



## Introduzione

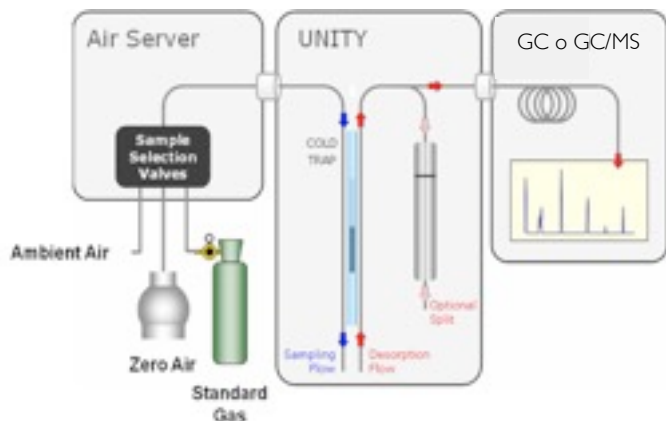
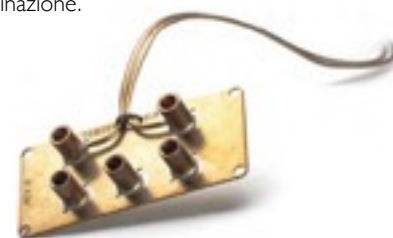
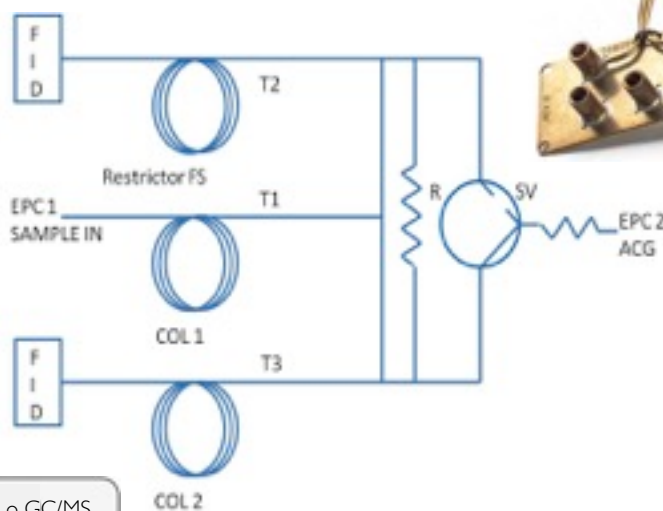
Con il Decreto Legislativo (DL) 183 del 21 Maggio 2004 l'Italia da attuazione alla Direttiva Europea sull'ozono stabilendo la misura (su base almeno oraria) di 30 idrocarburi (HC) precursori dell'ozono mediante analisi gascromatografica (GC). A questa determinazione si aggiungono quelle di formaldeide (HCHO) e idrocarburi totali non metanici (TNMHC). Sulla base delle pregresse esperienze europee e statunitensi, i 30 HC sono stati individuati in funzione del loro potenziale di formazione di ozono e della loro cospicua presenza nella bassa troposfera (primary boundary layer, PBL). Il DL stabilisce inoltre che: "...per gli impianti industriali, con particolare riferimento a quelli petrolchimici, e per gli impianti e per le attività che comportano l'utilizzo di solventi, la misurazione deve essere effettuata tenendo conto degli specifici cicli produttivi, valutati sulla base del tipo e delle quantità di COV emessi".

## Analisi GC di precursori di ozono secondo il DL 183

L'analisi automatica in situ dei precursori di ozono viene effettuata con ciclo analitico orario comprensivo di arricchimento su trappola seguito da una separazione gascromatografica su doppia colonna. Durante la corsa cromatografica avviene il ricondizionamento della trappola ed il successivo campionamento. Tutti i parametri strumentali (campionamento ed analisi) sono fissati e controllati da software dedicati.

L'analisi GC bidimensionale che segue il campionamento è basata sul principio di **Deans' switch**. Si tratta della combinazione di due colonne capillari a diversa polarità e selettività collegate in serie che, opportunamente connesse, consentono la misura degli idrocarburi compresi nell'intervallo di volatilità C2 – C12 su due diversi rivelatori.

