

# La rete di monitoraggio della qualità dell'aria

analizzatori di  $O_3$  e  $CO$

a cura dei prof. A. Tapparo e G.G. Bombi  
A.A. 2023-24

in collaborazione con



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

1

## Inquinanti atmosferici controllati per legge

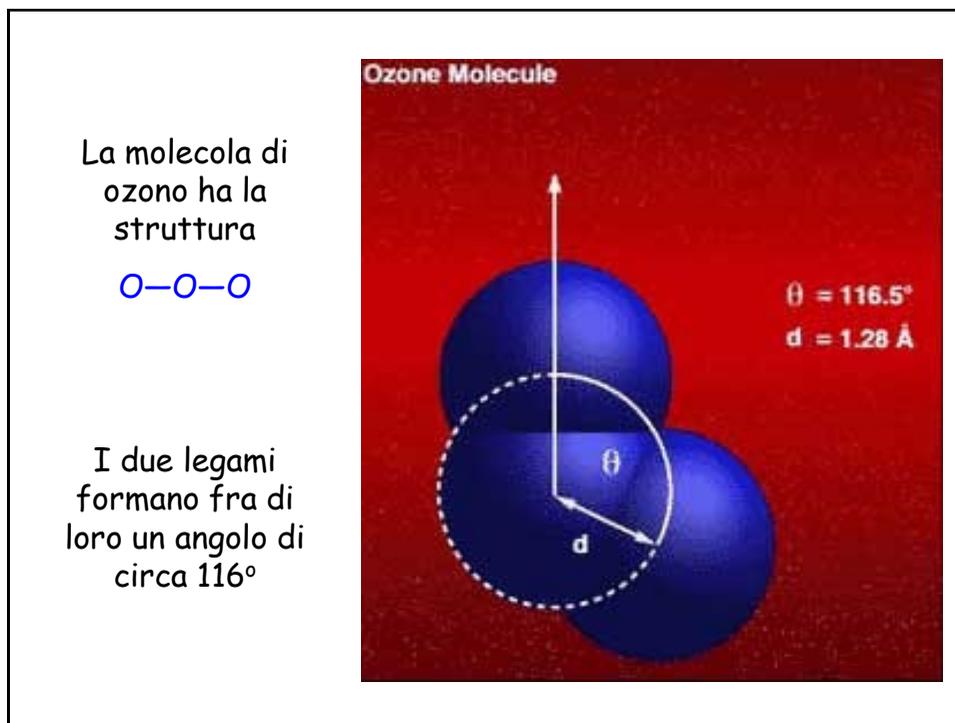
La Direttiva comunitaria 2008/50/CE (21 maggio 2008), relativa alla qualità dell'aria ambiente, prevede il controllo delle concentrazioni atmosferiche di un certo numero di inquinanti:

Diossido di zolfo	$SO_2$
Ossido di carbonio	$CO$
Ossidi di azoto	$NO + NO_2$ ("NO <sub>x</sub> ")
<b>Ozono</b>	<b><math>O_3</math></b>
Particolato fine	$PM_{10}$ e $PM_{2.5}$
Benzene	$C_6H_6$
Piombo	(composti di Pb)

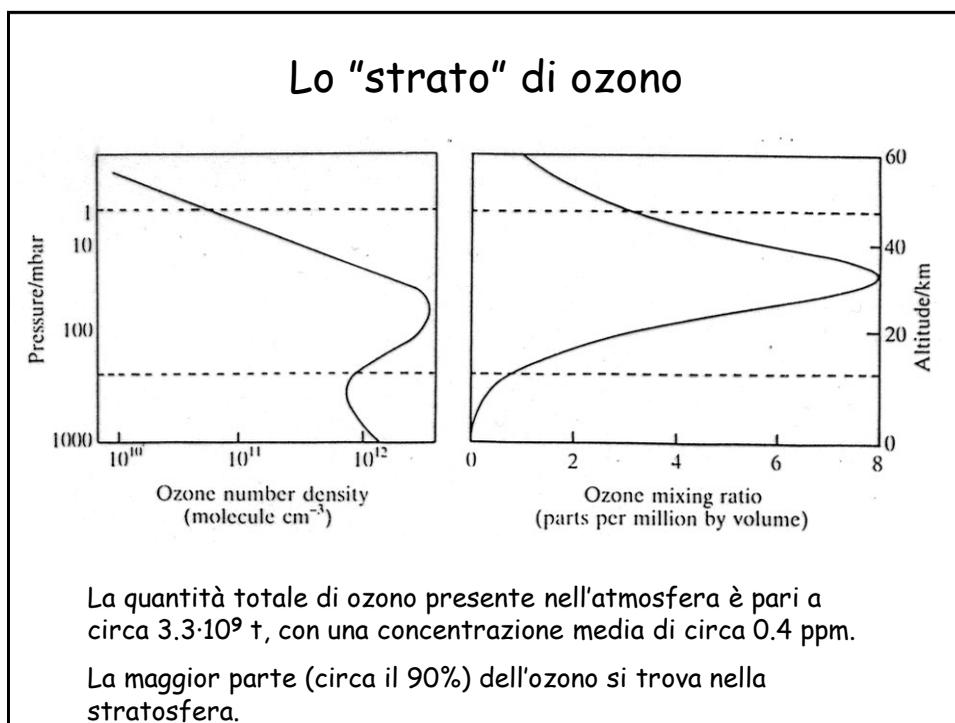
Per ognuno di questi inquinanti sono fissati dei limiti di concentrazione (in genere da valutare su base statistica). In caso di superamento dei limiti gli Stati membri devono intervenire controllando opportunamente le fonti di inquinamento.

