riferimento riempita di aria pulita (compensazione per dispersione), di effettuare una correlazione filtro-gas o di svolgere misurazioni su un determinato spettro di lunghezze d'onda.

### **Campionamento**

#### *Generale*

A seconda della stazione di monitoraggio in cui viene installato l'analizzatore di infrarossi, si può scegliere di usare una linea singola di campionamento o un inlet comune di campionamento con un collettore a cui si collegano anche altri sistemi di campionamento. Le condizioni di campionamento influenzano l'incertezza da attribuire alla misura.

#### *Sistema di campionamento*

Il sistema di campionamento consiste in un inlet di campionamento e può includere le seguenti componenti: un collettore/linea di campionamento, un filtro per le particelle sulla linea di campionamento/collettore e una pompa di campionamento. L'inlet di campionamento dovrebbe essere costruito in modo tale da evitare l'ingresso dell'acqua piovana. La linea di campionamento/collettore deve essere la più corta possibile per minimizzare il tempo di residenza dell'aria e può essere moderatamente riscaldata per evitare la condensazione, che si può generare in caso di alta temperatura e/o umidità dell'ambiente. I materiali preferibilmente utilizzabili per l'inlet e la linea di campionamento/collettore sono PTFE, FEP, vetro borosilicato o acciaio inossidabile.

#### *Filtro di particelle*

Il filtro deve essere posto tra la linea di campionamento/collettore, l'inlet, ha il compito di trattenere tutte le particelle che potrebbero alterare il funzionamento dell'analizzatore e deve essere realizzato in PTFE. Il materiale del contenitore del filtro deve essere chimicamente inerte al CO (PTFE, acciaio inossidabile, vetro borosilicato). Di solito si utilizza una dimensione dei pori pari a 5 micron e il filtro deve essere cambiato ogni sei mesi per evitare le perdite di CO dovute all'assorbimento.

### *Perdita di CO*

A seconda della collocazione del filtro di particelle, il sistema di campionamento può essere contaminato dalla deposizione di polvere, che può produrre perdite di CO. In base alle condizioni sito-specifiche deve essere prevista una pulizia periodica del sistema di campionamento.

### *Condizionamento*

Il sistema di campionamento e il filtro di particelle devono essere condizionati alla prima installazione e dopo ogni pulizia per evitare diminuzioni temporanee delle misure di concentrazione di CO. Vengono, pertanto, realizzati campionamenti dell'aria ambiente per un periodo di almeno 30 minuti alla portata nominale. Ovviamente le concentrazioni misurate in questo lasso di tempo non devono essere considerate in termini di medie annuali/orarie.

### *Pompa di campionamento per il collettore*

Quando si usa un collettore di campionamento si rende necessario l'uso di una pompa (o di un ventilatore) per il campionamento dell'aria ambiente con lo scopo di permettere all'aria campionata di attraversare il collettore. L'inlet della pompa di campionamento per il collettore dovrebbe essere collocata alla fine del collettore.

### *Interferenze*

Siccome diversi gas assorbono le radiazioni infrarosse, può verificarsi un'interferenza quando le loro bande di assorbimento coincidono, o si sovrappongono, con le bande di assorbimento del CO. L'intensità dell'interferenza varia a seconda dell'analizzatore. Il vapore acqueo risulta essere il principale interferente con la fase di misurazione, ma la sua influenza può essere minimizzata utilizzando una delle seguenti soluzioni: deumidificando l'aria campionata attraverso membrane semipermeabili o agenti essicanti, mantenendo costante l'umidità all'interno del campione d'aria e nei gas di calibrazione (attraverso refrigerazione, saturazione o svolgendo una correzione di volume) o utilizzando filtri ottici a bande ristrette. Per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>, l'interferenza con il processo di misura risulta minima per concentrazioni tipiche dell'aria ambiente, se necessario può essere eliminata attraverso degli scrubbers. Lo stesso discorso vale per gli idrocarburi.

### **Strumenti dell'analizzatore**

L'analizzatore è costituito da una sorgente a infrarossi, da una o due celle di assorbimento, da un rilevatore di infrarossi e da un chopper ottico per la modulazione della radiazione infrarossa al rilevatore. In generale si può affermare che la sorgente consiste in una bobina riscaldata e combinata con strumenti ottici al fine di dividere il fascio IR (infrarosso) in due fasci di uguale intensità, nel caso di utilizzo di un analizzatore a due celle.

La sorgente a infrarossi, le celle di assorbimento e il rilevatore devono essere realizzati in modo tale da non risentire delle vibrazioni indotte sullo strumento e i materiali utilizzati nell'analizzatore devono essere inerti alla corrosione.

### *Misura della pressione*

Il segnale in uscita dell'analizzatore è proporzionale al numero di molecole di CO presenti nella cella di assorbimento e dipende dalla pressione all'interno della cella stessa. Le variazioni di pressione interna vanno misurate e il segnale va corretto anche per fluttuazioni di pressione esterna e di temperatura. Le variazioni di pressione possono essere legate alla meteorologia o all'altitudine dei siti di misurazione.

*Pompa di campionamento per l'analizzatore*

La pompa di campionamento viene posta in uscita dell'analizzatore e convoglia il campione all'analizzatore. Può essere separata o essere parte dell'analizzatore. In ogni caso, deve essere in grado di operare entro i requisiti specifici del flusso dell'analizzatore e le condizioni di pressione richieste dalla cella di assorbimento.



## *Relazione e comportamento con la temperatura, la pioggia, la radiazione solare ed il vento*

La concentrazione dell'ozono nell'aria è influenzato fondamentalmente dalla radiazione solare e dal vento. Nel primo caso reagisce alla radiazione UV comportandosi come descritto nel paragrafo precedente. Nel secondo caso il vento permette di ridurre la concentrazione dell'O<sub>3</sub> trasportandolo dal luogo di accumulo (applicando, di fatto, una diluizione in aria). Rispetto alla temperatura non si riscontrano particolari affinità, al contrario durante i temporali le scariche elettriche dei fulmini innescano reazioni che portano alla formazione dell'ozono.

## *Tempistica di evoluzione (scala temporale e persistenza)*

Una volta che l'ozono si trova nella troposfera è caratterizzato da tempi di persistenza in aria che dipendono molto dalle condizioni meteo-climatiche dell'area presa in esame. La presenza di bassa pressione con piogge e vento permette la dispersione dell'O<sub>3</sub> e una riduzione della sua concentrazione nell'area misurata, invece i tempi di persistenza in aria aumentano in presenza di alta pressione, di climi secchi e di vento quasi assente.

## *Metodi di misura nazionali e internazionali (EPA)*

Per quanto riguarda le tipologie di metodi di misura utilizzati per il rilevamento dell'ozono, vengono di seguito brevemente elencate quelle proposte dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. Questo propone l'applicazione della tecnica della fotometria ultravioletta, ovvero dell'assorbimento della radiazione ultravioletta a lunghezze d'onda di 254 nm, nella quale, successivamente, la concentrazione dell'O<sub>3</sub> viene misurata mediante la legge di Lambert-Beer. Per quanto concerne i metodi proposti dall'EPA, non vi è stato modo di reperire informazioni circa i metodi di misura approvati da tale Agenzia.

Si riportano nella seguente tabella i principali limiti di concentrazione dell'ozono, presentati nel Parag. 3.3.

**Tabella XVIII: principali valori limite e soglie dell'ozono**

<b>Valore obiettivo a medio e lungo termine</b>	120 µg/m <sup>3</sup>
<b>Valore limite massimo su una media mobile di 8 ore</b>	120 µg/m <sup>3</sup> , da non superare più di 25 volte per anno civile come media su 3 anni
<b>Soglia informazione</b>	180 µg/m <sup>3</sup> , su un periodo di 1 ora
<b>Soglia allarme su media mobile di 8 ore</b>	240 µg/m <sup>3</sup> , se superato per almeno 3 ore consecutive

## *Norma UNI EN 14625:2012 "Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta"*

### **Campo di applicazione**

La norma descrive un metodo di misurazione in continuo della concentrazione di ozono nell'aria ambiente. Esso è valido per concentrazioni di O<sub>3</sub> fino a 500 µg/m<sup>3</sup> in condizioni di temperatura pari a 20°C e di pressione di 1 atmosfera.

## **Principi di misurazione**

L'aria campionata viene convogliata in continuo ad una cella di assorbimento ottico, in cui viene investita da una radiazione monocromatica, centrata a 253,7 nm, generata da una lampada a scarica di mercurio a bassa pressione. La radiazione UV, che passa attraverso la cella di assorbimento, è misurata da un fotodiode o da un rilevatore fotomoltiplicatore e viene convertito in un segnale elettrico misurabile. L'assorbimento di questa radiazione è correlabile alla concentrazione di ozono. Solitamente sono utilizzati due tipi di sistemi di misura dell'ozono. Nel primo l'assorbimento di UV da parte dell'ozono viene determinato attraverso la differenza di assorbimento tra una cella di riferimento e una cella di campionamento (caso della doppia cella). Nel secondo si utilizza una sola cella di campionamento e l'assorbimento di UV da parte dell'ozono viene determinato alimentando la cella con dell'aria campionata che contiene ozono e aria campionata libera da ozono. Quest'ultima è ottenuta facendo passare l'aria campionata attraverso un convertitore catalitico che distrugge l'ozono.

Gli analizzatori di ozono più moderni in commercio misurano la temperatura e la pressione dell'aria campionata nella cella di assorbimento, i dati vengono processati da un microprocessore interno che calcola automaticamente la concentrazione misurata di ozono relativa alla condizione scelta. Per gli analizzatori privi di questa compensazione automatica, la concentrazione deve essere corretta manualmente rifacendosi a determinate condizioni di riferimento.

## **Campionamento**

### *Generale*

Il campionatore può essere singolo o può esserci un collettore al quale vengono collegati anche altri strumenti. Per minimizzare l'incertezza sulla concentrazione di ozono misurata, bisogna evitare il presentarsi di: perdite nel sistema di campionamento, perdite nel filtro per particelle e reazioni con l'NO. Se si vogliono evitare cambiamenti significativi della concentrazione il tempo di residenza dell'aria nel sistema di campionamento deve essere minore di 3 secondi.

### *Sistema di campionamento*

Il sistema di campionamento è composto da: un inlet, una linea di campionamento/collettore, un filtro di particelle tra l'analizzatore e il collettore/linea di campionamento e una pompa di campionamento, nel caso di un collettore di campionamento. In presenza di un collettore risulta necessaria l'installazione di una pompa addizionale. I materiali adatti al collettore/linea di campionamento sono il PTFE, il FEP, il vetro borosilicato o l'acciaio inossidabile. La linea di campionamento può essere leggermente riscaldata per evitare la condensazione dovuta all'alta temperatura e/o all'umidità dell'aria ambiente. Il filtro per le particelle deve essere in PTFE (o in un altro materiale idoneo) e il diametro deve essere pari a 5 micron.

Il sistema di campionamento e il filtro di particelle vanno condizionati per evitare la diminuzione delle concentrazioni di ozono, ciò va fatto campionando l'aria ambiente o l'aria addizionata di ozono alla portata nominale per almeno 30 minuti.

## **Strumenti dell'analizzatore**

### *Cella di assorbimento UV*

La cella di assorbimento UV deve essere costruita con materiale inerte all'ozono, usando il polimero fluorocarbene, il vetro borosilicato, la silice fusa o il metallo rivestito con fluorocarburi. Questa deve essere meccanicamente stabile alle vibrazioni e alla variazione di temperatura dell'aria

circostante per evitare che influiscano sull'allineamento ottico dello strumento. Infine la cella di assorbimento UV deve comprendere strumenti per misurare la temperatura e la pressione.

#### *Lampada sorgente di UV*

La lampada UV, come ad esempio una lampada a bassa pressione a scarica di vapori di mercurio, dovrebbe emettere la radiazione UV monocromatica a 253,7 nm. Deve essere stabilizzata dal punto di vista elettrico per assicurare una radianza UV costante. È importante ricordare che qualunque variazione nella radianza durante i cicli di misurazione comporta rumore o dispersione nelle misure. Quando si utilizza la lampada a scarica di vapori di mercurio, bisogna eliminare la radiazione a 185 nm, caso in cui l'ossigeno produce ozono per fotolisi, attraverso una chiusura/scudo in vetro con un alto tenore in silice.

#### *Rilevatore di UV*

Il sistema ottico dovrebbe essere progettato in modo tale che quasi tutte le radiazioni percepite dal rilevatore siano centrate su 253,7 nm. I fotodiodi a vuoto con tellururo di cesio e i tubi fotomoltiplicatori rispettano queste condizioni e presentano una sensibilità trascurabile rispetto alle altre lunghezze d'onda di emissione del mercurio.

#### *Scrubber ozono-specifico*

Lo scrubber ozono-specifico deve contenere un materiale che catalizzi selettivamente la distruzione dell'ozono nell'aria campionata. Un materiale idoneo può essere il biossido di manganese su substrato di metallo, infatti questo non reagisce con i contaminanti più comuni, ma potrebbe reagire con alcuni componenti organici presenti nell'aria. Nell'uso dello strumento bisogna tenere in considerazione il tempo di vita dello scrubber (che può diminuire se utilizzato in zone ad alta concentrazione di inquinanti) in quanto può portare una diminuzione dei valori di concentrazione misurati.

#### *Valvola di commutazione*

La valvola di commutazione viene utilizzata per dirigere l'aria campionata attraverso o intorno lo scrubber ozono-specifico e deve essere realizzata in materiale inerte all'ozono (ad esempio polimeri in fluorocarbonio).

## 4.5 Benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) e Norma Tecnica di riferimento

*Che cos'è e quali sono i range di valori possibili in aria*

Il benzene è un idrocarburo aromatico composto da sei atomi di carbonio e sei di idrogeno, derivato dalla distillazione del petrolio che, a temperatura ambiente, si trova allo stato liquido, ma che, in aria, tende a essere molto volatile. Si forma tramite una combustione incompleta del carbone e del petrolio. Ha un odore pungente e percepibile già a basse concentrazioni ed è altamente infiammabile. Il benzene è riconosciuto essere cancerogeno, nonostante ciò, è molto usato sia a livello industriale che nelle benzine. Normalmente la concentrazione media di benzene a cui una persona può essere soggetta è compresa tra i 5 µg/m<sup>3</sup>, in zone rurali, e i 14 - 89 µg/m<sup>3</sup>, in aree urbane (fonte ARPA Marche). Questa può aumentare di diversi ordini di grandezza se l'individuo si trova nei pressi di un fumatore o in aree urbane caratterizzate da alti livelli di traffico veicolare e/o di emissioni industriali. Le sorgenti del benzene possono essere sia naturali che artificiali, anche se l'incidenza maggiore è ascrivibile a queste ultime. Quelle naturali sono riconducibili principalmente ad eventi di origine vulcanica o ad incendi nelle foreste. Quelle antropiche spaziano dalle emissioni industriali al traffico veicolare (nonostante l'uso della marmitta catalitica abbia permesso di ridurre notevolmente le emissioni di benzene fuoriuscende dai tubi di scarico dei veicoli), al fumo di sigaretta, in termini di sorgente individuale. Esso può avere effetti sulla salute dell'uomo. Il benzene può interferire, sul breve termine, con il sistema nervoso dell'individuo, mentre, sul lungo termine, può provocare una riduzione delle piastrine contenute nel sangue.

*Relazione e comportamento con la temperatura, la pioggia, la radiazione solare ed il vento*

In atmosfera il benzene reagisce, nell'ordine dei giorni, con il vapore acqueo presente in aria, anche sotto forma di nubi, invece, sotto forma di pioggia e neve, precipita sulla superficie terrestre andando a interessare sia la matrice solida (terreno, suolo) sia quella liquida (corsi/specchi d'acqua e falde). La pioggia e il vento contribuiscono alla diluizione del benzene in atmosfera con gli effetti presentati in precedenza. Ha un comportamento abbastanza stabile alle pressioni e alle temperature presenti in troposfera, nella quale si presenta allo stato gassoso.

*Tempistica di evoluzione (scala temporale e persistenza)*

In aria reagisce con diversi composti e nell'arco di qualche giorno, da 4 a 10, tende a trasformarsi in altre sostanze.

*Metodi di misura nazionali e internazionali (EPA)*

Per quanto riguarda le tipologie di metodi di misura utilizzati per il rilevamento del benzene, vengono di seguito brevemente elencate quelle proposte dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e dall'EPA (United States Environmental Protection Agency). Dal Ministero viene indicato di applicare la gascromatografia (metodo discontinuo). La stessa soluzione viene proposta dall'EPA che in aggiunta presenta altre soluzioni che sono, però, riferite al monitoraggio dell'aria indoor (e pertanto non verranno approfondite nella presente tesi).

Si riportano nella seguente tabella i principali limiti di concentrazione del benzene, presentati nel Parag. 3.3.

Tabella XIX: principali valori limite e soglie dell'ozono

Limite annuale della soglia di valutazione superiore per protezione della salute	70 % del valore limite (7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Limite annuale della soglia di valutazione inferiore per protezione della salute	50 % del valore limite (5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Valore limite per anno civile	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

*Norma UNI EN 14662:2015 “Qualità dell’aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene”*

La norma prevede cinque diversi metodi di campionamento che verranno riassunti nelle prossime pagine.

*PARTE 1: campionamento per pompaggio seguito da desorbimento termico e gascromatografia*

### **Campo di applicazione**

La norma descrive un metodo di misurazione della concentrazione di benzene, valido per concentrazioni comprese tra 0,5 e 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in condizioni di temperatura pari a 20 °C e pressione di 1 atmosfera su un campione raccolto in 24 ore.

### **Descrizione del metodo**

Un volume di aria campione viene fatto passare attraverso un tubo di adsorbimento dove il benzene viene trattenuto dall’adsorbente e poi rimosso dal flusso di aria in circolazione. Il vapore raccolto dai tubi è desorbito mediante calore e trasferito, su un gas di trasporto inerte, in un gascromatografo dotato di colonna capillare e rivelatore a ionizzazione di fiamma, o altro rivelatore idoneo, nel quale viene analizzato. L’analisi viene tarata mediante l’aggiunta di liquidi o di vapori nel tubo di adsorbimento.

### *Adsorbenti*

È raccomandata una dimensione delle particelle dell’adsorbente compresa tra gli 0,18 mm e gli 0,25 mm. Ogni adsorbente dovrebbe essere pre-condizionato, in un flusso di gas inerte, per riscaldamento, durante la notte, ad almeno 25 gradi. Al fine di impedire la ricontaminazione degli adsorbenti, questi devono essere conservati in un’atmosfera pulita, sia durante la fase di raffreddamento a temperatura ambiente, sia durante la conservazione e il caricamento nei tubi. Le temperature di desorbimento analitico dovrebbero essere mantenute al di sotto di quelle utilizzate per il condizionamento.

*Procedimento per preparare soluzioni di riferimento, tubi di adsorbimento campione, atmosfere di riferimento, campioni di taratura*

### *Tubi di adsorbimento*

I tubi di adsorbimento devono essere compatibili con l'apparecchiatura di desorbimento termico. Generalmente sono tubi di acciaio inossidabile riempiti con un adsorbente pre-condizionato, di modo che lo strato dell’adsorbente sia all’interno della zona riscaldata del desorbente. Inoltre si

deve mantenere uno spazio di almeno 14 mm a ogni estremità per ridurre al minimo gli errori dovuti all'ingresso diffusivo, a portate di pompaggio molto basse. I tubi contengono da 0,2 a 1 g di adsorbente a seconda della densità dell'adsorbente. Gli adsorbenti sono trattenuti mediante reti di acciaio inossidabile e/o lana di vetro. Il tubo deve essere riparato dalle precipitazioni per evitare l'ingresso di particelle o gocce d'acqua dall'esterno.

#### *Dispositivo di campionamento*

Il dispositivo di campionamento deve mantenere una portata predefinita (tra i 5 e i 200 ml/min) durante il periodo di campionamento di 24 ore.

#### *Gascromatografo*

Il gascromatografo deve essere munito di un rivelatore a ionizzazione di fiamma, di un rivelatore a fotoionizzazione e di uno spettrometro di massa, in grado di rilevare un'iniezione di 0,5 ng di benzene con un rapporto segnale/rumore di almeno 5 a 1. La colonna del gascromatografo deve essere in grado di separare il benzene dagli altri componenti.

#### *Apparecchiatura di desorbimento termico*

Si utilizza un'apparecchiatura per il desorbimento termico in due fasi dei tubi di adsorbimento e il trasferimento dei vapori desorbiti tramite un flusso di gas inerte nel gascromatografo. Un'apparecchiatura standard contiene un meccanismo che serve per reggere i tubi che devono essere desorbiti mentre sono simultaneamente riscaldati e spurgati con gas di trasporto inerte. La temperatura, il tempo di desorbimento e la portata del gas di trasporto sono regolabili. Il campione desorbito contenuto nel gas di spurgo viene indirizzato al gascromatografo e alla colonna capillare mediante una linea di trasferimento riscaldata.

#### *Condizionamento dei tubi di campionamento*

I tubi devono essere condizionati mediante desorbimento, la sua durata tipica è di 10 minuti con un flusso del gas di trasporto di almeno 100 ml/min nella direzione opposta a quella utilizzata durante il campionamento.

#### *Campionamento*

Il volume tipo del campione d'aria per il benzene è di 10 litri. Il volume di attraversamento dei polimeri porosi varia con la portata e con la temperatura (diminuisce di 2 volte per un aumento di 10 gradi). Viene richiesta la conoscenza della temperatura media e della pressione barometrica dell'aria campionata per esprimere le concentrazioni alle condizioni normalizzate.

#### *Selettività*

I possibili composti interferenti con la misura possono essere: metilciclopentano, 2,2,3-trimetilbutano, 2,4-dimetilpentano, tetraclorometano, cicloesano, 2,3-dimetilpentano, 2-metilesano, 3-etilpentano, tricoloroetilente, n-eptano. Il sistema di separazione deve essere ottimizzato per ridurre al minimo l'incertezza dovuta alla presenza dei potenziali interferenti. Le prove devono essere eseguite con concentrazioni di interferenti pari a 25 µg/m<sup>3</sup>.

## *PARTE 2: campionamento per pompaggio seguito da desorbimento con solvente e gascromatografia*

Stesso campo di applicazione della Parte 1. Il metodo è basato sul campionamento in tubi, contenenti generalmente 100 mg di carbone attivo, e desorbimento utilizzando disolfuro di carbonio o materiali equivalenti.

### **Descrizione del metodo**

#### *Principio*

Un volume di aria campione viene fatto passare attraverso un tubo di adsorbimento su del carbone attivo. Il benzene viene trattenuto dall'assorbente e rimosso dal flusso d'aria in circolazione, mentre il vapore viene desorbito utilizzando disolfuro di carbonio e analizzato con gascromatografo, avente le stesse caratteristiche del precedente.

#### *Carbone attivo*

Per il carbone attivo si raccomandano dimensioni delle particelle comprese tra 0,35 mm e 0,85 mm. Prima dell'uso il carbone deve essere riscaldato in atmosfera inerte (ad esempio azoto puro) a circa 600°C per un'ora, dopodiché deve essere conservato in atmosfera pulita durante il raffreddamento a temperatura ambiente. Sono commercializzati anche dei tubi riempiti con carbone pre-condizionato.

#### *Tubi di adsorbimento*

Un tubo di campionamento standard viene realizzato in vetro con estremità sigillate a fiamme e contiene due sezioni di adsorbenti, uno da 100 mg e uno da 50 mg per riserva. Le sezioni sono separate e i loro contenuti mantenuti in sede con l'ausilio di materiale inerte. L'efficienza di desorbimento deve essere maggiore del 90%.

*Dispositivo di campionamento:* si veda la Parte 1.

#### *Desorbimento e analisi*

L'analisi prevede l'indicizzazione del tubo di adsorbimento contenente il campione nella parte anteriore della sua apertura. Successivamente si rimuove la lana di vetro e la si scarta, si apre la fiala e si trasferisce la sezione anteriore dell'adsorbente nel solvente di desorbimento, poi la si tappa e la si pesa. A seguire si pipetta 1 ml di disolfuro di carbonio in una fiala a setto, si tappa la fiala e la si pesa, infine la si agita periodicamente nell'arco di 30 minuti per massimizzare il desorbimento. È consigliabile ripetere la procedura per la sezione di riserva.

## *PARTE 3: campionamento per pompaggio automatizzato con gascromatografia in situ*

### **Principi**

Misurazione in semi-continuo di aria campione che viene fatta passare attraverso un tubo di adsorbimento. Il benzene viene trattenuto dal tubo di adsorbimento e successivamente viene desorbito mediante calore e trasferito in gas di trasporto inerte in un gascromatografo. Prima di entrare nella colonna il campione concentrato viene riscaldato per rilasciare gli idrocarburi che, avendo un punto di ebollizione più alto, sono rimossi mediante controflusso. I tempi di ciclo sono compresi tra 15 minuti e 1 ora.