La prima colonna a fase legata (che viene attraversata da tutti i componenti) separa la frazione C6 – C12 e può usare il rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) o di massa (MS). La seconda colonna di tipo Porous Layer Open Tubular (PLOT) separa la frazione C2 – C6 ed utilizza un rivelatore FID. La rimozione dell'umidità del campione prima dell'adsorbimento su trappola viene effettuata mediante membrana dryer di Nafion. La rimozione dell'acqua garantisce una migliore stabilità dei tempi di ritenzione sulle colonne PLOT in  $Al_2O_3$ . Oltre all'acqua vengono rimossi anche altri composti ad elevata polarità (non di interesse) con semplificazione del cromatogramma e riduzione del rischio di contaminazione.



Il campionamento e la determinazione dei COV precursori in aria dovranno essere necessariamente effettuati sul luogo in cui si vuole eseguire la misura (on line – on site) o in alternativa l'aria potrà essere raccolta in Canisters e successivamente trasportati in laboratorio per essere analizzati.

Ciò al fine di garantire la determinazione quantitativa delle specie più volatili, in particolare degli idrocarburi C2.



I composti da quantificare in accordo alla direttiva europea (EU) o quella statunitense (US) indicata dalla EPA sono riportati in Tabella 1. Viene anche riportato il valore di reattività di una delle scale di reattività indicate da Carter nel 1994, la "Maximum Incremental Reactivity" (MIR) che misura la capacità di un precursore di formare ozono. I valori di MIR sono espressi in unità di grammi ozono formati per grammi di COV emesso per la resa di produzione di ozono della scala stessa.

a fianco in tabella:

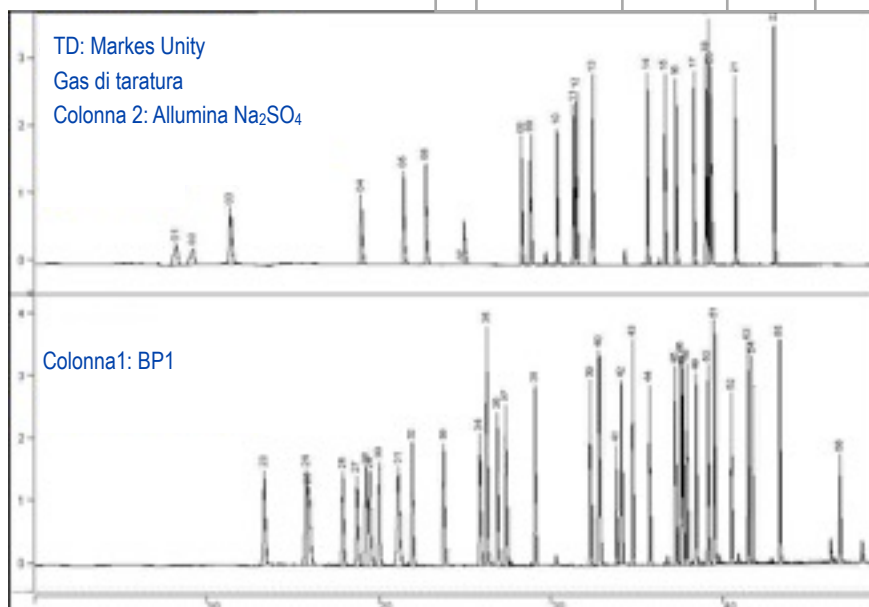
Colonne Cromatografiche

PL= Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);

BP= BP1

N° picco	Composto	Presente in direttiva	Colonna GC	MIR
1	Etano	EU, US	1_PL	0,25
2	Etilene	EU, US	1_PL	
3	Propano	EU, US	1_PL	0,48
4	Propilene	EU, US	1_PL	
5	Isobutano	EU, US	1_PL	1,21
6	n-Butano	EU, US	1_PL	1,02
7	Acetilene	EU, US	1_PL	0,50
8	trans-2-Butene	EU, US	1_PL	10
9	1-Butene	EU, US	1_PL	8,2
10	cis-2-Butene	EU, US	1_PL	10
11	Ciclopropano	US	1_PL	2,4
12	Isopentano	EU, US	1_PL	1,38
13	n-Pentano	EU, US	1_PL	1,04
14	trans-2-Pentene	EU, US	1_PL	8,8
15	1-Pentene	EU, US	1_PL	6,2
16	cis-2-Pentene	EU, US	1_PL	8,8
17	2,2-Dimetilbutano	US	1_PL	0,82
18	2,3-Dimetilbutano	US	1_PL	1,07
19	2-Metilpentano	EU, US	1_PL	1,5
20	3-Metilpentano	US	1_PL	1,5
21	Isoprene	EU, US	1_PL	9,1
22	2-Metil-1-Pentene(verifica RT)	US	1_PL	
23	Esano	EU, US	2_BP	0,98
24	Metilciclopentano	US	2_BP	2,8
25	2,4-Dimetilpentano	US	2_BP	1,5
26	Benzene	EU, US	2_BP	0,42
27	Cicloesano	US	2_BP	1,28