La norma indica anche il numero e i criteri di collocazione dei punti di campionamento e i metodi analitici da utilizzare per i controlli.

2

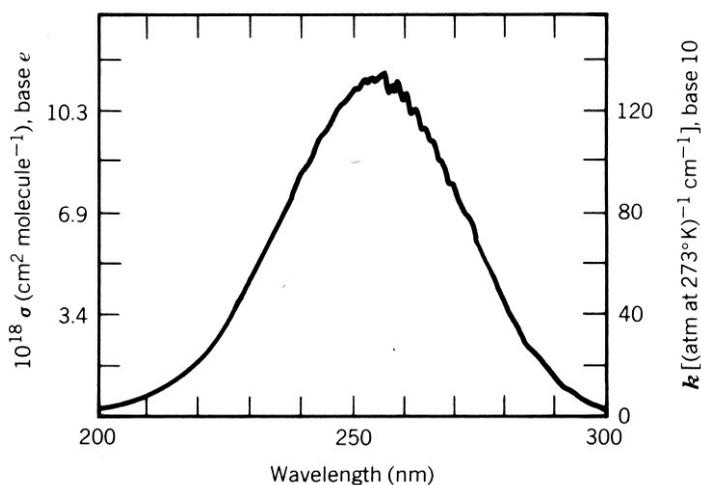


3



4

## Spettro di assorbimento UV dell'ozono



è la banda più intensa (banda di Hartley) - un'altra banda, molto più debole, si trova nella regione del visibile (banda di Chappuis) - altre ancora nell'infrarosso

5

## Danni prodotti dalla radiazione UV-B

Alla salute umana:

- cancro alla pelle (danni al DNA)
- cataratta
- danni al sistema immunitario

All'ambiente:

- riduzione del fitoplancton oceanico
- danni a coltivazioni sensibili (per esempio la soia)
- danni agli anfibi (rane ecc.)
- aumento della quantità di ozono troposferico

6

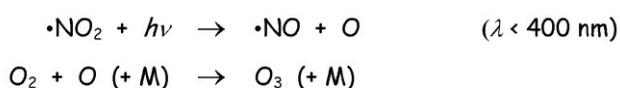
## Effetti nocivi dell'ozono troposferico

- irritante per gli occhi e per il naso
- l'esposizione a concentrazioni dell'ordine di 0.3 ppm produce affaticamento e difficoltà respiratorie
- particolarmente dannoso per asmatici e cardiopatici
- fortemente tossico per molte specie vegetali
- danneggia la gomma (attacco ai doppi legami)
- è un gas-serra

**ATTENZIONE:** si tratta di un inquinante tipicamente secondario. Il contributo delle emissioni primarie è trascurabile, perciò tali emissioni non sono censite nell'Inventario Nazionale delle Emissioni

7

## Origine dell'ozono troposferico



Quantità di ozono prodotto in loco:	4100 Tg/anno
Quantità di ozono proveniente dalla stratosfera:	~400 Tg/anno
Quantità di ozono distrutta chimicamente	3680 Tg/anno
Quantità di ozono eliminata per deposizione	820 Tg/anno
Tempo medio di permanenza nell'atmosfera:	~25 giorni
Concentrazione in zone non particolarmente inquinate:	da 20 a 45 ppb

Limite (obbiettivo) fissato dalla norma comunitaria: 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$   
 come media su 8 ore da non superare più di 25 volte in un anno.  
 (120  $\mu\text{g}/\text{m}^3 = 61 \text{ ppb}$ )

8

## Meccanismi di eliminazione chimica



(a seconda della lunghezza d'onda una frazione variabile degli atomi di ossigeno prodotti si trova in uno stato eccitato:  $O^*$ )

