



Corso di formazione:
“Monitoraggio della qualità dell’ aria. I modelli di dispersione degli inquinanti in atmosfera e le misure in atmosfera”.

***Misure di inquinanti gassosi con
analizzatori operanti in continuo***

Dott. Francesco Troiano

Roma, 15 Dicembre 2011

Gli inquinanti atmosferici, ai fini della lotta all'inquinamento, si possono dividere in tre categorie:

 **particelle sospese**

 **gas**

 **odori**

Le sostanze chimiche più comuni che appartengono a tali categorie sono:

Gas, vapori e sostanze odorogene

- Acidi e basi organiche volatili
- Acido cloridrico
- Acido nitrico
- Acido solfidrico
- Aldeidi
- Ammoniaca
- Anidride carbonica
- Anidride solforica
- Anidride solforosa
- Cloro
- Clorofluorocarburi
- Fluoro e suoi composti
- Idrocarburi volatili (saturi, insaturi, alifatici, aromatici, policiclici) e loro derivati
- Mercaptani
- Ossidanti fotochimici
- Ossidi di azoto
- Ossido di carbonio

Particelle liquide o solide sospese

- Acido solforico
- Amianto
- Ceneri volatili (ossidi, solfati, solfuri, cloruri, carbonati, nitrati, silicati di vanadio, di nichel, di zinco, di piombo, di ferro, di berillio, di manganese, di mercurio e di altri metalli)
- Particelle carboniose (fuliggine, polvere di coke)
- Piombo e suoi derivati
- Polveri radioattive (anche dalla combustione di carbone e del petrolio)
- Silice
- Sostanze catramose

Inquinanti primari (CO, NO_x, SO_x, PM, VOC..)

Sostanze inquinanti generate direttamente all'attività umana (traffico, processi industriali, riscaldamento)



Inquinanti secondari (NO₂, O₃, H₂SO₄..)

Sostanze inquinanti generate da reazioni chimiche tra sostanze primarie e sostanze già residenti in atmosfera



Roma, 15 Dicembre 2011

ARPALAZIO - SERVIZIO ARIA

Riferimenti Normativi

- D. Lgs. 351/99:** Legge Quadro sulla protezione connessa alla gestione della qualità dell'aria
- DM 60/02:** Limiti di concentrazione di inquinanti in aria ambiente e criteri di gestione delle reti di monitoraggio
- DM 261/02:** Criteri di attuazione di piani e programmi orientati alla gestione della qualità dell'aria
- D.Lgs. 183/04:** Attuazione della direttiva 2002/3/CE relativa all'ozono nell'aria
- D. Lgs. 152/07:** Concernente l'arsenico, il mercurio, il nickel e gli IPA nell'aria ambiente.
- D. Lgs. 155/2010:** Introduce il PM2.5 come parametro da monitorare

Quali sono gli indicatori utilizzati per la valutazione dello stato della qualità dell'aria?

Lo stato della qualità dell'aria è la quantizzazione dell'inquinamento atmosferico e gli indicatori sono lo strumento attraverso il quale viene descritto e valutato.

- **Valore limite** – “livello di concentrazione fissato in base alle conoscenze scientifiche al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi sulla salute umana e/o sull'ambiente nel suo complesso, che deve essere raggiunto entro un dato termine e in seguito non superato”
- **Soglia di informazione** – “livello oltre il quale sussiste per la salute umana effetti nocivi, in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione ed il cui raggiungimento impone di assicurare informazioni adeguate e tempestive”
- **Valore obiettivo** – “livello di concentrazione fissato al fine di evitare a lungo termine ulteriori effetti nocivi sulla salute umana e/o sull'ambiente nel suo complesso, che dovrà essere raggiunto per quanto possibile nel corso di un dato periodo”
- **Soglia di allarme** – “livello di concentrazione oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata e raggiunto il quale è necessario un intervento”

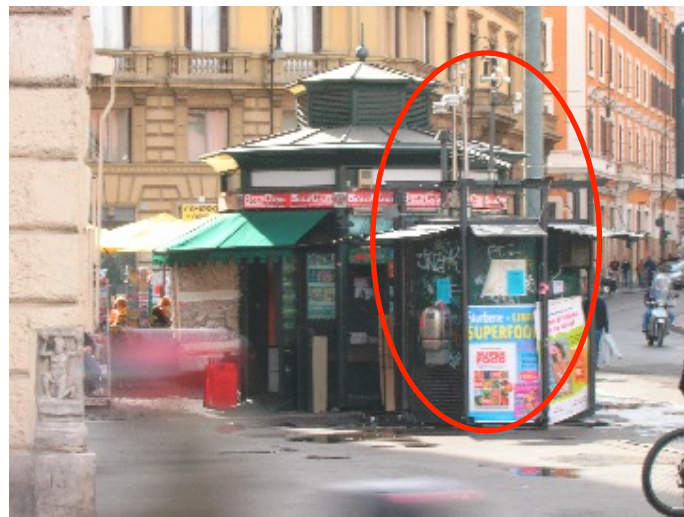
Secondo i criteri dell'Agencia Europea per l'Ambiente (EEA) le stazioni di misura della qualità dell'aria, per gli inquinanti considerati nel D.M.155/2010, vengono classificate a seconda delle tipologia della stazione e dell'area e delle caratteristiche della zona:

- **Tipo di stazione**
Traffico, Industriale, Background (Residenziale e da Fondo)
- **Tipo di area**
Urbana, Suburbana, Rurale
- **Caratteristiche dell'area**
Residenziale, Commerciale, Industriale, Agricola, Naturale