N° picco	Composto	Presente in direttiva	Colonna GC	MIR
28	2-Metilesano	US	2_BP	1,08
29	2,3-Dimetilpentano	US	2_BP	1,31
30	3-Metilesano	US	2_BP	1,40
31	2,2,4-Trimetilpentano	EU, US	2_BP	0,93
32	n-Eptano	EU, US	2_BP	0,81
33	Metilcicloesano	US	2_BP	1,8
34	2,3,4-Trimetilpentano	US	2_BP	1,6
35	Toluene	EU, US	2_BP	2,7
36	2-Metileptano	US	2_BP	0,96
37	3-Metileptano	US	2_BP	0,99
38	n-Ottano	EU, US	2_BP	0,60
39	Etilbenzene	EU, US	2_BP	2,7
40	m/p-Xilene	EU, US	2_BP	8,2 / 6,6
41	Stirene	US	2_BP	2,2
42	o-Xilene	EU, US	2_BP	6,5
43	n-Nonano	US	2_BP	0,54
44	Isopropilbenzene	US	2_BP	2,2
45	n-Propilbenzene	US	2_BP	2,1
46	m-Etiltoluene	US	2_BP	
47	p-Etiltoluene	US	2_BP	
48	1,3,5-Trimetilbenzene	EU, US	2_BP	10,1
49	o-Etiltoluene	US	2_BP	
50	1,2,4-Trimetilbenzene	EU, US	2_BP	8,8
51	n-Decano	US	2_BP	0,46
52	1,2,3-Trimetilbenzene	EU, US	2_BP	8,9
53	m-Dietilbenzene	US	2_BP	
54	p-Dietilbenzene	US	2_BP	
55	n-Undecano	US	2_BP	0,42
56	n-Dodecano (verifica RT)	US	2_BP	0,38



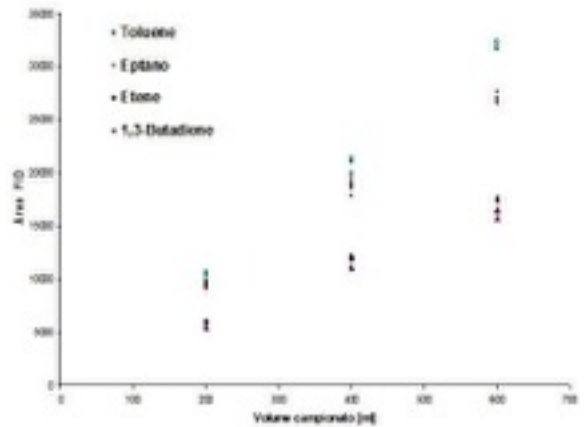
## Conclusioni: obiettivi attesi e potenzialità dei dati

Il primo obiettivo del DL è ottenere un riscontro sperimentale su campo dell'efficacia "delle strategie di riduzione delle emissioni" e della "consistenza degli inventari delle emissioni" mediante l'acquisizione degli andamenti temporali su base giornaliera e stagionale per le specie indicate. Sulla base delle misurazioni effettuate sarà possibile il miglioramento dell'applicazione di modelli fotochimici.