## **Apparecchiatura**

### *Ingresso dei campioni, linea di campionamento e filtro*

La linea di campionamento e il tempo di residenza del campione devono essere i più brevi possibili. La linea e il filtro devono essere chimicamente inerti al benzene, perciò vengono usati materiali come il vetro, l'acciaio inossidabile, le resine fluorocarboniche (FEP), o il PFA. Il fatto che sia inerte viene stabilito mediante gas di taratura, ovvero un flusso d'aria contenente una quantità nota di benzene.

### *PARTE 4: campionamento diffusivo seguito da desorbimento termico e gascromatografia*

In questo caso si svolge un processo discontinuo, nel quale il campione viene raccolto in 14 giorni, in intervalli di concentrazione compresi tra 0,5 e 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## **Descrizione del metodo**

### *Principio*

Il campionatore diffusivo viene esposto ad un flusso d'aria per un determinato periodo di tempo. La portata di campionamento viene determinata tramite taratura in un'atmosfera di riferimento. Il vapore di benzene discende lungo il tubo mediante diffusione e viene raccolto sull'adsorbente. Il vapore raccolto viene desorbito mediante calore e viene trasferito in un gas di trasporto inerte in un gascromatografo.

La teoria delle prestazioni dei campionatori mediante diffusione, le informazioni sulla possibile saturazione dello strato dell'adsorbente, sull'effetto dei fenomeni transitori e sull'effetto della velocità frontale sono fornite dalla EN 13528-3.

*Adsorbenti, e simili (si veda Parte 1)*

### *PARTE 5: campionamento diffusivo seguito da desorbimento con solvente e gascromatografia*

Il titolo riassume la norma, che risulta essere la combinazione della parte 2 e della parte 4.

## 4.6 Benzo(a)pirene e Norma Tecnica di riferimento

*Che cos'è e quali sono i range di valori possibili in aria*

Il benzo(a)pirene è uno dei principali particolati che rientrano nella categoria degli IPA (idrocarburi policiclici aromatici), che sono sostanze caratterizzate da due o più anelli aromatici. Grazie alla loro struttura sono stabili e poco volatili. Si originano per combustione incompleta di alcune sostanze, come il carbone, il legno o gli olii, a temperature comprese tra 300 e 600°C. Le principali sorgenti di emissione sono sia di origine naturale che di carattere antropico. Quelle naturali sono rappresentate da eruzioni vulcaniche, in particolare quelle che convogliano in atmosfera grandi quantità di gas, da incendi boschivi e fenomeni erosivi. Quelle di carattere antropico derivano principalmente da processi industriali quali i cicli produttivi di fonderie, cementifici o attività di lavorazione delle pietre. Anche il riscaldamento domestico è una fonte di IPA, così come gli scarichi dei veicoli a motorizzazione diesel. La loro struttura li rende pressoché inerti e sono indicati come cancerogeni, poiché interferiscono principalmente sulle funzioni respiratorie e sulla cute degli individui.

*Relazione e comportamento con la temperatura, la pioggia, la radiazione solare ed il vento*

Gli IPA risentono molto della presenza della radiazione solare, infatti possono formare composti tossici derivanti dalla presenza dell'acido nitrico, prodotto dalle reazioni dell'azoto in atmosfera, o dall'ossidazione con l'O<sub>3</sub>. Questi, in base alla temperatura di formazione, sono caratterizzati da diversi pesi molecolari e, a basse temperature (circa 800°C), corrispondono pesi molecolari più bassi, invece, a temperature più alte (tipiche dei processi industriali), corrispondono pesi molecolari più alti. Rispetto all'umidità gli IPA tendono ad avere una permanenza in troposfera tanto più lunga quanto minore è l'umidità nell'ambiente. I risultati delle reazioni degli IPA con l'ozono e gli ossidi di azoto e zolfo vengono trasportati al suolo o nei corsi d'acqua per deposizione umida (pioggia e/neve) con la possibilità concreta di contaminare queste matrici ambientali e, in maniera indiretta, di interferire in negativo sulla salute umana.

*Tempistica di evoluzione (scala temporale e persistenza)*

Dal momento che la struttura degli IPA è caratterizzata da catene aromatiche, questi tendono a essere molto persistenti in aria (ordine dei giorni). Essi possono, inoltre, essere adsorbiti sul particolato atmosferico presente in aria.

*Metodi di misura nazionali e internazionali (EPA)*

Per quanto riguarda le tipologie di metodi di misura utilizzati per il rilevamento degli IPA, vengono di seguito brevemente elencate quelle proposte dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e dall'EPA (United States Environmental Protection Agency). Dal Ministero viene indicato di eseguire un'estrazione da un campione di particolato e una successiva analisi con gascromatografia o per HPLC (high performance liquide cromatography) insieme alla spettrometria di massa. L'EPA propone lo stesso tipo di approccio.

Si riportano nella seguente tabella i principali limiti di concentrazione del benzo(a)pirene, presentati nel Parag. 3.3.

Tabella XX: principali valori limite e soglie del benzo(a)pirene

Limite annuale della soglia di valutazione superiore per protezione della salute	60% del valore limite (0,6 ng/m <sup>3</sup> )
Limite annuale della soglia di valutazione inferiore per protezione della salute	40% del valore limite (0,4 ng/m <sup>3</sup> )
Valore limite per anno civile	1 ng/m <sup>3</sup>

*Norma UNI EN 15549:2008 “Qualità dell’aria ambiente - Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzo(a)pirene in aria ambiente”*

### Introduzione

La norma parla di come si determina il benzo(a)pirene (B(a)P) nel particolato. Questo è un idrocarburo policiclico aromatico (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) che si trova in forma solida a temperatura ambiente ed è cancerogeno, infatti rientra nella categoria 1 dell’IARC. Esso si origina dalla combustione di materia organica, come il fumo di sigaretta, il gas di scarico dei motori diesel, la combustione delle biomasse o la carne bruciata. La norma si riferisce a metodi di misura basati su campionamenti di 24 ore e che risultano validi per range di B(a)P che vanno da 0.04 a 20 ng/m<sup>3</sup>. Il metodo consiste nel campionare il B(a)P come una parte di PM<sub>10</sub>, dove il campione è estratto e analizzato con HPLC e il rivelatore di fluorescenza (FLD), oppure attraverso una gascromatografia con detenzione di massa spettrometrico (GC/MS).

### Principio del metodo

Il metodo, che avviene in discontinuo, si divide in due parti: la prima consiste nel campionamento in campo, la seconda in un’analisi in laboratorio. Durante il campionamento le particelle sono raccolte con un filtro, campionando un volume di aria con campionatori equivalenti a quelli descritti dalla EN 12341. Il tempo di campionamento previsto è di 24 ore. Il filtro viene trasportato al laboratorio, nel quale il B(a)P viene estratto, utilizzando un solvente organico. Se necessario l’estratto verrà pulito. La soluzione risultante viene analizzata tramite HPLC/FLD o GC/MS.

### Requisiti di campionamento

Il campionamento deve essere conforme a EN 12341. Il B(a)P può degradare in presenza di ozono e possono generarsi perdite superiori al 50%, perciò, se questo effetto diventasse significativo, il campionatore di PM<sub>10</sub> può essere equipaggiato con un “ozone denuder”.

### Gas e reagenti

I solventi usati, ad esempio il toluene, i cicloesani, il diclorometano, l’acetonitrile e l’acqua, devono essere caratterizzati da alta purezza. Per quanto riguarda i gas, deve essere usato l’elio come vettore per GC/MS e per la de-gassificazione dei solventi con il metodo HPLC.

### Strumenti di laboratorio

Per l’HPLC/FLD sono richiesti: il liquido cromatografo con sistema di iniezione, una colonna “a fase inversa” disponibile per analisi degli IPA, un forno con termometro, un sistema di pompaggio, un FLD e un sistema per degassificazione interna-esterna del solvente.

Per la GC/MS sono richiesti: un gascromatografo con iniettore (separato/non separato) o una colonna di iniezione, una colonna capillare per IPA e un detector selettivo di massa.

### **Preparazione campione**

Tutti i metodi di estrazione forniscono come risultato una soluzione di B(a)P e altre sostanze in un solvente organico. Per la GC/MS l'estratto può essere direttamente analizzato se è ridotto a un volume noto e se non risulta necessaria nessuna purificazione successiva. Per l'HPLC/FLD, l'estratto deve essere fatto evaporare con cura e dissolto in un volume noto di acetonitrile. Se le soluzioni non sono immediatamente analizzate devono essere stoccate al buio per evitare la degradazione del composto e si devono trovare ad una temperatura inferiore ai 6 gradi per evitare l'evaporazione del solvente. Lo stoccaggio deve durare al massimo un mese.

### **Analisi**

#### ***HPLC/FLD***

##### *Principi del metodo*

L'estratto organico contenente B(a)P viene filtrato e, se necessario, purificato con una colonna cromatografica, viene ridotto in volume e dissolto in acetonitrile. Una parte della soluzione viene iniettata nell'HPLC/FLD. Il B(a)P viene identificato in base al suo tempo di ritenzione, in particolare l'area di picco/altezza di picco viene usata come una misura della concentrazione nel campione. Gli estratti dalle particelle di PM<sub>10</sub> si possono far evaporare senza ridurre il recupero di B(a)P.

##### *Calibrazione*

Quando si usa un metodo standard esterno per la quantificazione, si inietta la soluzione di calibrazione direttamente nel sistema HPLC e si disegna il picco dell'area/altezza rispetto alla concentrazione. Si calcola poi la funzione di calibrazione mediante regressione lineare.

##### *Rilevazione e misura*

Questo passaggio prevede la rimozione degli estratti del campione dallo stoccaggio freddo fino a temperatura ambiente. Si inietta una parte del campione nel sistema HPLC e si identifica il B(a)P dal tempo di ritenzione. Nel caso in cui la concentrazione di B(a)P risulti sopra il working range si diluisce parte dell'estratto e lo si analizza nuovamente.

#### ***Analisi GC/MS***

##### *Principi del metodo*

L'estratto organico che contiene B(a)P, se necessario, può essere purificato attraverso la colonna cromatografica, successivamente l'estratto viene concentrato e una parte della soluzione viene iniettata attraverso il sistema GC/MS. In seguito alla separazione nella colonna capillare, il B(a)P viene rilevato attraverso il rilevatore spettrometrico di massa. La sostanza viene identificata dal suo tempo di ritenzione e dai valori m/z di ioni specifici. Il picco d'area/altezza è una misura della concentrazione nel campione.

##### *Rilevamento e misura*

Si devono rimuovere gli estratti del campione dallo stoccaggio freddo e lasciar loro raggiungere la temperatura ambiente. Si inietta successivamente una parte del campione nel sistema GC/MS. Si

identifica il B(a)P dal tempo di ritenzione e dal suo m/z (252) e da un qualificatore appropriato. Per la quantificazione ci si rifà all'area del picco.

## 5. SENSIBILITÀ E QUALITÀ DELLA MISURA SECONDO LA DIRETTIVA 2008/50/CE

Uno degli interessi principali di questa trattazione, come già accennato nei capitoli precedenti, è la ricerca di una strumentazione di misura per la concentrazione dei gas nell'aria che sia utilizzabile in situ (ad esempio su un mezzo mobile). In questo modo sarebbe possibile ottenere una notevole quantità di dati in relativamente poco tempo e, soprattutto, in aree in cui non sono presenti stazioni di misura fisse. Tutto ciò accettando anche un'eventuale diminuzione della precisione della misura stessa, ma non della sua significatività. Questo approccio sarebbe utile per fini di ricerca o per la necessità di approfondire, ad esempio, la correlazione che può esistere tra un particolare fenomeno, naturale o antropico, e la variazione della concentrazione dei gas inquinanti nell'aria.

A oggi, infatti, gli andamenti, che si ottengono confrontando le misurazioni svolte nelle diverse stazioni di monitoraggio fisse, sono precisi in termini del dato misurato, ma tendono a essere spesso poco sito-specifici (anche se rispondenti ai limiti legislativi vigenti). Questo diventa tanto più evidente quanto ci si allontana dalle aree urbane. L'utilità di poter effettuare una misurazione spostando i punti di acquisizione del dato si troverebbe anche nel poter definire dei valori di fondo della concentrazione dei gas in aree con una ridotta quantità di informazioni o difficilmente raggiungibili.

Visto che le misurazioni svolte non avverrebbero in siti fissi, queste rientrano nella categoria delle "Misure indicative", così come precisato nella *Direttiva 2008/50/CE* e nel *D.Lgs. 155/2010*.

Si ricorda che per misurazioni in siti fissi si intende "*misurazioni dei livelli degli inquinanti effettuate in stazioni ubicate presso siti fissi, con campionamenti in continuo e in discontinuo*", mentre per Misurazioni Indicative si intende "*misurazioni dei livelli degli inquinanti, basate su obiettivi di qualità meno severi di quelli previsti per le misurazioni in siti fissi, effettuate in stazioni ubicate presso siti fissi di campionamento o mediante stazioni di misurazione mobili, o per il mercurio, metodi di misura manuali come le tecniche di campionamento diffusivo*". Rispetto a quest'ultima definizione, che indica la diversa esigenza di qualità concessa per una misurazione indicativa rispetto a una in sito fisso, verrà valutata la strumentazione presentata successivamente.

L'apparecchiatura esposta nei prossimi capitoli rientra principalmente in due categorie quella degli analizzatori e quella dei sensori. I primi sono strumenti che rispondono a quelli che sono i criteri delle norme tecniche UNI EN, e, tra i vari vincoli, devono rispettare una certa caratteristica di qualità di misura che è rappresentata nell'incertezza della misura ottenuta. Nei siti fissi, infatti, è richiesta un'incertezza massima del dato, per quanto riguarda i gas del 15%, invece per le misure di carattere indicativo deve essere al massimo del 25%. I sensori, al contrario, sfruttano una tecnologia diversa da quella degli analizzatori, difatti misurano le concentrazioni di gas sfruttando reazioni di ossido-riduzione o, nel caso di sensori per la misurazione del CO, gli infrarossi. Queste sono tecnologie che però non rientrano tra le indicazioni presenti nelle norme tecniche. Esiste una grande varietà di sensori con caratteristiche e funzionamenti diversi che influenzano la qualità della misura finale.

Nonostante si ricerchino strumenti in grado di misurare un andamento che sia indicativamente in linea con le misurazioni svolte dalle stazioni di riferimento, si vuole comunque ottenere dei dati che, per quanto siano di carattere indicativo, mantengano sempre un certo grado di qualità della misura finale che sia in linea con le prescrizioni della direttiva e del decreto legislativo.

A. Obiettivi di qualità dei dati per la valutazione della qualità dell'aria ambiente

	Biossido di zolfo, biossido di azoto e ossidi di azoto, monossido di carbonio	Benzene	Particolato (PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub> ) e piombo	Ozono e NO e NO <sub>2</sub> connessi
Misurazioni in siti fissi <sup>(1)</sup>				
Incertezza	15 %	25 %	25 %	15 %
Raccolta minima dei dati	90 %	90 %	90 %	90 % in estate 75 % in inverno
Periodo minimo di copertura:				
— fondo urbano e traffico	—	35 % <sup>(2)</sup>	—	—
— siti industriali	—	90 %	—	—
Misurazioni indicative				
Incertezza	25 %	30 %	50 %	30 %
Raccolta minima dei dati	90 %	90 %	90 %	90 %
Periodo minimo di copertura	14 % <sup>(4)</sup>	14 % <sup>(3)</sup>	14 % <sup>(4)</sup>	> 10 % in estate
Incertezza della modellizzazione:				
Medie orarie	50 %	—	—	50 %
Medie su otto ore	50 %	—	—	50 %
Medie giornaliere	50 %	—	da definire	—
Medie annuali	30 %	50 %	50 %	—
Stima obiettiva				
Incertezza	75 %	100 %	100 %	75 %

<sup>(1)</sup> Gli Stati membri possono applicare misurazioni discontinue invece delle misurazioni in continuo per il benzene, il piombo e il particolato se dimostrano alla Commissione che l'incertezza, anche quella dovuta al campionamento casuale, risponde all'obiettivo di qualità del 25 % e che il periodo di copertura rimane superiore al periodo minimo di copertura per le misurazioni indicative. Il campionamento casuale deve essere equamente distribuito nel corso dell'anno per evitare di falsare i risultati. L'incertezza dovuta al campionamento casuale può essere determinata secondo le procedure stabilite nella norma ISO 11222:2002 «Qualità dell'aria — Determinazione dell'incertezza della media temporanea delle misure di qualità dell'aria». Se le misurazioni discontinue sono utilizzate per valutare i requisiti del valore limite del PM<sub>10</sub>, occorre valutare il 90,4° percentile (che dev'essere inferiore o uguale a 50 µg/m<sup>3</sup>) anziché il numero di superamenti, che è fortemente influenzato dalla copertura dei dati.

<sup>(2)</sup> Distribuita nell'arco dell'anno in maniera tale da essere rappresentativa delle varie condizioni climatiche e di traffico.

<sup>(3)</sup> Misurazione in un giorno scelto a caso di ogni settimana in modo che le misurazioni siano uniformemente distribuite nell'arco dell'anno, oppure 8 settimane di misurazioni distribuite equamente nell'arco dell'anno.

<sup>(4)</sup> Una misurazione alla settimana a caso, in modo che le misurazioni siano uniformemente distribuite nell'arco dell'anno, oppure 8 settimane di misurazioni distribuite equamente nell'arco dell'anno.

Figura 11: estratto dalla Direttiva 2008/50/CE in riferimento agli obiettivi di qualità dei dati misurati

### Richiami all'incertezza della misura

Un elemento su cui è bene soffermarsi è l'incertezza che caratterizza le misurazioni. Essa, attraverso i limiti posti dalla direttiva europea, può definire se un determinato strumento è utilizzabile in stazioni fisse o per misurazioni indicative. Prima di tutto bisogna distinguere tra l'incertezza strumentale e quella della misura. L'incertezza strumentale dipende fondamentalmente da tutte le incertezze che derivano direttamente dalle componenti dello strumento, a partire dalla testa di campionamento fino ai cavi che lo collegano alla rete elettrica. I limiti e il modo con cui calcolare questo tipo di incertezza sono definiti dalle norme UNI EN. L'incertezza della misura è un elemento che tiene conto sia dell'incertezza strumentale sia di tutti quegli elementi esterni allo strumento che possono influenzare in maniera importante l'esito della misurazione. Alcuni esempi di questi elementi possono essere: il processo di campionamento, le condizioni esterne ambientali, la maniera in cui viene trattato il campione, le incertezze derivate dalle pesate e dalla diluizione dei campioni, le tarature mal eseguite, gli errori commessi dall'operatore, gli algoritmi usati dai software usati nello strumento, fino alla deriva strumentale. Quest'incertezza è quella che definisce la qualità finale di una misura e che viene specificata nell'Allegato I della Direttiva 2008/50/CE (Figura 11).

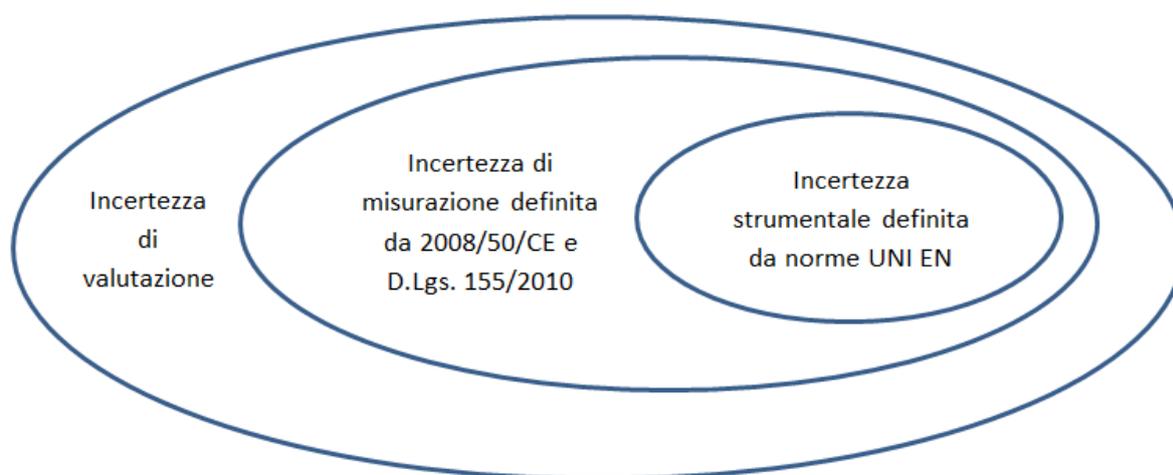


Figura 12: visualizzazione schematica della valutazione dell'incertezza della misura rispetto a quanto definito dalla Direttiva 2008/59/CE e dal D.Lgs. 155/2010

Dopo aver appurato questi elementi, ciò che interessa in questa tesi è capire se uno strumento che rispetta le norme UNI EN ed è progettato per essere usato in stazioni di misura fissa, sia utilizzabile in un moving lab, ovvero si vuole provare a verificare che rispetti i limiti riferiti alla qualità delle misurazioni indicative, così come precisati nella direttiva europea. Un altro degli interessi riguarda la valutazione di quegli strumenti che non rispettano le norme tecniche appena citate e anche per questi provare a valutare se l'incertezza reale dello strumento rientri nei limiti imposti dalla direttiva europea sia per quanto riguarda quelli più stringenti, riferiti a stazioni fisse, ma soprattutto rispetto a quelli imposti per le misurazioni indicative. Questa idea di approccio al problema è riassunta nella tabella seguente, ed è stata applicata nella valutazione degli strumenti analizzati al Capitolo 8.

Tabella XXI: approccio al problema della valutazione della qualità degli strumenti

Strumento	Utilizzabile in stazione fissa?	Utilizzabile in stazione mobile?
Segue norme UNI EN	<p>Sì (allora può anche essere usato in stazioni mobili?)</p> <p>No (garantisce una qualità del dato almeno per essere usato per misurazioni indicative?)</p> <p>N.d.</p>	<p>Sì</p> <p>No (allora lo strumento è da escludere)</p> <p>N.d.</p>
Non segue norme UNI EN	<p>Sì (allora può anche essere usato in stazioni mobili?)</p> <p>No (garantisce una qualità del dato almeno per essere usato per misurazioni indicative?)</p> <p>N.d.</p>	<p>Sì</p> <p>No allora lo strumento è da escludere)</p> <p>N.d.</p>

## 6. ANALISI DELLO STATO DELL'ARTE DELLA STRUMENTAZIONE CLASSICA ADOTTATA

Il passaggio successivo all'aver identificato i limiti imposti dalla norma e le norme UNI EN che indicano le procedure riconosciute per misurare i gas inquinanti, ha previsto una ricerca, nel panorama regionale, della tipologia di strumenti in uso sia nelle stazioni fisse che in quelle mobili. In particolare sono stati presi come punti di riferimento un ente regionale (ARPA Piemonte) e un ente provinciale (Città Metropolitana di Torino).

Attraverso una risorsa web collegata all'ente, è stato possibile esaminare la strumentazione attiva nelle diverse stazioni fisse poste in tutto il Piemonte. Tramite il portale della Città Metropolitana di Torino sono stati presi in esame diversi report redatti dall'ARPA stessa, per misure svolte attraverso un mezzo mobile nella provincia di Torino negli anni 2015, 2016 e 2017. Questi passaggi sono stati utili poiché sono stati un punto di partenza per la ricerca della strumentazione tipica di cui un laboratorio mobile deve essere dotato. Tutti gli strumenti che verranno presentati di seguito seguono le specifiche richieste delle norme tecniche UNI EN citate nella direttiva europea e nel D.Lgs 155/2010. Se questi vengono utilizzati all'interno di stazioni di monitoraggio fisse, deve essere garantita, per quanto riguarda i gas, una qualità di misura che rientra nei limiti imposti per le stazioni fisse (in particolare un'incertezza sulla misura del 15%) dai documenti sopracitati.

Quando, invece, sono utilizzati per svolgere campagne di raccolta dati su un mezzo mobile, questi dovrebbero garantire una qualità di misura che rientra nei limiti imposti, sempre per quanto riguarda i gas, per le così dette "Misurazioni Indicative" e cioè caratterizzati da un'incertezza sulla misura pari al 25%.

### 6.1 Stazione Fissa

Nel Piemonte sono presenti oltre 400 stazioni (411 tra regionali e private) ubicate nelle diverse provincie e, in particolare, nei principali centri urbani piemontesi. Le stazioni di misura possono essere divise in categorie: stazioni di background (fondo), stazioni industriali e stazioni di traffico. Ogni stazione, in base al tipo di stazione e al tipo di criticità presenti nell'area dove sono state poste, è caratterizzata da diversi strumenti di misura. In generale si è notato che le strumentazioni usate (tolte alcune eccezioni) nelle stazioni regionali, sono all'incirca degli stessi produttori (dove può cambiare la versione del prodotto in base al periodo di acquisto/messa in funzione). Diversamente i privati tendono a utilizzare della strumentazione diversa. A titolo di esempio per ciò che riguarda gli analizzatori di ossidi di azoto (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) i più diffusi nelle stazioni regionali sono il TELEDYNE 200 (nelle sue diverse versioni) , mentre il THERMO ELECTRON 42i lo è in quelle dei privati.