Villa Ada - Centralina da fondo urbano



Arenula - Centralina zona ZTL



Magna Grecia - Centralina storica da traffico veicolare



Castel di Guido - Centralina da fondo rurale



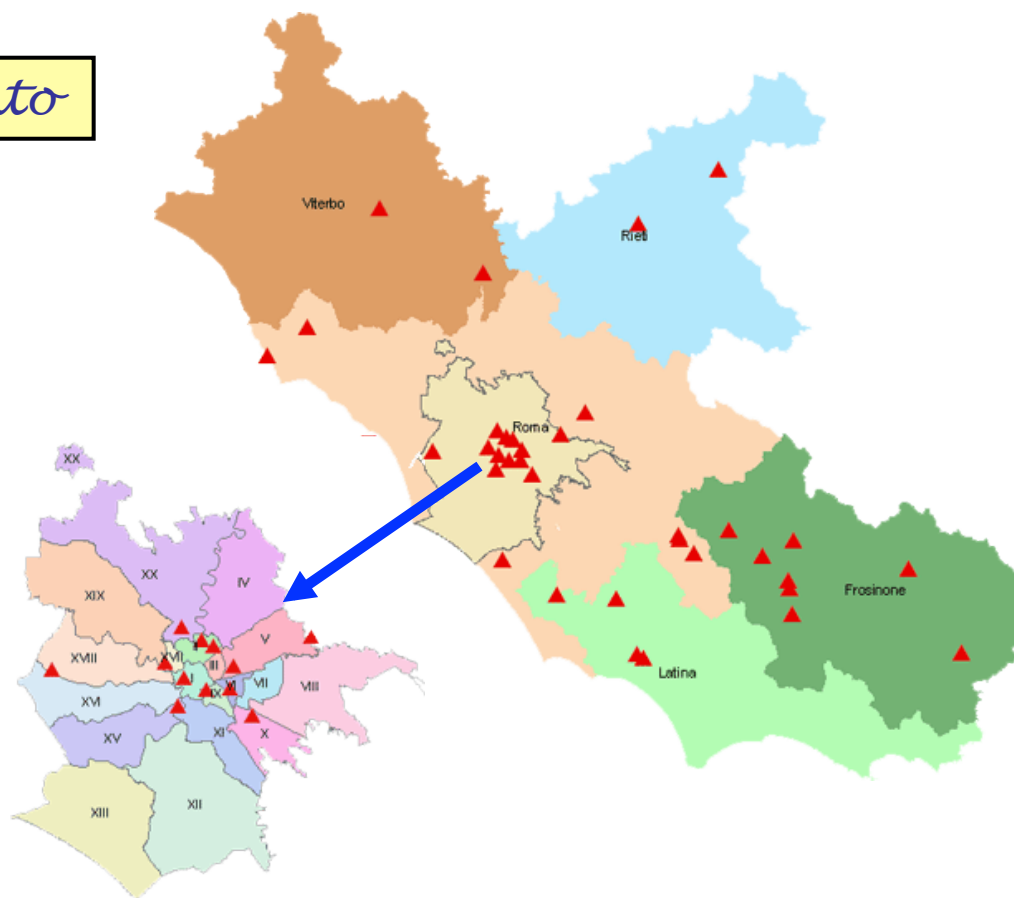
Rete di monitoraggio della qualità dell'aria Arpa Lazio



36 centraline di rilevamento



provincia	numero stazioni
Roma (comune)	13
Roma (provincia)	6
Viterbo	3
Latina	4
Frosinone	8
Rieti	2
<i>totale</i>	36



Interno centralina



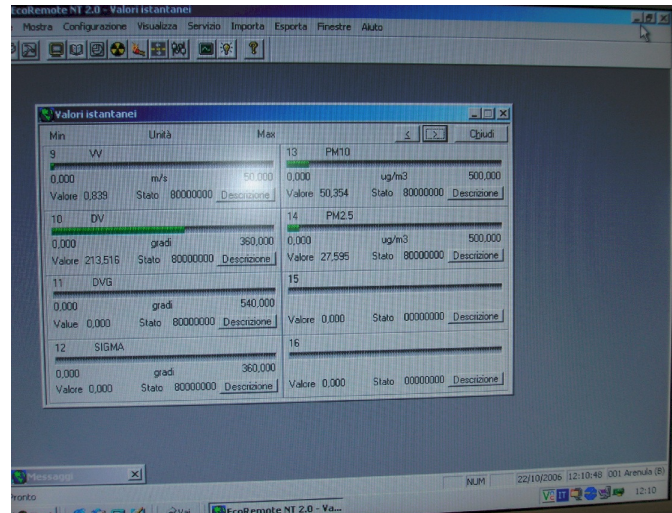
Linea di prelievo vecchio tipo



Linea di prelievo in vetro pyrex (manifold)



Visualizzazione stato analizzatori tramite software ECOREMOTE



Roma, 15 Dicembre 2011

Le analisi vengono eseguite in continuo da tutti gli analizzatori con frequenze diverse: ogni 10 secondi, ogni 20 secondi e ogni 30 minuti. Queste informazioni analitiche vengono riportate sul pannello frontale dello strumento (display) e i dati rilevati vengono trasmessi tramite linee di comunicazione ad un sistema informatico di stazione (nel nostro caso denominato EcoRemote).

Questo programma elabora i dati inviati e li trasforma in media oraria espresse in ppm per il CO e per tutti gli altri inquinanti in ppb.

Questi dati così elaborati vengono inviati al sistema di acquisizione centrale chiamato EcoManager che effettua la conversione della concentrazioni da ppm e ppb a mg/m^3 e $\mu\text{g/m}^3$.

Dall'informazione iniziale del dato espressa come volume/volume si passa, tramite il sistema EcoManager, alla conversione di peso/volume.

Il programma di gestione EcoManager effettua tutte le elaborazioni e presentazioni che sono richieste dal gestore di rete.

Analizzatore PM10 – FAI SWAM 5A MONITOR



- L'aria viene campionata mediante aspirazione con flusso costante di di circa 2.3 m³/h ed incanalata in una testa di prelievo (impattore per la selezione del particolato PM10 o PM2.5) rispondente ai requisiti di legge.
- Il particolato contenuto nell'aria viene raccolto sulla superficie di un filtro singolo esposto al flusso d'aria per 24 ore.
- La lettura della concentrazione viene eseguita in automatico per assorbimento di radiazioni beta attraverso il filtro tramite un rivelatore Geiger-Muller.
- La linea di prelievo risulta non riscaldata.
- Il dato finale è espresso alle condizioni ambientali di temperatura e pressione.
- Il limite minimo di rilevabilità per un ciclo di 24 ore è di 1 µg/m³.