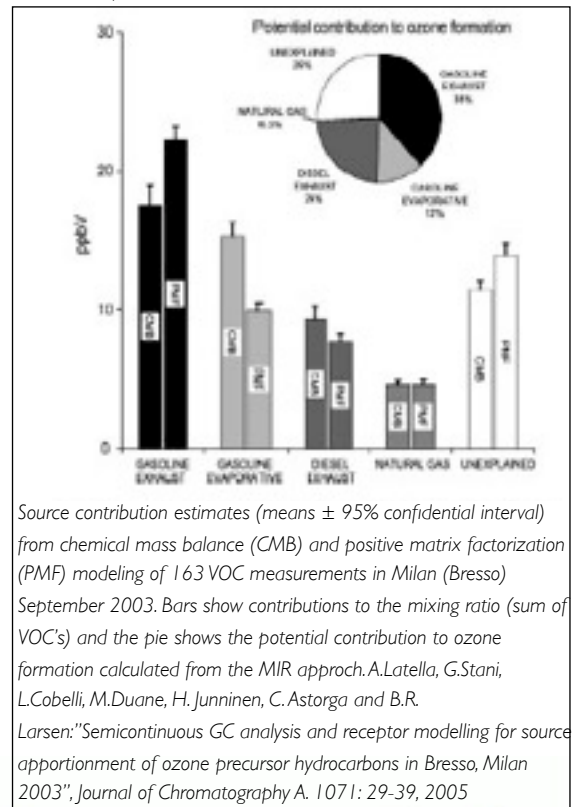
Ma l'informazione contenuta nella matrice di dati (concentrazione di 30 composti x n misure orarie) che si verrà a formare nel corso dell'esercizio degli analizzatori) non si esaurisce nella reattività fotochimica dei suoi elementi. Opportuni strumenti statistici consentono di impiegare il dataset anche a fini di gestione della qualità dell'aria. L'impiego di modelli a recettore (receptor models) consente di valutare l'impatto relativo delle diverse sorgenti emmissive afferenti un sito di misura, stimandone l'impatto percentuale. L'elaborazione dei futuri dati stimerà in primis il potenziale di formazione dell'ozono legato ai 30HC come previsto dal DL, ma, implicazione di non minor conto, potrà anche indicare il contributo che le diverse sorgenti danno all'inquinamento. Si noti che l'entità dei contributi di una sorgente alla concentrazione di precursori (emissione primaria) e quella alla formazione di ozono (inquinante secondario) possono differire significativamente. La possibilità di applicazione di questi modelli sono intrinsecamente legate alla qualità del dato analitico (incertezza di misura) che richiede strumentazione adeguata tipicamente da laboratorio piuttosto che da rack, e alla corretta caratterizzazione dei profili emissivi delle sorgenti.

A titolo di esempio il sistema Markes, utilizzato con successo durante una campagna di monitoraggio presso un sito urbano ed in laboratorio di misura delle emissioni veicolari, ha prodotto dati affidabili che, elaborati con modelli a recettore multivariati, ha consentito di calcolare la percentuale di ozono attribuibile ai veicoli a benzina e a quelli diesel. Le applicazioni su dataset di decine di migliaia di misure per precursori già realizzate in altri paesi quali ad esempio la Francia rappresentano una fattiva testimonianza delle potenzialità che i dati richiesti dal DL 183 hanno. Se il dataset che si verrà componendo nei futuri siti italiani comprenderà anche altri composti diversi da quelli indicati nella direttiva ozono si potranno ottenere anche informazioni sulle sorgenti di tipo industriale.

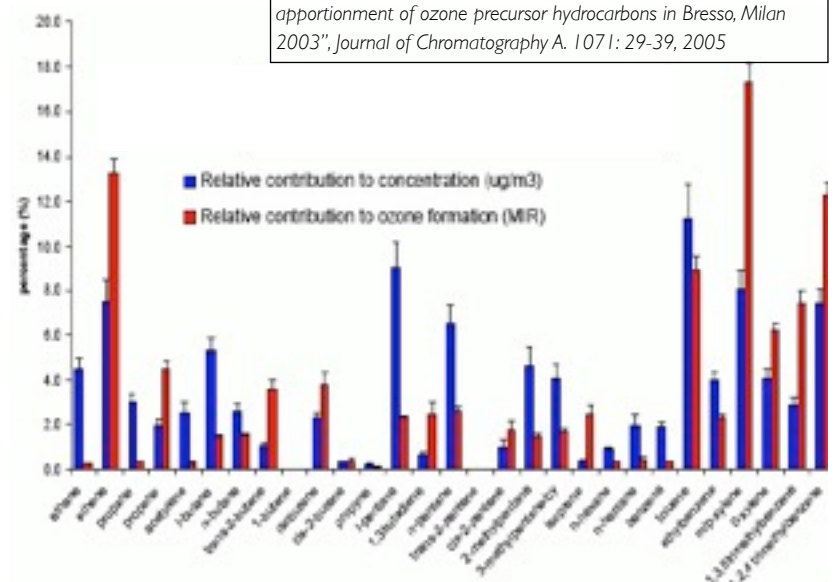
Nel grafico sotto possiamo notare il confronto tra le concentrazioni in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dei diversi idrocarburi misurati e il corrispondente potere di formazione di Ozono, significativo notare la differenza tra etano ed etilene.



