

Istituto di Ricerche sulla Combustione
Consiglio Nazionale delle Ricerche

Misura delle concentrazioni di specie gassose e particolato in fumi di combustione e flussi reattivi

A cura di Francesco Miccio ed Anna Silvestre

Definizioni di concentrazione:

Concentrazione volumetrica percentuale

$$\frac{\text{Moli parziali}}{\text{Moli totali}} * 100 = \frac{\text{Volume parziale}}{\text{Volume totale}} * 100$$

Concentrazione volumetrica in parti per milione

$$\frac{\text{Moli parziali}}{\text{Moli totali}} * 10^6 = \frac{\text{Volume parziale}}{\text{Volume totale}} * 10^6$$

Concentrazione espressa in massa per volume di gas

$$\frac{\text{Massa parziale [mg]}}{\text{Volume totale di gas [m}^3\text{]}} \quad \text{alle condizioni standard}$$

Requisiti di uno strumento/tecnica di misura di concentrazione:

1) Selettività

Risposta specifica dello strumento/tecnica di misura alla presenza di un particolare componente senza interferenza sullo strumento/tecnica di misura esercitate da altri componenti.

2) Sensibilità

Minima soglia che può essere rilevata dallo strumento/tecnica di misura al variare della concentrazione di un componente.

3) Stabilità

Costanza a lungo termine del valore ottenuto dallo strumento/tecnica di misura in condizioni stazionarie di composizione della miscela gasosa sottoposta ad analisi.

Campionamento della miscela da analizzare

Il campionamento della miscela rappresenta un aspetto fondamentale nel sistema di misura della concentrazione di specie gassose e particolato, a causa di possibili alterazioni che può subire la miscela stessa in caso di campionamento. Pertanto:

- 1) Il campionamento deve essere significativo della miscela gassosa che si intende sottoporre ad analisi. Nella maggioranza dei casi si tratta di un flusso inerte o reattivo e, quindi, caratterizzato da una fluidodinamica. Per incrementare la significatività del campionamento è necessario scegliere attentamente il punto in cui esso deve essere effettuato ed eventualmente utilizzare diversi punti di campionamento.
- 2) Il campionamento non deve alterare significativamente le proprietà della miscela da sottoporre ad analisi a meno che ciò non sia espressamente voluto. L'alterazione può avvenire per deposizione, condensazione, evaporazione, sublimazione di specie chimiche e particolato lungo il circuito di campionamento.

Il circuito di prelievo della miscela gassosa è solitamente composto dai seguenti componenti:

- sonda di prelievo
- filtro
- condensatore
- tubazione
- pompa
- valvole per l'inserimento di miscele di riferimento

Talora alcuni di questi componenti sono riscaldati elettricamente per prevenire la condensazione del vapor d'acqua o di specie condensabili lungo il circuito.

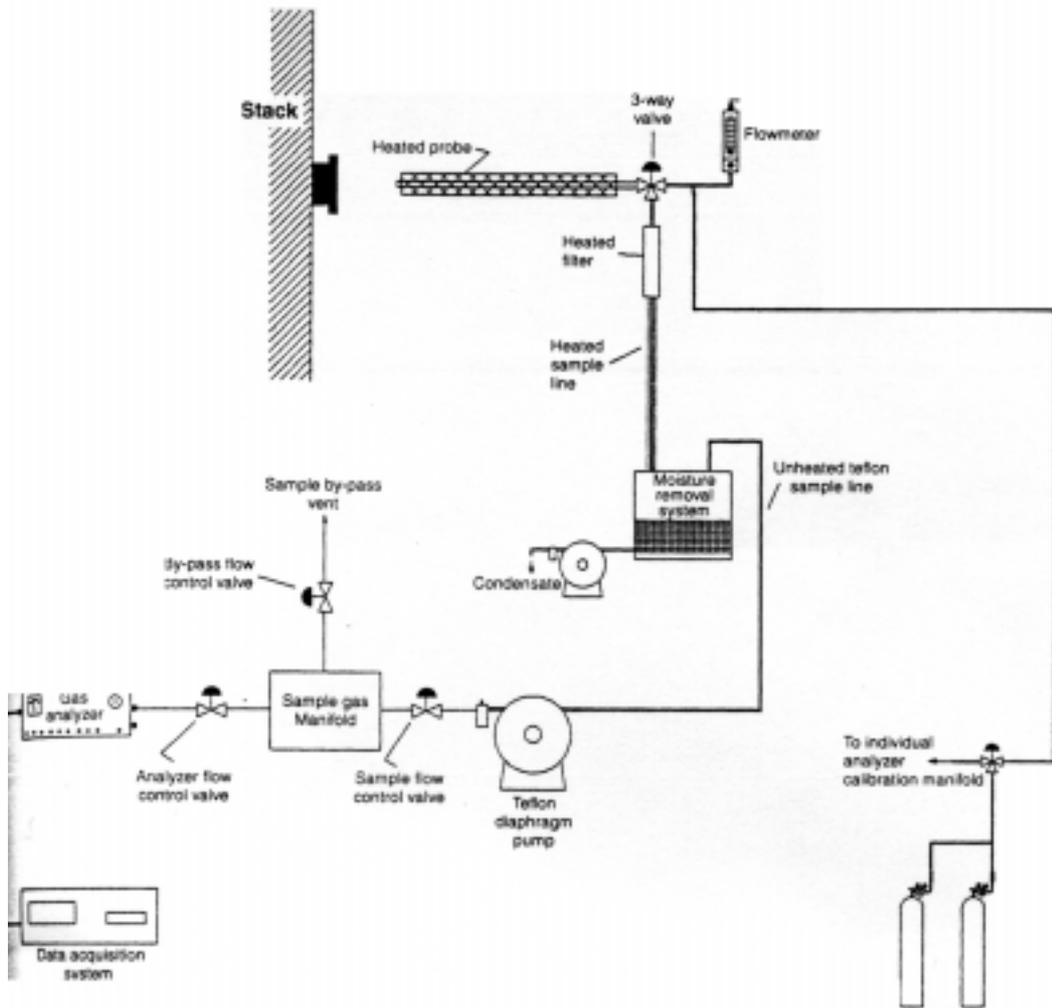


Figura tratta da Chem Eng. Handbook 7th ed.