Analizzatore PM10 – MP101 M ENVIRONNEMENT SA



- Il campionamento dell'aria avviene aspirando la stessa con flusso di aspirazione costante di circa 16.7 l/min (1 m³/h). L'aria è incanalata in una testa di prelievo (impattore per la selezione del particolato PM10 o PM2.5) rispondente ai requisiti di legge.
- Il particolato presente nell'aria viene raccolto in un filtro a nastro per 24 ore e, su questo, viene eseguita in automatico la lettura della concentrazione per assorbimento di radiazioni beta tramite un rivelatore Geiger-Muller.
- La linea di prelievo risulta non riscaldata.
- Il dato finale è espresso alle condizioni ambientali di temperatura e pressione.
- Il limite minimo di rilevabilità per un ciclo di 24 ore è di 0.5 µg/m³.

Analizzatore CO – K50109/00 PHILIPS



- Il campionamento dell'aria avviene con flusso di aspirazione di circa 1000 cc/min a temperatura e pressione ambiente. Il dato finale viene normalizzato dal sistema di acquisizione alla temperatura di 293 K e alla pressione di 101,3 kPa.
- L'analisi viene eseguita in continuo ogni 10 secondi e viene calcolata la media oraria che viene presa a riferimento per tutti i successivi calcoli previsti dalla normativa.
- Il metodo di analisi è la spettrometria nell'IR.
- La calibrazione avviene in automatico ogni 24 ore, utilizzando aria purificata per il controllo dello zero chimico e si effettua un controllo di span gas tramite una bombola certificata a concentrazione nota (con errore del 3% circa).
- Il limite minimo di rilevabilità inferiore a 20 ppb (22,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

L'analizzatore del monossido di carbonio è conforme alla Norma tecnica di riferimento UNI EN 14626:2005 "Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva". Il principio di misura si basa sull'assorbimento delle radiazioni infrarosse (I.R.) da parte delle molecole di CO, con variazione della loro intensità che è proporzionale alla concentrazione di CO.

Gli analizzatori di CO operano secondo il principio dell'assorbimento IR in accordo alla legge di Lambert-Beer che definisce quanta luce, di una specifica lunghezza d'onda, è assorbita da una particolare molecola di gas su una certa distanza. Questa tecnica analitica sfrutta il massimo livello di assorbimento del CO a 4.67 μm e con un apposito fotomoltiplicatore, misura la radiazione assorbita.

Il campione di gas prelevato viene inviato all'analizzatore tramite un ingresso di sample e passa attraverso un banco ottico. La radiazione prodotta da una sorgente IR viene modulata e poi attraversa un filtro a gas denominato "ruota di correlazione" costituita da una ruota divisa in due mezze lune: una contenente azoto e l'altra una miscela di azoto e CO a concentrazione nota. Nella camera di misura, facendo girare tale ruota con una certa frequenza, i raggi IR passano alternativamente nelle due mezze lune e all'uscita del banco ottico, la radiazione incide su un detector sensibile all'IR. L'ampiezza del segnale modulato è proporzionale alla concentrazione del CO presente nella cella di misura. Altri gas che assorbono alla stessa lunghezza d'onda non interagiscono nella misura per il dispositivo filtrante "ruota di correlazione" presente nell'analizzatore.

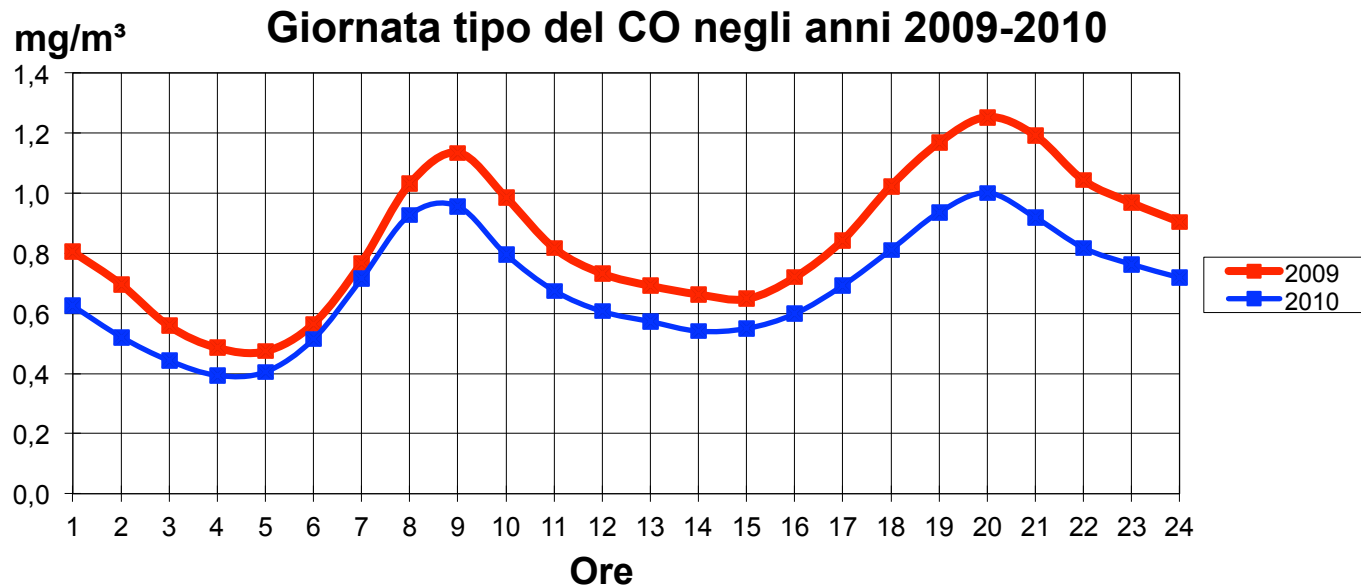
D. Lgs. 13 Agosto 2010 n°155 Monossido di Carbonio

Valore limite per la protezione della salute umana

Media massima giornaliera su 8 ore

10 mg/m³

Nel 2010, in tutte le centraline, non si sono osservati superamenti del limite della normativa.