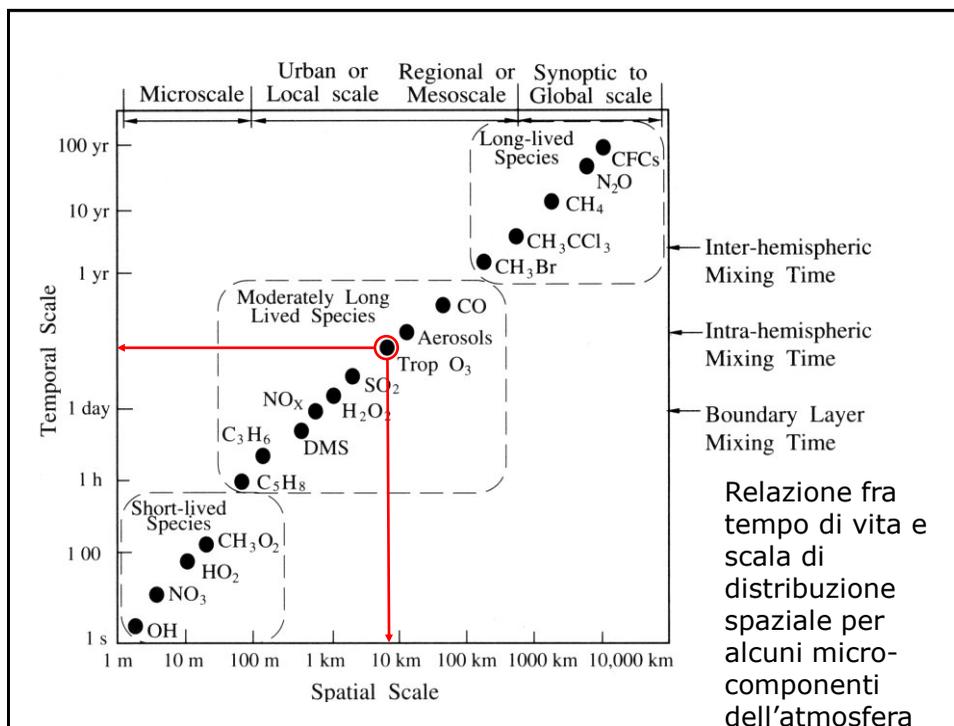
La maggior parte degli atomi di ossigeno reagisce con  $O_2$  riformando ozono; una certa quantità di atomi eccitati reagisce con l'acqua:



Altri meccanismi di eliminazione comportano la reazione con i radicali idrossido ( $\cdot OH$ ) e idroperossido ( $HOO\cdot$ ):



9



10

## Limiti di concentrazione e metodo analitico

La Direttiva europea 2008/50/CE fissa, ai fini della protezione della salute umana, un "valore-obiettivo" per la concentrazione di ozono, che non dovrà essere superato a partire dall'inizio del 2010.

La norma richiede la determinazione di 24 valori medi al giorno, calcolati fra le 0 e le 8, fra l'1 e le 9, fra le 2 e le 10, ecc. Per ciascun giorno dell'anno si considera il più elevato di questi valori.

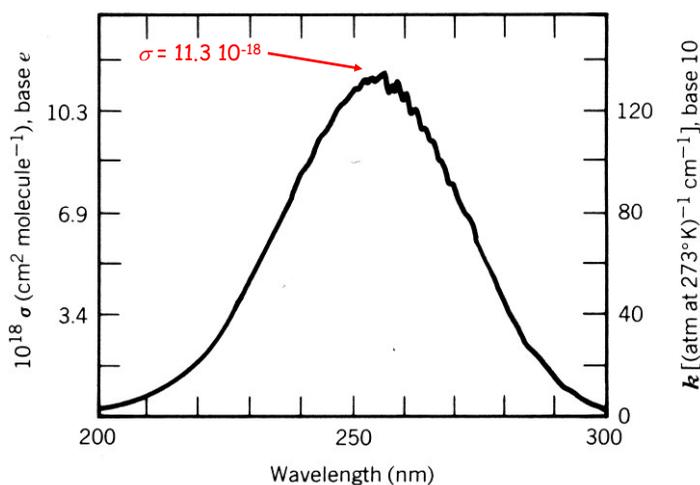
Il limite di  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (61 ppb) non deve essere superato per più di 25 giorni l'anno, calcolati come media su 3 anni consecutivi (in pratica nell'arco di 3 anni tale limite non deve essere superato per più di 75 volte).

È anche previsto un limite per la protezione della vegetazione.

La stessa Direttiva prescrive come "metodo di riferimento" per la determinazione della concentrazione dell'ozono un metodo spettrofotometrico nell'UV, descritto nella norma EN 14625:2005 «Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry».

11

## Spettro di assorbimento UV dell'ozono



In corrispondenza al massimo della banda si ha  $\sigma = 11.3 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ molec}^{-1}$

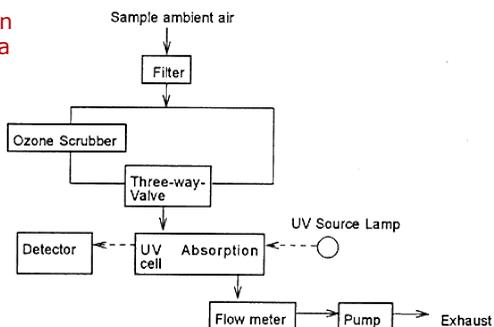
12

## Analizzatore automatico di ozono

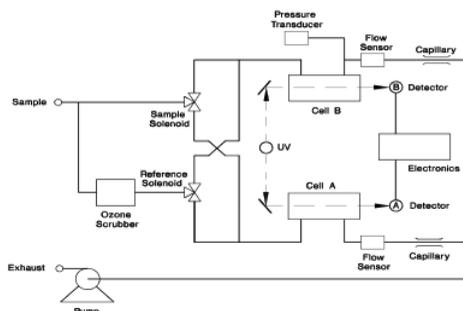
Lo strumento è un spettrofotometro in assorbimento UV, dedicato alla misura dell'ozono

