# La rete di monitoraggio della qualità dell'aria

analizzatori di SO2 e NOX

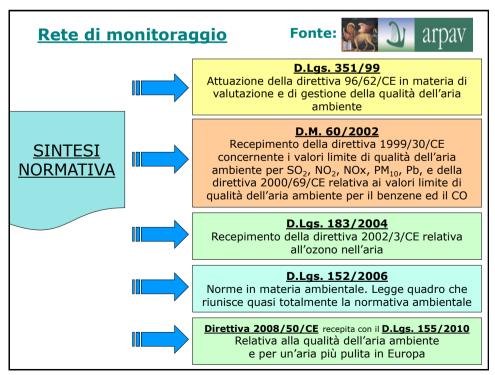
a cura del prof. A. Tapparo A.A. 2023-24

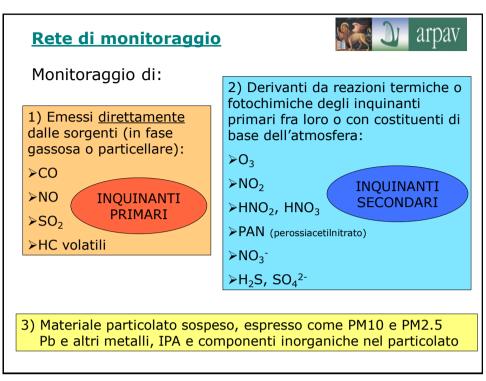
in collaborazione con

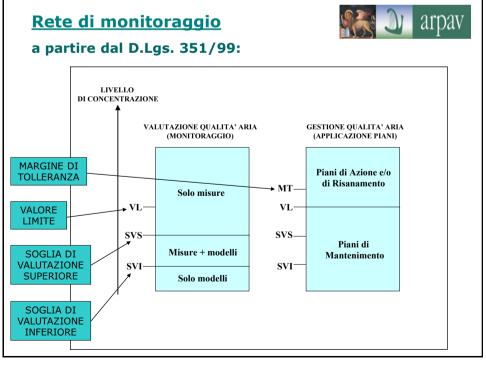


E-learning moodle: https://stem.elearning.unipd.it/course/view.php?id=8615

1

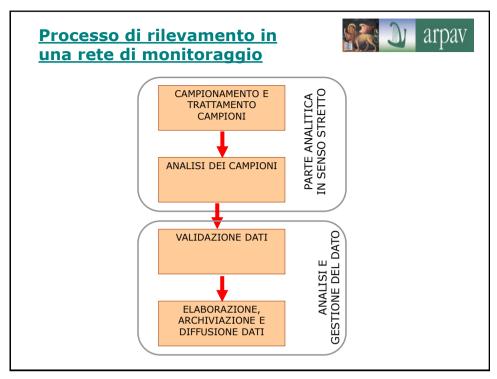


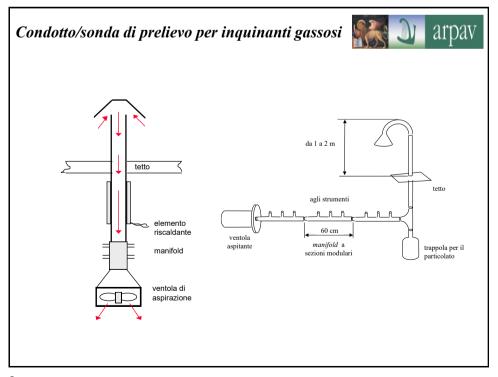












#### Linea di prelievo per il materiale particolato Portata linee 3 m³/ora Testa di \_ 2 m<sup>3</sup>/ora prelievo. \_\_ 1 m<sup>3</sup>/ora Filtro Pompa di aspirazione a flusso costante Contatore volumetrico Circuito di ricircolo Valvola progressiva comandata con motore passo passo

I contatori volumetrici più diffusi sono costituiti da un contatore rigido diviso in due parti da una membrana impermeabile e da un meccanismo di conteggio collegato.