Campionamento isocinetico

Il campionamento si definisce isocinetico quando il vettore velocità nell'orifizio di ingresso della sonda di prelievo eguaglia il vettore velocità del flusso gassoso nel punto di campionamento.

Il campionamento effettuato ai fini della misura di concentrazione di particolato dovrebbe essere effettuato in modo isocinetico, perché a causa dei fenomeni inerziali ai cui le polveri sono soggette un campionamento non isocinetico potrebbe dar luogo ad impoverimento/arricchimento di particolato nel campione prelevato.

Il campionamento isocinetico richiede la misura della velocità del flusso gassoso nel punto di prelievo: essa è normalmente effettuata per mezzo di un tubo di Pitot inserito direttamente all'estremità della sonda di prelievo.

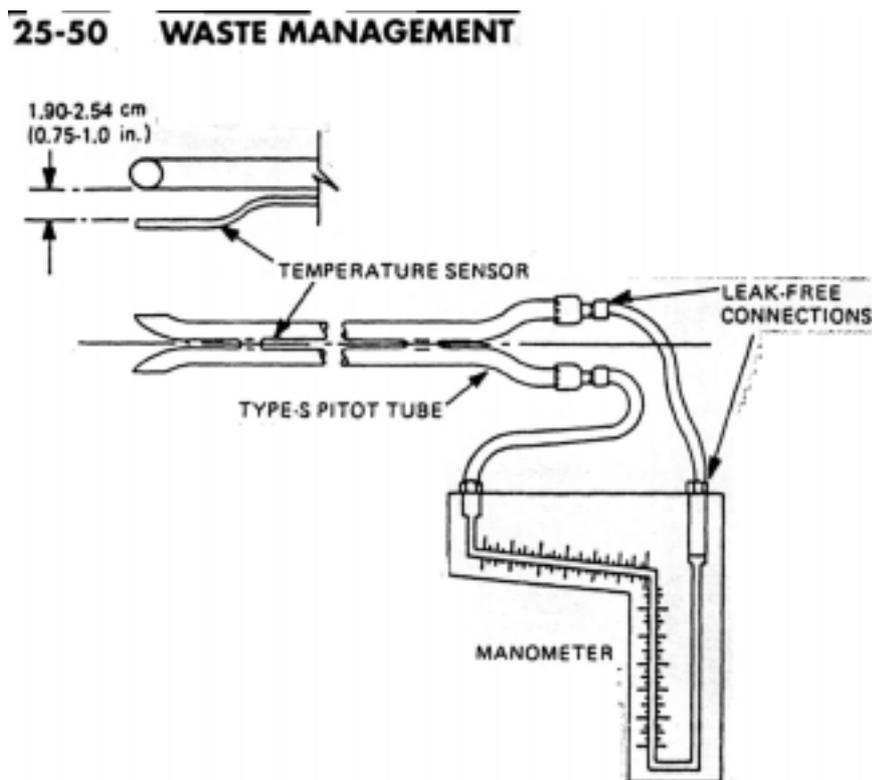


FIG. 25-27 Velocity-measurement system.

Figura tratta da Chem Eng. Handbook 7th ed.

Strumenti/tecniche di misura della concentrazione di tipo discontinuo basati su “trappole” sottoposte a pesatura prima e dopo il prelievo

