

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Energetica



**APPLICAZIONE DEL
MICRO-GASCROMATOGRAFO VEGA-GC ALLE ANALISI
DI MISCELE UMIDE**

Relatore: Ing. Gianluca Valenti
Correlatore: Ing. Andrea Cacace

Tesi di laurea di:
Luca Rossi, matr. 740152

Anno Accademico 2010/2011

*A mio zio Luigi,
per l'appoggio che non mi avrebbe fatto mancare.*

Ringraziamenti

Desidero ringraziare innanzitutto coloro che mi hanno maggiormente sostenuto in questi impegnativi anni di studio, ossia la mia famiglia e le persone a me più vicine. Una sentita riconoscenza va dunque ai miei genitori Cinzia e Franco, che mi hanno permesso, non solo materialmente, di frequentare e completare questo importante corso universitario, e a colei che mi è stata vicina in ogni momento della mia carriera universitaria, dacché la conosco: Federica.

Una menzione particolare va poi alle persone con cui ho collaborato nei mesi di lavoro in laboratorio, quali il correlatore Andrea Cacace, l'ingegner Antonino Ravidà, i "colleghi" Emanuele Zattoni e Niccolò Lazzari e certamente il relatore Gianluca Valenti. La possibilità che mi è stata data di essere partecipe del lavoro in laboratorio si è tramutata in un prezioso bagaglio tecnico e formativo di conoscenze ed esperienze, che mi auguro mi accompagneranno negli anni avvenire.

Infine, ho desiderio di ringraziare profondamente i miei amici più cari: Valentina, Federico, Alessandra, Stefano e Giuseppe, che mi hanno incoraggiato con sincera affezione in questi anni.

Sommario

Questo lavoro ha lo scopo di progredire nella caratterizzazione del micro-gascromatografo portatile presente nel Laboratorio di Micro-Cogenerazione (LMC) del Dipartimento di Energia del *Politecnico di Milano*.

In ambito ingegneristico ed in particolare nel settore energetico, assumono notevole importanza lo studio approfondito e l'analisi delle miscele gassose utilizzate per produrre energia o prodotte dai sistemi energetici stessi.

La maggior parte delle portate gassose, prodotte da un qualsiasi sistema energetico, comprende un significativo tenore di acqua e può essere utile analizzare queste miscele in termini di composizione effettiva e non anidra.

Il lavoro si svilupperà quindi attorno alla preparazione di un apposito sistema che consenta in futuro la realizzazione di misure su una qualsiasi miscela gassosa umida.

Parole chiave: gascromatografia, miscele umide, incertezza di misura, psicrometria, saturazione.

Abstract

This work aims to progress in the characterization of micro-portable gas chromatograph available at the laboratory of micro-cogeneration at energy department of *Politecnico di Milano*.

In engineering and in particular in the energy sector, are very important the depth study and the analysis of gas mixtures used for energy or produced by the energy systems themselves.

Most of the gaseous flow from any energy system includes a significant water content and can be useful to analyze these mixtures in terms of effective composition and not dry.

The work will then develop around the preparation of a special system that allows the realization of measures in the future on any gaseous mixture moist.

Tags: gas chromatography, wet mixtures, measurement uncertainty, psychrometers, saturation.

Indice

Elenco delle figure	V
Introduzione	IX
1. Caratterizzazione del gascromatografo	1
1.1 Funzionamento generale.....	2
1.2 Utilizzo dello strumento	5
1.3 Applicativi del gascromatografo	6
1.4 Sensibilità alle basse concentrazioni	8
1.4.1 Parametri integrativi	10
1.5 Influenza della temperatura	13
1.6 Ulteriori considerazioni	15
2. Introduzione alle analisi umide	19
2.1 Compatibilità con acqua in forma liquida	19
2.2 Ingresso accidentale di acqua liquida	21
2.2.1 Recupero del degrado	21
2.3 Misura dell'umidità ambientale.....	22
2.4 Ricerca bibliografica nel campo delle misure umide	25
2.4.1 Introduzione di volumi di acqua in gascromatografia (1989).....	25
2.4.2 Tecniche di <i>retention gap</i> (1989).....	26
2.4.3 Principi di evaporazione tramite <i>co-solvent trapping</i> (1989)	27
2.4.4 Sistemi di vaporizzazione (1996)	28
2.4.5 Rilevamento della quantità di acqua in una fuel cell polimerica (2003).....	31
2.4.6 Considerazioni conclusive	34

3.	Metodo gravimetrico	37
3.1	Procedura operativa.....	37
3.2	Strumentazione necessaria	39
3.3	Incertezza di misura	42
3.3.1	Calcolo delle incertezze.....	43
3.3.2	Risultati numerici	48
4.	Metodo psicrometrico	51
4.1	Procedura operativa.....	51
4.2	Strumentazione necessaria	52
4.3	Incertezza di misura	55
4.3.1	Calcolo dell'incertezza	56
4.3.2	Risultati numerici	57
4.3.3	Validità delle equazioni.....	59
4.3.4	Utilizzo del software Aspen Plus®	60
4.4	Confronto con il metodo gravimetrico.....	64
5.	Allestimento dell'impianto	67
5.1	Scelta della strumentazione.....	67
5.1.1	Riscaldatori in gomma "STRETCH-TO-LENGTH"	68
5.1.2	Termoregolatore EZ-PM6 1/16 DIN.....	69
5.1.3	Termocoppia.....	72
5.1.4	Ulteriori strumenti	73
5.2	Installazione degli accessori	74

6. Dati e conclusioni	79
6.1 Campagna prove in aria ambiente	79
6.2 Prove sull'umidità dell'aria	81
6.2.1 Prove in diverse condizioni.....	85
6.2.2 Prove oltre il punto di rugiada	87
6.3 Applicazione del metodo psicrometrico a 45°C.....	91
6.4 Conclusioni.....	96
Appendice: Incertezza tipo composta	99
A.1 Il modello matematico	99
A.1.1 Stima delle grandezze in ingresso e del misurando	99
A.2 Determinazione dell'incertezza tipo composta.....	101
A.3 Valutazione di categoria A e B delle incertezze tipo relative alle grandezze in ingresso	102
A.3.1 Valutazione di categoria A.....	103
A.3.2 Valutazione di categoria B.....	104
A.4 Correlazioni tra le grandezze in ingresso	105
Bibliografia	107

Elenco delle figure

Figura 1: Micro-gascromatografo Vega-GC	1
Figura 2: Cromatogramma generico con picco negativo	4
Figura 3: Cromatogramma in dettaglio con picco positivo.....	4
Figura 4: Schermata di MC Tune, taratura.....	7
Figura 5: Concentratore AirSense EDU-GD.....	8
Figura 6: Sacche in tedlar.....	9
Figura 7: Parametri Lift Off e Touch Down	10
Figura 8: Diminuzione di N ₂ con case aperto	14
Figura 9: Spostamento del RT con mancato riconoscimento della sostanza	15
Figura 10: Refrigeratore da laboratorio.....	20
Figura 11: Igrometro testo.....	23
Figura 12: Calcolo di P_w con Vaisala Humidity Calculator 2.2	24
Figura 13: Configurazioni dei principali sistemi di vaporizzazione	29
Figura 14: Influenza della posizione della termocoppia sul riscaldamento della camera	30
Figura 15: Schematizzazione del sistema di sperimentazione e controllo.....	32
Figura 16: Contenitore cilindrico rigido	40
Figura 17: Bilancia XP 205 Mettler-Toledo	41
Figura 18: Incubatore Carbolite	42
Figura 19: Schematizzazione del metodo psicrometrico.....	52
Figura 20: Termocoppia e alimentatore	53
Figura 21: Igrometro Salmoiraghi.....	53
Figura 22: Vaisala Barocap [®] Digital Barometer PTB 330.....	54
Figura 23: Diagramma psicrometrico	59

Figura 24: Andamento di X_w al variare di T° con Ashrae e con Aspen Plus [®] ..	61
Figura 25: Andamento di x_w attorno a 55°C con $P = 1,01325$ bar	62
Figura 26: Andamento di x_w attorno a $1,01325$ bar con $T = 55^\circ\text{C}$	62
Figura 27: Riscaldatori flessibili Watlow [®]	68
Figura 28: Termoregolatore EZ-PM6 1/16 DIN.....	69
Figura 29: Dimensioni del termoregolatore.....	70
Figura 30: Cablaggio del termoregolatore.....	71
Figura 31: Termocoppia Watlow [®]	72
Figura 32: Pompa volumetrica.....	73
Figura 33: Linea riscaldata, dettaglio 1	75
Figura 34: Linea riscaldata, dettaglio 2	75
Figura 35: Guaina isolante e posizione della termocoppia.....	76
Figura 36: Guaina isolante attorno all'uscita del saturatore	77
Figura 37: Guaina isolante avvolta attorno ai riscaldatori.....	77
Figura 38: Composizione bombola aria zero.....	80
Figura 39: Misurazioni in aria ambiente 13/09/11	81
Figura 40: Cromatogramma con picco dell'acqua	82
Figura 41: Misurazioni umidità ambientale 14/10/11	83
Figura 42: Dettaglio misurazioni dell'acqua 14/10/11	84
Figura 43: Misurazioni 12/10/2011	85
Figura 44: Misurazioni 13/10/2011	86
Figura 45: Confronto tra i dati del GC e quelli teorici ASHRAE	88
Figura 46: Misurazioni 10/10/2011	89
Figura 47: Dettaglio misurazioni 10/10/2011.....	90
Figura 48: Misurazioni oltre il dewpoint 24/10/2011	91
Figura 49: Condotto interno da riscaldare	93
Figura 50: Metodo psicrometrico 02/12/2011	94
Figura 51: Misurazioni dopo spegnimento saturatore	95

Introduzione

L'analisi sistematica di miscele gassose, utilizzate nell'ambito della produzione dell'energia, ma anche in altri settori, come ad esempio quello ospedaliero, è un'operazione delicata e di importanza fondamentale.

Basti pensare all'utilità di poter quantificare con precisione il PCI di una miscela gassosa, prima che venga utilizzata per produrre energia meccanica, elettrica, termica o tutte contemporaneamente.

Presso il Laboratorio di Micro-Cogenerazione (LMC) del Dipartimento di Energia del Politecnico di Milano è presente un gascromatografo portatile: il VEGA GC – MPS H10, fornito dalla ditta *Pollution*; questo strumento è accoppiato ad un sistema campionatore multipunto.

Nel laboratorio si trovano poi due sistemi micro-cogenerativi: il sistema sperimentale cogenerativo con celle PEM Sidera 30 e il Wispergen[®] Personal Power Station EU1 a condensazione, basato su un motore Stirling; si deduce intuitivamente lo stretto legame che può intercorrere tra il gascromatografo ed i sistemi cogenerativi. Può diventare, infatti, fondamentale stimare (anche sul campo, essendo uno strumento portatile) con elevata precisione la composizione ed il conseguente PCI del *syngas* che viene inviato al gruppo di celle a combustibile, per quanto riguarda la Sidera, oppure del gas naturale che alimenta il motore Stirling del Wispergen[®].

La caratterizzazione sostanziale dello strumento è già stata svolta da un collega, Emanuele Radice, a cui va il mio ringraziamento per aver fissato in maniera rigorosa le proprietà intrinseche e le procedure di impiego della macchina ed averle esaustivamente riassunte nel suo lavoro di tesi.

L'obiettivo di questo lavoro è, dunque, quello di progredire ulteriormente nel lavoro già svolto su questo strumento, per approfondirne la caratterizzazione fondamentale e, soprattutto, per indagare dell'effettiva applicabilità dell'apparecchio alle analisi di miscele umide.

Dopo una fase iniziale di lavoro, in cui si deve prendere necessariamente familiarità con lo strumento e durante la quale vengono svolte una serie di prove e misurazioni con aria ambiente e con gas a composizione nota e certificata, il fulcro del lavoro è quello di determinare un metodo per la composizione di campioni umidi da inviare al gascromatografo per la sua taratura.

Per fare ciò si studia la propagazione dell'incertezza in due diversi metodi utilizzabili per la taratura dello strumento: il metodo gravimetrico e quello psicrometrico.

Il metodo che risulta essere migliore dal punto di vista dell'incertezza di errore e di applicabilità, è scelto per la taratura dell'apparecchio in funzione dell'analisi di miscele umide.

Infine vengono scelti una serie di accessori, che una volta installati, costituiranno assieme al gascromatografo un sistema adatto alla misurazione di miscele umide.

1. Caratterizzazione del gascromatografo

Il micro-gascromatografo si compone di tre colonne di misura e si accoppia con un apposito campionatore multipunto. Questo è composto da venti canali di ingresso, selezionabili attraverso un apposito selettore al quale è possibile collegare contemporaneamente più condotti in ingresso e selezionarli poi singolarmente.

Lo strumento è inoltre fornito di un opportuno concentratore, che permette di riconoscere componenti sotto agli 0,5 ppm .

Nel capitolo vengono analizzate le proprietà intrinseche dello strumento e descritte le procedure corrette da seguire, per ottenere misurazioni corrette e stabili.



Figura 1: Micro-gascromatografo Vega-GC

1.1 Funzionamento generale

Il campione di gas da analizzare è spinto dal cosiddetto *carrier gas*; i gas di trasporto utilizzati nel laboratorio sono l'Elio e l'Argon 5.5, che risulta più adatto del primo, ad esempio, per "compatibilità" di conducibilità termica con l'idrogeno. Dopo l'ingresso, il gas passa attraverso 3 colonne capillari, di lunghezza diversa di circa 5, 10 e 20 metri, che sono predisposte per il riconoscimento di diversi tipi di sostanze. Per favorire il flusso del gas attraverso lo strumento, è necessario mantenere sovrapressioni contenute e la regolazione della pressione avviene grazie a due appositi riduttori.

Il tempo di apertura dell'elettrovalvola che consente l'ingresso del gas avverrà in maniera differente, secondo le concentrazioni previste delle varie sostanze: con una concentrazione di anidride carbonica pari allo 0,1% , si registrerà ad esempio un'apertura per un tempo maggiore rispetto al caso di concentrazione pari a 50%. Le concentrazioni restituite dallo strumento sono in termini di frazioni molari.

Il tempo, dopo il quale ogni elemento che compone il campione di gas viene rilasciato dalla colonna, è chiamato *retention time* – *RT* ed è una caratteristica di ogni sostanza, che permette l'identificazione dei gas che compongono il campione analizzato. Genericamente le sostanze con massa molecolare più bassa presentano tempi di ritenzione minore; in tab. 1 sono riportati alcuni *RT* caratteristici.

Tabella 1: Retention time caratteristici

Sostanze	RT [s]
CO ₂	40
H ₂	70
O ₂	80
N ₂	90
CH ₄	140
CO	150

Dopo le colonne capillari, il gas arriva al *detector*, che si compone di circuiti elettronici, tra cui il cosiddetto “ponte di *Wheatstone*”: una delle quattro resistenze che lo compongono subirà variazioni, legate alle sostanze contenute nel campione.

Attraverso i retention time e le variazioni di tensione registrati sul ponte di *Wheatstone*, appariranno sul cromatogramma diversi picchi, le cui aree sottese rendono possibile il riconoscimento del gas e la taratura dello strumento.

I picchi, se di profilo corretto, hanno una forma molto simile alla cosiddetta “gaussiana” (fig. 3).

La sola area di un picco non permette né il riconoscimento di una determinata sostanza, né il calcolo della sua concentrazione; infatti una sostanza presente in bassa concentrazione può dare origine ad un picco elevato e altresì una sostanza in grande concentrazione ad un picco modesto (ciò che determina l'estensione di un picco è la variazione di conducibilità termica nel ponte di *Wheatstone*).

Ciò che è necessario conoscere per identificare univocamente la sostanza, assieme al valore dell'area del picco, è il RT caratteristico.

Infine la posizione di un picco, intesa come estensione verso l'alto o verso il basso (picco positivo o negativo), non ha alcuna importanza per il gascromatografo e dipende solamente dal carrier gas utilizzato.

Utilizzando Argon 5.5, si otterranno ad esempio cromatogrammi con picchi negativi (fig. 2), mentre con Elio i picchi diventeranno positivi (fig. 3).

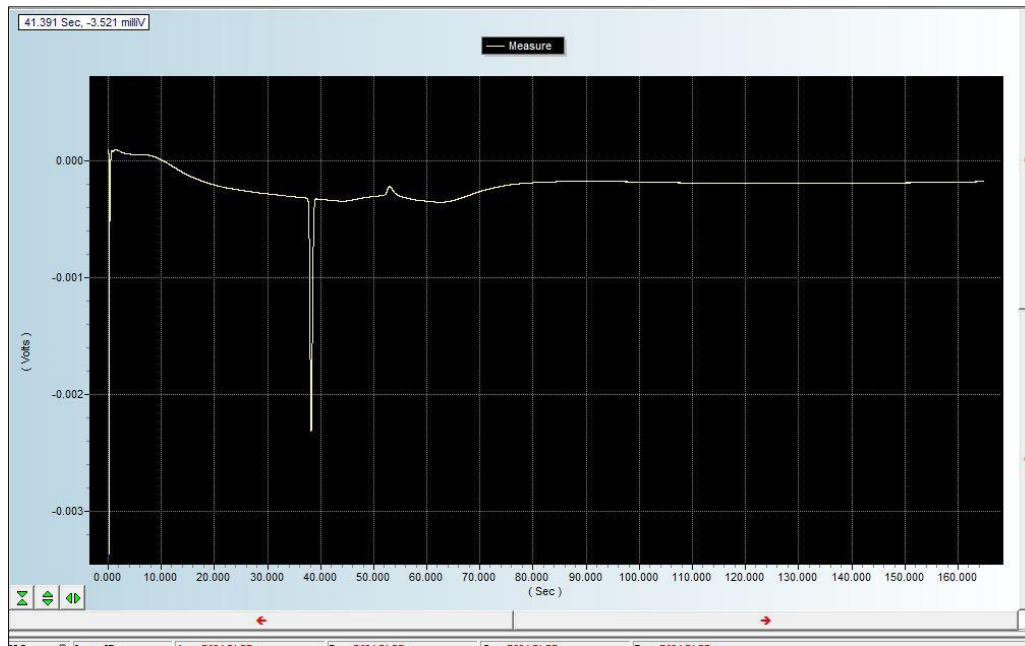


Figura 2: Cromatogramma generico con picco negativo

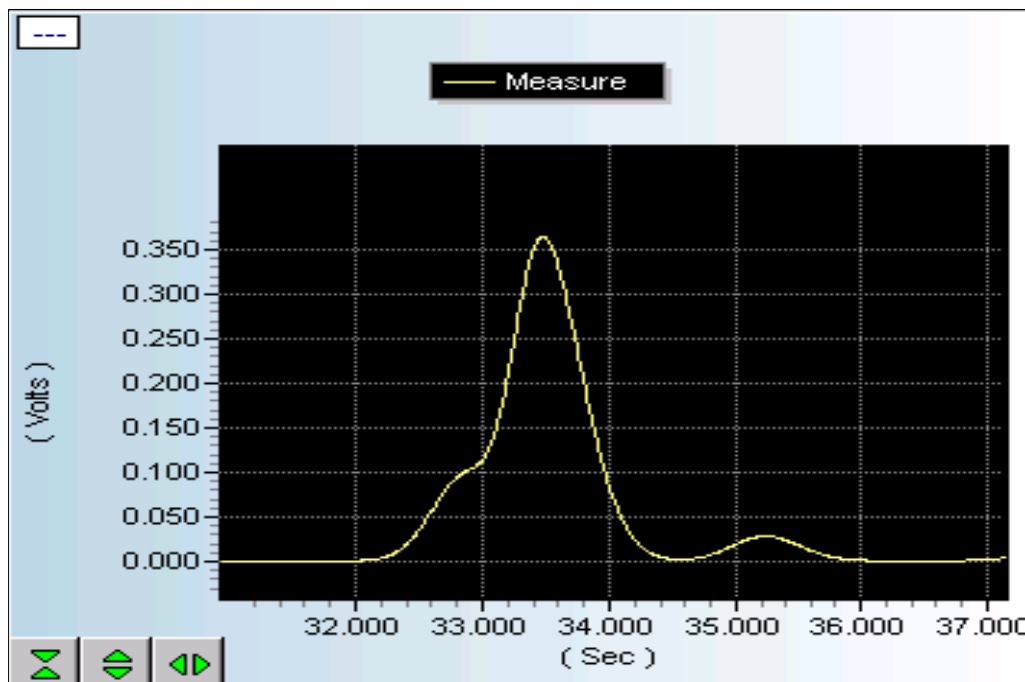


Figura 3: Cromatogramma in dettaglio con picco positivo

Come descritto in precedenza, lo strumento è dotato di 3 colonne capillari adatte al riconoscimento di diverse sostanze, caratterizzate da condizione di temperatura, pressione e rugosità differenti.

Le 3 colonne sono così distinte:

- Una prima colonna (A) di tipo CPSIL lunga 5 metri: si trova a 40°C e 90 kPa, adatta al riconoscimento di CO₂, C₂H₆ etano, n-butano e similari;
- Una seconda colonna (B) di tipo MOLSIEVE lunga 20 metri: si trova a 120°C e 180 kPa, è adatta al riconoscimento di idrogeno, ossigeno, azoto, metano e monossido di carbonio (CO);
- Una terza colonna (C) di tipo PPQ lunga 10 metri: si trova a 60°C e 110 kPa, adatta al riconoscimento di H₂S, umidità e CO₂, mercaptani e odorizzanti (tramite l'utilizzo del concentratore).

Infine il gas, dopo essere stato analizzato, viene espulso dallo strumento, tramite un apposito condotto di scarico dotato di un filtro.

1.2 Utilizzo dello strumento

Relativamente alle diverse concentrazioni previste dei vari componenti, è necessario, in fase di impostazioni preliminari e di taratura, definire tutti i parametri atti alla misura delle “basse”, “medie” e “alte” concentrazioni (da qualche ppm a concentrazioni superiori al 20%). Così facendo, sarà possibile calcolare la composizione di qualsiasi componente, in qualunque concentrazione si trovi in miscela.

Per fare ciò, sarà necessario ripetere l'analisi di uno stesso gas più volte, utilizzando rispettivamente le impostazioni delle alte, medie e basse concentrazioni.

Come appena accennato, l'operazione preliminare necessaria per qualsiasi misurazione è la taratura dello strumento; il gascromatografo, infatti, senza una

taratura iniziale, è in grado solamente di riconoscere la presenza delle diverse sostanze, ma non di riconoscerle (è uno strumento cosiddetto “cieco”).

Per effettuare questa operazione si rende necessario l'utilizzo di uno o più gas campione a composizione nota; sfruttando questa corrente gassosa sarà possibile associare ad ogni picco rilevato dallo strumento in [mV·s] la concentrazione dichiarata nel gas utilizzato come campione nella taratura. Per garantire una buona precisione in fase di taratura, è buona norma eseguire una serie di misure, almeno 15.

Le prime analisi sono state svolte con l'utilizzo di aria zero (di composizione simile all'aria ambiente, ma con caratteristiche costanti). Ciò è stato fatto, sia per prendere familiarità con lo strumento, sia per eseguire i test e la pulizia dello stesso. Come studiato da chi mi ha preceduto, infatti, è necessario svolgere operazioni di pulizia, prima di procedere con le misurazioni vere e proprie, dopo periodi di inattività. Queste prove hanno dimostrato una buona stabilità e sensibilità del dispositivo.

Un'ultima procedura da rispettare per l'utilizzo corretto dello strumento, è quella di aspettare che le colonne si portino alle condizioni specificate, soprattutto in termini di temperatura e di pressione. Il gascromatografo presenta, infatti, dei transitori dopo la fase di accensione: le prime misure adeguate, si otterranno dopo circa 2 ore e 30 minuti.

1.3 Applicativi del gascromatografo

Lo strumento di misura vero e proprio si interfaccia con un moderno calcolatore, con sistema operativo *Windows*[®].