Queste stazioni sono suddivise in diverse categorie in base a quanto stabilito nel 2001/752/CE. In particolare queste sono classificate rispetto alla tipologia di stazione e al tipo di area dove vengono svolte le misurazione di concentrazioni. Rispetto alla tipologia queste possono essere: di traffico, di background e industriale, mentre rispetto al tipo di area possono essere: urbana, suburbana e rurale. Vengono riportate di seguito alcune definizioni di queste stazioni così come espresse nel documento dell'APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici): " Linee guida per la predisposizione delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria in Italia":

- **Stazione di traffico:** stazione situata in posizione tale che il livello di inquinamento è influenzato prevalentemente da emissioni provenienti da strade limitrofe. In altri termini punto di campionamento rappresentativo dei livelli d'inquinamento determinati prevalentemente da emissioni da traffico provenienti da strade limitrofe, con flussi di traffico medio-alti. Tali stazioni sono ubicate in aree caratterizzate da notevoli gradienti di concentrazione.
- **Stazione di background:** stazione non influenzata da traffico o dalle attività industriale ( stazione situata in posizione tale che il livello di inquinamento non è prevalente influenzato da una singola fonte o da un'unica strada ma dal contributo integrato di tutte le fonti sopravvento alla stazione). In altri termini punto di campionamento rappresentativo dei livelli d'inquinamento caratteristici dell'area risultanti dal trasporto degli inquinanti anche dall'esterno dell'area urbana e dalle emissioni dell'area urbana stessa. Le stazioni, tuttavia, non sono direttamente influenzate da emissioni dirette locali di tipo industriale e di traffico. Il raggio dell'area di rappresentatività delle stazioni di background è variabile tra 100 m e 500 km, a seconda della tipologia dell'area nella quale la stazione è inserita.
- **Stazione industriale:** Stazione situata in posizione tale che il livello di inquinamento è influenzato prevalentemente da singole fonti industriali o zone industriali limitrofe. In altri termini punto di campionamento per il monitoraggio di fenomeni posto in aree industriali con elevati gradienti di concentrazione degli inquinanti. Tali stazioni sono situate in aree nelle quali i livelli d'inquinamento sono influenzati prevalentemente da emissioni di tipo industriale. L'area di rappresentatività non è elevata e generalmente è individuata da un raggio compreso tra 10 ÷ 100 m (area superiore a 300 m<sup>2</sup>).

## 6.2 Stazione Mobile

Attraverso i report dell'ARPA sulle campagne di misura svolte tramite mezzo mobile, sono state estrapolate informazioni utili sia per quanto riguarda la tipologia di strumentazione usata, sia sul comportamento di questi in condizioni diverse da quelle della stazione fissa. In particolare emerge il fatto che la strumentazione usata debba essere in grado di continuare a funzionare in maniera ottimale (in particolare in termini di calibrazione) anche dopo lo spostamento del mezzo da un luogo di misura ad un altro.

Sono stati presi in esame solo i report degli ultimi tre anni disponibili, in quanto si è ipotizzato che i mezzi mobili interessati fossero dotati della strumentazione più recente a disposizione dell'ARPA. In particolare da ogni report sono stati estrapolati gli analizzatori di interesse e sono stati confrontati con quelli utilizzati nelle stazioni fisse. Nella maggior parte dei casi è emerso gli strumenti utilizzati sono gli stessi (come nel caso degli NO<sub>x</sub>, dell'SO<sub>2</sub>, del CO, dei BTEX e del black carbon). Nel caso dell'O<sub>3</sub>, della CO<sub>2</sub>, del CH<sub>4</sub> e degli IPA o non erano presenti gli strumenti sul moving lab o non sono stati trovati strumenti analoghi usati nelle stazioni fisse. Come nel caso precedente sono presenti versioni diverse dello stesso strumento, il che può dipendere principalmente dal periodo in cui sono stati acquistati.

## 6.3 Gli strumenti

In questo paragrafo vengono descritti gli strumenti di misura in uso all'ARPA sia nelle stazioni fisse che in quelle mobili. In particolare dopo aver svolto la ricerca vera e propria della strumentazione di interesse, questa è stata raccolta in una sorta di database, suddiviso per tipologia di gas analizzato, per poi, nei capitoli successivi, valutarla rispetto ai criteri di qualità della misura accennati nel Capitolo 5.

### 6.3.1 Ossidi di Azoto

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, utilizzati dall'ARPA Piemonte, per la misura della concentrazione di  $\text{NO}_x$  seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

Si ricorda che il principale metodo di misura degli ossidi di azoto definito dalle norme UNI EN, e adottato dalla direttiva europea e dal D.Lgs. 155/2010, è il processo di chemiluminescenza generato dalla reazione tra  $\text{NO}$  e  $\text{O}_3$  (con l' $\text{NO}_2$  che deve essere previamente trasformato in  $\text{NO}$ ). L'EPA propone sia la chemiluminescenza (chiamata spettrofotometria ultravioletta) che la cromatografia a scambio ionico.

#### *Analizzatore – Thermo Scientific Model 42i*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte*



Figura 13: immagine indicativa dello strumento

Il Thermo Scientific Model 42i è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di azoto. Il metodo di misura su cui si basa è la chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012) con output separati di ossido, biossidi e ossidi totali d'azoto. Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 0,05 ppm, a un massimo compreso tra 0 e 100 ppm. Le unità di misura con cui è possibile misurare le concentrazioni del gas sono: ppm, ppb e  $\text{mg}/\text{m}^3$ . Nella scheda tecnica la ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,4 ppb e una risoluzione temporale del dato a scelta tra 40, 80 o 300 secondi (mediando le misure rispettivamente ogni 10, 60, 300 secondi). Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra  $15^\circ\text{C}$  e  $35^\circ\text{C}$ , ma può lavorare anche su range maggiori (da  $0^\circ\text{C}$  fino a  $45^\circ\text{C}$ ). Questo particolare strumento corregge automaticamente la pressione e la temperatura in modo da fornire la misura corretta da eventuali interferenze dovute alla variazione di questi parametri. Questo strumento è caratterizzato da dimensioni (circa 42 cm x 20 cm x 58 cm) e

un peso di circa 25 kg. Consuma una potenza di 300 W e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet, ma anche la possibilità di uso di memorie esterne per aumentare la capacità di memorizzazione dei dati dello strumento. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 10000 € e i 20000 €.

### *Analizzatore - Teledyne API 200A*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio sia fisse che mobili dell'ARPA Piemonte*



**Figura 14: immagine indicativa dello strumento**

Il Teledyne API 200A è un analizzatore di ossidi di azoto. Il metodo di misura su cui si basa è la chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012). Garantisce un range di misura compreso tra 50 ppb e 20000 ppb. Le unità di misura con cui è possibile misurare le concentrazioni del gas sono:  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ppm, ppb. Nella scheda tecnica la ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 1 ppb, mentre non è messa in evidenza la risoluzione temporale della misura. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato tra 5°C e 40°C, mentre per quanto riguarda l'umidità il funzionamento dello strumento viene garantito per valori compresi tra lo 0 e il 95% in assenza di condensazione. Le dimensioni di questo strumento sono circa 18 cm x 43 cm x 61 cm e ha un peso di circa 25 kg (esclusa l'attrezzatura esterna da usare in abbinamento allo strumento). Consuma una potenza di 125 W ed è dotato di una porta RS 232 per lo scaricamento dei dati, mentre non emergono informazioni circa la possibilità di controllarlo in remoto. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 10000 € e i 20000 €.

## Analizzatore – Teledyne API 200E

Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio sia fisse che mobili dell'ARPA Piemonte



Figura 15: immagine indicativa dello strumento

Il Teledyne API 200E è un analizzatore di ossidi di azoto evoluzione del Teledyne Api 200A. Il metodo di misura su cui si basa è la chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 50 ppb, ad un massimo compreso tra 0 e 20000 ppb. Le unità di misura con cui è possibile misurare le concentrazioni del gas sono:  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ppm, ppb. Nella scheda tecnica la ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,4 ppb, mentre non è messa in evidenza la risoluzione temporale della misura. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato tra 5°C e 40°C, mentre per quanto riguarda l'umidità il funzionamento dello strumento viene garantito per valori compresi tra lo 0 e il 95% in assenza di condensazione (esattamente come il modello precedente). Le dimensioni di questo strumento sono circa 18 cm x 43 cm x 61 cm e ha un peso di circa 18 kg. Non viene specificata la potenza consumata (anche se in prima approssimazione si può assumere in linea con quella del Teledyne API 200A, pari a circa 125 W e ed è dotato di una o più porte RS 232 per lo scaricamento dei dati, mentre non emergono informazioni circa la possibilità di accesso da remoto. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 10000 € e i 20000 €.

## Analizzatore – Teledyne API T200

Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte



Figura 16: immagine indicativa dello strumento

Il Teledyne API T200 è un analizzatore di ossidi di azoto evoluzione del Teledyne Api 200A e 200E. Il metodo di misura su cui si basa è la chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 50 ppb, ad un massimo compreso tra 0 e 20000 ppb. Le unità di misura con cui è possibile misurare le

concentrazioni del gas sono:  $\text{mg/m}^3$ ,  $\mu\text{g/m}^3$ , ppm, ppb.. Nella scheda tecnica la ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,4 ppb, mentre non è messa in evidenza la risoluzione temporale della misura. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato tra  $5^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ , mentre per quanto riguarda l'umidità non vengono forniti dati particolari in merito. Le dimensioni di questo strumento sono circa 18 cm x 43 cm x 61 cm e ha un peso di circa 18 kg. Non viene specificata la potenza consumata ma indica solo la tipologia di rete elettrica a cui collegare lo strumento (la 220-240 V) ed è dotato di diverse porte I/O per lo scaricamento dei dati e per l'accesso da remoto. Questo particolare strumento è utilizzato nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 10000 € e i 20000 €.

### *Analizzatore – Teledyne monitor europe ml 9841b*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio mobili dell'ARPA Piemonte*



**Figura 17: immagine indicativa dello strumento**

Per questo analizzatore non è stata trovata alcuna scheda tecnica, le uniche informazioni sono state estratte dai diversi report di campagne di misurazione svolti dall'ARPA Piemonte su mezzo mobile nel triennio 2015-2017, dove era presente una breve descrizione dello strumento. In particolare è un analizzatore di ossidi di azoto che sfrutta il metodo di misura della chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012), che misura la concentrazione del gas in un range compreso tra 0-20000 ppb e caratterizzato da una sensibilità della misura di 0,5 ppb. Dati circa le eventuali altre unità di misura, le temperatura e l'umidità di esercizio o la potenza richiesta dallo strumento, non sono stati trovati. Come per i casi precedenti vista la tipologia di strumento si presuppone che il costo sia compreso tra 10000 € e 20000€.

Tabella XXII: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione usata da ARPA Piemonte per la misurazione degli ossidi di azoto

	Analizzatore di NO NO2 nox - THERMO - 42i	Stazione fissa ARPA	Da minimo 0-0,05 ppm a massimo 0-100 ppm (sensibilità 0,4 ppb)	Chemiluminescenza	Minimo 40 secondi (mediando le misure ogni 10 secondi)	300W	Thermo Scientific	Tra 10000€ e 20000€
	Teledyne api 200a	Stazioni fisse ARPA/mezzo mobile ARPA - campagna Rivalta	Da 50 ppb a 20000 ppb (sensibilità 1 ppb, unità di misura mg/m <sup>3</sup> , µg/m <sup>3</sup> , ppm, ppb)	Chemiluminescenza	N.d.	125 W	Teledyne	Tra 10000€ e 20000€
	Teledyne api 200e	Stazioni fisse ARPA/mezzo mobile ARPA - campagna Rivalta	Min 0-50 ppb max 0- 20000 ppb (sensibilità 0,4 ppb, unità misura mg/m <sup>3</sup> , µg/m <sup>3</sup> , ppm, ppb,)	Chemiluminescenza	N.d.	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	Teledyne	Tra 10000€ e 20000€
	Teledyne api t200	Stazioni fisse ARPA	Min 0-50 ppb max 0- 20000, sensibilità 0,4 ppb, ppb, ppb, ppm, µg/m <sup>3</sup> , mg/m <sup>3</sup> )	Chemiluminescenza	N.d.	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	Teledyne	Tra 10000€ e 20000€
	Teledyne monitor europe ml 9841b	Mezzo mobile ARPA - campagna Front	0-20000 ppb (sensibilità 0,5 ppb)	Chemiluminescenza	N.d.	N.d.	Teledyne	Tra 10000€ e 20000€
<b>Immagine</b>								
<b>Strumento</b>								
<b>Adottato normalmente</b>								
<b>Unità misura</b>								
<b>Metodo misura</b>								
<b>Risoluzione temporale</b>								
<b>Consumi</b>								
<b>Azienda</b>								
<b>Costo</b>								

### 6.3.2 Ossidi di Zolfo

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, utilizzati dall'ARPA Piemonte, per la misura della concentrazione di SO<sub>2</sub> seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

Si ricorda che il principale metodo di misura degli ossidi di zolfo definito dalle norme UNI EN, e adottato dalla direttiva europea e dal D.Lgs. 155/2010 è la fluorescenza UV che consiste nell'irradiare l'ossido di zolfo con radiazioni di lunghezza d'onda specifiche, ciò fa sì che le particelle eccitate emettano delle radiazioni specifiche dalla cui intensità si può ricavare, in maniera proporzionale, la concentrazione di SO<sub>2</sub>. L'EPA in questo caso si allinea a quanto appena esposto.

#### *Analizzatore – Thermo Scientific Model 43i*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte*



Figura 18: immagine indicativa dello strumento

Il Thermo Scientific Model 43i è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di zolfo. Il metodo di misura su cui si basa è la fluorescenza ultravioletta (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14212:2012). All'interno è presente una lampada pulsante UV che serve ad aumentare il limite inferiore di rilevamento della concentrazione del gas analizzato. Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 0,05 ppm, ad un massimo compreso tra 0 e 10 ppm con la possibilità di estenderlo fino a 100 ppm. Le unità di misura con cui è possibile misurare le concentrazioni del gas sono: ppm, ppb e mg/m<sup>3</sup>. Nella scheda tecnica la ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,5 ppb mentre la risoluzione temporale del dato non viene meglio specificata. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 20°C e 30°C, ma può lavorare anche su range maggiori (da 0°C fino a 45°C). Questo strumento è caratterizzato da dimensioni generose (circa 42 cm x 16 cm x 58 cm) e un peso di circa 22 kg. Consuma una potenza di 165 W e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet, ma anche la possibilità di uso di memorie esterne per aumentare la capacità di memorizzazione dei dati dello strumento. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra 8000 € e i 10000 € secondo le informazioni ottenute dai rivenditori, e l'ordine di grandezza è confermato in quanto è stato trovato in vendita on line a circa 6000€.

## *Analizzatore – Teledyne API 100A*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio sia fisse che mobili dell'ARPA Piemonte*



**Figura 19: immagine indicativa dello strumento**

Il Teledyne API 100A, è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di zolfo. Il metodo di misura su cui si basa è la fluorescenza ultravioletta (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14212:2012). Permette di misurare intervalli di concentrazione che vanno da 0 fino a 50 ppb o 0 fino a 20000ppb con incrementi di 1 ppb. Permette di calcolare le concentrazioni con le seguenti unità di misura: ppb, ppm,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{mg}/\text{m}^3$ . La sensibilità dello strumento è pari allo 0,5% della misura. Non sono presenti informazioni specifiche circa la risoluzione temporale con cui il dato viene misurato, per quanto riguarda la temperatura viene garantito il funzionamento per intervalli compresi tra 5°C e 40°C, inoltre vien garantito il funzionamento per umidità compresa tra lo 0 ed il 95% a patto che non ci sia condensazione. Come gli altri analizzatori anche questo è caratterizzato da dimensioni non contenute, infatti è un 18 cm x 43 cm x 61 cm, oltre ad avere un peso di circa 21 kg. Consuma 250 W ed ha un'interfaccia RS 232 per permettere lo scaricamento dei dati. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra 8000 € e i 10000 € secondo le informazioni ottenute dai rivenditori.

## *Analizzatore – Teledyne API 100E*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte*



**Figura 20: immagine indicativa dello strumento**

Il Teledyne API 100E, è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di zolfo. Il metodo di misura su cui si basa è la fluorescenza ultravioletta (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14212:2012). È una evoluzione del precedente Teledyne API 100A. Permette di misurare intervalli di concentrazione che vanno da 0 fino a 50 ppb o 0 fino a 20000ppb con incrementi di 1 ppb. Permette di calcolare le concentrazioni con le seguenti unità di misura: ppb, ppm,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{mg}/\text{m}^3$ . La sensibilità dello strumento è definita 0,4 ppb. Non sono presenti informazioni specifiche circa la risoluzione temporale con cui il dato viene misurato, mentre per quanto riguarda la temperatura viene garantito il funzionamento per intervalli compresi tra 5°C e 40°C, inoltre vien garantito il

funzionamento per umidità compresa tra lo 0 ed il 95% a patto che non ci sia condensazione. Come gli altri analizzatori anche questo è caratterizzato da dimensioni non contenute, infatti è un 18 cm x 43 cm x 61 cm, oltre ad avere un peso di circa 21 kg Non viene specificata la potenza consumata ma indica solo la tipologia di rete elettrica a cui collegare lo strumento (la 220-240 V) ed ha un'interfaccia RS 232 per permettere lo scaricamento dei dati. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra 8000 € e i 10000 € secondo le informazioni ottenute dai rivenditori.

Tabella XXIII: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione usata da ARPA Piemonte per la misurazione degli ossidi di zolfo

	Analizzatore di SO2 - THERMO- 43i	Stazione fissa ARPA	Da minimo 0-0,05 ppm a massimo 0-10 ppm (estendibile a 100 ppm, sensibilità 1% del misurato o 1 ppb)	Fluorescenza UV	N.d.	165W	Thermo scientific	Tra 8000 € e 10000€
	Teledyne api 100/100A	Stazione fissa ARPA/mezzo mobile ARPA - campagna Front	Min 0-50 ppb max0-20000 ppb (sensibilità 1ppb)	Fluorescenza uv	N.d.	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	Teledyne	Tra 8000 € e 10000€
	Teledyne api 100e	Stazione fissa ARPA	Min 0-50 ppb max 0-20000 ppb (sensibilità 0,54 ppb, unità misura ppm, ppb, µg/m <sup>3</sup> , mg/m <sup>3</sup> )	Fluorescenza uv	N.d.	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	Teledyne	Tra 8000 € e 10000€
<b>Immagine</b>								
<b>Strumento</b>								
<b>Adottato normalmente</b>								
<b>Unità misura</b>								
<b>Metodo misura</b>								
<b>Risoluzione temporale</b>								
<b>Consumi</b>								
<b>Azienda</b>								
<b>Costo</b>								

### 6.3.3 Monossido di Carbonio

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, utilizzati dall'ARPA Piemonte, per la misura della concentrazione di CO seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

Si ricorda che il principale metodo di misura del monossido di carbonio definito dalle norme UNI EN, e adottato dalla direttiva europea e dal D.Lgs. 155/2010 è la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva (NDIR). Stessa cosa vale per l'EPA che inoltre propone la gascromatografia.

#### *Analizzatore - Thermo Electron Model 48i*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte*



**Figura 21: immagine indicativa dello strumento**

Il Thermo Electron Model 48i è un analizzatore di gas, in particolare del monossido di carbonio. Il metodo di misura su cui si basa è la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14626:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da 0 a 10000 ppm ppm. Le unità di misura con cui è possibile misurare le concentrazioni del gas sono: ppm e  $\text{mg/m}^3$ . Nella scheda tecnica la ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,04 ppm e una risoluzione temporale del dato di circa 60 secondi. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 20°C e 30°C, ma può lavorare anche su range maggiori (da 0°C fino a 45°C), mentre non vengono messi riferimenti circa i range di utilizzo rispetto all'umidità. Questo strumento è di dimensioni di circa 42 cm x 22 cm x 58 cm e un peso di circa 22 kg. Consuma una potenza di 275 W e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet porta RS 232, ma anche la possibilità di uso di memorie esterne per aumentare la capacità di memorizzazione dei dati dello strumento. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 9000 € e i 10000 € secondo quanto riferito dai rivenditori contattati.

## *Analizzatore – Teledyne API 300A*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio sia fisse che mobili dell'ARPA Piemonte*



**Figura 22: immagine indicativa dello strumento**

Il Teledyne API 300A è un analizzatore di gas, in particolare del monossido di carbonio. Il metodo di misura su cui si basa è la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14626:2012). Permette di misurare la concentrazione del gas in un intervallo compreso tra 1 ppm e 1000 ppm e i ppm sono l'unica unità di misura rispetto a cui viene fornito il dato. La sensibilità della misura corrisponde allo 0,5% del dato letto, le dimensioni dell'analizzatore sono circa 18 cm x 43 cm x 66 cm con un peso di quasi 23 kg. Non è specificato il tempo di risposta con cui lo strumento fornisce i dati. Opera per intervalli di temperatura compresi tra 5°C e 40°C e per range di umidità compresi tra 0 e 95% in condizioni di non condensazione. Consuma circa 250 W e nella scheda tecnica analizzata non emergono informazioni sulla modalità di recupero/trasmissione dei dati. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo oscilla tra 9000 € e 10000 €.

## *Analizzatore – Teledyne API 300E*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio sia fisse che mobili dell'ARPA Piemonte*



**Figura 23: immagine indicativa dello strumento**

Il Teledyne API 300E è un analizzatore di gas evoluzione del Teledyne API 300A, in particolare misura la concentrazione di monossido di carbonio presente in aria. Il metodo di misura su cui si basa è la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14626:2012). Permette di misurare la concentrazione del gas in un intervallo minimo compreso tra 0 e 1 ppm e un intervallo massimo compreso tra 0 e 1000 ppm. Le unità di misura con cui visualizzare il dato misurato sono: ppb, ppm,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $\text{mg}/\text{m}^3$ . La sensibilità della misura corrisponde allo 0,5% del dato letto o a 0,2 ppb, le dimensioni dell'analizzatore sono circa 18 cm x 43 cm x 60 cm con un peso di quasi 23 kg. Non sono specificato il tempo di risposta con cui lo strumento

fornisce i dati. Opera per intervalli di temperatura compresi tra 5°C e 40°C e per range di umidità compresi tra 0 e 95% in condizioni di non condensazione. Non sono specificati i consumi dello strumento ma è indicata solo la tipologia di rete elettrica a cui collegare lo strumento (la 220-240 V) e nella scheda tecnica viene indicata la presenza di due porte RS 232 per lo scaricamento dei dati misurati dallo strumento. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo oscilla tra 9000 € e 10000 €.

Tabella XXIV: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione usata da ARPA Piemonte per la misurazione del monossido di carbonio

	Teledyne api 300e	Stazioni fisse ARPA/mezzo mobile ARPA	Da 0-1 ppm a 0-1000 ppm (sensibilità 0,04 ppm, unità di misura ppb, ppm, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , $\text{mg}/\text{m}^3$ )	spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva	N.d.	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	Teledyne	Tra 9000 € e 10000 €
	Teledyne api 300/300A	Stazioni fisse ARPA/mezzo mobile arpa – campagna Front	Da 1 ppm a 1000 ppm (sensibilità 0,5% della lettura, unità di misura ppm)	spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva	N.d.	250 W	Teledyne	Tra 9000 € e 10000 €
	THERMO ELECTRON 48i	Stazioni fisse ARPA	0-10000 ppm o $\text{mg}/\text{m}^3$ (sensibilità 0,04 ppm)	spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva	60 secondi	275 W	THERMO ELECTRON	Tra 9000 € e 10000 €
<b>Immagine</b>								
<b>Strumento</b>								
<b>Adottato normalmente</b>								
<b>Unità misura</b>								
<b>Metodo misura</b>								
<b>Risoluzione temporale</b>								
<b>Consumi</b>								
<b>Azienda</b>								
<b>Costo</b>								

### 6.3.4 Ozono

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, utilizzati dall'ARPA Piemonte, per la misura della concentrazione di O<sub>3</sub> seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

Si ricorda che il principale metodo di misura dell'ozono definito dalle norme UNI EN, e adottato dalla direttiva europea e dal D.Lgs. 155/2010 è la tecnica di assorbimento della radiazione ultravioletta a lunghezze d'onda di 254 nm, dove poi la concentrazione dell'O<sub>3</sub> viene misurata mediante la legge di Lambert-Beer.

#### *Analizzatore - Thermo Electron Model 49i*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte*



Figura 24: immagine indicativa dello strumento

Il Thermo Electron 49i è uno strumento per la misurazione della concentrazione di ozono in un determinato volume di aria, il metodo di misura usato è l'assorbimento della radiazione UV (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14625:2012). Misura la concentrazione in range compresi tra 0 e 200 ppm o tra 0 e 440 mg/m<sup>3</sup>. La precisione dello strumento è di 1 ppb e le unità di misura selezionabili sono ppm, ppb, mg/m<sup>3</sup>. La risoluzione temporale di acquisizione dei dati è indicata di 20 secondi; la temperatura per cui è previsto un funzionamento ottimale è compresa tra i 20°C e i 30°C anche se può operare su range maggiori (da 0°C a 45°C). Per quanto riguarda il funzionamento rispetto al parametro dell'umidità nella scheda tecnica non sono presenti informazioni in merito. In ogni caso lo strumento corregge in automatico le misure in base alla variazione della temperatura e della pressione. Le dimensioni dello strumento sono circa 22 cm x 42 cm x 58,4 cm per un peso di circa 16 kg. Non sono specificati i consumi dello strumento ma è indicata solo la tipologia di rete elettrica a cui collegare lo strumento (la 220-240 V), sono presenti la porte RS 232 per permettere lo scaricamento dei dati acquisiti dalla strumentazione. Inoltre è possibile estendere la memoria dello strumento con memorie di massa esterne. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo oscilla tra 8000 € e 9000 €.