Mis 25-52 WASTE MANAGEMENT

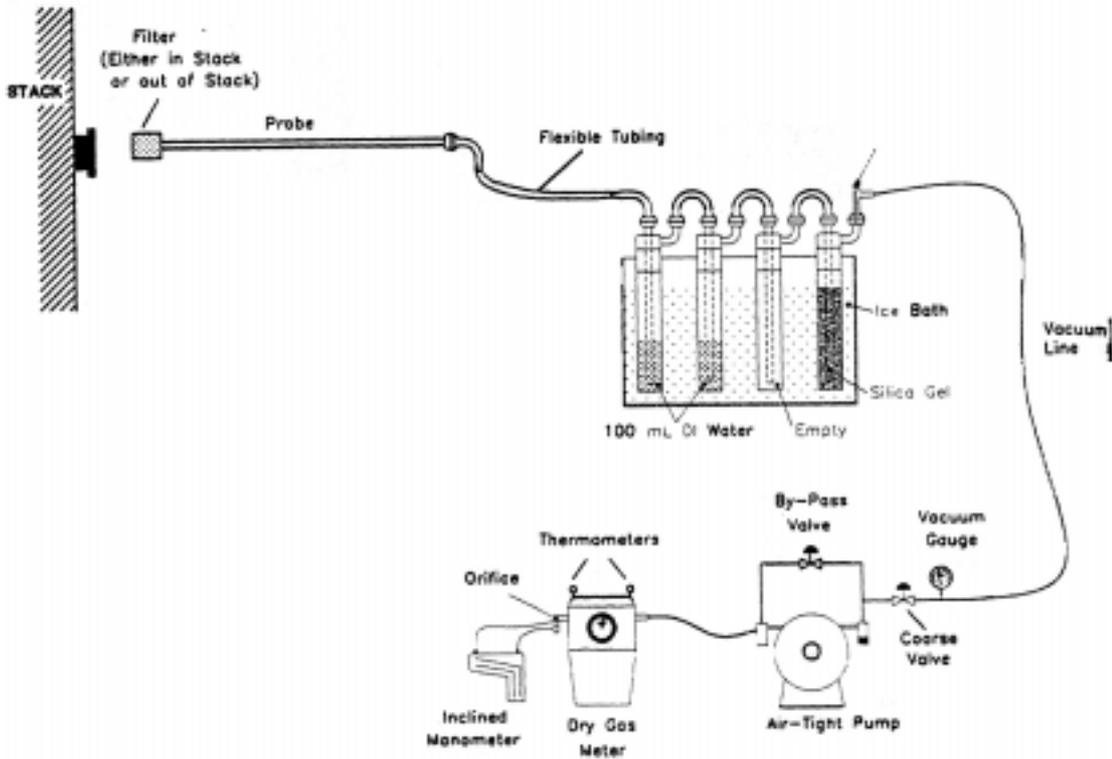


FIG. 25-31 EPA Method 4: moisture sampling train.

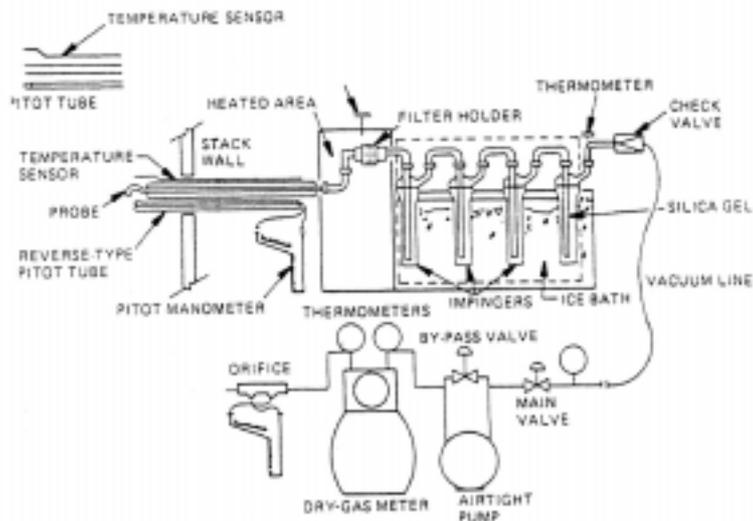


FIG. 25-32 EPA Method 5 particulate-sample apparatus.

Figura tratta da Chem Eng. Handbook 7th ed.

Strumenti/tecniche di misura della concentrazione di tipo continuo o semi-continuo

Rientrano in questa categoria gli strumenti di misura in grado di fornire misure della concentrazione gassosa con tempi di risposta che variano da decimi di secondo a centinaia di secondi in funzione del principio di funzionamento adoperato.

Tali strumenti forniscono sempre un segnale elettrico o digitale correlato alla misura effettuata che pertanto può essere utilizzato per funzioni di controllo di processo o registrazione continua dei dati.

Il campione prelevato dal circuito di campionamento viene inviato in modo continuo/discontinuo allo strumento che fornisce la misura con il proprio tempo di risposta caratteristico. Si noti che talora il tempo di risposta del circuito di campionamento può essere ben superiore a quello dello strumento

All'interno dello strumento di misura è solitamente inserita almeno una cella contenente la miscela gassosa da analizzare ed un rilevatore della specie chimica basato su molteplici principi di funzionamento.

Il rilevatore è il cuore dello strumento perché è in grado di determinare un effetto misurabile di natura meccanica, elettrica, ottica, chimica o altra correlato alla presenza di una specie gassosa nella cella ad una determinata concentrazione.

Principi di funzionamento del rilevatore:

- 1) Proprietà paramagnetica
- 2) Conducibilità termica
- 3) Ionizzazione di fiamma
- 4) Assorbimento di radiazione infrarossa
- 5) Assorbimento di radiazione ultravioletta
- 6) Fenomeni elettrochimici
- 7) Fenomeni fotochimici

		Tabella di rilevatori					
Componenti gassosi		Infrarosso	Ultravioletto	Termocond.	Paramagn.	Ion. fiamma	Oss.zirconio
Acetone	CH ₃ COCH ₃						
Acetilene	C ₂ H ₂						
Aldeidi							
Ammoniaca	NH ₃						
Argon	Ar						
Benzene	C ₆ H ₆						
Acido cianidrico	HCN						
Butano	C ₄ H ₁₀						
Cloro	Cl ₂						
Acido cloridrico	HCl						
Etano	C ₂ H ₆						
Etilene	C ₂ H ₄						
Freon							
Eptano	C ₇ H ₁₆						
Esano	C ₆ H ₁₄						
Carbonio biossido	CO ₂						
Carbonio monossido	CO						
Metano	CH ₄						
Metanolo	CH ₃ OH						
Dicloro metano	CH ₂ Cl ₂						
Propano	C ₃ H ₈						
Propilene	C ₃ H ₆						
Ossigeno	O ₂						
Zolfo biossido	SO ₂						
Carbonio solfuro	CS ₂						
Idrogeno solfuro	H ₂ S						
Azoto	N ₂						
Azoto biossido	NO ₂						
Azoto monossido	NO						
Azoto ossido	N ₂ O						
Toluolo	C ₆ H ₅ CH ₃						
Vapor d'acqua	H ₂ O						
Idrogeno	H ₂						

Tabella riepilogativa dei rilevatori in funzione del componenti gassoso da analizzare

Rilevatori a proprietà paramagnetica

Si utilizzano per misure di concentrazione di ossigeno. Infatti l'ossigeno presenta una proprietà paramagnetica significativamente maggiore di altri gas. Il rilevatore consta di due magneti permanenti che generano un campo magnetico fortemente disuniforme. Tra le espansioni polari dei magneti è posto un braccio rotante che reca alle estremità due sfere di quarzo riempite di azoto a bassa densità (detto manubrio). Il braccio è tenuto in asse rispetto ai magneti grazie ad un avvolgimento elettrico disposto lungo le stesse sfere e percorso da corrente continua.