Il software sviluppato da *Pollution* per le analisi si compone di 3 elementi:

MC² : pilota il gascromatografo durante l'analisi, secondo la metodica inserita dall'utente attraverso MC-Tune;

MC-Tune: permette la messa a punto della metodica, contenente sia i parametri strumentali che la calibrazione qualitativa e quantitativa (utilizzato in fase di taratura);

MC-Plan: viene utilizzato per avviare la singola misura e leggerne i risultati, oppure mettere a punto un'attività di monitoraggio continuo automatico.

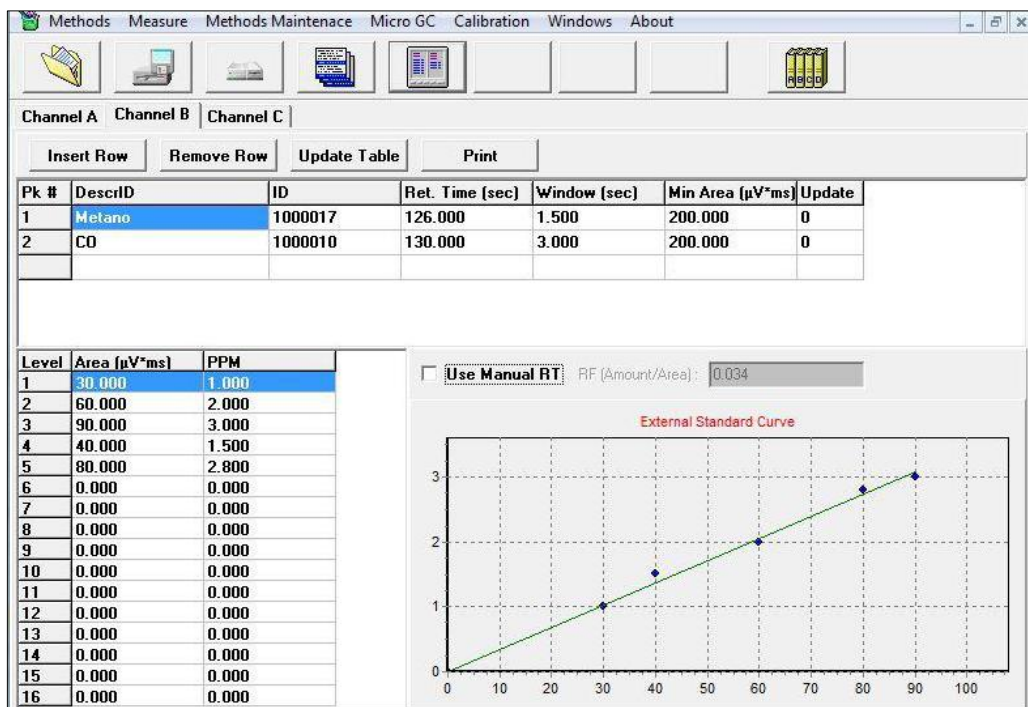


Figura 4: Schermata di MC Tune, taratura

Per le misure di miscele con componenti presenti in concentrazioni troppo esigue (al di sotto del limite inferiore di sensibilità dello strumento – decina di ppm) è necessario che queste vengano arricchite tramite un apposito sistema concentratore.

I componenti vengono assorbiti in particolari dispositivi (fiale) e analizzati dopo un desorbimento termico. L'arricchimento può anche essere di tipo selettivo, scegliendo opportunamente il materiale assorbente.



Figura 5: Concentratore AirSense EDU-GD

1.4 Sensibilità alle basse concentrazioni

Durante le analisi preliminari, sono state riscontrate difficoltà dell'apparecchio nell'identificare sostanze presenti in bassa concentrazione.

Il gascromatografo, anche per l'accoppiamento con i sistemi microcogenerativi, deve essere in grado di riconoscere minime concentrazioni di CO. Eseguendo una misurazione su una bombola certificata, di composizione molare 40% di H₂ e 100 ppm di CO, il dispositivo riconosce perfettamente la quantità di H₂, ma non riesce ad individuare il CO, forse perchè in concentrazione troppo bassa.

Prima di tutto, ritenendo che il gascromatografo non fosse in grado di identificare CO in quella concentrazione, si è proceduto con una prova che ci potesse far capire quale fosse la minima quantità rilevabile dallo strumento:

- Partendo da una sacca, di composizione certificata, contenente l'1,5% di CO, se ne misura la composizione con il gascromatografo, per verificarne la composizione;
- Si diluisce la sacca con una certa quantità di miscela proveniente dalla bombola precedentemente utilizzata (40% di H₂ e 100 ppm di CO);
- Si calcola quindi la nuova composizione della sacca, in cui si riscontra chiaramente un graduale aumento di H₂ ed una diminuzione di CO;
- Si ripete l'operazione di diluizione diverse volte, fino a trovare qual è il minimo valore di concentrazione di CO che viene riconosciuto dalla macchina;
- Il minimo valore riconosciuto, chiaramente distinguibile sul cromatogramma, risulta essere prossimo ai 50 ppm.



Figura 6: Sacche in tedlar

Il valore di 50 ppm testimonia una buona sensibilità della macchina, che riesce ad individuare minime concentrazioni di CO. Ciò ne garantisce un'apprezzabile applicabilità con i sistemi microgenerativi presenti in laboratorio.

1.4.1 Parametri integrativi

Si sono in seguito formulate ipotesi sul perché lo strumento non riuscisse ad identificare originariamente i 100 ppm di CO presenti nella bombola certificata.

Dopo diverse considerazioni, si è individuato il possibile problema in due parametri di integrazione utilizzati da Mc Tune:

Lift Off: pendenza minima del cromatogramma nel punto d'inizio del picco

Touch Down: pendenza minima del cromatogramma nel punto di fine del picco

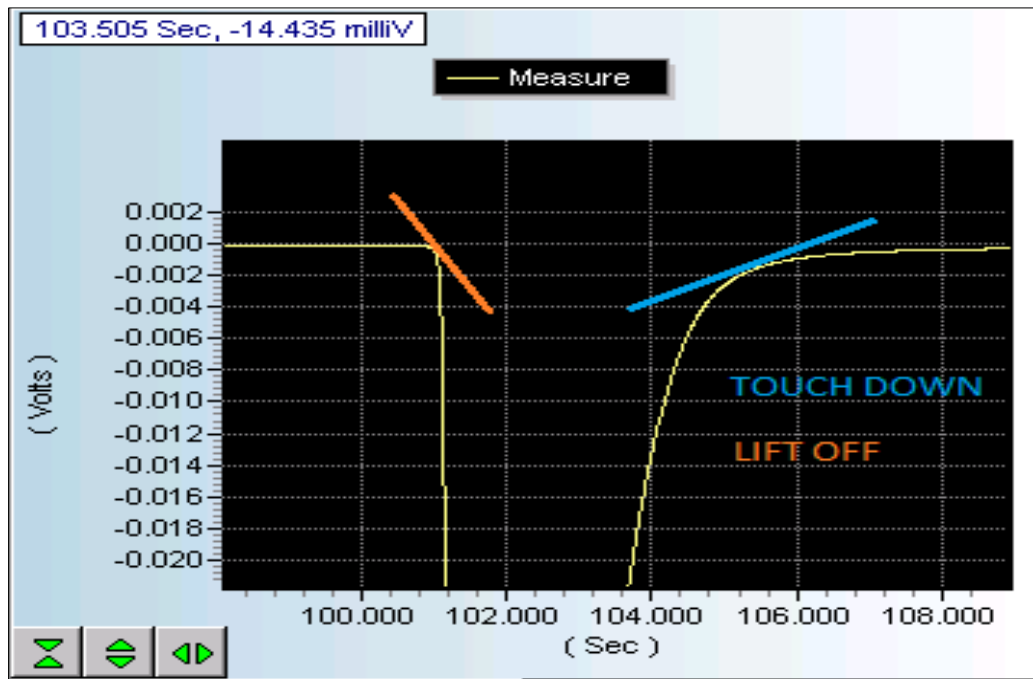


Figura 7: Parametri Lift Off e Touch Down

Tra i due parametri, quello che influisce di più sull'integrazione del cromatogramma è il *Touch Down*, assimilabile alla derivata nella parte finale della gaussiana. Se questo valore è troppo elevato, il cromatogramma “chiude” in maniera troppo ripida (è elevato il coefficiente angolare della retta tangente

al grafico) e il software, in fase di integrazione, perde una parte dell'area da integrare.

Se questi parametri non sono corretti, in alcune analisi (come quelle effettuate originariamente sulla bombola) lo strumento potrebbe non “vedere” determinate quantità della sostanza che, chiaramente, pesano tanto di più quanto la concentrazione è bassa; ecco quindi, perché non veniva rilevato il CO in quantità di 100 ppm.

Questi risultati sono riassunti in tab. 2, dove sono riportati le variazioni di CO misurato, cambiando i parametri di *Lift Off* e *Touch Down* su uno stesso cromatogramma:

Tabella 2: Influenza di Lift Off e Touch Down alle basse concentrazioni

Lift Off	Touch Down	CO (ppm)
5	5	111
5	10	93,7
10	10	89,4
20	10	∅
20	20	∅
20	5	∅
10	20	∅
5	20	∅
10	5	104

Si intuisce distintamente l'effetto dei parametri *Lift Off* e *Touch Down* sulle misurazioni di CO presente in basse concentrazioni. Poiché la concentrazione di CO certificata sulla bombola è di 102 ppm, si vede che la combinazione ottimale per effettuare questa misurazione risulta essere *Lift Off* pari a 10 e *Touch Down* pari a 5, rispetto al valore di 20 che era impostato per entrambi nel software. Così facendo si ottiene infatti la misurazione più vicina a quella

segnata sulla bombola (la differenza è solo di 2 ppm, quindi del tutto trascurabile). Il software riesce così ad integrare ottimamente il picco.

Si nota anche, come già accennato in precedenza, che il *Touch Down* ha maggiore influenza del *Lift Off* sulle misurazioni in basse concentrazioni.

Se invece si aumentano questi parametri, si nota che la quantità di CO misurata diminuisce progressivamente, fino addirittura a scomparire per valori di *Lift Off* o *Touch Down* pari a 20. Con questi valori il software perde, infatti, quasi tutta l'integrazione del picco e non riesce di conseguenza a rilevare la presenza di CO (la pendenza del picco è troppo ripida).

Al contrario, se si fissano entrambi pari a 5, il valore di CO restituito dallo strumento risulta essere eccessivo, cioè circa 111 ppm.

Se il valore di *Lift Off* è però troppo elevato, il picco inizia in maniera troppo ripida, anticipando rispetto al RT. Il software, in fase di integrazione, potrebbe non integrare il picco, senza riuscire quindi ad identificare la sostanza.

Le analisi in medie ed alte concentrazioni, ad esempio sull'aria zero, hanno invece mostrato una buona stabilità dello strumento al variare del valore di *Touch Down*. Cambiandolo da 20 a 10 e a 5, infatti, i valori di ossigeno ed azoto restituiti, sono stabili e accettabili.

Queste conclusioni si evincono dalla tab. 3, in cui sono riassunti i risultati dell'azoto su 6 misurazioni effettuate con aria ambiente (il parametro *Lift Off* è mantenuto sempre pari a 20).

Tabella 3: Lift Off e Touch Down in medie-alte concentrazioni

Lift Off	Touch Down	N₂ %
20	20	80,205
20	10	80,351
20	5	80,457
20	20	79,741
20	20	80,073

Si vede, quindi, che l'effetto del valore di *Touch Down* influisce anche su queste misurazioni, ma in maniera meno influente rispetto alle misurazioni su sostanze presenti bassa concentrazione. Risulta comunque consigliabile fissare *Lift Off* e *Touch Down* pari a 10 e a 5 rispettivamente, per tutte le misurazioni.

1.5 Influenza della temperatura

Durante alcune misurazioni si è notata una possibile influenza della variazione di temperatura sui risultati dello strumento. In particolare, tale influenza si è mostrata nell'analisi dell'azoto in aria ambiente.

Aperto il case dello strumento e facendo quindi diminuire gradualmente la temperatura interna dell'apparecchio, si nota, infatti, una diminuzione nel tempo del tenore di azoto restituito.

Tabella 4: Influenza della temperatura

n° analisi	N ₂ % (case aperto)
1	79,162
2	78,052
3	77,713
4	76,460
5	75,963
6	75,426
7	75,320
8	75,043
9	74,500
10	74,239

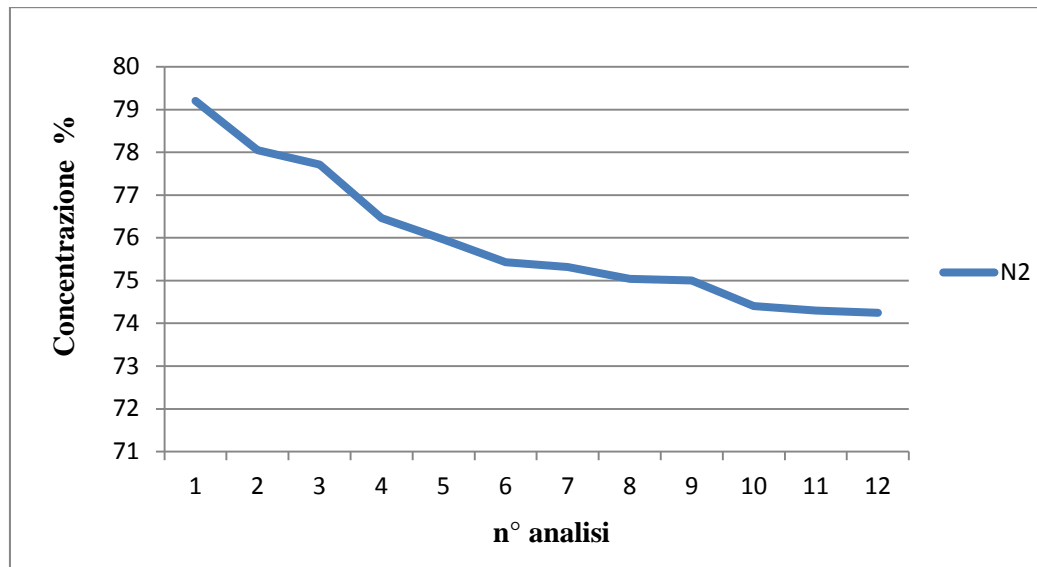


Figura 8: Diminuzione di N₂ con case aperto

Come si vede dai dati in tab. 4, dopo circa 10 misurazioni con case aperto, il tenore di N₂ in aria misurato dallo strumento si attesta attorno al 74%, contro un valore di circa 79% misurato con case chiuso. Tale andamento, che si apprezza anche in fig. 8 e che si suppone derivi dalla diminuzione della temperatura nello strumento, si rileva soprattutto nelle misurazioni dell'azoto. Il problema specifico appare abbastanza strano, in quanto i moduli analitici, in cui si svolge la vera e propria corsa analitica, sono termostatati all'interno delle "scatole" installate nello strumento. La temperatura di analisi è controllata all'interno del modulo e non dovrebbe subire influenze dall'esterno.

Dopo aver contattato anche la ditta produttrice *Pollution*, l'unica ipotesi valida è che possa cambiare la temperatura della linea di campionamento che porta il campione in colonna, cioè i tubi in acciaio dall'uscita "sample in" del campionatore all'ingresso in colonna.

Questa temperatura potrebbe infatti essere leggermente influenzata da sportelli aperti o chiusi e conseguentemente potrebbe variare il flusso di campionamento e con esso la concentrazione di azoto restituita dallo strumento.

1.6 Ulteriori considerazioni

Le prove condotte sullo strumento durante diverse misurazioni, con differenti campioni di gas di composizione certificata, hanno portato a valutarne la bontà in termini di stabilità e linearità, anche se attorno ai valori di taratura. Una buona tecnica sarà comunque quella di prevedere le concentrazioni dei campioni prima che essi siano analizzati dall'apparecchio, cercando di effettuare tarature tramite campioni con componenti attorno a tali valori.

Nonostante la buona stabilità dello strumento, risulta utile se non addirittura fondamentale, ripetere le tarature periodicamente; potrebbero infatti variare alcuni parametri ambientali, o delle sostanze analizzate, come spostamenti dei *RT*; di conseguenza i valori restituiti dal gascromatografo diverrebbero errati, o addirittura lo strumento potrebbe non riconoscere la sostanza, restituendo la scrittura *NO GAS*.

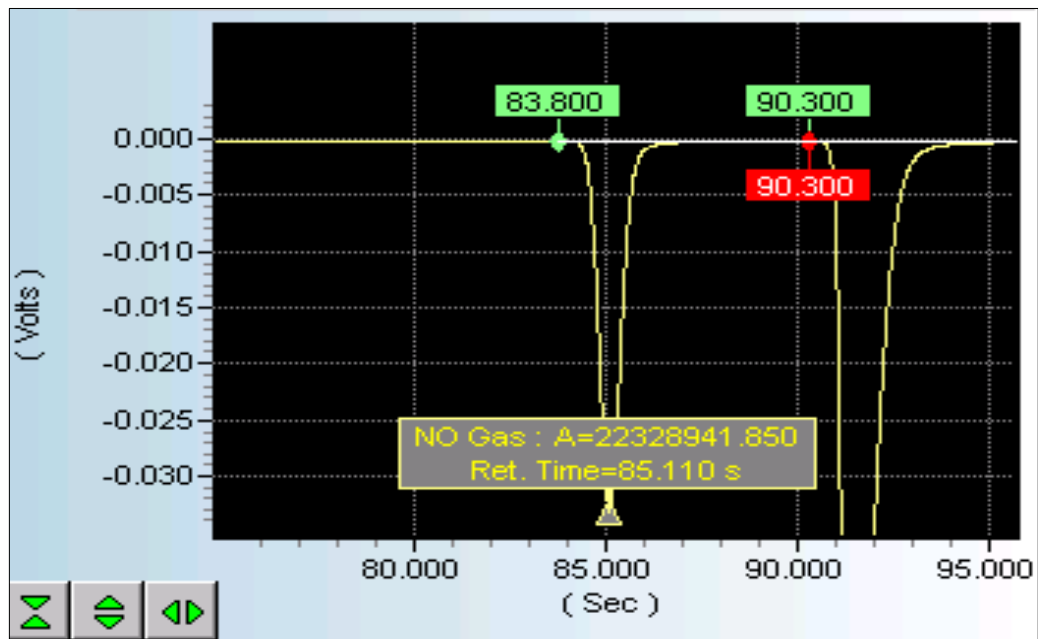


Figura 9: Spostamento del RT con mancato riconoscimento della sostanza

Sono state effettuate campagne prove a pressioni differenti e, a differenza che con la temperatura, lo strumento risulta fortemente stabile, dimostrando un'insensibilità alle variazioni di pressione del campione.

E' facile comprendere che, se lo strumento fosse sensibile alle minime variazioni di pressione, si avrebbe la necessità di complicare il sistema di acquisizione del campione affinché possa fornire pressione costante al gascromatografo per diverse pressioni del campione. Al contempo sarebbe necessario impostare numerosissimi metodi di misura per ciascun campione che si vuole prelevare.

Per potere identificare diversi campioni, in differenti concentrazioni, è necessario definire una serie di parametri dello strumento. Si è già parlato della forte influenza dei parametri Lift Off e Touch Down soprattutto alle basse concentrazioni, ma risulta fondamentale la definizione di tutta una serie di parametri, distintamente per ogni metodo di misura. Ci sono, ad esempio, ulteriori variabili integratorie, di cui fissare il valore nel software di analisi:

- *Width*: ampiezza minima del picco;
- *Valley*: indice della separazione fra due picchi successivi;
- *Integration Off*: parte del cromatogramma da non integrare;

Oltre a questi parametri integrativi, diventa indispensabile la scelta del tempo di iniezione del campione (*Injection time*), per potere rilevare le diverse sostanze presenti in differenti concentrazioni.

Vanno fissati ed eventualmente modificati anche i valori di pressione e di temperatura in ogni colonna. La scelta di questi parametri ha effetto sulla buona riuscita dell'operazione di identificazione delle sostanze che si stanno analizzando.

Può essere utile anche cambiare il carrier gas per riuscire ad identificare diverse sostanze, sempre facendo attenzione ad eventuali incompatibilità con lo strumento; ad esempio, dopo una campagna prove iniziale che prevedeva l'utilizzo di Argon 5.5, il carrier gas è stato modificato in Elio. Grazie a questo cambiamento è possibile indagare ad esempio il tenore di argon presente in aria; sarebbe stata altrimenti un'operazione impossibile, in quanto il carrier gas avrebbe "coperto" l'argon nell'aria, impedendo allo strumento di riconoscerlo.

Si anticipa, infine, l'aspetto dominante di questo lavoro che verrà sviluppato più avanti: la forte differenza che c'è nell'effettuare l'analisi di miscele umide rispetto a quelle anidre, renderà necessaria la scelta, l'acquisto e la predisposizione di un sistema adatto all'esecuzione di queste prove.

Di pari importanza sarà la definizione e la scelta di un metodo da seguire per la formazione del campione umido da analizzare e la successiva taratura dello strumento.

Come ultima considerazione, si pone attenzione sul fatto che il microgascromatografo VEGA-GC è stato previsto principalmente per le analisi in ambienti ospedalieri.

2. Introduzione alle analisi umide

Il fulcro di questo lavoro, come già anticipato, è quello di determinare e caratterizzare pienamente un metodo di taratura per le analisi umide e di predisporre tutta una serie di accessori, che assieme al gascromatografo costituiscano un sistema adatto alle analisi di miscele umide.

In questo capitolo vengono introdotte le finalità del lavoro e sono esaminate le principali criticità dello strumento in presenza di acqua liquida nei suoi circuiti, prima di descrivere dettagliatamente i due principali metodi di taratura scelti: il metodo gravimetrico e quello psicrometrico.

In seguito vengono riassunte una serie di esperienze sperimentali di gascromatografia con miscele umide trovate in letteratura, che sono state svolte ed esaminate prima di questo lavoro.

2.1 Compatibilità con acqua in forma liquida

Lo strumento è di per sé adatto alle misurazioni di miscele umide, ma risulta essere particolarmente intollerante alla presenza di acqua liquida nei suoi circuiti. L'ingresso di acqua in forma liquida può infatti avere effetti compromettenti per le colonne dello strumento, a causa essenzialmente del piccolo diametro dei condotti interni e della conformazione delle colonne capillari.

La presenza di acqua liquida va evitata a tutti i costi ed è pericolosa soprattutto per la colonna B - Molsieve (adatta al riconoscimento di idrogeno, ossigeno, azoto, metano e ossido di carbonio) che rischierebbe di essere irreparabilmente compromessa.

Le colonne A e C non sono così sensibili all'eventuale presenza di acqua liquida. La presenza di gocce d'acqua va comunque evitata, perché porterebbe di sicuro sia a misure di scarsa precisione, sia ad inevitabili danni alle colonne dello strumento.

I problemi che potrebbero scaturire sono molteplici e variano in funzione dei seguenti parametri:

- Sostanze disciolte nell'acqua
- Quantità di acqua immessa
- Stato di pulizia delle colonne
- Punto in cui viene depositato il liquido
- Condizioni di lavoro dello strumento
- Condizioni del campione da analizzare

Durante l'analisi di miscele anidre è consigliabile procedere all'eliminazione preventiva dell'acqua contenuta nel campione da analizzare. Una delle tecniche più utilizzate ed efficaci consiste nella condensazione dell'acqua e nella successiva separazione dal campione, grazie all'ausilio di un piccolo refrigeratore; questo può essere utilizzato anche come riscaldatore o saturatore, impostando a piacimento la sua temperatura interna.



Figura 10: Refrigeratore da laboratorio

In aggiunta è possibile fare uso anche di eventuali filtri o trappole per l'acqua.

Lavorando con miscele umide, invece, sarà fondamentale evitare la condensazione dell'acqua, riscaldando il campione prima che entri nelle colonne capillari del gascromatografo (argomento che verrà approfondito successivamente).

2.2 Ingresso accidentale di acqua liquida

Se durante le analisi di una determinata miscela si verificasse l'accidentale ingresso di parti d'acqua liquida nel gascromatografo, ciò porterebbe inevitabilmente a danni e a misurazioni falsate.

Ciò che inizialmente si può presentare come un banale problema risolvibile con una semplice pulizia dello strumento potrebbe, in realtà, non esser tale, ma coinvolgerebbe anche il *detector*. Sarebbe necessario, perciò, adottare particolari trattamenti per la risoluzione del problema.

