

**POLITECNICO DI TORINO**

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale  
in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili**

Tesi di Laurea Magistrale

**Misurazione accurata di tracce di  
metanolo in fase gas**



**Relatore**

prof. Guido Sassi

**Candidato**

Annamaria Gaeta

Novembre 2023



# Indice

Elenco delle figure .....	2
Elenco delle tabelle.....	3
<b>1 Introduzione .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Materiali e tecniche .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Metanolo e le sue applicazioni .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 Tecniche di analisi .....</b>	<b>13</b>
<b>3 Sensori.....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Rivelatori a fotoionizzazione .....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Sensori elettrochimici.....</b>	<b>27</b>
<b>3.3 Sensori di ossido di metallo.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4 Sensori ottici.....</b>	<b>32</b>
<b>3.5 Portatile o micro - gascromatografo .....</b>	<b>33</b>
<b>4 Standard.....</b>	<b>37</b>
<b>5 Campionamento .....</b>	<b>49</b>
<b>6 Conclusioni .....</b>	<b>55</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>57</b>



## Elenco delle figure

**Figura 2.1.** Cella per spettroscopia fotoacustica

**Figura 2.2.** Diagramma schematico del sistema FTIR

**Figura 2.3.** Sistema 2D-GC utilizzato per raccogliere e misurare idrocarburi ossigenati e non ossigenati in ambiente. I simboli sono i seguenti: regolatore di flusso FC; Vs e V, valvole a sei vie; Rivelatore di ionizzazione di fiamma FID; Spettrometro di massa MS

**Figura 2.4.** Spettrometro di massa della chimica di trasferimento di protoni

**Figura 2.5.** Diagramma di flusso concettuale del metodo di recupero dei gas traccia ANNI (Artificial Neural Network for IASI). IASI = Interferometro atmosferico a infrarossi

**Figura 3.1.** Rivelatore a fotoionizzazione

**Figura 3.2.** Sensore amperometrico

**Figura 3.3.** Struttura schematica di un dispositivo sensore NO<sub>2</sub>, in cui si trova una pellicola spessa WO<sub>3</sub> depositata su un substrato di allumina dotato di una coppia di microelettrodi a pettine

**Figura 3.4.** Rappresentazione schematica del sensore di tipo odore a film spesso SnO<sub>2</sub>

**Figura 3.5.** Cella del sensore ottico

**Figura 3.6.** Microconcentratore planare per benzene

**Figura 4.1.** accreditamento, certificazioni, tracciabilità

**Figura 4.2.** Schema di ReGaS2. MFCd1 è il controller del flusso di massa che controlla il flusso di diluizione, MFCc è il controller del flusso di massa che controlla il flusso portante, MFM è il flussometro massico che misura il flusso totale. PrC è il regolatore di pressione che controlla a monte la pressione in ingresso al forno e per la diluizione

**Figura 4.3.** Schema del dispositivo compatto dell'INRIM per la generazione di miscele di gas VOC in tracce

**Figura 4.4.** Schema di diluizione

**Figura 5.1.** Diagramma schematico della configurazione sperimentale per la calibrazione del catalizzatore e il campionamento dell'aria

**Figura 5.2.** Schema del sistema di introduzione del campione: 1 ago di siringa; 2 adsorbente; 3 lana di vetro; 4 molla; 5 foro di uscita; 6 setto; 7 tubo di vetro sigillato

## **Elenco delle tabelle**

**Tabella 2.1.** Concentrazioni di metanolo all'interno e all'esterno dell'atmosfera

**Tabella 2.2.** Concentrazioni di metanolo in campo atmosferico

**Tabella 2.3.** Concentrazioni di metanolo in campo alimentare

**Tabella 2.4.** Valori relativi all'accuratezza all'interno e all'esterno dell'atmosfera

**Tabella 2.5.** Valori relativi all'accuratezza in campo atmosferico

**Tabella 2.6.** Valori relativi all'accuratezza in campo alimentare

**Tabella 3.1.** Caratteristiche principali dei rivelatori a fotoionizzazione

**Tabella 3.2.** Caratteristiche principali dei sensori elettrochimici

**Tabella 3.3.** Caratteristiche principali dei sensori di ossido di metallo

**Tabella 3.4.** Caratteristiche principali dei sensori ottici

**Tabella 3.5.** Caratteristiche principali dei gascromatografi portatili



# Capitolo 1

## Introduzione

Per una comprensione più approfondita delle sfide legate alla misurazione delle tracce di metanolo in fase gas, consideriamo un processo generico che fungerà da struttura per l'analisi. Questo processo coinvolge diverse fasi fondamentali per garantire misurazioni accurate. Le tracce in questione consistono in concentrazioni estremamente basse di analiti, spesso espresse in parti per miliardo (ppb) o parti per milione (ppm), il che rende le misurazioni complesse e mette in gioco l'accuratezza.

Prima di addentrarci nei dettagli delle sfide relative alla misurazione, iniziamo dalle basi, partendo da una matrice che contiene metanolo, poiché ciò costituirà un passo fondamentale per raggiungere un valore di misurazione finale accurato.

In relazione alla matrice, due concetti chiave sono il "valore atteso" e l'"incertezza", i quali variano in base all'applicazione specifica. Questi parametri legano la matrice allo strumento di misurazione e, a loro volta, influenzano il processo di campionamento. Il campionamento può avvenire in tempo reale (campionamento online) o in momenti successivi (campionamento offline). Quando la concentrazione del campione è significativamente inferiore al limite di rilevamento dello strumento, diventano necessarie tecniche di preconcentrazione per aumentare la concentrazione dell'analita.

Procedendo nella catena di misurazione, giungiamo alla fase degli strumenti. Un parametro chiave in questa fase è il "limite di rilevamento", che rappresenta la concentrazione minima che uno strumento può rilevare in modo affidabile. Gli strumenti vengono tarati utilizzando standard di riferimento. Gli elementi chiave degli standard di riferimento includono la concentrazione, che serve come punto di riferimento, e la stabilità, ossia quanto il valore standard rimane costante nel tempo.

Infine, giungiamo al valore di misurazione finale, che viene rappresentato da un valore numerico legato a una unità di misura specifica e un valore di "accuratezza". In sostanza, l'accuratezza ci dice quanto possiamo fidarci del valore finale ottenuto.

In sintesi, il processo di misurazione delle tracce di gas in fase gassosa è complesso e coinvolge molteplici fasi, ciascuna delle quali richiede attenzione ai dettagli e all'accuratezza. La scelta degli strumenti e delle tecniche dipenderà dall'applicazione specifica e dalle esigenze di misurazione, rendendo il processo di misurazione di tracce in fase gassosa una sfida ancora impegnativa, specialmente quando si considerano le basse concentrazioni coinvolte.

La misurazione delle tracce di metanolo è essenziale per il monitoraggio atmosferico, per valutare la qualità dell'aria in ambienti interni e per l'analisi del respiro.

Il metanolo viene misurato in campo atmosferico perché è uno dei composti organici volatili (VOC) più emessi e abbondanti nell'atmosfera terrestre. A causa della sua influenza sulla fotochimica troposferica, contribuisce alla produzione di ozono troposferico e la produzione di formaldeide dopo l'ossidazione da parte di radicali come l'OH. Il metanolo è diventato oggetto di molti studi di letteratura, portando l'attenzione sui meccanismi di emissione, sugli studi di modellazione per derivare le chiusure del budget globale del metanolo, sulle misurazioni sul campo e su aeromobili [1].

Programmi come il Global Atmosphere Watch (GAW), gestito dall'Organizzazione Mondiale della Meteorologia (WMO), si concentrano sulla raccolta di dati e sul monitoraggio dell'atmosfera terrestre, tenendo conto delle fonti naturali e antropiche di metanolo. L'obiettivo principale del GAW è quello di raccogliere dati a lungo termine e di

alta qualità relativi alla composizione chimica dell'atmosfera, ai gas serra, agli inquinanti atmosferici, agli aerosol e ad altre variabili atmosferiche chiave.

In particolare, il GAW è un programma globale che coinvolge numerose stazioni di monitoraggio distribuite in tutto il mondo, che raccolgono dati atmosferici su base continua o periodica per monitorare le variazioni atmosferiche a livello globale. Esso, si concentra sulla misurazione e sul monitoraggio dei gas serra, come il biossido di carbonio (CO<sub>2</sub>) e il metano (CH<sub>4</sub>), nonché su inquinanti atmosferici come l'ozono troposferico e il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>). Questi dati sono fondamentali per comprendere i cambiamenti climatici e la qualità dell'aria. Il GAW coinvolge molte nazioni e organizzazioni internazionali che collaborano per monitorare e comprendere l'atmosfera terrestre. Questa collaborazione è essenziale per affrontare le questioni globali legate al clima e all'inquinamento atmosferico. In sintesi, il Global Atmosphere Watch (GAW) è un programma internazionale che si impegna nel monitoraggio e nella raccolta di dati sull'atmosfera terrestre per migliorare la comprensione dei cambiamenti climatici, della composizione atmosferica e dell'inquinamento atmosferico a livello globale. I dati raccolti dal GAW sono fondamentali per guidare le politiche ambientali e la ricerca scientifica in questi settori critici.

Il metanolo è un composto chimico che può essere presente nell'atmosfera a causa di una serie di fonti naturali e antropogeniche. Alcuni processi naturali possono generare metanolo, come le emissioni da piante e alberi o l'evaporazione di solventi naturali come il terpeno. I boschi e le foreste, ad esempio, possono essere fonti di metanolo a causa delle emissioni naturali da parte delle piante. Mentre, le attività umane come fonte significativa di metanolo nell'atmosfera includono la produzione di metanolo come chimico industriale, l'uso di metanolo come combustibile alternativo, e le emissioni dovute a processi industriali e alle operazioni di produzione.

Il metanolo fa parte dei composti organici volatili (VOC) che hanno varie fonti primarie e/o secondarie, tra cui la vegetazione terrestre, gli oceani, la combustione della biomassa, le emissioni antropogeniche e l'ossidazione di altri VOC [2]. I Composti Organici Volatili (VOC) sono una classe di sostanze chimiche organiche che possono evaporare facilmente in aria a temperatura ambiente e possono provenire da diverse fonti, tra cui materiali da costruzione e inquinamento indoor. Tra i materiali da costruzione, si hanno: pitture e vernici, durante e dopo l'applicazione, queste sostanze possono evaporare nell'aria interna, causando un aumento temporaneo della concentrazione di VOC nell'ambiente; rivestimenti per pavimenti, come moquette, linoleum e laminati; prodotti come sigillanti per finestre e porte, mastici e adesivi. Molti prodotti per la pulizia, detersivi e sgrassatori contengono metanolo come ingrediente. Tuttavia, in ambienti chiusi o scarsamente ventilati, in particolare quando i mobili sono nuovi, può essere utile assicurarsi di avere una buona ventilazione per ridurre la concentrazione di metanolo nell'aria e migliorare la qualità dell'aria interna. Inoltre, l'acquisto di mobili realizzati con materiali a bassa emissione di VOC può aiutare a limitare il rilascio di sostanze nocive nell'ambiente interno.

In ambito medico, al fine di predire determinate patologie o tumori, si esegue l'analisi dell'espriato che è un metodo in medicina per ottenere informazioni sullo stato clinico di un individuo monitorando i componenti presenti nell'espriato. In particolare, consiste nell'analisi di composti organici volatili, ad esempio nel test dell'alcool nel sangue, e possono essere applicati vari metodi analitici. L'identificazione e la quantificazione di potenziali biomarcatori di malattia possono essere viste come la forza trainante per l'analisi del respiro espriato. I biomarcatori sono sostanze chimiche specifiche presenti nell'aria espriata che possono essere indicative di determinate condizioni mediche o metaboliche [5]. Il metanolo può essere un biomarcatore in diversi casi: durante l'esposizione a prodotti chimici tossici, in alcune occupazioni o ambienti di lavoro, il metanolo può essere utilizzato come biomarcatore per l'esposizione a solventi o altre sostanze chimiche che contengono

metanolo (l'analisi del respiro può rilevare il metanolo come indicazione dell'esposizione a queste sostanze); in casi di intossicazione acuta da metanolo, l'analisi del respiro può essere utilizzata per misurare le concentrazioni di metanolo nell'aria espirata come parte di una diagnosi o di un monitoraggio clinico; in alcune ricerche scientifiche, il metanolo nell'aria espirata può essere utilizzato come indicatore di reazioni metaboliche o fisiologiche specifiche (ad esempio, le variazioni nelle concentrazioni di metanolo nell'aria espirata possono essere utilizzate per studiare i processi di metabolismo dell'alcol nel corpo umano). Il vino è una delle bevande alcoliche più diffuse in tutto il mondo. Il suo aroma è uno delle caratteristiche più importanti. Si riconoscono più di 800 composti volatili che ne influenzano la qualità. Generalmente, l'aroma rappresenta i prodotti sia biochimici che processi tecnologici durante la produzione del vino. Di solito, composti diversi si formano appartenenti a classi diverse a seconda della loro struttura chimica: alcoli, terpeni, esteri, acidi, aldeidi, lattoni, zolfo e composti azotati. Alcuni di essi sono già presenti nell'acino e sono contabilizzati come aroma primario, mentre altri si formano durante la fermentazione e l'affinamento per differenti tecnologie e/o processi biochimici. Ci sono diversi rapporti che hanno considerato quattro esteri, cioè, acetato di etile, acetato di isoamile, esanoato di etile ed ottanoato di etile, nonché due alcoli, cioè, alcoli isobutilici e isoamilici, come i principali contributori all'odore di base. La concentrazione di questi composti può variare notevolmente a seconda delle condizioni dell'ambiente, delle tecniche colturali, dello stato di maturazione dell'uva, del processo di vinificazione e delle tecniche di invecchiamento [6].

Si è appena esposta la necessità di misurare il metanolo, è importante ora considerare le sfide che ne derivano, esaminando nei prossimi capitoli i diversi ambiti in cui è importante la misurazione in traccia del metanolo (Capitolo 2.1), le tecniche di analisi con cui si effettuano le misurazioni (Capitolo 2.2), perché e quali sensori sono necessari utilizzare per monitorare i livelli di vapore di metanolo (Capitolo 3). Infine, ci soffermerà sull'importanza degli standard (Capitolo 5) e del campionamento (Capitolo 6).



## Capitolo 2

### Materiali e tecniche

#### 2.1 Metanolo e le sue applicazioni

Il metanolo, noto anche come alcol metilico, è il più semplice degli alcoli. La sua formula chimica è  $\text{CH}_3\text{OH}$  (o, abbreviata,  $\text{MeOH}$  o  $\text{MetOH}$ ). A temperatura ambiente, si presenta come un liquido incolore dall'odore caratteristico. È molto volatile ed estremamente infiammabile, ma la sua fiamma è invisibile. Inoltre, è completamente solubile in molti solventi organici, quali il cloroformio e l'acqua.

Il metanolo è utilizzato in diversi campi come:

- solvente (ad esempio per la diluizione di vernici e nella lucidatura dei mobili);
- reagente in processi chimici industriali;
- combustibile per motori (ad es. viene usato nei motori automobilistici, nei micromotori per il modellismo dinamico (aeromodellismo), miscelato con olio vegetale di ricino (in percentuali 5%-20%), oppure olii a base sintetica (in percentuale 2%-10%), eventualmente anche con una piccola percentuale di nitrometano (in percentuale 1%-25% al max.);
- come componente principale (60%) del Methacarn (un liquido fissativo alcolico);
- in Islanda viene utilizzato come mezzo di stoccaggio per l'energia elettrica geotermica, sintetizzato a partire da idrogeno ottenuto per idrolisi e da anidride carbonica;

Il metanolo è una sostanza tossica che può provocare la depressione del sistema nervoso centrale, mentre i suoi metaboliti, la formaldeide e l'acido formico, sono responsabili di danni al nervo ottico e alla retina. La dose letale per un essere umano varia da 0,3 a 1 grammo per chilogrammo di peso corporeo [7], motivo per cui è essenziale mantenerne un monitoraggio costante.

Per regolamentare l'esposizione al metanolo sul luogo di lavoro, l'Amministrazione per la Sicurezza e la Salute sul Lavoro (OSHA) ha stabilito un limite di esposizione consentito (PEL) di 200 parti per milione (ppm) in media su un periodo di 8 ore. Tuttavia, la quantità di metanolo presente nell'atmosfera è generalmente molto inferiore, dell'ordine di  $10^{-2}$  parti per miliardo (ppb). Nel respiro umano, i livelli normali di metanolo variano tra 48 e 258 ppb [28]. Nel contesto della produzione di vini, è importante notare che esistono limiti specifici per il contenuto di metanolo in base al tipo di vino. Attualmente, i limiti stabiliti sono di 250 milligrammi per litro (mg/l) per i vini bianchi e rosati, e di 400 mg/l per i vini rossi. Questi limiti si basano sull'osservazione del quantitativo naturale di metanolo presente nelle pectine dell'uva [26].

Inoltre, è fondamentale tenere presente che il metanolo è infiammabile, il che significa che i vapori possono formare una miscela esplosiva con l'aria. Il punto di infiammabilità del metanolo è di 11 °C, e i limiti di esplosione sono compresi tra il 5,5% e il 36,5% [27].

La misurazione del metanolo rappresenta una problematica, in primo luogo, il metanolo è una molecola estremamente piccola, il che significa che può penetrare attraverso qualsiasi apertura e diffondersi in qualsiasi poro. Il metanolo si diffonde rapidamente in quanto è altamente capace di permeare attraverso materiali porosi spesso utilizzati nei processi di

campionamento. Inoltre, il metanolo è altamente reattivo, il che significa che si decompone rapidamente e quindi ci sono grandi perdite. La reattività dipende dal tipo di materiali, ci sono quelli più reattivi e quelli meno (acciaio inossidabile, teflon o vetro che permettono di ridurre l'interazione del metanolo con determinate superfici). Infine, è anche una molecola polare, il che lo porta a interagire con superfici attraverso processi di adsorbimento.

Il metanolo è uno dei composti organici volatili (VOC) più comuni ed emessi nell'atmosfera terrestre, come anticipato nel Capitolo 1. Le caratteristiche principali che definiscono i composti organici volatili includono:

- Punto di ebollizione  $\leq 250^{\circ}\text{C}$  a 101,3 kPa: I VOC sono noti per avere punti di ebollizione relativamente bassi, il che significa che possono evaporare facilmente a temperature ambiente o leggermente superiori a pressione atmosferica standard.
- Tensione di vapore  $\geq 0,01$  kPa a 293,15 K: La tensione di vapore è una misura dell'evaporazione di una sostanza chimica a una determinata temperatura. Valori elevati indicano una tendenza alla volatilità e all'evaporazione rapida dei VOC nell'aria.
- Reattività e vita breve: I VOC sono noti per la loro reattività chimica e la loro vita breve nell'atmosfera. Possono essere soggetti a diverse reazioni chimiche con altri composti atmosferici e possono avere un impatto sulla chimica atmosferica e sulla formazione di inquinanti atmosferici.
- Frazioni atmosferiche di bassa quantità (pmol/mol  $\rightarrow$  nmol/mol): La concentrazione dei VOC nell'atmosfera è generalmente misurata in picomoli per mole (pmol/mol) o nanomoli per mole (nmol/mol), il che indica che sono presenti in quantità molto basse rispetto ad altri componenti dell'aria.