## Analizzatore – Teledyne API 400A

Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte



Figura 25: immagine indicativa dello strumento

Il Teledyne API 400A è uno strumento per la misurazione della concentrazione di ozono in un determinato volume di aria, il metodo di misura usato è l'assorbimento della radiazione UV (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14625:2012). Misura la concentrazione in range compresi tra 100 ppb e 10 ppm. La precisione dello strumento è di 0,6 ppb e le unità di misura selezionabili sono ppm, ppb,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Non sono specificato il tempo di risposta con cui lo strumento fornisce i dati; la temperatura per cui è previsto un funzionamento ottimale è compresa tra i 5°C e i 40°C. Per quanto riguarda il funzionamento rispetto al parametro dell'umidità nella scheda tecnica viene indicato un range di funzionamento compreso tra il 10% ed il 90% in condizioni di non condensazione. Le dimensioni dello strumento sono circa 18 cm x 43 cm x 61 cm per un peso di circa 18 kg. Lo strumento consuma una potenza di 250 W, sono presenti le porte RS 232 per permettere lo scaricamento dei dati acquisiti dalla strumentazione. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo oscilla tra 8000 € e 9000 €.

## Analizzatore – Teledyne API 400E

Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte



Figura 26: immagine indicativa dello strumento

Il Teledyne API 400E è uno strumento per la misurazione della concentrazione di ozono in un determinato volume di aria, il metodo di misura usato è l'assorbimento della radiazione UV (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14625:2012). È un'evoluzione del Teledyne API 400A. Misura la concentrazione in un intervallo minimo compreso tra 0 e 100 ppb, e uno massimo compreso tra 0 e 10000 ppb. La precisione dello strumento è di 0,6 ppb e le unità di misura selezionabili sono ppm, ppb,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Non sono specificato il tempo di risposta con cui lo strumento fornisce i dati; la temperatura per cui è previsto un funzionamento ottimale è compresa tra i 5°C e i 40°C. Per quanto riguarda il funzionamento rispetto al parametro dell'umidità nella scheda tecnica viene indicato un range di funzionamento compreso tra 0 ed il 90% in condizioni di

non condensazione. Le dimensioni dello strumento sono circa 18 cm x 43 cm x 60 cm per un peso di circa 14 kg. Non sono specificati i consumi dello strumento ma è indicata solo la tipologia di rete elettrica a cui collegare lo strumento (la 220-240 V), sono presenti le porte RS 232 per permettere lo scaricamento dei dati acquisiti dalla strumentazione. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo oscilla tra 8000 € e 9000 €.

#### *Analizzatore - Teledyne monitor europe ml 9810b*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio mobili dell'ARPA Piemonte*



**Figura 27: immagine indicativa dello strumento**

Per questo analizzatore non è stata trovata alcuna scheda tecnica, le uniche informazioni sono state estratte dai diversi report di campagne di misurazione svolti dall'ARPA Piemonte nel triennio 2015-2017, dove era presente una breve descrizione dello strumento. In particolare è un analizzatore di ozono che sfrutta il metodo di misura dell'assorbimento UV (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14625:2012), che misura la concentrazione del gas in un range compreso tra 0-20 ppm e caratterizzato da una sensibilità della misura di 0,001 ppb. Dati circa le eventuali altre unità di misura, le temperatura e l'umidità di esercizio o la potenza richiesta dallo strumento, non sono stati trovati. Come per i casi precedenti vista la tipologia di strumento si presuppone che il costo sia compreso tra 8000 € e 9000€.

Tabella XXV: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione usata da ARPA Piemonte per la misurazione dell'ozono

<b>Immagine</b>				
<b>Strumento</b>	THERMO ELECTRON 49i	TELEDYNE API 400E	TELEDYNE API 400/400A	MONITOR EUROPE MIL 9810B
<b>Adottato normalmente</b>	Stazione fissa ARPA	Stazione fissa ARPA	Stazione fissa ARPA	Mezzo mobile ARPA - Campagna Front
<b>Unità misura</b>	Da 0 a 200ppm, o da 0,1 a 400mg/m <sup>3</sup> (sensibilità 1 ppb)	Min: 0-100 ppb Max: 0-10,000 ppb (sensibilità 0,6 ppb, unità di misura ppb, ppm, µg/m <sup>3</sup> , mg/m <sup>3</sup> )	Da 100 ppb a 10 ppm (sensibilità 0,6 ppb, unità di misura ppb, ppm, µg/m <sup>3</sup> )	0-20 ppm (sensibilità 0,001 ppm)
<b>Metodo misura</b>	Assorbimento UV	Assorbimento UV	Assorbimento UV	Assorbimento UV
<b>Risoluzione temporale</b>	20 secondi	N.D.	N.D.	N.D.
<b>Consumi</b>	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	250 W	N.D.
<b>Azienda</b>	THERMO ELECTRON	Teledyne	Teledyne	Teledyne
<b>Costo</b>	Tra 8000 € e 9000 €	Tra 8000 € e 9000 €	Tra 8000 € e 9000 €	Tra 8000 € e 9000 €

### 6.3.5 Benzene

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, utilizzati dall'ARPA Piemonte, per la misura della concentrazione del benzene seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

Si ricorda che i principali metodi di misura del benzene definiti dalle norme UNI EN, e adottati dalla direttiva europea e dal D.Lgs. 155/2010, sono: il campionamento del gas tramite pompaggio con conseguente desorbimento termico e successiva gascromatografia, il campionamento del gas tramite pompaggio con conseguente desorbimento con solvente e successiva gascromatografia, pompaggio automatizzato con gascromatografia in situ oppure il campionamento diffusivo seguito da desorbimento termico e gascromatografia o infine il campionamento diffusivo seguito da desorbimento con solvente e gascromatografia.

#### *SINTECH SPECTRAS CG 855 serie 600*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse e mobili dell'ARPA Piemonte*



Figura 28: immagine indicativa dello strumento

Il Sintech Spectras CG 855 serie 600, è un gascromatografo utilizzato per la misurazione dei BTEX (benzene, toluene, etilbenzene e xylene), dove il campione viene prima pompato, poi desorbito termicamente e poi analizzato attraverso la gascromatografia, così come specificato dalla norma UNI EN 14662:2015. Il range di misura della concentrazione del benzene è compreso tra 0 e 324  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , con un limite di rilevabilità pari a 0,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Fornisce i risultati della misurazione con una risoluzione temporale di 15 minuti, mentre nella scheda tecnica non sono indicati gli intervalli di funzionamento ottimale rispetto alla temperatura e all'umidità. Non sono specificati i consumi dello strumento ma è indicata solo la tipologia di rete elettrica a cui collegare lo strumento (1a 220-240 V), mentre è dotato di una memoria interna per il salvataggio dei dati misurati e di una porta RS 232 per lo scaricamento degli stessi su dispositivi di memorizzazione esterni. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo è di circa 30000 €.

## CHROMATOTEC AIR TOXIC GC 866

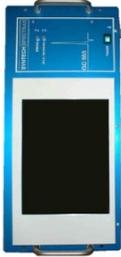
Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte



Figura 29: immagine indicativa dello strumento

Il Chromatotec Air Toxic GC 866, è un gascromatografo con rilevatore di fotoionizzazione utilizzato per la misurazione dei BTEX (benzene, toluene, etilbenzene e xylene), così come specificato dalla norma UNI EN 14662:2015. È caratterizzato da un range di misura minimo della concentrazione del benzene compreso tra 0 e 10 ppb e da uno massimo compreso tra 0 e 100 ppb con un limite di rilevabilità pari a 0,01 ppb. Fornisce i risultati della misurazione con una risoluzione temporale a scelta tra 15, 20 o 30 minuti. Le dimensioni di questo strumento 48 cm x 22cm x 60 cm, con un peso di circa 18 kg (per il solo analizzatore). È consigliato che operi a temperature comprese tra 10°C e 35°C, mentre non ci sono indicazioni riguardo l'umidità. Il consumo medio dello strumento si aggira intorno ad un valore di 50 VA (VoltAmpere), è dotato sia di una porta RS 232 che di porte usb per lo scaricamento degli stessi su dispositivi di memorizzazione esterni. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione risulta che il costo minimo si aggira intorno ai 30000 €.

Tabella XXVI: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione usata da ARPA Piemonte per la misurazione del benzene

Immagine		
Strumento	Sintech Spectras CG 855 serie 600	Chromatotec Air Toxic GC 866
Adottato normalmente	Stazioni fisse e mobili ARPA	Stazioni fisse ARPA
Unità misura	Da 0 a 324 µg/m <sup>3</sup> , limite di rilevabilità di 0,4 µg/m <sup>3</sup>	Min: 0-10 ppb, Max: 0-100 ppb, limite di rilevabilità 0,01 ppb
Metodo misura	Il campione viene prima pompato, poi desorbito termicamente e poi analizzato attraverso la gascromatografia	Gascromatografo con rivelatore di fotoionizzazione
Risoluzione temporale	15 minuti	15, 20, 30 minuti
Consumi	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	50 VA
Azienda	Sintech	Chromatotec
Costo	Circa 30000 €	Circa 30000 €

### 6.3.6 Benzo(a)Pirene

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, utilizzati dall'ARPA Piemonte, per la misura della concentrazione del benzo(a)pirene seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

Si ricorda che il principale metodo di misura del benzo(a)pirene definito dalle norme UNI EN, e adottati dalla direttiva europea e dal D.Lgs. 155/2010, consiste in un'estrazione da un campione di particolato e una successiva analisi o attraverso gascromatografia o attraverso la HPLC (high performance liquide cromotography) seguiti da spettrometria di massa.

#### *TCR TECORA SENTINEL PM/CHARLIE*

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte*



Figura 30: immagine indicativa degli strumenti

La combinazione del TCR Tecora Sentinel PM (rilevatore di particolato, a sinistra) con il Charlie (campionatore, a destra) permette di prelevare il particolato su appositi filtri e di analizzare la concentrazione delle PM e il contenuto di benzo(a)pirene e altri IPA contenuti nel campione, secondo le norme UNI EN 15549:2008. In particolare il Sentinel è in grado di rilevare particolato nelle frazioni di 10, 2,5 e 1 micron, ha un'autonomia di 16 filtri e, abbinato al Charlie, può raccogliere e sequenziare particolato fino a 47 mm. Il Sentinel è caratterizzato da dimensioni di 40 cm x 25 cm x 60 cm, e da un peso di 13 kg, mentre il Charlie è caratterizzato da dimensioni di 36 cm x 30 cm x 40 cm con un peso compreso tra 13 e 16 kg (in base al modello), e con l'apposita testa di prelievo è in grado di rilevare inquinanti gassosi. Entrambi operano sulla rete elettrica da 220 V. Il Sentinel se usato in esterno deve essere messo in armadio con grado di protezione almeno IP55, mentre lo scaricamento dei dati avviene tramite il Charlie tramite la Porta RS 232. Il costo di questa strumentazione è stato stimato non inferiore ai 30000€, basandosi sui contatti diretti con produttori e rivenditori di attrezzatura simile.

## TCR TECORA SENTINEL PM HV

*Adottato normalmente nelle stazioni di monitoraggio fisse dell'ARPA Piemonte*



**Figura 31: immagine indicativa dello strumento**

Il TCR Tecora Sentinel PM HV è un rilevatore di particolato, che permette di prelevare il particolato su appositi filtri e di analizzare in continuo la concentrazione delle PM contenuto nel campione d'aria analizzato. Per avere la concentrazione di benzo(a)pirene e altri IPA è necessario analizzare il filtro in laboratorio secondo le norme UNI EN 15549:2008. In particolare il Sentinel è in grado di rilevare particolato nelle frazioni di 10, 2,5 e 1 micron, ha un'autonomia di 16 filtri e può raccogliere e sequenziare particolato fino a 47 mm. Il Sentinel è caratterizzato da dimensioni di 45 cm x 51 cm x 61 cm, e da un peso di 43 kg. Opera sulla rete elettrica da 220 V, la zona di permanenza dei filtri è protetta in modo tale da evitare che i campioni mantengano le proprie caratteristiche, inoltre se viene usato in esterno deve essere messo in condizioni di clima controllato per non risentire delle variazioni delle condizioni esterne. Per quanto riguarda lo scaricamento dei dati è dotato della porta RS 232 e inoltre può essere controllato in remoto. Il costo di questa strumentazione è stato stimato non inferiore ai 30000€, basandosi sui contatti diretti con produttori e rivenditori di attrezzatura simile.

Tabella XXVII: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione usata da ARPA Piemonte per la misurazione del benzo(a)pirene

									
<b>Immagine</b>									
<b>Strumento</b>	TCR TECORA SENTINEL PM HV	TCR TECORA SENTINEL PM/CHARLIE							
<b>Adottato normalmente</b>	Stazioni fisse ARPA	Stazioni fisse ARPA							
<b>Unità misura</b>	Micron, su filtri di diametro 47 mm	Micron, su filtri di diametro 47 mm							
<b>Metodo misura</b>	Campionamento del particolato e successiva analisi del B(a)P	Campionamento del particolato con Sentinel e successiva analisi del B(a)P con Charlie							
<b>Risoluzione temporale</b>	N.d.	N.d.							
<b>Consumi</b>	(220 V) Dato potenza non disponibile	(220 V) Dato potenza non disponibile							
<b>Azienda</b>	Tecora	Tecora							
<b>Costo</b>	Da circa 30000 € in su	Da circa 30000 € in su							

## 7. ESAME DI METODOLOGIE INNOVATIVE DI MISURAZIONE PER “MISURE INDICATIVE” ED IDENTIFICAZIONE DI STRUMENTAZIONE PROPOSTA

In questa fase, dopo aver analizzato la strumentazione in uso all'ARPA, si è proceduto ad una ricerca, sui siti internet degli stessi produttori, di strumentazione analoga o più recente rispetto a quella usata dall'agenzia pubblica. È stato, inoltre, allargato il campo di ricerca sia approfondendo l'argomento attraverso articoli scientifici sia consultando altre aziende per identificare la tipologia di prodotti proposta e verificarne la compatibilità con l'uso su un mezzo di misura mobile. In molti casi le informazioni sulle caratteristiche degli strumenti sono risultate limitate e si è reso quindi necessario il contatto diretto con l'azienda e/o i rivenditori, che trattavano tale strumentazione, per cercare di ottenere maggiori dettagli. Alcuni di questi contatti si sono rivelati molto utili per l'approfondimento delle caratteristiche degli strumenti e hanno proposto delle soluzioni sia analoghe che innovative. In particolare è emerso che la tecnologia utilizzata per la misura della componente gassosa dei principali inquinanti dell'aria sia ormai consolidata e affidabile.

Dal momento che gli strumenti che sono stati proposti non hanno le medesime caratteristiche tecniche, questi sono stati classificati in tre gruppi: high cost, medium cost e low cost. Gli strumenti high cost, che sono tipicamente gli utilizzati in laboratorio (come ad esempio i gascromatografi), poco si prestano allo spostamento e richiedono accorgimenti come una ricalibrazioni e tarature da ripetere dopo ogni spostamento dello strumento stesso. I prezzi di questi oscillano intorno ai 75-80000€. Nella categoria dei medium cost rientrano quelli che sono gli analizzatori, cioè strumenti certificati che, rispetto ai sensori, forniscono dati più precisi, seguono le norme UNI EN, hanno dei costi che oscillano tra gli 8-10000€ e possono essere utilizzati sia in stazioni fisse che mezzi mobili (con le dovute accortezze).

Una direzione presa in questi ultimi anni consiste nella ricerca di sensoristica a costi contenuti che fornisca delle misure che siano il più possibile affidabili e in linea con i dati ottenuti dagli strumenti presenti in stazioni di riferimento fisse. Sul mercato diverse aziende propongono sensori low cost che, sfruttando principalmente l'elettrochimica e l'uso dei semiconduttori, forniscono dati e misure in linea con le strumentazioni precedenti (anche se meno robuste), con il vantaggio di poterli spostare in qualunque luogo accessibile all'uomo. Sono caratterizzati da risoluzioni temporali di misura paragonabili con le strumentazioni più costose e da costi contenuti (ordine delle migliaia di euro). Nonostante queste caratteristiche, presentano alcuni svantaggi come: il non rispetto delle norme UNI EN e l'essere caratterizzati da una vita utile più breve rispetto agli analizzatori. Inoltre, l'attendibilità della misura può risentire fortemente della variazione di temperatura e dell'umidità e della presenza di alcuni altri composti che si trovano in aria.

A oggi sono presenti anche centraline multisensore che, diversamente dal sensore singolo, sono caratterizzate da una maggiore resistenza agli agenti atmosferici esterni (in particolare l'umidità) e sono caratterizzate dalla misurazione in contemporanea dei 4 gas principali (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>3</sub>), del PM<sub>10</sub> e del PM<sub>2,5</sub>. Sono caratterizzate da un costo un po' più alto (tra i 10 e 15000€) ma vengono considerate un buon compromesso tra i sensori più semplici e gli analizzatori.

Come già accennato sopra e nei capitoli precedenti, uno dei compromessi a cui si è disposti a scendere in favore di misurazioni che possano essere svolte in situ, è la disponibilità ad accettare delle misure caratterizzate da un'eventuale diminuzione della precisione della misura senza, però, perdere in significatività del dato. A ciò si può in parte sopperire, ad esempio, svolgendo una

maggior quantità di misure. Ciononostante, affinché non ci sia una totale perdita di significatività del dato stesso, è preferibile porsi come target di qualità del dato misurato il limite imposto dalla 2008/50/CE e recepito nel D.Lgs. 155/2010, riguardo le “Misurazioni Indicative”, che per i gas in particolare richiedono un’incertezza sulla misura del dato pari al massimo al 25%. La strumentazione che verrà presentata nei prossimi paragrafi rientra in questi limiti per la componente degli analizzatori, mentre i sensori e le centraline multigas, sfruttando tecnologie diverse da quelle indicate nelle norme UNI EN, potrebbero avere una certa difficoltà al raggiungimento e/o mantenimento di questi limiti. Sarà quindi importante capire come questi strumenti possano rispettare tali requisiti.

Viene svolto di seguito un breve approfondimento riguardo la tecnologia alla base dei sensori, mentre nelle parti successive verranno presentati gli strumenti trovati, suddivisi per tipologia di gas analizzato ed evidenziandone la tecnologia alla base del loro funzionamento, infine verrà presentato un breve caso studio in cui è stato svolto un confronto tra le prestazioni di due sensori con due stazioni fisse di monitoraggio usate come riferimento.

## 7.1 Approfondimento sulla tecnologia dei sensori: modalità di funzionamento, pro e contro

In questo paragrafo si vuole approfondire brevemente lo stato di evoluzione della tecnologia dei sensori così detti low cost, mettendo in evidenza quelle che sono le tecnologie disponibili sul mercato, e i vantaggi e gli svantaggi collegati a queste nell'uso dei sensori per la misura dei principali gas inquinanti presentati nei paragrafi precedenti. Si precisa che quanto verrà riportato di seguito ha come principale fonte bibliografica l'articolo *Gas Sensors: A Review* pubblicato da Zainab Yuknusa et al., nel 2014

Un sensore è un dispositivo dalle dimensioni ridotte che, nel caso specifico, ha il compito di misurare la concentrazione in aria di un determinato gas traducendo un'informazione di tipo chimico in un segnale elettrico a cui corrisponde una misura di concentrazione relativa al gas preso in esame. È composto da un rilevatore di carattere chimico compreso tra un trasduttore di segnale ed uno strato attivo che converte materialmente il segnale chimico in elettrico.

Il funzionamento globale di questi strumenti dipende da diversi fattori tra cui la sensibilità, la selettività rispetto ai gas presenti in aria, il limite di rilevamento e il tempo di risposta. Per quanto riguarda la sensibilità questa viene espressa in funzione della variazione della concentrazione dell'analita. La sensibilità è un parametro con cui si indica la capacità del sensore di rispondere diversamente in base al tipo di gas con cui viene a contatto. Il limite di rilevamento corrisponde alla concentrazione minima di gas misurabile dal sensore, infine il tempo di risposta è il minimo tempo necessario al sensore per rispondere ad una variazione della concentrazione dell'analita di riferimento. Esistono altri parametri che possono caratterizzare un sensore, anche se di secondaria importanza, e sono: le ridotte dimensioni fisiche del sensore, il consumo energetico del dispositivo e la possibilità di trasmissione dei dati senza fili. Le tecnologie che contraddistinguono i diversi sensori sono numerose, per questo motivo verranno approfondite solo quelle che si riferiscono ai sensori mostrati in questa tesi. Verranno quindi descritti i seguenti sensori: elettrochimici, a semiconduttore e a infrarossi.

## Sensore elettrochimico

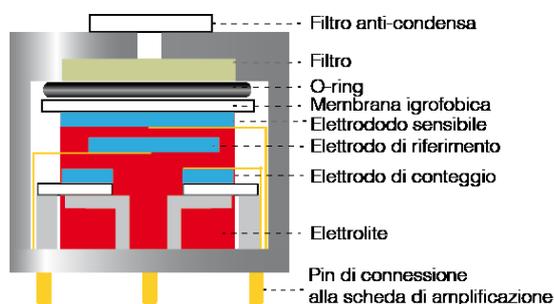


Figura 32: Schema di un tipico sensore elettrochimico e delle sue principali componenti (fonte: <https://www.mavetec.it/blog-mavetec/item/380-la-rilevazione-gas-perche-e-come-farla>)

Il sensore elettrochimico è normalmente composto da un elettrodo di rilevamento (o elettrodo sensibile), un contro elettrodo (o elettrodo di conteggio), un terzo elettrodo di riferimento e una membrana permeabile al gas, il tutto immerso in un elettrolita acido. Sia gli elettrodi che l'elettrolita sono racchiusi all'interno di membrane semipermeabili. Quando il campione d'aria si diffonde nella cella, alcuni gas tendono ad ossidarsi e viene prodotta una differenza di potenziale. La corrente elettrica prodotta in seguito alla reazione chimica è proporzionale al livello di concentrazione del gas reagente che si vuole misurare. L'elettrodo di rilevamento catalizza la reazione specifica del gas che si vuole misurare. Bisogna tenere presente che questa reazione, che si genera ogni volta che si misura un determinato gas, porta ad un generale peggioramento della sensibilità del sensore che quindi deve essere periodicamente ritarato (in genere è consigliabile ogni tre mesi). In ogni caso una peculiarità di questo sensore è l'alta selettività che questo fornisce nella misura dei gas. La vita media di questi sensori è di circa 1 anno poi devono essere necessariamente sostituiti. L'uso di questa tipologia di sensori comporta degli svantaggi che l'operatore deve tenere di conto nella fase di scelta del sensore per la misurazione della concentrazione dei gas in aria. In particolare bisogna tenere presente che il sensore può risentire dell'interferenza di diverse specie di gas che reagiscono alle stesse temperature e quindi esiste il rischio concreto di ricavare delle misure di concentrazione errate o di ottenere un falso positivo. Inoltre come già accennato hanno una vita utile breve. Infine bisogna fare attenzione alle condizioni ambientali in cui si svolge la misurazione, infatti l'umidità influenza negativamente le componenti del sensore.

## Sensore a semiconduttore

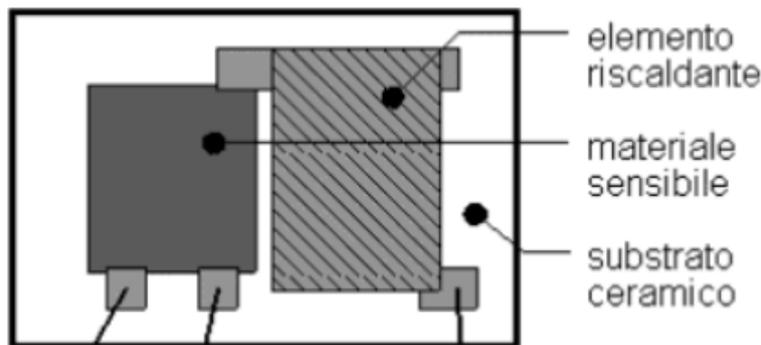


Figura 33: Schema di un tipico sensore a semiconduttore e delle sue principali componenti (fonte: <http://www.geocities.ws/acoslovich/sensgas/sensgas.htm>)

Questi sensori sono costituiti da ossidi di metallo riscaldati che, una volta a contatto con il gas che si vuole misurare, danno luogo ad una reazione chimica che genera una resistenza elettrica direttamente collegata alla concentrazione del gas misurato. In particolare una volta che il gas viene a contatto con l'ossido di metallo, questo si adsorbe sulla sua superficie, e si genera una reazione catalitica che origina una resistenza elettrica come accennato sopra. La capacità del sensore di rilevare basse concentrazioni di gas dipende dalla superficie totale su cui può avvenire il contatto tra gas e ossido di metallo, in particolare superfici più grandi permettono di rilevare concentrazioni più piccole. Il tutto deve avvenire con il sensore riscaldato intorno a 250°C affinché questa reazione sia velocizzata. In base al tipo di gas che si vuole misurare, riducente o ossidante, il semiconduttore può essere di tipo n o di tipo p. Per la tipologia di gas che sono approfonditi in questa tesi, si usa generalmente il tipo n che è generalmente ricoperto di ossidi (ad esempio SnO<sub>2</sub>). Questa tipologia di sensori ha tra i vantaggi il fatto di rilevare gas in concentrazioni più basse rispetto agli omologhi elettrochimici, ma hanno alcuni limiti che è bene tenere presente. Il primo riguarda la selettività del sensore, infatti risulta molto meno selettivo rispetto al sensore elettrochimico, ciò significa che può reagire con molti gas e quindi fornire falsi positivi molto frequenti. Il secondo riguarda le condizioni di esercizio del sensore, infatti può risentire in maniera importante sia della presenza di umidità che di temperature diverse da quella per cui è stato progettato.