9

Come per le precedenti normative, anche il D.Lgs 155/2010 dispone le metodiche analitiche di riferimento per la misura degli inquinanti di interesse ai fini della valutazione della qualità dell'aria



#### Metodo di riferimento per l'analisi del biossido di zolfo

ISO/FDIS 10498 (Progetto di norma) Aria ambiente - Determinazione del biossido di zolfo - <u>Metodo a fluorescenza</u> pulsata (DM 60/02)

# Metodo di riferimento per l'analisi del biossido di azoto e degli ossidi di azoto

ISO 7996: 1985 Aria ambiente - Determinazione delle concentrazioni degli ossidi di azoto - Metodo a <u>chemiluminescenza</u>. (DM 60/02)

# Metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione delle PM10

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione delle PM10 è quello descritto nella norma EN 12341. Il principio di misurazione si basa sulla raccolta su un filtro della frazione PM10 delle particelle e sulla determinazione della massa gravimetrica. (DM 60/02)



# Metodo di riferimento per il campionamento e l'analisi del benzene

Il metodo di riferimento per misurare <u>il benzene è il metodo di campionamento a pompaggio su una cartuccia di assorbente</u> seguito dalla determinazione per cromatografia gassosa che il CEN sta normalizzando. (DM 60/02) – (DM 25/11/94 - canister)

# Metodo di riferimento per l'analisi del monossido di carbonio

Il metodo di riferimento per misurare il monossido di carbonio è quello dello <u>spettrofotometria nell'infrarosso</u>. (DM 60/02)

#### Metodo di riferimento per l'analisi dell'ozono

Per la determinazione dell'ozono, il metodo di riferimento da utilizzare e' il metodo dell'<u>assorbimento UV</u>. La normalizzazione di questo metodo e' in corso presso l'ISO. Metodo di riferimento nella Direttiva 3/2002/CE

11

Inquinanti atmosferici controllati per legge

(Direttiva comunitaria 2008/50/CE)

(SO<sub>2</sub>)

Diossido di zolfo

Ossido di carbonio

Ossidi di azoto  $NO + NO_2$  (" $NO_x$ ")

Ozono O<sub>3</sub>

Particolato fine  $PM_{10} e PM_{2.5}$ 

Benzene  $C_6H_6$ 

Piombo (composti di Pb)

#### Origine di SO<sub>2</sub>

**Fenomeni naturali**: emissioni vulcaniche, incendi di foreste, ossidazione di composti volatili dello zolfo (processi secondari, vedi sotto)

#### Processi antropici:

- combustione di materiali contenenti zolfo (soprattutto carbone, ma anche petrolio e altri materiali)
- processi industriali (per esempio, "arrostimento della pirite")

Per quanto riguarda la formazione di SO<sub>2</sub> secondario, si ricorda che:

Lo zolfo di origine organica è sempre in forma ridotta:

e viene ossidato a  $SO_2$  per reazione con •OH e con  $O_2$  (e anche con •NO $_2$  e con  $O_3$ ):

$$CS_2$$
 + •OH  $\rightarrow$   $COS$  + •SH  
 $COS$  + •OH  $\rightarrow$   $CO_2$  + •SH  
 $H_2S$  + •OH  $\rightarrow$   $H_2O$  + •SH  
•SH + •OH  $\rightarrow$   $H_2O$  +  $S$   
 $S$  +  $O_2$   $\rightarrow$   $SO$  +  $O$   
•SH +  $O_2$   $\rightarrow$   $SO$  + •OH

 $SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$ 

13

#### Origine di SO<sub>2</sub>

**Fenomeni naturali**: emissioni vulcaniche, incendi di foreste, ossidazione di composti volatili dello zolfo (processi secondari, vedi sotto)

#### Processi antropici:

- combustione di materiali contenenti zolfo (soprattutto carbone, ma anche petrolio e altri materiali)
- processi industriali (per esempio, "arrostimento della pirite")

Si può calcolare (o stimare) la quantità di SO<sub>2</sub> emessa annualmente dalle varie fonti emissive? Ad esempio da:

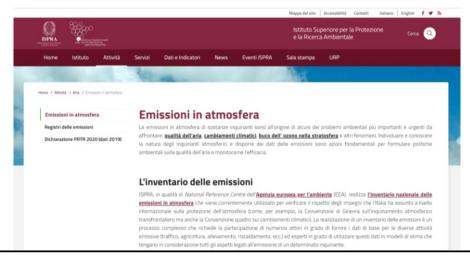
- uno specifico impianto (es. centrale termoelettrica)
- una determinata tipologia di impianti (es. tutti gli impianti di produzione di energia presenti in Italia)
- · un intero paese (quantità totale emessa/anno in Italia)

Le emissioni di  ${\rm SO}_2$  (e di numerosi altri inquinanti) vengono stimate, in ottemperanza a norme CE e ad accordi internazionali (si può citare in proposito la Convenzione di Ginevra del 1979 sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero). Le stime vengono effettuate utilizzando metodologie validate (la più nota è la metodologia CORINAIR) attribuendo dei "fattori di emissione" a ciascuna delle attività che possono dar luogo all'emissione dell'inquinante considerato e valutando le "dimensioni" dell'attività stessa.