La presenza di composti organici volatili (VOC) nell'atmosfera può avere profonde implicazioni per la qualità dell'aria e l'ambiente. Questi composti possono contribuire alla formazione di inquinanti atmosferici, come l'ozono troposferico, e possono essere coinvolti nella creazione di nebbie fotochimiche e nell'inquinamento dell'aria indoor. Pertanto, il monitoraggio e la regolamentazione dei VOC rivestono un'importanza cruciale per preservare la salute umana e la qualità dell'ambiente.

A livello climatico, il metanolo può portare alla formazione di ozono troposferico ( $\text{O}_3$ ) nell'atmosfera. Questo ha impatti significativi sulla capacità ossidante dell'atmosfera, sul clima e sulla qualità dell'aria. L'ozono troposferico, se presente in quantità elevate, può contribuire all'inquinamento atmosferico e agli effetti sul cambiamento climatico.

Nei siti di monitoraggio dell'aria, le misurazioni dei VOC possono risultare complesse per diverse ragioni [15]:

- Interferenze di umidità e ozono: L'umidità nell'aria e la presenza di ozono possono interferire con le misurazioni dei VOC, rendendo difficile l'identificazione e la quantificazione accurata di queste sostanze. L'umidità può alterare la sensibilità degli strumenti di rilevamento, mentre l'ozono può reagire con i VOC, modificandone la composizione.
- Reattività con le superfici: I VOC sono noti per la loro reattività e possono adsorbirsi o reagire con le superfici degli strumenti di misurazione o dei campioni, causando perdite o alterazioni nei dati di misurazione.

In sintesi, i VOC, come il metanolo, svolgono un ruolo importante nella qualità dell'aria, nel clima e nell'ambiente. Il loro monitoraggio accurato è essenziale per comprendere e mitigare gli impatti ambientali e per regolamentare in modo efficace le emissioni di queste sostanze. Tuttavia, le sfide legate alle misurazioni dei VOC richiedono attenzione e precisione nei metodi di campionamento e analisi.

Due aspetti cruciali delle misurazioni che meritano di essere evidenziati sono il valore atteso e l'incertezza target. Il valore atteso è la capacità di misurazione dello strumento, mentre l'incertezza, quanto accurato e preciso è uno strumento, rappresenta un elemento essenziale di qualsiasi processo di misurazione ed è da tenere in considerazione quando si analizzano dati o si prendono decisioni basate su misurazioni.

Soffermandosi sui valori numerici, si osserva che concentrazioni di metanolo più alte sono rilevabili nell'indoor e in campo alimentare (Tabella 2.1, Tabella 2.2, Tabella 2.3).

Le concentrazioni di composti volatili nell'atmosfera, all'interno e all'esterno, di una sostanza chimica sono stati misurati in vari giorni e i valori più alti sono riportati nella Tabella 2.1. Allo stesso tempo, il respiro di una persona esposta a questa atmosfera (dentro e fuori il laboratorio) è stato analizzato e si evince che livelli piuttosto alti erano trovati nella persona che ha trascorso la maggior parte del suo tempo in laboratorio, lavorando con metanolo ed etanolo durante gli esperimenti HPLC.

**Tabella 2.1:** Concentrazioni di metanolo all'interno e all'esterno dell'atmosfera.

<b>Applicazioni</b>	<b>Range</b>
<b>Spazi interni</b>	$5,16 \cdot 10^{-2} - 1,6 \cdot 10^4$ ppb
<b>Analisi del respiro</b>	$3,8 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^2$ ppb

Nella Tabella 2.2, è evidente che il valore atteso del metanolo è inferiore a 5 ppb, approssimativamente intorno a  $10^{-2}$  ppb.

**Tabella 2.2:** Concentrazioni di metanolo in campo atmosferico.

<b>Applicazioni</b>	<b>Range</b>
<b>Atmosferica</b>	$10^{-2} - 5$ ppb

Il metanolo viene creato dalla pectina che è presente nella buccia dell'uva. I vini Merlot contengono percentuale di bucce e vinacce maggiore rispetto al Cabernet Sauvignon. Pertanto, infatti il livello di metanolo è più alto nel Merlot, come si osserva dalla tabella 2.3. La bassa concentrazione di metanolo nel Merlot Rose può anche essere spiegata con una macerazione più breve a contatto con la pelle era più corta, lasciando di conseguenza minori quantità di pectina disponibili per la produzione di metanolo.

**Tabella 2.3:** Concentrazioni di metanolo in campo alimentare.

<b>Applicazioni</b>	<b>Range</b>
<b>Alimentare</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cabernet Sauvignon (annata 2015 e 2016): rispettivamente <math>1,2 \cdot 10^5</math> - <math>1,83 \cdot 10^5</math> ppb, <math>1,37 \cdot 10^5</math> - <math>1,42 \cdot 10^5</math> ppb</li> <li>• Merlot (annata 2015 e 2016): <math>1,95 \cdot 10^5</math> - <math>2,43 \cdot 10^5</math> ppb e <math>6,6 \cdot 10^4</math> - <math>2,53 \cdot 10^5</math> ppb</li> </ul>

Così come le concentrazioni, è importante avere anche un'idea dei valori relativi all'accuratezza, come è mostrato nella Tabella 2.4, Tabella 2.5, Tabella 2.6.

I campioni standard sono stati preparati in due modi diversi in base a se si trattasse di piccoli o grandi volumi. I volumi dei campioni raccolti sono stati selezionati in modo che la variazione massima della concentrazione dell'analita non ha superato lo 0,2% e quindi l'errore potrebbe essere trascurato (Tabella 2.4).

**Tabella 2.4:** Valori relativi all'accuratezza all'interno e all'esterno dell'atmosfera.

<b>Applicazioni</b>	<b>Concentrazione metanolo</b>	<b>Incertezza</b>
<b>Spazi interni</b>	$1,6 \cdot 10^4$ ppb	0,2%
<b>Analisi del respiro</b>	$6 \cdot 10^2$ ppb	

Per quanto riguarda il campo atmosferico, il valore di incertezza target è del 5%, definito nel 2010 dall'organizzazione meteorologica mondiale (WMO).

**Tabella 2.5:** Valori relativi all'accuratezza in campo atmosferico.

<b>Applicazioni</b>	<b>Concentrazione metanolo</b>	<b>Incertezza</b>
<b>Atmosferica</b>	5 ppb	5%

Infine, per l'ambito alimentare è stata utilizzata una formula precisa per il calcolo dell'incertezza usando il fattore di copertura  $k = 2$ .

**Tabella 2.6:** Valori relativi all'accuratezza in campo alimentare.

<b>Applicazioni</b>	<b>Concentrazione metanolo</b>	<b>Incertezza</b>
<b>Alimentare</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>7,5 \cdot 10^4</math> ppb</li> <li>• <math>1,50 \cdot 10^5</math> ppb</li> </ul>	11% (rispettivamente 8250 ppb e 16500 ppb incertezza assoluta)

## 2.2 Tecniche di analisi

La scelta degli strumenti di misurazione è fortemente influenzata dall'applicazione specifica e dai requisiti di misurazione. In molte situazioni, diverse scale di grandezza richiedono strumenti diversi, ognuno caratterizzato da sensibilità, risoluzione e precisione adeguate alla portata della misura. La vasta varietà di strumenti e tecniche a disposizione consente agli operatori di selezionare l'approccio più idoneo per ottenere dati precisi e affidabili in ciascuna situazione specifica.

Tra le tecniche più comuni ci sono:

- Spettroscopia fotoacustica (PAS): Questa tecnica si basa sulla misura dell'energia sonora generata dall'assorbimento di luce da parte del metanolo. Quando il metanolo assorbe la luce, si riscalda e provoca la generazione di onde sonore, che possono essere rilevate e utilizzate per determinare la concentrazione di metanolo nell'aria.
- Spettroscopia infrarossa con trasformata di Fourier (FTIR): Questo metodo sfrutta la capacità del metanolo di assorbire luce infrarossa a lunghezze d'onda specifiche. Un interferometro FTIR misura l'assorbimento di luce infrarossa attraverso un campione gassoso contenente metanolo, consentendo di quantificare la sua concentrazione.
- Gascromatografia o cromatografia Liquida (GC o LC): Questi sono approcci basati sulla separazione dei componenti di un campione mediante cromatografia. La GC separa i componenti volatili in fase gassosa, mentre la LC li separa in fase liquida. La concentrazione di metanolo può essere determinata dalla misura delle aree dei picchi corrispondenti nella cromatografia.
- Spettroscopia di massa a ionizzazione chimica (CIMS): Questa tecnica coinvolge la ionizzazione del metanolo seguita dalla sua analisi mediante spettroscopia di massa. La quantità di metanolo è determinata dalla misura degli ioni prodotti.
- Interferometro del suono atmosferico a infrarossi (IASI): Questo strumento è utilizzato per la misurazione di gas atmosferici mediante interferometria. Sfrutta l'assorbimento di luce infrarossa da parte del metanolo per calcolare le concentrazioni nell'atmosfera.

Ognuna di queste tecniche ha i suoi vantaggi e le sue limitazioni, e la scelta della tecnica dipende spesso dalle specifiche esigenze dell'applicazione e dalla precisione richiesta nelle misurazioni atmosferiche del metanolo.

La spettroscopia fotoacustica (PAS) è una promettente tecnica non convenzionale, nota soprattutto per la sua selettività e la risoluzione temporale eccezionale, che può raggiungere anche solo dieci minuti. La PAS offre versatilità e prestazioni eccezionali, ed è in grado di operare in modo autonomo per periodi prolungati. Tuttavia, la sua sensibilità risulta limitata per misurare il metanolo a concentrazioni significative nella gran parte della troposfera, che variano dai 16 ai 104 ppm. L'effetto fotoacustico in fase gassosa è il risultato della generazione di una modulazione di pressione o di un impulso di pressione causato dal rilassamento delle molecole eccitate attraverso l'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche. Il segnale fotoacustico viene solitamente registrato con l'ausilio di un microfono. La scelta della sorgente di radiazioni è cruciale e deve soddisfare diversi requisiti, tra cui la sintonizzazione in un intervallo specifico di lunghezze d'onda in cui si verificano gli assorbimenti dei contaminanti atmosferici. Inoltre, il processo di rilassamento non radiativo dovrebbe predominare per ottenere misurazioni accurate. Un diagramma schematico di una cella PAS è illustrato nella Figura 2.1. In questo setup, un raggio modulato entra nella cella contenente il campione attraverso una finestra e illumina il campione. Quando la lunghezza d'onda del raggio è in risonanza con un assorbimento

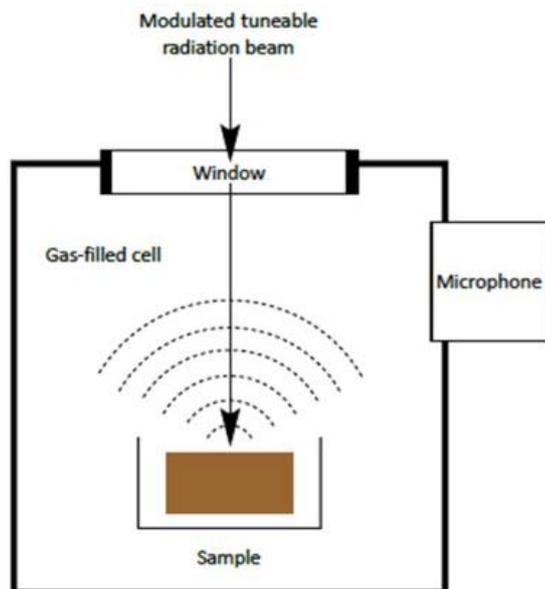
specifico del campione, questo viene riscaldato dall'energia assorbita dalla radiazione. Quando il raggio viene modulato, il campione subisce cicli di riscaldamento e raffreddamento, producendo un suono alla stessa frequenza della modulazione, che viene quindi rilevato da un microfono. Un vantaggio significativo della spettroscopia PAS è la sua capacità di essere utilizzata con campioni che presentano superfici ruvide, richiedendo una preparazione minima o addirittura nulla del campione. Un altro beneficio è la possibilità di utilizzare la frequenza di modulazione per ottenere informazioni sul profilo di profondità del campione, ad esempio nell'analisi di diversi strati di vernice [17].

La cella fotoacustica è un componente chiave della spettroscopia fotoacustica (PAS) ed è progettata con particolari caratteristiche:

1. Camera chiusa di piccolo volume: La cella fotoacustica è una camera sigillata con un volume relativamente piccolo. Questa camera è progettata per essere isolata dalle vibrazioni esterne che potrebbero interferire con le misurazioni sensibili.
2. Microfono integrato: All'interno della parete della cella fotoacustica è integrato un microfono. Questo microfono è in grado di rilevare i cambiamenti di pressione che si verificano all'interno della camera a causa dell'effetto fotoacustico.
3. Finestra di trasmissione: Il raggio di eccitazione proveniente dalla sorgente luminosa entra nella cella PAS attraverso una finestra di trasmissione. Il tipo di finestra utilizzata determina l'intervallo spettrale in cui la cella è in grado di operare. Nella regione infrarossa (IR), ad esempio, spesso viene utilizzata una finestra di KBr.

Una delle principali sfide della spettroscopia PAS è rappresentata dal segnale di fondo, che è generato dalle finestre della cella e dalle pareti stesse della camera, in quanto assorbono parte del raggio incidente. Questa assorbanza di fondo può essere mitigata utilizzando finestre otticamente trasparenti e pareti cellulari levigate, riducendo così l'interferenza. Il processo di spettroscopia PAS inizia con l'illuminazione del campione nella cella, seguita dalla successiva diseccitazione non radiativa. Durante questa diseccitazione, si generano onde di pressione nell'interfaccia tra il gas di contorno del campione e l'aria o l'elio all'interno della camera. Queste onde si propagano attraverso il gas fino al microfono acustico, dove vengono rilevate e convertite in un segnale elettrico.

È importante notare che il gas all'interno della cella deve essere trasparente nell'intervallo spettrale di interesse e non deve assorbire la luce. Comunemente si utilizza aria o elio, con quest'ultimo preferito in quanto aumenta la sensibilità della tecnica grazie alle sue proprietà di accoppiamento termico. Inoltre, l'uso dell'elio permette di eliminare l'umidità e l'anidride carbonica, migliorando la purezza degli spettri risultanti. La capacità di rimuovere aria e umidità consente l'analisi di campioni instabili in un'atmosfera inerte, rappresentando un vantaggio rispetto ai metodi spettroscopici convenzionali [18].



**Figura 2.2:** Cella per spettroscopia fotoacustica tratto da [17].

La spettroscopia fotoacustica (PAS) offre diversi vantaggi rispetto alle misurazioni di assorbimento ottico convenzionali quando si tratta di studiare i gas:

- **Brevi lunghezze del percorso:** La PAS richiede solo brevi lunghezze del percorso attraverso il campione. Questo consente di effettuare misurazioni a lunghezze d'onda al di fuori delle finestre di trasmissione atmosferica, ampliando così le capacità di misurazione.
- **Microfono come rilevatore:** Il microfono utilizzato come rilevatore nella PAS è un dispositivo semplice che opera a temperatura ambiente. La sua risposta non dipende dalla lunghezza d'onda, il che semplifica il processo di misurazione.
- **Minore importanza degli effetti di scattering:** Nelle misurazioni PAS, gli effetti di scattering (dispersione della luce) sono meno significativi rispetto alle tecniche di assorbimento ottico convenzionali. Questo contribuisce a migliorare la precisione delle misurazioni.
- **Ampia gamma dinamica:** La PAS offre un'ampia gamma dinamica, che comprende almeno cinque ordini di grandezza. Ciò significa che può essere utilizzata per misurare concentrazioni di gas in una vasta gamma, da tracce a concentrazioni più elevate.

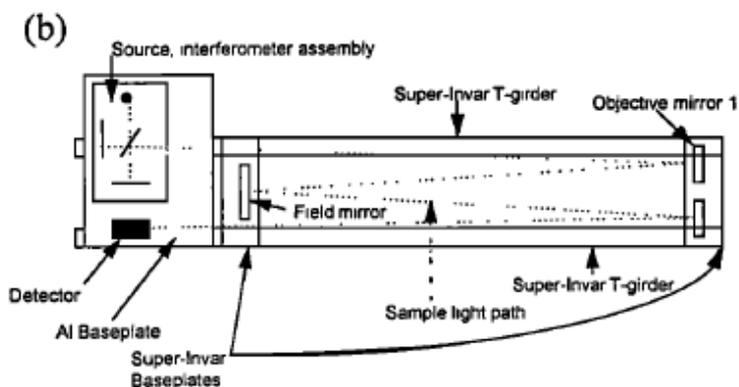
In generale, le misurazioni PAS vengono effettuate utilizzando il gas contenuto all'interno di una cella fotoacustica appositamente progettata o facendo passare il gas attraverso di essa. Questi vantaggi fanno della PAS una tecnica potente e flessibile per lo studio dei gas, con applicazioni in diversi campi, dalla chimica ambientale alla ricerca industriale. [19].

La spettroscopia infrarossa con la trasformata di Fourier (FTIR) è un'altra tecnica utilizzata per misurare le concentrazioni dei gas. A differenza della spettroscopia fotoacustica (PAS), che richiede percorsi molto brevi, l'FTIR richiede percorsi molto più lunghi per raggiungere limiti di rilevabilità utili, in genere intorno ai 10 ppb quando la lunghezza del percorso supera i 70 metri.

Ecco alcune caratteristiche e considerazioni chiave dell'FTIR:

1. Lunghezza del percorso: Come accennato, l'FTIR richiede lunghe lunghezze del percorso per ottenere misurazioni sensibili. Questo è particolarmente importante quando si cercano concentrazioni molto basse di gas nell'atmosfera o in altre matrici.
2. Sensibilità e accuratezza: L'FTIR offre una buona sensibilità e accuratezza nelle misurazioni dei gas. Questa precisione è essenziale per la comprensione di processi come la combustione senza fiamma e per valutare l'impatto ambientale dei composti volatili organici (VOC) emessi, ad esempio, dagli incendi di biomassa.
3. Processo di misura: Nell'FTIR, la radiazione infrarossa viene diretta attraverso una cella bianca aperta con un percorso di base. Successivamente, questa radiazione è rifocalizzata su un rivelatore a "banda larga" esterno. La cella bianca consente un percorso lungo per aumentare i livelli di assorbimento, migliorando così la sensibilità della tecnica. La radiazione passa attraverso l'interferometro prima di seguire un percorso lungo, aperto, attraverso l'atmosfera per ridurre il rumore di misura dovuto all'emissione del gas caldo.

L'FTIR è particolarmente utile per lo studio dei gas nell'ambito della ricerca ambientale e industriale, in cui la conoscenza precisa delle concentrazioni dei gas è fondamentale per comprendere gli impatti sulla salute umana, sull'ambiente e sui processi industriali. La possibilità di misurare concentrazioni molto basse e l'accuratezza dei dati ottenuti rendono questa tecnica preziosa per tali applicazioni. Un esempio è riportato nella Figura 2.3 [9].