## Sensore a infrarossi

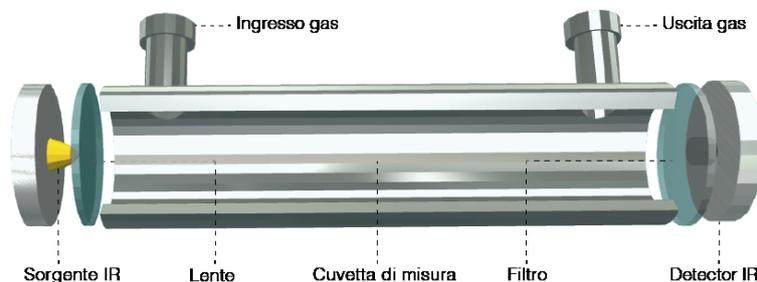


Figura 34: Schema di un tipico sensore a infrarossi e delle sue principali componenti (fonte: <https://www.mavetec.it/blog-mavetec/item/380-la-rilevazione-gas-perche-e-come-farla>)

Un sensore a infrarosso è un sensore che deve convertire una determinata radiazione elettromagnetica in un segnale elettrico direttamente correlato alla concentrazione del gas che si vuole misurare. Le componenti principali del sensore sono: la sorgente degli infrarossi, una fibra ottica (sia dispersiva che non dispersiva) per il rilevamento dei gas, una camera intermedia dove la radiazione interagisce con il gas ed infine il detector degli infrarossi. La sorgente della radiazione infrarossa può essere ad esempio un filo riscaldato fino all'incandescenza. In generale questi sensori sono utilizzati per il rilevamento degli idrocarburi, dei BTEX ma soprattutto per misurare la concentrazione di CO e CO<sub>2</sub> in aria. Il processo di misura non è molto veloce. In generale questi sensori permettono di rilevare i gas in basse concentrazioni di ppm, sono caratterizzati da una buona selettività rispetto al gas da misurare e permettono il rilevamento di una buona quantità di gas, nonostante non tutti assorbano radiazione nella gamma dell'infrarosso. Risente però delle condizioni atmosferiche in cui svolge le operazioni di misura, in particolare delle oscillazioni di temperatura e dell'umidità. Bisogna, inoltre, prevedere una correzione del dato in funzione di queste variazioni.

La tecnologia dei sensori negli anni si è evoluta riuscendo a ridurre costantemente le dimensioni e migliorando la selettività e la sensibilità della misura delle concentrazioni dei gas in aria, anche se le loro prestazioni sono ancora lontane da quella dei classici analizzatori presentati in questa tesi. Un elemento che però risalta rispetto a questi ultimi riguarda il loro valore in termini economici. Il costo di un analizzatore è dell'ordine delle decine di migliaia di euro mentre i sensori si trovano a prezzi che vanno da qualche decina di euro fino a circa un migliaio. Soprattutto questi ultimi sono quelli che forniscono delle performance migliori e che in taluni casi, come quello presentato nel Parag. 7.3, possono fornire delle misure che si avvicinano a quelle ottenute dagli analizzatori.

## 7.2 Gli strumenti

In questo paragrafo vengono descritti gli strumenti di misura trovati sia attraverso una ricerca su internet che attraverso il contatto diretto con i produttori e/o rivenditori degli stessi. Come nel Parag. 6.3, dopo aver svolto la ricerca vera e propria degli strumenti, questi sono stati raccolti in una sorta di database, suddiviso per tipologia di gas analizzato, per poi valutarli rispetto ai criteri di qualità della misura accennati nel Capitolo 5.

### 7.2.1 Ossidi di Azoto

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti individuati, con una ricerca personale attraverso il web e contatti telefonici con alcuni produttori, per la misura della concentrazione di  $\text{NO}_x$  seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferiti allo strumento stesso.

#### *Analizzatore – Environnement AC32e*



Figura 35: immagine indicativa dello strumento

L'Environnement AC32e è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di azoto. Il metodo di misura su cui si basa è la chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 1 ppm, ad un massimo compreso tra 0 e 10 ppm. Nella scheda tecnica non sono mostrate altre unità di misura rispetto a cui lo strumento fornisce il dato. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,2 ppb e una risoluzione temporale del dato di 40secondi (programmabile). Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 0°C e 40°C, mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 48 cm x 54 cm x 13 cm e il peso è di circa 10 kg. Consuma 200 W e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet o wireless sfruttando dei tool dedicati dell'azienda, monta una memoria interna tale da mantenere salvati i dati per un anno. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili grazie anche a dimensioni più compatte e il peso minore di altri analizzatori presentati in questa tesi. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 10000 € e i 20000 €, come affermato dai produttori contattati.

### *Analizzatore – Ecotech Serinus 40*



Figura 36: immagine indicativa dello strumento

Il Serinus 40 della Ecotech è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di azoto. Il metodo di misura su cui si basa è la chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 20 ppm, ad un massimo compreso tra 0 e 50 ppb. Le unità di misura selezionabili per la misura della concentrazione del gas sono:  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ppm, ppb, ppt. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,4 ppb e una risoluzione temporale del dato di 15 secondi. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra  $0^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ , mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 43 cm x 17 cm x 64 cm e il peso è di circa 22 kg. Consuma 190VA (VoltAmpere, un altro modo di esprimere la potenza) e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet o wireless (anche bluetooth per comunicazione con smartphone). Inoltre monta una memoria interna tale da mantenere salvati i dati per 10 anni, oltre alla possibilità di salvarli su una memoria removibile. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili grazie anche a dimensioni più compatte e il peso minore di altri analizzatori presentati in questa tesi. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 10000 € e i 20000 €, come affermato dai produttori contattati.

### *Analizzatore – Horiba APNA-370*



Figura 37: immagine indicativa dello strumento

L'Horiba APNA-370 della Opus automazione è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di azoto. Il metodo di misura su cui si basa è la chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 1 ppm, ad un massimo compreso tra 0 e 10 ppm. Le unità di misura selezionabili per la misura della concentrazione del gas non sono citate nelle caratteristiche tecniche dello strumento. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,5 ppb e una risoluzione temporale del dato di 120 secondi. Per quanto riguarda parametri quali l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento, range di funzionamento rispetto l'umidità, dimensioni e peso non sono dati elementi specifici nella descrizione delle caratteristiche tecniche. Anche le informazioni rispetto ai consumi

non ci sono ma viene indicato solamente il tipo di alimentazione a cui collegare l'apparecchio e cioè la 220 V. Lo scaricamento dei dati può essere effettuato attraverso la porta RS 232 dedicata nell'analizzatore. Questo particolare strumento si potrebbe prestare per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili ma sarebbe opportuno avere almeno le informazioni che non sono presenti tra le caratteristiche tecniche definite sopra. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 6000 e 10000 €, come affermato dai produttori contattati e dalle informazioni ottenuta da uno store online.

#### *Analizzatore – Thermo Model 17i*



**Figura 38: immagine indicativa dello strumento**

Il Thermo Scientific Model 17i è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di azoto. Il metodo di misura su cui si basa è la chemiluminescenza (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14211:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 0,05 ppm, ad un massimo compreso tra 0 e 20 ppm. Le unità di misura con cui è possibile misurare le concentrazioni del gas sono: ppm, e  $\text{mg/m}^3$ . Nella scheda tecnica la ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 1 ppb e una risoluzione temporale del dato di 120 secondi. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra  $15^{\circ}\text{C}$  e  $35^{\circ}\text{C}$  mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Questo strumento è caratterizzato da dimensioni generose (circa 42 cm x 22 cm x 58 cm) e un peso di circa 30 kg. Consuma una potenza di 300 W e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet, fornisce anche la possibilità di uso di memorie esterne per aumentare la capacità di memorizzazione dei dati dello strumento. Questo strumento si presta sicuramente all'uso in stazioni di monitoraggio fisse, mentre la sua applicazione in stazioni di monitoraggio mobili può essere limitata a causa delle sue dimensioni e del suo peso. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 10000 € e i 20000 €.

## Sensore – Aeroqual series 500



Figura 39: immagine indicativa dello strumento

Il sensore Aeroqual series 500, è uno strumento che diversamente dagli analizzatori fin qui mostrati misura la concentrazione di un gas (NO<sub>2</sub> in questo caso) sfruttando non una tecnologia certificata dalle norme UNI EN, ma utilizzando un sensore di tipo elettrochimico che reagisce alla presenza del gas producendo una differenza di potenziale dalla quale si calcola la concentrazione del gas stesso. Dalla scheda tecnica relativa a questo sensore emerge che il range di misura della concentrazione del gas sia compreso tra 0 e 1 ppm con una sensibilità di 0,001 ppm. La risoluzione temporale con cui lo strumento fornisce il dato è di 30 secondi. Dalle informazioni presenti sulla scheda tecnica sembra che questo possa operare in un range di temperatura compreso tra 0°C e 40°C in condizioni di umidità che oscillano tra il 15% ed il 90%. Dai contatti con gli enti ed i rivenditori è emerso che questi strumenti richiedano un calibrazione abbastanza frequente e siano caratterizzati da una vita utile media di 1 anno (sempre in funzione dell'uso che se ne fa). Il costo di questi sensori si aggira intorno a 1000 €.

Tabella XXVIII: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione trovata per la misurazione degli ossidi di azoto

	Aeroqual series 500	Range 0-1 ppm (risoluzione 0,001 ppm)	Sensore elettrochimico	30 secondi	Batteria al litio ricaricabile	Aeroqual	Web - Sito internet produttore	1000 €
	Analizzatore di NH3 NO NO2 nox - THERMO - 17i	Da minimo 0-0,05 ppm a massimo 0-20 ppm (estendibile a 100 ppm, sensibilità 0,4 ppb)	Chemiluminescenza	2 minuti (mediando le misure ogni 10 secondi)	300W(analyzer)+600 W(converter)	Thermo Scientific	Web - Sito internet produttore	Tra 10000€ e 20000€
	Analizzatore di nox Horiba APNA-370	Min 0-1 ppm max 0-10 ppm (minimo valore misurabile 0,5 ppb)	Chemiluminescenza	2 minuti	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	Opus Automazione	Web - Sito internet produttore	Tra 10000€ e 20000€
	SERINUS 40 OXIDES OF NITROGEN ANALYSER	Min 0-50 ppb max 0-20 ppm (sensibilità 0,4 ppb, unità misura mg/m <sup>3</sup> , µg/m <sup>3</sup> , ppm, ppb, ppt)	Chemiluminescenza	15 secondi	190 VA	Ecotech	Sartec – Contatto diretto	Tra 10000€ e 20000€
	ANALIZZATORE AUTOMATICO PER OSSIDI DI AZOTO NO-nox- NO2 e NH3 ENVIRONNEMENT mod. AC32e	Min 0-1ppm, Max 0-10 ppm (limite misurabilità 0,2ppb)	Chemiluminescenza	40 secondi	200 W	Environnement	Web - Sito internet produttore	Tra 10000€ e 20000€
<b>Immagine</b>								
<b>Strumento</b>								
<b>Unità misura</b>								
<b>Metodo misura</b>								
<b>Risoluzione temporale</b>								
<b>Consumi</b>								
<b>Azienda</b>								
<b>Origine</b>								
<b>Costo</b>								

## 7.2.2 Ossidi di Zolfo

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, individuati attraverso una ricerca personale attraverso il web e attraverso contatti telefonici con alcuni produttori, per la misura della concentrazione di SO<sub>2</sub> seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

### *Analizzatore - Environnement AF22e*

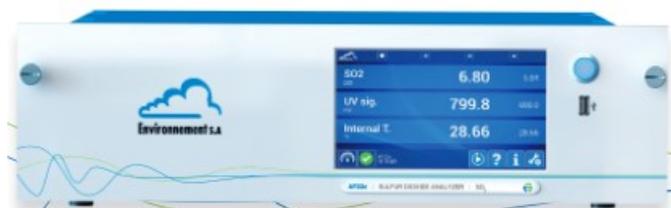


Figura 40: immagine indicativa dello strumento

L'Environnement AF22e è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di zolfo. Il metodo di misura su cui si basa è la fluorescenza ultravioletta (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14212:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 1 ppm, ad un massimo compreso tra 0 e 20 ppm. Nella scheda tecnica non sono mostrate altre unità di misura rispetto a cui lo strumento fornisce il dato. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,4 ppb e una risoluzione temporale del dato di non definito in maniera specifica ma con un generico "automatico" o programmabile. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 0°C e 35°C, mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 48 cm x 54 cm x 13 cm e il peso è di circa 10 kg. Consuma 43 W e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet o wireless sfruttando dei tool dedicati dell'azienda, monta una memoria interna tale da mantenere salvati i dati per un anno. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili grazie anche a dimensioni più compatte e il peso minore di altri analizzatori presentati in questa tesi. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 8000 € e i 10000 €, come affermato dai produttori contattati.

### *Analizzatore - Ecotech Serinus 50*



Figura 41: immagine indicativa dello strumento

Il Serinus 50 della Ecotech è un analizzatore di gas, in particolare degli ossidi di zolfo. Il metodo di misura su cui si basa è la fluorescenza ultravioletta (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14212:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 20 ppm, ad un massimo compreso tra 0 e 50 ppb. Le unità di misura selezionabili per la misura della

concentrazione del gas sono:  $\text{mg/m}^3$ ,  $\mu\text{g/m}^3$ , ppm, ppb, ppt. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,5 ppb e una risoluzione temporale del dato di 60 secondi. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra  $0^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ , mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 43 cm x 17 cm x 64 cm e il peso è di circa 18 kg. Consuma 180VA (VoltAmpere, un altro modo di esprimere la potenza) e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet o wireless (anche bluetooth per comunicazione con smartphone), oltre alla classica porta RS 232 per lo scaricamento dei dati. Inoltre monta una memoria interna tale da mantenere salvati i dati per 10 anni, oltre alla possibilità di salvarli su una memoria removibile. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili grazie anche a dimensioni più compatte e il peso minore di altri analizzatori presentati in questa tesi. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 8000 € e i 10000 €, come affermato dai produttori contattati.

#### *Sensore – Nova Model 311WP*



Figura 42: immagine indicativa dello strumento

Il sensore Nova Model 311 WP, è uno strumento che diversamente misura la concentrazione di un gas ( $\text{SO}_2$  in questo caso) sfruttando non una tecnologia certificata dalle norme UNI EN, ma utilizzando un sensore di tipo elettrochimico che reagisce alla presenza del gas producendo una differenza di potenziale dalla quale si calcola la concentrazione del gas stesso. Dalla scheda tecnica relativa a questo sensore emerge che il range di misura della concentrazione del gas sia compreso tra 0 e 2000 ppm con una sensibilità di 1 ppm. La risoluzione temporale con cui lo strumento fornisce il dato è di 20 - 30 secondi. Dalle informazioni presenti sulla scheda tecnica sembra che questo possa operare in un range di temperatura compreso tra  $0^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$  in condizioni di umidità non specificate. Dai contatti con gli enti ed i rivenditori è emerso che questi strumenti richiedano un calibrazione abbastanza frequente e siano caratterizzati da una vita utile media di 1 anno (in funzione dell'uso che se ne fa), anche se per questo particolare strumento la vita utile è indicata essere compresa tra 3 e 4 anni. Il costo di questi sensori si aggira intorno a 1000 €.

## Sensore – Aeroqual series 500



Figura 43: immagine indicativa dello strumento

Il sensore Aeroqual series 500, è uno strumento che misura la concentrazione di un gas (SO<sub>2</sub> in questo caso) sfruttando non una tecnologia certificata dalle norme UNI EN, ma utilizzando un sensore di tipo elettrochimico che reagisce alla presenza del gas producendo una differenza di potenziale dalla quale si calcola la concentrazione del gas stesso. Dalla scheda tecnica relativa a questo sensore emerge che il range di misura della concentrazione del gas sia compreso tra 0 e 10 ppm con una sensibilità di 0,04 ppm. La risoluzione temporale con cui lo strumento fornisce il dato è di 60 secondi. Dalle informazioni presenti sulla scheda tecnica sembra che questo possa operare in un range di temperatura compreso tra 0°C e 40°C in condizioni di umidità che oscillano tra il 15% ed il 90%. Dai contatti con gli enti ed i rivenditori è emerso che questi strumenti richiedano un calibrazione abbastanza frequente e siano caratterizzati da una vita utile media di 1 anno (in funzione dell'uso che se ne fa). Il costo di questi sensori si aggira intorno a 1000 €.

Tabella XXIX: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione trovata per la misurazione degli ossidi di zolfo

				
<b>Immagine</b>	<b>Strumento</b>	<b>Strumento</b>	<b>Strumento</b>	<b>Strumento</b>
	Aeroqual series 500	Model 311WP	ANALIZZATORE AUTOMATICO PER ANIDRIDE SOLFOROSA SO2 ENVIRONNEMENT mod. AF22e	SERINUS 50 SULPHUR DIOXIDE ANALYSER
<b>Unità misura</b>	Range 0-10 ppm (risoluzione 0,04 ppm)	Da 0 a 2000 ppm (sensibilità 1 ppm)	0-20 ppm (sensibilità <0,4 ppb)	Min 0-50 ppb max 0-20 ppm (sensibilità 0,5 ppb, unità misura ppm, ppb, ppt, µg/m <sup>3</sup> , mg/m <sup>3</sup> )
<b>Metodo misura</b>	Sensore elettrochimico	Sensore Elettrochimico	Fluorescenza pulsante	Fluorescenza UV
<b>Risoluzione temporale</b>	60 secondi	20-30 secondi	Automatico o programmabile	60 secondi
<b>Consumi</b>	Batteria ricaricabile	Batteria ricaricabile	43 W	180 VA
<b>Azienda</b>	Aeroqual	Nova	Environnement	Ecotech
<b>Origine</b>	Web - Sito internet produttore	Web - Sito internet produttore	Web - Sito internet produttore	Sartec – Contatto diretto
<b>Costo</b>	1000 €	1000 €	Tra 8000 € e 10000€	Tra 8000 € e 10000€

### 7.2.3 Monossido di Carbonio

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, individuati attraverso una ricerca personale attraverso il web e attraverso contatti telefonici con alcuni produttori, per la misura della concentrazione di CO seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

#### *Analizzatore - Environnement CO12e*



Figura 44: immagine indicativa dello strumento

L'Environnement CO12e è un analizzatore di gas, in particolare del monossido di carbonio. Il metodo di misura su cui si basa è la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14626:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da 0 a 300 ppm. Nella scheda tecnica non sono mostrate altre unità di misura rispetto a cui lo strumento fornisce il dato. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,035 ppm e una risoluzione temporale del dato che può essere “automatica” o programmabile e comunque non inferiore a 35 secondi. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 10°C e 40°C, mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 48 cm x 54 cm x 13 cm e il peso è di circa 7 kg. Consuma 50 W e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet o wireless sfruttando dei tool dedicati dell'azienda, monta una memoria interna tale da mantenere salvati i dati per un anno. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili grazie anche a dimensioni più compatte e il peso minore di altri analizzatori presentati in questa tesi. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 9000 € e i 10000 €, come affermato dai produttori contattati.

#### *Analizzatore - Ecotech Serinus 30*



Figura 45: immagine indicativa dello strumento

Il Serinus 30 della Ecotech è un analizzatore di gas, in particolare del monossido di carbonio. Il metodo di misura su cui si basa è la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14626:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 50 ppb, ad un massimo compreso tra 0 e 200 ppm. Le unità di misura selezionabili

per la misura della concentrazione del gas sono:  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ppm, ppb, ppt. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,1 ppm e una risoluzione temporale del dato di 60 secondi. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 0°C e 40°C, mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 43 cm x 17 cm x 64 cm e il peso è di circa 18 kg. Consuma 150 VA (VoltAmpere, un altro modo di esprimere la potenza) e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet o wireless (anche bluetooth per comunicazione con smartphone), oltre alla classica porta RS 232 per lo scaricamento dei dati. Inoltre monta una memoria interna tale da mantenere salvati i dati per 10 anni, oltre alla possibilità di salvarli su una memoria removibile. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili grazie anche a dimensioni più compatte e il peso minore di altri analizzatori presentati in questa tesi. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 9000 € e i 10000 €, come affermato dai produttori contattati.

### *Sensore – Aeroqual series 500*



Figura 46: immagine indicativa dello strumento

Il sensore Aeroqual series 500, è uno strumento che misura la concentrazione di un gas (CO in questo caso) sfruttando non una tecnologia certificata dalle norme UNI EN, ma utilizzando un sensore di tipo elettrochimico che reagisce alla presenza del gas producendo una differenza di potenziale dalla quale si calcola la concentrazione del gas stesso. Dalla scheda tecnica relativa a questo sensore emerge che il range di misura della concentrazione del gas sia compreso tra 0 e 25 ppm con una sensibilità di 0,05 ppm. La risoluzione temporale con cui lo strumento fornisce il dato è di 60 secondi. Dalle informazioni presenti sulla scheda tecnica sembra che questo possa operare in un range di temperatura compreso tra 0°C e 40°C in condizioni di umidità che oscillano tra il 15% ed il 90%. Dai contatti con gli enti ed i rivenditori è emerso che questi strumenti richiedano un calibrazione abbastanza frequente e siano caratterizzati da una vita utile media di 1 anno (sempre in funzione dell'uso che se ne fa). Il costo di questi sensori si aggira intorno a 1000 €.



## 7.2.4 Ozono

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, individuati attraverso una ricerca personale attraverso il web e attraverso contatti telefonici con alcuni produttori, per la misura della concentrazione di O<sub>3</sub> seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

### *Analizzatore - Environnement 0342e*

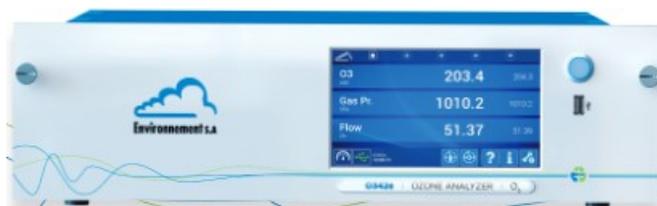


Figura 47: immagine indicativa dello strumento

L'Environnement 0342e è un analizzatore di gas, in particolare dell'Ozono. Il metodo di misura su cui si basa è l'assorbimento della radiazione UV (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14625:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da 0 a 10 ppm. Nella scheda tecnica non sono mostrate altre unità di misura rispetto a cui lo strumento fornisce il dato. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,2 ppb e una risoluzione temporale del dato che può essere "automatica" o programmabile e comunque non inferiore a 20 secondi. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 0°C e 40°C, mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 48 cm x 54 cm x 13 cm e il peso è di circa 9 kg. Consuma 30 W e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet o wireless sfruttando dei tool dedicati dell'azienda, monta una memoria interna tale da mantenere salvati i dati per un anno. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili grazie anche a dimensioni più compatte e il peso minore di altri analizzatori presentati in questa tesi. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 8000 € e i 9000 €, come affermato dai produttori contattati.

### *Analizzatore - Ecotech Serinus 10*



Figura 48: immagine indicativa dello strumento

Il Serinus 10 della Ecotech è un analizzatore di gas, in particolare dell'Ozono. Il metodo di misura su cui si basa è l'assorbimento della radiazione UV (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14625:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 50 ppb, ad un massimo compreso tra 0 e 20 ppm. Le unità di misura selezionabili per la misura della

concentrazione del gas sono:  $\text{mg}/\text{m}^3$ ,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , ppm, ppb, ppt. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 0,5 ppb e una risoluzione temporale del dato di 30 secondi. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 0°C e 40°C, mentre non vengono citati range di funzionamento relativi all'umidità. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 43 cm x 17 cm x 64 cm e il peso è di circa 18 kg. Consuma 65 VA (VoltAmpere, un altro modo di esprimere la potenza) e permette il controllo remoto tramite porta Ethernet o wireless (anche bluetooth per comunicazione con smartphone), oltre alla classica porta RS 232 per lo scaricamento dei dati. Inoltre monta una memoria interna tale da mantenere salvati i dati per 10 anni, oltre alla possibilità di salvarli su una memoria removibile. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili grazie anche a dimensioni più compatte e il peso minore di altri analizzatori presentati in precedenza. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 8000 € e i 9000 €, come affermato dai produttori contattati.