#### Stima delle emissione di inquinanti in atmosfera

La quantità di inquinante immesso in atmosfera annualmente in Italia da attività antropiche viene stimata in base ai dati forniti dai singoli impianti emissivi censiti ed autorizzati in Italia. L'approccio è tipicamente modellistico, ovvero si basa sui dati progettuali di impianto (fattore emissivo) e sulla produttività dell'impianto nell'anno di interesse. Questi dati costituiscono la base dell'Inventario Nazionale delle Emissioni in Atmosfera, compilato e gestito da ISPRA.

https://www.isprambiente.gov.it/it/attivita/aria-1/emissioni-in-atmosfera

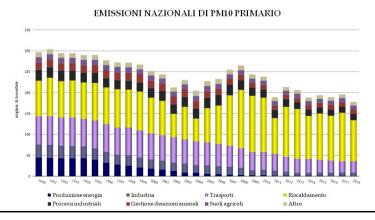


15

#### Inventario Nazionale delle Emissioni in Atmosfera

La stima delle emissioni in atmosfera (sia antropiche che biogeniche) si basa su metodologie consolidate (CORINAIR in passato, ora si fa riferimento alla "EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019") in attuazione di Convenzioni internazionali quali "UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (CLRTAP)" e "EU National Emission Ceilings Directive". Gli inquinanti considerati nell'inventario sono quelli che contribuiscono ai processi di acidificazione e di eutrofizzazione (SO $_{\rm 2}$ , NO $_{\rm x}$ , COVNM, NH $_{\rm 3}$ ), nonché benzene, PM10, PM2.5, i principali metalli come Pb, Cd, Hg e sostanze organiche persistenti come diossine e IPA. Le serie storiche delle emissioni dei principali inquinanti atmosferici e i documenti in cui sono descritte le metodologie utilizzate per la stima vengono pubblicate annualmente. ISPRA realizza ogni 5 anni la disaggregazione provinciale dell'inventario nazionale in modo da

ISPRA realizza ogni 5 anni la disaggregazione provinciale dell'inventario nazionale in modo de produrre una rappresentazione uniforme delle fonti di emissione nelle province italiane.



Emissioni di SOx in atmosfera in Italia, anno 2018

fonte: ISPRA, Inventario Nazionale delle Emissioni

SOx, emissioni 2018 (espresse come SO<sub>2</sub>, Mg = t)

Tipologia emissiva di SOx	quantità e	messa, t
Processi di combustione con contatto	22758.7	20.6%
Attività marittime	21692.4	19.7%
Industria petrolifera	15642.3	14.2%
Centrali elettriche e di cogenerazione pubbliche	6858.6	6.2%
Processi nelle industrie chimiche inorganiche	6338.5	5.7%
Raffinerie	6133.7	5.6 %
Residenziale	6064.3	5.5 %
Proc. ind. legno/pasta-carta/alim./bevande e altre industrie	5790.0	5.3 %
Terziario	4296.5	3.9 %
Incenerimento rifiuti	4201.1	3.8 %
Combustione in caldaie turbine a gas e motori fissi	2189.1	2.0 %
Teleriscaldamento	2000.0	1.8%
Siderurgico	1937.4	1.8%
Forni di processo senza contatto	1481.3	1.3%
Proc. nelle ind. del ferro/acciaio e nelle miniere di carb.	1395.5	1.3%
Aereoporti (LTO)	560.84	0.5%
Automobili	265.4	0.2%
Incendi foreste e altra vegetazione	252.5	0.2%
Processi nelle industrie chimiche org. (anidride ftalica)	150.5	0.1%
numerose altre attività con minori emissioni di SOx		
Totale emissioni antropiche	110 265 t	
Attività Vulcanica	943 444 t	

Il contributo naturale è nettamente maggioritario rispetto al contributo antropico.

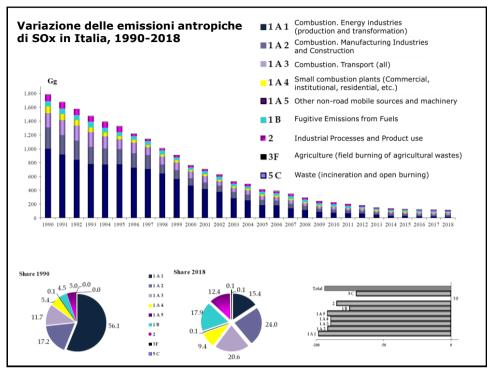
17

# Emissioni in atmosfera di SOx in Italia Contributo antropico e da attività vulcanica (Gg/anno = 10<sup>3</sup> t/anno, di SO<sub>2</sub>)

fonte: ISPRA, Inventario Nazionale delle Emissioni

Anno	Totale emesso	Emissioni vulcaniche	Emissioni antropiche
1980	9207	5770	3437
1990	10122	8327	1795
2000	6500	5745	755
2010	1161	943	218
2018	1053	943	110