$$\lambda = 253 \text{ nm}, A = \sigma b C$$

Schema semplificato dello strumento a singolo raggio

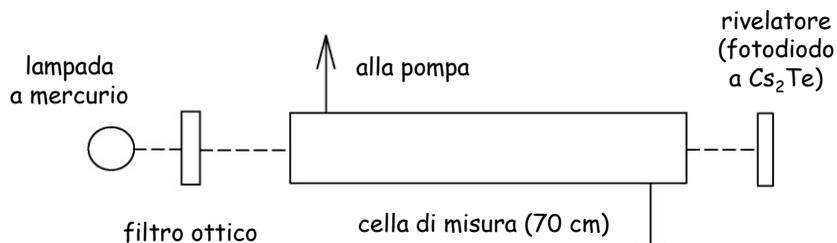


Schema semplificato dello strumento a doppio raggio



13

## Analizzatore per ozono



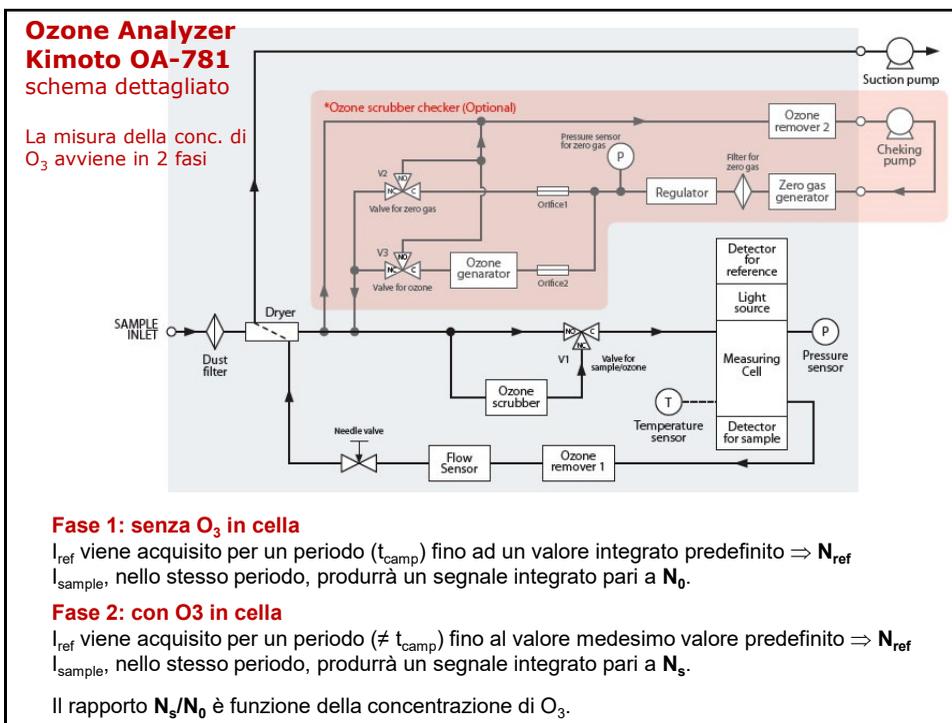
la combinazione lampada a mercurio + filtro fornisce radiazione monocromatica (254 nm)

il reattore contiene diossido di molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ) che catalizza la reazione di decomposizione dell'ozono a diossigeno

si realizza così un «vero» bianco strumentale

filtro per polveri

14



15

### Specifiche Tecniche dell'analizzatori per l'ozono

Campo di misura	0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Rumore di fondo:	R0 < 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , R80 < 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Limite di rivelabilità	< 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Conc. di ozono nell'atmosfera campione per le prove di interferenza	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	$\pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Equivalente di interferenza totale	$\pm 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Variazione del segnale di zero per 12 ore, VZ12	$\pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Variazione del segnale di zero per 24 ore, VZ24	$\pm 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Variazione del segnale di misura a 20% del campo di misura, VM20	$\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Variazione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM80	$\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Tempo di ritardo	< 120 s
Tempo di salita	< 90 s
Tempo di discesa	< 90 s
Precisione al 20% del campo di misura, P20	$\pm 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Precisione a 80% del campo di misura, P80	$\pm 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$

16

## Inquinanti atmosferici controllati per legge

(Direttiva comunitaria 2008/50/CE)

Diossido di zolfo	SO <sub>2</sub>
Ossido di carbonio	CO
Ossidi di azoto	NO + NO <sub>2</sub> ("NO <sub>x</sub> ")
Ozono	O <sub>3</sub>
Particolato fine	PM <sub>10</sub> e PM <sub>2.5</sub>
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Piombo	(composti di Pb)

17

## Origine di CO

Processi di combustione incompleta (in difetto di ossigeno), attività vulcanica, processi biologici negli oceani, ossidazione della formaldeide (a sua volta proveniente dal metano).

La quantità prodotta annualmente è dell'ordine di oltre 10<sup>9</sup> t, di cui circa la metà proveniente da attività antropiche. La concentrazione globale è compresa fra 0.05 e 0.1 ppm; la vita media è di alcuni mesi.