#### *Analizzatore - Teledyne Model 430*



Figura 49: immagine indicativa dello strumento

Il Teledyne Model 430 è un analizzatore di gas, in particolare dell'Ozono. Il metodo di misura su cui si basa è l'assorbimento della radiazione UV (secondo quanto specificato dalla UNI EN 14625:2012). Garantisce dei range di misura che vanno da un minimo compreso tra 0 e 100 ppb, ad un massimo compreso tra 0 e 20000 ppb. Le unità di misura selezionabili per la misura della concentrazione del gas sono: ppm e ppb. La ditta garantisce una sensibilità di misura pari a 2 ppb mentre le una risoluzione temporale del dato non è specificata. Per quanto riguarda l'intervallo di temperatura di operatività dello strumento viene indicato compreso tra 5°C e 40°C, mentre i range di funzionamento relativi all'umidità compresi tra 0 e 95% in condizione di non condensazione. Le dimensioni dell'analizzatore sono circa 10 cm x 18 cm x 26 cm e il peso è di circa 2,5 kg. Consuma 9 W e permette il controllo remoto tramite porta RS 232 per lo scaricamento dei dati. Inoltre offre la possibilità di salvare i dati misurati su una memoria removibile. Questo particolare strumento si presta per essere utilizzato sia nelle stazioni di monitoraggio fisse che in quelle mobili in quanto è una versione compatta e leggera dei classici analizzatori di Ozono. Il costo indicativo di analizzatori di questo tipo oscilla tra i 2000 € e i 9000 €, in base alle ricerche svolte sul web e alle informazioni fornite dai rivenditori e dai tecnici contattati.

## Sensore – Aeroqual series 500



Figura 50: immagine indicativa dello strumento

Il sensore Aeroqual series 500, è uno strumento che misura la concentrazione di un gas (O<sub>3</sub> in questo caso) sfruttando non una tecnologia certificata dalle norme UNI EN, ma utilizzando un sensore di tipo elettrochimico che reagisce alla presenza del gas producendo una differenza di potenziale dalla quale si calcola la concentrazione del gas stesso. Dalla scheda tecnica relativa a questo sensore emerge che il range di misura della concentrazione del gas sia compreso tra 0 e 10 ppm con una sensibilità di 0,01 ppm. La risoluzione temporale con cui lo strumento fornisce il dato è di 5 secondi. Dalle informazioni presenti sulla scheda tecnica sembra che questo possa operare in un range di temperatura compreso tra 0°C e 40°C in condizioni di umidità che oscillano tra il 15% ed il 90%. Dai contatti con gli enti ed i rivenditori è emerso che questi strumenti richiedano un'calibrazione abbastanza frequente e siano caratterizzati da una vita utile media di 1 anno (sempre in funzione dell'uso che se ne fa). Il costo di questi sensori si aggira intorno a 1000 €.



## 7.2.5 Centraline Multigas

Oltre alle strumentazioni prese singolarmente esistono in commercio delle centraline multigas che al loro interno integrano misuratori di gas e polveri. Ciò permette sulla carta di svolgere con un unico strumento dalle dimensioni contenute diverse misurazioni contemporaneamente. Di seguito verranno presentate una a una le varie centraline trovate sia attraverso una ricerca web, che proposta dai rivenditori contattati.

### Multisensore – Cairsens



Figura 51: immagine indicativa dello strumento

Questa centralina permette l'uso contemporaneo di 3 o 4 sensori per la misura di diversi composti gassosi e polveri. La struttura ha dimensioni di 12 cm x 10 cm x 10 cm nella versione a tre sensori mentre 37cm x 23 cm x 100 cm nella versione a quattro. Ha la possibilità di essere alimentato a energia solare tramite un pannello dedicato, oltre a una batteria interna. In base alla versione scelta è possibile dal solo scarico dei dati in situ fino alla trasmissione degli stessi per poterli visionare in remoto. Nella scheda tecnica non è definita la risoluzione temporale con cui i sensori misurano il dato. È caratterizzato da una memoria interna in grado di memorizzare fino a 1 anno di misurazioni. I vari sensori sono progettati per operare a temperature comprese tra -20°C e 45°C e in intervalli di umidità compresi tra 10% e 90%. Il range di temperatura si riduce nel caso il dato debba essere memorizzato. Al sensore viene garantita una vita utile di un anno. I costi di questi sensori oscillano da 500 € fino a 1000 € in base alle informazioni fornite dai produttori. Di seguito vengono mostrati il campo di misura ed il limite di rilevamento dei sensori montati sulla centralina:

Cairsens®:	Campo:	Limite rilevamento:
O <sub>3</sub> & NO <sub>2</sub>	0-250 ppb	20 ppb
NO <sub>2</sub>	0-250 ppb	20 ppb
CO	0-20 ppm	0.05 ppm
H <sub>2</sub> S & CH <sub>4</sub> S	0-1000 ppb / 0-20 ppm / 0-200 ppm	10 ppb / 30 ppb / 200 ppb
NH <sub>3</sub>	0-25 ppm	0.5 ppm
SO <sub>2</sub>	0-1000 ppb	50 ppb
CH <sub>2</sub> O & Organic solvents	0-1000 ppb	10 ppb
nM VOC (PID)	0-16 ppm	10 ppb

Figura 52: tabella estratta dalla brochure tecnica dello strumento

## Multisensore – Turnkey Micro Monitoring Station



Figura 53: immagine indicativa dello strumento

Questa centralina multisensore permette di misurare la concentrazione degli  $\text{NO}_x$ , dell' $\text{O}_3$ , del CO e della  $\text{CO}_2$  e dell' $\text{SO}_2$ . Ogni sensore, di tipo elettrochimico, misura un determinato gas entro i seguenti intervalli di misura: per gli  $\text{NO}_x$  è compreso tra 0,1 e 20 ppm con un limite di rilevamento di 0,4 ppb, per l' $\text{O}_3$  è compreso tra 0,1 e 10 ppm, con limite di rilevabilità di 0,4 ppb, per il CO è compreso tra 0,1 e 200 ppm mentre per la  $\text{CO}_2$  tra 0 e 3000 ppm, con un limite di rilevamento di 40 ppb per entrambi. Infine per l' $\text{SO}_2$  misura per intervalli compresi tra 0,1 e 10 ppm con un limite di rilevamento di 0,4 ppb. Non sono fornite indicazioni circa la risoluzione temporale del dato. L'intero modulo contenente i sensori misura 60 cm x 60 cm x 20 cm e pesa circa 29 kg. Opera a temperature comprese tra  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  e  $45\text{ }^\circ\text{C}$  (che diventa tra  $5\text{ }^\circ\text{C}$  e  $38\text{ }^\circ\text{C}$ , nella versione portatile), non vengono fornite indicazioni circa i gli intervalli di funzionamento rispetto all'umidità e richiede un a potenza di 300 W. Prevede la possibilità di monitorare e scaricare i dati da remoto oltre che in situ tramite porta usb. Al sensore viene garantita una vita utile di un anno. I costi di questi sensori oscillano da 500 € fino a 1000 € in base alle informazioni fornite dai produttori.



Figura 54: immagine indicativa dello strumento

Questa centralina permette la misura della concentrazione dei principali gas inquinanti sfruttando tre diverse tecnologie in base al composto da analizzare: spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva per il CO, fotoionizzazione per i VOC, sensore elettrochimico per tutti gli altri gas. Ogni sensore consuma circa 5 W ed è possibile anche l'alimentazione tramite pannello solare. Nella scheda tecnica non è definita la risoluzione temporale con cui i sensori misurano il dato. Lo scarico dei dati in può avvenire in remoto o in situ grazie al collegamento Ethernet. I vari sensori sono progettati per operare a temperature comprese tra -20°C e 50°C mentre non sono indicati particolari intervalli di funzionamento rispetto all'umidità. Al sensore viene garantita una vita utile di un anno. I costi di questi sensori costano da 500 € fino a 1000 € in base alle informazioni fornite dai produttori. Di seguito vengono mostrati il campo di misura ed il l'incertezza estesa (definita prevedendo un errore strumentale del 2% e un errore del gas di campionamento del 2%, entrambi moltiplicati con fattore di copertura pari a 2) dei sensori montati sulla centralina. Solo questo multisensore fornisce l'incertezza di rilevamento da applicare alla misura rilevata.

Features		Max Range (1)	Uncertainty (2)
<b>Gaseous Pollutants</b>	CO (Carbon Monoxide)	50 ppm	9.2% @ 10 ppm of Sampling Gas
	CO2 (Carbon Dioxide)	5000 ppm	7.8% @ 3500 ppm of Sampling Gas
	NO (Nitrogen Oxide)	20 ppm	7.1% @ 4.5 ppm of Sampling Gas
	NO2 (Nitrogen Dioxide)	20 ppm	16.6% @ 1 ppm of Sampling Gas
	O3 (Ozone)	20 ppm	16.6% @ 1 ppm of Sampling Gas
	SO2 (Sulfur Dioxide)	20 ppm	3.5 ppb Mean Value @ 0 ppb of Sampling Gas
	H2S (Hydrogen Sulfide)	25 ppm	10.5 ppb Mean Value @ 0 ppb of Sampling Gas
	VOC (Volatile Organic Compounds; includes: Benzene, Toluene, Xylene)	20 ppm	6.0% @ 2.2 ppm of Sampling Gas

(1) Depending on conditioning settings.

(2) Extended uncertainty. It includes reference instrumentation error (2%) and sampling gas error (2%), both multiplied by a coverage factor (= 2).

Figura 55: tabella estratta dalla brochure tecnica dello strumento



Figura 56: immagine indicativa dello strumento

Questo multisensore sfrutta sensori di tipo elettrochimico per la misura della concentrazione dei principali gas inquinanti e delle PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub> e delle PM<sub>10</sub>. Ogni sensore misura un determinato gas entro i seguenti intervalli di misura: per l'NO è compreso tra 0 e 4000 ppb con un limite di rilevamento di 5 ppb e un'incertezza sulla misura di  $\pm 5$ ppb, per l'NO<sub>2</sub> è compreso tra 0 e 4000 ppb con un limite di rilevamento di 10 ppb e un'incertezza sulla misura di  $\pm 5$ ppb, per l'O<sub>3</sub> è compreso tra 0 e 1800 ppb, con limite di rilevabilità di 5 ppb e un'incertezza sulla misura di  $\pm 5$ ppb, per il CO è compreso tra 0 e 6000 ppb con limite di rilevabilità di 5 ppb e un'incertezza sulla misura di  $\pm 5$ ppb, infine per l'SO<sub>2</sub> tra 0 e 10000 ppb, con limite di rilevabilità di 10 ppb e un'incertezza sulla misura di  $\pm 5$ ppb. La risoluzione temporale con cui è possibile ottenere i dati varia tra un minimo di un minuto ad un massimo di 1 ora. Le dimensioni del dispositivo sono 17 cm x 22 cm x 25 cm ed è caratterizzato da un peso di quasi 3 kg. È progettato per operare a temperature comprese -20°C e 40°C e ad umidità comprese tra il 15% ed il 95%. È caratterizzato da una batteria a litio interna, oltre che alla possibilità di alimentazione attraverso un pannello solare. Ha integrata la tecnologia GPRS che permette un accesso costante ai dati. I costi di questi sensori oscillano tra 10000 € fino a 15000 € in base alle informazioni fornite dai rivenditori contattati.

Tabella XXXII: valori estratti dalla brochure tecnica dello strumento

Sensore	Range di misura	Limite di rilevabilità	Incertezza (Accuracy)
NO	0 - 4000 ppb	5 ppb	$\pm 5$ ppb
NO <sub>2</sub>	0 - 4000 ppb	10 ppb	$\pm 5$ ppb
O <sub>3</sub>	0 - 1800 ppb	5 ppb	$\pm 5$ ppb
CO	0 - 6000 ppb	5 ppb	$\pm 5$ ppb
SO <sub>2</sub>	0 - 10000 ppb	10 ppb	$\pm 5$ ppb

Tabella XXXIII: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione trovata per la misurazione dei gas principali da centraline multigas

				
<b>Immagine</b>				
<b>Strumento</b>	ReliaSENS 19-15 CO2, NO, NO2, O3, SO2, H2S, VOC, PM10, campi	Turnkey Micro Monitoring Station ( CO, CO2, O3, NO, NOX e SO2 )	Cairsens	Turnkey Micro Monitoring Station ( CO, CO2, O3, NO, NOX e SO2 )
<b>Unità misura</b>	NO2: 0 – 20 ppm,. Per gli altri gas si veda tabella riassuntiva nella descrizione dello strumento	NO2: 0,1 – 20 ppm, sensibilità 0,4 ppb. Per gli altri gas si veda tabella riassuntiva nella descrizione dello strumento	NO2: 0 – 250 ppb, sensibilità 20 ppb. Per gli altri gas si veda tabella riassuntiva nella descrizione dello strumento	NO2: 0 – 20 ppm, sensibilità 0,4 ppb. Per gli altri gas si veda tabella riassuntiva nella descrizione dello strumento
<b>Metodo misura</b>	Infrarosso NDIR, elettrochimico, rilevatore a fotoionizzazione PID	Sensori elettrochimici	Sensori elettrochimici	Sensori elettrochimici
<b>Risoluzione temporale</b>	N.d.	N.d.	N.d.	N.d.
<b>Consumi</b>	4,5 W (possibile uso con batteria e impianto fotovoltaico)	300 W	N.d.	4,5 W (possibile uso con batteria e impianto fotovoltaico)
<b>Azienda</b>	Eurotech	Environnement	Environnement	Eurotech
<b>Origine</b>	Sartec – Contatto diretto	Web - Sito internet produttore	Web - Sito internet produttore	Sartec – Contatto diretto
<b>Costo</b>	Tra 500 € e 1000 € a sensore	Tra 500 € e 1000 € a sensore	Tra 500 € e 1000 € a sensore	Tra 500 € e 1000 € a sensore

## 7.2.6 Benzene

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, individuati attraverso una ricerca personale attraverso il web e attraverso contatti telefonici con alcuni produttori, per la misura della concentrazione di benzene seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

### *SINTECH SPECTRAS CG 955 serie 600*



Figura 57: immagine indicativa dello strumento

Il Sintech Spectras CG 955 serie 600, è un gascromatografo utilizzato per la misurazione dei BTEX (benzene, toluene, etilbenzene e xylene), dove il campione viene prima pompato, poi desorbito termicamente e poi analizzato attraverso la gascromatografia, così come specificato dalla norma UNI EN 14662:2015. È un'evoluzione del Sintech Spectras CG 855 serie 600 presentato nel Parag. 6.3.5. Il range di misura della concentrazione del benzene è compreso tra 0 e 300 ppb, con un limite di rilevabilità pari a  $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Fornisce i risultati della misurazione con una risoluzione temporale di 15 minuti, mentre nella scheda tecnica non sono indicati gli intervalli di funzionamento ottimale rispetto alla temperatura e all'umidità. Non sono specificati i consumi dello strumento ma è indicata solo la tipologia di rete elettrica a cui collegare lo strumento (la 220-240 V), mentre è dotato di una memoria interna per il salvataggio dei dati misurati e di una porta rs 232 per lo scaricamento degli stessi su dispositivi di memorizzazione esterni. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo è di circa 30000 €.

### *Environnement VOC72M*



Figura 58: immagine indicativa dello strumento

L'Environnement VOC72M è uno strumento per la misurazione del benzene basato sulla gascromatografia associata ad un rilevatore di fotoionizzazione, che rispetta i principi della norma UNI EN 14662:2015. Misura la concentrazione di inquinante fino ad un massimo di  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con un limite inferiore di rilevamento pari a  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Il tempo di risposta dello strumento è programmabile su 10, 12, 15, 20 o 30 minuti. È garantito il suo funzionamento per intervalli di

temperatura compresi tra 5°C e 35°C mentre non ci sono riferimenti a range di umidità da rispettare. Le dimensioni di questo strumento sono 60 cm x 48 cm x 13 cm, con un peso di circa 13 kg. Consuma una media di 130 VA (VoltAmpere), ed è dotato della porta RS 232 per lo scaricamento dei dati delle misurazioni svolte. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo è di circa 30000 €.

### *Sensore – Aeroqual series 500*



Figura 59: immagine indicativa dello strumento

Il sensore Aeroqual series 500, è uno strumento che misura la concentrazione di un gas (VOC, tra cui il benzene) sfruttando non una tecnologia certificata dalle norme UNI EN, ma utilizzando un sensore di tipo a semiconduttore che reagisce alla presenza del gas producendo una differenza di potenziale dalla quale si calcola la concentrazione del gas stesso. Dalla scheda tecnica relativa a questo sensore emerge che il range di misura della concentrazione del gas sia compreso tra 0 e 500 ppm con un limite minimo di rilevabilità di 1 ppm. La risoluzione temporale con cui lo strumento fornisce il dato è di 30 secondi. Dalle informazioni presenti sulla scheda tecnica sembra che questo possa operare in un range di temperatura compreso tra 0°C e 40°C in condizioni di umidità che oscillano tra il 10% ed il 90%. Dai contatti con gli enti ed i rivenditori è emerso che questi strumenti richiedano un calibrazione abbastanza frequente e siano caratterizzati da una vita utile media di 1 anno (sempre in funzione dell'uso che se ne fa). Il costo di questi sensori si aggira intorno a 1000 €.

Tabella XXXIV: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione trovata per la misurazione del benzene

<b>Immagine</b>				
<b>Strumento</b>	Aeroqual series 500	Environnement VOC72M	Sintech Spectras CG 955 serie 600	Sintech Spectras CG 955 serie 600
<b>Unità misura</b>	Range 0-500 ppm (risoluzione 1 ppm)	0-1000 µg/m <sup>3</sup> , limite di rilevamento 0,05 µg/m <sup>3</sup>	Da 0 a 300 ppb, limite di rilevabilità di 0,1 µg/m <sup>3</sup>	Da 0 a 300 ppb, limite di rilevabilità di 0,1 µg/m <sup>3</sup>
<b>Metodo misura</b>	Sensore a semiconduttore	Gasromatografia associata a rilevatore di fotoionizzazione	Il campione viene prima pompato, poi desorbito termicamente e poi analizzato attraverso la gascromatografia	Il campione viene prima pompato, poi desorbito termicamente e poi analizzato attraverso la gascromatografia
<b>Risoluzione temporale</b>	30 secondi	10, 12, 15, 20, 30 minuti	15 minuti	15 minuti
<b>Consumi</b>	Batteria ricaricabile	130 VA	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile	(220 - 240 V) Dato potenza non disponibile
<b>Azienda</b>	Aeroqual	Environnement	Sintech	Sintech
<b>Origine</b>	Web - Sito internet produttore	Web - Sito internet produttore	Sartec – Contatto diretto	Sartec – Contatto diretto
<b>Costo</b>	1000 €	Circa 30000 €	Circa 30000 €	Circa 30000 €

### 7.2.7 Benzo(a)Pirene

Di seguito verranno presentati uno a uno i diversi strumenti, individuati attraverso una ricerca personale attraverso il web e attraverso contatti telefonici con alcuni produttori, per la misura della concentrazione di benzo(a)pirene seguendo quelle che sono le indicazioni presenti nelle schede tecniche e/o i manuali di uso e manutenzione riferite allo strumento stesso.

#### *EcoChem PAS 2200 CE*



Figura 60: immagine indicativa dello strumento

L'EcoChem PAS 2200 CE è un analizzatore che permette un'analisi della concentrazione non seguendo le classiche procedure mostrate nelle UNI EN, ma usando una lampada a UV a cui il flusso d'aria prelevato viene sottoposto. Si usa una lunghezza d'onda particolare tale da influenzare soltanto con gli IPA totali (non misura la concentrazione del solo benzo(a)pirene) presenti nel flusso d'aria lasciando gli altri composti neutrali a questa fase. Gli IPA eccitati dalla radiazione emettono elettroni che sono rimossi attraverso un campo elettrico e la carica degli ioni positivi rimasti viene misurata con un elettrometro il cui segnale è proporzionale con la concentrazione di IPA. Misura un intervallo di concentrazione di IPA compreso tra 0 e  $4000 \text{ ng/m}^3$ , con un limite di rilevabilità di  $1 \text{ ng/m}^3$ . Il tempo di risposta dello strumento è di circa 10 secondi. È in grado di operare a temperature comprese tra  $5^\circ\text{C}$  e  $40^\circ\text{C}$ , ha la possibilità di lavorare sia tramite batteria al litio che collegato alla rete elettrica. Le dimensioni sono di circa  $7 \text{ cm} \times 18 \text{ cm} \times \text{cm}$ , con un peso di quasi 2 kg. Può memorizzare fino a 8000 dati che possono essere scaricati tramite porta RS 232. Dalle informazioni ottenute dai rivenditori di questa strumentazione il costo è di circa 16000 €.

Tabella XXXV: Riassunto delle caratteristiche principali della strumentazione trovata per la misurazione del benzo(a)pirene

Immagine								
Strumento	EcoChem PAS 2200 CE							
Unità misura	ng/m <sup>3</sup>							
Metodo misura	Radiazione UV							
Risoluzione temporale	10 secondi							
Consumi	Batteria al litio o collegato a rete elettrica 220V							
Azienda	EchoChem							
Origine	Sartec – Contatto diretto							
Costo	Circa 16000 €							

### 7.3 Analisi di letteratura: Articolo sul confronto tra sensore Aeroqual 500 e stazioni fisse in Scozia (C. Lin et al., 2014)

In questo paragrafo verrà presentato in breve un test, svolto in Scozia nel 2014, su due sensori di NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> dell'Aeroqual serie 500 dove si vuole evidenziare la bontà della misura ottenuta da sensori rispetto alle misure più precise ricavate da analizzatori degli stessi gas presenti in stazioni fisse di riferimento. L'esperimento prevedeva il posizionamento dei due sensori nei pressi di una stazione fissa di misura di qualità dell'aria, a cui è stata aggiunta della strumentazione specifica per la valutazione della temperatura e dell'umidità nei pressi degli strumenti. I dati raccolti dai sensori sono stati confrontati con quelli rilevati dagli analizzatori della stazione fissa e sono stati svolti dei confronti.