Le emissioni antropiche di SOx sono nettamente diminuite negli ultimi 40 anni



Il destino finale è l'ossidazione ad SO3 e la formazione di acido solforico:

•OH + SO<sub>2</sub> (+ M) 
$$\rightarrow$$
 HOSO<sub>2</sub> (+ M)  
HOSO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  HOO• + SO<sub>3</sub>  
HOO• + •NO  $\rightarrow$  •OH + •NO<sub>2</sub>  
SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + •NO  $\rightarrow$  SO<sub>3</sub> + •NO<sub>2</sub>

$$SO_2 + O_2 + \bullet NO \rightarrow SO_3 + \bullet NO_2$$

Reazioni in fase acquosa:

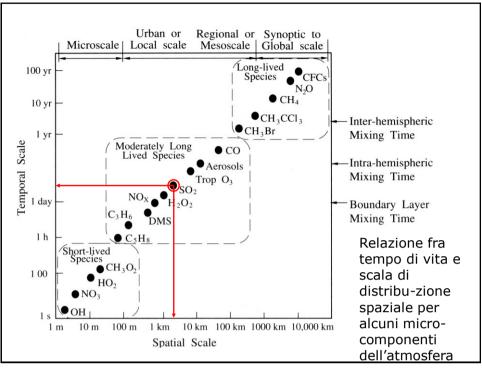
$$SO_2 + 2 H_2O \rightarrow H_3O^{\dagger} + HSO_3^{-}$$

seguita da

$$HSO_3^- + OH^- + O_3 \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O + O_2$$

o da

$$HSO_3^- + OH^- + H_2O_2 \rightarrow SO_4^{2-} + 2 H_2O$$



La Direttiva europea 2008/50/CE fissa i valori limite di concentrazione di  ${\rm SO}_2$  che non devono essere superati ai fini della prote-zione della salute umana:

 $350~\mu g\,/\,m^3$  come media su di un'ora (non più di 24 superamenti l'anno)

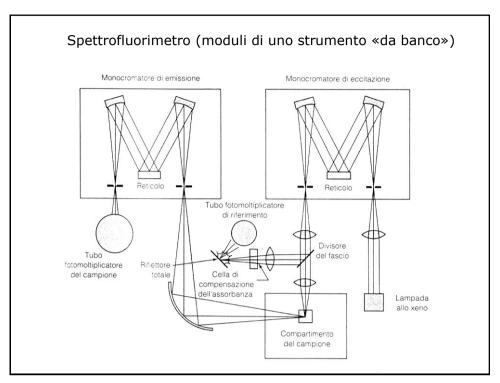
 $125 \mu g / m^3$  come media su un giorno (non più di 3 superamenti l'anno)

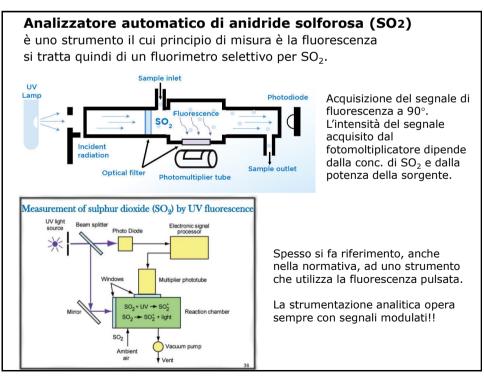
È inoltre prevista una soglia di allarme:

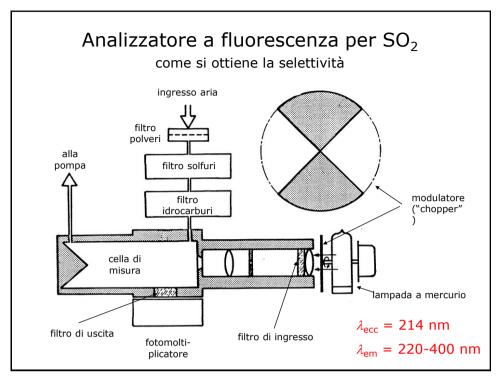
 $500~\mu g\,/\,m^3\,per$  tre ore consecutive, misurati in siti rappresentativi di almeno  $100~km^2$ 

La stessa Direttiva prescrive come "metodo di riferimento" per la determinazione della concentrazione di  ${\rm SO}_2$  un metodo basato sulla fluorescenza nell'ultravioletto:

norma EN 14212:2005 «Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of sulphur dioxide by ultraviolet fluorescence».