Il principale meccanismo di eliminazione è l'ossidazione promossa dal radicale ossidrilico.

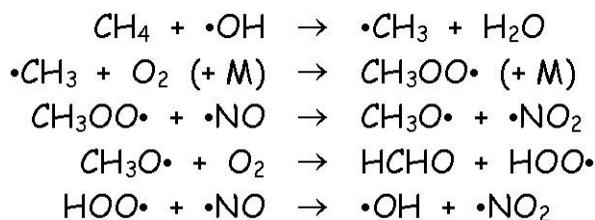
La tossicità acuta dell'ossido di carbonio è dovuta alla sua capacità di legarsi fortemente (anche se in modo reversibile) all'emoglobina, impedendo il trasporto dell'ossigeno.

18

## Processi secondari di formazione di CO in troposfera

Il meccanismo di ossidazione delle sostanze organiche presenti in atmosfera è catalizzato dal radicale ossidrile e produce composti carbonilici. Ad esempio, con il metano si produce formaldeide attraverso il seguente ciclo catalitico:

### Ossidazione del metano

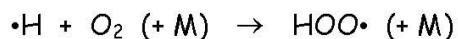
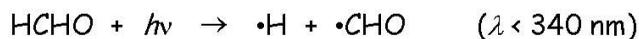
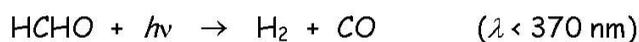
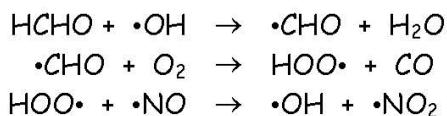


19

## Processi secondari di formazione di CO in troposfera

La successiva ossidazione della formaldeide produce CO, vi sarà dunque una componente secondaria di CO, originata dal metano

### Reazioni della formaldeide



20

## Emissioni di CO in atmosfera in Italia, anno 2018

fonte: ISPRA, Inventario Nazionale delle Emissioni

CO, emissioni 2018 (esprese in Mg = t)

Tipologia emissiva di CO	quantità emessa, t	
Residenziale	1 251 478	60.12%
Automobili	250 767	12.05%
Motocicli cc > 50 cm <sup>3</sup>	102 081	4.90%
Processi di combustione con contatto	72 999	3.51%
Attività marittime	62 269	2.99%
Proc. nelle ind. del ferro/acciaio e nelle miniere di carbone	47 489	2.28%
Incenerimento di rifiuti agricoli (escl. 103)	43 964	2.11%
Off-road Agricoltura	37 981	1.82%
Terziario	27 259	1.31%
Veicoli pesanti P > 3.5 t e autobus	25 832	1.24%
Centrali elettriche e di cogenerazione pubbliche	19 418	0.93%
Motocicli cc < 50 cm <sup>3</sup>	18 820	0.90%
Processi nelle industrie chimiche organiche	17 168	0.82%
Siderurgico	16 336	0.78%
Veicoli leggeri P < 3.5 t	16 202	0.78%
Militari	13 226	0.64%
Combustione di residui agricoli	12 146	0.58%
Agricoltura	10 342	0.50%
Off-road Industria	6 603	0.32%
Processi nelle industrie chimiche inorganiche	6 042	0.29%
Aeroporti (LTO)	5 638	0.27%
Combustione in caldaie turbine a gas e motori fissi	5 137	0.25%
Esplosivi e tabacco	4 231	0.20%
Raffinerie	3 129	0.15%
... numerose altre attività con minori emissioni di NOx		
<b>Totale emissioni antropiche</b>	<b>2 081 532 t</b>	

Il contributo naturale (incendi di foreste/vegetaz.) è minoritario rispetto al contributo antropico

21

## Emissioni in atmosfera di CO in Italia

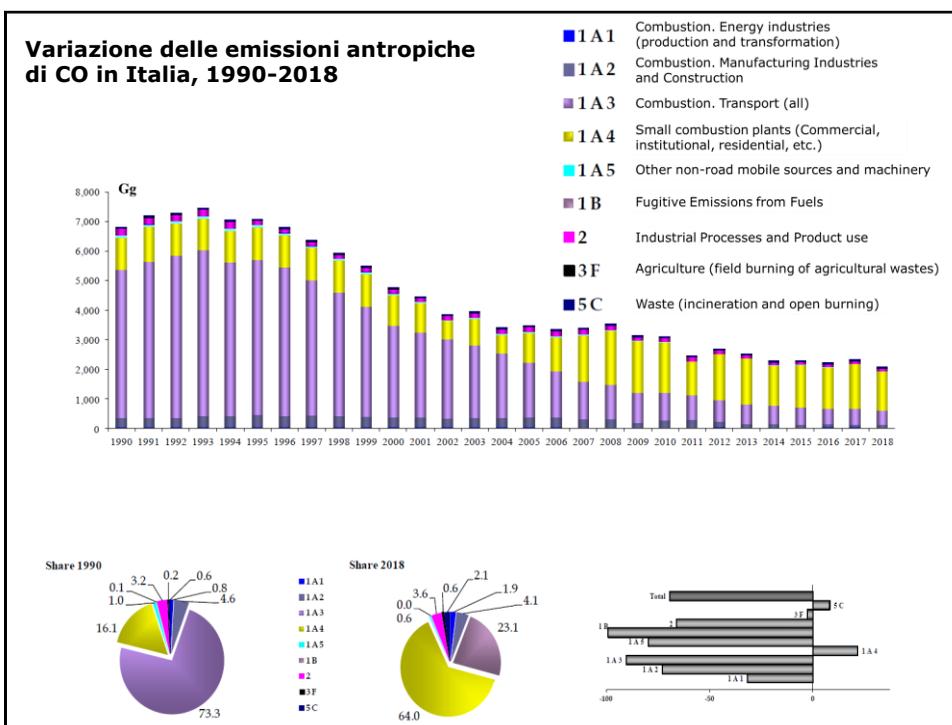
### Contributo antropico e naturale (Gg/anno = 10<sup>3</sup> t/anno, di CO)