Bisogna quindi accertarsi che lo strumento non abbia subito danni di grave entità, effettuando delle analisi su un campione a composizione nota e verificare che i cromatogrammi siano in via generale corretti (in particolare il retention time delle varie sostanze non deve presentare particolari anomalie).

Effettuando successive analisi ci si accerterebbe se i valori di concentrazione calcolati, che sono strettamente collegati alla posizione e all'estensione dei picchi restituiti dallo strumento, siano via via corretti, escludendo così la presenza di un qualsiasi problema nell'apparecchio.

2.2.1 Recupero del degrado

In seguito all'ingresso di gocce d'acqua e all'inevitabile peggioramento delle prestazioni dello strumento è quindi fondamentale sincerarsi che non sia

irrimediabilmente compromesso, ma sia ancora in grado di effettuare misure corrette, senza gravi problemi.

Nel momento in cui lo strumento non presenta grossi *deficit* si può provare a recuperare le normali funzionalità.

Una pulizia iniziale dell'apparecchio, ripetuta per diverse ore con aria zero, seguita poi da operazioni fisiche più "invasive" sul gascromatografo stesso, può certamente essere utile.

La sola pulizia potrebbe, infatti, non dare risultati apprezzabili o addirittura non portare alcun vantaggio, lasciando lo strumento con le prestazioni degradate.

E' possibile teoricamente, per evitare condensazioni locali, forzare la vaporizzazione dell'acqua nei condotti da $\varnothing 1/32''$ (diametro di 1/32 di pollice) del gascromatografo, scaldando opportunamente e in maniera concentrata alcuni specifici punti dello strumento, come gli iniettori, con riscaldatori elettrici o con un flusso di aria calda. Bisogna, però, fare attenzione a non interferire con l'elettronica presente, che è molto sensibile alle variazioni di temperatura.

2.3 Misura dell'umidità ambientale

Le prime misure umide sono state condotte sull'aria ambiente, che presenta umidità modesta, per verificare innanzitutto la capacità dello strumento di rilevare tale grandezza e per visionarne i cromatogrammi.

L'apparecchio, grazie alla colonna C – PPQ è in grado di riconoscere e rilevare la frazione molare di acqua presente nell'aria ambiente, permettendo agli operatori di effettuare una preliminare taratura dello stesso sull'acqua.

La taratura viene eseguita calcolando innanzitutto la frazione molare di acqua presente nell'aria ambiente. Per fare ciò, si ricorre prima di tutto all'utilizzo di un semplice igrometro della casa produttrice *testo*, in grado di rilevare l'umidità relativa dell'ambiente, la temperatura di bulbo secco e la temperatura di rugiada.

Questo strumento ci fornisce il valore dell'umidità relativa RH e della temperatura ambientale, che sono le grandezze necessarie per poter calcolare il valore di frazione molare di acqua in ambiente, grazie a semplici calcoli.



Figura 11: Igrometro testo

Indicando con:

P_w = pressione parziale di vapore

P_{da} = pressione parziale dell'aria

x_w = frazione molare di acqua (allo stato di vapore)

P_{ws} = pressione di vapor saturo

P = pressione totale = $P_w + P_{da}$

$\varphi = \frac{P_w}{P_{ws}}$ = umidità relativa RH

Si può ricavare il valore di frazione molare di acqua tramite la semplice equazione:

$$x_w = \frac{P_w}{P_{da} + P_w} = \frac{P_w}{P} \quad (2.1)$$

Conoscendo, dunque, i valori dell'umidità relativa e della temperatura ambiente ed utilizzando un semplice software, il *Vaisala Humidity Calculator 2.2*, è immediato conoscere le altre grandezze in gioco ed in particolare la P_w , così da poter calcolare il valore di x_w .

VAISALA / Humidity Calculator 2.2		
Language / 日本語 / 中文		
Basic Advanced Help		
Ambient Conditions		
Temperature	23	°C
Pressure	1013.25	mbar
Gas type	Air	Add new
Psychrometer	Standard	Add new
Fill in the known parameter to calculate other values		
Relative humidity (RH)	45.1	%RH
Dewpoint (°C)	10.469	Tdew/Tfrost
Parts per million (ppm)	12706.18	PPMvol
Absolute humidity (a)	9.3015	g/m³
Mixing ratio (x)	7.90312	g/kg
Water content (w)	595.657	lb/MMscf
Vapor pressure (pw)	12.713	mbar
Wet bulb	15.542	°C
Saturation vapor pressure (pws)	28.188	mbar

Figura 12: Calcolo di P_w con Vaisala Humidity Calculator 2.2

In fig. 12, che riporta la schermata del software *Vaisala Humidity Calculator* 2.2, è evidenziata (in rosso) la voce P_w , con la quale è possibile applicare l'eq. (2.1) e (in blu) la voce *ppm*, che è proprio la frazione molare di acqua x_w che stiamo ricercando, espressa in questo caso in PPMvol e che può dunque essere utilizzata (in queste misurazioni preliminari), senza il calcolo dell'eq. (2.1).

2.4 Ricerca bibliografica nel campo delle misure umide

Sono stati effettuati numerosi lavori di ricerca e sperimentazione nel campo delle misure cromatografiche umide negli ultimi due decenni. Gli studiosi hanno dovuto affrontare le difficoltà, con cui ci confrontiamo anche noi in questo lavoro, di analizzare sostanze liquide come componenti della miscela.

Le finalità dei lavori in questione sono state diverse: dal provare ad identificare i composti soluti in una determinata miscela, all'analisi degli alogenati in un campione di acqua, fino alla messa punto di sistemi di vaporizzazione che consentano proprio la realizzazione di questo tipo di misure.

La documentazione di queste esperienze è stata reperita, dopo una ricerca bibliografica, in alcuni articoli tratti dal *Journal of Chromatography*. Le sperimentazioni ritenute più interessanti e affini a questo lavoro vengono qui riportate e riassunte.

2.4.1 Introduzione di volumi di acqua in gascromatografia (1989)

L'introduzione di grandi volumi di acqua, o miscele contenenti acqua, nelle colonne capillari di un gascromatografo è di grande interesse per la possibilità di analizzare direttamente campioni di acqua ed anche per l'accoppiamento di un cromatografo liquido (LC) con un gascromatografo (GC).

L'acqua è un solvente molto problematico per un GC per diversi motivi:

- Elevata tensione superficiale;

- Grande volume di vapore prodotto per unità di liquido vaporizzato;
- Alto punto di ebollizione;
- Scarse caratteristiche come solvente.

Tuttavia, molti campioni che devono essere analizzati da un gascromatografo contengono una frazione considerevole di acqua. Per molti di questi campioni, prima che vengano analizzati, è necessario effettuare un arricchimento ed una purificazione.

L'iniezione diretta di acqua in un GC non è una novità; il successo di tale operazione è stato garantito negli anni passati in queste condizioni:

1. Introduzione di piccoli volumi di acqua, in cui un'eventuale presenza di condensa sarebbe trascurabile ed innocua;
2. Mantenimento della temperatura di colonna abbastanza elevata, tale da evitare la condensazione;
3. L'introduzione di acqua in una normale colonna ad iniezione ha avuto successo in uno specifico caso, ossia quello della determinazione degli alogenati $C_1 - C_2$ in acqua. In questo esperimento è stato introdotto un volume di 1-2 ml di acqua in una colonna capillare, rivestita con un sottile film di una sostanza apolare, che ritiene i sali e gli altri soluti solidi presenti in miscela.

2.4.2 Tecniche di *retention gap* (1989)

Per l'iniezione di un grande quantitativo di liquido, o per accoppiare un LC ad un GC, si possono utilizzare le cosiddette tecniche di *retention gap*: il liquido campione, portato dal carrier gas, diffonde in una colonna con un basso potere di ritenzione (*retention gap*); mentre il carrier gas continua a fluire durante il processo, il solvente (liquido) della miscela evapora verso il fronte del campione; perché il solvente evapori in questa direzione, la colonna deve avere una precisa temperatura e pressione.

Per ottenere questa sorta di "trappola" per il solvente è necessario utilizzare anche una precolonna, di lunghezza sufficiente a conservare il campione di liquido.

Il parametro più critico è la tensione superficiale del solvente.

2.4.3 Principi di evaporazione tramite *co-solvent trapping* (1989)

La simultanea evaporazione del solvente e della soluzione acquosa causa grandi perdite dei componenti; per ovviare a ciò si fa ricorso alle cosiddette *co-solvent trapping*. Viene aggiunta al campione contenente acqua una concentrazione, tra il 5÷20%, di un co-solvente con un alto punto di ebollizione (come il butossietanolo).

L'applicabilità di queste tecniche è ristretta: può essere introdotta, ad esempio, una percentuale di acqua fino al 28% con propanolo, mentre fino al 16% se il solvente è acetonitrile. La frazione di acqua tollerabile nella miscela solvente aumenta utilizzando solventi organici con alti punti di ebollizione e buone caratteristiche di bagnabilità.

Questa tecnica risulta molto interessante, poiché possono essere analizzate grandi portate di liquido, con l'utilizzo di una sola precolonna (lunga 2÷5 m) e può, dunque, essere considerata la migliore scelta per realizzare l'accoppiamento di un sistema LC con un GC.

La parte più delicata di questa tecnica è la scelta di un'adeguata temperatura di colonna durante il trasferimento dei componenti. La temperatura deve infatti essere limitata entro un certo intervallo.

Oltre all'alto punto di ebollizione, il co-solvente deve possedere altre importanti caratteristiche:

- Buona bagnabilità: la diffusione del co-solvente all'interno della precolonna deve bagnarne le pareti, per formare il film responsabile della cattura del solvente principale.
- Stabilità chimica: il co-solvente deve essere chimicamente stabile alle temperature di processo (100÷130°C).
- Compatibilità: il co-solvente deve essere compatibile con il sistema LC-GC.

- Efficienza di cattura: per ottenere una piena cattura del solvente principale, il co-solvente deve essere in grado di operare con un'elevata efficienza di cattura con tutti i soluti di interesse.

2.4.4 Sistemi di vaporizzazione (1996)

L'iniezione di grandi volumi di liquido nelle colonne di un gascromatografo può essere considerata un'operazione ormai di routine. Come già evidenziato, anche solo 1 ml di campione liquido può generare centinaia di ml di vapore, riempiendo le sezioni capillari.

In letteratura sono presenti numerose tecniche per l'introduzione e l'analisi di campioni liquidi; le più efficienti sono state riassunte nei paragrafi precedenti: tecniche di *retention gap* e di *co-solvent trapping*.

Queste tecniche richiedono, come ovvio, la vaporizzazione del campione esaminato, prima dell'ingresso in colonna. Sarà dunque necessario predisporre apposite "camere di vaporizzazione", mantenute costantemente alla temperatura opportuna dal cosiddetto PTV (*programmed temperature vaporising*).

Le principali caratteristiche e configurazioni degli iniettori utilizzati nei sistemi di vaporizzazione sono mostrati in fig. 13.

Gli iniettori includono un tubicino di vetro, attraverso il quale il carrier gas entra, ed una fessura di uscita sul fondo. I vapori generati sono scaricati da questa fessura di uscita.

Si distinguono iniettori diretti dai cosiddetti *Splitless*, in quanto in questi ultimi non è presente la fessura di uscita

Il sistema *Vaporiser chamber-precolum solvent split* consiste in una camera di vaporizzazione collegata ad una precolumna attraverso un iniettore *Splitless*.

Nel sistema *In-line vaporiser-precolum solvent split*, infine, la camera di vaporizzazione consiste in una sezione della linea di trasferimento (solitamente tubicini capillari del diametro di 0,32 mm in silice fusa).

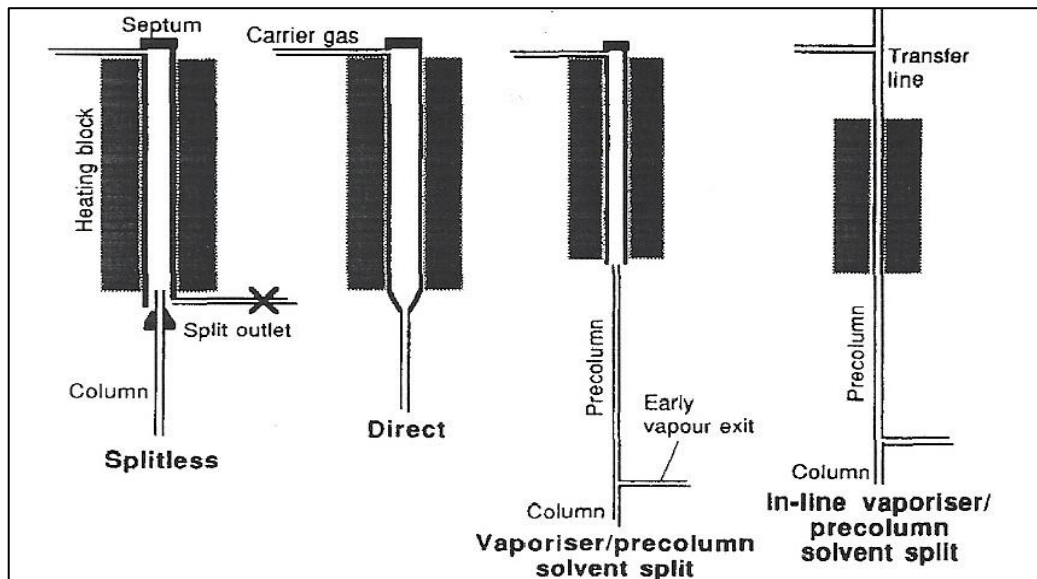


Figura 13: Configurazioni dei principali sistemi di vaporizzazione

Queste soluzioni per la vaporizzazione possono presentare diversi ostacoli; quando sono introdotti grandi volumi di liquido ($50 \div 1000$ ml/min), infatti, l'evaporazione del solvente consuma grandi quantità di calore e disturba la termoregolazione della camera. Se invece vengono introdotti bassi volumi di campione liquido, la distribuzione di temperatura lungo l'asse longitudinale della camera diventa un problema.

Se la termocoppia utilizzata nella camera è posizionata vicino alla zona di vaporizzazione, il sistema reagisce rapidamente, riscaldando fortemente. Ciò, però, riscalda gli iniettori che non sono raffreddati, facendo così diminuire il tempo di ritenzione dei componenti volatili. Di contro, posizionare la termocoppia lontana dalla zona di vaporizzazione, rallenta la reazione della termoregolazione in camera; la temperatura scende, l'evaporazione fallisce ed il liquido inonda il sistema.

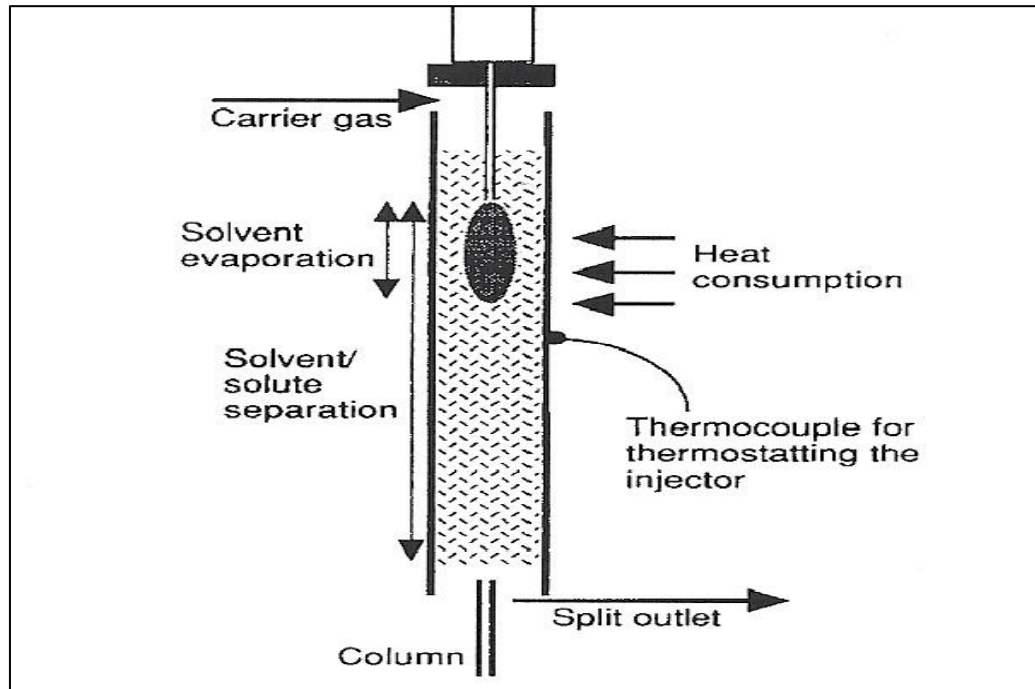


Figura 14: Influenza della posizione della termocoppia sul riscaldamento della camera

Questa tecnica può, quindi, essere fortemente migliorata dividendo il sistema in due compartimenti termostatati separati. L'evaporazione del solvente non disturberebbe così la termoregolazione e si ottimizzerebbe l'evaporazione separata del solvente e dei soluti.

L'impianto così costituito prende il nome di *Packed vaporiser chamber-precolumn solvent split-gas discharge*; risulta essere il sistema più promettente per l'analisi di grandi volumi di liquido e molte applicazioni che accoppiano un LC con un GC. Il pacchetto vaporizzatore è solitamente tenuto ad una temperatura attorno ai $250\div 350^{\circ}\text{C}$.

Questo sistema è promettente, poiché tutte le parti si adattano bene a lavorare assieme. Le camere di vaporizzazione hanno un'alta capacità di trattenere i prodotti non evaporati, i materiali utilizzati (come il *Tenax* o il *Carbofrit*) resistono bene all'acqua ed infine la resistenza allo scarico di gas e vapori è molto bassa.

Infine va posta attenzione all'eventualità di una violenta evaporazione, soprattutto all'inizio dell'ingresso del campione. Ciò può accadere e si parla in questo caso di *shooting*, quando il liquido si accumula vicino all'uscita. Si tratta di un fenomeno dannoso e va, in qualche modo, evitato.

2.4.5 Rilevamento della quantità di acqua in una fuel cell polimerica (2003)

Le celle a combustibile o fuel cell a polimero elettrolitico (PEFC) ad idrogeno sono una promettente soluzione energetica per il futuro, grazie alla bassa produzione di inquinanti e all'alta efficienza.

Diventa interessante, per questa tipologia di impianti, conoscere la distribuzione dell'acqua all'interno dei canali. In particolare, può essere importante conoscere la distribuzione della frazione molare di vapore d'acqua, in diverse zone della cella.

La strumentazione sperimentale utilizzata per tale scopo è mostrata in fig.15.

Idrogeno ad elevata purezza (>99,999%) ed aria standard vengono forniti tramite cilindri a gas compresso. Un sistema di umidificazione a vapore è, inoltre, utilizzato per garantire l'umidità desiderata all'anodo e al catodo della cella. Tra l'umidificatore e la cella, alcuni riscaldatori elettrici avvolgono le linee gas, per prevenire la condensazione dell'acqua e mantenere il desiderato tasso di umidità.

A monte dell'ingresso alla fuel cell è installato un gascromatografo portatile, l'Agilent 3000 MicroGC, per misurare, oltre all'idrogeno, l'azoto e all'ossigeno, anche il valore di umidità in ingresso alla cella. Questa porta di campionamento a monte della cella è in aggiunta a quelle collegate all'anodo ed al catodo. Per effettuare queste misurazioni vengono utilizzate una colonna Plot-U ed una Molsieve.

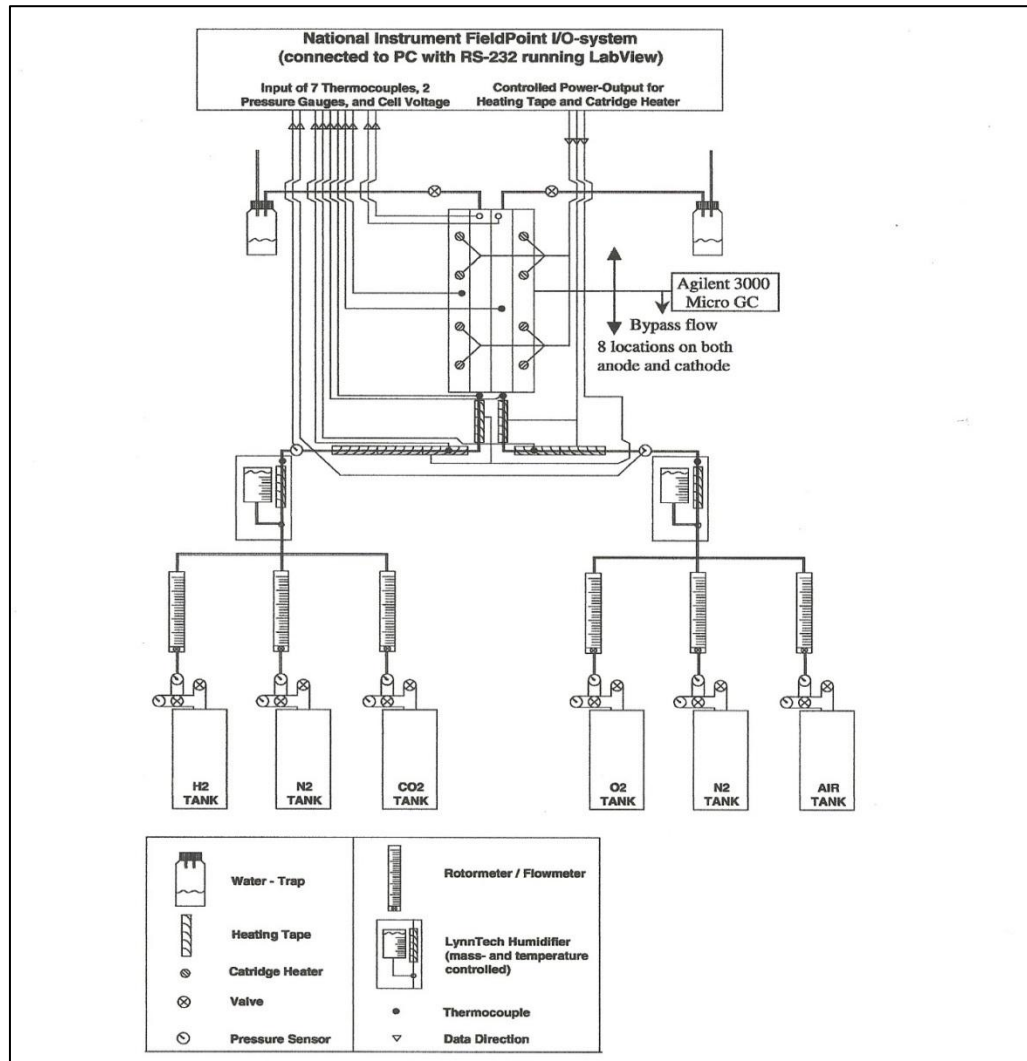


Figura 15: Schematizzazione del sistema di sperimentazione e controllo

Il gascromatografo è in grado di effettuare una misurazione completa ogni 2 minuti circa; la temperatura di colonna è regolata a 120°C, per evitare la condensazione dell'acqua ed il carrier gas usato può essere elio (anche in miscela con idrogeno al 7,5%) o argon. Lo strumento è poi collegato alla fuel cell attraverso un tubo riscaldato in acciaio inox del diametro di 0,32 cm.

La linea di campionamento dalla cella al gascromatografo è monitorata e tenuta ad una temperatura ben sopra i 100°C. Il flusso è diretto verso una valvola di bypass che permette una portata costante di gas alla pressione atmosferica tra la

fuel cell e il gascromatografo. La disponibilità di gas alla pressione atmosferica elimina qualsiasi errore associato alla variazione di pressione del campione in ingresso, cosa che potrebbe influenzare fortemente i risultati. Il flusso di bypass è monitorato continuamente con un misuratore di portata; questo flusso è tipicamente il 2 ÷ 3% del flusso totale e questi valori rimangono entro variazioni del 5% durante tutti i rilevamenti.