Roma, 15 Dicembre 2011

Analizzatore O₃ – U.V. PHOTOMETRIC O₃ ANALYZER



- Il campionamento dell'aria avviene con flusso di aspirazione di circa 2000 cc/min a temperatura e pressione ambiente. Il dato finale viene normalizzato dal sistema di acquisizione alla temperatura di 293 °K e alla pressione di 101,3 kPa.
- L'analisi viene eseguita in continuo ogni 10 secondi e il valore di concentrazione viene espresso come media oraria.
- L'analizzatore utilizza il principio della spettrofotometria nell'UV (254 nm).
- La calibrazione avviene in automatico ogni 24 ore, utilizzando aria purificata per il controllo dello zero chimico. E tramite una sorgente a raggi UV, incorporata nello strumento di misura, viene prodotto ozono a concentrazione nota.
- Il limite minimo di rilevabilità è di 2 ppb (3.992 µg/m³).

L'analizzatore dell'ozono è conforme alla Norma tecnica di riferimento UNI EN 14625:2005 "Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta".

Il principio di misura si basa sull'assorbimento delle radiazioni ultraviolette (UV) da parte delle molecole di O_3 , con variazione della loro intensità che è proporzionale alla sua concentrazione.

Gli analizzatori di O_3 operano secondo il principio dell'assorbimento UV in accordo alla legge di Lambert-Beer che definisce quanta luce, di una specifica lunghezza d'onda, è assorbita da una particolare molecola di gas su una certa distanza. Questa tecnica analitica sfrutta il massimo livello di assorbimento del O_3 a 254 nm e con un apposito fotomoltiplicatore, misura la radiazione assorbita. Il campione di gas prelevato viene inviato all'analizzatore tramite un ingresso di sample e passa attraverso una camera di misura, entra in modo alternato aria ambiente tal quale ed aria ambiente preventivamente passata attraverso un filtro selettivo per l'ozono. L'analizzatore usa una lampada a vapore di mercurio ad alta energia che è in grado di emettere, alla lunghezza d'onda appropriata, un fascio di luce UV e fa sì che parte della radiazione venga assorbita dalle molecole di ozono, causando una diminuzione di intensità che viene registrata da un detector. Dall'alternanza delle misure con e senza ozono, lo strumento è in grado di calcolarsi la concentrazione di O_3 in aria ambiente.

La specificità del rivelatore è abbastanza elevata che non è necessaria nessuna filtrazione ottica supplementare della luce UV.

Il valore della soglia d'informazione relativo al numero di superamenti di 180 µg/m³, calcolati a partire dalle medie orarie, nell'anno 2010 è stato superato in tutte le stazioni ad eccezione di Cipro e Guido.

SUPERAMENTI DI 180 µg/m ³ Media oraria		
Stazione	2009	2010
Preneste	3	8
Cinecittà	3	12
Cipro	0	0
Ada	0	3
Guido	0	0
Cavaliere	0	5

STAZIONI	AOT40 (µg/m ³ * h)					
	2006	2007	2008	2009	2010	Media 5 anni
Preneste	12618	15080	21725	21405	23775	18921
Cinecittà	12655	15034	19506	17598	24557	17870
Bufalotta	N.D.	11953	12069	12783	12845	12413
Ada	27575	15026	8536	13715	18067	16584
Cipro	N.D.	9544	10745	4925	8010	8306
Cavaliere	27886	18192	19315	7558	15900	17768

I valori dell'AOT40, ottenuti dalla media degli ultimi cinque anni, sono calcolati considerando la somma della differenza tra le concentrazioni orarie maggiori di 80µg/m³ (40 ppb) calcolate in un dato periodo (da maggio a luglio), impiegando solo i valori orari misurati tra le ore 08,00 e le 20,00 di ogni giorno, sono risultati superiori al limite previsto solo nella stazione Preneste.

La recente normativa nazionale prevede dei nuovi limiti di valori bersaglio da raggiungere a lungo termine e dei valori soglia di allarme e di informazione

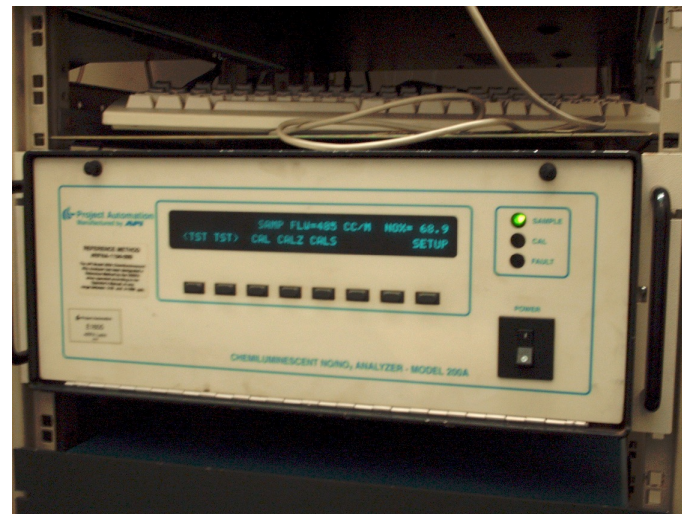
Decreto Legislativo 13/10/2010 n.155				
Valori bersaglio per O3				
	Parametro	Valore bersaglio al 2010	Soglia di informazione	Soglia di allarme
	La più alta media su 8h tra quelle ottenute, nell'arco delle 24h , in base a moduli di 8h rilevati a decorrere da ogni ora	120 µg/m ³ da non superare più di 25 volte / anno civile, come media su 3 anni	180 µg/m ³ media di 1 ora	240 µg/m ³ media di 1 ora
Protezione della salute umana				
Protezione della vegetazione	AOT40,calcolato sulla base dei valori di 1h ,fra maggio e luglio	18000 µg/m ³ * h come media su 5 anni		

Il numero di superamenti di 120 µg/m³, calcolati come concentrazione media massima giornaliera di 8 ore e mediati negli ultimi 3 anni, sono stati superati a Preneste e Cinecittà. Dal confronto dei superamenti osservati nel periodo 2008-2010 si evidenzia che l'unica stazione che presenta un valore in costante aumento è Ada.