La parola "filtro" viene utilizzata nello schema dell'analizzatore con tre significati diversi:

- Il filtro per le polveri è un filtro nel senso più corrente del termine
- I due filtri denominati "di ingresso" e "di uscita" sono dispositivi ottici che consentono il passaggio solo di radiazione compresa entro determinati intervalli di lunghezza d'onda. In particolare, il filtro di ingresso serve a isolare, fra le varie righe emesse dalla lampada a mercurio, la riga a  $\lambda = 214$  nm; il filtro di uscita serve ad evitare che una frazione anche piccola della radiazione eccitante possa raggiun-gere il rivelatore.
- I due filtri per idrocarburi e per solfuri sono dei reattori chimici in grado di eliminare le due categorie di composti. Il filtro per idrocarburi contiene  $V_2O_5$  riscaldato a 380 °C che catalizza l'ossidazione dei composti organici ad opera dell'ossigeno dell'aria; il filtro per solfuri contiene lana d'argento riscaldata a 120 °C che reagisce con il solfuro d'idrogeno e con i mercaptani con formazione di  $Ag_2S$ .

#### Specifiche Tecniche dell'analizzatore per il biossido di zolfo

DPCM 30/28.03.1983. Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno

Campo di misura 0-1000 µg/m³

Rumore di fondo: R0 < 5  $\mu g/m^3$ , R80 < 5  $\mu g/m^3$ 

Limite di rivelabilità < 10 µg/m³

Conc. di biossido di zolfo nell'atmosfera campione per le prove di interferenza 250 µg/m³

Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente  $\pm 10 \mu g/m^3$ 

Equivalente di interferenza totale  $\pm 30 \mu g/m^3$ 

Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ12  $\pm 10 \ \mu g/m^3$ Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ24  $\pm 10 \ \mu g/m^3$ 

Variazione del segnale dI misura a 20% del campo di misura, VM20  $\pm$  20  $\mu$ g/m<sup>3</sup> Variazione del segnale dI misura a 80% del campo di misura, VM80  $\pm$  20  $\mu$ g/m<sup>3</sup>

Tempo di ritardo < 120 s Tempo di salita < 90 s Tempo di discesa < 90 s

Precisione al 20% del campo di misura, P20  $\pm$  10  $\mu g/m^3$  Precisione a 80% del campo di misura, P80  $\pm$  15  $\mu g/m^3$ 

27

#### Inquinanti atmosferici controllati per legge

(Direttiva comunitaria 2008/50/CE)

SO<sub>2</sub>

 $O_3$ 

NO + NO2 ("NOx"

Diossido di zolfo Ossido di carbonio

Ossidi di azoto

Ozono

Particolato fine  $PM_{10} e PM_{2.5}$ 

Benzene  $C_6H_6$ 

Piombo (composti di Pb)

# Origine degli ossidi di azoto

L'ossido NO si forma per sintesi diretta nel corso di processi di combustione. La reazione

$$O_2 + N_2 \rightleftharpoons 2 \cdot NO$$

è fortemente endotermica e decorre verso destra in misura apprezzabile solo a temperature molto elevate. Se i gas di combustione vengono raffreddati bruscamente una parte dell'ossido di azoto prodotto sopravvive.

Il diossido NO2 si forma attraverso la reazione

$$2 \cdot NO + O_2 \rightarrow 2 \cdot NO_2$$

che è favorita termodinamicamente ma molto lenta, eccetto che a concentrazioni elevate, in quanto avviene con il meccanismo

$$2 \cdot NO \rightleftharpoons N_2O_2$$
  $N_2O_2 + O_2 \rightarrow N_2O_4$   $N_2O_4 \rightleftharpoons 2 \cdot NO_2$ 

A bassa concentrazione l'equilibrio fra NO e il dimero  $N_2O_2$  è fortemente spostato verso sinistra, con la conseguenza che l'ossidazione di NO nell'atmosfera avviene solo attraverso processi che coinvolgono altre specie chimiche.