Nelle tipiche applicazioni di misura di un GC, il vapore d'acqua viene fatto condensare prima che entri nello strumento, per evitare danni interni alle colonne e al detector. Infatti, se l'acqua liquida raggiungesse l'ingresso del GC o l'interno del detector, si verificherebbero molto probabilmente errori nel sistema. Per evitare ciò, la temperatura di tutte le colonne è mantenuta, appunto, ben oltre i 100°C. Inoltre, data l'elevata quantità di acqua presente ad elevate temperature, è installato un modulo di backflush¹ per bloccare il vapore nella colonna Molsieve. Se vengono applicate queste soluzioni e il flusso è mantenuto ben sopra il punto di rugiada, possono essere condotte misurazioni con concentrazione molare di acqua anche oltre il 90%.

Prima di qualsiasi campagna di misura sarà necessario effettuare una taratura del sistema. La taratura è eseguita con un umidificatore a bassa portata e a temperatura controllata, in modo da generare una corrente di gas con umidità assoluta nota. Il gas che attraversa l'umidificatore è quindi monitorato costantemente e accuratamente. Anche la pressione deve essere controllata all'uscita dell'umidificatore, per poter compensare un eventuale perdita di carico prima dell'ingresso nel GC.

Un singolo punto di taratura viene eseguito ad una temperatura di uscita dall'umidificatore di circa 50°C, per correlare l'area misurata dallo strumento con il valore noto delle frazione molare di acqua ed eseguire così una prima taratura del gascromatografo. In seguito, viene aumentata la temperatura dell'umidificatore ed il coefficiente di calibrazione non risulta alterato.

La frazione molare di acqua misurata risulta essere all'interno di una variazione di circa $\pm 2\%$ rispetto al valore teorico calcolato. Ciò indica, anche, che

¹ Con il termine backflush si intende una tecnica che viene usata all'interno dei condotti dello strumento per prevenire la separazione anticipata dei componenti della miscela, così da mantenere la colonna pulita e ridurre i tempi di analisi.

l'accuratezza nel controllo della pressione e della temperatura dell'umidificatore è prossima al 100%.

2.4.6 Considerazioni conclusive

Nei lavori riassunti si ritrovano molti degli aspetti che riguardano anche questo lavoro; la necessità, innanzitutto, di vaporizzare la miscela umida prima del suo ingresso nel gascromatografo è la condizione che anche noi dobbiamo rispettare inderogabilmente.

Nel paragrafo 2.4.5 si ritrova un'ulteriore analogia con il nostro lavoro, ossia il fatto di dover procedere alla taratura preliminare dello strumento, prima che esso possa essere in grado di rilevare la concentrazione di acqua presente nel campione analizzato. Il sistema scelto per questo scopo (un umidificatore a bassa portata con riscaldatori elettrici avvolti attorno ai collegamenti) è molto simile all'apparecchiatura che useremo anche noi per la realizzazione del metodo psicrometrico e perfino le condizioni di temperatura e umidità relativa (50°C e 100% UR) sono molto vicine a quelle con cui procederemo.

Da questi lavori si evince che la pratica di analizzare miscele umide è ormai avviata da circa due decenni e ciò ha consentito, appunto, il raggiungimento di diversi obiettivi: dall'analisi di una fuel cell, alla ricerca di alogenati, all'evaporazione di un determinato soluto ed altri ancora.

Si sottolinea, dunque, l'importanza di questo tipo di misurazioni, che possono consentire anche l'analisi precisa dell'umidità specifica in un ambiente, o del tenore di acqua in una portata di fumi umidi, all'uscita da un qualsiasi sistema energetico.

3. Metodo gravimetrico

Il metodo gravimetrico è la prima tecnica di taratura proposta, che viene approfonditamente analizzata. In questo capitolo è descritta la procedura operativa di tale metodo, sottolineandone vantaggi e svantaggi, vengono elencati gli strumenti necessari ed, in particolare, sarà svolta un'analisi sull'incertezza di misura.

Il calcolo dell'incertezza dipende sommariamente dall'influenza delle grandezze in gioco e dall'accuratezza degli strumenti utilizzati. Il valore indicativo di incertezza trovato permetterà poi di fare un confronto con la tecnica di taratura alternativa: il metodo psicrometrico.

3.1 Procedura operativa

Questa tecnica di taratura si basa essenzialmente su misure di peso, effettuate per riuscire a calcolare le quantità di gas e acqua che vengono immesse in miscela.

Si utilizzano diversi strumenti, come sacche o contenitori metallici, siringhe o pompe ed una bilancia, così da formare una miscela con il quantitativo di acqua desiderato. Si otterrà quindi una miscela con un determinato tenore di umidità, direttamente proporzionale alla quantità di acqua liquida iniettata nel contenitore.

Diventa fondamentale tenere sotto controllo le variazioni di volume della quantità d'acqua immessa, quando questa inizia ad evaporare. Anche pochi grammi d'acqua possono infatti portare ad aumenti significativi del volume, quando inizia l'evaporazione, rischiando di creare sovrappressioni pericolose

per l'integrità della sacca. Per ovviare a ciò, è opportuno utilizzare nella pratica, al posto di sacche di materiale plastico, dei contenitori metallici di forma cilindrica.

Per iniettare le sostanze di miscela nel contenitore, si fa uso, quindi, di una piccola pompa, in sostituzione delle siringhe.

Per ridurre la probabilità di errori nella pesatura, visto l'esiguo volume delle sacche o dei contenitori cilindrici, è necessario utilizzare un gas a massa molecolare pesante (come argon).

Diventa, inoltre, essenziale fare uso di acqua demineralizzata o degasata, per non avere alcuna sostanza disciolta nel liquido, che potrebbe altrimenti falsare le misure.

La procedura operativa di questo metodo consiste in:

- 1) Creare un vuoto spinto nel contenitore che verrà utilizzato come recipiente della miscela.
- 2) Effettuare la misura del peso del contenitore vuoto.
- 3) Iniettare l'acqua in quantità opportuna ed effettuare la misura del peso della contenitore non più vuoto.
- 4) Sottrarre alla misura del peso contenitore + acqua, la misura del peso del solo contenitore, così da avere un riscontro sulla quantità di acqua iniettata.
- 5) Riempire il contenitore con la giusta quantità di gas ed effettuare nuovamente la misura di peso.
- 6) Sottrarre alla misura del peso contenitore + acqua + gas, la misura del peso contenitore + acqua, così da avere un riscontro sulla quantità di gas presente in miscela.
- 7) Riscaldare la sacca e il suo contenuto, fino a vaporizzare completamente l'acqua.
- 8) Dalle misure di peso, sarà quindi agevole ottenere i valori di umidità derivante dal riscaldamento del contenitore.
- 9) Effettuare le misure con il gascromatografo, per la successiva taratura.

Per la già citata intolleranza del gascromatografo alla presenza di acqua liquida nei suoi circuiti, la miscela umida riscaldata dovrà essere inviata allo strumento tramite appositi tubi riscaldati.

Questi tubi riscaldati permettono il flusso del campione da analizzare fino ai punti di prelievo del gascromatografo, senza che la miscela subisca un raffreddamento, così da impedire la condensazione della frazione d'acqua contenuta in miscela.

La descrizione e l'installazione di questi accessori sarà approfondita nel cap.5.

3.2 Strumentazione necessaria

Come già anticipato, la miscela acqua + gas viene introdotta in particolari contenitori cilindrici e non in sacche di materiale plastico, proprio per ovviare alle consistenti variazioni di volume durante la vaporizzazione dell'acqua liquida.

Si può, quindi, fare uso di appositi cilindri in lega di alluminio, che permettono lo stoccaggio della miscela, senza però permettere l'aumento di volume. Nel caso di utilizzo di contenitori rigidi si avrà la miscela in pressione e si renderà, quindi, necessario l'utilizzo di una piccola pompa.

I contenitori disponibili possono essere a singolo o a doppio ingresso a seconda delle esigenze necessarie. Le aziende fornitrici di tali prodotti sono molteplici, ma tra le principali si trovano *Superchrom* e *Swagelok*.

In fig. 16 è riportato un cilindro rigido a doppio ingresso.



Figura 16: Contenitore cilindrico rigido

Lo strumento indispensabile per questo metodo è, senza dubbio, la bilancia. L'utilità di questo apparecchio è indiscutibile: grazie ad esso si può conoscere esattamente il peso di una determinata quantità di miscela e con tale informazione ricavare tutte le grandezze di interesse per le misure: si può calcolare la frazione massica di ogni singola specie (grazie alla quale sarà poi possibile valutarne la frazione molare).

Una bilancia adatta agli scopi sopra esposti deve essere adatta e progettata per utilizzo da laboratorio e deve quindi essere sufficientemente precisa (sensibilità minima non superiore a 0,01 mg).

Per il lavoro previsto in laboratorio, sia considerando i parametri di costo sia le caratteristiche della bilancia stessa, risulterebbe essere interessante la bilancia *XP 205 Analytical Balance* di *Mettler-Toledo*, che ha una portata massima di 220 g ed una sensibilità di 0,01 mg.

La bilancia si presenta esattamente come in fig. 17, con sistema di chiusura del piatto di pesata (“antivento”) e schermo digitale *touch-screen*.



Figura 17: Bilancia XP 205 Mettler-Toledo

Per poter effettuare un riscaldamento della miscela umida per la taratura e permettere così l'evaporazione del contenuto di acqua in miscela, è necessario fare ricorso a dispositivi detti incubatori, o forni da laboratorio, in cui inserire i campioni di miscela.

Tali strumenti, come facilmente intuibile, sono del tutto analoghi a normali forni, ma sono contraddistinti da un'elevata precisione nel controllo e nell'uniformità della temperatura. I forni da laboratorio di interesse per gli scopi di cui si propone il presente testo sono di tipo a convezione forzata.

Tra i prodotti visionati sono stati scelti principalmente tre sistemi di incubazione: sono tra loro analoghi e presentano in linea di massima le medesime caratteristiche.

I forni scelti appartengono alle produzioni di Seneco (*Seneco Apparecchiature Scientifiche*), Carbolite (*Carbolite furnaces and ovens*) e Binder (*Binder Climatic Chambers*).



Figura 18: Incubatore Carbolite

3.3 Incertezza di misura

Le incertezze nelle misurazioni effettuate con questo metodo saranno principalmente collegate alle misure di peso effettuate con la bilancia. Le misure di peso del contenitore vuoto e del contenitore + acqua saranno affette da un'incertezza ciascuna, mentre la misura indiretta del peso di acqua sarà affetta dalla “somma” delle 2 incertezze (la differenza di 2 misure porta a un'incertezza totale come “somma” delle incertezze). Ciò varrà egualmente anche per il calcolo del peso del gas iniettato.

Prendendo come linea guida le equazioni di calcolo dell'incertezza combinata di una grandezza fisica, analizziamo come si propaga l'incertezza delle singole grandezze in ingresso (peso del contenitore e della miscela), fino ad ottenere il valore di incertezza della grandezza di nostro interesse, ossia la frazione molare di acqua.

La grandezza, con la propria incertezza di misura, che vogliamo ricavare è proprio la frazione molare di acqua, poiché essa da un'indicazione di quanta acqua sia contenuta in miscela ed inoltre, perché il gascromatografo lavora con concentrazioni espresse in termini di frazioni molari.

3.3.1 Calcolo delle incertezze

- 1) Peso contenitore: $P_{cn} \rightarrow$ incertezza: $u(P_{cn})$
- 2) Peso contenitore + acqua: $P_{tot_1} \rightarrow$ incertezza: $u(P_{tot_1})$
- 3) Peso acqua (*water*):

$$P_w = P_{tot_1} - P_{cn} \quad (3.1)$$

$$u(P_w) = \sqrt{u^2(P_{tot_1}) + u^2(P_{cn}) + 2r(P_{tot_1}, P_{cn})u(P_{tot_1})u(P_{cn})} \quad (3.2)$$

$$r(P_{tot_1}, P_{ps}) = \frac{u(P_{tot_1}, P_{cn})}{u(P_{tot_1})u(P_{cn})} = 0 \quad (3.3)$$

Il coefficiente di correlazione $r(P_{tot_1}, P_{ps}) = 0$ perché non c'è correlazione tra P_{tot} e P_{ps} , ossia la *covarianza* $u(P_{tot_1}, P_{cn}) = 0$; infatti il peso totale e il peso della sacca non sono correlati tra loro: se varia la misura di uno dei due, non

varierà anche l'altra (il peso della sacca non varia mai, eventualmente può variare il peso dell'acqua e quindi la variazione della misura del peso totale dipenderà solamente dalla variazione della misura del peso dell'acqua).

4) Peso acqua + gas (si utilizza argon) : $P_{tot_2} \rightarrow$ incertezza: $\mu(P_{tot_2})$

5) Peso argon:

$$P_{Ar} = P_{tot_2} - P_{tot_1} \quad (3.4)$$

$$u(P_{Ar}) = \sqrt{u^2(P_{tot_2}) + u^2(P_{tot_1}) + 2r(P_{tot_2}, P_{tot_1})u(P_{tot_2})u(P_{tot_1})} \quad (3.5)$$

$$r(P_{tot_2}, P_{tot_1}) = \frac{u(P_{tot_2}, P_{tot_1})}{u(P_{tot_2})u(P_{tot_1})} = 0 \quad (3.6)$$

6) Frazione massica di acqua:

$$y_w = \frac{P_w}{P_w + P_{Ar}} \quad (3.7)$$

$$u(y_w) = \sqrt{\left(\frac{\partial(y_w)}{\partial(P_w)}\right)^2 u^2(P_w) + \left(\frac{\partial(y_w)}{\partial(P_{Ar})}\right)^2 u^2(P_{Ar}) + 2r(P_w, P_{Ar}) \frac{\partial(y_w)}{\partial(P_w)} \frac{\partial(y_w)}{\partial(P_{Ar})} u(P_w)u(P_{Ar})} \quad (3.8)$$

$$r(P_w, P_{Ar}) = \frac{u(P_w, P_{Ar})}{u(P_w)u(P_{Ar})} = 0 \quad (3.9)$$

7) Massa molare miscela:

$$MM_x = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{MM_i}} = \frac{1}{\left(\frac{y_{Ar}}{MM_{Ar}} + \frac{y_w}{MM_w}\right)} \quad (3.10)$$

$$u(MM_x) = \sqrt{\left(\frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_{Ar})}\right)^2 u^2(y_{Ar}) + \left(\frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_w)}\right)^2 u^2(y_w) + 2r(y_{Ar}, y_w) \frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_{Ar})} \frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_w)} u(y_{Ar})u(y_w)} \quad (3.11)$$

Consideriamo: $u(MM_{Ar}) = 0$ e $u(MM_w) = 0$ e poichè: $y_{Ar} + y_w = 1$, risultano:

$$r(y_{Ar}, y_w) = \frac{u(y_w, y_{Ar})}{u(y_{Ar})u(y_w)} = -1 \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_{Ar})} = \frac{-\frac{1}{MM_{Ar}}}{\left(\frac{y_{Ar}}{MM_{Ar}} + \frac{y_w}{MM_w}\right)^2} < 0 \quad (3.13)$$

Il termine $2r(y_{Ar}, y_w) \frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_{Ar})} \frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_w)} u(y_{Ar})u(y_w)$ risulta essere negativo; va quindi trascurato cautelativamente nel calcolo di $u(MM_x)$, perché altrimenti andrebbe a diminuire il valore dell'incertezza calcolata.

Quindi:

$$2r(y_{Ar}, y_w) \frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_{Ar})} \frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_w)} u(y_{Ar})u(y_w) = 0 \quad (3.15)$$

$$u(MM_x) = \sqrt{\left(\frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_{Ar})}\right)^2 u^2(y_{Ar}) + \left(\frac{\partial(MM_x)}{\partial(y_w)}\right)^2 u^2(y_w)} \quad (3.16)$$

8) Frazione molare di argon:

$$x_{Ar} = \frac{y_{Ar}MM_x}{MM_{Ar}} \quad (3.17)$$

$$u(x_{Ar}) = \sqrt{\left(\frac{\partial(x_{Ar})}{\partial(y_{Ar})}\right)^2 u^2(y_{Ar}) + \left(\frac{\partial(x_{Ar})}{\partial(MM_x)}\right)^2 u^2(MM_x) + 2r(MM_x, y_{Ar}) \frac{\partial(x_{Ar})}{\partial(y_{Ar})} \frac{\partial(x_{Ar})}{\partial(MM_x)} u(y_{Ar})u(MM_x)} \quad (3.18)$$

$$r(MM_x, y_{Ar}) = \frac{u(MM_x, y_{Ar})}{u(MM_x)u(y_{Ar})} = 1 \quad (3.19)$$

Il coefficiente di correlazione $r(MM_x, y_{Ar})$ è, in questo caso, positivo perché all'aumentare della frazione massica dell'argon, aumenta la massa molecolare della miscela.

Quindi, essendo:

$$\frac{\partial(x_{Ar})}{\partial(y_{Ar})} = \frac{MM_x}{MM_{Ar}} > 0 \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial(x_{Ar})}{\partial(MM_x)} = \frac{y_{Ar}}{MM_{Ar}} > 0 \quad (3.21)$$

Non trascuriamo più il gruppo legato alla covarianza, che in questo caso darà un contributo positivo all'aumento dell'incertezza calcolata.

9) Frazione molare di acqua:

$$x_w = \frac{y_w MM_x}{MM_w} \quad (3.22)$$

$$u(x_w) = \sqrt{\left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(y_w)}\right)^2 u^2(y_w) + \left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(MM_x)}\right)^2 u^2(MM_x) + 2r(MM_x, y_w) \frac{\partial(x_w)}{\partial(y_w)} \frac{\partial(x_w)}{\partial(MM_x)} u(y_w)u(MM_x)} \quad (3.23)$$

$$r(MM_x, y_w) = \frac{u(MM_x, y_w)}{u(MM_x)u(y_w)} = -1 \quad (3.24)$$

Il coefficiente di correlazione $r(MM_x, y_w)$ è negativo perché la massa molare dell'acqua è minore di quella dell'argon e quindi, all'aumentare della frazione molare di acqua, diminuisce la massa molare della miscela: piena correlazione negativa.

Inoltre, poiché:

$$\frac{\partial(x_w)}{\partial(y_w)} = \frac{MM_x}{MM_w} > 0 \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial(x_w)}{\partial(MM_x)} = \frac{y_w}{MM_w} > 0 \quad (3.26)$$

Il termine $2r(MM_x, y_w) \frac{\partial(x_w)}{\partial(y_w)} \frac{\partial(x_w)}{\partial(MM_x)} u(y_w)u(MM_x)$ risulta essere negativo e va quindi trascurato, semplificando il calcolo dell'eq. (3.23).

3.3.2 Risultati numerici

L'eq. (3.23), alla luce anche delle semplificazioni introdotte con le (3.24), (3.25) e (3.26), permette di calcolare l'incertezza di misura nel calcolo della frazione molare di acqua contenuta in miscela nel contenitore rigido.

Svolgendo i calcoli, con l'utilizzo di un programma sviluppato con il software Matlab[®], si ottiene il valore dell'incertezza sulla frazione molare di acqua.

I dati di partenza saranno le misure effettuate con la bilancia del contenitore vuoto (P_{cn}), del contenitore + acqua (P_{tot_1}) e del contenitore + acqua + argon (P_{tot_2}) (ognuna con un'incertezza pari all'incertezza della bilancia); inoltre sono noti i valori delle masse molari di acqua e argon.

In tab. 5 è riportato un esempio numerico di calcolo dell'incertezza $u(x_w)$.

Tabella 5: Esempio di calcolo dell'incertezza $u(x_w)$

P_{cn} [g]	30
P_{tot1} [g]	34
P_{tot2} [g]	39
MM_w [g/mol]	18
MM_{Ar} [g/mol]	40
Incertezza bilancia [g]	$1 \cdot 10^{-2}$
x_w	0,35
$u(x_w)$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
E_{rel} %	0,48

Il valore di $u(x_w)$ è molto basso e costante, nell'ordine di 0,17% anche utilizzando una bilancia dalla precisione non elevatissima (solo 0,01 g); l'errore relativo è pari a circa 0,5% (con una x_w del 35%). Ciò testimonia la bontà, in termini di accuratezza, del metodo gravimetrico come tecnica di taratura.

Di contro, come già descritto, c'è la necessità di dovere utilizzare diversi strumenti, come la bilancia ed il fornello; quest'ultimo, ad esempio, non è presente nel laboratorio ed un suo eventuale acquisto sarebbe molto oneroso.

4. Metodo psicrometrico

Il metodo psicrometrico è la tecnica alternativa al metodo gravimetrico, per la misura di miscele umide e la successiva taratura dello strumento. L'idea è quella di creare una miscela satura, ossia con umidità relativa RH del 100%, attraverso un opportuno sistema.

In questo capitolo, come per il metodo gravimetrico, viene riassunta la procedura operativa, la strumentazione necessaria ed infine si studia l'incertezza di misura di questa tecnica.

In base all'effettiva fattibilità dei due metodi, alla strumentazione disponibile ed al confronto tra i valori di incertezza composta, verrà scelta, tra le due procedure, quella più idonea alla taratura del gascromatografo per l'analisi di miscele umide.

4.1 Procedura operativa

Questo metodo prevede l'utilizzo di un fornetto da laboratorio (saturatore), assieme ad un serbatoio di acqua di reintegro e di opportuni collegamenti con il gascromatografo.

L'aria viene fatta gorgogliare nell'acqua contenuta nel saturatore, così da arrivare in condizione molto prossime alla saturazione. Un opportuno condotto manderà poi l'aria umida al gascromatografo.

Anche per questo metodo, chiaramente, sarà fondamentale garantire che l'aria umida satura (ad una determinata T°) in uscita dal fornetto, non condensi nei condotti di collegamento con il gascromatografo.

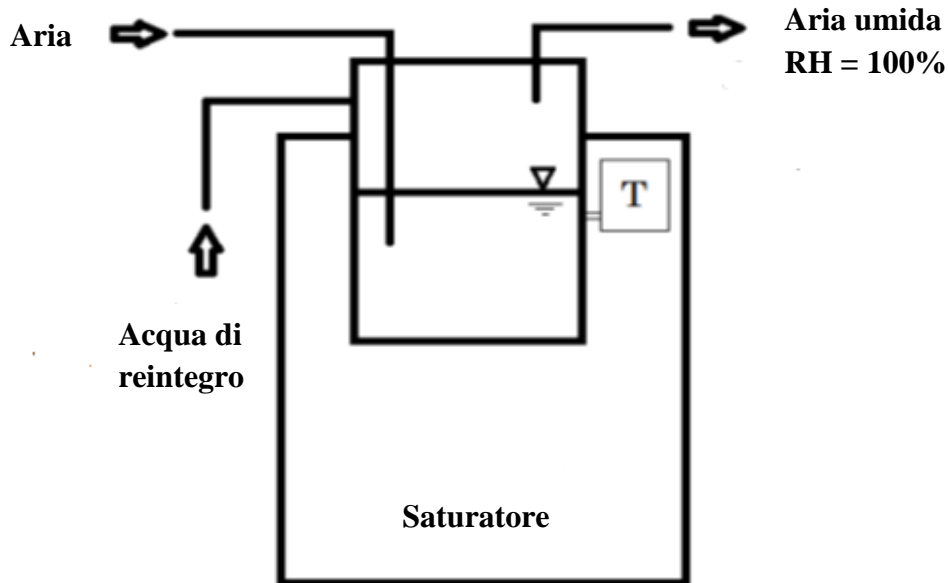


Figura 19: Schematizzazione del metodo psicrometrico

4.2 Strumentazione necessaria

Il principale strumento utilizzato per questo metodo è il fornello da laboratorio visto in fig. 10, che può essere utilizzato per sia per raffreddare che riscaldare una determinata miscela; in questo caso la portata di aria subirà sia un riscaldamento che una saturazione con acqua.

Il saturatore viene comandato e controllato con appositi pulsanti e con un display che indica la temperatura selezionata. Poiché questa è la temperatura al suo interno, nel condotto di uscita la temperatura dell'aria satura sarà molto probabilmente più bassa.