STAZIONI	Superamenti di 120 µg/m³ Media massima giornaliera di 8 ore			
	2008	2009	2010	Media 3 anni
Preneste	36	33	39	36
Cinecittà	28	26	37	30
Bufalotta	8	15	13	12
Ada	8	21	26	18
Cipro	5	6	5	5
Cavaliere	17	3	31	17

Analizzatore NOX – API 200 A

- Il campionamento dell'aria avviene con flusso di aspirazione di circa 700 cc/min a temperatura e pressione ambiente. Il dato finale viene normalizzato dal sistema di acquisizione alla temperatura di 293 K e alla pressione di 101,3 kPa.
- L'analisi viene eseguita in continuo ogni 10 secondi e vengono determinate le concentrazioni di NO e NOx a bassa concentrazione in aria ambiente.
- L'analizzatore utilizza il principio della chemiluminescenza per emissione di radiazione da NO in presenza di sostanze ossidanti come l'ozono.
- La calibrazione avviene in automatico ogni 24 ore, utilizzando aria purificata per il controllo dello zero chimico e si effettua un controllo di span gas tramite un tubo a permeazione certificato a concentrazione nota di NO₂ (con errore del 2% circa).
- Il limite minimo di rilevabilità è di 0.4 ppb (0,7524 µg/m³).



L'analizzatore del biossido di azoto è conforme alla Norma tecnica di riferimento UNI EN 14211:2005 "Metodo normalizzato per la misurazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza".

Il principio del metodo di misura si basa sulla reazione chimica di ossidazione delle molecole di monossido di azoto, per mezzo di ozono, capace di produrre una luminescenza caratteristica d'intensità proporzionale alla concentrazione di NO:



La tecnica di misura prevede una prima lettura della concentrazione dell'NO in aria e successivamente vengono determinati gli NOx (compreso il NO2) a seguito della trasformazione totale degli ossidi di azoto in NO, tramite un convertitore al molibdeno.

L'analizzatore campiona la corrente di gas e misura la concentrazione di NO digitalizzando il segnale proveniente dal fotomoltiplicatore. Una valvola indirizza quindi la corrente di gas attraverso un reattore-convertitore ad alta temperatura (320 °C) contenente molibdeno, dove tutto l'NO2 presente viene ridotto in NO per mezzo della seguente reazione:

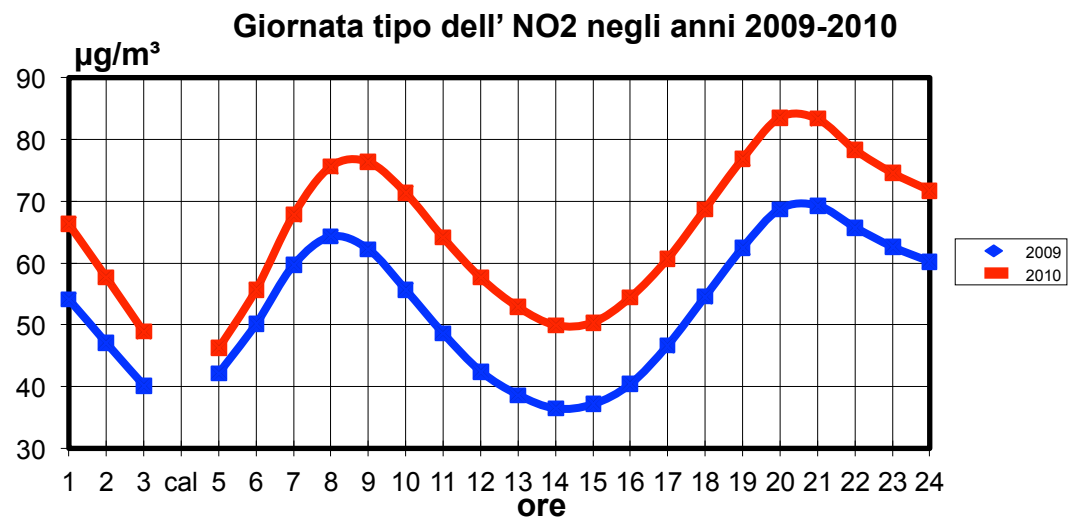


In questo modo l'analizzatore può misurare la concentrazione totale di NOx . La concentrazione di NO2 viene calcolata dal computer dello strumento, sottraendo il valore di NO da quello di NOx.

D. Lgs. 13 Agosto 2010 n°155 Biossido di Azoto		
Valore limite per la protezione della salute umana	1 ora	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 18 volte per anno civile
	Anno civile	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Limite per la protezione della vegeazione	Anno civile	30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ NO _x
Soglia di allarme	1 ora	400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Dall'esame dei dati rilevati nel corso del 2010 si può osservare:

- La soglia di allarme non è stata mai raggiunta.
- Il limite della media annuale di 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ è stato superato in tutte le stazioni, ad eccezione di GUIDO, CAVALIERE E MALAGROTTA.
- Ai fini della protezione della vegetazione, il limite della media annuale di 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di NO_x è stato superato da tutte le stazioni ad eccezione di GUIDO.



N° Superamenti limite medio orario per NO2			
Stazione	2008 (220 µg/m³)	2009 (210 µg/m³)	2010 (200 µg/m³)
Francia	0	1	1
Cinecittà	0	1	1
Villa Ada	0	0	0
Guido	0	0	0
Fermi	3	15	21
Cipro	5	5	0
Arenula	0	0	1
Tiburtina	3	5	15

Il limite dei 18 superamenti orari di 200 µg/m³ nel 2010 è stato superato solo nella stazione Fermi (21 superamenti), mentre nel 2009 e 2008 il relativo limite non è stato superato in nessuna stazione di rilevamento.