29

# Emissioni di NOx in atmosfera in Italia, anno 2018

fonte: ISPRA, Inventario Nazionale delle Emissioni NOx, emissioni 2018 (espresse come NO<sub>2</sub>, Mg = t)

Tipologia emissiva di NOx	quantità em	essa, t
Automobili	155023.2	23.2%
Veicoli pesanti P > 3.5 t e autobus	85644.8	12.8%
Attività marittime	79542.9	11.9%
Processi di combustione con contatto	46207.6	6.9%
Veicoli leggeri P < 3.5 t	45780.3	6.8%
Residenziale	41101.8	6.1%
Terziario	34283.3	5.1%
Off-road Agricoltura	30474.8	4.6%
Coltivazioni senza fertilizzanti	29038.0	4.3%
Centrali elettriche e di cogenerazione pubbliche	25748.7	3.8%
Coltivazioni con fertilizzanti (escl. concimi animali)	19800.2	3.0%
Agricoltura	11750.0	1.8%
Combustione in caldaie turbine a gas e motori fissi	11162.4	1.7%
Raffinerie	9530.9	1.4%
Aereoporti (LTO)	7632.0	1.1%
Industria petrolifera	5377.7	0.8%
Off-road Industria	5266.6	0.8%
Motocicli cc > 50 cm3	3584.2	0.5%
Siderurgico	3188.4	0.5%
Proc. nelle ind. del ferro/acciaio e nelle miniere di carb.	2542.7	0.4%
Teleriscaldamento	2500.0	0.4%
Processi nelle industrie chimiche inorganiche (acido nitrico)	2443.1	0.4%
Militari	2051.2	0.3%
Ferrovie	1847.7	0.3%
Incenerimento di rifiuti agricoli (escl. 103)	1836.4	0.3%
Allevamento di bestiame (deiezioni)	1732.9	0.3%
numerose altre attività con minori emissioni di NOx		
Totale emissioni antropiche	669 157 t	_

Il contributo naturale (incendi) è poco significativo rispetto al contributo antropico

# Emissioni di ossidi di azoto da fonti industriali (non direttamente legate a combustioni) (Italia 2006) (Valori espressi in Mg)

Industria petrolifera 6687.00 0.63%
Industrie chimiche inorganiche 3106.39 0.29%
Industrie del ferro e dell'acciaio e miniere di carbone 2584.35 0.24%
Industrie dei metalli non ferrosi 549.17 0.05%
Industria del legno, della pasta per carta, degli alimenti, ecc 157.50 0.01%
Industrie chimiche organiche 20.30 0.00%

Fonte: Sistema Informativo Nazionale Ambientale

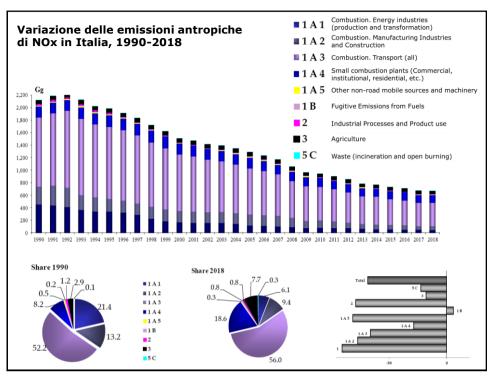
31

## Emissioni in atmosfera di NOx in Italia Contributo antropico e naturale (Gg/anno = 10<sup>3</sup> t/anno, di NO<sub>2</sub>)

fonte: ISPRA, Inventario Nazionale delle Emissioni

Anno	Totale emesso	Em. naturali (incendi)	Emissioni antropiche
1980	1801	45	1756
1990	2160	37	2123
2000	1526	21	1505
2010	957	13	944
2018	674	5	669

Anche le emissioni antropiche di NOx sono nettamente diminuite negli ultimi 40 anni



Il destino finale degli ossidi di azoto è l'ossidazione ad acido nitrico (o a nitrati), con successiva deposizione.

Il loro tempo di permanenza nell'atmosfera è dell'ordine di un giorno.

Gli ossidi di azoto hanno un ruolo estremamente importante nei processi chimici che si svolgono nell'atmosfera.

Ricordiamo in particolare che la  $\,$  reazione di fotolisi di  $\,$   $\,$   $\,$  NO $_{2}$  costituisce la principale fonte di ozono nella  $\,$  troposfera.

•NO<sub>2</sub> + 
$$h\nu$$
  $\rightarrow$  •NO + O ( $\lambda$  < 400 nm)  
O<sub>2</sub> + O (+ M)  $\rightarrow$  O<sub>3</sub> (+ M)

## Ossidazione del metano

$$CH_4 + \cdot OH \rightarrow \cdot CH_3 + H_2O$$
  
 $\cdot CH_3 + O_2 (+ M) \rightarrow CH_3OO \cdot (+ M)$   
 $CH_3OO \cdot + \cdot NO \rightarrow CH_3O \cdot + \cdot NO_2$   
 $CH_3O \cdot + O_2 \rightarrow HCHO + HOO \cdot$   
 $HOO \cdot + \cdot NO \rightarrow \cdot OH + \cdot NO_2$ 