In presenza di ossigeno si genera uno sbilanciamento del campo magnetico, in virtù della proprietà paramagnetica dell'ossigeno le cui molecole sono attratte dal campo magnetico disuniforme. Ciò genera una rotazione del manubrio dipendente dalla concentrazione di ossigeno nella cella. La rotazione può essere rilevata otticamente o elettronicamente.

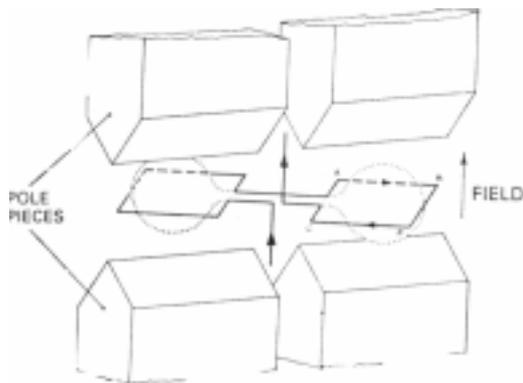


Figure 1.3.
Servomex Oxygen Cell

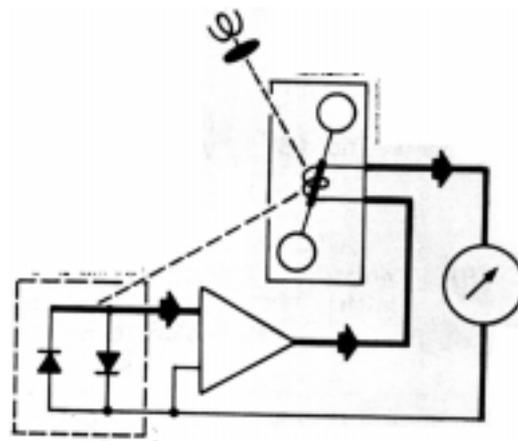


Figure 1.4
Servomex Analyser Configuration

Figure tratte dal manuale dell'analizzatore per ossigeno
Sibron/Taylor Servomex

Rilevatori a conducibilità termica

I gas presentano diversi valori di conducibilità termica

Se un filamento caldo viene lambito da una corrente gassosa il trasferimento di calore tra il filamento e la corrente gassosa dipende fortemente dalla conducibilità termica del gas.

Solitamente si utilizza un filamento di materiale nobile (platino) riscaldato elettricamente e che presenta un coefficiente di temperatura stabile, per cui l'effetto di raffreddamento del filamento si traduce in una variazione della resistenza elettrica del filamento stesso.

Per una maggiore stabilità della misura si utilizza una configurazione a ponte di Wheatstone sui cui quattro lati sono disposti quattro filamenti riscaldati di uguali caratteristiche, di cui due sono lambiti dalla miscela gassosa da analizzare ed altri due sono in contatto con un gas puro di caratteristiche note. La scompenzazione del ponte di Wheatstone determina un segnale elettrico correlato alla concentrazione da misurare.

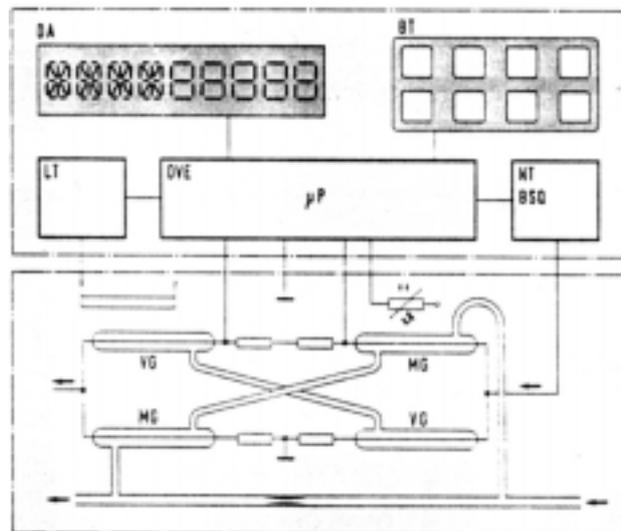


Fig. 9 Functional diagram of the thermal conductivity gas analyzer Caldos 5 G

- DA Digital display
- BT Operator keyboard
- OVE Digital processing electronics
- LT Power section
- BSQ Bridge current source
- NT Power supply units, mains transformer
- MG Sample gas
- VG Reference gas

Figura tratta da Mannesmann H&B Gas Analysis Guide 20/21 1988

Rilevatori a ionizzazione di fiamma

Il principio di funzionamento si basa sulla generazione di una corrente ionica piccola ma misurabile a seguito dell'applicazione di un campo elettrico ad una fiamma di idrogeno ed aria sulla quale vengano inviati vapori di idrocarburi. Il rilevatore è pertanto costituito da un fiamma ad idrogeno, una coppia di elettrodi che generano il campo elettrico ed un iniettore di idrocarburi. All'aumentare della concentrazione di idrocarburi nella miscela sottoposta ad analisi, aumenta la concentrazione di radicali liberi nella fiamma e conseguentemente l'entità della corrente ionica, misurata da un circuito elettronico.