fonte: ISPRA, Inventario Nazionale delle Emissioni

Anno	Totale emesso	Em. naturali (incendi)	Emissioni antropiche
1980	7133	942	6191
1990	8065	1268	6797
2000	5482	733	4748
2010	3446	332	3114
2018	2264	183	2081

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

22

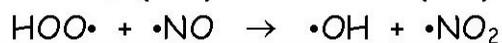
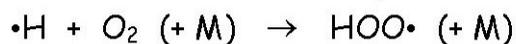
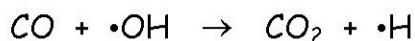


23

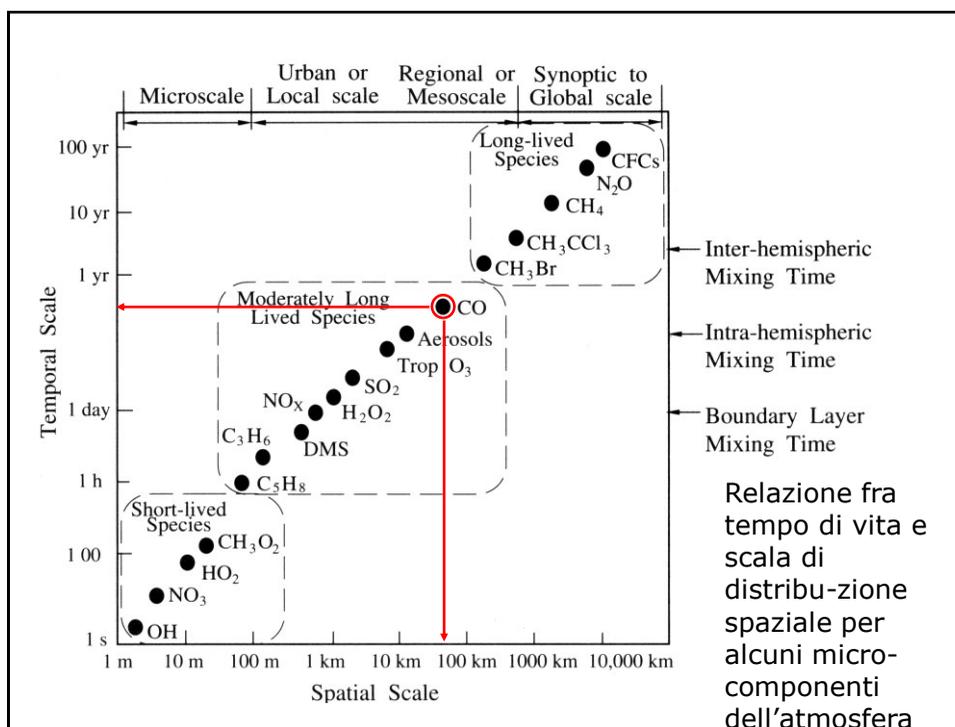
## Eliminazione di CO dalla troposfera

Il principale meccanismo di eliminazione è l'ossidazione promossa dal radicale ossidrilico:

### Ossidazione dell'ossido di carbonio



24



25

La Direttiva europea 2008/50/CE fissa il valore limite di concentrazione di CO che non deve essere superato ai fini della protezione della salute umana:

10 mg/m<sup>3</sup> come media massima giornaliera calcolata su 8 ore

La massima concentrazione media giornaliera su 8 ore sarà determinata esaminando le medie consecutive su 8 ore, calcolate in base a dati orari e aggiornate ogni ora. Ogni media su 8 ore così calcolata sarà assegnata al giorno nel quale finisce; in pratica, la prima fascia di calcolo per ogni singolo giorno sarà quella compresa tra le ore 17:00 del giorno precedente e le ore 01:00 del giorno stesso; l'ultima fascia di calcolo per ogni giorno sarà quella compresa tra le ore 16:00 e le ore 24:00 del giorno stesso.