**Figura 2.3:** Diagramma schematico del sistema FTIR tratto da [9].

L'uso della spettroscopia FTIR va oltre le applicazioni quantitative ed è estremamente utile per determinare i meccanismi di legame nei solidi e sulle superfici. Ecco alcune considerazioni chiave:

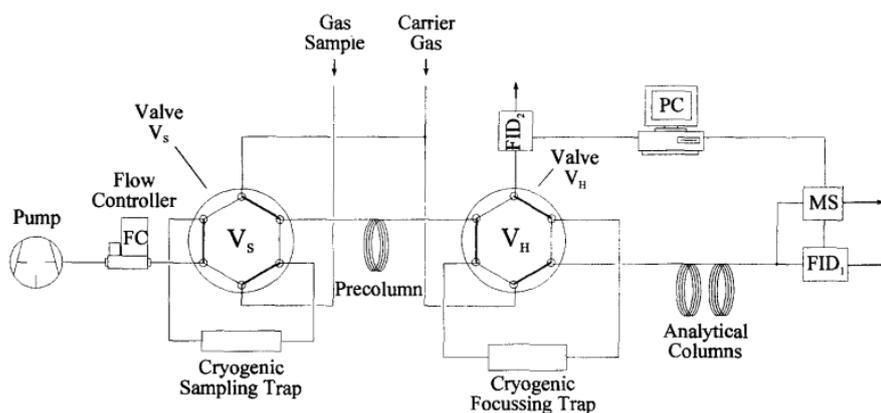
- Metodo analitico quantitativo: La spettroscopia FTIR può essere utilizzata come un metodo analitico quantitativo per misurare le concentrazioni di gas o sostanze chimiche in campioni. La capacità di quantificare con precisione le concentrazioni è un aspetto importante dell'FTIR nelle applicazioni di monitoraggio ambientale e industriale.
- Studio dei meccanismi di legame: La spettroscopia FTIR consente di studiare i legami chimici tra le molecole e di analizzare come le molecole interagiscono con le superfici o si inseriscono in fasi solide. Le vibrazioni molecolari rilevate dagli spettri infrarossi

possono essere direttamente correlate alla simmetria delle molecole e alle loro interazioni con l'ambiente circostante.

- **Varie applicazioni:** Esistono molte applicazioni sperimentali che consentono di studiare una vasta gamma di campioni in diverse regioni spettrali. Questo offre flessibilità nell'uso dell'FTIR per indagare diversi tipi di materiali e processi chimici.

In sintesi, la spettroscopia FTIR è un potente strumento non solo per le analisi quantitative ma anche per la comprensione dettagliata dei legami chimici e delle interazioni molecolari. Questa versatilità lo rende una tecnica ampiamente utilizzata in numerosi campi scientifici e industriali [20].

La gascromatografia o la cromatografia liquida (GC o LC) può facilmente separare il metanolo da altre specie. Gli alcoli come il metanolo possono essere quantificati a rapporti di miscelazione più elevati (29-56 ppt) a causa della forma del picco più ampia. Un diagramma schematico del sistema gascromatografico è mostrato in Figura 2.3. Dopo la rimozione dell'ozono, un campione di aria viene arricchito sulla criogenica trappola di campionamento e viene misurato il volume del campione utilizzando un controllore di flusso di massa a valle della trappola. Allo stesso tempo, la precolonna e le colonne analitiche sono dotate di elio come gas di trasporto. Dopo la fase di concentrazione, la trappola viene riscaldata e i gas evoluti vengono trasferiti attraverso la valvola azionata a sei vie (valvola  $V_s$ ) sulla precolonna, altamente polare, colonna capillare a foro largo. Rispetto alla precolonna imballata, i principali vantaggi di una colonna capillare sono una migliore efficienza di separazione e una maggiore inerzia. La frazione selezionata dell'eluato della precolonna è diretta attraverso la valvola azionata a sei vie (valvola  $V_H$ ), sulla trappola di focalizzazione criogenica, vaporizzata per riscaldamento e passata alle colonne analitiche. Gli eluati vengono rilevati tramite FID o MS. L'intero percorso del campione è costituito da materiale inerte (tubi PFA, vetro disattivato, capillari di silice fusa) [11].



**Figura 2.4:** Sistema 2D-GC utilizzato per raccogliere e misurare idrocarburi ossigenati e non ossigenati in ambiente tratto da [11]. I simboli sono i seguenti: regolatore di flusso FC;  $V_s$  e  $V_H$ , valvole a sei vie; Rivelatore di ionizzazione di fiamma FID; Spettrometro di massa MS.

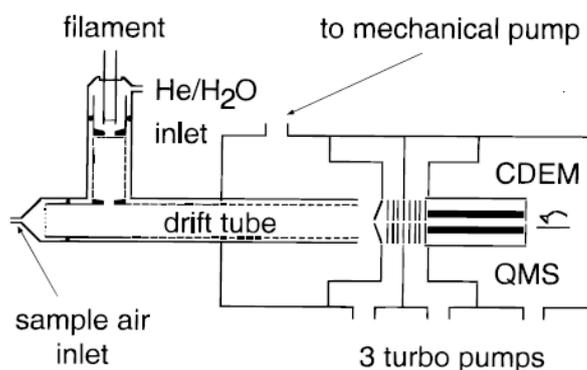
Inoltre, La gascromatografia è un metodo ampiamente utilizzato, sia nell'industria che in medicina, per analizzare il respiro umano. Questa tecnica ha la capacità di rilevare sostanze presenti nell'ordine dei ppm ma può raggiungere limiti di rilevamento talvolta nell'ordine

dei ppb. La gascromatografia è notevolmente precisa e richiede spesso l'uso di tecniche di preconcentrazione, le quali saranno esaminate più approfonditamente nel Capitolo 5.

La spettroscopia di massa a ionizzazione chimica (CIMS), un metodo che consente un monitoraggio online e simultaneo dei livelli di VOC ossigenati, è sensibile e selettiva per il metanolo, però è ancora piuttosto costosa. Presenta limiti di rilevabilità fino a 30 ppb. Nella spettrometria di massa a ionizzazione chimica, la ionizzazione dell'analita gassoso avviene tramite reazioni ione-molecola in fase gassosa piuttosto che per impatto elettronico diretto (EI), impatto fotonico o ionizzazione di campo. La ionizzazione EI di un gas reagente (presente in grande eccesso) è solitamente seguita da reazioni ione-molecola che coinvolgono gli ioni inizialmente formati e i neutri del gas reagente per produrre lo ione reagente di ionizzazione chimica (CI) o l'array di ioni reagente. La collisione degli ioni del reagente con l'analita (solitamente presente a circa l'1% della pressione del gas del reagente) produce uno o più ioni caratteristici dell'analita. Questi ioni iniziali dell'analita possono subire frammentazione o, raramente, reagire ulteriormente con il gas reagente per produrre una matrice finale di ioni che rappresentano lo spettro di massa CI dell'analita prodotto dallo specifico gas reagente.

In misura considerevole, l'utilità della CIMS deriva dal fatto che un'ampia varietà di gas reagenti e, quindi, ioni reagenti può essere utilizzata per ionizzare l'analita; spesso il sistema di reagenti può essere adattato al problema da risolvere. I problemi suscettibili di soluzione mediante approcci CI includono: determinazione della massa molecolare, delucidazione della struttura e identificazione e quantificazione. In molti casi, CI fornisce informazioni complementari piuttosto che supplementari a quelle ottenute da EI, e spesso vengono utilizzati entrambi gli approcci [21].

Un diagramma d'esempio di spettrometro di massa della chimica di trasferimento di protoni è dato dalla Figura 2.4. L'aria viene pompata attraverso un tubo di deriva da una pompa meccanica. Gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  sono prodotti nel braccio laterale da ionizzazione per impatto elettronico di una miscela  $\text{He}/\text{H}_2\text{O}$ . Gas organici in traccia sono ionizzati nel tubo di deriva mediante reazione di trasferimento protonico con  $\text{H}_3\text{O}^+$ , massa selezionata con uno spettrometro di massa quadrupolare (QMS) e rilevato con un moltiplicatore di elettroni a dinodo di conversione (CDEM) [10].



**Figura 2.5:** Spettrometro di massa della chimica di trasferimento di protoni tratto da [10].

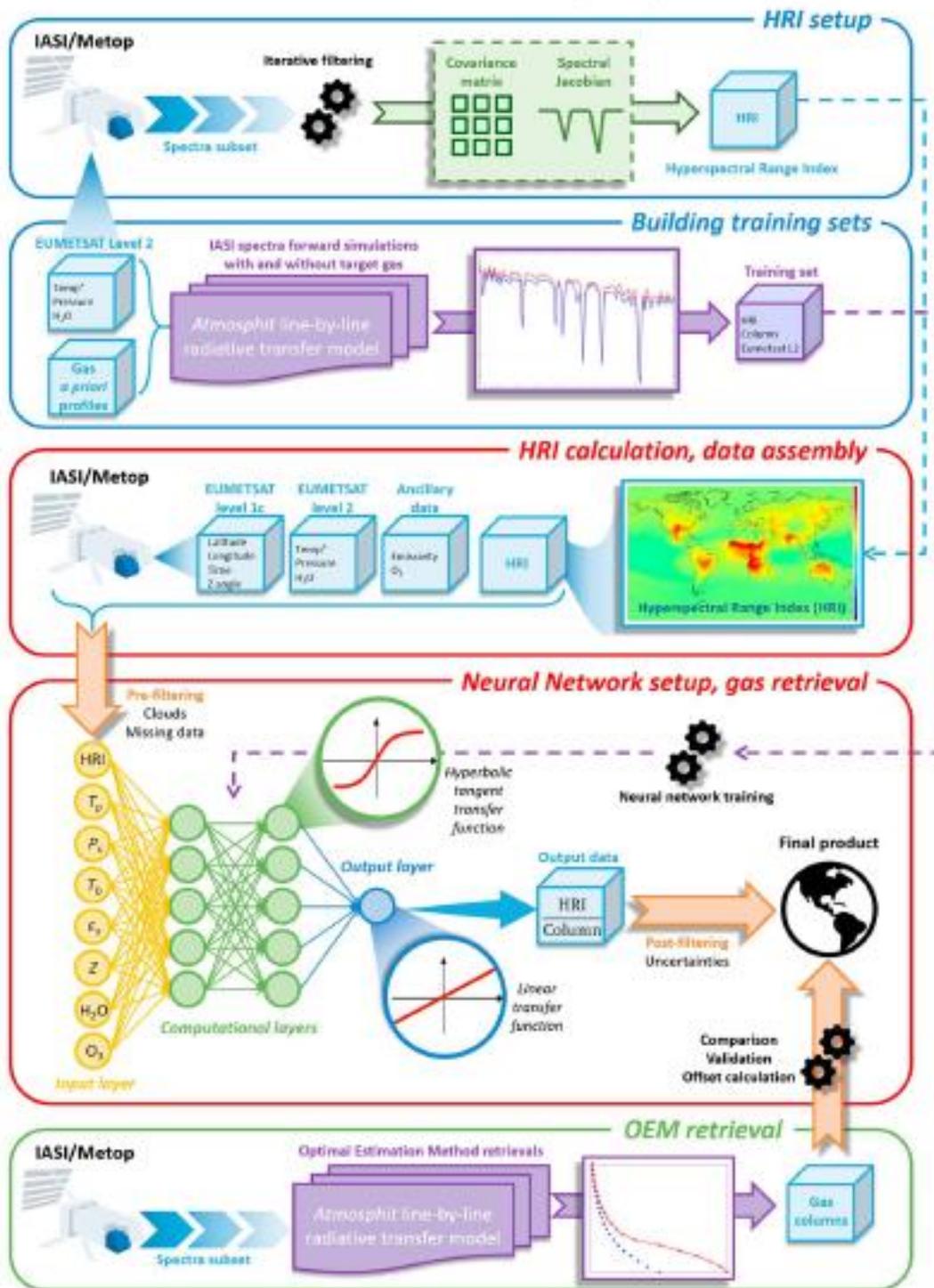
L'interferometro del suono atmosferico a infrarossi (IASI) comprende misurazioni a infrarossi della superficie terrestre e dell'atmosfera effettuate dallo strumento satellitare. Il

metodo consiste in due fasi. Innanzitutto, la firma spettrale, associata al gas traccia di interesse, viene estratto dallo spettro osservato. Il secondo passaggio si basa su una rete neurale artificiale per trasformare la firma osservata in abbondante gas. Questa tecnica fornisce un alto livello di sensibilità e accuratezza, si tratta di grandi colonne di CH<sub>3</sub>OH (fino a oltre  $5 \times 10^{16}$  molec/cm<sup>2</sup>) che vengono recuperate giornalmente. È uno strumento che permette un recupero rapido che fornisce colonne VOC più sensibili e con una migliore caratterizzazione degli errori. Questa metodologia si basa sull'approccio del recupero sviluppato per NH<sub>3</sub>, le quali fasi di recupero sono illustrate nella Figura 2.5.

Osservando la Figura 2.5, il recupero (riquadri rossi) si basa su due passi computazionali:

- Il calcolo per ogni osservazione IASI di un indice di intervallo iperspettrale (HRI). Questa quantità è molto sensibile, l'indice spettrale a banda larga che quantifica la potenza del segnale di un assorbitore bersaglio in uno spettro di radianza.
- La conversione dell'HRI in un'abbondante colonna totale tramite una rete neurale feedforward artificiale (NN). Oltre all'HRI, l'NN si basa su una serie di parametri ausiliari relativi allo stato dell'atmosfera e della superficie. Le perturbazioni ai dati di input della NN consentono la quantificazione delle incertezze associate a colonne recuperate a pixel singolo.

## Artificial Neural Network for IASI (ANNI) framework



**Figura 2.6:** Diagramma di flusso concettuale del metodo di recupero dei gas traccia ANNI (Artificial Neural Network for IASI). IASI = Interferometro atmosferico a infrarossi tratto da [2].

Inoltre, c'è un opportuno filtraggio dei dati (prima e dopo il recupero) che rimuove scene e osservazioni nuvolose con sensibilità limitata o assente al gas target. Infine, alle colonne

recuperate viene aggiunto un offset di calibrazione per tenere conto della colonna di fondo climatologica costante del gas target nell'atmosfera (riquadro verde).

Mentre il recupero è semplice e veloce, la configurazione iniziale (riquadri blu e rossi) dell'HRI e dell'NN non è così. In particolare, entrambi si basano su costanti di peso che devono essere determinate con cura in anticipo da a set di dati di spettri IASI reali (per l'HRI) e sintetici (per il NN). Per CH<sub>3</sub>OH e HCOOH vengono utilizzati questi recuperi alternativi per derivare i suddetti offset di calibrazione [2].

Nell'analisi del vino, una delle tecniche più comuni è l'uso della gascromatografia accoppiata con il rivelatore a ionizzazione di fiamma e l'autocampionatore per spazio di testa (HSS-GC/FID) al fine di analizzare i composti volatili presenti nei campioni di vino. Questo metodo è scelto per la sua semplicità, rapidità, precisione e accuratezza. Per valutare e distinguere i campioni di vino provenienti da diverse annate, produttori e varietà di uva, si è applicata l'analisi del componente principale (PCA) come tecnica di riconoscimento del modello ai dati sperimentali ottenuti.



## Capitolo 3

### Sensori

I vapori di metanolo sono altamente pericolosi, essendo tossici e altamente infiammabili. L'inalazione di vapori di metanolo può provocare una serie di problemi di salute, tra cui debolezza, irritazione agli occhi, mal di testa, difficoltà respiratorie, nausea e danni al sistema nervoso. Pertanto, è fondamentale monitorare i livelli di vapori di metanolo e sviluppare sensori di metanolo che siano in grado di rispondere rapidamente e in modo selettivo. Questo è essenziale per prevenire rischi per la salute e mantenere un ambiente sicuro e salubre. I sensori di gas devono soddisfare diversi requisiti, tra cui elevata sensibilità, elevata selettività, tempi di risposta e recupero rapidi, stabilità a lungo termine e basso limite di rilevamento a temperatura ambiente, utilizzando materiali di rilevamento semplici e tecniche di produzione a basso costo.

Nella letteratura scientifica, sono state adottate due strategie principali per migliorare le prestazioni dei sensori di vapori di metanolo. La prima strategia consiste nell'ottimizzare l'architettura degli elettrodi del sensore, utilizzando tipi di elettrodi planari o elettrodi interdigitati (IDE). Questi tipi di elettrodi sono ampiamente utilizzati per aumentare l'area di rilevamento e possono essere realizzati con una procedura di fabbricazione semplice ed economica. La seconda strategia riguarda il miglioramento e l'ingegnerizzazione dei materiali attivi sensibili, compresi i materiali nanostrutturati (come materiali 1D, 2D e 3D) per il rilevamento dei composti organici. Quest'ultima strategia è particolarmente interessante per la sua flessibilità e per la possibilità di utilizzare procedure di sintesi economiche per la produzione di materiali sensibili ai vapori di metanolo.

Nel test di rilevamento dei composti organici volatili (VOC), è stata condotta un'analisi del comportamento elettrico di un sensore esposto a un'atmosfera contenente gas target, tra cui toluene, acetone, metanolo, isopropanolo ed etanolo. Il sensore è stato polarizzato con una differenza di potenziale continua di 2 V, e le misurazioni sono state effettuate a varie concentrazioni di VOC a temperatura ambiente.

L'introduzione di qualsiasi tipo di VOC ha causato una rapida diminuzione della corrente elettrica attraverso il sensore. Successivamente, la corrente è tornata al suo stato iniziale quando l'atmosfera è stata ripristinata senza la presenza di VOC, dimostrando una buona reversibilità della risposta del sensore basato su ZnTTP. È importante notare che tutti i vapori testati sono risultati essere gas riducenti, il che conferma il carattere semiconduttore di tipo p del sensore. Un gas riducente è una specie chimica che può cedere uno o più elettroni all'ossidante, che in questo caso è l'entità carica che si trova sulla superficie del sensore. Ci sono diverse ipotesi che possono spiegare il meccanismo di rilevamento. Una di queste ipotesi suggerisce che l'atomo di metallo centrale nel composto ZnTTP svolga un ruolo chiave nell'interazione con le molecole di vapore. Inoltre, il sistema di elettroni  $\pi$  delocalizzati nel composto sembra costituire una nuvola elettronica altamente polarizzabile, il che porta a forti interazioni di Van Der Waals con le molecole di gas donatrici di elettroni. Riguardo alla risposta di rilevamento, è stata osservata un incremento lineare della risposta al crescere delle concentrazioni dei VOC. È interessante notare che il sensore basato su ZnTTP ha dimostrato una risposta di rilevamento più pronunciata per il vapore di metanolo rispetto agli altri VOC testati. Ciò suggerisce una chiara selettività del sensore nei confronti del metanolo a temperatura ambiente.