Analizzatore BTX vecchio tipo- CHROMPACK CP 7001

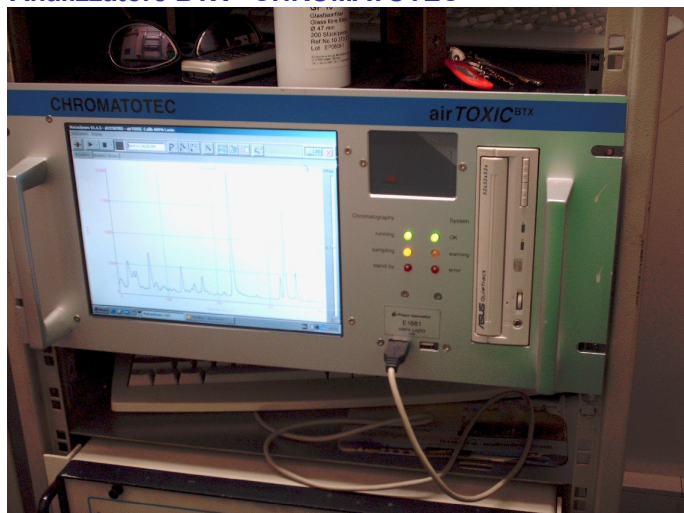


Generatore N₂



- Il campionamento dell'aria avviene con flusso di aspirazione di circa 15 cc/min e ogni mezz'ora viene eseguita una determinazione a temperatura e pressione ambiente. Il dato finale viene normalizzato dal sistema di acquisizione alla temperatura di 293 K e alla pressione di 101,3 kPa.
- L'analizzatore utilizza il principio della gascromatografia multidimensionale con rilevatore FID (fiamma ionizzante).
- La calibrazione avviene in maniera manuale utilizzando aria purificata per il controllo dello zero chimico e bombole certificate a concentrazione nota di benzene per il valore di span.
- Il limite minimo di rilevabilità è di 0.1 ppb (0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Analizzatore BTX - CHROMATOTEC



➤ Il campionamento dell'aria avviene con flusso di aspirazione di circa 15 cc/min e ogni mezz'ora viene eseguita una determinazione a temperatura e pressione ambiente. Il dato finale viene normalizzato dal sistema di acquisizione alla temperatura di 293 K e alla pressione di 101,3 kPa.

➤ L'analizzatore utilizza il principio della gascromatografia con rilevatore a fotoionizzazione – PID (sorgente di ionizzazione costituita da lampada UV da 10.6 eV) .

Generatore N₂



➤ La calibrazione avviene in automatico ogni 24 ore, utilizzando aria purificata per il controllo dello zero chimico e si effettua un controllo di span gas tramite un tubo a permeazione certificato a concentrazione nota di benzene.

➤ Il limite minimo di rilevabilità è di 0.1 ppb (0.3 µg/m³).

L'analizzatore del benzene (C_6H_6) è conforme alla Norma tecnica di riferimento UNI EN 14662:2005 part 1, 2 e 3 "Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzene".

Lo strumento Air Toxic è un gascromatografo ad alta prestazione con rilevatore a foto ionizzazione (PID- Photo ionization detection). E' progettato per analisi di composti BTX (benzene, toluene, Etilbenzene, mp-xilene e o-xilene). L'analizzatore consente un funzionamento automatico grazie a una scheda CPU integrata interfacciabile con un PC.

Il gas di trasporto è l'azoto e grazie al suo livello di automazione è adatto per un monitoraggio continuo con utilizzo in campo.

Un ciclo completo di analisi è eseguito in due step successivi:

-il primo step è il campionamento: che consiste nel pre-concentrare i VOC contenuti nell'aria o nei gas standard, il campione di gas viene fatto passare attraverso una trappola (tubo sottile che contiene sostanze porose) che estrae i componenti in funzione all'affinità con questa fase. Al termine del campionamento, interviene un relè che dirige il flusso campione verso lo sfogo. Il flusso del campionamento è fissato nello strumento da un orifizio di $50\mu m$ e varia da 10 a 25 ml/min.

-il secondo step è l'analisi: i VOC intrappolati sono iniettati in una colonna di analisi mediante desorbimento termico. Quindi i VOC sono separati mediante la colonna di analisi e rilevati dal PID. La colonna di analisi si trova in un forno la cui temperatura è programmata con un gradiente che inizia contemporaneamente al desorbimento termico della trappola. I componenti del campione eluiscono nella colonna ad una velocità caratteristica che dipende dal loro punto di ebollizione. All'estremità della colonna c'è un rilevatore PID che genera un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione dei componenti del campione durante la loro eluizione nella colonna.

D. Lgs. 13 Agosto 2010 n°155 Benzene

Valore limite per la protezione della salute umana	Anno civile	5 µg/m ³
--	-------------	---------------------

Nel 2010, in tutte le centraline, non si sono osservati superamenti del limite della normativa.

Stazione	2008 µg/m³ (7)	2009 µg/m³ (6)	2010 µg/m³ (5)
Francia	3,4	3,3	2,9
Magna Grecia	3,0	2,7	2,5
Cinecittà	1,7	1,6	1,4
Ada	1,9	1,5	1,4
Fermi	3,2	3,2	3,3
Bufalotta	2,5	2,1	1,8
Tiburtina	3,1	2,9	2,3

Analizzatore SO₂ – 43A PHILIPS

- Il campionamento dell'aria avviene con flusso di aspirazione di circa 450 cc/min a temperatura e pressione ambiente. Il dato finale viene normalizzato dal sistema di acquisizione alla temperatura di 293 K e alla pressione di 101,3 kPa.
- L'analisi viene eseguita in continuo ogni 30 secondi e il valore di concentrazione viene espresso come media oraria.
- L'analizzatore utilizza il principio della fluorescenza molecolare pulsata
- La tecnica di misura prevede l'irradiazione dell'aria aspirata con impulsi di energia UV che eccitano le molecole di SO₂ presenti e viene misurata l'energia di decadimento a 230 nanometri.
- La calibrazione avviene in automatico ogni 24 ore, utilizzando aria purificata per il controllo dello zero chimico e si effettua un controllo di span tramite un tubo a permeazione certificato a concentrazione nota di SO₂ (con errore del 2% circa).
- Il limite minimo di rilevabilità è di 0.6 ppb (1,598 µg/m³)

D. Lgs. 13 Agosto 2010 n°155 Biossido di Zolfo		
Valore limite per la protezione della salute umana	1 ora	350 µg/m ³ da non superare più di 24 volte per anno civile
	1 giorno	125 µg/m ³ da non superare più di 3 volte per anno civile
Limite per la protezione della vegetazione	Anno civile	20 µg/m ³
Soglia di allarme	1 ora	500 µg/m ³

Negli anni 2008-2010 in nessuna centralina nel comune di Roma è stato raggiunto il valore limite orario (350 µg/m³), il valore giornaliero (125 µg/m³) e il valore limite annuale per la protezione della vegetazione (20 µg/m³).

L'analizzatore del biossido di zolfo è conforme alla Norma tecnica di riferimento UNI EN 14212:2005 "Metodo normalizzato per la misurazione di biossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta".