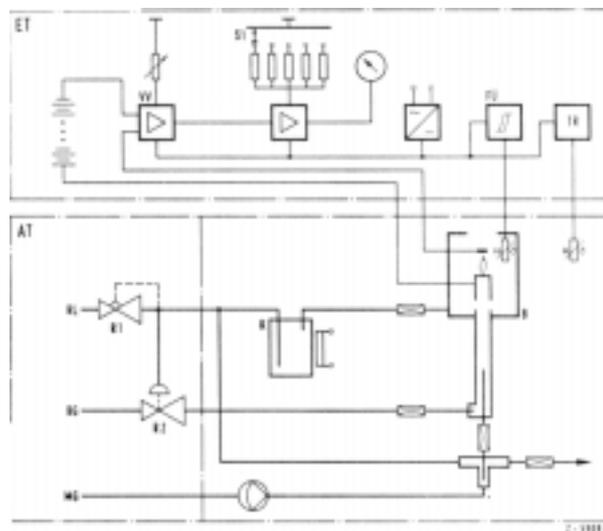


Fig. 27 Principle of measurement of the Fidas 2T

AT	Analyzer section	ET	Electronics section
RL	Room air	VV	Pre-amplifier
R1	Room air regulator	FU	Flame monitor
BG	Fuel gas	TR	Temperature controller
R2	Fuel gas regulator	S1	Range selector switch
MG	Sample gas		
K	Catalyzer		
B	Burner		

Figura tratta da Mannesmann H&B Gas Analysis Guide 20/21 1988

Rilevatori ad assorbimento di radiazione infrarossa

I gas eteroatomici danno luogo a fenomeni di risonanza - e quindi di assorbimento - nella banda della radiazione infrarossa. Il comportamento è diverso in funzione della specie gassosa per cui ci sono bande di assorbimento caratteristiche di ogni specie molecolare. Normalmente si differenziano abbastanza bene tra di loro le bande di assorbimento di gas diversi.

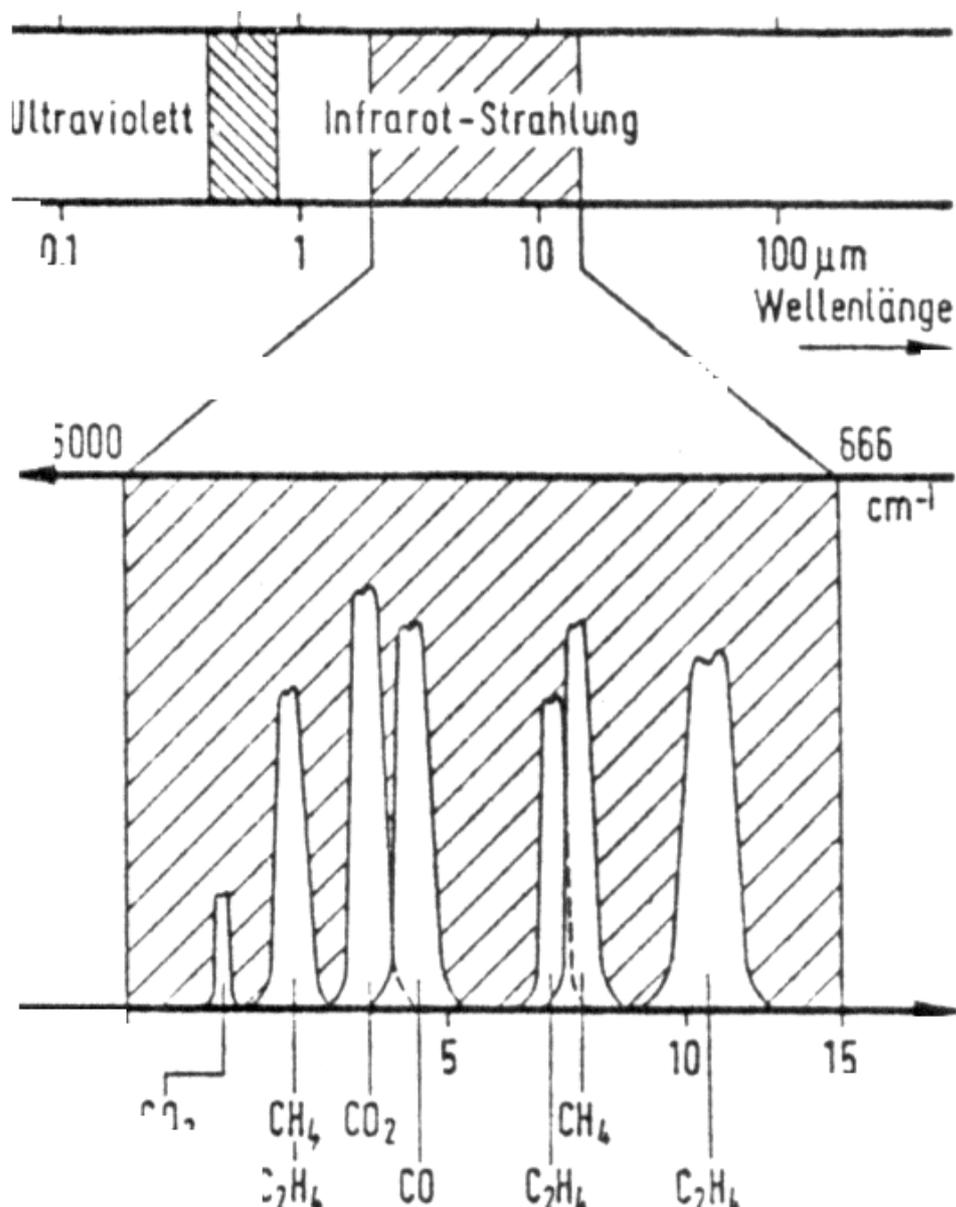


Figura tratta da Mannesmann H&B manuale URAS 3G

Il rilevatore è pertanto composto almeno da una sorgente di radiazione infrarossa ad una frequenza caratteristica, una cella contenente il gas da analizzare attraversata dalla radiazione ed un fotometro, in grado di rilevare l'intensità della radiazione. Configurazioni più complesse utilizzano un numero maggiore di celle alcune delle quali riempite con gas campione di caratteristiche note.