Risulta, perciò, necessario utilizzare una termocoppia per calcolare il valore effettivo della temperatura dell'aria umida in uscita dal saturatore. Il valore di questa temperatura, assieme al tenore di umidità relativa (che sarà comunque

molto prossima al 100%), permette di ottenere il valore dell'umidità specifica dell'aria.

Ecco, quindi, che diviene fondamentale utilizzare anche un igrometro per calcolare l'umidità relativa dell'aria in uscita dal saturatore.



Figura 20: Termocoppia e alimentatore



Figura 21: Igrometro Salmoiraghi

In fig. 20 e fig. 21 sono riportati gli strumenti presenti in laboratorio e che vengono utilizzati per la realizzazione di questa tecnica.

Infine è necessario servirsi di un barometro per misurare con precisione la pressione atmosferica, che è una delle grandezze da cui dipendono, ad esempio, l'umidità assoluta e quella specifica in uscita dal saturatore.

Lo strumento scelto è il *Vaisala Barocap[®] Digital Barometer PTB 330*, che ha un'accuratezza (o incertezza di misura), tra i -40°C e i 60°C , di $\pm 0,75$ hPa (circa $\pm 0,001$ bar) ed un campo di applicabilità tra 500 hPa e 1100 hPa.



Figura 22: Vaisala Barocap[®] Digital Barometer PTB 330

4.3 Incertezza di misura

Come per il metodo gravimetrico, si calcola l'incertezza di misura di questa tecnica. L'incertezza dipende fortemente dalla buona riuscita del processo di saturazione, ossia dalla vicinanza alle condizioni di RH=100%, oltre che dalle incertezze proprie degli strumenti di misura.

Riprendendo l'eq. (2.1) e indicando con:

P_w = pressione parziale di vapore

P_{da} = pressione parziale dell'aria

x_w = frazione molare di acqua

P_{ws} = pressione di vapor saturo

P = pressione totale = $P_w + P_{da}$

$\varphi = \frac{P_w}{P_{ws}}$ = umidità relativa RH

Si possono calcolare agevolmente la frazione molare e, a titolo di esempio, la frazione massica di acqua:

$$x_w = \frac{P_w}{P_{da} + P_w} = \frac{P_w}{P} \quad (2.1)$$

$$y_w = \frac{x_w}{MM_x} MM_w \quad (4.1)$$

Avendo indicato con:

MM_x = massa molare della miscela

MM_w = massa molare dell'acqua

4.3.1 Calcolo dell'incertezza

L'incertezza di misura della frazione molare di acqua x_w (che come per il metodo gravimetrico è la grandezza ricercata) è immediatamente calcolabile:

$$u(x_w) = \sqrt{\left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(P_w)}\right)^2 u^2(P_w) + \left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(P)}\right)^2 u^2(P) + 2r(P_w, P) \frac{\partial(x_w)}{\partial(P_w)} \frac{\partial(x_w)}{\partial(P)} u(P_w)u(P)} \quad (4.2)$$

$$r(P_w, P) = \frac{u(P_w, P)}{u(P_w)u(P)} = 1 \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial(x_w)}{\partial(P_w)} > 0 \quad (4.4)$$

$$\frac{\partial(x_w)}{\partial(P)} < 0 \quad (4.5)$$

Il coefficiente di correlazione $r(P_w, P) = \frac{u(P_w, P)}{u(P_w)u(P)}$ è positivo, in quanto in condizioni di umidità relativa generiche (e non necessariamente a saturazione), si denota, all'aumentare di P , un aumento anche di P_w .

Il termine $2r(P_w, P) \frac{\partial(x_w)}{\partial(P_w)} \frac{\partial(x_w)}{\partial(P)} u(P_w)u(P)$ risulta, dunque, essere negativo e va trascurato cautelativamente nel calcolo di $u(x_w)$, perché altrimenti andrebbe a diminuire il valore dell'incertezza calcolata.

Con queste semplificazioni e considerando che:

$$x_w = \frac{\varphi P_{ws}}{P} \quad (4.6)$$

Si può calcolare la $u(x_w)$ anche con la seguente equazione:

$$u(x_w) = \sqrt{\left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(\varphi)}\right)^2 u^2(\varphi) + \left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(P_{ws})}\right)^2 u^2(P_{ws}) + \left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(P)}\right)^2 u^2(P)} \quad (4.7)$$

L'eq. (4.7) permette di calcolare la $u(x_w)$ pesando le incertezze degli strumenti di misura di tutte le grandezze coinvolte; a differenza della eq. (4.2) compare, infatti, anche la $u(\varphi)$ che prima veniva considerata solo nel calcolo di $u(P_w)$. Ciò garantisce una maggior precisione nel calcolo della $u(x_w)$ e questa sarà dunque l'equazione utilizzata nei calcoli numerici.

4.3.2 Risultati numerici

L'eq. (4.7) garantisce, dunque, il calcolo dell'incertezza sulla frazione molare di acqua $u(x_w)$, utilizzando lo stesso programma Matlab[®] utilizzato anche con il metodo gravimetrico (con le equazioni adeguate).

I dati in ingresso sono la temperatura (da cui dipenderà $u(P_{ws})$), la pressione e il grado di umidità relativa della portata di aria umida in uscita dal saturatore, con le incertezze proprie degli strumenti di misura.

In tab. 6 è riportato un esempio numerico.

Tabella 6: Esempio numerico di calcolo di $u(x_w)$

P [bar]	1,01325
T [°C]	30
φ %	100
P_{ws} [bar]	0,043
$u(P)$ [bar]	$1 \cdot 10^{-3}$
$u(T)$ [°C]	$1 \cdot 10^{-1}$
$u(\varphi)$	$2 \cdot 10^{-2}$
$u(P_{ws})$ [bar]	$5 \cdot 10^{-4}$
x_w	0,042
$u(x_w)$	$1 \cdot 10^{-3}$
E_{rel} %	2,38

Il valore di $u(x_w)$ è nell'ordine di 0,1 % per una x_w di circa 4,2 % e aumenta leggermente all'aumentare di P_{ws} ². L'errore relativo è pari a circa 2,4%. Le incertezze sulla P, sulla φ e sulla T° sono quelle proprie degli strumenti di misura utilizzati.

Il valore di x_w è stato calcolato con il *Vaisala Humidity Calculator 2.2* (visto nel cap. 2.3), così come la $u(P_{ws})$, che è stata quantificata numericamente facendo variare la T° nel proprio campo di incertezza ($\pm 0,1^\circ\text{C}$).

² Dalla eq. (4.7) si vede che $u(x_w)$ dipende proporzionalmente da: $\left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(\varphi)}\right)^2 = \left(\frac{P_{ws}}{p^2}\right)^2$ e da:

$$\left(\frac{\partial(x_w)}{\partial(P)}\right)^2 = \left(\frac{\varphi P_{ws}}{p^2}\right)^2.$$

4.3.3 Validità delle equazioni

L'eq. (2.1), da cui dipendono le altre equazioni per il calcolo dell'incertezza $u(x_w)$, deriva dalle norme *ASHRAE-Fundamentals (SI) 2009*. Tale equazione ha però validità, nel caso in cui la portata di aria umida si trovi in condizioni di umidità relativa del 100%, solo fino a 30°C.

Infatti nel diagramma psicrometrico ASHRAE, la curva di saturazione interseca l'intercetta della temperatura di bulbo secco fino a circa 30°C massimo, come si vede in fig. 23.

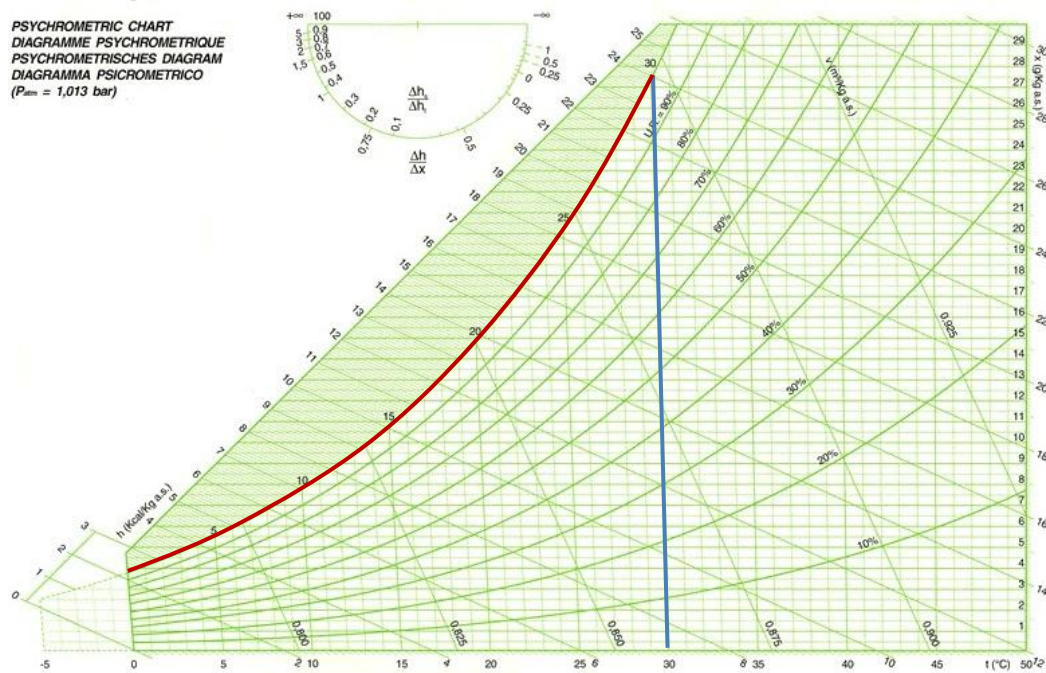


Figura 23: Diagramma psicrometrico

Per poter calcolare la x_w a temperature superiori a 30°C, se in condizioni di saturazione, sarà dunque necessario utilizzare un metodo alternativo alle norme ASHRAE.

4.3.4 Utilizzo del software Aspen Plus®

Per il calcolo delle frazioni molari di acqua in aria umida a temperature oltre i 30°C e a saturazione, è stata utilizzata una “utility” del software Aspen Plus®.

Questo software è stato utilizzato, innanzitutto, per validare i dati ottenibili tramite il ricorso all’eq. (2.1) (ricavata dalle norme ASHRAE), con il programma Vaisala Humidity Calculator 2.2, nel calcolo di x_w nel campo delle temperature inferiori a 30°C.

La utility di Aspen Plus® utilizza le equazioni di stato *Peng-Robinson*³, per calcolare la frazione molare di un determinato soluto in una miscela gassosa, con una qualsiasi composizione. Si possono fissare arbitrariamente la composizione della miscela solvente (nel nostro caso aria standard) e le condizioni di temperatura e pressione (in uno stato di saturazione), per ricavare la concentrazione di acqua contenuta in miscela al variare delle suddette condizioni.

In un secondo tempo, tale utility è stata impiegata per calcolare i valori di x_w a temperature superiori a 30°C, sempre in condizioni di saturazione.

La fig. 24 mostra l’andamento di x_w in aria standard con RH 100%, a pressione ambiente, tra 0°C e 60°C, calcolata dapprima con le norme ASHRAE ed in seguito con il software Aspen Plus®.

³ Le equazioni di stato Peng-Robinson sono state sviluppate nel 1976: il modello avrebbe dovuto essere ragionevolmente accurato in prossimità del punto critico, particolarmente per il calcolo del fattore di comprimibilità e della densità del liquido, inoltre le regole di miscelazione non avrebbero dovuto impiegare più di un singolo parametro di interazione binaria, parametro indipendente da temperatura, pressione e composizione ed infine l’equazione avrebbe dovuto essere applicabile a tutti i calcoli delle proprietà dei fluidi utilizzati nell’ambito dei processi che utilizzavano gas naturale.

La formulazione del modello è la seguente:

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a\alpha(T)}{\tilde{V}^2 + 2b\tilde{V} - b^2}$$

Dove a, b e α sono parametri che dipendono dalla pressione di vapore P_w , dalla pressione critica P_c e dalla temperatura critica T_c e \tilde{V} è il volume molare.

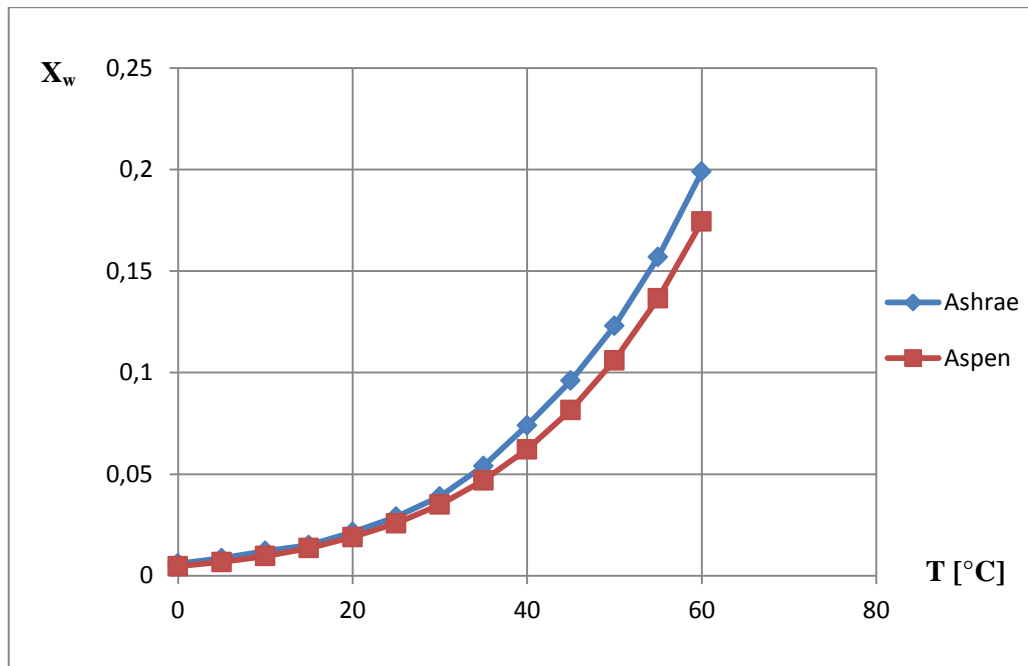


Figura 24: Andamento di X_w al variare di T° con Ashrae e con Aspen Plus[®]

Si nota che, fino a 30°C circa, i valori ottenuti con i due metodi di calcolo sono molto simili (pressoché coincidenti sotto i 20°C). Per temperature superiori, invece, la curva *Ashrae* sovrastima il valore di x_w rispetto ai valori calcolati con Aspen Plus[®] e la “forbice” tra le curve aumenta all’aumentare della temperatura.

Si conferma, dunque, che in condizioni di saturazione, l’eq. (2.1) ha validità fino a 30°C ; per temperature maggiori si devono utilizzare formule alternative per stimare il valore di x_w , come ad esempio le Peng-Robinson implementate nel software Aspen Plus[®], che sono state impiegate nel nostro caso.

Successivamente verrà calcolata numericamente l’incertezza $u(x_w)$ in un determinato punto di esercizio, partendo dalle incertezze di misura degli strumenti utilizzati nel calcolo della temperatura, della pressione e del grado di saturazione.

In fig. 25 è rappresentato l’andamento di x_w a pressione costante, al variare della temperatura, in un campo di variabilità di 1°C .

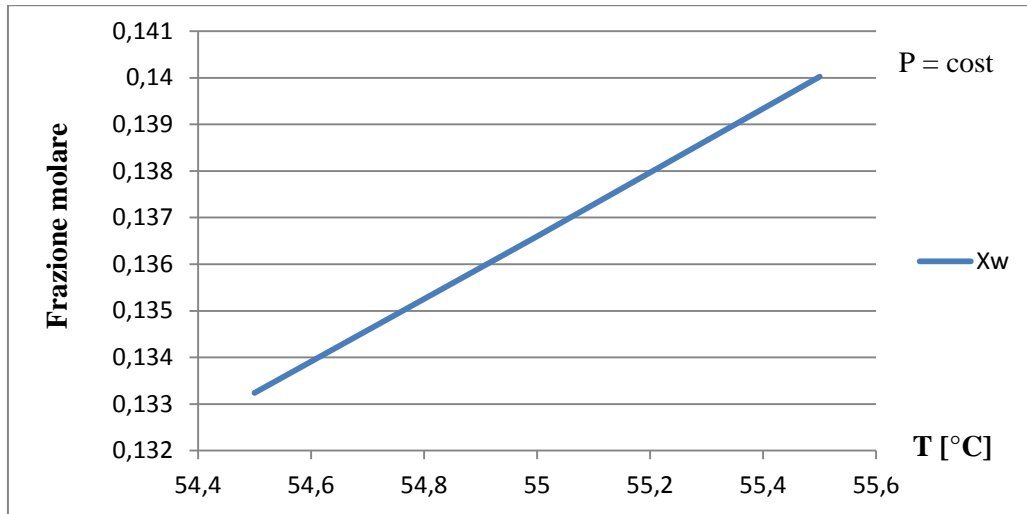


Figura 25: Andamento di x_w attorno a 55°C con $P = 1,01325$ bar

Dalla fig. 25 si riscontra una marcata linearità nell'andamento crescente di x_w al variare di T° attorno ad un punto di esercizio (in questo tra 54,4°C e 55,5°C) e con pressione costante e uguale a 1,01325 bar.

In fig. 26 viene riportato, invece, l'andamento di x_w in funzione della pressione e con temperatura costante.

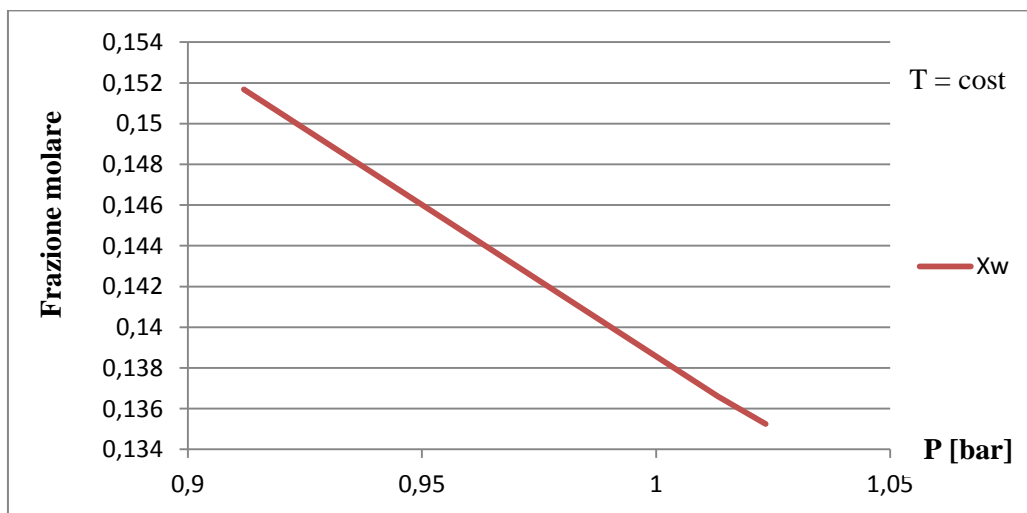


Figura 26: Andamento di x_w attorno a 1,01325 bar con $T = 55^\circ\text{C}$

Anche in fig. 26 si ritrova la linearità nell'andamento, in questo caso decrescente, di x_w al variare della pressione tra 0,911 bar e 1,023 bar e con temperatura costante e uguale a 55°C.

I grafici appena ottenuti, che rappresentano la variazione di x_w in un intorno di 55°C prima e di 1,01325 bar poi, permettono di stimare numericamente l'incertezza $u(x_w)$, calcolando la variazione di x_w nei campi di variabilità delle incertezze di pressione e temperatura.

Tabella 7: Esempio numerico di calcolo di $u(x_w)$ con Aspen Plus®

P [bar]	1,01325
T [°C]	55
φ %	100
u(P) [bar]	$1 \cdot 10^{-3}$
u(T) [°C]	$1 \cdot 10^{-1}$
x_w	0,137
u(x_w)	$1 \cdot 10^{-3}$
E_{rel} %	0,8

Il valore stimato di $u(x_w)$, in queste condizioni, è basso, dello stesso ordine di grandezza dell'incertezza calcolata a temperature inferiori a 30°C con l'eq. (4.7). Va detto che il calcolo di questa incertezza, per caratteristiche del software utilizzato, non è però affetto dal contributo dell'incertezza nel calcolo dell'umidità relativa; noi, infatti, consideriamo di essere a saturazione (poiché la utility utilizzata lavora solo con $\varphi = 100\%$), anche se in realtà potremmo trovarci a valori di umidità relativa del 99% o del 98%. Ciò cambierebbe

pochissimo le condizioni operative, ma il valore dell'incertezza aumenterebbe, quindi il valore di $1 \cdot 10^{-3}$ è un'approssimazione “in basso”.

4.4 Confronto con il metodo gravimetrico

Il calcolo delle incertezze combinate sulla frazione molare di acqua per i due metodi, permette di fare un primo confronto in termini di accuratezza.

I valori delle incertezze sono simili in entrambi i metodi, nell'ordine di 10^{-3} . Il metodo gravimetrico garantisce però di ottenere un errore relativo molto minore ed una stabilità nel valore dell'incertezza al variare delle condizioni (nel metodo psicrometrico questa varia leggermente al variare della pressione e/o della temperatura). Questi aspetti farebbero, dunque, preferire il metodo gravimetrico a quello psicrometrico.

Un secondo fattore che sembrerebbe far preferire il metodo gravimetrico è quello di poter formare campioni umidi di qualsiasi composizione e non solo con RH pari al 100%, come succede con lo psicrometrico. In realtà, il gascromatografo lavora solo in termini di frazioni molari e quindi rileva la frazione molare di acqua presente nel campione, a prescindere dal valore di umidità relativa, che non ha nessun effetto sulle colonne dello strumento. Da questo punto di vista, quindi, il metodo gravimetrico non presenta alcun vantaggio.

Infine, con il gravimetrico non ci sono restrizioni in termini di temperatura, mentre abbiamo visto che con lo psicrometrico dobbiamo dividere il calcolo dell'incertezza in due “campi”, sotto e sopra i 30°C, applicando due metodi differenti (il secondo dei quali è più approssimato del primo).

Il fattore determinante che spinge la scelta verso il metodo psicrometrico, come accennato nel cap. 3.3.2, è la necessità di acquistare diversi apparecchi, come l'incubatore e la bilancia, nel caso si volesse applicare il metodo gravimetrico.

Gli strumenti necessari per realizzare la taratura con il metodo psicrometrico, sono invece già presenti nel laboratorio ed inoltre, tale tecnica garantisce una vaporizzazione ottimale dell'acqua che verrà inviata alle colonne di misura.

5. Allestimento dell'impianto

Dopo aver scelto di utilizzare il metodo psicrometrico per la taratura del gascromatografo, è stato necessario programmare e realizzare l'installazione di un sistema adatto per l'applicazione di tale tecnica e, in generale, per poter effettuare una serie di campagne di misura con miscele umide.

La necessità di evitare qualsiasi condensazione dell'acqua nei condotti diretti allo strumento, ci ha imposto di scegliere ed acquistare una serie di accessori che servano a tale scopo.

In questo capitolo vengono analizzati in dettaglio gli accessori scelti e, successivamente, si descrive la realizzazione dell'impianto, con cui gli strumenti accessori sono stati applicati al gascromatografo.

5.1 Scelta della strumentazione

Per poter allestire l'impianto che consenta la realizzazione di analisi umide, sono stati scelti ed acquistati diversi strumenti che ancora non erano presenti in laboratorio. Se infatti erano già disponibili, ad esempio, sia un saturatore (vedi fig. 10), sia i diversi tubi di collegamento, mancavano ancora gli accessori fondamentali per evitare la condensazione dell'acqua nei condotti di collegamento e all'interno del gascromatografo.

Questi accessori sono stati individuati in:

- Riscaldatori flessibili da avvolgere attorno ai tubi di collegamento;
- Termoregolatore per comandare la temperatura dei riscaldatori;
- Termocoppia per monitorare costantemente la temperatura nei punti critici.