Il principio di misura si basa sull'assorbimento delle radiazioni ultra violette (UV), emesse con una lunghezza d'onda di 214 nm, da parte delle molecole di SO₂, che passano dal loro stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato e permane in tale stato per delle frazioni di secondo. Successivamente, parte di queste molecole ritorna allo stato fondamentale con emissione di radiazioni UV ad una diversa lunghezza d'onda di circa 330 nm (fluorescenza).



Il campione viene inviato all'interno dello strumento attraverso l'ingresso di sample e passa attraverso un kicker (filtro) che elimina la presenza di eventuali idrocarburi, mentre le molecole di SO₂ inalterate attraversano il kicker.

Il campione di gas poi entra in una camera a fluorescenza dove la luce UV pulsata eccita le molecole di SO₂ ed un sistema ottico costituito da lenti, focalizza la luce UV verso uno specchio, in modo da riflettere esclusivamente le lunghezze d'onda che eccitano le molecole di SO₂.

Quando le molecole SO₂ eccitate decadono allo stato energetico inferiore, emettono luce UV proporzionale alla concentrazione di SO₂. Un filtro a banda passante consente solo il passaggio delle lunghezze d'onda emesse dal decadimento delle molecole di SO₂ che raggiungono un tubo fotomoltiplicatore ed invia il segnale ad un detector per il rilevamento in continuo della luce UV pulsata.

Nel corso di quest'anno l'Arpa Lazio, al fine di indagare la presenza di un inquinante non ancora normato "l'ammoniaca", ma molto importante per la sua crescente presenza in aria ambiente, ha avviato un test sperimentale, sulla determinazione di questo inquinante, testando la funzionalità di uno strumento sperimentale, fornito in prova e tarato direttamente dal costruttore USA, posizionando lo stesso presso la stazione di Magna Grecia.

Inoltre è stata avviata una sperimentazione, richiesta dall'istituto Metrologico dell'ISPRA, per testare la funzionalità di due strumenti con specifiche e tecniche di analisi diversi, installati contestualmente nella stazione di Malagrotta, per determinare la concentrazione del mercurio gassoso presente in aria ambiente.

Considerazioni sui risultati ottenuti durante la breve campagna sperimentale di misura dell' ammoniaca.

Premesso che l' ammoniaca gioca un ruolo importante nel nostro ambiente, in quanto partecipa al ciclo dell' azoto, contribuisce alla neutralizzazione di acidi e partecipa alla formazione di particolato atmosferico, specie quello con diametro aerodinamico minore di 2.5 μm . Le maggiori sorgenti di NH_3 comprendono attività agricole (allevamenti zootecnici e fertilizzanti) e, in minor misura, trasporti stradali, smaltimento dei rifiuti, combustione della legna e combustione di combustibili fossili. Il principale ruolo giocato dall' ammoniaca, in stato gassoso nell' atmosfera urbana, è nel neutralizzare sostanza acide come l' acido solforico (H_2SO_4) e l' acido nitrico (HNO_3) che sono prodotti in fase gas rispettivamente dall' ossidazione di SO_2 e NO_x .

Secondo gli studi della stazione sperimentale del controllo dei combustibili di S. Donato Milanese l' azione riducente del catalizzatore TWC delle autovetture a benzina favorisce la formazione di NH_3 , riscontrando valori di decine di mg/km, rispetto alle autovetture diesel con valori di unità di mg/km. Ciò si verifica perché l' urea, iniettata nel flusso caldo dei gas scarico, nel convertirsi in gran parte in ammoniaca e reagendo con gli ossidi di azoto, libera un residuo di NH_3 che rimane nell' emissione gassosa; ciò è dato dal possibile mancato controllo ottimale dell' iniezione dell' urea con un dosaggio troppo alto o troppo basso che riducono l' efficacia e l' efficienza della reazione.

L'analizzatore di NH₃ si basa sul principio della chemiluminescenza, dotato di un primo convertitore al molibdeno riscaldato a 315 °C, che è in grado di trasformare il biossido di azoto in monossido di azoto e di un secondo convertitore catalitico riscaldato a 825 °C per trasformare l'ammoniaca e il biossido di azoto in ossido di azoto. In sostanza è uno strumento per gli ossidi di azoto fornito di una implementazione, il convertitore a 825 °C, per svolgere anche una analisi dell'ammoniaca.

I risultati ottenuti dal confronto rilevano un andamento del valore dell'NO_x di stazione inferiore rispetto a quello dell'NO_x dello strumento dell'ammoniaca: ciò è giustificabile dal fatto che l'analizzatore è stato tarato dalla ditta produttrice, per l'analisi della sola ammoniaca e che all'atto della verifica iniziale, il segnale degli NO_x dell'ammoniaca risultavano maggiori rispetto all'atteso.

L'esame dell'andamento degli ossidi di azoto dell'analizzatore NO_x di stazione, di gestione Italy e quello degli ossidi di azoto dello strumento dell'ammoniaca, di gestione USA, rileva un trend simile e sovrapponibile, avendo un conforto tecnico sia nelle variazioni delle concentrazioni, sia nei valori medi minimi, nonché dei valori medi massimi registrati.

Questo risultato è perfettamente comprensibile e giustificabile in quanto il dato che interessa al gestore è la risposta corretta verificata sugli standard del tracciante dell'ammoniaca.

Oltre ai ben noti elementi che concorrono alla diversità di risposta, già descritti in precedenza, rammentiamo che il flusso teorico di aspirazione della macchina dell' ammoniaca e' pari a 1000 cc/min e tale flusso risulta circa il doppio di quello con cui lavora quello degli ossidi di azoto di stazione (500 cc/min).

Di seguito riportiamo l'andamento medio giornaliero (espresso in ppb il cui fattore di conversione in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ è 0,7) nei mesi di agosto, settembre ed ottobre precisando che per le numerose prove svolte nel mese di luglio non è possibile validare la media mensile.

Media agosto-ottobre	9,91 ppb
Max agosto-ottobre	13,89 ppb
Min. agosto-ottobre	4,90 ppb

La sperimentazione eseguita ha consentito di verificare l'efficienza e la validità tecnica dell'analizzatore che, dopo molteplici interventi correttivi svolti presso il costruttore in USA ed eseguiti su nostra specifica richiesta, ha consentito di ottimizzare la funzionalità dello strumento

Considerazioni sui risultati ottenuti durante la breve campagna sperimentale di misura del mercurio gassoso.