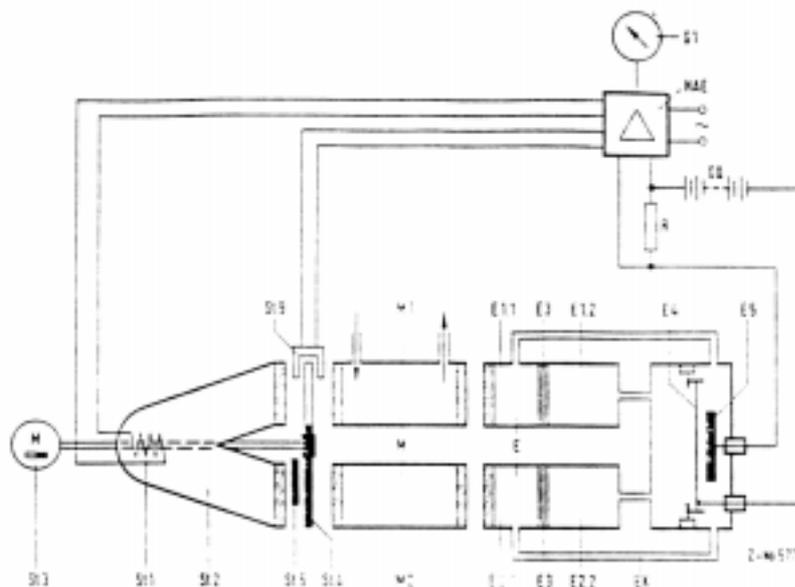


Fig.6 Schema di principio dell'analizzatore di gas a raggi infrarossi URAS 3G

E	ricevitore	GQ	sorgente di tensione continua
E1.1	camera di misura anteriore del ricevitore	HAE	unità di alimentazione ed unità elettronica di elaborazione*)
E1.2	camera di misura posteriore del ricevitore	M	camera di misura
E2.1	camera di confronto anteriore del ricevitore	M1	camera d'analisi della camera di misura
E2.2	camera di confronto posteriore del ricevitore	M2	camera di confronto della camera di misura
E3	finestre semi-trasparenti/semi-riflettenti	R	resistore ad alto valore resistivo
E4	membrana metallica	St1	filamento della sorgente (sorgente di radiazione infrarossa)
E5	contro-elettrodo	St2	divisore della radiazione
EK	capillare del ricevitore	St3	motore del "chopper"
G1	indicatore (a bobina mobile)	St4	"chopper" (interruzione alternata/modulazione dei fasci)
		St5	diaframma di oscuramento
		St9	barriera foto-elettrica

Figura tratta da Mannesmann H&B manuale URAS 3G

Rilevatori ad assorbimento di radiazione ultravioletta (NDUV)

Tali rilevatori misurano l'assorbimento della radiazione ultravioletta operata da alcune specie molecolari. In tal caso il rilevatore possiede una lampada emettitrice di radiazione ultravioletta ed un fotometro sensibile alla radiazione in grado di rilevare l'assorbimento subito nella cella contenente il gas da analizzare. La realizzazione risulta più complessa, soprattutto per le maggiori dimensioni della lampada UV.

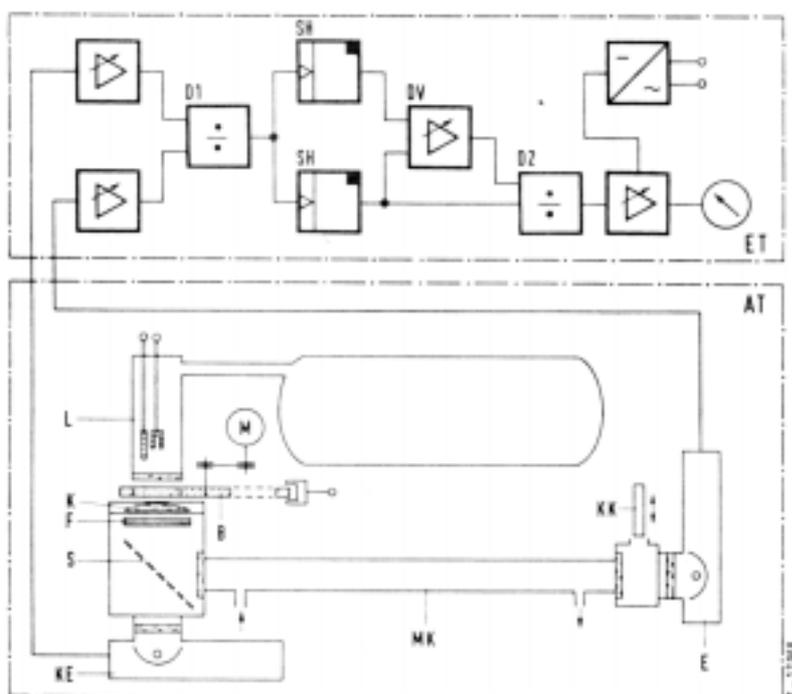


Fig. 8 Principle of measurement of the Radas 1

AT	Analyzer section
L	Lamp
B	Rotating chopper wheel with gas filter
K	Collimator lens
F	Optical filter
S	Beam splitter
MK	Sample cell
E	Detector
KE	Correction detector
KK	Calibration cell
ET	Electronics section
D1, D2	Quotient generator
DV	Differential amplifier
SH	Sample and hold circuit