Il tempo di risposta è definito come il tempo impiegato dalla resistenza per raggiungere il 90% della variazione di corrente totale dopo l'iniezione del gas target. Invece, il tempo di

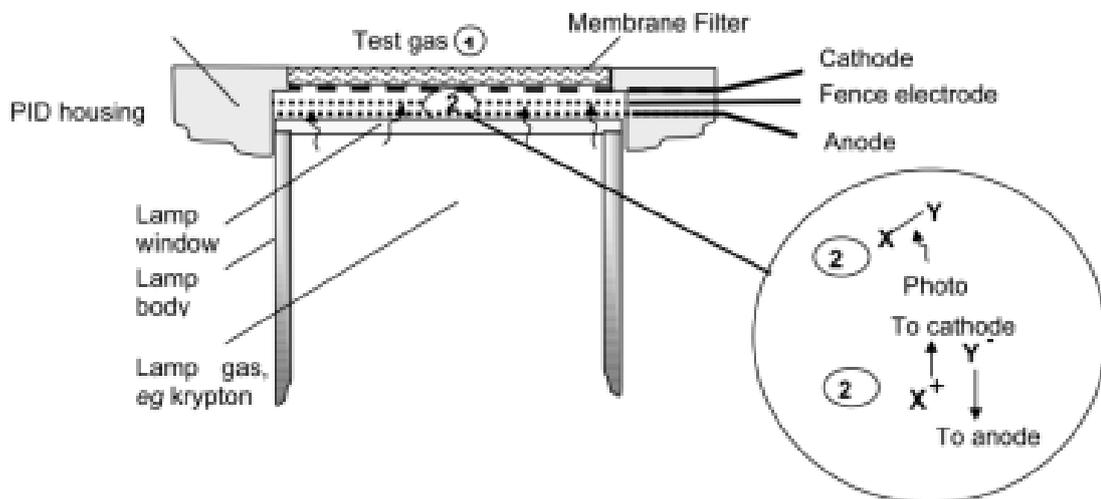
recupero è il tempo richiesto per il sensore a raggiungere il 90% della risposta del valore originale in aria secca. Le caratteristiche di risposta e recupero del sensore di metanolo basato su ZnTTP in funzione delle concentrazioni in un range compreso tra 260 ppm e 2068 ppm a temperatura ambiente. I tempi di risposta e recupero per 260 ppm di metanolo sono 51 s e 92 s. Questo rivela che il sensore di metanolo sviluppato mostra tempi di risposta e recupero più brevi, se confrontati con valori recenti di sensori di metanolo a temperatura ambiente, che è promettente per alta sensibilità (2 ppm) e applicazioni pratiche a risposta rapida.

Ci sono stesse variazioni della risposta del sensore con recupero completo e linea di base completa dopo aver rimosso il metanolo, che mostra un'eccellente ripetibilità. È stata testata la stabilità a lungo termine del sensore di metanolo a temperatura ambiente. I risultati mostrano una risposta quasi costante, che indica una buona stabilità per 28 giorni.

Sono stati osservati problemi con gli output di risposta rumorosi che limitavano l'usabilità di alcuni dei dispositivi indicati. È necessario quindi migliorare alcune caratteristiche chiave come facilità d'uso, semplicità di funzionamento e facilità di recupero dei dati. Si è concluso che le tecnologie VOC a basso costo sembravano essere limitate sia nella loro capacità che nella varietà di tecnologie impiegate.

### 3.1 Rivelatori a fotoionizzazione

Gli strumenti PID (rivelatori a fotoionizzazione) sono dispositivi di rivelazione basati sull'ionizzazione utilizzando fotoni ad alta energia, di solito nella gamma ultravioletta (UV). Una rappresentazione di un rivelatore a fotoionizzazione è mostrata nella Figura 3.1. In questa tecnologia, la luce UV viene utilizzata per eccitare le molecole presenti nel campione, causando temporaneamente la perdita di elettroni nelle molecole stesse e la formazione di ioni con carica positiva. Di conseguenza, il gas si carica elettricamente, e gli ioni generati generano una corrente elettrica, che rappresenta il segnale di uscita del rivelatore. La concentrazione del componente da rilevare influisce direttamente sul numero di ioni prodotti e quindi sulla corrente elettrica misurata. Gli ioni, dopo essere passati attraverso il rivelatore, tendono a ricombinarsi per formare nuovamente le loro molecole originali.



**Figura 3.1:** Rivelatore a fotoionizzazione tratto da [13].

Osservando la Figura 3.1, il gas di prova (1) si diffonde attraverso un filtro a membrana nella parte superiore della cella di fotoionizzazione e si diffonde liberamente all'interno e all'esterno della camera sottostante formata dal filtro, dalle pareti dell'alloggiamento e da una finestra della lampada UV. La lampada emette fotoni (indicati dalle frecce) di luce UV ad alta energia, trasmessi attraverso la finestra. La fotoionizzazione si verifica nella camera quando un fotone viene adsorbito dalla molecola, generando due ioni caricati elettricamente, uno caricato positivamente,  $X^+$ , e uno caricato negativamente,  $Y^-$ . Un campo elettrico, generato tra gli elettrodi del catodo e dell'anodo, attrae gli ioni. La corrente risultante è proporzionale alla concentrazione del VOC, viene misurata e utilizzata per determinare la concentrazione del gas.

La maggior parte dei VOC può essere rilevata dai rivelatori a fotoionizzazione (PID) e ognuno ha una caratteristica energia di soglia della luce (energia fotonica) che, quando diretta verso il VOC, la fa frammentare in ioni, questo è chiamato potenziale di ionizzazione (IP). I VOC vengono ionizzati (e quindi rilevati) se la luce di energia fotonica maggiore del

potenziale di ionizzazione interagisce con il campione di gas. Il picco di energia fotonica generata in un rivelatore dipende dalla lampada PID utilizzata: Xenon = 9,6 eV, Deuterio = 10,2 eV, Krypton = 10,6 eV e Argon = 11,7 eV. Pertanto, l'uso di una lampada ad argon consente di rilevare la più ampia gamma di composti volatili, mentre l'utilizzo di una lampada allo xeno può aumentare la selettività. L'intensità delle lampade varia in una certa misura, determinando una differenza nella risposta al gas di calibrazione. Maggiore è l'energia della lampada, più sensibile è il sensore mentre la selettività diminuisce poiché è possibile fotoionizzare una gamma più ampia di composti. La lampada più comune è quella al Krypton (10.6 eV) con un adeguato equilibrio tra sensibilità e selettività. Sebbene i rivelatori a fotoionizzazione (PID) siano molto stabili, richiedono calibrazione frequente (una volta al mese), utilizzando uno standard del gas di interesse.

I rivelatori a fotoionizzazione (PID) mostrano una risposta non lineare, ma i produttori di solito forniscono informazioni sulla deviazione di linearità nell'intervallo di concentrazioni  $\mu\text{mol/mol}$ . Oltre i  $10 \mu\text{mol/mol}$ , la linearità del sensore tende a diminuire, ma al contempo diminuisce anche il rumore. Questa tecnologia offre in generale una risposta molto rapida, spesso nell'ordine di pochi secondi, anche se il tempo totale di risposta può essere limitato dalla diffusione delle molecole verso il rivelatore, specialmente nelle applicazioni sul campo. La sensibilità ai cambiamenti di temperatura è generalmente limitata, e la sensibilità all'umidità è inferiore al  $0,2 \mu\text{mol/mol}$  di risposta equivalente per variazioni del 90% dell'umidità relativa.

Tuttavia, è importante notare che i rivelatori a fotoionizzazione non sono particolarmente selettivi a concentrazioni inferiori a  $0,1 \text{ ppb}$ , e il limite di rilevamento ottimale per questa tecnologia è di solito intorno a  $0,25 \text{ ppb}$  [13].

Le caratteristiche principali di questi sensori sono riassunte nella Tabella 3.1.

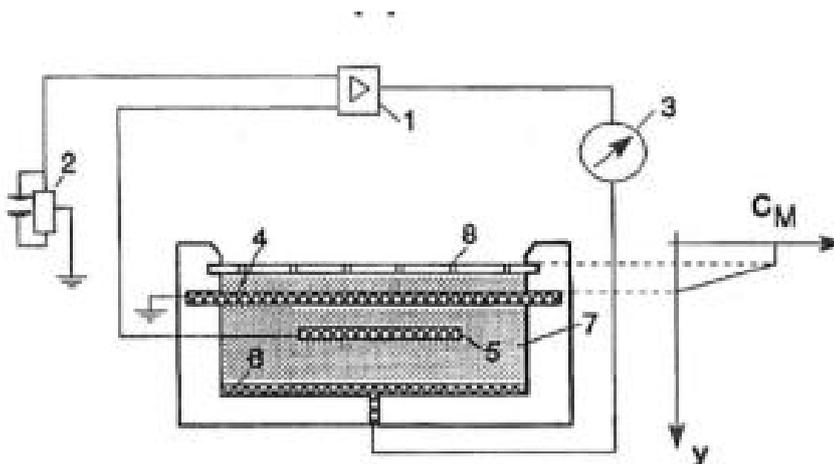
**Tabella 3.1:** Caratteristiche principali dei rivelatori a fotoionizzazione.

<b>Limite di rilevamento</b>	0,25 ppb
<b>Sensibilità</b>	Meno sensibili dei sensori OEM. Intervallo di $0,02 \cdot 10^6 - 1,1 \cdot 10^6 \text{ ppb}$
<b>Selettività</b>	Poco selettivi sotto i $0,1 \text{ ppb}$
<b>Stabilità</b>	Richiedono una calibrazione frequente
<b>Valore massimo di misurazione</b>	$5 \cdot 10^6 \text{ ppb}$
<b>Complessità del sistema e problematiche</b>	L'intensità delle lampade varia in una certa misura, determinando una differenza nella risposta al gas di calibrazione

## 3.2 Sensori elettrochimici

Gli strumenti OEM sensori elettrochimici possono essere di tipo amperometrico o potenziometrico cioè se viene misurata la corrente di una reazione di ossido-riduzione o se viene misurata una differenza di potenziale, rispettivamente. Le reazioni elettrochimiche si basano sempre sul trasferimento di una carica da un elettrodo a un'altra fase (elettrolita), che può essere solida, gelatinosa (o organica), liquida o gassosa. Questo processo si basa su una reazione chimica dell'elettrodo come trasporto di cariche attraverso l'elettrolita. In particolare, per costruire una cella elettrochimica sono necessari almeno due elettrodi.

La Figura 3.2 illustra lo schema di un sensore amperometrico, composto da elettrodi di misurazione, un contro-elettrodo e un elettrodo di riferimento aggiuntivo. Quando il gas da misurare si diffonde nel sensore e nell'elettrodo di misura, avviene un trasferimento diretto di elettroni o una reazione chimica che porta a un processo elettrochimico. Queste reazioni generano una corrente interna che viene misurata all'esterno del sensore, fornendo una corrente elettrica proporzionale alle concentrazioni di gas in accordo con la legge di Nernst per le reazioni elettrochimiche.



**Figura 3.2:** Sensore amperometrico tratto da [13].

I sensori elettrochimici sono dispositivi economici, a basso consumo energetico e di dimensioni compatte. Tuttavia, simili ai PID, le celle elettrochimiche sono sensori a banda larga, ma con caratteristiche diverse. I PID possono rilevare una più ampia gamma di composti organici volatili (VOC) rispetto alle celle elettrochimiche, con una sensibilità significativamente superiore. Se si desidera misurare specifici VOC utilizzando celle elettrochimiche, è necessario ottimizzare il sensore elettrochimico per il VOC target. Questo implica regolare la tensione di polarizzazione tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di misura per ottenere la massima sensibilità, ma questa procedura può essere complessa. Le celle elettrochimiche hanno un tempo di risposta di circa 180 secondi, che può variare in base alla temperatura ambiente.

I sensori amperometrici mostrano poca selettività e sensibilità fino all'intervallo elevato di nmol/mol. Questo tipo di sensori può essere adattato a uno specifico gas target in molti

modi: una specifica reazione chimica a monte della reazione elettrochimica può essere utilizzata per controllare la selettività. Alcune caratteristiche come la porosità, la distribuzione dei pori, la tensione di polarizzazione, il tipo di elettrolita, il materiale e la struttura dell'elettrodo di misura, contribuiscono tutti alla selettività di un sensore di gas amperometrico.

La stabilità a lungo termine e la calibrazione di questi sensori segue la legge di Nerst, sono ben calibrati per i gas da misurare e sono lineari o logaritmici.

I sensori elettrolitici tradizionali hanno un range di rilevamento dei gas molto elevato ma i nuovi sensori possono raggiungere limiti di rilevamento bassi. Infatti, il normale intervallo di misurazione per i VOC è compreso tra 100 nmol/mol –20 µmol/mol.

Alcuni sensori elettrolitici necessitano di umidità per funzionare correttamente e un'umidità molto bassa può causare problemi. La temperatura ha anche un'influenza sulla risposta del sensore, ma può essere modellata. Alcuni studi hanno dimostrato la dipendenza dalla velocità del vento in applicazioni ambientali che probabilmente influenzano l'equilibrio chimico sulla superficie o la diffusione attraverso la membrana di questi sensori. Alcuni problemi di stabilità possono derivare dalla mancanza di ossigeno nel sensore. Mentre il consumo di ossigeno è molto basso e il sensore può funzionare a lungo senza essere esposto all'ossigeno, è necessario fornire un'esposizione costante all'ossigeno [13].

Le caratteristiche principali di questi sensori sono riassunte nella Tabella 3.2.

**Tabella 3.2:** Caratteristiche principali dei sensori elettrochimici.

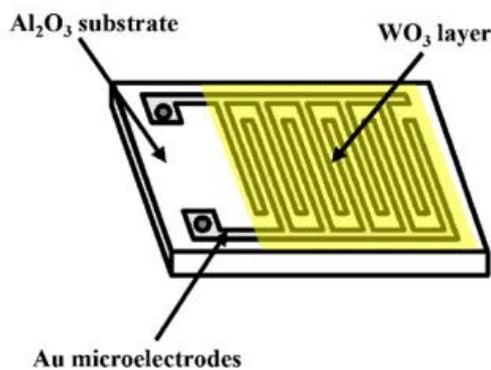
<b>Limite di rilevamento</b>	500 ppb
<b>Sensibilità</b>	Poco sensibili
<b>Selettività</b>	Poco selettivi nell'intervallo di elevati ppb
<b>Stabilità</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stabilità a lungo termine.</li> <li>• La calibrazione di questi sensori segue la legge di Nerst. Valori di drift tra il 2% e il 15% all' anno.</li> </ul>
<b>Valore massimo di misurazione</b>	$20 \cdot 10^3$ ppb
<b>Complessità del sistema e problematiche</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Un'umidità molto bassa.</li> <li>• Problemi di stabilità derivanti dalla mancanza di ossigeno nel sensore.</li> </ul>

### 3.3 Sensori di ossido di metallo

Gli strumenti OEM sensori di ossido di metallo (MOx), presentano un cambio di conducibilità anziché reazione chimica. Il sensore del meccanismo trasduttore di questi dispositivi è costituito da un ossido metallico che cambia la sua proprietà elettrica quando è esposto a diversi gas ambientali. Nei sensori commerciali la proprietà misurata nei sensori di ossido di metallo è la resistenza o la conducibilità. L'ossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) è il più utilizzato perché ha un'ampia reattività e forti variazioni sulla resistenza. Il modello ampiamente accettato è che l'ossido di stagno forma i grani e il confine di quei grani domina la conducibilità. In presenza di un gas ossidante, normalmente ossigeno nell'aria ambiente, le molecole di gas reagiscono con l'ossido di stagno intrappolando gli elettroni della superficie creando uno spazio di carica positiva che funge da barriera per la conduttività. I sensori necessitano di una temperatura elevata affinché le reazioni avvengano a una velocità maggiore; infatti, di solito nel sensore è incorporato un riscaldatore.

Il desorbimento del gas tende ad essere molto lento, aumentando molto il tempo necessario per effettuare una misurazione. I tempi possono arrivare fino a 45 minuti ma nella maggior parte dei casi il loro tempo di risposta è nell'ordine di pochi minuti. Questo tipo di sensori presentano la maggiore sensibilità incrociata di tutti i sensori visti fino a questo momento.

Un esempio possono essere i sensori  $\text{NO}_2$  altamente sensibili che utilizzano particelle  $\text{WO}_3$  a struttura lamellare. La struttura del sensore è mostrata in Figura 3.3. I precipitati ottenuti sono stati mescolati con acqua per formare una pasta. La pasta risultante è stata serigrafata su substrato di allumina dotato di una coppia di microelettrodi Au a pettine. Anche gli elettrodi Au sono stati fabbricati da a metodo di serigrafia utilizzando una pasta Au commerciale seguita da calcinazione a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . La pasta depositata sui substrati è stata calcinata a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  per 2 h in aria per formare uno strato di rilevamento  $\text{WO}_3$  attraverso la disidratazione del precursore,  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [23].



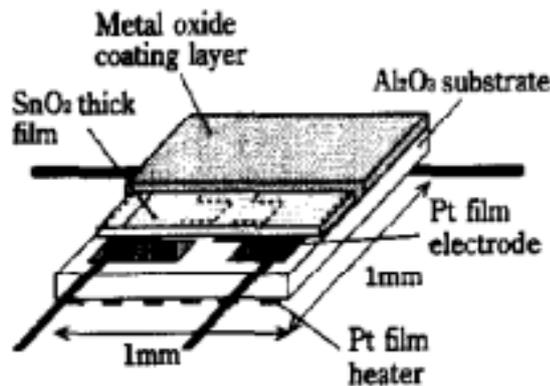
**Figura 3.3:** Struttura schematica di un dispositivo sensore  $\text{NO}_2$ , in cui si trova una pellicola spessa  $\text{WO}_3$  depositata su un substrato di allumina dotato di una coppia di microelettrodi a pettine tratto da [23].

La temperatura e l'umidità sono importanti interferenti delle risposte e devono essere controllate o misurate con precisione in modo che si possa fornire un modello della loro influenza. Le specifiche segnale/rumore fornite dai produttori dei sensori di solito non sono

molto chiare e nessuno dei produttori dispone di metodi per affrontare i problemi di miscelazione e di solito fornisce solo tabelle sulla sensibilità incrociata della concentrazione di gas equivalente ad altri gas.

Sono generalmente compatti, a basso costo e di maggiore potenza rispetto ai PID. I sensori MOx rispondono anche al gas inorganico, quindi non si dovrebbero usare per misurare basse concentrazioni di VOC dove gas come NO, NO<sub>2</sub> o CO sono presenti in concentrazioni più elevate. Pertanto, quando si utilizzano i sensori MOx, le informazioni sulla stabilità a lungo termine, la sensibilità incrociata ai composti interferenti gassosi e la sensibilità all'umidità sono importanti per la risposta del sensore per garantire una precisione sufficiente. Perciò i sensori MOx sono consigliabili se l'utente cerca alta sensibilità, in particolare ai VOC che non sono misurati da PID, maggiore accuratezza.

I sensori di gas MOx in generale rispondono a un'ampia varietà di gas. Tuttavia, poiché miscele di gas complesse possono contenere concentrazioni molto elevate di gas interferenti rispetto alle basse concentrazioni dei composti bersaglio, la tipica mancanza di selettività intrinseca di questi sensori di gas di ossido di metallo rimane il fattore limitante per una possibile produzione in serie di questi sistemi di rilevamento. Si è cercato di migliorare la selettività dei sensori di gas SnO<sub>2</sub>, utilizzando filtri fisici o chimici, il drogaggio dell'elemento sensibile, la combinazione di più sistemi di rilevamento sulla stessa matrice (nasi elettronici) o il funzionamento di sensori a diverse temperature o in regime dinamico [13]. Un esempio di questo tipo di sensori è il sensore di odore a film spesso SnO, mostrato in Figura 3.4. Un substrato di allumina è dotato di una coppia di elettrodi a film di Pt a pettine su uno delle facce e un riscaldatore di pellicola Pt sul retro. Il termosifone funge contemporaneamente da termometro a film di Pt. La polvere di SnO<sub>2</sub> è stata preparata da SnCl<sub>4</sub> e una soluzione acquosa di ammoniaca. SnO<sub>2</sub> in una pasta con un solvente organico è stato stampato sugli elettrodi a film di Pt (circa 30 μm di spessore) e calcinato a 600-1300 °C per 2 h con forno elettrico. La dimensione dei cristalliti e l'area superficiale viene misurata mediante diffrazione di raggi X e metodi BET [22].