Sono stati posizionati in una stazione fissa (Malagrotta), considerata la più esposta a tale inquinante, due strumenti con specifiche e tecniche di analisi diversi, uno prodotto dalla società Lumex ed uno prodotto dalla società Tekran.

L'analizzatore Lumex RA 915+ è un analizzatore nato per essere un sistema trasportabile per analisi in discontinuo, in seguito adattato per operare anche in continuo; ha un limite di rilevabilità di 2 ng/m³ ma, con opportuni accorgimenti tecnici, si è raggiunta una sensibilità dichiarata inferiore a 1 ng/m³. L'analizzatore Lumex utilizza il metodo di misura della spettrofotometria ad assorbimento atomico differenziale, è dotato di una lampada a scarica elettronica di mercurio è posta in un forte campo magnetico; di conseguenza la linea di risonanza del mercurio a 254 nm viene suddivisa nelle tre componenti Zeeman polarizzate σ^- , π , e σ^+ . Il fotorivelatore registra solo le componenti σ della radiazione elettromagnetica. Le componenti σ^- e σ^+ vengono quindi separate tramite un modulatore a polarizzazione.

In assenza di vapori di mercurio nella cella a cammino multiplo, le intensità di entrambe le componenti σ sono uguali. In presenza di mercurio nella cella, la differenza di intensità tra le due componenti σ aumenta in funzione della concentrazione di mercurio.

In questo modo, la tecnologia AAS Zeeman differenziale abbinata alla luce modulata ad alta frequenza fornisce dei limiti di rilevamento estremamente bassi, inferiori a 1 ng Hg/m³, oltre all'assenza di interferenze da parte di altri contaminanti presenti nell'aria purché siano a basse concentrazioni.

L'analizzatore Tekran è nato come una macchina per analisi in continuo del mercurio gassoso totale (TGM) in aria a livello sub-ng/m³ (partiper trilione (ppt)); ha un limite di rilevabilità di 0,1 ng/m³. L'analizzatore utilizza il principio di misura CVAFS (cold vapour atomic fluorescence spectrofotometry) Lo strumento intrappola il vapore di mercurio in una cartuccia che contiene un adsorbente ultra-puro dell'oro. Un disegno a doppia cartuccia permette il campionamento alternato e desorbimento, con conseguente misurazione continua del flusso d'aria. Il mercurio è termicamente desorbito, amalgamato ed è rilevato mediante vapore freddo a fluorescenza atomica (CVAFS). Tale metodo di riferimento è in grado di assicurare stabilità e minime interferenze. Tra le caratteristiche fondamentali c'è da segnalare che la fonte di energia ultra violetta di eccitazione è a temperatura controllata e caratterizza il controllo ottico di intensità in ciclo chiuso per la stabilità ottimale. La cartuccia pura dell'oro brevettata della Tekran è immune agli effetti di memoria ed da qualsiasi inquinante gassoso interferente.

Le calibrazioni dello strumento sono state verificate utilizzando una sorgente di vapore saturo di mercurio imputabile del vapore di mercurio del NIST, tenuta a temperatura costante. La fonte di calibratura permette sia le calibrature multi punto, che le aggiunte standard da inviare automaticamente.

Le concentrazioni di mercurio che abbiamo rilevato da luglio a settembre hanno evidenziato valori ambientali nella norma, con valori medi giornalieri dell'ordine di 2 ng/m³.

I due strumenti hanno rilevato dati comparabili, la sola differenza c'è stata nelle verifiche di calibrazione manuale in quanto i due strumenti non hanno dato i stessi risultati: mentre lo strumento Tekran ha soddisfatto tutti i requisiti richiesti per l'esecuzione di una calibrazione a norma, la dita che ha presentato l'analizzatore Lumex RA 915+ non è stata in grado di effettuare una calibrazione in campo e pertanto tutti i dati rilevati nella campagna, sono stati considerati non attendibili.

La calibrazione è una verifica di efficienza che si effettua tramite la determinazione di almeno due punti analisi: valore di zero ed una concentrazione nota detta span. Dai risultati della verifica si può constatare la funzionalità dello strumento e che non vi siano stati mutamenti operativi sullo stesso.

In genere le calibrazioni sono programmate durante le ore notturne, questo al fine di garantire l'osservanza dell'andamento nelle ore di massima criticità. La normativa vigente non prevede come in passato in modo l'obbligatorio di tale controllo, noi la riteniamo comunque uno strumento di controllo automatico utile ed indispensabile per i giudizi di validazione giornaliera che viene effettuata sui dati rilevati.

Chiaramente la calibrazione in automatico è un elemento di aiuto e sostegno per la validazione del dato ma non è l'unico elemento che concorre per il giudizio finale, in quanto bisogna valutare altri fattori che possono indurre ad un giudizio finale di non validità del dato anche se i test di calibrazione in automatico risultano tutti superati.

Ogni qual volta si effettuano interventi tecnici sullo strumento a seguito di una lettura critica del dato, va eseguita una calibrazione per constatare l'efficienza dello strumento.

E' importante definire la differenza che intercorre tra un intervento di calibrazione ed una verifica di calibrazione.

- Intervento di calibrazione altro non è che un settaggio normale dello strumento in cui interviene direttamente l'operatore sui potenziali, sui guadagni di lavoro di zero e span, per consentire che lo strumento risponda e sia in linea tra il risultato atteso con quello fornito dallo standard. In genere questo avviene dopo una manutenzione correttiva dell'analizzatore derivante dalla sostituzione di pezzi di ricambio o a seguito di manutenzione periodica (pulizia elettrovalvole, pulizia capillari, pulizia circuito pneumatico, ecc.).

- test di verifica di calibrazione si intende l'impiego di standard sullo strumento senza nessun intervento correttivo da parte dell'operatore e senza che venga alterato o modificato il sistema operativo dell'analizzatore. Per l'esecuzione di questi test di verifica si usano più standard a diversa concentrazione, forniti anche da diverse ditte, messe in campo sia da parte di Arpa che dell'assistenza.

Si ringrazia per l'attenzione mostrata



.....anche sesotto sotto...



Roma, 15 Dicembre 2011