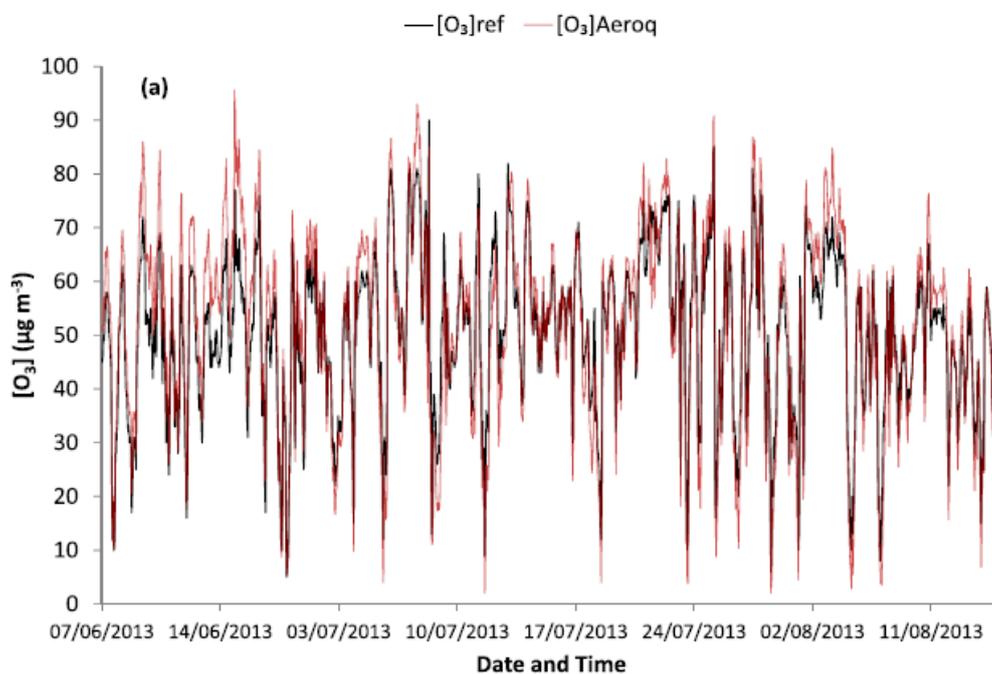


Figura 61: andamento delle concentrazioni di ozono misurate con la stazione fissa di riferimento e il sensore Aeroqual 500

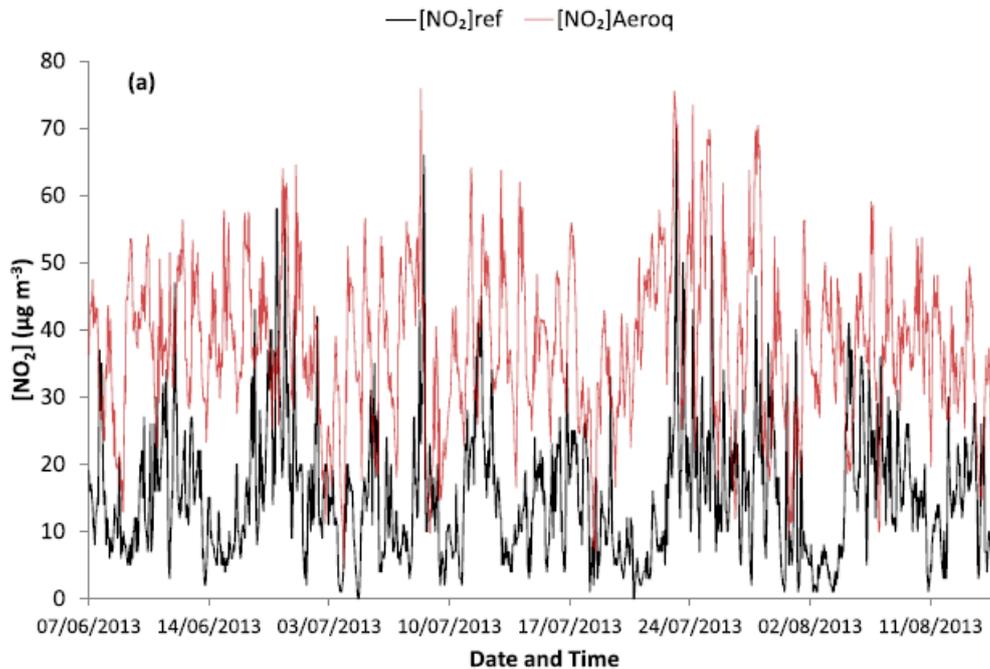


Figura 62: andamento delle concentrazioni di biossido di azoto misurate con la stazione fissa di riferimento e il sensore Aeroqual 500

Per quanto riguarda la misurazione dell'ozono si nota che i dati estratti dal sensore sono in linea con quelli dell'analizzatore. In particolare si è notato che il sensore tende a sovrastimare le misure sopra i  $43\mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre al di sotto di tale livello tende a sottostimarli, anche se in entrambi i casi la differenza è di qualche  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nel caso del biossido di azoto sono emerse delle forti differenze tra i le misure svolta attraverso il sensore e quelle dell'analizzatore. Si è resa necessaria la ricerca del motivo di questi comportamenti così diversi nella misura dei due gas, ed è stato notato che questa differenza non dipendeva né dalla variazione dell'umidità né dalla variazione della temperatura. Gli autori hanno provato a cercare l'origine del problema nella presenza di altri gas presenti in aria. Questa scelta è risultata corretta in quanto è emersa un'interferenza tra  $\text{O}_3$  e  $\text{NO}_2$  evidenziata da una forte correlazione tra l'ozono ed il biossido di azoto misurati con il sensore (Figura 63). A questo punto una parte del database delle misure ottenute è stata usata per verificare effettivamente l'esistenza di questa correlazione, mentre la parte restante è stata usata per la calibrazione dei dati. I risultati in Figura 64, mostrano una notevole corrispondenza tra i dati della stazione fissa misurante l' $\text{NO}_2$  e quelli del relativo sensore dopo la taratura.

Ciò che emerge da questo studio è che mentre un sensore di  $\text{O}_3$  usato singolarmente sembrerebbe essere in grado di fornire misure in linea con quelle ottenute da un analizzatore presente in una stazione fissa, non si può dire lo stesso di un sensore di  $\text{NO}_2$  (almeno di questo produttore). Infatti il sensore di biossido d'azoto usato singolarmente produce misure molto diverse da quelle di un analizzatore, e quindi si potrebbe escludere un suo utilizzo in campagne di misura. Avendo però notato la correlazione tra le misure di  $\text{NO}_2$  con l'ozono e avendo verificato la possibilità di calibrazione rispetto all'ozono stesso il sensore fornisce risultati in linea con la stazione fissa. Emerge quindi che l'uso di un sensore  $\text{NO}_x$  è strettamente collegato alla presenza di un sensore di ozono per poterne effettuare la calibrazione dei dati ottenuti.

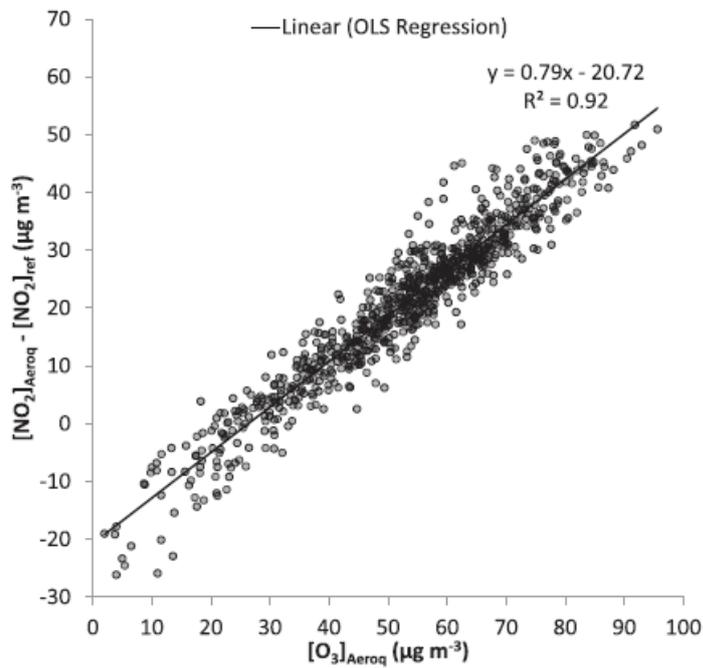


Figura 63: correlazione tra le misurazioni delle ossidi di azoto misurati con la stazione fissa e il sensore rispetto alla concentrazione di ozono misurato con il sensore Aeroqual 500

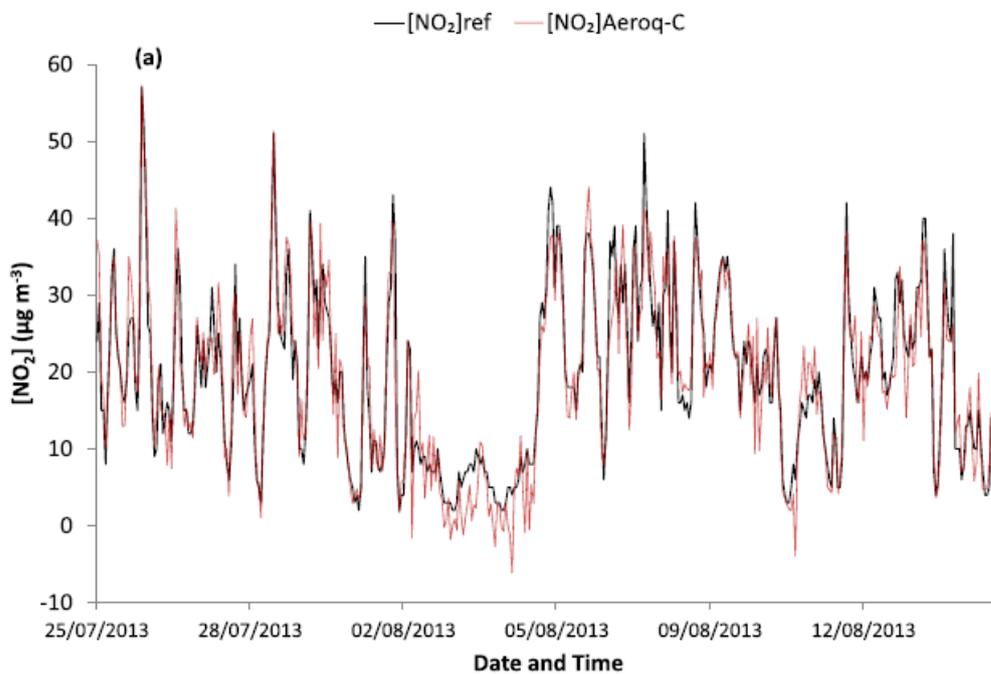


Figura 64: confronto tra la concentrazione di biossido di azoto misurato con la stazione fissa e la concentrazione del biossido di azoto misurato dal sensore Aeroqual 500 dopo la taratura

## 8. VALUTAZIONE DELLA STRUMENTAZIONE ANALIZZATA IN PRECEDENZA

In questo capitolo si vogliono cercare di evidenziare pregi e difetti della strumentazione, ottenuta dalle precedenti ricerche, rispetto a caratteristiche che si reputa possano influire particolarmente sulla qualità della misura finale, come già accennato nel Capitolo 5.

Uno degli obiettivi di questa tesi è di valutare se gli strumenti nati per essere utilizzati in siti di misurazione fissa (con limiti più stringenti della qualità del dato) possano essere utilizzati sui mezzi mobili, accettando una qualità del dato minore, ma comunque entro i limiti posti dalla direttiva europea per quanto riguarda le misurazioni indicative.

Gli elementi che influenzano una misura possono essere molteplici, infatti, oltre all'incertezza di carattere prettamente strumentale, esistono tanti altri fattori esterni che la influenzano. Tra i vari sono stati selezionati: temperatura, umidità, sistema di captazione ed movimento, inteso come trasporto dell'attrezzatura fino al luogo di misurazione. La scelta di tali parametri è strettamente legata all'uso degli strumenti presentati su di un mezzo mobile, perciò la scelta è ricaduta su quei parametri che sono stati ritenuti rappresentativi di questa particolare condizione.

Un approccio ideale al problema consisterebbe nel valutare questi parametri in modo tale da avere dei riscontri su cui operare delle scelte, in termini sia tecnologici che economici. La procedura in questione dovrebbe prevedere la messa in funzione della strumentazione analizzata (sia sensori che analizzatori). Essa dovrebbe rispettare i criteri di qualità di misurazione della concentrazione dei gas in siti fissi, ovvero in condizioni di clima controllato (sia temperatura che umidità), con sistemi di captazione rispondenti alle norme UNI EN in vigore e posizionati su superfici che garantiscano una elevata stabilità allo strumento.

A questo punto si possono valutare i risultati della misurazione, rispetto ad un flusso d'aria con concentrazioni di gas noti oppure procedendo alla captazione di aria dell'ambiente esterno, e confrontare i risultati con le stazioni di riferimento più vicine al punto di misura. I passaggi successivi potrebbero prevedere il variare di questi parametri, inizialmente uno alla volta, successivamente in contemporanea, fino ad arrivare a prove in campo. Si potrebbe ipotizzare di far variare le temperature passando da condizioni molto fredde a molto calde, per l'umidità si potrebbe applicare lo stesso ragionamento, ovvero passare da condizioni secche a condizioni prossime alla saturazione. Tutto ciò permetterebbe di capire in quale maniera questi incidano sulla qualità della misura finale ed, in particolare, se rientrano nei limiti definiti per le misurazioni di carattere indicativo.

Da queste valutazioni si potrebbe far emergere la possibilità o meno di usare tali strumenti in un mezzo mobile e/o gli eventuali accorgimenti da assumere per un loro ipotetico utilizzo. Avendo preso in considerazione due tipologie di strumenti, caratterizzati da tecnologie differenti, quanto detto sopra potrebbe farne emergere alcune limitazioni, soprattutto per quanto riguarda la qualità della misura finale.

Dal momento che questo particolare approccio richiedeva la possibilità di avere uno o più strumenti su cui svolgere tali prove, si è deciso di affrontare il problema in maniera diversa. Per prima cosa gli strumenti trovati sono stati raccolti in una tabella, nella quale sono stati suddivisi in base ai gas misurati, alla tecnologia utilizzata e agli elementi analizzati (temperatura, umidità, sistema di captazione e movimento). Viene loro assegnato un voto da 0 a 3, in base al comportamento che lo strumento possiede rispetto a quel particolare parametro. Per 0 si intende un dato non disponibile.

Per 1 si intende un comportamento scadente, ovvero la qualità della misura dello strumento risente molto della variazione del determinato parametro e non rientra nei limiti di qualità imposti dalla direttiva europea. Per 2 si intende un comportamento intermedio, ovvero la qualità della misura dello strumento risente della variazione del determinato parametro, ma rientra nei limiti di qualità della misura imposti per misurazioni in siti fissi. Per 3 si intende un comportamento buono, ovvero la qualità della misura strumento risente della variazione del determinato parametro ma rientra nei limiti di qualità della misura, imposti per misurazioni indicative.

Le fonti di queste informazioni sono state reperite tramite la lettura di alcuni articoli scientifici, il confronto diretto con tecnici ARPA, del CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche) e con i produttori/rivenditori di queste strumentazioni.

Dagli articoli scientifici sono state estratte informazioni rispondenti i criteri sopracitati, invece ai tecnici e ai rivenditori/produttori consultati sono state rivolte domande specifiche. È stato richiesto in maniera particolare se fossero state riscontrate anomalie nella misura finale riguardi i parametri di temperatura, di umidità, di sistema di captazione e, per gli strumenti usati su mezzi mobili, di movimento. L'ARPA Piemonte è stata contattata per prima, poiché molti degli analizzatori che sono stati presentati nei capitoli precedenti sono stati utilizzati nelle loro stazioni fisse e nei mezzi mobili. Ai tecnici è stato chiesto se nella loro esperienza di uso della suddetta strumentazione fossero emerse delle criticità, rispetto ai parametri considerati e se potessero influenzare la qualità della misura finale fornita. Nella risposta ricevuta emerge chiaramente che questi parametri non influenzano in maniera importante le misurazioni ottenute, a patto che, dovunque siano ubicati, gli strumenti di misura operino in condizioni di temperatura e di umidità controllate.

Ciò può essere tradotto con un punteggio compreso tra il 2 ed il 3, in base al luogo dove questi sono utilizzati (se stazione fissa o mezzo mobile). È stato, però, specificato che laddove venisse a mancare questa condizione di clima controllato, quanto appena detto non è più vero o, meglio, hanno avuto esperienza di un malfunzionamento del sistema di climatizzazione nel periodo estivo che ha portato a una deriva strumentale tale da dover annullare le misure. Tutto questo potrebbe comportare un punteggio pari a 1. Riguardo i sistemi di captazione dei gas è stato affermato che se rispondono ai limiti delle norme UNI EN generano interferenze minime con la misura, si potrebbe associare a questi casi un punteggio pari a 3. Il punteggio potrebbe scendere se ciò non dovesse essere rispettato, anche se, da quanto emerso, l'incidenza sulla qualità di misura di questo parametro non dovrebbe essere, comunque, tale da uscire dai limiti imposti dalla direttiva europea e dal decreto legislativo italiano. Per quanto riguarda, infine, il problema dello spostamento dell'analizzatore su mezzo mobile non emergono particolari problemi, poiché dopo ogni spostamento è prevista una calibrazione e una verifica strumentale prima dell'inizio della misurazione. Quindi, in base a questi elementi, si potrebbe assegnare un punteggio compreso tra 2 e 3.

Le stesse domande sono state poste ai ricercatori del CNR che si occupano di qualità dell'aria e, per quanto riguarda gli analizzatori, sono stati ribaditi gli stessi concetti espressi sopra. In particolare è stata sottolineata la necessità di far operare gli strumenti in climi controllati, sia che si trovino in sito fisso che nel moving lab. Hanno specificato che è importante, perché questi strumenti posseggono delle curve di correzione delle misure rispetto a temperatura e umidità, per variazioni limitate delle stesse. Si rischia, altrimenti, di ottenere misure che si discostano dai criteri di qualità ricercati. È stata fornita qualche informazione in più riguardo alla tecnologia dei sensori, infatti è emerso che questi, grazie ad alcuni test da loro svolti, mostrino un funzionamento discreto per

intervalli di temperatura e umidità non estremi; si potrebbe dare un punteggio pari a 1 o 3. Rispetto ai sistemi di captazione non sono emerse particolari indicazioni, anche se a questo parametro si potrebbe ascrivere il problema dell'interferenza con altri gas presenti in aria. Infatti gli analizzatori prevedono un filtraggio del campione d'aria, cosa non prevista dal sensore. In base al gas misurato potrebbero verificarsi delle interferenze più o meno rilevanti sulla misura finale. Uno dei punti forti di questa tipologia di strumenti è la possibilità di spostarli senza particolari vincoli. Per questo specifico parametro si potrebbe dare un punteggio compreso tra 2 e 3.

Sono stati rivolti, infine, gli stessi quesiti ai produttori/rivenditori di strumentazione circa la misurazione della concentrazione dei gas in aria. Anche in questo caso le risposte date rispetto agli analizzatori sono in linea con quelle dei tecnici dell'ARPA e del CNR, segno che la tecnologia degli analizzatori è ormai consolidata. Riguardo i sensori le risposte sono rimaste in linea con quelle riportate precedentemente.

Tutti hanno rimarcato che questa tecnologia è più adatta a fornire degli andamenti della concentrazione dei gas e non delle misure simili a quelle fornite dagli analizzatori. I fattori come l'umidità e l'interferenza con altri gas influenzano molto le prestazioni di questi dispositivi. In molti hanno sottolineato il problema della vita utile dello strumento attestata mediamente ad un anno, alla fine del quale si evidenzia una deriva strumentale tale da doverlo sostituire.

Quanto emerso fino ad ora viene esposto nelle tabelle seguenti.

Per rendere più chiaro il punteggio associato per ogni parametro si è deciso di usare un scala di colori semaforica secondo il seguente criterio: il colore bianco per un punteggio pari a 0, il colore rosso per un punteggio pari a 1, il colore giallo per un punteggio pari a 2 e il colore verde per un punteggio pari a 3.

Tabella XXXVI: Corrispondenza tra colore, punteggio e relativo significato

N.d.	0	Dato non disponibile
	1	la qualità della misura strumento risente molto della variazione del determinato parametro e non rientra nei limiti di qualità imposti dalla direttiva europea
	2	la qualità della misura strumento risente della variazione del determinato parametro ma rientra nei limiti di qualità della misura imposti per misurazioni in siti fissi
	3	la qualità della misura strumento risente della variazione del determinato parametro ma rientra nei limiti di qualità della misura imposti per misurazioni indicative

\* indica che dalle informazioni fornite dai tecnici ARPA Piemonte questi strumenti non risentono di questo parametro a patto di essere collocati in ambienti a temperatura e umidità controllata se ciò è mantenuto il punteggio può salire a 3. Le uniche interferenze possono sorgere nel caso di guasti del sistema di climatizzazione (soprattutto in periodo estivo) che porta a invalidazione del dato. In tal caso il punteggio può scendere a 1.

\*\* Giudizi basati sulle informazioni presenti in MARESCOTTI DANIELE, *Zero IPA*, Narcissus.me, 2015

Gas	Immagine	Strumento	Tipologia strumento	Sensibilità da manuale	Temperatura	Umidità	Sistema di captazione	Movimento
NO/NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>		Analizzatore di ossido di azoto / di gas / ORP / portatile	Sensore	N.d.	N.d.	N.d.	Può risentire della presenza di altri gas presenti in aria, in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		Aeroqual series 500	Sensore	0,001 ppm			Risente presenza O3	
		Analizzatore di NO NO2 nox - THERMO - 42i	Analizzatore	0,4 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		Analizzatore di NH3 NO NO2 nox - THERMO - 17i	Analizzatore	0,4 ppb				
		TELEDYNE API 200A	Analizzatore	1 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		TELEDYNE API 200E	Analizzatore	0,4 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		TELEDYNE API T200	Analizzatore	0,4 ppb				
		Analizzatore di nox Horiba APNA-370	Analizzatore	0,5 ppb				
		SERINUS 40 OXIDES OF NITROGEN ANALYSER	Analizzatore	0,4 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		TELEDYNE MONITOR EUROPE ML 9841B	Analizzatore	0,5 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		ANALIZZATORE AUTOMATICO PER OSSIDI DI AZOTO NO-nox-NO2 e NH3 ENVIRONNEMENT mod. AC32e	Analizzatore	0,2ppb				

NB: \* indica che dalle informazioni fornite dai tecnici ARPA Piemonte questi strumenti non risentono di questo parametro a patto di essere collocati in ambienti a temperatura e umidità controllata se ciò è mantenuto il punteggio può salire a 3. Le uniche interferenze possono sorgere nel caso di guasti del sistema di climatizzazione (soprattutto in periodo estivo) che porta a invalidazione del dato. In tal caso il punteggio può scendere a 1.

Gas	Immagine	Strumento	Tipologia strumento	Sensibilità da manuale	Temperatura	Umidità	Sistema di captazione	Movimento
SO <sub>2</sub>		Aeroqual series 500	Sensore	0,01 ppm			Risente presenza O3 e NO2, in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		Model 311WP	Sensore	1 ppm			Risente presenza O3 e NO2, in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		Analizzatore di SO2 -THERMO- 43i	Analizzatore	1% del misurato o 1 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		SERINUS 50 SULPHUR DIOXIDE ANALYSER	Analizzatore	0,5 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		TELEDYNE API100A/100E	Analizzatore	1ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		TELEDYNE API M100E	Analizzatore	0,54 ppb				
		ANALIZZATORE AUTOMATICO PER ANIDRIDE SOLFOROSA SO2 ENVIRONNEMENT mod. AF22e	Analizzatore	0,4 ppb				

NB: \* indica che dalle informazioni fornite dai tecnici ARPA Piemonte questi strumenti non risentono di questo parametro a patto di essere collocati in ambienti a temperatura e umidità controllata se ciò è mantenuto il punteggio può salire a 3. Le uniche interferenze possono sorgere nel caso di guasti del sistema di climatizzazione (soprattutto in periodo estivo) che porta a invalidazione del dato. In tal caso il punteggio può scendere a 1.

Gas	Immagine	Strumento	Tipologia strumento	Sensibilità da manuale	Temperatura	Umidità	Sistema di captazione	Movimento
O <sub>3</sub>		Aeroqual series 500	Sensore	0,001 ppm			in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		Model 430	Analizzatore	2 ppb				Modello particolare progettato per essere portatile
		Serinus 10 ozone layer analyser	Analizzatore	0,5 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		MONITOR EUROPE ML 9810B	Analizzatore	0,001 ppm	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		TELEDYNE API 400/400A	Analizzatore	Nd	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		TELEDYNE API 400E	Analizzatore	0,6 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		THERMO ELECTRON 49i	Analizzatore	1 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		ANALIZZATORE AUTOMATICO PER O3 ENVIRONNEMENT mod. O342e*	Analizzatore	0,2ppb				
CO		Aeroqual series 500	Sensore	0,01 ppm			Risente presenza O3 e NO2, SO2 in base al grado di interferenza il punteggio può scendere a 1	
		SERINUS 30 CARBON	Analizzatore	0,1 ppm	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		TELEDYNE API 300/300A/300E	Analizzatore	0,04 ppm	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		THERMO ELECTRON 48i	Analizzatore	0,04 ppm	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	Dopo ogni spostamento si svolge verifica e calibrazione
		MONOXIDE ANALYSER CO12e*	Analizzatore	0,03ppm				

NB: \* indica che dalle informazioni fornite dai tecnici ARPA Piemonte questi strumenti non risentono di questo parametro a patto di essere collocati in ambienti a temperatura e umidità controllata se ciò è mantenuto il punteggio può salire a 3. Le uniche interferenze possono sorgere nel caso di guasti del sistema di climatizzazione (soprattutto in periodo estivo) che porta a invalidazione del dato. In tal caso il punteggio può scendere a 1.

Gas	Immagine	Strumento	Tipologia strumento	Sensibilità da manuale	Temperatura	Umidità	Sistema di captazione	Movimento
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		Aeroqual series 500	Sensore	1 ppm			Misura i VOC totali e non il benzene in maniera specifica	
		Sintech Spectras CG 855 serie 600	gascromatografo	0,4 µg/m <sup>3</sup>	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	
		Chromatotec Air Toxic GC 866	gascromatografo	0,01 ppb	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	
		Sintech Spectras CG 955 serie 600	gascromatografo	0,1 µg/m <sup>3</sup>	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	
		Environnement VOC72M	gascromatografo	0,05 µg/m <sup>3</sup>	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	

Gas	Immagine	Strumento	Tipologia strumento	Sensibilità da manuale	Temperatura	Umidità	Sistema di captazione	Movimento
B(a)P		TCR TECORA SENTINEL PM/CHARLIE	Rilevatore + campionatore	N.d.	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	
		TCR TECORA SENTINEL PM HV	Rilevatore	N.d.	*	*	Può scendere a punteggio 1 se non rispetta le norme UNI EN per i sistemi di captazione	
		EcoChem PAS 2200 CE	Analizzatore	1 ng/m <sup>3</sup>	**	**	**	**

NB: \* indica che dalle informazioni fornite dai tecnici ARPA Piemonte questi strumenti non risentono di questo parametro a patto di essere collocati in ambienti a temperatura e umidità controllata se ciò è mantenuto il punteggio può salire a 3. Le uniche interferenze possono sorgere nel caso di guasti del sistema di climatizzazione (soprattutto in periodo estivo) che porta a invalidazione del dato. In tal caso il punteggio può scendere a 1.