**Figura 3.4:** Rappresentazione schematica del sensore di tipo odore a film spesso SnO<sub>2</sub> tratto da [22].

Le caratteristiche principali di questi sensori sono riassunte nella Tabella 3.3.

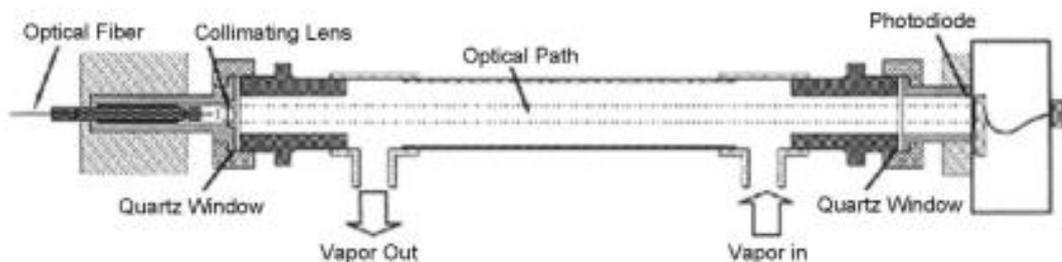
**Tabella 3.3:** Caratteristiche principali dei sensori di ossido di metallo.

<b>Limite di rilevamento</b>	100 ppb
<b>Sensibilità</b>	Alta sensibilità, in particolare per i VOC che non sono misurati da PID
<b>Selettività</b>	Mancanza di selettività intrinseca
<b>Stabilità</b>	La risposta cambia nel tempo e i sensori devono essere ricalibrati
<b>Valore massimo di misurazione</b>	$10^6$ ppb
<b>Complessità del sistema e problematiche</b>	Le specifiche segnale/rumore fornite dai produttori dei sensori di solito non sono molto chiare

### 3.4 Sensori ottici

I sensori ottici sono spettrometri UV portatili con silicato assorbente e successivo desorbimento termico che ha portato a un limite di rilevazione di circa 10 ppbl per valori orari. Il sistema è stato ulteriormente migliorato per raggiungere un limite di rilevazione di circa 1 ppb per 30 medie minime risultando in una configurazione più complicata che include un sistema di pompa a impulsi e un nuovo rilevamento di cella [13].

Uno dei metodi per il rilevamento continuo di VOC e BTEX dalla spettroscopia UV senza alcun passaggio di concentrazione. La cella del sensore è rappresentata in Figura 3.5, è costituita da una cella di assorbimento costruita con raccordi per tubi disponibili in commercio, due fibre ottiche ad entrambe le estremità e due raccordi a temperatura come ingresso e uscita dei gas analizzati. La fibra ottica all'estremità della cella è collegata a un fotodiodo che misura l'assorbimento di gas nella regione spettrale e consente il monitoraggio in loco e continuo. Infine, una lampada al deuterio funge da fonte di luce [24].



**Figura 3.5:** Cella del sensore ottico tratto da [24].

Le caratteristiche principali di questi sensori sono riassunte nella Tabella 3.4.

**Tabella 3.4:** Caratteristiche principali dei sensori ottici.

<b>Limite di rilevamento</b>	1 ppb
<b>Intervalli di misurazione</b>	Pochi ppb
<b>Complessità del sistema e problematiche</b>	Sistema di pompa a impulsi e un nuovo rilevamento cella

### 3.5 Portatile o micro - gascromatografo

I gascromatografi portatili utilizzati per la determinazione dei VOC nella valutazione della qualità dell'aria possono essere suddivisi in diverse categorie, tra cui i sistemi cromatografici miniaturizzati ( $\mu$ GC), i microgascromatografi e gli analizzatori gascromatografici portatili.

Entrando nel dettaglio i sistemi cromatografici miniaturizzati ( $\mu$ GC) è una categoria di gascromatografi caratterizzata dalla miniaturizzazione dei componenti principali, inclusi iniettori, colonne cromatografiche e rivelatori. Sono noti per la loro portabilità e possono essere facilmente trasportati e utilizzati sul campo. Tuttavia, offrono ancora una buona selettività e sensibilità nell'analisi dei VOC. Spesso, questi sistemi sono utilizzati in applicazioni di monitoraggio ambientale e sicurezza, dove la portabilità è essenziale.

I microgascromatografi sono strumenti che combinano colonne miniaturizzate per la gascromatografia con sensori di rilevamento specifici come il rivelatore a ionizzazione di Fiamma (FID) o sensori di ossido metallico (MOx). Inoltre, sono noti per la loro elevata selettività e sensibilità nella rilevazione dei VOC. Tuttavia, sono spesso più costosi rispetto ad altre opzioni e possono essere utilizzati in applicazioni più specializzate o in laboratorio. Infine, gli analizzatori gascromatografici portatili sono dispositivi più complessi che spesso includono tutte le funzionalità di uno strumento di laboratorio tradizionale. Possono includere elaborazione dei campioni, programmazione delle colonne, rivelatori avanzati e software di gestione dati. Anche se più complessi, offrono prestazioni avanzate e sono in grado di affrontare una gamma più ampia di applicazioni. Sono spesso utilizzati in contesti industriali e di ricerca dove è necessaria una maggiore flessibilità e precisione.

In generale, queste tre categorie di strumenti offrono una gamma di opzioni per l'analisi dei VOC a seconda delle esigenze specifiche dell'applicazione. La scelta tra di esse dipenderà da fattori come la portabilità richiesta, la sensibilità necessaria e il budget disponibile.

L'evoluzione tecnologica ha permesso di ridurre le dimensioni e il peso dei gascromatografi portatili, grazie a innovazioni come l'elaborazione dei campioni a basso consumo energetico, la programmazione delle colonne, i sistemi di rilevamento e la gestione dei dati. Questi strumenti portatili possono variare dalla semplicità di un iniettore, una colonna e un rivelatore a temperatura ambiente ai modelli più complessi che incorporano tutte le caratteristiche di uno strumento di laboratorio avanzato. Possono essere assemblati utilizzando chip semiconduttori o componenti discreti, a seconda delle esigenze.

In generale, i gascromatografi portatili sono fondamentali per effettuare analisi rapide e in loco della qualità dell'aria, consentendo di monitorare i livelli di VOC in modo efficiente e affidabile [13].

Nella Figura 3.6 viene mostrato un microconcentratore planare utilizzato per la rilevazione del benzene. Questo dispositivo presenta alcune caratteristiche:

1. Membrana in nitrato di silicio: La parte centrale del microconcentratore è costituita da una membrana realizzata in nitrato di silicio. Questo materiale è noto per la sua capacità di adsorbire specifiche sostanze chimiche, come il benzene, dalla miscela gassosa circostante.
2. Rivestimento in polimero microporoso: La membrana in nitrato di silicio è rivestita con un polimero microporoso. Questo polimero svolge la funzione di materiale assorbente, catturando le molecole di benzene dalla miscela gassosa e concentrandole sulla membrana.
3. Microcolonna a spirale: Il benzene catturato sulla membrana può poi essere rilasciato e inviato a una microcolonna a spirale. Questa colonna è progettata per separare le molecole di benzene da altre componenti presenti nella miscela gassosa.

4. Array di chemiresistori a polimeri conduttivi: Una volta separato, il benzene viene rilevato da un array di quattro chemiresistori basati su polimeri conduttivi. Questi sensori polimerici sono sensibili alle interazioni chimiche con il benzene e producono una risposta elettrica proporzionale alla sua concentrazione nell'aria.

In sintesi, questo microconcentratore planare è una componente fondamentale di un sistema di rilevazione del benzene che consente di catturare, separare e rilevare selettivamente questa sostanza tossica. È un esempio di come la microtecnologia e i sensori chimici possono essere combinati per la rilevazione di specifici composti volatili nell'aria [25].

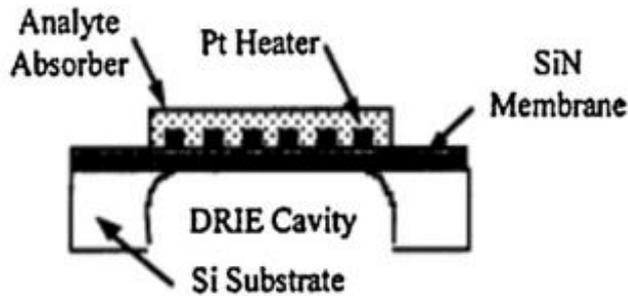


Figura 3.6: Microconcentratore planare per benzene tratto da [25].

Le caratteristiche principali di questi sensori sono riassunte nella Tabella 3.5.

Tabella 3.5: Caratteristiche principali dei gascromatografi portatili.

<b>Limite di rilevamento</b>	50 ppb
<b>Sensibilità</b>	Intervallo sotto i $10^6$ ppb
<b>Selettività</b>	Raggiungono la selettività desiderata
<b>Stabilità</b>	Valori di drift >1% oltre 24 ore
<b>Valore massimo di misurazione</b>	$10 \cdot 10^6$ ppb
<b>Complessità del sistema e problematiche</b>	Si combinano colonne per microGC con sensori PID o MOx

Lo spettrometro di mobilità ionica (IMS) è un dispositivo che può essere considerato una sottoclasse dei separatori cromatografici. Il suo principio di funzionamento si basa sulla misurazione del tempo di volo delle particelle ionizzate. Ecco come funziona:

1. Ionizzazione: Quando un campione gassoso entra nello spettrometro, viene sottoposto a un processo di ionizzazione. In genere, questo avviene utilizzando una sorgente radioattiva che emette particelle alfa. Queste particelle interagiscono con il campione, creando ioni positivi e negativi.
2. Accelerazione: Dopo l'ionizzazione, gli ioni risultanti vengono accelerati su una breve distanza all'interno dello spettrometro. Questa accelerazione avviene attraverso l'applicazione di un campo elettrico.
3. Misurazione del tempo di volo: Una volta accelerati, gli ioni attraversano una regione in cui sono presenti gas tampone, spesso azoto o aria, a pressione atmosferica. Gli ioni si muovono attraverso questo gas a una velocità che dipende dalla loro mobilità ionica, che è caratteristica della loro massa e carica. Misurando il tempo che gli ioni impiegano per attraversare questa regione, è possibile determinare la loro mobilità ionica.

4. Rivelazione: La mobilità ionica misurata può essere utilizzata per identificare le specie chimiche presenti nel campione. Poiché la mobilità ionica è caratteristica di ciascuna specie chimica, è possibile confrontare il tempo di volo misurato con dati noti per identificare le sostanze nel campione.

Un vantaggio significativo degli spettrometri di mobilità ionica è che possono funzionare a pressione atmosferica e non richiedono pompe per vuoto costose, come invece è il caso degli spettrometri di massa. Questa caratteristica li rende adatti alla miniaturizzazione e all'uso in applicazioni portatili o da campo.

In sintesi, uno spettrometro di mobilità ionica è un dispositivo che sfrutta la mobilità ionica delle specie chimiche per separarle e identificarle. È una tecnologia utile in varie applicazioni, tra cui l'analisi di composti volatili nell'aria.



## Capitolo 4

### Standard

Un gas di calibrazione è una miscela di componenti gassosi utilizzata come riferimento nella taratura degli strumenti analitici, come analizzatori di gas o rilevatori di gas. La calibrazione è importante per tutti gli strumenti di prova e il gas di calibrazione è un mezzo per stabilire una risposta a concentrazione nota certificata dei componenti chimici. È necessario comprendere il significato di alcuni termini, tra cui gerarchia metrologica, tracciabilità, accreditamento e unità.

La metrologia è la scienza della misurazione, includendo sia determinazioni sperimentali che teoriche a qualsiasi livello di incertezza in qualsiasi campo della scienza e della tecnologia. Ci sono tre aspetti fondamentali della metrologia: la definizione di unità di misura accettate a livello internazionale, la realizzazione di queste unità di misura in pratica e l'applicazione di catene di tracciabilità (collegato alle misure degli standard di riferimento). I materiali standard primari (PSM) formano il fondamento stesso della gerarchia metrologica, non sono subordinati a nessun altro e sono la definizione o la realizzazione della loro unità di misura. Le unità di misura sono state generalmente definite con riferimento a manufatti unici che costituivano la base giuridica delle unità di misura. Per le miscele di gas prodotte gravimetricamente, il materiale standard primario è il chilogrammo. Il chilogrammo principale è la massa primaria standard per il sistema di unità internazionale (SI). Quando si tratta di standard del gas di calibrazione, in genere ci sono tre livelli: miscele di gas di riferimento primario, miscele di gas di riferimento secondario, miscele di gas e norme sui gas di lavoro.

Le miscele di gas di riferimento primarie (PRGM) si trovano in cima alla catena di tracciabilità. Essi sono i più alti standard di qualità disponibili per l'uso da parte di organizzazioni commerciali. I PRGM sono preparati per confronto diretto con i materiali standard primari e offrono le minime incertezze disponibili. Inoltre, sono utilizzati dai laboratori di calibrazione e produttori di gas speciali per stabilire i valori di riferimento del proprio interno standard attraverso il confronto analitico con il PRGM.

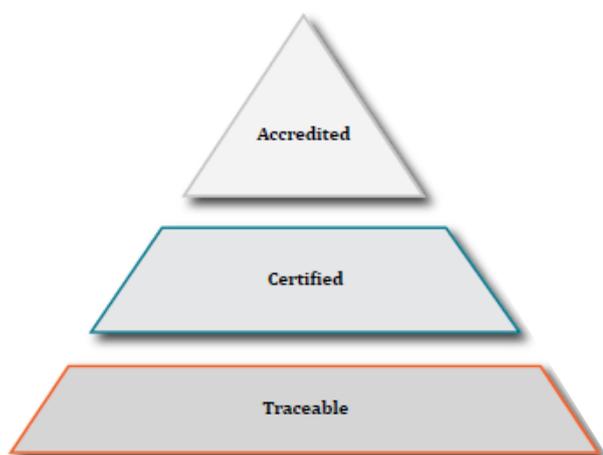
Le miscele di gas di riferimento secondarie (SRGM) vengono preparate gravimetricamente e calibrate rispetto ai PRGM dove è riportato sia il valore analitico che le incertezze analitiche sul certificato. Un SRGM bilancia in particolare le basse incertezze con un buon rapporto qualità-prezzo se fornito in bombole di grande volume. Un laboratorio che offre SRGM deve essere accreditato ISO17025 o equivalente ad esso.

Infine, ci sono gli standard di lavoro che sono calibrati rispetto agli standard secondari. L'analisi non è sostenuta da ISO17025 e sono spesso determinate in base al peso, non all'analisi. Gli acquirenti devono affidarsi alle indicazioni del fornitore delle miscele di gas [14].

ISO17025 è uno standard internazionale che definisce i requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura. È importante notare che è il laboratorio che detiene l'accreditamento non gli standard di riferimento prodotti. Quando si utilizza uno standard di gas di calibrazione ISO17025 si può essere certi che la miscela è stata fabbricata pesando diverse masse di componenti in un cilindro e la composizione derivata da metodi analitici accreditati ISO17025.

Osservando la Figura 4.1:

- Per accreditamento si intendono i laboratori di prova e di taratura, gli organismi di certificazione e di ispezione valutati rispetto a standard riconosciuti a livello internazionale per dimostrare la loro competenza, imparzialità e prestazioni capacità. Di solito il motivo per ottenere qualcosa valutato in modo indipendente è confermare che soddisfa requisiti specifici al fine di ridurre i rischi. Esempi sono il fallimento del prodotto, i rischi per la salute, la reputazione dell'azienda o per soddisfare questioni legali o requisiti del cliente. L'accREDITamento garantisce che la selezione di un laboratorio, di un organismo di certificazione o di ispezione sia una scelta informata. L'accREDITamento fornisce la fiducia che ha il produttore dello standard di riferimento riuscito a soddisfare i requisiti degli standard internazionali di accREDITamento. La fiducia viene riposta con i fornitori in vari modi: esperienza passata, raccomandazione, preferenza di marca e così via. Maggiore è la familiarità, più sicura sarà la decisione di acquisto. Nel grande mercato aziendale competitivo di oggi non è sempre possibile acquistare da fonti conosciute.
- Le composizioni delle miscele di gas di taratura sono espresse in diversi modi. Questi possono cambiare a seconda del metodo di fabbricazione della miscela, il tipo di componenti all'interno della miscela o dei requisiti di processo/analisi. In ciascun caso sono elencate le unità di misura e il rapporto di queste unità sul certificato fornito dal fabbricante. Le moli sono usate soprattutto quando si preparano miscele di gas gravimetricamente, dove tutti i calcoli vengono eseguiti in base al peso di ciascun componente aggiunto.
- La tracciabilità è stata definita come la proprietà del risultato di una misurazione o il valore di una norma in cui può essere collegato a riferimenti dichiarati. Tutti i produttori di standard di riferimento commerciali hanno la responsabilità di stabilire la tracciabilità e il certificato della calibrazione dovrebbe chiarire esattamente come il fabbricante ha realizzato questa tracciabilità.



**Figura 4.1:** accreditamento, certificazioni, tracciabilità tratto da [14].

I gas di calibrazione sono miscele di componenti gassosi da un minimo di due fino a un numero indefinito. Ci sono due metodi di produzione di miscele di gas di taratura, quello gravimetrico e quello volumetrico. Nel primo metodo le miscele volumetriche vengono realizzate utilizzando un manometro per determinare quanto di ciascun componente è stato aggiunto. L'accuratezza della miscela è in gran parte determinata dalla precisione della pressione. Ogni gas in una miscela occupa una certa quantità di spazio ad una certa pressione e temperatura e questa quantità di spazio è descritta utilizzando il volume come

unità. Questo metodo è meno accurato rispetto al metodo gravimetrico. Ogni gas si espanderà e si contrarrà rispetto alla pressione e alla temperatura, a velocità diverse, mentre moli e grammi rimarranno sempre costanti. Ciò significa che quando si utilizza il volume, a seconda dell'ambiente dove si sta usando la miscela, i rapporti della miscela possono cambiare. Una certificazione volumetrica è accurata solo alla temperatura esatta e la pressione specificata sul certificato. Se utilizzato al di fuori di queste condizioni, la relativa composizione cambierà e richiederà la correzione della compressibilità da effettuare. Questo può diventare complicato come la compressibilità cambia con la composizione e può influenzare il gas naturale tipo miscele fino al 10%. Invece, nel secondo metodo le miscele di gas gravimetriche vengono preparate mediante la pesatura di ciascun componente della miscela mediante bilance accurate. Solo le frazioni di mole e massa sono indipendenti sia dalla pressione che dalla temperatura, evitando la necessità di apportare correzioni a tutti. L'accuratezza di una miscela di gas gravimetrica è determinata dalla precisione delle bilance. Gli unici fattori da correggere sono la purezza delle materie prime. La tracciabilità è ottenuta per massa attraverso pezzi di massa calibrata. In questo modo vengono prodotte miscele di gas di taratura della massima qualità.

Ci sono una serie di fattori da considerare durante la produzione di un gas di calibrazione:

- Compatibilità dei materiali;
- Garantire che i gas corrosivi come il solfuro di idrogeno siano alloggiati solo all'interno di cilindri in alluminio (non in acciaio);
- Compatibilità con i gas: un buon esempio è la miscelazione di ossido nitrico (NO) e l'ossigeno (O<sub>2</sub>), insieme reagiscono e creano biossido di azoto (NO<sub>2</sub>);
- Componenti infiammabili e ossidanti, che hanno il rischio di esplosione durante la produzione.