Dopo una lunga ricerca, la scelta è ricaduta su una serie di dispositivi della casa produttrice *Watlow*[®].

5.1.1 Riscaldatori in gomma “STRETCH-TO-LENGTH”

I riscaldatori flessibili sono stati scelti per essere avvolti attorno ai tubi di collegamento delle varie parti dell’impianto: dal saturatore al gascromatografo per la taratura, oppure da una qualsiasi sorgente che produca una miscela umida, sempre verso lo strumento di analisi.

I riscaldatori *Watlow*[®] STRETCH-TO-LENGTH sono pieghevoli e conformati in modo da poter essere applicati agevolmente su qualsiasi forma.

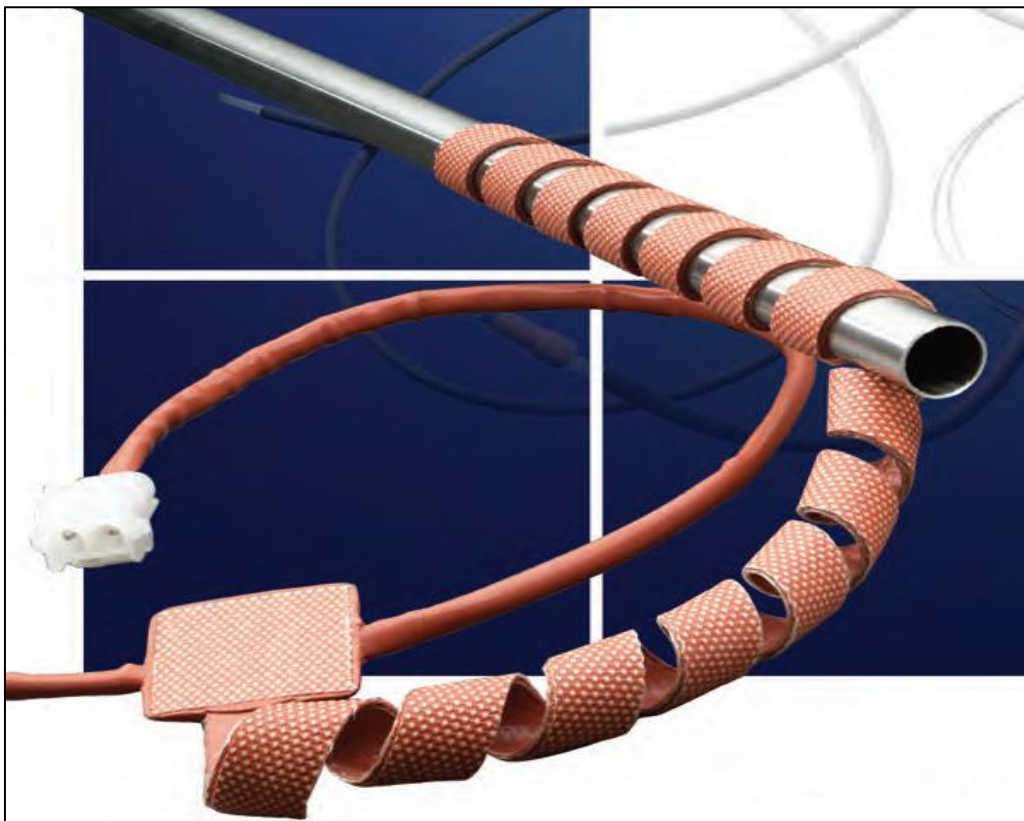


Figura 27: Riscaldatori flessibili *Watlow*[®]

Sono costituiti in gomma siliconica e possono raggiungere temperature di circa 260°C, con una densità di potenza di 12,5 W/cm².

Sono stati acquistati, per fronteggiare le necessità del nostro lavoro, due riscaldatori della lunghezza di 140 cm e di 84 cm rispettivamente, per essere avvolti su tubi Ø1/2'' (diametro di 1,27 cm). Essi hanno una potenza complessiva di circa 49W e sono alimentati a 240V.

5.1.2 Termoregolatore EZ-PM6 1/16 DIN

L'utilizzo di un termoregolatore permette di regolare la temperatura dei riscaldatori flessibili e di conseguenza l'intensità di corrente che viene inviata loro, semplicemente impostando la temperatura desiderata sul controllore stesso.



Figura 28: Termoregolatore EZ-PM6 1/16 DIN

Esso viene quindi collegato sia ai riscaldatori per regolarne la potenza erogata, sia ad una termocoppia, che verrà posta nel punto più critico dell'impianto; essa comunicherà in ogni istante al controllore la temperatura in quel punto. Se la temperatura rilevata sarà inferiore a quella selezionata, i riscaldatori continueranno a generare potenza termica a pieno regime, mentre diminuiranno la potenza, una volta raggiunto il valore di temperatura desiderato.

Il controllore EZ-PM6 1/16 DIN, prodotto sempre da Watlow®, è un regolatore PID e di limite integrato, dalle dimensioni molto contenute, con sei ingressi e sei uscite analogico-digitali e viene alimentato a 100 ÷ 240 V.

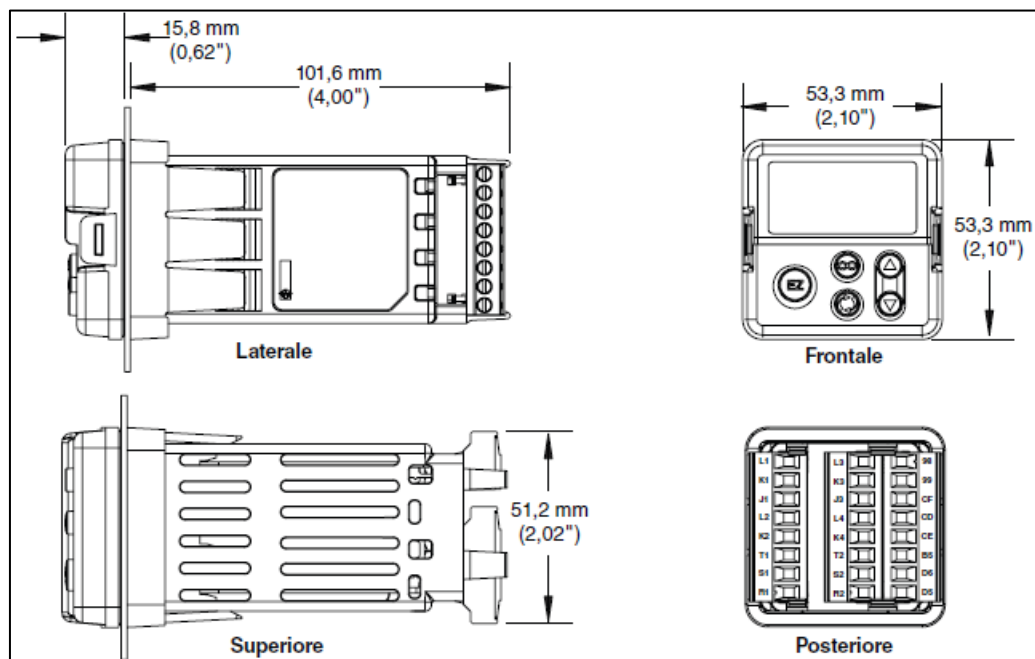


Figura 29: Dimensioni del termoregolatore

In uscita 1 può erogare corrente a 30 VDC max, mentre l'uscita 2 è regolata da un *relè no-arc* a 15 A. Attraverso queste uscite, dopo aver ricevuto i segnali in ingresso, l'apparecchio regola il riscaldamento e lo spegnimento dei riscaldatori, oppure può dare un allarme nel caso di malfunzionamento o erogazione di corrente in eccesso.

Il termoregolatore è stato dapprima cablato con l'alimentazione e gli ingressi/uscite utilizzati dai riscaldatori e dalla termocoppia e successivamente è stato inserito in un piccolo contenitore utilizzato nel settore elettrotecnico (come si vede in fig. 30), per isolare tutti i collegamenti.



Figura 30: Cablaggio del termoregolatore

Il controllore viene comandato dai tasti presenti sulla parte frontale, con cui è possibile programmare ed avviare diverse attività e regolare i valori di potenza o temperatura selezionata. Sul display appaiono diverse informazioni, come il valore di temperatura impostato, l'uscita dalla quale è in esecuzione una determinata attività, oppure se il dispositivo viene messo in pausa.

Questo strumento si è rilevato adatto alle nostre esigenze, con un'elevata stabilità e prontezza di risposta. L'accoppiamento con i riscaldatori flessibili garantisce un buon mantenimento della temperatura impostata nei vari tubi di collegamento (se questi vengono opportunamente isolati termicamente).

5.1.3 Termocoppia

Il segnale in ingresso al termoregolatore viene fornito da una termocoppia, che comunica il valore della temperatura in un determinato punto. Lo strumento scelto è una termocoppia tubo e filo Watlow® con guaina isolante di $\varnothing 1/8''$, con giunto e cavetti isolati in teflon.



Figura 31: Termocoppia Watlow®

5.1.4 Ulteriori strumenti

Oltre alla strumentazione acquistata, è stato necessario l'impiego di altri strumenti già presenti nel laboratorio. Si tratta principalmente di:

- tubi in rame di $\varnothing 1/2''$ con cui costituire l'intera linea gas in aspirazione verso il gascromatografo;
- saturatore utilizzato per la taratura con metodo psicrometrico;
- pompe volumetriche per aspirare l'aria in ingresso al saturatore oppure per i fumi in uscita da un sistema microcogenerativo a condensazione.

Per aspirare l'aria in ingresso al saturatore è stata scelta una piccola pompa a membrana a giri variabili. Proprio il fatto di poter settare il numero di giri della macchina si è rivelato di fondamentale importanza: infatti, perché l'aria all'interno del saturatore scambi efficacemente calore ed esca satura, è necessario garantire un tempo di residenza minimo al suo interno.



Figura 32: Pompa volumetrica

Selezionando, quindi, un basso numero di giri della pompa, ma sufficiente ad aspirare la portata richiesta, l'aria ha il tempo necessario per scambiare calore e massa all'interno del saturatore.

5.2 Installazione degli accessori

Gli strumenti accessori acquistati ,oltre a quelli già presenti in laboratorio, sono stati installati ed applicati in seno al gascromatografo, per realizzare un sistema completo in grado di effettuare dapprima la taratura del dispositivo ed in seguito realizzare misure di miscele umide.

Il fenomeno fisico da evitare assolutamente, si ricorda, è quello della condensazione dell'acqua nei condotti in ingresso al campionatore prima e alle colonne di misura successivamente.

In fase di taratura la portata di aria umida, in uscita dal riscaldatore, esce satura a circa 50°C e quindi il termoregolatore andrà impostato attorno a 70°C per sicurezza. In base alla temperatura della miscela satura o pressoché satura che si vuole analizzare, si selezionerà una temperatura diversa ogni volta sul termoregolatore, superiore chiaramente alla temperatura di saturazione.

I riscaldatori flessibili sono stati dapprima avvolti e stretti su tutti i collegamenti critici in ingresso al dispositivo, formando un'intera linea riscaldata tra il saturatore, il campionatore e colonne di misura del gascromatografo.

Poiché il campionatore è riscaldato, i punti più critici, dove potrebbe condensare l'acqua, sono proprio all'ingresso delle colonne di misura. La termocoppia andrà posta, quindi, in prossimità dell'ingresso alle colonne.



Figura 33: Linea riscaldata, dettaglio 1

Per poter analizzare i fumi umidi in uscita dal sistema Whispergen[®], è stato avvolto un riscaldatore anche sul tubo di collegamento tra il suo scarico ed il campionatore.

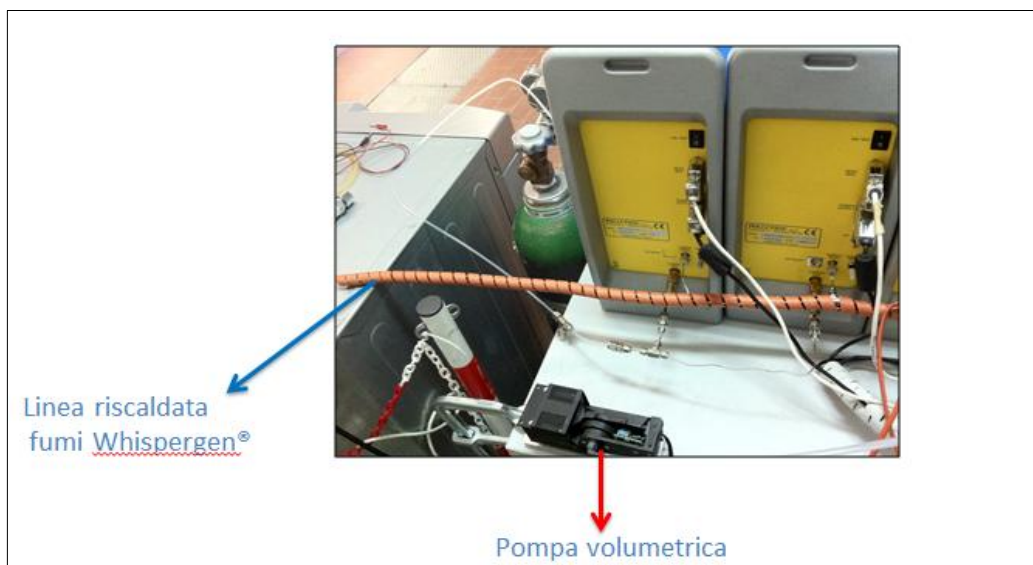


Figura 34: Linea riscaldata, dettaglio 2

La termocoppia, come già anticipato, è stata posizionata il più possibile vicina all'ingresso delle colonne del gascromatografo.

Il termoregolatore, regolarmente collegato alla termocoppia ed ai riscaldatori, è stato alimentato e collocato in una posizione agevole per poterlo utilizzare e per controllare la temperatura selezionata.

In seguito l'intera linea riscaldata è stata avvolta e stretta con una spessa guaina di materiale isolante termicamente.

Dopo l'installazione degli accessori, una serie di prove preliminari condotte per saggiare l'efficienza del sistema, ha dimostrato che la linea riscaldata mantiene adeguatamente la temperatura impostata dal controllore, con un ΔT° di circa 2°C .

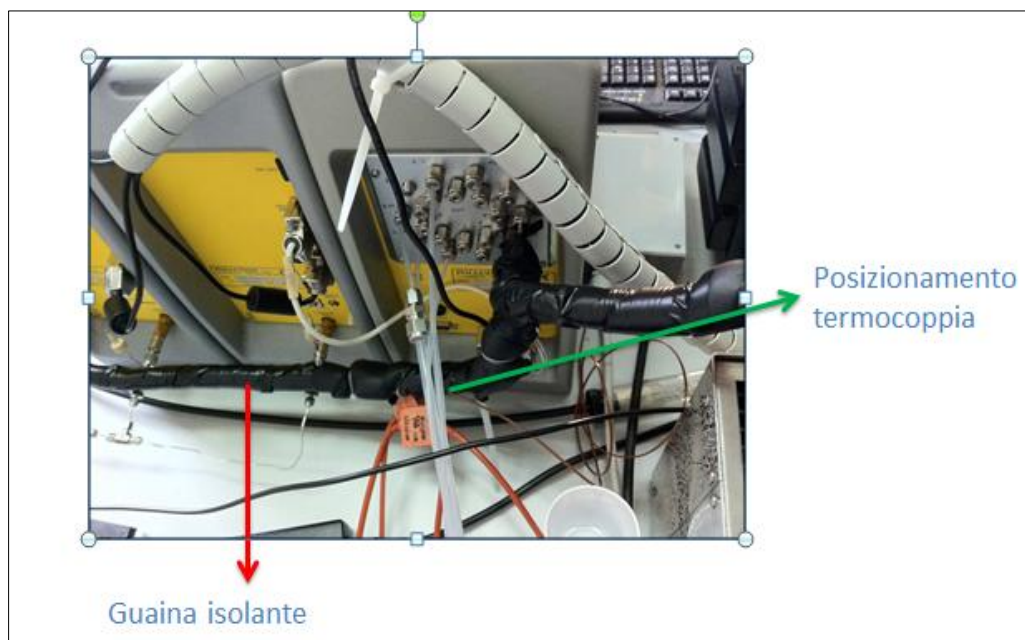


Figura 35: Guaina isolante e posizione della termocoppia



Figura 36: Guaina isolante attorno all'uscita del saturatore



Figura 37: Guaina isolante avvolta attorno ai riscaldatori

6. Dati e conclusioni

In questo capitolo finale vengono riportate ed analizzate le misurazioni effettuate con il gascromatografo. Vengono, dapprima, riportati brevemente i risultati delle campagne di taratura e di misura effettuate.

Successivamente, si analizzano più in dettaglio i dati derivanti dalle misure umide effettuate in aria ambiente, per calcolarne l'umidità ambientale e da cui si potranno trarre diverse conclusioni sullo strumento.

Si potrà valutare la stabilità delle misurazioni al variare delle condizioni operative e lo scarto tra i valori misurati dallo strumento e quelli calcolati matematicamente.

6.1 Campagna prove in aria ambiente

Sono state effettuate numerose campagne prove sull'aria ambiente; sia per prendere familiarità con lo strumento, sia in fase di transitorio di accensione o di pulizia dello strumento, ma soprattutto per trovare un punto stabile di funzionamento con cui poter rilevare senza errori l'ossigeno e l'azoto in aria.

Prima di poter effettuare tali misurazioni, lo strumento è stato tarato più volte con una bombola certificata di aria zero, contenente ossigeno al 21% ed azoto al 78,9%, senza nessun altro componente.

La taratura dello strumento è stata ritenuta efficace, una volta che esso mostrava una certa stabilità e ripetibilità nelle misure restituite.

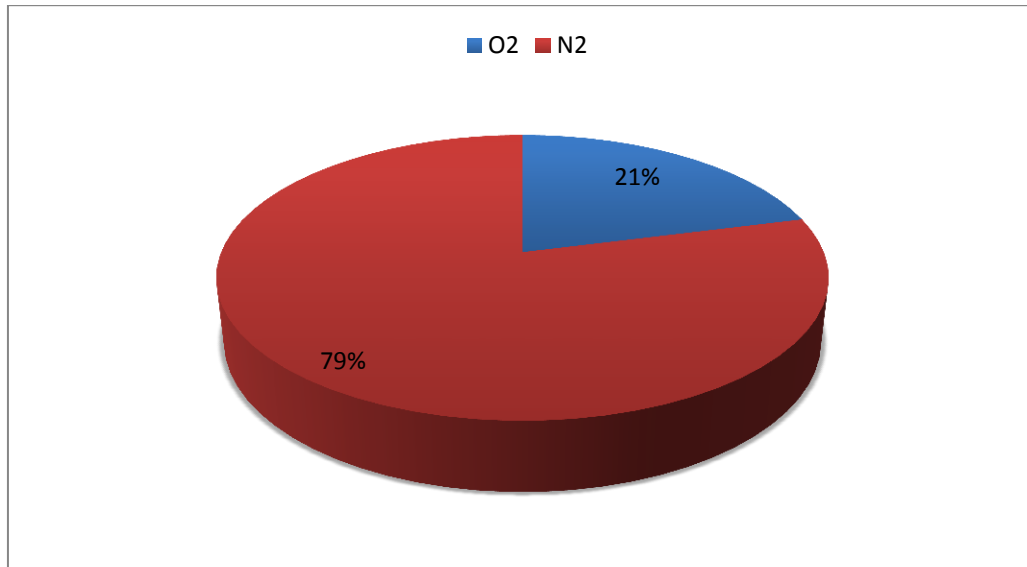


Figura 38: Composizione bombola aria zero

Prima di analizzare l'umidità ambientale, le misure sono state condotte solamente sui due principali composti dell'aria ambiente, cioè ossigeno ed azoto.

Le misurazioni riportate in fig. 39 e in tab. 8 sono state effettuate il 13/09/11 tra le 09.30 e le 16.30 (20 misurazioni).

Tabella 8: Misurazioni in aria ambiente 13/09/11

	Val. Min	Val. Max	Val. Medio	Dev. Std.
Ossigeno	20,37%	20,84%	20,56%	0,13%
Azoto	75,93%	78,32%	77,25%	0,35%

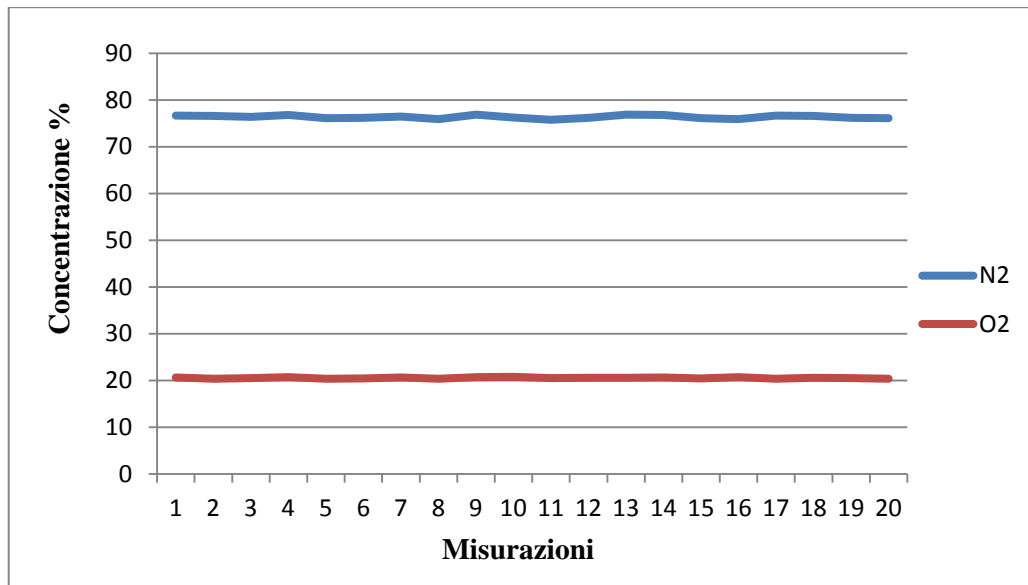


Figura 39: Misurazioni in aria ambiente 13/09/11

Dopo un numero sufficiente di tarature, il gascromatografo dimostra una buona stabilità ed i valori rilevati di ossigeno ed azoto rimangono pressoché costanti, con una maggior deviazione per l'azoto.

6.2 Prove sull'umidità dell'aria

Sono state poi realizzate molteplici analisi sull'umidità ambientale, in diverse condizioni operative. Ciò è servito per verificare la capacità dello strumento di rilevare determinate frazioni molari di acqua, in attesa, con le opportune modifiche all'apparecchio, di poter realizzare vere e proprie misure umide con elevati tenori di acqua su tutte le colonne.

Prima di poter effettuare le misure sull'umidità ambientale, è stato necessario tarare lo strumento; è stata calcolata la frazione molare di acqua in ambiente, per una determinata umidità relativa RH e temperatura di bulbo secco, attraverso l'eq. (2.1). Tale valore è stato quindi associato, attraverso il processo

di taratura con MC TUNE, al picco rilevato dallo strumento. Tale picco, come si vede in fig. 40, ha un RT di circa 104 s e presenta una forma molto particolare.