\*\* Giudizi basati sulle informazioni presenti in MARESCOTTI DANIELE, *Zero IPA*, Narcissus.me, 2015

Immagine	Strumento	Gas	Sensibilità da manuale	Temperatura	Umidità	Sistema di captazione	Movimento
	Reliasens 19-15 (CO, CO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, VOC, PM <sub>10</sub> , campi elettromagnetici...)	NO <sub>2</sub>	-			Risente presenza O3 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		SO <sub>2</sub>	-			Risente presenza O3 e NO2 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		O <sub>3</sub>	-				
		CO	-			Risente presenza O3, NO2, SO2 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		VOC	-				
	Turnkey Micro Monitoring Station (CO, CO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>x</sub> e SO <sub>2</sub> )	NO <sub>x</sub>	0,4 ppb			Risente presenza O3 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		SO <sub>2</sub>	0,4 ppb			Risente presenza O3 e NO2 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		O <sub>3</sub>	0,4 ppb				
		CO	40 ppb			Risente presenza O3, NO2, SO2 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
	Cairsens	NO <sub>2</sub>	20 ppb			Risente presenza O3 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		SO <sub>2</sub>	50 ppb			Risente presenza O3 e NO2 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		O <sub>3</sub>	20 ppb				
		CO	20 ppb			Risente presenza O3, NO2, SO2 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		VOC	10 ppb			Misura i VOC totali e non il benzene in maniera specifica	
	AQMesh	NO <sub>2</sub>	10 ppb			Risente presenza O3 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		SO <sub>2</sub>	10 ppb			Risente presenza O3 e NO2 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	
		O <sub>3</sub>	5 ppb				
		CO	5 ppb			Risente presenza O3, NO2, SO2 in base al grado di interferenza il punteggio può salire a 3	

Quello che emerge dalla classificazione appena svolta, è che, rispetto ai parametri presi in considerazione, la tecnologia degli analizzatori si presta meglio di quella dei sensori all'utilizzo su mezzi di misurazione mobili. Infatti considerando il giudizio finale di ogni strumento pari al parametro peggiore tra quelli analizzati, tutti i sensori portati come esempio mostrano problematiche che porterebbero ad una qualità della misura finale tale da non rispettare le condizioni poste dalla direttiva europea per quanto riguarda le misurazioni indicative.

Applicando lo stesso ragionamento agli analizzatori emerge globalmente che questi dovrebbero fornire, su mezzi di misurazione mobili, delle misure di qualità entro i limiti definiti per le misurazioni indicative, sempre considerando i parametri usati come riferimento. Il vero punto debole, che emerge per gli analizzatori, riguarda lo spostamento, infatti se non fosse prevista ogni volta una fase di ricalibrazione strumentale, si otterrebbero delle misure con un'incertezza tale da non rispettare i criteri di qualità della misura ricercati.

La temperatura e l'umidità non danno particolari interferenze, se opportunamente controllate tramite clima controllato. È molto importante che questo elemento sia tenuto in conto nella realizzazione del laboratorio mobile, altrimenti le valutazioni assegnate a questi particolari parametri dovrebbero essere riviste in negativo. Lo stesso ragionamento vale per il sistema di captazione, infatti, più ci si allontana dai sistemi che rispettano le norme tecniche, più la qualità del dato tende a peggiorare.

La valutazione data ai sensori, usati in strumenti singoli e in centraline multigas, ha tenuto conto sia delle informazioni fornite dal CNR e dai rivenditori/produttori, sia delle informazioni riscontrate in articoli scientifici, nei quali questi venivano testati. Da queste ultime fonti si evince che, in talune tipologie di sensori, si riscontri un'interferenza dei gas presenti in aria sulla misura svolta dallo strumento. Emerge soprattutto che le misure finali di NO e NO<sub>2</sub> risentano della presenza dell'O<sub>3</sub> presente nel campione d'aria analizzato, così come l'SO<sub>2</sub> sembrerebbe risentire dell'O<sub>3</sub> e dell'NO<sub>2</sub> presenti in aria. Questo, nella qualità finale della misura, è un elemento importante, poiché esiste un rischio concreto di ottenere dati molto discostati dai valori reali.

Tra le stazioni multigas spicca in particolare la stazione ReliaSENS 19-15 che, diversamente dagli altri sensori analizzati, ha espresso nella brochure tecnica le incertezze sulla misura finale di ogni sensore (Parag 7.2.5). Basandosi su questi valori e ipotizzando che il fattore di sicurezza usato per calcolarla sia sufficiente per comprendere anche le altre fonti esterne di errore che concorrono alla definizione dell'incertezza sulla misura finale, questo particolare strumento rientrerebbe nei limiti imposti per le misurazioni indicative dalla direttiva europea.

Per quanto riguarda i sensori usati per la misura della concentrazione del C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in aria emerge un limite, oltre a quanto fin qui detto, riguardante la selettività del gas. Essi misurano i VOC (Composti Organici Volatili) totali presenti in aria e non fanno una distinzione tra i diversi composti. Questo è limitante nell'ottica del raggiungimento dei criteri di qualità della misura fino ad ora ricercati. Riguardo la misurazione del benzo(a)pirene, l'opzione migliore sembra essere l'estrazione dal PM<sub>10</sub> e dal PM<sub>2,5</sub>, che comporta l'uso di strumenti e attrezzature ideali a laboratori o stazioni di misura fisse. L'unica alternativa trovata è l'analizzatore EcoChem PAS 2200 CE, che in base alle informazioni a disposizione potrebbe essere un'alternativa molto promettente, in quanto sembra essere sufficientemente resistente all'influenza della variazione della temperatura e dell'umidità, è di dimensioni contenute, quindi valido per essere facilmente spostato e la tecnologia che usa gli permette di essere selettivo rispetto alla misurazione degli IPA. L'unico problema è che

misura gli IPA totali e non distingue tra le diverse componenti, ma data la generale cancerogenicità di questi composti, tale elemento potrebbe essere considerato una condizione a favore di sicurezza. Questa valutazione operata, dal carattere qualitativo, da sola non può bastare per una scelta definitiva sullo strumento da utilizzare in un laboratorio mobile, però permette di escludere quelli che sicuramente già in partenza posseggono caratteristiche tali da non garantire le prestazioni richieste. Risulta, quindi, auspicabile realizzare una successiva fase di test in laboratorio ed in campo per potere in maniera effettiva confermare questi limiti e/o evidenziarne di diversi.

## 9. CONCLUSIONE

Lo scopo di questa tesi è stato quello di provare a comprendere se i sensori di gas low cost e gli analizzatori medium cost, usati tipicamente in stazioni fisse, possano essere presi in considerazione per svolgere misure in un laboratorio mobile, sempre che rispettino i limiti di qualità della misura imposti dalla direttiva europea 2008/50/CE. Per fare questo oltre ad una contestualizzazione di tipo normativo riguardo i metodi riconosciuti di misura della concentrazione dei gas in aria, è stato utile verificare quale strumentazione fosse utilizzata da un ente regionale (ARPA Piemonte) per avere un punto di riferimento da cui iniziare. Da questo passaggio è emerso che viene utilizzata pressoché la stessa strumentazione sia nelle stazioni fisse che in quelle mobili, in particolare per ciò che riguarda gli analizzatori dei gas, invece i sensori, se utilizzati, non vengono menzionati. La ricerca è poi proseguita cercando gli strumenti sia da fonti prevenienti dal web, sia dalla ricerca scientifica, sia contattando direttamente le aziende produttrici/rivenditrici. È stato notato che, per quanto riguarda gli analizzatori, la tecnologia si sia consolidata, come si evince dalle tabelle precedenti, nelle quali non emergono sostanziali differenze tra le proposte di aziende diverse. Per quanto riguarda i sensori, molte informazioni sono state ottenute riunendo le caratteristiche tecniche trovate sui siti internet dei produttori, negli articoli scientifici che ne comparavano il funzionamento in parallelo agli analizzatori e dai contatti presi con alcuni produttori. Emerge una diversa tecnologia del sensore rispetto all'analizzatore, infatti sfrutta l'elettrochimica e i semiconduttori per fornire il risultato della misura. Tutti i dati ottenuti sono stati riuniti, infine, in tabelle che riassumessero gli aspetti principali di ogni strumento analizzato. Si può quindi dire che, a oggi, la tecnologia dei sensori si trovi abbastanza in linea con quella degli analizzatori per quanto riguarda la sensibilità teorica di misura. Questo rende i sensori una soluzione valida per la misura di gas in situ, poiché forniscono una serie di vantaggi tra i quali rientrano le dimensioni ridotte, il non risentire dello spostamento da un luogo di misura all'altro, la manutenzione abbastanza semplice e i costi contenuti. Nonostante ciò sono caratterizzati da alcuni svantaggi che l'operatore che li sfrutterà in una campagna di misurazioni deve tenere in conto. Il primo riguarda la vita utile del sensore, infatti dalle ricerche svolte questa è indicata essere dell'ordine di grandezza di un anno (dove una delle cause riguarda la natura chimica con cui è svolta la misura). La seconda riguarda l'interferenza tra gas che può portare a misure non corrette, un esempio di ciò è presentato nell'articolo al Parag 7.3 nel quale emerge un'interferenza tra ozono e biossido di zolfo che, una volta nota, permette di correggere le misure di  $\text{NO}_x$  ricavate dal relativo sensore, ottenendone di nuove più corrette. È bene precisare che per poter fornire una valutazione più puntuale degli strumenti presentati sarebbe utile avere la possibilità di poterli usare in parallelo ad una stazione di riferimento e rispetto a quella valutarne i risultati.

Dal momento che ciò nella pratica è di difficile realizzazione (sia in termini di accesso alle stazioni fisse che nell'avere a disposizione i diversi strumenti), si è provato a ottenere un risultato simile attraverso una valutazione degli strumenti rispetto a temperatura, umidità, sistema di captazione e movimento, assegnando ad ognuno dei parametri un punteggio compreso tra 0 e 3, basandosi su contatti diretti con ARPA Piemonte, CNR, produttori e rivenditori. Da questo lavoro emerge che l'uso di analizzatori su un mezzo mobile permetterebbe di ottenere dei dati che rientrano nei limiti di qualità richiesti dalla direttiva europea in riferimento alle misurazioni indicative, nonostante gli analizzatori risentano in particolar modo dello spostamento fisico da un posto all'altro. Per i sensori, che usano tecnologie e specifiche di realizzazione che non rientrano nelle norme UNI EN, bisogna

verificare che l'incertezza di misura reale dello strumento rientri nei limiti imposti dalla direttiva europea per quanto riguarda le misure indicative. Quello che viene evidenziato dal lavoro svolto è come questi strumenti tendano ad avere almeno uno dei parametri presi come riferimento al di fuori dei limiti di qualità della misura, soprattutto per quanto riguarda i misuratori di concentrazione di ossidi di azoto, ciò è dovuto principalmente all'interferenza dell'ozono con il processo di misura. Degli altri gas si nota un caso analogo ma meno intenso rispetto ai sensori che misurano SO<sub>2</sub>, che risentono a loro volta della presenza di ossidi di azoto e ozono, mentre per gli altri gas non si evidenziano interferenze particolarmente rilevanti. In ogni caso questo elemento dell'interferenza dei gas sul processo di misura dei sensori è un elemento che non deve essere trascurato nella valutazione finale tra analizzatori e sensori. Nei primi questo problema tende a essere eliminato prevedendo una fase di filtrazione del campione d'aria prima che si proceda all'analisi vera e propria.

Nonostante le valutazioni fin qui espresse, esistono altri elementi che, anche se non influenzano direttamente la qualità della misura, è bene tenere presenti nella scelta sull'uso di un analizzatore piuttosto che di un sensore. Quest'ultimo rappresenta la vita utile dello strumento, infatti, come accennato sopra, ai sensori viene garantito mediamente il funzionamento per un anno prima che subentrino una deriva strumentale tale da renderne obbligatoria la sostituzione, per gli analizzatori lo stesso problema si presenta in maniera meno incisiva, ma su periodi di tempo più lunghi. Un altro elemento da considerare è la dimensione degli strumenti, infatti sensori e centraline multigas sono caratterizzate da dimensioni più contenute rispetto agli analizzatori di gas, mostrati nei capitoli precedenti. Anche il costo di questa attrezzatura risulta un elemento che deve essere tenuto in considerazione. I sensori, che sono degli strumenti low cost, richiedono una spesa che arriva fino a qualche migliaio di euro, mentre gli analizzatori, che in genere vengono caratterizzati come strumenti medium cost, richiedono spese che rientrano nell'ordine delle decine di migliaia di euro. Si parla quindi di circa un ordine di grandezza di differenza.

Basandosi sull'analisi e sulle considerazioni svolte, gli analizzatori si confermano la scelta più indicata per l'allestimento di un mezzo mobile, poiché globalmente sembrano essere quelli in grado di fornire una qualità dei dati in linea con le richieste della direttiva europea per ciò che riguarda la qualità dei dati che deve essere mantenuta per le misurazioni indicative. L'incertezza relativa agli strumenti, che nascono per essere usati nelle stazioni di monitoraggio fisse, non dovrebbe subire grandi variazioni nell'uso di questi in mezzi mobili, a condizione di usarli in modo usuale. Considerando anche gli elementi che influenzano l'incertezza di misura totale, i limiti imposti per le misurazioni indicative dovrebbero essere rispettati. Al contrario i sensori, basandosi su una tecnologia che di base parte con un'incertezza strumentale maggiore rispetto agli analizzatori, è probabile che superino i limiti richiesti dalla direttiva europea e ciò li rende inutilizzabili per gli scopi prefissati. Potrebbero essere utilizzati solamente ipotizzando che la componente dell'incertezza di misura, dovuta a errori dell'operatore, condizioni esterne e simili, sia prossima allo zero e di conseguenza si farebbe coincidere l'incertezza strumentale con quella della misura (cosa che potrebbe al massimo verificarsi in condizioni simili a quella di una stazione di misura fissa, ma comunque poco realistica). In alternativa si potrebbero utilizzare definendo queste misurazioni non solo indicative ma anche speditive e, quindi, intervenendo con un maggiore numero di misure o approfondendo la fisica del problema per sopperire a questa mancanza.

In conclusione l'uso di sensori o di analizzatori in un laboratorio di misura mobile dipende da quelle che sono le necessità circa la qualità dei dati che si vuole ottenere dal processo di misurazione. La

soluzione dei sensori può essere presa in considerazione se si vuole ottenere una situazione in cui ci si può muovere il più liberamente possibile senza avere problemi di spazio, in cui lo strumento non risenta più di tanto dello spostamento del mezzo, in cui si accettano le misurazioni indicative e speditive, che forniscano un andamento delle concentrazioni di gas, e in cui i costi siano contenuti. Se, al contrario, è necessario svolgere campagne di misurazione su un mezzo mobile, nel quale sono richieste misure indicative che rispettino i vincoli della Direttiva Europea e del D.Lgs. 155/2010, allora è preferibile puntare sugli analizzatori, tenendo sempre a mente che, nonostante diano una misura ottenuta seguendo le norme di riferimento e siano caratterizzati da una vita utile maggiore rispetto sensori, questi sono molto più sensibili al trasporto, la loro messa in attività può richiedere più tempo di un sensore e sono caratterizzati da costi maggiori.

## 10. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

1. RICHARD KAMENS et al., *The influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles*, 1988
2. GIANBATTISTA RESTELLI, GIANMARIA ZANDERIGHI, *Chimica dell'atmosfera e dell'inquinamento atmosferico*, Milano, Edizioni Unicopli, 2001
3. JOHN H. SEINFELD, SPYROS N. PANDIS, *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*, Hoboken, New Jersey, Wiley-Interscience, 2006
4. COLIN BAIRD, MICHAEL CANN, *Chimica ambientale*, Zanichelli, 2013
5. RUKSANA G., 2013, *Caratterizzazione di sensori di gas a semiconduttore*, Tesi di Laurea, Università di Padova, Facoltà di Ingegneria
6. C. LIN et al., *Evaluation and calibration of Aeroqual series 500 portable gas sensors for accurate measurement of ambient ozone and nitrogen dioxide*, 2014
7. ZAINAB YUNUSA et al., *Gas Sensors: A Review*, 2014
8. MARESCOTTI DANIELE, *Zero IPA*, Narcissus.me, 2015
9. XIAOBING PANG et al., *The impacts of water vapour and co-pollutants on the performance of electrochemical gas sensors used for air quality monitoring*, 2018
10. <http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/inquinanti/SO2.php>
11. <http://www3.arpa.marche.it/doc/htm/inquinamenti.htm>
12. <http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/salute/NOX.php>
13. <http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/salute/CO.php>
14. <http://www.cittametropolitana.torino.it/cms/ambiente/qualita-aria/rete-monitoraggio/relazioni-campagne-rilevamento>
15. [http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni\\_parma/capitoli/inquinanti/ossidi\\_di\\_azoto.htm](http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni_parma/capitoli/inquinanti/ossidi_di_azoto.htm)
16. [http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni\\_parma/capitoli/inquinanti/ossidi\\_di\\_carbonio.htm](http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni_parma/capitoli/inquinanti/ossidi_di_carbonio.htm)
17. [http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni\\_parma/capitoli/inquinanti/cov\\_e\\_idrocarburi.htm](http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni_parma/capitoli/inquinanti/cov_e_idrocarburi.htm)
18. <http://www.isprambiente.gov.it/files/aria/lineeguidaretimonitoraggio.pdf> (Linee guida ARPAT per il monitoraggio)
19. [http://www.enviropedia.org.uk/Acid\\_Rain/Nitrogen\\_Oxides.php](http://www.enviropedia.org.uk/Acid_Rain/Nitrogen_Oxides.php)
20. <https://www3.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>
21. <https://www.epa.gov/emc/emc-promulgated-test-methods>
22. <http://www.geocities.ws/acoslovich/sensgas/sensgas.htm>
23. <https://www.mavetec.it/blog-mavetec/item/380-la-rilevazione-gas-perche-e-come-farla>
24. <http://www.minambiente.it/pagina/gli-inquinanti>
25. <http://www.minambiente.it/pagina/principi-di-misura-degli-inquinanti>
26. [http://newweb.riminifiera.it/upload\\_ist/AllegatiProgrammaEventi/Fabio%20Romeo\\_835044.pdf](http://newweb.riminifiera.it/upload_ist/AllegatiProgrammaEventi/Fabio%20Romeo_835044.pdf)
27. <http://www.regione.piemonte.it/ambiente/aria/rilev/ariaday/ariaweb-new/index.php/it/anagrafica>
28. [https://www.repubblica.it/ambiente/2018/05/02/news/il\\_90\\_della\\_popolazione\\_mondiale\\_re\\_spira\\_aria\\_inquinata\\_7 mln\\_morti-195304000/](https://www.repubblica.it/ambiente/2018/05/02/news/il_90_della_popolazione_mondiale_re_spira_aria_inquinata_7 mln_morti-195304000/)

29. <http://www.sapere.it/sapere/strumenti/domande-risposte/scienza-tecnologia/temperatura-sigaretta-accessa.html>
30. [https://www.sbai.uniroma1.it/sites/default/files/Chimica%20ambientale\\_2\\_2017\\_18.pdf](https://www.sbai.uniroma1.it/sites/default/files/Chimica%20ambientale_2_2017_18.pdf)
31. <http://store.uni.com/catalogo/>

#### Siti strumentazione presentata

32. <http://www.orion-srl.it/it/prodotti/aria/analizzatore-di-no-no2-nox-thermo-42i>
33. <http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/M200A.pdf>
34. <http://eservices.teledyne-api.com/manuals/>
35. <http://www.teledyne-api.com/products/nitrogen-compound-instruments/t200>
36. <http://www.monitorlabs.com/9841b.asp>
37. <http://www.orion-srl.it/it/prodotti/aria/analizzatore-di-so2-thermo-43i>
38. [http://eservices.teledyne-api.com/manuals/04515F\\_100E.pdf](http://eservices.teledyne-api.com/manuals/04515F_100E.pdf)
39. [http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/Analizzatore\\_CO-TE48i.pdf](http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/Analizzatore_CO-TE48i.pdf)
40. <http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/M300E.pdf>
41. <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/49I>
42. <http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/M400E.pdf>
43. <http://www.monitorlabs.com/9810b.asp>
44. <http://www.zenzors.com/datablad/sheetbenzen1.PDF>
45. [http://www.chromatotec.com/dynamic2/IMG/pdf/tsp\\_a73\\_a74\\_a76\\_airtoxic\\_001e\\_100430\\_w.pdf](http://www.chromatotec.com/dynamic2/IMG/pdf/tsp_a73_a74_a76_airtoxic_001e_100430_w.pdf)
46. <http://www.tecora.com/it/ambiente-igiene-salute/1128-s.html>
47. <http://www.tecora.com/it/ambiente-igiene-salute/1115-charlie-hv.html>
48. [http://www.savonanews.it/fileadmin/archivio/savonanews/LI\\_2.010.01\\_\\_Skypost\\_PM\\_HV\\_-1.pdf](http://www.savonanews.it/fileadmin/archivio/savonanews/LI_2.010.01__Skypost_PM_HV_-1.pdf)
49. [http://www.environnement.it/34/44/AC32e\\_Analizzatore\\_di\\_Ossidi\\_azoto\\_\(NO,\\_NO2,\\_NO\\_X\),\\_tecnologia\\_a\\_chemiluminescenza.htm](http://www.environnement.it/34/44/AC32e_Analizzatore_di_Ossidi_azoto_(NO,_NO2,_NO_X),_tecnologia_a_chemiluminescenza.htm)
50. <http://www.opus-automazione.it/product/analizzatore-di-nox-horiba-apna-370>
51. <https://www.ecotech.com/product/gases/ambient-trace/nitrogen-dioxide>
52. <http://www.orion-srl.it/it/prodotti/aria/analizzatore-di-nh3-no-no2-nox-thermo-17i>
53. <https://www.aeroqual.com/product/nitrogen-dioxide-sensor-0-1ppm>
54. [http://www.environnement.it/51/76/AF22M\\_Analizzatore\\_monitoraggio\\_qualit%C3%A0\\_a\\_ria\\_IMMISIONI\\_fluorescenza\\_UV\\_acido\\_solfidrico.htm](http://www.environnement.it/51/76/AF22M_Analizzatore_monitoraggio_qualit%C3%A0_a_ria_IMMISIONI_fluorescenza_UV_acido_solfidrico.htm)
55. <http://www.directindustry.it/prod/nova-analytical-systems/product-15576-1799803.html>
56. <https://www.ecotech.com/product/gases/ambient-trace/so2-analyser>
57. <https://www.aeroqual.com/product/ozone-sensor-0-10ppm>
58. [http://www.environnement.it/57/131/CO12e\\_Analizzatori\\_di\\_Monossido\\_di\\_Carbonio\\_\(CO\)\\_\\_\(opzione\\_CO2\)\\_tecnologia\\_NDIR.htm](http://www.environnement.it/57/131/CO12e_Analizzatori_di_Monossido_di_Carbonio_(CO)__(opzione_CO2)_tecnologia_NDIR.htm)
59. <https://www.ecotech.com/product/gases/ambient-trace/co-analyser>
60. <https://www.aeroqual.com/product/carbon-monoxide-sensor-0-25ppm>
61. [http://www.environnement.it/65/42/O342M\\_\\_O342e\\_Analizzatore\\_di\\_Ozono\\_\(O3\)\\_tecnologia\\_ad\\_assorbimento\\_UV.htm](http://www.environnement.it/65/42/O342M__O342e_Analizzatore_di_Ozono_(O3)_tecnologia_ad_assorbimento_UV.htm)
62. <https://www.ecotech.com/product/gases/ambient-trace/ozone-analyser>
63. <http://www.teledyne-api.com/products/process-ozone-instruments/430>

64. <https://www.aeroqual.com/product/ozone-sensor-0-10ppm>
65. <http://www.altechusa.com/mms-multiparameter-micro-monitoring-station.html>
66. <http://www.airmonitors.co.uk/AQMesh-Combo>
67. [http://cairpol.com/wp-content/uploads/2017/05/Cairpol\\_real\\_time\\_pollution\\_monitoring\\_sensors\\_EN\\_1116.pdf](http://cairpol.com/wp-content/uploads/2017/05/Cairpol_real_time_pollution_monitoring_sensors_EN_1116.pdf)
68. <https://www.eurotech.com/attachment/datasheet?id=121&format=A4>
69. <https://www.envirocon.co.za/pdf/GC955-600%20BTX.pdf>
70. [http://www.environment.it/46/54/VOC71M\\_\\_VOC72M\\_monitoraggio\\_idrocarburi\\_aromatici\\_BTEX\\_e\\_PRECURSORI\\_DELL%E2%80%99OZONO.htm](http://www.environment.it/46/54/VOC71M__VOC72M_monitoraggio_idrocarburi_aromatici_BTEX_e_PRECURSORI_DELL%E2%80%99OZONO.htm)
71. <https://www.aeroqual.com/product/voc-sensor-0-500ppm>
72. <https://www.ecochem.biz/Particles/PASCompact.php>

## **11. RINGRAZIAMENTI**

Vorrei ringraziare la Professoressa Clerico e Matteo Bo per l'aiuto e la disponibilità dimostrati in questi mesi di lavoro per la redazione della Tesi.

Un grazie a mia madre, mio padre e mia sorella e tutti i miei familiari per il sostegno morale, l'amore e la pazienza dimostratimi lungo tutto il mio percorso universitario.