# $CH_4 + 2 O_2 + 2 \cdot NO \rightarrow HCHO + H_2O + 2 \cdot NO_2$

## Ossidazione dell'ossido di carbonio

$$CO + \bullet OH \rightarrow CO_2 + \bullet H$$
  
 $\bullet H + O_2 (+ M) \rightarrow HOO \bullet (+ M)$   
 $HOO \bullet + \bullet NO \rightarrow \bullet OH + \bullet NO_2$ 

 $CO + \bullet NO + O_2 \rightarrow CO_2 + \bullet NO_2$ 

35

# Chimica del radicale nitrato

$$\bullet NO_2 + O_3 \rightarrow \bullet NO_3 + O_2$$

$$\bullet NO_2 + \bullet NO_3 (+ M) \rightleftharpoons N_2O_5 (+ M)$$

$$\bullet NO_3 + \bullet NO \rightarrow 2 \bullet NO_2$$

$$\bullet NO_3 + hv \rightarrow \bullet NO + O_2 \qquad (\lambda < 700 \text{ nm})$$

$$\bullet NO_3 + hv \rightarrow \bullet NO_2 + O \qquad (\lambda < 580 \text{ nm})$$

# Reazione fra radicale nitrato e alcani

$$CH_4 + \bullet NO_3 \rightarrow \bullet CH_3 + HNO_3$$

(seguono tutte le altre reazioni viste nel caso della reazione degli alcani con il radicale perossido)

#### Destino del radicale nitrato

Formazione di acido nitrico per reazione con gli alcani

$$CH_4 + \bullet NO_3 \rightarrow \bullet CH_3 + HNO_3$$

o a seguito delle due reazioni

•NO<sub>2</sub> + •NO<sub>3</sub> (+ M) 
$$\rightleftharpoons$$
 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (+ M)  
N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  2 HNO<sub>3</sub>

(la seconda avviene in soluzione acquosa). L'acido nitrico subisce facilmente deposizione.

Formazione di nitrati, suscettibili di deposizione, a seguito della reazione con alcheni:

37

## Acido nitrico

Formazione in soluzione acquosa:

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3$$

Formazione in fase gassosa:

•NO<sub>2</sub> + •OH (+ M) 
$$\rightarrow$$
 HNO<sub>3</sub> (+ M)  
CH<sub>4</sub> + •NO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  •CH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub>  
HCHO + •NO<sub>3</sub>  $\rightarrow$  •CHO + HNO<sub>3</sub>

Eliminazione:

Processi fotolitici - per esempio:

$$HNO_3 + h_V \rightarrow \bullet NO_2 + \bullet OH$$
 (200 nm >  $\lambda$  < 350 nm)  
Deposizione (secca o umida)

La Direttiva europea 2008/50/CE prevede il controllo del diossido di azoto e degli "ossidi di azoto", definiti come "la somma dei rapporti di mescolamento in volume di monossido di azoto e di diossido di azoto espressa in unità di concentrazione di massa di diossido di azoto ( $\mu g/m^3$ )". Gli "ossidi di azoto" così definiti vengono comunemente indicati come  $NO_x$ .

Per il diossido di azoto vengono fissati due valori limite ai fini della protezione della salute umana:

- Media su 1 ora: 200 μg/m³, da non superare più di 18 volte per anno civile
- Media su un anno civile: 40 μg/m³

È inoltre prevista una soglia di allarme:

 400 μg/m³ per tre ore consecutive, misurati in siti rappresentativi di almeno 100 km²

Per gli ossidi di azoto è previsto un limite per la protezione della vegetazione:

- Media su un anno civile: 30 μg/m<sup>3</sup>

Il metodo di riferimento per la misurazione del diossido di azoto e degli ossidi di azoto è descritto nella norma

EN 14211:2005 «Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence».

39

#### La chemiluminescenza

Le specie molecolari prodotte da una reazione esotermica si trovano normalmente in uno stato eccitato e si diseccitano cedendo l'energia in eccesso ad altre molecole (in definitiva, con produzione di calore).

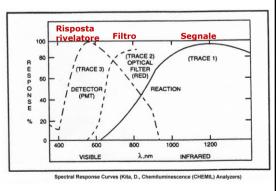
In casi particolari la diseccitazione può avvenire attraverso l'emissione di un fotone, dando luogo al fenomeno della chemiluminescenza.