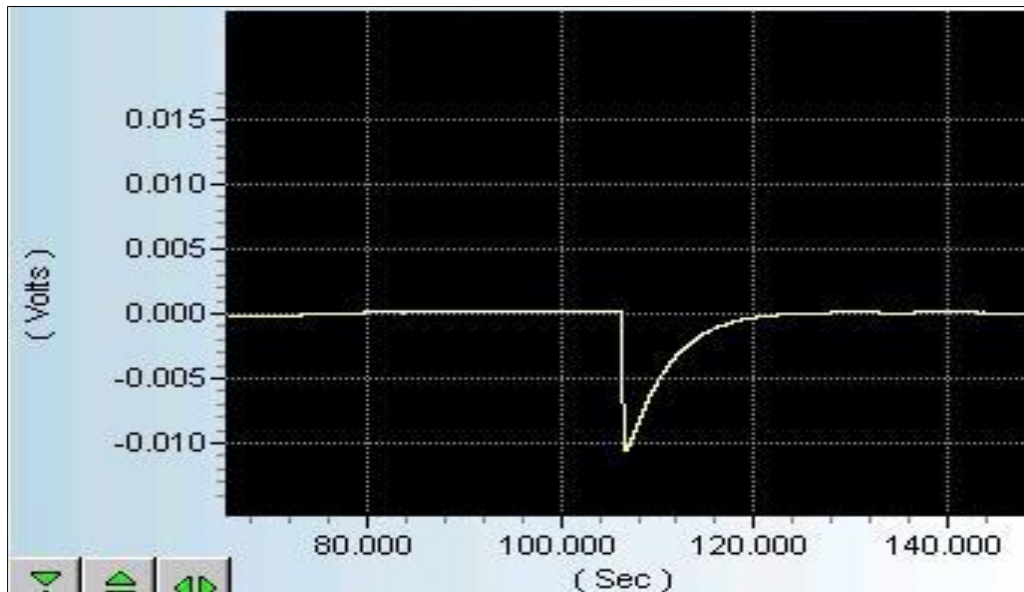


Figura 40: Cromatogramma con picco dell'acqua

Dopo il processo di taratura, lo strumento è effettivamente in grado di calcolare la frazione molare di acqua presente nell'aria.

Si ricorda che la colonna preposta al rilevamento dell'acqua è la C (PPQ).

Il calcolo del reale tenore di acqua in ambiente permette anche di chiudere molto vicino a 100 il bilancio complessivo dei composti dell'aria; se questo bilancio è confermato, si ottiene una riprova della buona stabilità nel rilevamento anche di ossigeno ed azoto.

I dati riportati in fig. 41 sono stati rilevati dallo strumento il 14/10/11 tra le 10.30 e le 14.00, quindi al variare della temperatura ambientale (55 misurazioni).

Tabella 9: Misurazioni umidità ambientale 14/10/11

	Val. Min	Val. Max	Val. Medio	Dev. Std.
Acqua	0,84%	1,01%	0,91%	0,05%
Ossigeno	20,41%	20,69%	20,56%	0,09%
Azoto	75,96%	78,64%	77,13%	0,34%
Totale	97,8%	99,45%	98,89%	0,42%

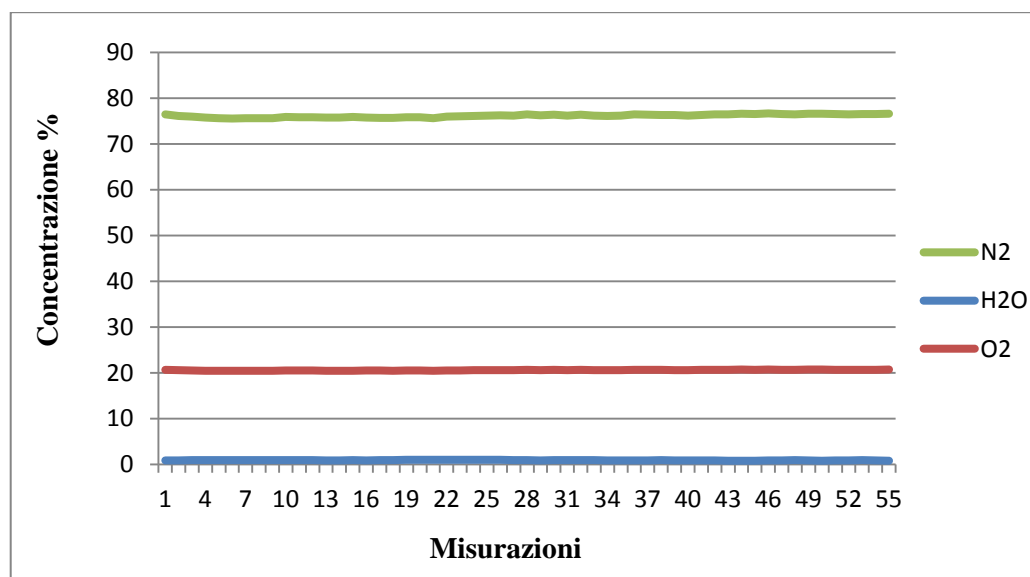


Figura 41: Misurazioni umidità ambientale 14/10/11

La RH misurata variava tra il 35% ed il 40% e la T° tra i 20 ed i 24°C.

Dalle misurazioni riportate si ritrova innanzitutto la stabilità dei dati di ossigeno ed azoto; anche la concentrazione di acqua rilevata mostra una buona stabilità, con una media attorno allo 0,9%, con piccole fluttuazioni, anche al variare della temperatura ambientale.

Si precisa, infatti, che al variare della sola temperatura cambierà il valore dell'umidità relativa RH, mentre l'umidità specifica, che è strettamente correlata alla frazione molare, rimarrà costante. La frazione molare di acqua rilevata dallo strumento varia quindi, solo se è variato contemporaneamente il

valore di umidità specifica in aria. Il gascromatografo dimostra di non essere, dunque, influenzato da una variazione della RH, poiché lavora solo in termini di frazioni molari.

In fig. 42 sono riportati in dettaglio i valori di concentrazione di acqua rilevati nelle misurazioni del 14/10/11 (le oscillazioni deriveranno da effettive variazioni dell'umidità specifica e in parte dall'accuratezza dello strumento).

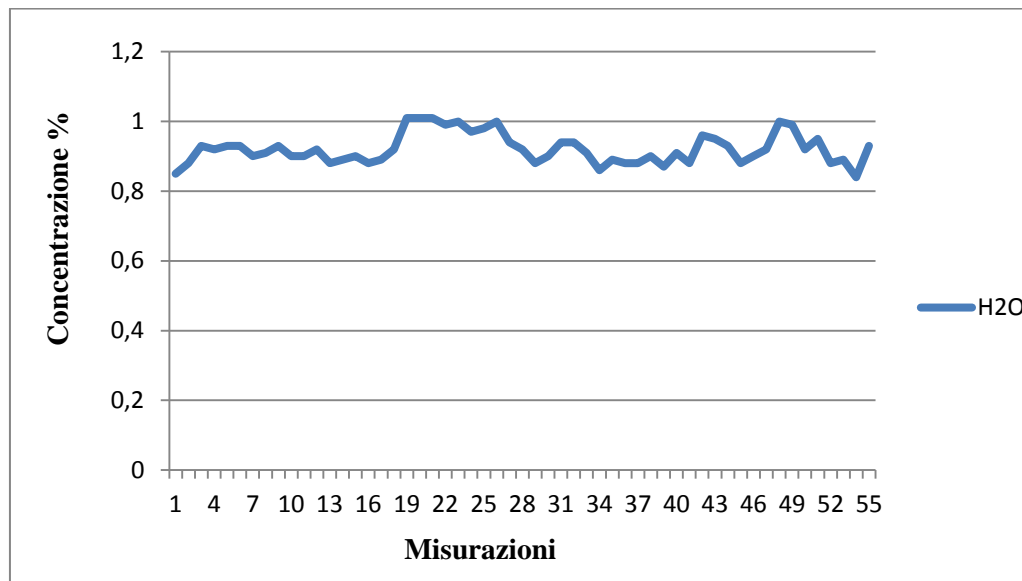


Figura 42: Dettaglio misurazioni dell'acqua 14/10/11

In tab. 9 è riportata la voce *Totale*, calcolata come somma delle concentrazioni dei 3 componenti. Come si vede, il valore è sempre molto vicino al 100% e ciò conferma, oltre alla bontà dello strumento, anche l'efficacia delle tarature effettuate su ossigeno, azoto ed acqua.

Il bilancio è sempre di poco inferiore al 100%, a causa delle sostanze che non sono state analizzate in aria (come l'argon), che se calcolate farebbero chiudere al 100% questo bilancio.

6.2.1 Prove in diverse condizioni

Sono state effettuate diverse campagne prova sull'umidità dell'aria in diverse giornate e nell'arco di alcune ore, con la programmazione automatica del software MC-Plan.

In tab. 10 ed in fig. 43 sono riassunte le misurazioni effettuate il giorno 12/10/2011 tra le 10.30 e le 12.30 (una misurazione ogni 5 minuti), ad una temperatura attorno a 22°C ed una RH = 55 ÷ 60%

Tabella 10: Misurazioni 12/12/2011

	Val. Min	Val. Max	Val. Medio	Dev. Std.
Acqua	1,33%	1,511%	1,37%	0,04%
Ossigeno	20,48%	20,63%	20,55%	0,04%
Azoto	76,32%	78,35%	77,18%	0,21%
Totale	97,82%	99,35%	98,81%	0,23%

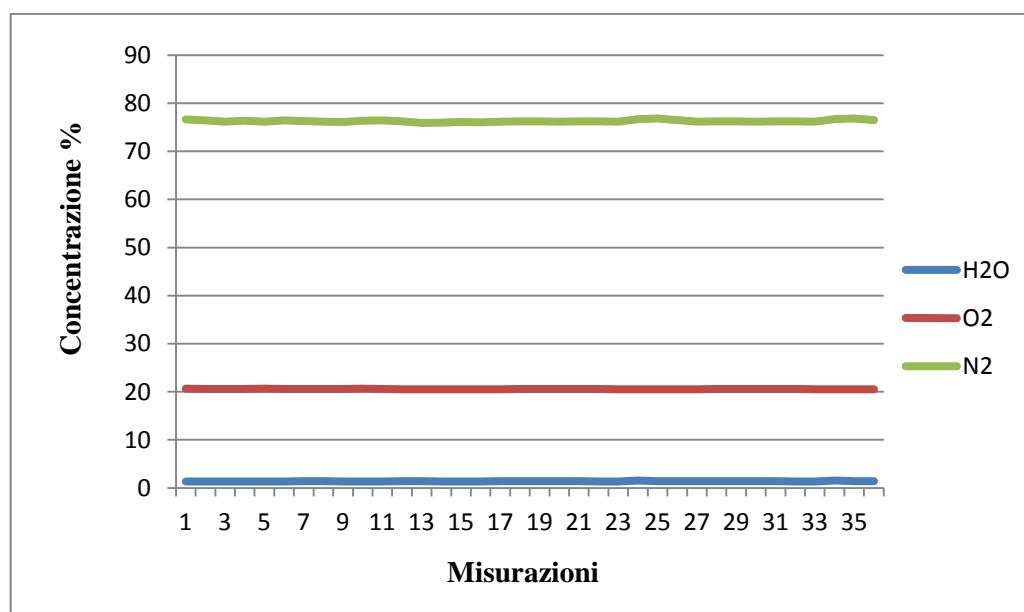


Figura 43: Misurazioni 12/10/2011

Le successive misurazioni, riportate in tab. 11 ed in fig. 44, sono state rilevate il 19/10/2011 tra le 09.30 e le 12.00, ad una temperatura attorno a 21°C ed una RH = 70 ÷ 80%

Tabella 11: Misurazioni 13/10/2011

	Val. Min	Val. Max	Val. Medio	Dev. Std.
Acqua	1,784%	2,15%	1,953%	0,12%
Ossigeno	20,36%	20,88%	20,62%	0,16%
Azoto	76,22%	78,48%	77,12%	0,61%
Totale	98,39%	99,99%	99,03%	0,62%

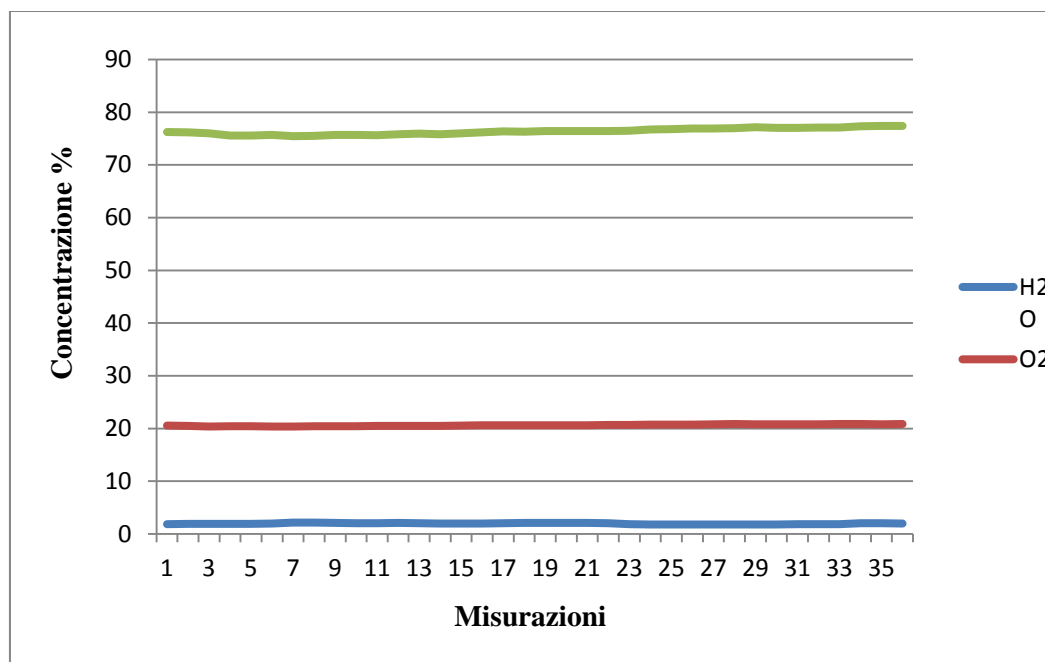


Figura 44: Misurazioni 13/10/2011

Nei dati di entrambe le giornate si ritrova una marcata linearità di misura, con una maggiore deviazione standard, per l'acqua, rilevata il 13/10/2011.

6.2.2 Prove oltre il punto di rugiada

Il giorno 15/09/2011 sono state eseguite una serie di misurazioni sull'umidità ambientale in condizioni oltre il punto di rugiada⁴. Partendo da una $T^\circ = 26^\circ\text{C}$ con $\text{RH} = 47\%$, cui corrisponde una temperatura di rugiada di $13,8^\circ\text{C}$, è stato azionato il refrigeratore in cui passa l'aria prima di entrare nel gascromatografo, impostando temperature via via decrescenti sotto i 13°C .

Oltre la temperatura di rugiada, una frazione sempre più consistente di acqua condenserà, rimanendo all'interno del refrigeratore.

I valori medi restituiti dallo strumento e calcolati con 7 misurazioni per ogni temperatura sono riportati in tab. 13.

Tabella 12: Concentrazioni di acqua oltre il punto di rugiada

T [$^\circ\text{C}$]	Concentrazione Acqua %
13	1,53
10	1,24
5	0,91
0	0,63

In fig. 46 sono riportate le curve che rappresentano l'andamento decrescente della concentrazione di acqua al diminuire della temperatura oltre il punto di rugiada, costruite separatamente con i dati restituiti del gascromatografo (curva GC) e con quelli teorici calcolabili con l'eq. (2.1) (curva ASHRAE).

⁴ La temperatura di rugiada, o *dewpoint*, è la temperatura alla quale l'aria raggiunge le condizioni di saturazione ($\text{RH} = 100\%$); questa temperatura è maggiore, a parità di temperatura a bulbo secco, al crescere dell'umidità relativa: tale risultato è facilmente spiegabile visto che l'aria a maggiore umidità relativa necessita di un minore raffreddamento per giungere a saturazione.

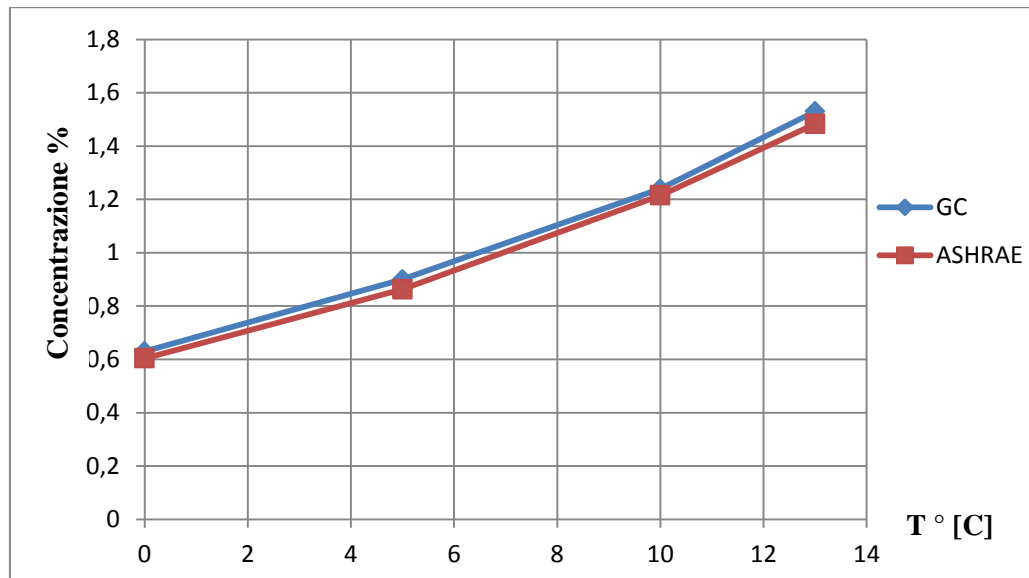


Figura 45: Confronto tra i dati del GC e quelli teorici ASHRAE

In fig. 46 si nota l'andamento molto simile tra le due curve e la quasi coincidenza di alcuni punti, a testimonianza della buona stabilità del gascromatografo nel rilevare basse concentrazioni di acqua, dopo una corretta taratura.

Dopo aver verificato sia l'efficacia del gascromatografo nell'identificare basse concentrazioni di acqua, sia la validità del sistema refrigerante nel far diminuire la temperatura della miscela aria umida al di sotto della temperatura di rugiada, sono state effettuate altre misurazioni di questo tipo.

Il giorno 10/10/2011 sono state realizzate diverse misurazioni, dapprima sull'aria ambiente a circa 20°C e con una RH = 60% circa e successivamente, azionando il refrigeratore, ad una temperatura molto al di sotto del *dewpoint* (che è pari a 12°C). In fig. 47 sono riportate queste misurazioni.

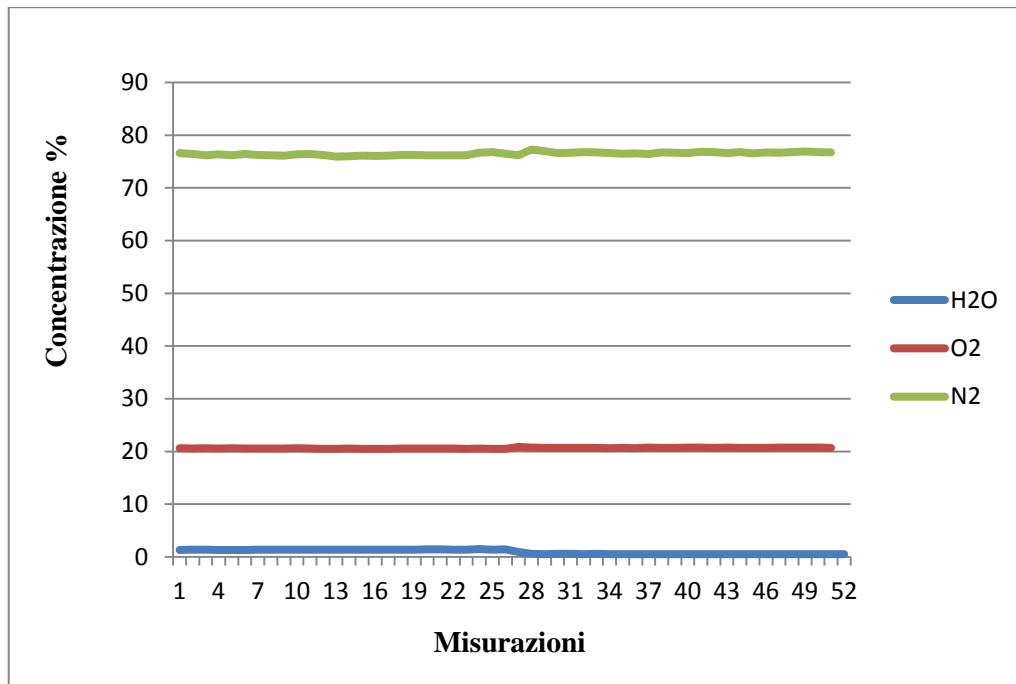


Figura 46: Misurazioni 10/10/2011

Dalla fig. 47 si nota che verso la 26° misurazione, momento in cui è stato attivato il refrigeratore a circa 0°C, si ha un calo della concentrazione di acqua e un contemporaneo lieve aumento di azoto e ossigeno (in figura è visibile un gradino nelle 3 curve in corrispondenza di quella misurazione).

La sensibile diminuzione del tenore di acqua, dall'istante in cui viene azionato il refrigeratore, è apprezzabile nel dettaglio in fig. 47. Come si vede, il valore di concentrazione di acqua misurato cala bruscamente da circa 1,4% a 0,6%, per assestarsi dunque attorno a questo valore, con le solite piccole oscillazioni.

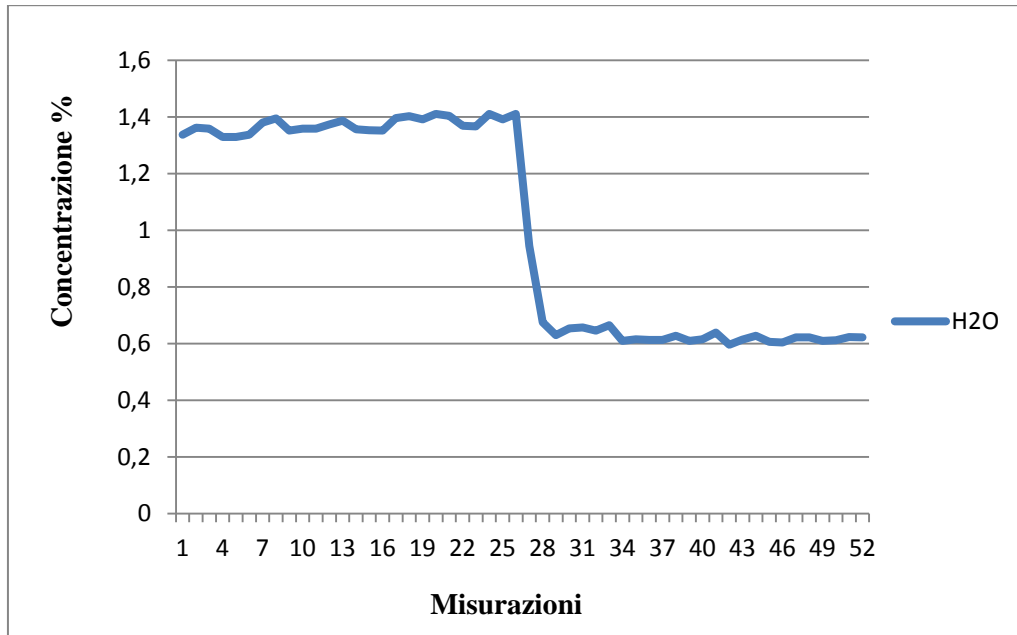


Figura 47: Dettaglio misurazioni 10/10/2011

In tab. 13 ed in fig. 48 sono riassunti, infine, i risultati di una campagna di misura effettuata il giorno 24/10/2011 con il refrigeratore sempre acceso ed impostato sotto la temperatura di rugiada.