Molti gas conterranno altri livelli di gas come impurità e se anche questi altri gas sono presenti nella miscela di gas di calibrazione, allora la quantità di impurità deve essere presa in considerazione quando si eseguono i calcoli.

La compressibilità è un altro fattore che deve essere considerato durante la progettazione o la produzione di un gas di calibrazione. Il termine compressibilità è una misura di quanto un gas devia da un gas ideale. Il volume di un gas ideale in un cilindro può essere calcolato moltiplicando il volume d'acqua del cilindro (litri) per la pressione (bar) [14].

Per quanto riguarda la chimica dell'atmosfera:

- Dare priorità ai composti VOC in base alle esigenze delle parti interessate;
- Sviluppare nuove miscele di gas di riferimento (RGM) per ossi-VOC, terpeni e composti alogenati (statici e dinamici) a livello atmosferico;
- Ridurre l'incertezza e migliorare la stabilità delle RGM (ossi-VOC, terpeni: 1 – 1000 nmol/mol, incertezza estesa < 5 %).

È necessario ottimizzare il campionamento e i metodi di analisi utilizzati nelle stazioni di monitoraggio:

- Sviluppare standard di lavoro e protocolli adatti allo scopo;
- Garantire la tracciabilità del riferimento primario alla calibrazione in loco;
- Determinare l'incertezza degli standard di lavoro e combinarli con calibrazione e incertezza di misura;
- Confrontare nuovi standard di lavoro e scale/metodi attuali (standard non SI);
- Sviluppare software di facile utilizzo per la misura dell'incertezza.

Sviluppare standard di lavoro adatti allo scopo e diffonderli in modo appropriato al campo, comprese le stime complete dell'incertezza sulle misurazioni reali dell'aria. In particolare, si ha:

- Miglioramento delle tecniche di campionamento (inclusi gli effetti dell'ozono e dell'acqua);
- Miglioramento delle tecniche analitiche (PTR-MS, GC-ToFMS, HPLC);
- Determinazione del contributo all'incertezza del campionamento e degli artefatti analitici;
- Validazione metrologica dei parametri spettrali per tecniche di telerilevamento.

Per valutare i dati di una misurazione occorre:

- Valutazione dell'incertezza standard;
- Determinazione dello standard combinato con l'incertezza;
- Determinazione dell'incertezza estesa;
- Rendicontazione incertezza.

La generazione di standard dinamici è una soluzione preziosa, che fornisce un buon controllo e una buona misurazione della perdita di massa, della portata e della purezza.

L'ISO/TC 158 è responsabile dello sviluppo di standard documentati nell'analisi di gas, tra cui [15]:

- ISO 14617: aspetti generali di qualità e riferibilità metrologica di miscele di gas di calibrazione;
- ISO 6142: preparazione della miscela di gas di calibrazione con metodo gravimetrico;
- ISO 6145: preparazione della miscela di gas di calibrazione con metodi dinamici;
- ISO 6143: metodi di confronto per la determinazione e il controllo della composizione delle miscele di gas di taratura;
- ISO 19229: analisi della purezza e trattamento dei dati sulla purezza;
- ISO 14912: conversione dei dati di composizione della miscela di gas.

Ci sono vari approcci per la preparazione del campione, tra cui:

1. **Bombole:** Le bombole di gas contenenti metanolo puro o miscele di metanolo in gas vettori, come azoto o aria, rappresentano un approccio comune. Tuttavia, è fondamentale garantire l'accesso a bombole di metanolo certificato di alta purezza da fornitori affidabili. La sicurezza è una considerazione essenziale quando si utilizzano bombole di gas nella preparazione di standard chimici. È necessario seguire rigorosamente le procedure di sicurezza e le normative applicabili. Gli operatori devono essere adeguatamente addestrati per manipolare le bombole in modo sicuro, prevenire fughe di gas e smaltire le bombole utilizzate in conformità con le leggi locali. La manipolazione delle bombole di gas compressi richiede un'attenzione particolare alla sicurezza.
2. **Permeazione:** La permeazione coinvolge l'uso di dispositivi noti come generatori di permeazione che rilasciano lentamente metanolo nell'ambiente circostante. Questo metodo è utile per la preparazione di standard a lungo termine o per il calibro di strumenti di monitoraggio. Gli standard preparati mediante l'uso di generatori di permeazione possono essere molto utili in situazioni in cui è richiesta una concentrazione costante e stabile di una sostanza chimica. Tuttavia, è importante essere consapevoli delle potenziali sfide e limitazioni associate all'uso di tali dispositivi. La selezione del generatore appropriato e il rispetto delle procedure di manutenzione e calibrazione sono fondamentali per garantire risultati precisi e affidabili.

3. Diffusione: La diffusione è un processo che coinvolge la dispersione di metanolo in un volume noto di spazio sigillato. Questo può essere fatto utilizzando contenitori di diffusione specifici che consentono al metanolo di diffondere lentamente nell'ambiente circostante, permettendo la preparazione di standard di concentrazione nota. La diffusione è un metodo utile per la preparazione di standard chimici con concentrazioni costanti e stabili a lungo termine. Tuttavia, è importante essere consapevoli delle potenziali sfide e limitazioni associate all'uso di dispositivi di diffusione, come il tempo di generazione e la necessità di controlli precisi. La selezione del dispositivo di diffusione appropriato e il rispetto delle procedure di manutenzione e calibrazione sono fondamentali per garantire risultati precisi e affidabili.
4. Diluizione: La diluizione è uno dei modi più comuni per preparare standard di metanolo. Questo metodo inizia con una soluzione standard concentrata di metanolo, che viene successivamente diluita con un solvente appropriato, come l'acqua o il metanolo stesso, per ottenere la concentrazione desiderata. Ad esempio, per creare una soluzione standard al 10% di metanolo, è possibile mescolare 10 ml di metanolo concentrato con 90 ml di solvente. La diluizione rappresenta un approccio versatile ed economico per preparare standard con concentrazioni note. Tuttavia, è fondamentale eseguire la diluizione con attenzione e precisione per evitare errori di misurazione e assicurare risultati affidabili. La pulizia e la manutenzione delle attrezzature utilizzate, così come il rispetto delle procedure di sicurezza e delle normative ambientali, rivestono una notevole importanza quando si adotta la diluizione per la preparazione di standard.

Questi metodi possono essere selezionati in base agli obiettivi specifici del campionamento, alle condizioni dell'ambiente in cui si sta lavorando e al livello di concentrazione.

Attualmente, il metodo più diffuso per generare miscele standard è l'utilizzo di bombole di gas calibrato. Nelle analisi di routine dei campioni di gas per la calibrazione diretta dei rilevatori di composti organici volatili (VOC), viene impiegato uno standard di riferimento costituito da una miscela di gas VOC tracciabile. Attualmente, le miscele standard di riferimento più diffuse per i gas VOC sono preparate in modo statico all'interno di bombole di gas ad alta pressione, da vari istituti nazionali di metrologia. Tuttavia, queste miscele contenute nei cilindri sono suscettibili a perdite dovute all'adsorbimento sulle superfici interne, il che comporta una stabilità a lungo termine limitata e, di conseguenza, una ridotta precisione, soprattutto quando si lavora con concentrazioni molto basse (in nanomoli per mole di sostanza) e per i VOC reattivi.

I programmi di ricerca in corso stanno esaminando l'uso di metodi dinamici come un'alternativa alle tradizionali miscele statiche preparate. I metodi dinamici prevedono la creazione continua di una miscela di riferimento mediante la diluizione di una fonte di composti organici volatili (VOC) con un gas privo di VOC, noto come gas zero. Questo gas zero può essere costituito da aria purificata, aria sintetica o azoto.

Sul mercato, sono disponibili diverse fonti di VOC sotto forma di liquidi puri o miscele altamente concentrate di VOC. Il campionamento da liquidi puri può essere realizzato utilizzando vari principi, tra cui la diffusione dopo evaporazione, la permeazione attraverso membrane o il flusso attraverso tubi capillari. Nel caso dei metodi dinamici, i problemi di stabilità associati ai materiali di trasferimento standard a lungo termine possono essere superati, poiché è possibile riavviare e calibrare tali sistemi di riferimento dinamici. La riproducibilità e la stabilità a breve termine (ovvero la frequenza di calibrazione) diventano indicatori chiave delle prestazioni a lungo termine di tali metodi.

Sono stati sviluppati dispositivi primari su scala di laboratorio che consentono di generare dinamicamente miscele con un elevato livello di stabilità e precisione, superando le limitazioni delle bombole o dei tubi di assorbimento. Tuttavia, è importante notare che

l'applicazione di queste miscele generate in modo primario in sistemi di calibrazione è limitata da problemi di trasportabilità.

In aggiunta, questi generatori offrono la flessibilità di produrre una varietà di quantità di frazioni di sostanza semplicemente regolando i flussi. Questo rende estremamente agevole effettuare una calibrazione multipunto di un dispositivo di misurazione, offrendo un vantaggio evidente rispetto alle bombole di riferimento che forniscono solo una concentrazione e, quindi, consentono solo una calibrazione a un singolo punto [31].

Al fine di soddisfare i requisiti delle reti di monitoraggio dell'aria e del clima per quanto riguarda la qualità, sono stati creati e fabbricati due nuovi generatori di gas presso il METAS. Questi generatori sono stati progettati per generare in modo dinamico miscele di gas di riferimento tracciabili al Sistema Internazionale (SI) per composti reattivi a concentrazioni atmosferiche.

Uno dei due generatori è il ReGaS2, un generatore portatile appositamente progettato per creare miscele di gas di riferimento. Questo strumento è impiegato per la produzione di miscele gassose che possono contenere fino a cinque composti organici volatili (VOC) a livelli particolarmente bassi, compresi tra 2 e 20 parti per miliardo (ppb) per i terpeni e tra 10 e 100 ppb per i VOC ossigenati.

Il ReGaS2 è un sistema composto da uno stadio di permeazione seguito da uno stadio di diluizione regolabile, con la capacità di diluire fino a un fattore di 65. Il primo stadio, noto come forno a permeazione, è stato sviluppato internamente dal METAS e dispone di sei camere. Di queste camere, cinque sono destinate ad ospitare unità di permeazione, mentre la sesta camera è riservata per un sensore di temperatura con coefficiente di temperatura negativo.

I flussi di gas sono accuratamente regolati attraverso l'uso di un regolatore di flusso di massa (MFC) basato sulla tecnologia dei semiconduttori a ossido di metallo complementare. Per garantire condizioni di flusso stabili e prestazioni affidabili, il generatore è dotato di un regolatore di pressione (PC) per la gestione della pressione interna.

Inoltre, tutti i parametri di ingresso nel generatore sono accuratamente calibrati e conformi agli standard del Sistema Internazionale (SI), compresi temperatura, flussi e unità di permeazione. Il ReGaS2 è dotato di un touch screen e del software Labview, il che rende l'utilizzo semplice e consente la generazione precisa della quantità desiderata di sostanza chimica [30].

Questo generatore si basa sul concetto della permeazione, che è un processo fisico in cui una sostanza chimica, solitamente un gas o un composto volatile, si diffonde attraverso un materiale solido o liquido, spesso una membrana o un film sottile, in modo da attraversare la barriera e diffondersi nell'ambiente circostante. Questo processo avviene a causa del movimento delle molecole della sostanza attraverso il materiale di separazione, e la velocità di permeazione dipende dalle proprietà chimiche delle molecole, dalla temperatura e dalla pressione.

Nel contesto della preparazione del campione per ottenere una concentrazione precisa e stabile di un composto di interesse nell'aria, si fa uso di un dispositivo noto come tubo di permeazione o cella di permeazione. Questo processo è fondamentale, soprattutto quando ci si trova in chimica analitica o nell'ambito del monitoraggio ambientale e si necessita di preparare campioni rappresentativi di specifici composti chimici per analisi successive. Questa procedura diviene critica quando si desidera determinare con esattezza la presenza o la concentrazione di un composto volatile all'interno delle analisi chimiche.

Il tubo di permeazione o la cella di permeazione contengono al loro interno una piccola quantità del composto di interesse, racchiusa da una membrana o un materiale permeabile. La membrana svolge un ruolo chiave, permettendo al composto di diffondersi gradualmente nell'ambiente circostante.

La chiave di questo processo risiede nel fatto che il tasso di diffusione del composto attraverso la membrana è costante e prevedibile. Di conseguenza, diventa possibile calcolare con notevole precisione la concentrazione del composto volatile presente nell'aria circostante. Questa concentrazione rappresenta il "valore di riferimento" o la "concentrazione nota" del composto.

Successivamente, il campione d'aria che contiene il composto di interesse, generato mediante il tubo di permeazione, può essere prelevato utilizzando un dispositivo di campionamento. Tale campione viene successivamente sottoposto ad analisi tramite tecniche analitiche avanzate, come ad esempio la cromatografia a gas o la spettrometria di massa, allo scopo di determinare con precisione la concentrazione esatta del composto di interesse nell'aria.

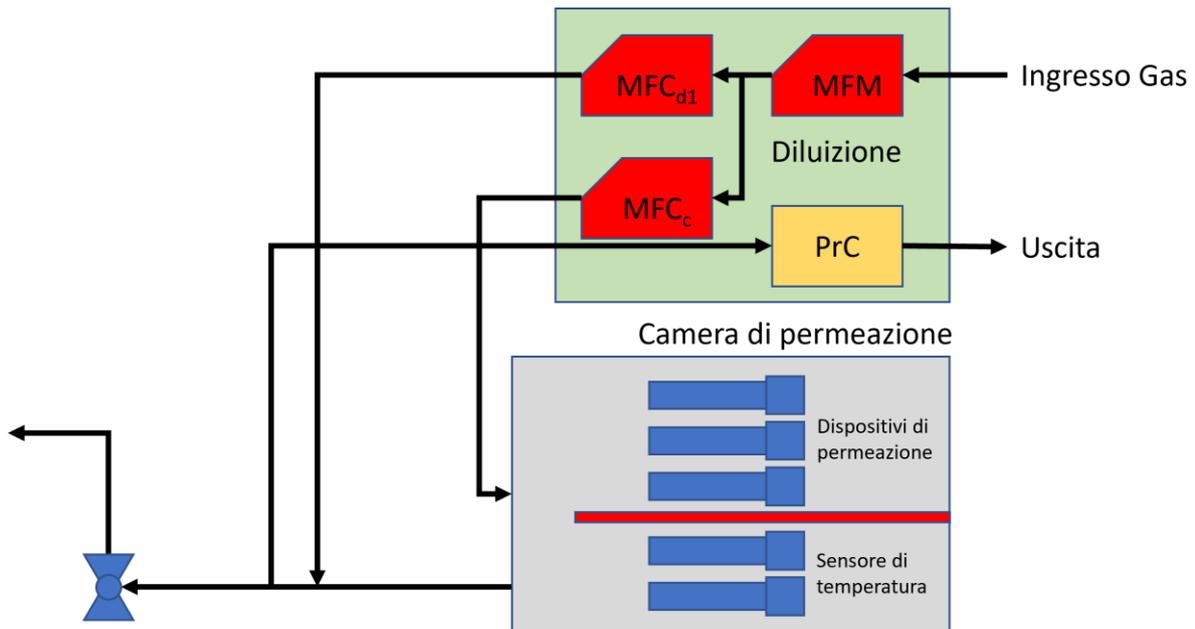
Questo approccio si rivela estremamente vantaggioso quando si ha la necessità di calibrare o convalidare strumenti analitici, sorvegliare attentamente la presenza di specifici inquinanti atmosferici, o eseguire studi di riferimento in cui è di fondamentale importanza possedere una concentrazione di riferimento ben stabilita. Inoltre, l'utilizzo di tubi o celle di permeazione garantisce il mantenimento di una concentrazione stabile e conosciuta nel tempo, contribuendo significativamente alla precisione delle analisi chimiche e alla validità dei dati ottenuti.

Il processo di permeazione è basato su principi fondamentali della diffusione molecolare e delle leggi della fisica e della chimica. La legge di Fick è uno dei principali principi utilizzati per descrivere il processo di diffusione, che è alla base della permeazione.

La legge di Fick afferma che il tasso di diffusione di una sostanza attraverso un materiale è direttamente proporzionale al gradiente di concentrazione della sostanza attraverso il materiale. In altre parole, maggiore è il gradiente di concentrazione, maggiore sarà il tasso di diffusione. La legge di Fick è espressa in due diverse equazioni, una per la diffusione in condizioni stazionarie e una per la diffusione in condizioni non stazionarie.

L'uso della permeazione in applicazioni come la preparazione del campione si basa sulla comprensione di come le molecole di un composto si diffondono attraverso una membrana o un materiale permeabile a una velocità costante, che può essere predetta utilizzando la legge di Fick e altre equazioni di diffusione. Inoltre, la permeazione si basa su principi di equilibrio chimico, termodinamica e cinetica, che consentono di controllare con precisione il rilascio di una sostanza chimica volatilizzata nell'ambiente circostante attraverso un dispositivo di permeazione. In sintesi, la permeazione è un concetto scientifico basato sulla legge di Fick e su principi fondamentali di diffusione e comportamento molecolare delle sostanze chimiche nei materiali permeabili.

Lo schema di ReGaS2 è riportato in Figura 4.2. Il flusso totale che attraversa il forno di permeazione (indicato nella Figura 4.2 come MFCc) o che viene utilizzato per la fase di diluizione (MFCd1) proviene dalla stessa sorgente ed è misurato tramite un flusso di massa contatore (MFM). La pressione in ingresso per il gas di trasporto deve essere regolata a 3 bar assoluti, mentre PrC è mantenuto a 1,08 bar assoluti. Il flusso prodotto dalla miscela di gas di riferimento esce dal ReGaS2 attraverso il pannello frontale. È possibile regolare manualmente questo flusso utilizzando una valvola a spillo che consente anche di mantenere una pressione stabile e preimpostata all'interno del generatore. Dato che i composti generati sono altamente adsorbenti, tutte le superfici metalliche del ReGaS2 che vengono a contatto con la miscela di riferimento sono state trattate con un rivestimento antiassorbente (Silconert2000). Tutti i misuratori di flusso e i controller sono posizionati a monte della miscela di gas di riferimento e quindi non sono soggetti al rivestimento antiassorbente [29].



**Figura 4.2:** Schema di ReGaS2. MFCd1 è il controller del flusso di massa che controlla il flusso di diluizione, MFCc è il controller del flusso di massa che controlla il flusso portante, MFM è il flussometro massico che misura il flusso totale. PrC è il regolatore di pressione che controlla a monte la pressione in ingresso al forno e per la diluizione.