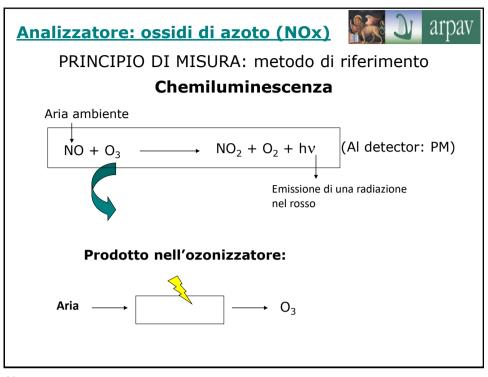
Nel caso della reazione fra NO ed ozono si ha

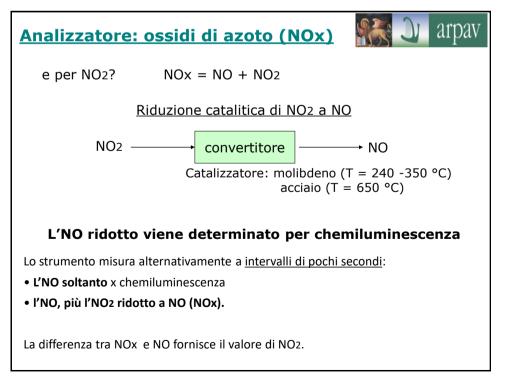
• NO + O<sub>3</sub> 
$$\rightarrow$$
 •NO<sub>2</sub>\* + O<sub>2</sub> •NO<sub>2</sub>\*  $\rightarrow$  •NO<sub>2</sub> +  $h\nu$ 

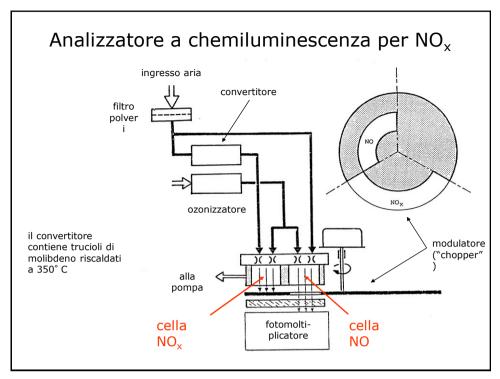
dove  $h\nu$  rappresenta un fotone in una banda estesa fra 590 e 3000 nm e con il massimo a  $\sim$ 1200 nm.

Poichè l'efficienza di rivelazione è nettamente migliore nel visibile, negli strumenti convenzionali la rivelazione avviene nell'intervallo 600-900 nm, impiegando un filto passaalto.







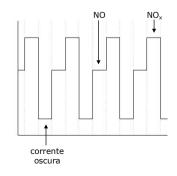


Per la determinazione di NO l'aria in esame viene miscelata in una cella di reazione con aria contenente ozono, prodotto per irraggiamento con radiazione UV oppure mediante scariche elettriche. La radiazione di fotoluminescenza viene misurata mediante un tubo fotomoltiplicatore.

Per le determinazione di  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ) l'aria viene inviata in una seconda cella di reazione dopo essere stata fatta passare in un reattore contenente trucioli di molibdeno riscaldati a 350  $^{0}$ C, nel quale il diossido di azoto viene ridotto ad ossido:

$$2 \text{ NO}_2 + \text{Mo} \rightarrow \text{MoO}_2 + 2 \text{ NO}$$

Un modulatore invia sul fotomoltiplicatore la radiazione proveniente da una o dall'altra delle due celle; in un terzo tempo la radiazione viene bloccata per consentire la determinazione della corrente oscura.



#### Specifiche Tecniche dell'analizzatore per il biossido di azoto

DPCM 30/28.03.1983. Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione realtivi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno

Campo di misura 0-1 ppm

Rumore di fondo: R0 < 0.005 ppm, R80 < 0.005 ppm

Limite di rivelabilità < 0.010 ppm

Conc. di biossido di azoto nell'atmosfera campione per le prove di interferenza 0.1 ppm

Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente ±0.010 ppm

Equivalente di interferenza totale  $\pm$  0.020 ppm

Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ12  $\pm 0.010$  ppm Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ24  $\pm 0.020$  ppm

Variazione del segnale dI misura a 20% del campo di misura, VM20  $\pm$  0.010 ppm Variazione del segnale dI misura a 80% del campo di misura, VM80  $\pm$  0.010 ppm

Tempo di risposta < 120 s (per analizzatori in continuo)
Tempo di salita < 90 s (per analizzatori in continuo)
Tempo di discesa < 90 s (per analizzatori in continuo)

Precisione al 20% del campo di misura, P20  $\pm$  0.010 ppm Precisione a 80% del campo di misura, P80  $\pm$  0.015 ppm