Tabella 13: Misurazioni oltre il dewpoint 24/10/11

	Val. Min	Val. Max	Val. Medio	Dev. Std.
Acqua	0,61%	0,725%	0,64%	0,05%
Ossigeno	20,40%	20,84%	20,51%	0,08%
Azoto	76,05%	77,83%	76,96%	0,21%
Totale	97,37%	98,96%	98,17%	0,62%

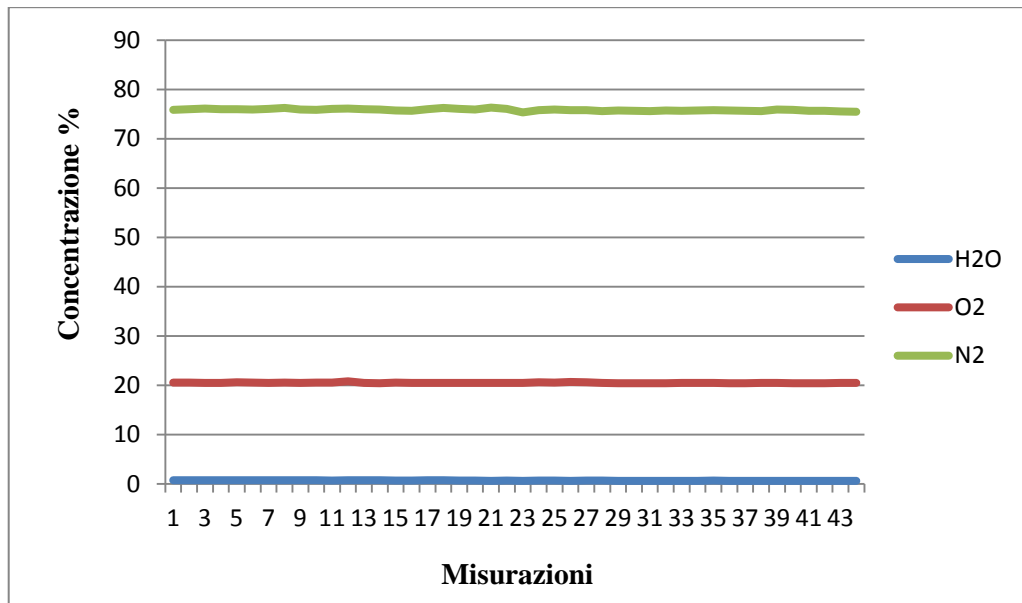


Figura 48: Misurazioni oltre il dewpoint 24/10/2011

6.3 Applicazione del metodo psicrometrico a 45°C

Per concludere, si riportano i risultati delle misurazioni effettuate con il metodo psicrometrico; dunque aria umida satura a circa 45°C che viene inviata al gascromatografo.

Poiché non si dispone ancora di iniettori riscaldati e le colonne A e B sono risapute fortemente allergiche alla presenza di acqua liquida, la corrente di aria umida satura viene inviata solamente alla colonna C.

Queste prove sono state realizzate il giorno 02/12/2011. I valori della frazione molare di acqua in una corrente di aria satura a circa 45°C, da associare al picco nel cromatogramma dello strumento, sono stati ricavati con Aspen Plus®.

Tale programma era già stato utilizzato nel cap. 4, proprio per ricavare i valori della frazione molare di acqua in aria, con umidità relativa del 100% e sopra i 30°C. In tab. 14 sono riportati questi valori.

Tabella 14: Frazioni molari di acqua in aria umida a saturazione

T [°C]	30	35	40	45	50	55	60
X _w %	3,495	4,686	6,215	8,159	10,606	13,659	17,437

In realtà lo strumento presenta una criticità, già rilevata in precedenza, che non ci ha permesso di effettuare misurazioni accurate e nemmeno di associare con precisione i valori della tab. 14 ai picchi dello strumento: ovvero gli iniettori delle colonne non sono riscaldati e quindi una certa quantità di acqua in ingresso alle stesse condenserà prima di essere analizzata. Se nella colonna C tale fenomeno non crea eccessivi problemi allo strumento, rimane però il problema che la concentrazione di vapore d'acqua analizzato dall'apparecchio, sarà minore di quella prodotta nel saturatore. L'acqua condensata sarà tanto maggiore, quanto più elevata è la differenza di temperatura fra la corrente di aria umida e l'ambiente.

Non ci è possibile, dunque, conoscere con precisione le condizioni di temperatura in ingresso alle colonne e nemmeno l'effettiva concentrazione di acqua (allo stato di vapore) che viene misurata dallo strumento, rendendo vano il tentativo di effettuare una taratura precisa.

Tale problema ci è stato confermato anche dalla ditta Pollution (che ci ha inoltre riferito che la colonna C non è lineare⁵), la quale dovrebbe provvedere a

⁵ La linearità è la proprietà di uno strumento di misura di dare in uscita (lettura) valori che possano mettersi in relazione lineare con la grandezza da misurare (misurando). Uno strumento non lineare darà in uscita un valore non proporzionale al misurando in ingresso.

fornire degli appositi riscaldatori con cui circondare i condotti interni dello strumento diretti verso gli iniettori ed ovviare in questo modo all'inconveniente.

In fig. 48 è evidenziato il condotto dello strumento da riscaldare.

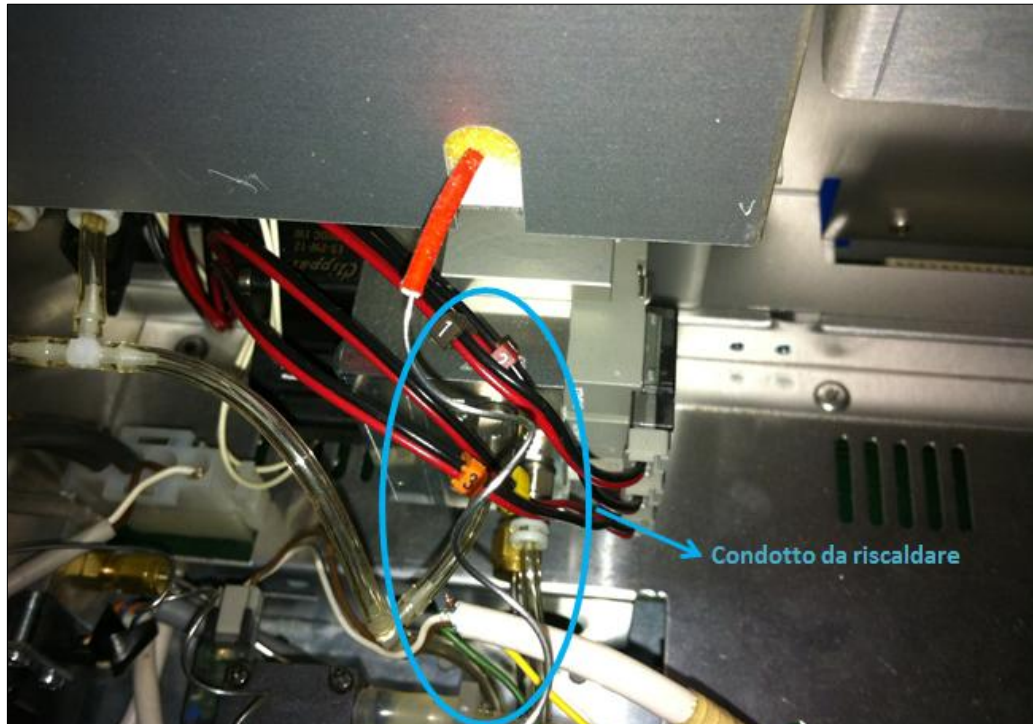


Figura 49: Condotto interno da riscaldare

Nel momento in cui questo problema sarà risolto e con una termocoppia sarà possibile conoscere le condizioni precise in ingresso alla colonna di misura, diverrà possibile realizzare una taratura precisa con il metodo psicrometrico a qualunque temperatura, anche sopra i 30°C.

Le prove realizzate il giorno 02/12/2011 sono servite, dunque, a verificare l'efficacia qualitativa del metodo psicrometrico. Le misurazioni sono state effettuate con una temperatura nell'ambiente (riscaldato) di circa 26°C ed una temperatura nel saturatore impostata a 45°C, dal quale l'aria esce al 99,5% di umidità relativa; grazie alla validità dei riscaldatori flessibili, la temperatura dell'aria umida in ingresso allo strumento si mantiene attorno a 40°C.

Abbiamo verificato con una serie di misure che, inviando aria saturata a circa 40°C, la concentrazione di acqua rilevata dallo strumento aumenta dai valori ambientali, fino a raggiungere, con un asintoto orizzontale, frazioni molari verosimili e confrontabili con quelle di tab. 14 a 40°C .

Le misurazioni sono riportate in fig. 50.

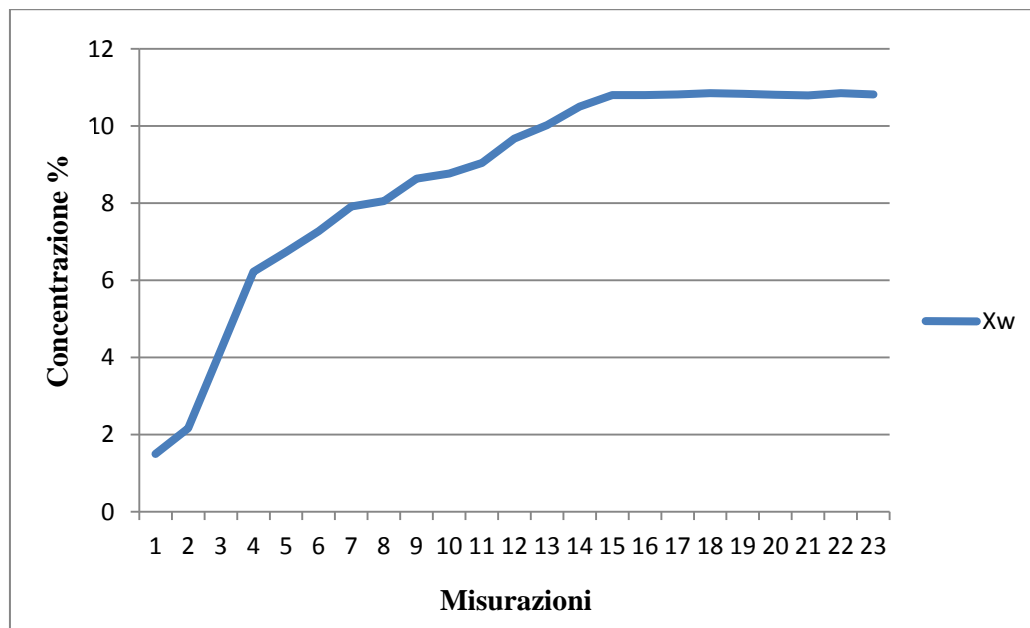


Figura 50: Metodo psicrometrico 02/12/2011

Dalla fig. 50 si nota che dopo circa 15 misurazioni con il saturatore acceso, lo strumento raggiunge un asintoto attorno al 10,8% (numero puramente indicativo) che è un valore di concentrazione di acqua compatibile con le condizioni di umidità e temperatura in ingresso (sempre ricordando che si stanno utilizzando tarature ASHRAE e non di Aspen Plus[®]). Ciò testimonia l'efficacia della strumentazione utilizzata per il metodo psicrometrico, con cui effettivamente si riesce a formare una miscela di aria umida pressoché satura e con una temperatura circa costante lungo i tubi riscaldati.

Quando saranno messe in atto le modifiche al gascromatografo, sarà possibile stimare con precisione sia la temperatura della miscela in ingresso alla colonna,

sia la reale frazione molare di acqua, realizzando così una precisa taratura dello strumento. La non linearità della colonna C imporrà poi di effettuare diverse tarature, per ogni intervallo di temperatura.

Le prove sono state realizzate, come già detto, con una temperatura ambientale di 26°C, ma ciò non garantisce che nemmeno una minima frazione di acqua non condensi lungo il condotto evidenziato in fig. 49; si ribadisce ancora una volta, dunque, che misurazioni più precise potranno essere completate solo quando saranno poste in essere le modifiche alla macchina, prima descritte.

Dopo le misurazioni mostrate in fig. 50, è stato spento il saturatore, per vedere dopo quanto tempo il gascromatografo si riporta alle condizioni di partenza, restituendo il valore di frazione molare di acqua nell'aria ambiente. In fig. 51 sono riportate le misurazioni effettuate.

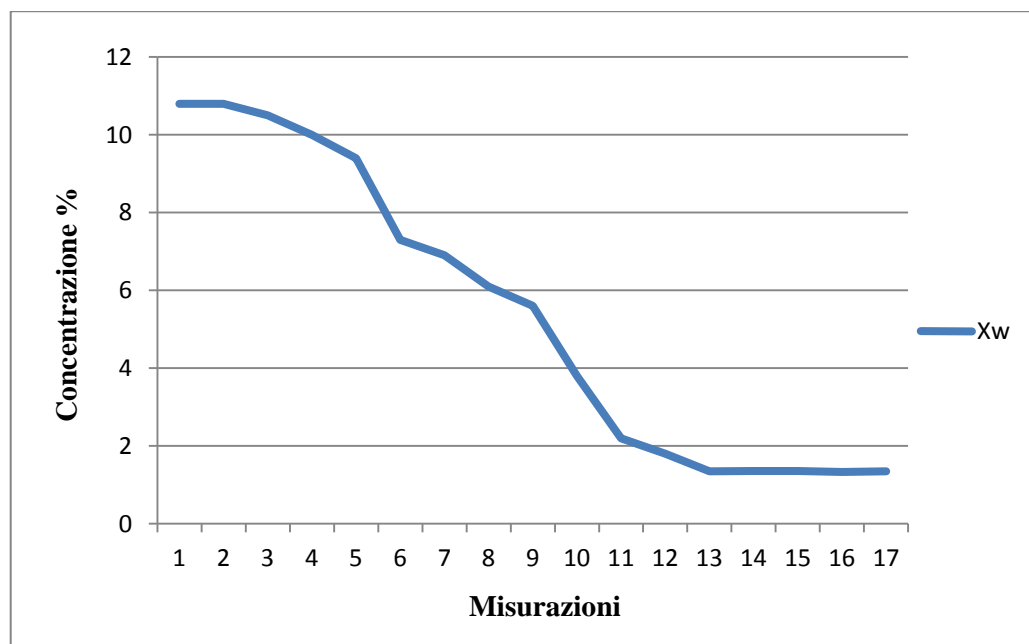


Figura 51: Misurazioni dopo spegnimento saturatore

Dalla “discesa” mostrata in fig. 51 si nota che lo strumento impiega circa 15 misurazioni, effettuate in 45 minuti, per restituire il valore corretto dell'acqua in ambiente (circa 1,3%); quando si analizza vapore d'acqua, quindi, a differenza

che con qualsiasi altro gas, bisogna attendere un tempo maggiore per “pulire” i condotti dello strumento, riportarlo alle condizioni iniziali e renderlo così pronto ad effettuare nuove misurazioni.

In fig. 50 si può notare che bisogna realizzare circa 15 misurazioni anche per rilevare la concentrazione di acqua presente nella corrente di aria umida prodotta dal saturatore, con il metodo psicrometrico, raggiungendo così l’asintoto orizzontale.

6.4 Conclusioni

Il gascromatografo dimostra di essere in grado di effettuare, con una certa stabilità e ripetibilità, misure sull’umidità ambientale a differenti temperature e di poter rilevare la frazione molare di acqua presente in un determinato campione.

Le prove effettuate hanno dimostrato l’efficacia della strumentazione scelta per il metodo psicrometrico e dei calcoli svolti.

Quando saranno apportate le modifiche necessarie allo strumento, sarà poi possibile tararlo accuratamente con il metodo psicrometrico e renderlo capace di analizzare la concentrazione di acqua presente in ogni miscela, a qualsiasi temperatura, come ad esempio in una corrente di fumi saturi di acqua.

Appendice: Incertezza tipo composta

Le equazioni di calcolo dell'incertezza utilizzate in questo lavoro sono state ottenute dalla LINEA GUIDA — CQA/LNG.02.012, che definisce la metodologia di base per la stima dell'incertezza di misura nell'ambito delle attività sperimentali di prova e di taratura eseguite da Strutture aderenti al Sistema Qualità Politecnico.

A.1 Il modello matematico

In un processo di misura il legame tra misurando, o grandezza di uscita Y e le N grandezze in ingresso X_i che lo influenzano è in generale esprimibile tramite un modello matematico, descrivibile mediante una rappresentazione funzionale del tipo:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_N) + \delta \quad (\text{A.1})$$

dove la quantità δ , di valore non noto a priori, può essere introdotta per tenere conto del limite intrinseco di incompletezza del modello matematico nella rappresentazione del processo di misura.

A.1.1 Stima delle grandezze in ingresso e del misurando

Il processo di misura può fornire solo una stima y del valore del misurando Y . Questa stima y si ricava a partire dalla eq. (A.1), utilizzando stime di ingresso x_i per i valori delle N grandezze in ingresso X_i .

La stima di uscita y è data da:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) + \delta' \quad (\text{A.2})$$

dove δ' rappresenta la stima di δ .

Le stime in ingresso, a seconda del tipo di grandezza X_i , sono ottenute nei seguenti modi:

- sulla base di distribuzioni di probabilità: nel caso in cui sia nota la distribuzione di probabilità che descrive la variabilità dei valori attribuibili alla generica grandezza in ingresso X_i , se ne assume come stima x_i la quantità:

$$x_i = \int_{-\infty}^{+\infty} p(x)x dx \quad (\text{A.3})$$

dove $p(x)$ rappresenta la funzione di densità di probabilità⁶ associata alla distribuzione della grandezza in ingresso X_i ;

- sulla base di processi di misure ripetute: si può assumere come migliore stima della grandezza in ingresso la media campionaria:

⁶ La funzione di densità di probabilità $p(x)$ è la derivata, quando esiste, della funzione cumulativa $P(x) = \Pr(\alpha \leq x)$, la quale fornisce, per ogni valore di x , la probabilità che la variabile casuale α sia minore o uguale a x . Per il significato intrinseco di probabilità si ha che: $\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1$.

$$x_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{i,k} \quad (\text{A.4})$$

dove n rappresenta il numero di valori sperimentali $x_{i,k}$ della i -esima grandezza in ingresso X_i ;

- come valore di una singola misura;
- come valore derivante dall'esperienza;
- come valore tabulato.

Per quanto riguarda la quantità δ , quando debba essere introdotta, alla sua stima δ' spesso può essere attribuito un valore nullo, ma ad essa deve essere comunque associato un'incertezza a livello di scarto tipo.

A.2 Determinazione dell'incertezza tipo composta

L'incertezza tipo composta $u_c(y)$ è determinata a partire dalla legge di propagazione dell'incertezza mediante l'espressione:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \mu(x_i, x_j)} \quad (\text{A.5})$$

dove $u(x_i)$ e $u(x_j)$ rappresentano le incertezze tipo associate alle stime delle grandezze in ingresso, y è la grandezza in uscita e le derivate parziali rappresentano i relativi coefficienti di sensibilità, indicati spesso anche con c_i ,

calcolati nel punto di lavoro, ossia in corrispondenza dei valori stimati x_1, x_2, \dots, x_N e $u(x_i, x_j)$ è la covarianza stimata associata a x_i e x_j .

Spesso si indica con $u_i(y)$ il prodotto tra il coefficiente di sensibilità e l'incertezza tipo relativi alla grandezza X_i (dove X_i è la grandezza effettiva in ingresso, mentre x_i è la sua stima).

$$c_i u(x_i) = u_i(y) \quad (\text{A.6})$$

Alternativamente, l'eq. (A.5) può essere scritta nella forma:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j)} \quad (\text{A.7})$$

dove $r(x_i, x_j)$ rappresenta il coefficiente di correlazione, definito come:

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)} \quad -1 \leq r(x_i, x_j) \leq 1 \quad (\text{A.8})$$

A.3 Valutazione di categoria A e B delle incertezze tipo relative alle grandezze in ingresso

La valutazione delle incertezze nella stima della generica grandezza X_i può essere condotta attraverso due modalità, dette rispettivamente di categoria A e di categoria B.

A.3.1 Valutazione di categoria A

Il metodo di valutazione di categoria A dell'incertezza tipo è basato sull'analisi statistica di una serie di n osservazioni indipendenti della grandezza in ingresso eseguite nelle stesse condizioni operative (stesso strumento, parametri d'influenza sotto controllo, etc.).

L'incertezza tipo $u(x_i)$ associata alla stima x_i delle n misure della grandezza in ingresso X_i è rappresentata dal seguente scarto tipo sperimentale:

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - x_i)^2} \quad (\text{A.9})$$

a cui si devono associare $\nu = n - 1$ gradi di libertà (numero di misure indipendenti). L'eq. (A.9) può essere convenientemente utilizzata qualora si abbia un numero di misure $n \geq 1$, ovvero almeno 9 gradi di libertà.

In presenza di una serie storica di misure relative alla grandezza si può utilizzare una stima della varianza cumulata per caratterizzare la dispersione della misura e aumentare sensibilmente i gradi di libertà.

Quindi in tale situazione, nei casi in cui la stima della grandezza in ingresso X_i viene determinata tramite la media campionaria di un piccolo numero n di osservazioni indipendenti, l'incertezza tipo può essere stimata come:

$$u(x_i) = \frac{s_p}{\sqrt{n}} \quad (\text{A.10})$$

dove con s_p si indica lo scarto tipo cumulato come radice quadrata della varianza cumulata.

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m v_i s_i^2}{\sum_{i=1}^m v_i}} \quad (\text{A.11})$$

dove m è il numero di cicli di misure ripetute che caratterizzano lo storico, mentre s_i rappresenta lo scarto tipo sperimentale associato al generico ciclo i -esimo e v_i il rispettivo numero di gradi di libertà (numero di misure indipendenti del ciclo di misura i -esimo).

Si possono verificare situazioni in cui si può ritenere di conoscere a priori la distribuzione continua di probabilità che descrive la variabilità dei valori sperimentali di misura della grandezza in ingresso X_i . Le conoscenze pregresse si possono fondare sull'esperienza o su di uno storico relativo alla misura, se disponibile e affidabile, o ancora sulla base di dati riportati in letteratura.

A.3.2 Valutazione di categoria B

La valutazione di categoria B dell'incertezza tipo si fonda sulla base di un giudizio scientifico di tutte le informazioni utili sulla possibile variabilità di X_i .

Le informazioni per la stima di incertezze tipo $u(x_i)$ che rientrano propriamente in questa categoria possono derivare da:

- dati di misure precedenti;
- esperienza o conoscenza generale del comportamento e delle proprietà di materiali o strumenti di interesse;

- specifiche tecniche del costruttore;
- dati forniti da certificati di taratura;
- valori di riferimento dalla letteratura.

L'incertezza tipo è poi calcolata come la radice quadrata della varianza.

A.4 Correlazioni tra le grandezze in ingresso

Due o più grandezze in ingresso si dicono correlate quando non sono tra loro statisticamente indipendenti, ovvero si ha in qualche modo una mutua dipendenza.

Qualora siano presenti e significative, le correlazioni tra grandezze in ingresso non possono essere ignorate.

Si può determinare la covarianza sperimentale di categoria A, ad esempio, tramite la seguente espressione:

$$u(x_i, x_j) = cov(x_i, x_j) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{i,k} - x_i)(x_{j,k} - x_j) \quad (\text{A.12})$$

Bibliografia

- ASHRAE. (s.d.). Psychrometrics. *2009 ASHRAE Handbook - Fundamentals (SI)*.
- Grob, K. (1984). Further development of direct aqueous injection with electron-capture detection in gas chromatography. *Journal of Chromatography*, 1-11.
- Konrad Grob, E. M. (1989). Introduction of water and water-containing solvent mixtures in capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography*, 411-422.
- Konrad Grob, M. B. (1996). Vaporising systems for large volume injection or on-line transfer into gas chromatography: classification, critical remarks and suggestions. *Journal of Chromatography*, 11-23.
- Milano, P. d. (2002, 05 30). Linea guida. *Stima dell'incertezza di misura nell'ambito di attività sperimentali di prova e taratura*. Milano, Mi, Italia.
- MM Mench, Q. D. (2003). In situ water distribution measurement in a polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, 1-9.
- Pollution. (s.d.). Manuale d'uso. *VEGA G-C gascromatografo portatile*.
- Radice, E. (2011). Caratterizzazione sperimentale del micro-gascromatografo VEGA-CG.
- rs-online*. (s.d.). Tratto da rs-online Web Site: <http://it.rs-online.com/>
- Seneco Apparecchiature Scientifiche*. (s.d.). Tratto da Seneco Web Site: <http://www.seneco.it>
- Superchrom*. (s.d.). Tratto da Superchrom Web Site: <http://www.superchrom.it>
- Swagelok*. (s.d.). Tratto da Swagelok Web Site: <http://www.swagelok.com>
- Vaisala*. (s.d.). Tratto da Vaisala Web Site: <http://www.vaisala.com>

Varian, Inc. (s.d.). *User Manual Micro-GC Pro*.

Watlow. (s.d.). Tratto da Watlow Web Site: <http://www.watlow.it>