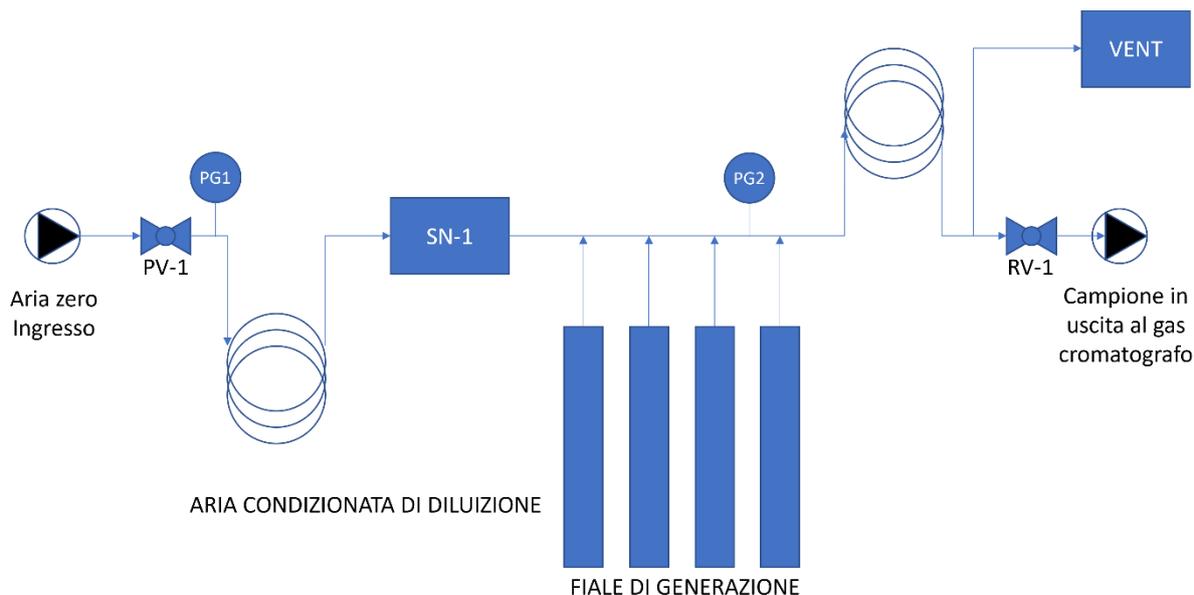
La legge di Fick gioca un ruolo fondamentale anche nel concetto di diffusione, un processo fisico che implica il movimento casuale e spontaneo delle particelle o delle molecole da regioni di maggiore concentrazione verso regioni di minore concentrazione. Questo fenomeno è innescato da un gradiente di concentrazione, nel quale le particelle cercano naturalmente di distribuirsi in modo uniforme nell'ambiente circostante, al fine di raggiungere uno stato di equilibrio.

La diffusione è rilevante in diverse applicazioni, tra cui la preparazione dei campioni e il campionamento ambientale. Nel contesto della preparazione dei campioni, la diffusione può influenzare la distribuzione dei componenti all'interno di una matrice di campionamento. Ad esempio, quando si preparano campioni solidi o liquidi per analisi chimiche, è cruciale assicurare una distribuzione uniforme dei componenti all'interno del campione. In tal senso, la diffusione può contribuire a questa distribuzione uniforme, specialmente quando si stanno mescolando reagenti o si stanno consentendo reazioni chimiche all'interno della matrice di campionamento.

Inoltre, la diffusione è di grande rilevanza nel campionamento ambientale. Durante il processo di campionamento dell'aria per analizzare la presenza di inquinanti volatili, ad esempio, la diffusione può influenzare la distribuzione dei contaminanti all'interno del campionatore. Questo significa che, per ottenere risultati rappresentativi e precisi, è essenziale tenere conto della diffusione quando si progetta il processo di campionamento ambientale.

In sintesi, la diffusione, guidata dalla legge di Fick, è un fenomeno importante da considerare in molte applicazioni scientifiche e analitiche, poiché può influenzare la distribuzione e il movimento delle sostanze chimiche. La sua comprensione è essenziale per ottenere risultati affidabili e rappresentativi nella preparazione dei campioni e nel campionamento ambientale.

Nella Figura 4.3 si vede uno schema operativo del generatore portatile sviluppato da INRIM.



**Figura 4.3:** Schema del dispositivo compatto dell'INRIM per la generazione di miscele di gas VOC in tracce.

Dal lato posteriore del generatore, l'aria fluisce all'interno a una pressione controllata grazie al regolatore di pressione (PV1), e questa pressione viene costantemente monitorata tramite un sensore di pressione (PG1). L'aria in ingresso subisce quindi una regolazione termica e di portata attraverso un sistema di controllo della portata (SN-1).

La portata d'aria controllata viene miscelata con il metanolo, l'etanolo e l'acetone diffusi dalle fiale di diffusione, le quali sono anch'esse soggette a condizionamento termico. La pressione relativa all'interno della camera di miscelazione è mantenuta stabile tramite una valvola di regolazione (RV1) e costantemente monitorata da un sensore di pressione (PG2). Una porzione della miscela risultante viene prelevata attraverso la linea di campionamento (Sample out), mentre il resto viene scaricato tramite la valvola di sfianto (Vent out). Tutte le misurazioni di pressione e temperatura sono visibili sullo schermo del generatore, consentendo un monitoraggio visivo delle condizioni operative del sistema. Il generatore opera a una temperatura costante di 30°C per la fiala di diffusione, garantendo una velocità di diffusione uniforme, e mantiene una pressione costante nella camera di miscelazione, che è mantenuta a pressione atmosferica.

La composizione molecolare dei composti organici volatili (VOC) nella miscela generata è regolata attraverso la variazione della pressione dell'aria in ingresso. La portata nella linea di campionamento è di 1 standard litro al minuto (1 Sl/min).

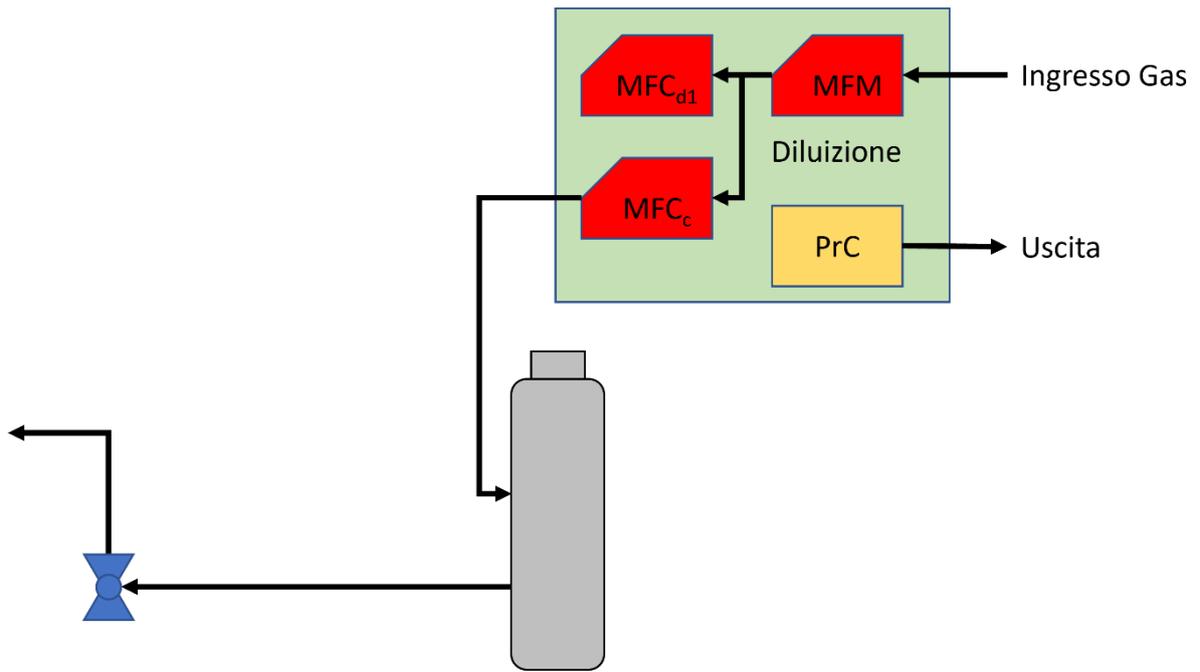
Il generatore richiede "zero air" come gas vettore, con una pressione in ingresso fissata a 5 bar assoluti. Il consumo massimo di questo gas vettore è di 5 standard litri al minuto (5 Sl/min) [30].

Infine, come quarto e ultimo metodo di preparazione, si ha la diluizione, un processo chimico o fisico in cui una soluzione concentrata di una sostanza viene mescolata con un solvente (solitamente acqua) per ottenere una soluzione meno concentrata o più diluita della sostanza di partenza. Un esempio di schema è riportato in Figura 4.4. L'obiettivo della diluizione è ridurre la concentrazione della soluzione originale, mantenendo la stessa quantità totale di sostanza.

Il processo di creazione di soluzioni standard mediante diluizione viene solitamente eseguito come nel seguente modo:

1. Preparazione della Soluzione Concentrata: Si inizia con una soluzione madre altamente concentrata della sostanza di interesse. Questa soluzione madre deve essere preparata accuratamente e deve avere una concentrazione nota e stabile.
2. Determinazione della Concentrazione Obiettivo: Si stabilisce la concentrazione desiderata per la soluzione standard. Questa concentrazione deve essere scelta in modo da adattarsi alle esigenze dell'analisi in corso.
3. Calcolo del Rapporto di Diluizione: Per raggiungere la concentrazione desiderata, è necessario calcolare il rapporto di diluizione. Questo calcolo coinvolge il rapporto tra il volume della soluzione madre e il volume totale della soluzione standard diluita che si intende ottenere. Il calcolo tiene conto della concentrazione iniziale e di quella obiettivo.
4. Misurazione e Trasferimento: Si misura con precisione il volume richiesto della soluzione madre utilizzando una pipetta o un cilindro graduato. Questo volume viene quindi trasferito in un contenitore adatto.
5. Aggiunta del Solvente: Si aggiunge il solvente appropriato (di solito acqua) al contenitore contenente la soluzione madre. Il volume del solvente da aggiungere è calcolato in modo da raggiungere il volume totale desiderato della soluzione standard diluita.
6. Mescolamento: Si mescola accuratamente la soluzione madre con il solvente per assicurare una distribuzione uniforme della sostanza. È importante miscelare bene per ottenere una soluzione omogenea.
7. Verifica e Etichettatura: La soluzione standard diluita viene verificata tramite analisi strumentale o chimica per confermare che la concentrazione sia stata raggiunta con precisione. La soluzione standard viene quindi etichettata con tutte le informazioni necessarie, compresa la concentrazione e la data di preparazione.
8. Utilizzo: La soluzione standard di concentrazione nota viene utilizzata per calibrare strumenti analitici, eseguire test di controllo di qualità o effettuare analisi quantitative di campioni sconosciuti.

La creazione di soluzioni standard attraverso la diluizione è un passo cruciale per garantire l'accuratezza e la precisione nelle analisi chimiche e nelle misurazioni. Assicura che le concentrazioni delle soluzioni siano ben definite e riproducibili, consentendo agli operatori di effettuare analisi chimiche affidabili e ottenere risultati scientifici validi.



**Figura 4.4:** Schema di diluizione



## Capitolo 5

### Campionamento

Il campionamento è un processo essenziale in molte situazioni che coinvolge la raccolta di una quantità specifica di campione da analizzare. Questo processo fornisce una comprensione più approfondita dell'incertezza delle misure, poiché varia in base alle diverse applicazioni e ai diversi livelli di concentrazione. Ad esempio, quando ci troviamo di fronte a concentrazioni molto basse, misurate in parti per trilione (ppt), è impossibile ottenere risultati altamente precisi utilizzando strumenti standard. Pertanto, è necessario utilizzare una tecnica di preconcentrazione per concentrare il campione prima dell'analisi. Il campionamento del metanolo può essere effettuato sia in modalità online che offline a seconda delle esigenze specifiche dell'applicazione. Nel campionamento online, il metanolo viene campionato in modo continuo e in tempo reale dalla fonte. Questo approccio è utilizzato in sistemi di monitoraggio in continuo per misurare le concentrazioni di metanolo nell'aria ambiente o in processi industriali. Vengono utilizzati campionatori automatici collegati a strumenti di analisi per ottenere letture in tempo reale. In alternativa, possono essere utilizzati i sensori in linea per il monitoraggio in continuo del metanolo. Questi sensori possono rilevare la presenza e la concentrazione di metanolo nell'aria in tempo reale senza la necessità di campionamento diretto. Tuttavia, potrebbe essere necessario un campionamento periodico per la calibrazione e la conferma dei risultati dei sensori. In alcuni casi, inoltre, è possibile utilizzare un sistema di estrazione diretta per prelevare il metanolo dall'ambiente circostante e condurlo direttamente a un dispositivo di analisi. Questo approccio è spesso utilizzato in applicazioni di monitoraggio in continuo. Nel campionamento offline, invece, i campioni di aria contenenti metanolo vengono raccolti manualmente utilizzando campionatori portatili o campionatori passivi. Questi campioni possono essere successivamente analizzati in laboratorio per determinare la concentrazione di metanolo. Nel campionamento offline attivo, un campionatore raccoglie l'aria campione in contenitori o serbatoi sigillati, spesso utilizzando una pompa per il prelievo dell'aria. Questi campioni vengono successivamente trasportati in laboratorio per l'analisi. Nel campionamento offline passivo, i campionatori passivi (come i sorbent tube) vengono esposti all'aria ambiente per un periodo specifico. Questi campionatori catturano in modo selettivo il metanolo, che può poi essere desorbito e analizzato in laboratorio. La scelta tra campionamento online e offline dipende dalle esigenze dell'applicazione, dalla disponibilità di strumentazione e dal livello di dettaglio richiesto nelle analisi. Il campionamento online offre vantaggi in termini di monitoraggio in tempo reale, ma può richiedere attrezzature più complesse. Il campionamento offline, d'altra parte, è adatto per analisi più dettagliate e laboriose, ma può richiedere più tempo tra il campionamento e l'analisi dei campioni.

Entrando più nel dettaglio, una delle componenti essenziali di un sistema di campionamento online è una pompetta o un campionatore automatico, che ha il compito di aspirare il campione e inviarlo all'analizzatore o al dispositivo di rilevamento. Il funzionamento prevede sei fasi:

1. Aspirazione: La pompetta, o il dispositivo di campionamento, aspira in modo controllato un flusso dell'ambiente circostante o del processo. Questo flusso contiene il campione da analizzare.

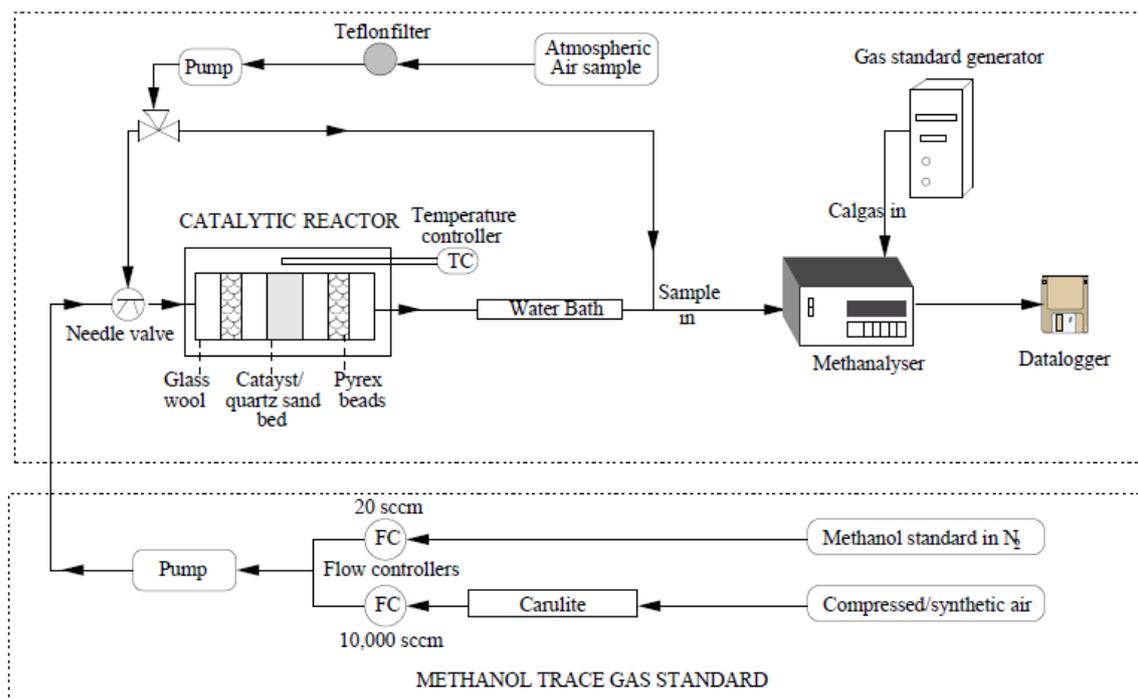
2. Filtro o pretrattamento: Il campione aspirato può essere inviato attraverso un filtro o un sistema di pretrattamento per rimuovere eventuali particelle o contaminanti che potrebbero interferire con l'analisi.
3. Condizionamento: Il campione può essere condizionato per ottenere le condizioni ottimali per l'analisi. Ad esempio, il campione di gas potrebbe essere raffreddato o riscaldato, umidificato o secco a seconda delle esigenze dell'analisi.
4. Analisi in tempo reale: Il campione condizionato viene inviato all'analizzatore o al dispositivo di rilevamento in tempo reale. L'analizzatore misura le concentrazioni delle sostanze chimiche di interesse presenti nel campione. Questo può includere tecniche come la cromatografia gassosa (GC), la spettrometria di massa (MS), o altri metodi analitici specifici.
5. Registrazione dei dati: I dati risultanti dall'analisi vengono registrati e visualizzati in tempo reale o memorizzati per analisi successive.
6. Controllo e manutenzione: Il sistema di campionamento online richiede un controllo costante per garantire che funzioni correttamente. Ciò include la manutenzione delle pompe, dei filtri e degli strumenti analitici, nonché il controllo della calibrazione degli strumenti.

I "sorbent tubes" sono dispositivi utilizzati per il campionamento passivo di sostanze chimiche volatili o gas in aria o gas campione. Questi tubi sono ampiamente utilizzati nell'ambito dell'analisi ambientale, industriale, e della sicurezza sul lavoro. Il funzionamento prevede tre fasi:

1. Adsorbimento: All'interno dei tubi adsorbenti è presente un materiale adsorbente, spesso un solido poroso o una fase liquida adsorbente, che cattura le sostanze chimiche volatili presenti nell'aria circostante.
2. Esposizione: I tubi vengono esposti all'ambiente in cui si vuole campionare. L'aria campione passa attraverso il tubo e le sostanze chimiche volatili vengono adsorbite sul materiale adsorbente.
3. Raccolta del campione: Dopo un periodo di esposizione specifico, il tubo viene sigillato per catturare il campione.

I tubi adsorbenti sono utilizzati per il monitoraggio dell'aria ambiente al fine di rilevare e quantificare la presenza di sostanze chimiche volatili o gas inquinanti e nei luoghi di lavoro, per valutare l'esposizione dei lavoratori a sostanze chimiche pericolose o tossiche. I campioni raccolti con i tubi adsorbenti vengono poi analizzati in laboratorio mediante tecniche strumentali, come la cromatografia gassosa (GC) o la spettrometria di massa (MS), per determinare la concentrazione delle sostanze chimiche catturate.

Nei contesti legati all'atmosfera, i metodi utilizzati per concentrare o catturare il metanolo, come l'adsorbimento su carbonio attivo, spesso presentano una minore efficienza di cattura rispetto ad altri composti organici volatili (VOC). Un esempio di configurazione sperimentale per la taratura del catalizzatore e il prelievo di campioni di aria è illustrato nella Figura 5.1 [4].



**Figura 5.1:** Diagramma schematico della configurazione sperimentale per la calibrazione del catalizzatore e il campionamento dell'aria tratto da [4].