Figura tratta da Mannesmann H&B Gas Analysis Guide 20/21 1988

Sonda a biossido di zirconio (fenomeno elettrochimico)

Si tratta di un sensore molto rapido in risposta per il rilevamento della concentrazione di ossigeno. La cella del rilevatore, costruita con biossido di zirconio stabilizzato con due elettrodi di platino, è attraversata dal gas da analizzare e posta all'interno di una camera riscaldata a circa 600°C. I due elettrodi sono posti a contatto delle pareti interne ed esterne della cella e sono pertanto soggetti alla pressione parziale di O_2 nel gas (interno) ed a quella dell' O_2 di riferimento (es. aria). Per effetto elettrochimico (si tratta di un conduttore ionico allo stato solido) si genera una differenza di potenziale tra i due elettrodi (potenziale dell' O_2) dipendente dalla concentrazione di ossigeno all'interno della cella. Il segnale elettrico e la temperatura del sensore misurata tramite termocoppia opportunamente elaborati forniscono la concentrazione di ossigeno.

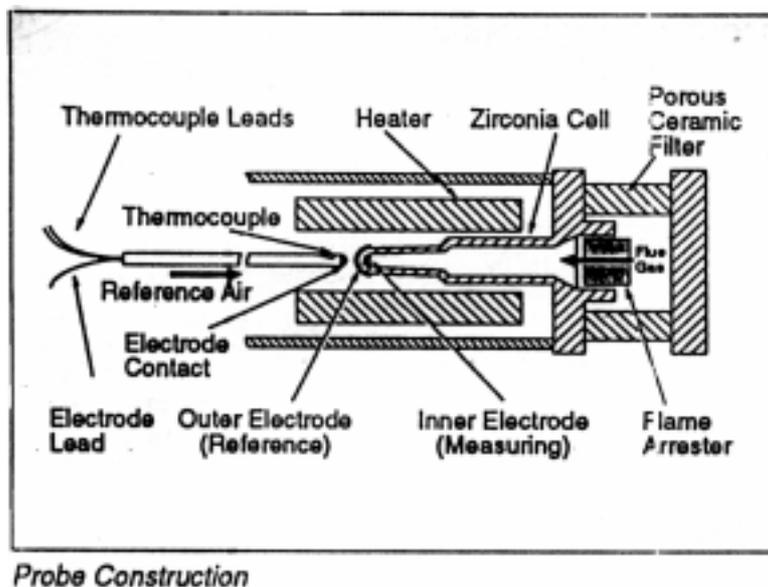


Figura tratta da Mannesmann H&B Gas Analysis Guide 20/21 1988

Chemiluminescenza (fenomeno fotochimico)

Il rilevatore a chemiluminescenza si utilizza per misurare la concentrazione di NO. Infatti a seguito delle reazioni:

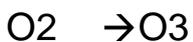


h = costante di Planck
 ν = frequenza, hz

si ha una emissione localizzata di luce.

La misura del fascio fotonico emesso avviene mediante un tubo fotomoltiplicatore associato ad un circuito elettronico che genera corrente dell'ordine di $3 \cdot 10^{-10}$ Ampere per ogni ppm di NO

L'ozono richiesto nel rilevatore viene prodotto dalla reazione



per l'azione su ossigeno di radiazione ultravioletta ottenuta da un'apposita lampada

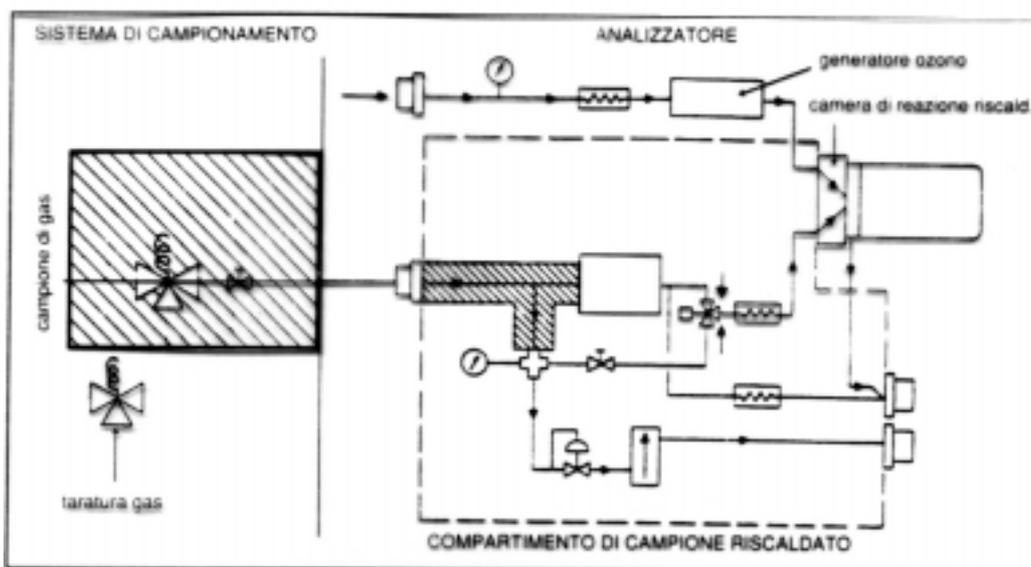
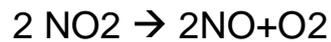


Fig. 77: Schema di analizzatore a chemiluminescenza.

Convertitore catalitico di NO₂

La misura di NO₂ è possibile con rilevatori per NO effettuando una preventiva conversione di NO₂ a NO. Essa avviene tramite un convertitore catalitico a base di carbonio e molibdeno.