Il metodo di riferimento per la misurazione del monossido di carbonio è descritto nella norma EN 14626:2005

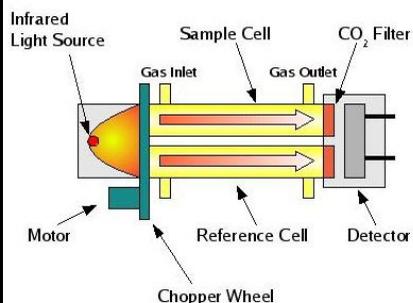
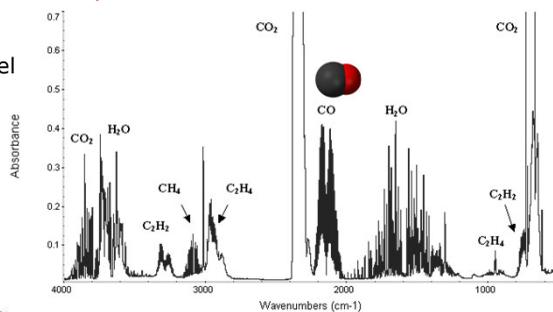
«Ambient air quality — Standard method for the measurement of the concentration of carbon monoxide by nondispersive infrared spectroscopy».

26

## Analizzatore automatico di CO

Lo strumento è un spettrofotometro in assorbimento IR non dispersivo, NDIR, dedicato alla misura di CO. Non dispersivo significa che non è presente l'elemento disperdente (un filtro o un monocromatore)

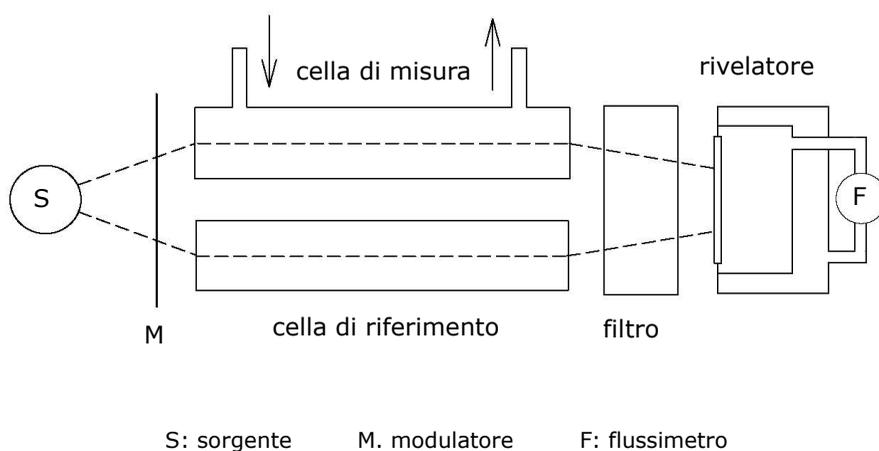
Spettro di assorbimento IR del CO e dei possibili interferenti



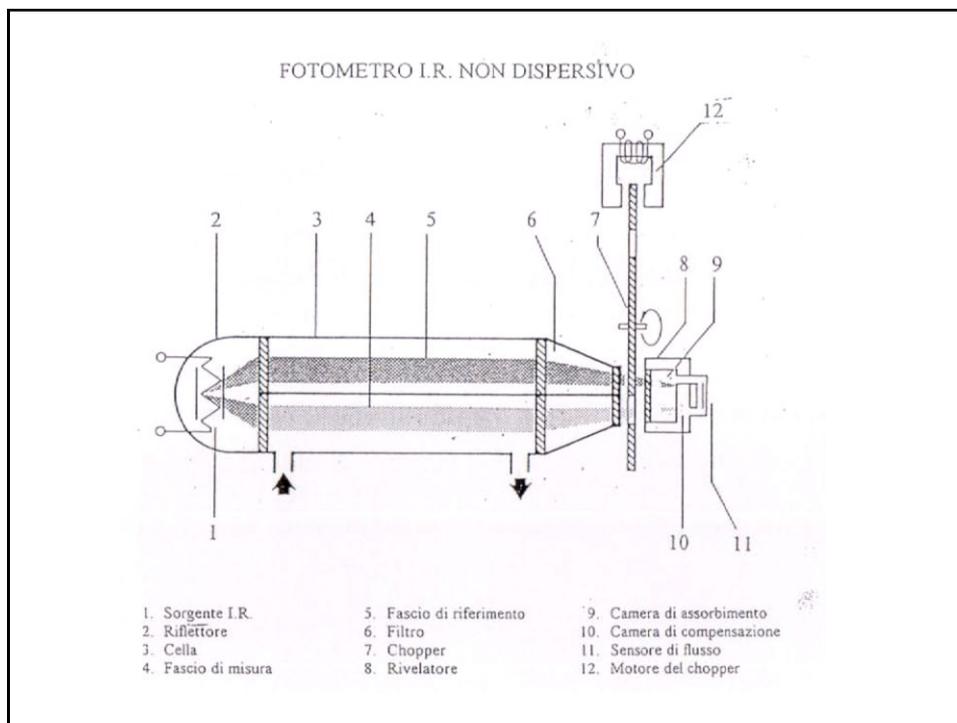
Schema semplificato dello spettrofotometro NDIR, a doppio raggio, per la misura di CO