Dal diagramma si nota che è stato utilizzato un generatore di gas standard per produrre uno standard di formaldeide in tracce, con rapporti di miscelazione variabili tra 2 e 20 ppb. Questo standard è stato impiegato per tarare la risposta del metanalizzatore alla formaldeide. L'uscita dalla sorgente di permeazione, precedentemente diluita con gas azoto (N<sub>2</sub>), è stata indirizzata alla porta di calibrazione del metanalizzatore per campionamenti periodici. In alternativa, poteva essere alimentata direttamente all'ingresso del campione del metanalizzatore. I rapporti di miscelazione di metanolo in tracce sono stati creati attraverso la diluizione di uno standard di metanolo in azoto (N<sub>2</sub>) con concentrazione certificata. Come gas diluente, è stato utilizzato aria compressa o una miscela di ossigeno (O<sub>2</sub>) e azoto (N<sub>2</sub>) ad alta purezza. Questo flusso di gas è stato precedentemente fatto passare attraverso una cartuccia contenente un catalizzatore di ossidazione per rimuovere eventuali impurità di formaldeide presenti nel gas. Il serbatoio dello standard e le velocità di flusso del gas di diluizione sono stati regolati tramite appositi controllori di flusso di massa. L'aria è stata campionata mediante una pompa realizzata in teflon, e l'uscita dell'aria dalla pompa poteva essere deviata automaticamente utilizzando una valvola a tre vie anch'essa in teflon. Per la misurazione del metanolo, l'aria è stata fatta passare attraverso il catalizzatore.

Nel contesto delle applicazioni legate agli ambienti interni e al respiro umano, le concentrazioni di inquinanti nell'atmosfera e di composti organici di interesse medico nell'aria espirata sono generalmente troppo basse per essere determinate direttamente. Di conseguenza, sono necessarie tecniche di preconcentrazione, come l'assorbimento degli analiti nei liquidi, il loro congelamento o l'adsorbimento su materiali solidi a temperatura ambiente o inferiore. L'assorbimento degli analiti nei liquidi presenta il vantaggio di trasformare gli analiti in composti stabili, migliorando così l'efficienza di cattura e consentendo il campionamento di campioni con elevati livelli di umidità. Tuttavia, ci sono svantaggi legati a questa tecnica, tra cui la possibile perdita degli analiti per evaporazione

e/o strippaggio (cioè quando il gas campione attraversa il liquido di assorbimento). Inoltre, l'uso di solventi poco volatili può complicare l'analisi successiva tramite gas cromatografia. Il congelamento, ad esempio utilizzando azoto liquido o elio, è vantaggioso poiché consente di raccogliere tutti gli analiti, compresi quelli altamente volatili. Tuttavia, ci sono svantaggi associati a questa tecnica, come la possibile formazione di aerosol e la presenza di elevate quantità di acqua nei campioni liquefatti. In entrambe le tecniche di preconcentrazione, è importante bilanciare i vantaggi e gli svantaggi per scegliere la metodologia più adatta alle specifiche esigenze di analisi e di campionamento nel contesto degli ambienti interni e della respirazione umana.

La tecnica di preconcentrazione su assorbenti solidi è una delle più comuni. Il successivo processo di desorbimento può essere realizzato mediante l'uso di liquidi o calore. Tra i vantaggi di questa tecnica si annovera la possibilità di regolare la selettività e la capacità di assorbimento, oltre alla capacità di utilizzare assorbenti misti. Tuttavia, possono sorgere alcuni problemi, come l'assorbimento incompleto di composti altamente volatili, il desorbimento di sostanze con masse molecolari più elevate, reazioni chimiche tra gli analiti e il sorbente, e limitazioni legate alla portata di gas.

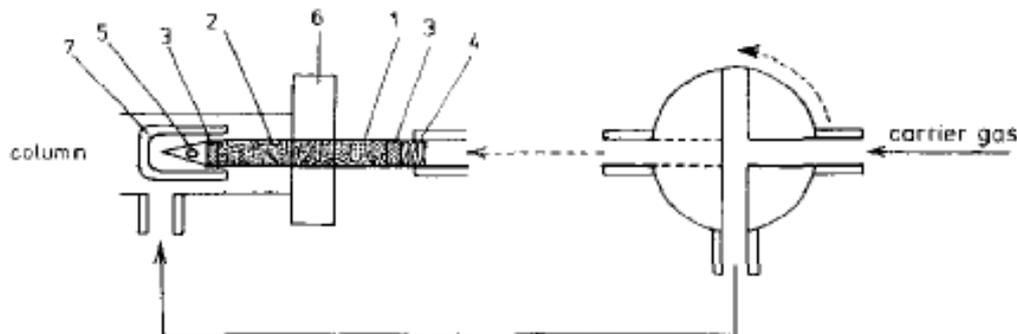
Quando si utilizzano assorbenti solidi per la preconcentrazione degli analiti, è importante ottenere un recupero totale di almeno il 75%. La capacità di assorbimento è spesso valutata in termini di volume di sfondamento, che può essere calcolato o determinato sperimentalmente in modi diretti o indiretti. Nel metodo diretto sperimentale, si passa una miscela di gas con una concentrazione nota attraverso il sorbente e se ne rileva l'uscita. Invece, l'approccio indiretto si basa sul volume di ritenzione specifico  $V_g$ , che è il volume di gas dall'iniezione al picco massimo, corrispondente al 50% dell'analita. Va notato che i metodi indiretti possono non tenere conto completamente degli effetti delle condizioni sperimentali sul volume di sfondamento. Pertanto, per ottenere una valutazione più accurata, è spesso necessario confermare i volumi di sfondamento ottenuti in modo indiretto utilizzando metodi diretti. Questi fattori includono l'umidità atmosferica, le fluttuazioni nel flusso di soluto attraverso il sorbente, la disomogeneità del campione di soluto gassoso, le caratteristiche meccaniche del sorbente (come la dimensione delle particelle e le proprietà di impacchettamento nella colonna) e la natura stessa del processo di assorbimento. Pertanto, i volumi di sfondamento ottenuti in modo indiretto spesso vengono verificati attraverso l'uso di metodi diretti.

Nella Figura 5.2, è possibile osservare lo schema del sistema di introduzione del campione. Un ago viene fatto passare attraverso il setto della porta di iniezione del cromatografo e la sua estremità è collegata al gas carrier tramite una valvola a tre vie. L'ago è confezionato con una quantità predeterminata di assorbente (circa 50 mg) e sigillato ad entrambe le estremità mediante l'utilizzo di lana di quarzo. Il letto di assorbente è mantenuto in posizione grazie a una piccola molla metallica.

Prima della raccolta del campione, le cartucce contenenti l'ago e l'assorbente vengono attivate mediante il passaggio di azoto a una portata di 30 ml/min a una temperatura di 300°C per un periodo di 90 minuti. Dopo la raccolta del campione, ma prima della fase di desorbimento termico, le cartucce vengono purgate con azoto a temperatura ambiente per rimuovere l'ossigeno atmosferico.

Il sistema di campionamento prevede l'utilizzo di un volume di campione predefinito, il quale viene instradato attraverso una precolonna. Questa precolonna è connessa a una valvola a tre vie posizionata in modalità bypass, dalla quale il campione viene poi spinto attraverso il setto della porta di iniezione. In questa fase, la precolonna è sottoposta a riscaldamento, e dopo il periodo di desorbimento, la valvola a tre vie viene commutata in

modo che il gas carrier possa spazzare via gli analiti precedentemente desorbiti, indirizzandoli verso la colonna analitica [5].



**Figura 5.2:** Schema del sistema di introduzione del campione: 1 ago di siringa; 2 adsorbente; 3 lana di vetro; 4 molla; 5 foro di uscita; 6 setto; 7 tubo di vetro sigillato.

Nel contesto dell'analisi dei composti volatili nei vini, esistono diversi approcci analitici. Uno di questi implica l'isolamento e la preconcentrazione dei composti di interesse, come descritto in precedenza nel Capitolo 1 [6]. Sono stati sviluppati e valutati vari strumenti analitici per estrarre i composti presenti nei vini, prendendo in considerazione fattori come la loro solubilità in solventi organici, la loro volatilità e la loro capacità di adsorbimento/desorbimento su e da fasi polimeriche.

Alcuni dei metodi utilizzati includono:

- Estrazione liquido-liquido (LLE): Questo metodo si basa sulla solubilità dei composti in solventi organici e coinvolge la separazione dei composti volatili dal vino attraverso l'estrazione con un solvente appropriato.
- Estrazione liquida di distillazione simultanea (SDE): Questo metodo combina la distillazione con l'estrazione liquida ed è efficace per l'isolamento dei composti volatili.
- Estrazione in fase solida (SPE): Questo approccio coinvolge l'adsorbimento e il successivo desorbimento dei composti target su una fase solida.
- Microestrazione in fase solida (SPME): Questo metodo utilizza una fibra rivestita per adsorbire i composti volatili dalla matrice di vino.
- Estrazione adsorbente con ancoretta (SBS): Questo metodo impiega una matrice adsorbente per la cattura dei composti.

Altri metodi combinano alcune di queste proprietà, come la microestrazione in spazio di testa e in fase solida (HS-SPME) e l'estrazione dinamica in fase solida (SPDE).

Nell'analisi dei vini, la tecnica di HS-SPME è ampiamente utilizzata per la determinazione dei composti volatili. Questa tecnica può essere applicata per analizzare singoli composti, classi di composti o per caratterizzare il profilo volatile dei campioni. Le ragioni del suo successo includono l'alta selettività, la rapidità, la semplicità, la possibilità di automazione, l'assenza di solventi, l'utilizzo di piccoli volumi di campione e una buona sensibilità.

Tuttavia, poiché la SPME è basata sull'equilibrio tra la matrice, lo spazio di testa e il rivestimento in fibra, la sua applicazione richiede l'attenzione a diversi fattori, tra cui la natura chimica dei composti, la temperatura e il tempo di estrazione, il tipo di

campionamento, il materiale di rivestimento in fibra, il volume del campione, la forza ionica e il pH. In situazioni in cui molti di questi fattori influenzano la risposta del sistema, possono essere utilizzati strumenti statistici multivariati per ottimizzare la procedura di estrazione [16].

## Capitolo 6

### Conclusioni

In conclusione, il monitoraggio del metanolo riveste un'importanza significativa nei diversi ambiti: all'interno degli edifici, dato il tempo considerevole che trascorriamo in tali ambienti, nell'ambiente esterno, considerando l'impatto del riscaldamento globale e nell'analisi del respiro, poiché può costituire un metodo non invasivo per diagnosticare alcune malattie.

In questi quattro specifici ambiti di misurazione, è fondamentale rilevare che l'impiego di strumenti e metodologie di misurazione può notevolmente variare in base alle specifiche esigenze di ciascuna applicazione. Ciascun campo potrebbe richiedere strumenti appositamente ottimizzati per le grandezze di interesse e per le peculiari condizioni operative. Pertanto, non esiste un singolo strumento universale che sia idoneo per tutte le applicazioni, bensì una varietà di dispositivi specializzati progettati per soddisfare le esigenze specifiche di ciascun settore, tenendo conto delle differenti scale di grandezza e delle varie condizioni di misura. La selezione del miglior strumento, dunque, dipende dall'applicazione specifica e dagli obiettivi di misurazione. Questo perché nel contesto delle misurazioni scientifiche e industriali, una serie di variabili rilevanti entra in gioco, tra cui la natura della grandezza da misurare, l'ordine di grandezza della grandezza stessa, le condizioni operative, la precisione richiesta e la sensibilità desiderata. Questi fattori sono determinanti nella scelta degli strumenti e delle tecniche di misurazione.

In particolare, nel contesto delle misurazioni in traccia, che coinvolgono concentrazioni estremamente basse, come quelle nell'ordine dei ppb (parti per miliardo) o addirittura ppt (parti per trilione), è essenziale l'utilizzo di strumenti estremamente sensibili. Questi strumenti possono comprendere dispositivi ad alta risoluzione o sensori specificamente progettati per rilevare concentrazioni così minute. Inoltre, la misurazione del metanolo in queste condizioni rimane una sfida complessa che richiede l'impiego di tecniche altamente precise, spesso associato a costi elevati.

Le condizioni operative giocano altresì un ruolo vitale nella selezione degli strumenti. Ad esempio, in ambienti caratterizzati da temperature estreme, pressioni elevate o basse, o elevati livelli di umidità, è fondamentale adattare gli strumenti a tali condizioni al fine di garantire misurazioni accurate e affidabili.

In sintesi, la scelta degli strumenti di misurazione è strettamente legata all'applicazione specifica e alle necessità di misurazione. In molte situazioni, differenti ordini di grandezza richiedono strumenti diversi, caratterizzati da sensibilità, risoluzione e precisione adeguate alla scala di misura in questione. La vasta gamma di strumenti e tecniche disponibili consente agli operatori di selezionare l'approccio più adatto per ottenere dati precisi e attendibili in ciascuna applicazione specifica.

Un aspetto cruciale delle misurazioni che merita di essere evidenziato è l'incertezza. L'incertezza rappresenta un elemento essenziale di qualsiasi processo di misurazione ed è da tenere in considerazione quando si analizzano dati o si prendono decisioni basate su misurazioni. Aspetti legati a questo concetto comprendono gli standard di riferimento, la reattività del metanolo, basse concentrazioni e alta accuratezza, varie tecniche di misurazione e il corretto campionamento.

Gli standard di riferimento consistono in campioni noti che vengono utilizzati per la calibrazione degli strumenti di misurazione e per stabilire un punto di riferimento per altre misurazioni. La necessità di tali standard è correlata al valore atteso del metanolo. Questi standard risultano fondamentali per garantire misurazioni precise e confrontabili tra diversi strumenti e laboratori.

La reattività del metanolo con le superfici e l'ambiente circostante è un aspetto significativo da considerare nelle misurazioni. Tale reattività può influire sulla precisione delle misurazioni e richiedere precauzioni speciali durante le fasi di campionamento e analisi.

Nel caso delle misurazioni di sostanze in tracce, come il metanolo a basse concentrazioni, è essenziale garantire un elevato grado di precisione. Questo può richiedere l'utilizzo di strumenti altamente sensibili e accuratamente calibrati.

Esistono diverse tecniche e tipologie di sensori per misurare il metanolo, così come qualsiasi altra sostanza. Queste tecniche possono variare in termini di precisione, sensibilità e costo. La selezione della tecnica appropriata dipenderà dalle specifiche esigenze dell'applicazione. La corretta esecuzione delle operazioni di campionamento è di importanza cruciale per ottenere misurazioni accurate. La procedura di campionamento deve essere pianificata e svolta attentamente al fine di minimizzare l'introduzione di errori nelle analisi.

In conclusione, l'incertezza delle misure costituisce una componente intrinseca di qualsiasi processo di misurazione e va presa in considerazione durante l'analisi e l'interpretazione dei dati. Gli standard di riferimento, il controllo di qualità, la calibrazione degli strumenti e il campionamento accurato sono tutti elementi cruciali per ridurre l'incertezza e ottenere misurazioni affidabili.

## Bibliografia

- [1] First space-based derivation of the global atmospheric methanol emission fluxes, Stavrakou et al, 2011
- [2] A General Framework for Global Retrievals of Trace Gases From IASI: Application to Methanol, Formic Acid, and PAN, Franco et al, 2018
- [3] Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy, Yokelson et al, 1999
- [4] Atmospheric methanol measurement using selective catalytic methanol to formaldehyde conversion, Solomon et al, 2005
- [5] A simple method for the trace determination of methanol, ethanol, acetone and pentane in human breath and in the ambient air by preconcentration on solid sorbents followed by gas chromatography, Qin et al, 1996
- [6] Monitoring of the Wines' Quality by Gas Chromatography: HSS-GC/FID Method Development, Validation, Verification, for Analysis of Volatile Compounds, Šorgić et al, 2022
- [7] Industrial Organic Chemistry. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, Stille, John K, 1968
- [8] Photoacoustic spectroscopy on trace gases with continuously tunable CO<sub>2</sub> laser, Repond and Sigrist, 1996
- [9] Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy, Yokelson et al, 1997
- [10] Proton-Transfer Chemical-Ionization Mass Spectrometry Allows Real-Time Analysis of Volatile Organic Compounds Released from Cutting and Drying of Crops, De Gouw, Howard, Custer, Baker, Fall, 2000
- [11] Method for measurement of volatile oxygenated hydrocarbons in ambient air, E. Leibrock, J. Slemr, 1997
- [12] Development of Cost-Effective, Selective and Stable Room Temperature Methanol Sensor, Tarek Sekrafi, Brahim Bouricha, Zouhour Denden, Sorin Tascu, Ahmed Labidi, Habib Nasri, and Chérif Dridi, 2021
- [13] Review of low-cost sensors for the ambient air monitoring of benzene and other volatile organic compounds, Spinelle L., Gerboles M., Kok G. and Sauerwald T, 2015
- [14] Introduction to calibration gases, Gas&Instrumentation
- [15] <http://www.metclimvoc.eu/training.html>
- [16] Volatile composition of Merlot red wine and its contribution to the aroma: Optimization and validation of analytical method, Arcari, S.G.; Caliari, V.; Sganzerla, M.; Godoy, H.T., 2017
- [17] Spectroscopy: Basic Principles, in Encyclopedia of Forensic Sciences, Third Edition, Kieran F. Lim, 2023
- [18] Photoacoustic Spectroscopy, in Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), R.D. Snook, L. Mitchem, 2005
- [19] Photoacoustic Spectroscopy, Applications, in Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition), Markus W. Sigrist, 1999
- [20] Fourier transform infrared spectroscopy, in Encyclopedia of Soils in the Environment, D. Peak, 2005

- [21] Chemical Ionization in Mass Spectrometry, in Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition), Alex G. Harrison, 2017
- [22] Highly sensitive odour sensors using various SnO<sub>2</sub> thick films, Kengo Suzuki \*, Tadashi Takada, 1995
- [23] Highly sensitive NO<sub>2</sub> sensors using lamellar-structured WO<sub>3</sub> particles prepared by an acidification method, Tetsuya Kida, Aya Nishiyama, Masayoshi Yuasa, Kengo Shimanoe, Noboru Yamazoe, 2008
- [24] Portable, miniature, fast and high sensitive real-time analyzers: BTEX detection, Alaa Allouch, Stéphane Le Calvé, Christophe A. Serra, 2013
- [25] Gas phase micro-preconcentrators for benzene monitoring: A review, H. Lahlou, X. Vilanova, X. Correig, 2013
- [26] <https://www.oiv.int/public/medias/710/oeno-19-2004-it.pdf>
- [27] [https://www.methanex.com/sites/default/files/safety/SDS-2014/Europe REACH/Methanol-EU%20SDS\\_Italian%20May%2025%202017.pdf](https://www.methanex.com/sites/default/files/safety/SDS-2014/Europe REACH/Methanol-EU%20SDS_Italian%20May%2025%202017.pdf)
- [28] The human volatilome: volatile organic compounds (VOCs) in exhaled breath, skin emanations, urine, feces and saliva, Anton Amann et al 2014 J. Breath Res. 8 034001
- [29] Two generators to produce SI-traceable reference gas mixtures for reactive compounds at atmospheric levels, C Pascale et al 2017 Meas. Sci. Technol. 28 124002
- [30] Compact devices for generation of reference trace VOC mixtures: a new concept in assuring quality at chemical and biochemical laboratories, Demichelis A. et al, 2018
- [31] Preparation of standard VOC mixtures for climate monitoring, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, Guido Sassi, Alessia Demichelis, Maricarmen Lecuna & Maria Paola Sassi, 2015
- [32] Sensitivity improvement of TiO<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> to volatile organic compounds, Wen Zeng, Tianmo Liu, Zhongchang Wang, 2010