Nel convertitore NO₂ viene scisso in NO e O₂



CO, H₂, SO₂, HCL e C_nH_m non partecipano alla reazione.

Il materiale di supporto del catalizzatore in fogli offre una grande superficie pur con la minore resistenza fluidodinamica possibile.

La misura del NO₂ si ricava per differenza tra la misura di concentrazione di ossidi di azoto totali (NO_x) ottenuta a convertitore inserito e quella di solo NO ottenuta a convertitore disinserito.

Strumenti di tipo continuo

Analizzatori per gas

Gli analizzatori per gas rientrano in questa categoria. Essi sono in grado di misurare con continuità la concentrazione di una o più specie gassose presenti nella miscela da analizzare.

Sono fondamentalmente composti da:

- un circuito pneumatico di immissione del gas che talora include anche una micropompa;
- uno o più rilevatori del tipo di quelli precedentemente descritti;
- una circuiteria elettronica per il trattamento dei segnali del rilevatore (linearizzazione, amplificazione, digitalizzazione ...) e l'output verso registratori/acquisitori/computer;
- un pannello di controllo per l'operatore con i comandi per la regolazione del campo di misura, della sensibilità e e per la calibrazione.

Analizzatori FTIR (Fourier transform infrared)

Essi rappresentano la più recente evoluzione degli analizzatori per gas con rilevatore infrarosso.

Consentono la misura in tempo reale delle concentrazioni di numerose specie gassose con un unico strumento.

Sono in effetti spettrometri di radiazione infrarossa.

Il funzionamento si basa sulla rilevazione dello spettro di assorbimento ad alta risoluzione nell'infrarosso generato dalla miscela gassosa contenuta nella cella interna all'analizzatore. Lo spettro è sottoposto ad elaborazione matematica basata sulle trasformate di Fourier ed operata da un computer ed i risultati vengono confrontati con le librerie di dati precedentemente ottenute per i componenti gassosi isolati o a concentrazione nota.

In tal modo sono in grado di rilevare la presenza di numerosi componenti e quantificare la loro concentrazione.

Gas cromatografia

È una tecnica di analisi che permette la risoluzione di una miscela gassosa nei suoi componenti.

Essa si basa sulla ripetuta distribuzione della miscela da analizzare tra due fasi: la fase stazionaria, che costituisce la colonna, e la fase mobile gassosa.

Il campione viene iniettato in una colonna cromatografica (tubo di vetro o acciaio inossidabile ricotto riempito con una sostanza macroporosa inerte, supporto, impregnato di una opportuna sostanza detta fase stazionaria) in cui viene trasportato tramite un gas vettore.

Il gas vettore deve essere inerte nei confronti delle sostanze da separare e della fase stazionaria, deve cioè trasportare la miscela senza agire sul rapporto distributivo dei componenti tra le due fasi (in genere si usa elio, idrogeno o azoto).

I componenti della miscela sono più o meno trattenuti dalla fase stazionaria in base alla loro pressione parziale. Così se un componente ha un valore di pressione parziale basso è fortemente trattenuto dalla fase stazionaria e si muove in colonna molto più lentamente di un altro componente più debolmente assorbito dalla fase stazionaria. Questa ritenzione differenziata causa l'emersione dei singoli componenti dalla colonna in tempi diversi (tempo di ritenzione).

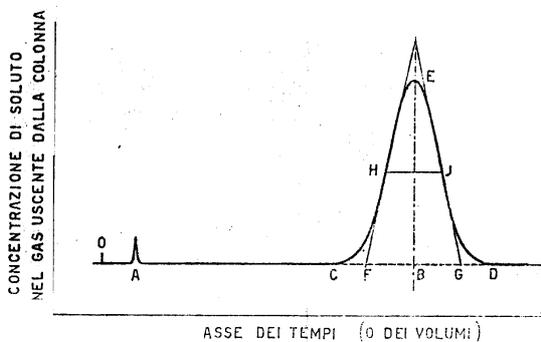


FIG. 1.2 - Definizione dei parametri del picco cromatografico

Il cromatogramma è formato da picchi, con forma di una curva simmetrica di Gauss, forniti dal segnale del detector durante l'eluizione di ogni singolo componente che verrà quindi identificato dal suo tempo di ritenzione

Gas cromatografia (segue)

I rilevatori più comunemente usati sono:

- catarometro o a termoconducibilità. Questo fornisce un responso differenziale della conducibilità termica dei gas che vengono eluiti dalla colonna, rispetto al gas vettore che viene assunto come gas di riferimento. I gas vettori più usati sono l'idrogeno ed elio che possiedono elevata conducibilità termica
- ionizzazione di fiamma che rilevano la maggior parte dei composti organici e sono estremamente sensibili (sino ad un valore di $3 \cdot 10^{-10}$ g/s).

Le colonne cromatografiche più comunemente usate sono:

- 1 colonne a riempimento o impaccate, con diametro interno di 2-4 mm , in cui la fase stazionaria si presenta come un mezzo poroso al flusso del gas.
- 2 colonne capillari , con diametro interno di 0.20-0.32 mm, in cui la fase stazionaria è disposta sulle pareti come film sottile con spessore di 0.1-0.4 μm

L'avvento delle colonne capillari ha portato a diversi vantaggi:

- a- potere separatore più alto
- b- tempo di analisi ridotti- il gas che trasporta la miscela da analizzare non deve più fare un percorso tortuoso fra le particelle della fase stazionaria che riempie la colonna impaccata, ma ha un percorso lineare.
- c- temperature di analisi più basse
- d- analisi anche di "tracce"