Riproducibilità (5 repliche per i primi due livelli, 3 per l'ultimo) del sistema Markes e la risposta al FID (conteggi area del picco) per composti a livello di [ppbV] nell'intervallo di volatilità C2 - C7: Toluene [2.8], Eptano [2.4], Etene [9.3], 1,3-butadiene [4.7]. I coefficienti di correlazione per le regressioni lineari (non riportate) sono tutti superiori a 0,995



Source contribution estimates (means ± 95% confidential interval) from chemical mass balance (CMB) and positive matrix factorization (PMF) modeling of 163 VOC measurements in Milan (Bresso) September 2003. Bars show contributions to the mixing ratio (sum of VOC's) and the pie shows the potential contribution to ozone formation calculated from the MIR approach. A. Latella, G. Stani, L. Cobelli, M. Duane, H. Junninen, C. Astorga and B.R. Larsen. "Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan 2003", *Journal of Chromatography A*. 1071: 29-39, 2005



## Soluzioni strumentali al servizio delle problematiche di monitoraggio ambientale

Il sistema Air Server consente il campionamento in continuo on line di aria proveniente dall'ambiente che si intende monitorare o dal Canister che la contiene tal quale. Il sistema Air Server è collegato al termodesorbitore Unity che consente l'arricchimento dei COV su trappola di focalizzazione raffreddata elettricamente; al termine del periodo definito per il campionamento, la trappola è riscaldata rapidamente e i COV trasferiti in banda ristretta al sistema gascromatografico.

Il modulo Air Sever è dotato di mass flow controller programmabile per determinare il volume d'aria campionata e 3 ingressi: Aria campione; Standard di Calibrazione; Bianco.

E' possibile da software costruire sequenze giornaliere/settimanali selezionando ad esempio una volta al giorno, l'analisi della bombola di zero e di quella dello standard, ciò consente di verificare che il sistema che opera in remoto (senza la supervisione diretta di un operatore) sia conforme alla taratura iniziale ed alle aspettative di pulizia. Nella modalità di campionamento da Canister



l'Air Server può essere utilizzato come campionatore

Una particolarità dei sistemi di desorbimento termico Markes è la possibilità di recuperare una parte del campione contenente i Composti Organici Volatili su un secondo "tubo adsorbente", posto in "recollecting". E' infatti possibile, nella fase di riscaldamento della trappola di focalizzazione, deviare una porzione del flusso contenente i COV su un "tubo" riempito con appositi adsorbenti oltre che alla colonna capillare per l'analisi.

Ciò è realizzabile sia nel campionatore singolo, sostituendo il tubo di recupero manualmente, che nelle versioni

automatiche utilizzando l'autocampionatore UltraTD a 100 posti in modalità AutoSecure TD. Nella configurazione UltraTD e campionamento on line Air Server con programmazione a ciclo orario sarà possibile avere la determinazione della concentrazione media dei COV presenti nel campione aspirato con memorizzazione dei data file e il relativo controcampione sul tubo adsorbente. Considerando i 100 posti del sistema UltraTD sarà possibile collezionare complessivamente quattro giorni di campioni per eventuali analisi di controllo e conferma.



### Conclusioni:

Il sistema completo di: modulo per il campionamento Air Server, termodesorbitore Unity Markes International, GC 7980 con Capillary Flow Technology, doppia colonna cromatografica FID e detector di massa serie 5975 Agilent Technologies espande le potenzialità della configurazione dalla quantificazione dei soli precursori di ozono alla determinazione quali/quantitativa di Composti Organici Volatili incogniti.