27

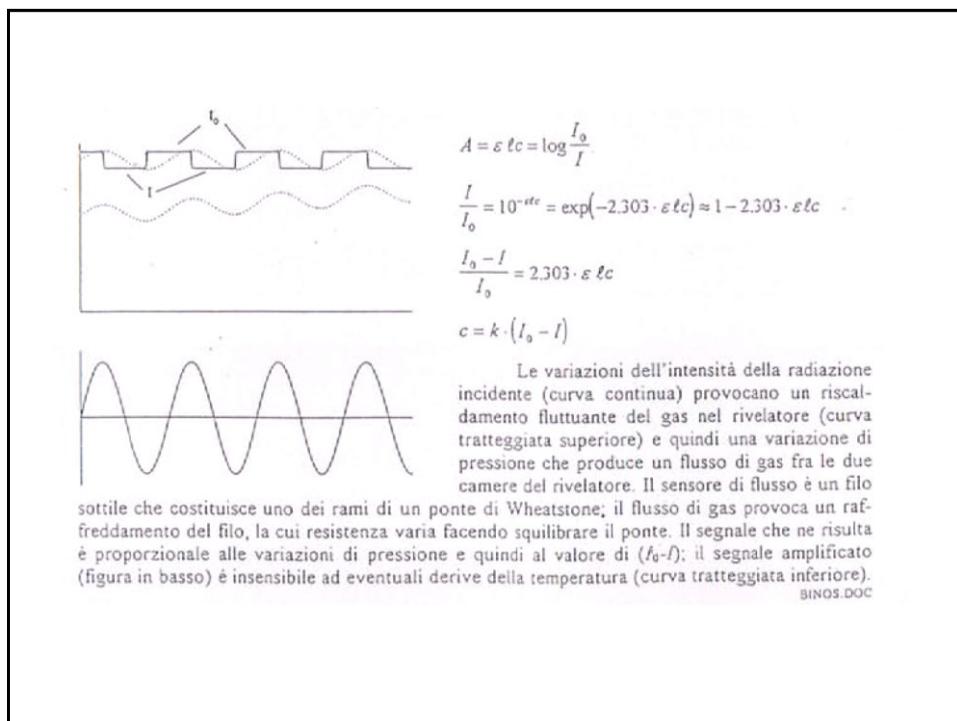
## Fotometro IR non dispersivo (rappresentazione molto schematica)



28



29



30

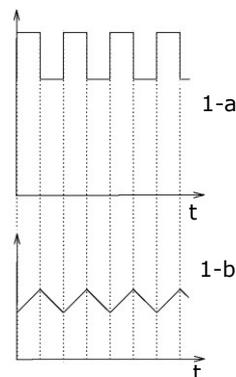
Il fotometro non dispersivo può essere utilizzato per la determinazione di un generico gas X, in grado di assorbire nell'infrarosso.

La sorgente emette radiazione policromatica ma il rivelatore (una cella contenente l'analita X) è sensibile solo alle lunghezze d'onda che X può assorbire. Il modulatore invia la radiazione alternativamente attraverso la cella di misura e attraverso la cella di riferimento contenente "aria zero".

Indichiamo rispettivamente con  $P_0$  e con  $P$  le intensità trasmesse dalla cella di riferimento e dalla cella di misura. L'energia in arrivo sul rivelatore (con l'andamento di fig. 1-a) provoca il riscaldamento del gas in esso contenuto.

A regime la temperatura del gas oscilla rispetto al suo valore medio nel modo indicato in fig. 1-b. La variazione della temperatura provoca una variazione di pressione e quindi un flusso alternato di gas fra la parte interna e la parte esterna del rivelatore. Il segnale prodotto dal flussimetro è proporzionale a  $P_0 - P$  e anche alla concentrazione dell'analita, se questa è sufficientemente bassa.

Se si prevede la presenza di un interferente Y (un composto in grado di assorbire alcune delle lunghezze d'onda assorbite da X) il suo effetto può essere annullato introducendo Y nella cella denominata "filtro".



31

### Specifiche Tecniche dell'analizzatore per l'ossido di carbonio

Campo di misura	0-100 mg/m <sup>3</sup>
Rumore di fondo:	R0 < 0.5 mg/m <sup>3</sup> , R80 < 0.5 mg/m <sup>3</sup>
Limite di rivelabilità	< 1 mg/m <sup>3</sup>
Conc. di CO nell'atmosfera campione per le prove di interferenza	40 mg/m <sup>3</sup>
Equivalente di interferenza per ogni singolo interferente	±0.5 mg/m <sup>3</sup>
Equivalente di interferenza totale	± 1.5 mg/m <sup>3</sup>
Variatione del segnale di zero per 12 ore, VZ12	±1.0 mg/m <sup>3</sup>
Variatione del segnale di zero per 24 ore, VZ24	±1.0 mg/m <sup>3</sup>
Variatione del segnale di misura a 20% del campo di misura, VM20	± 2.0 mg/m <sup>3</sup>
Variatione del segnale di misura a 80% del campo di misura, VM80	± 2.0 mg/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	± 2.0 mg/m <sup>3</sup>
Precisione a 80% del campo di misura, P80	± 3.0 mg/m <sup>3</sup>

32