



# **POLITECNICO**

## **MILANO 1863**

Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria della Prevenzione e della Sicurezza  
nell'Industria di Processo

### **Indagine sperimentale sulla fattibilità di misure interlaboratorio relative al campionamento e alle analisi olfattometriche utilizzando l'impianto Loop**

Relatore: Prof.ssa Selena Sironi

Co-relatori: Ing. Domenico Cipriano

Ing. Marzio Invernizzi

Dott.ssa Elisa Polvara

Tesi di Laurea di: Marco Allegrini

Matricola: 872233

Anno accademico 2018/2019



# INDICE

## Capitolo 1

1 Introduzione .....	7
----------------------	---

## Capitolo 2

2 Stato dell'arte .....	10
2.1 Normativa di riferimento .....	10
2.1.1 EN 13725 .....	10
2.1.1.1 Campionamento .....	11
2.1.1.2 Precisione e accuratezza.....	14
2.1.2 ISO/IEC 17043 .....	16
2.1.3 ISO 13528 .....	19
2.1.4 CEN TC 264 WG 45 .....	22
2.2 Analisi odori .....	24
2.3 Incertezza di misura .....	25
2.3.1 Stima dell'incertezza usando materiali di riferimento.....	26
2.3.2 Campionamento come fonte di incertezza .....	28
2.4 Proficiency test sull'olfattometria dinamica.....	29
2.4.1 Proficiency test con materiali di riferimento.....	31
2.4.2 Proficiency test con campioni ambientali .....	32
2.4.3 Proficiency test con emissione simulata .....	33

## Capitolo 3

3 Materiali e metodi .....	36
3.1 Strumentazione .....	36
3.1.1 Olfattometro.....	36
3.1.2 Gascromatografo .....	38
3.1.2.1 Strumentazione ausiliaria .....	41
3.1.3 Loop.....	41
3.1.3.1 Omogeneità e stabilità .....	47
3.1.4 Sistema di vaporizzazione.....	47
3.1.4.1 Trasferimento di calore .....	50
3.2 Composti .....	52
3.2.1 Scelta dei composti .....	52
3.2.2 Metano .....	53
3.2.3 Formaldeide.....	53
3.2.4 n-butanolo .....	54
3.3 Modello teorico .....	54

## Capitolo 4

4 Risultati .....	58
4.1 Scopo delle prove.....	58
4.2 Svolgimento prove con metano.....	58

4.2.1 Elaborazione statistica e valutazione .....	60
4.2.2 Risultati prove con metano .....	61
4.3 Calibrazione pompe peristaltiche .....	65
4.3.1 Retta di calibrazione peristaltica Masterflex 7550 .....	66
4.3.2 Retta di calibrazione peristaltica ISCO Wiz.....	67
4.4 Svolgimento prove con formaldeide.....	68
4.4.1 Elaborazione statistica e valutazione .....	71
4.4.2 Risultati prove con formaldeide.....	71
4.5 Svolgimento prove con n-butanolo .....	75
4.5.1 Generazione del campione olfattometrico .....	75
4.6 Analisi .....	77
4.6.1 Analisi GC-FID.....	77
4.6.1.1 Calibrazione gascromatografo .....	77
4.6.1.2 Retta di calibrazione per n-butanolo.....	79
4.6.2 Calibrazione FID portatile N.I.R.A. mercury 901 .....	81
4.7 Verifica che il Loop sia inodore .....	83
4.8 Risultati prove con n-butanolo .....	85
4.8.1 Temperatura di vaporizzazione .....	86
4.8.2 Omogeneità del campione generato .....	94
4.8.3 n-butanolo a diverse concentrazioni.....	97

## Capitolo 5

5 Conclusioni .....	100
Indice delle figure .....	4
Indice delle tabelle.....	6
Bibliografia .....	102

## INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: Pompa a vuoto per il campionamento secondo il principio del polmone.....	13
Figura 2: Diagramma Ishikawa delle cause di incertezza in olfattometria .....	26
Figura 3: Schema dell'impianto ESA .....	34
Figura 4: Olfattometro T08 .....	36
Figura 5: GC-FID Master GC- Fast gas chromatograph .....	39
Figura 6: Schema gascromatografo .....	39
Figura 7: Esempio di cromatogramma.....	40
Figura 8: Bag di Nalophan .....	41
Figura 9: Siringa da gas .....	41
Figura 10: Siringa da liquido.....	41
Figura 11: Schema impianto Loop .....	42
Figura 12: Vista d'insieme dell'impianto.....	43
Figura 13: Box di controllo .....	43
Figura 14: Schema del banco pneumatico di diluizione.....	44
Figura 15: Schema evaporatore HovaCAL.....	44
Figura 16: FID N.I.R.A. Mercury 901 .....	45
Figura 17: MCS 100 E .....	46
Figura 18: Schema dei flussi nell'impianto Loop .....	46
Figura 19: Concentrazione di acqua nei bocchelli .....	47
Figura 20: Concentrazione di ossigeno nei bocchelli.....	47
Figura 21: Pompa peristaltica Masterflex 7550; Pompa peristaltica ISCO Wiz.....	48
Figura 22: Scambiatore di calore .....	49
Figura 23: Punto di iniezione dei vapori.....	50
Figura 24: Sistema di vaporizzazione .....	50
Figura 25: Andamento concentrazione di n-butanolo .....	57
Figura 26: Andamento concentrazione di n-butanolo con variazione di portata .....	57
Figura 27: Valori di z-score dei laboratori partecipanti .....	63
Figura 28: Posizione bocchelli rispetto al flusso gassoso.....	63
Figura 29: Metano, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 1 A e 1 B .....	64
Figura 30: Metano, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 2 A e 2 B .....	64
Figura 31: Metano, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 3 A e 3 B .....	64
Figura 32: Metano, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 4 A e 4 B .....	65
Figura 33: Retta di calibrazione pompa peristaltica Masterflex 7550 .....	67
Figura 34: Retta di calibrazione pompa peristaltica ISCO Wiz .....	68
Figura 35: Valori di En-score dei laboratori partecipanti .....	73
Figura 36: Formaldeide, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 1 A e 1 B .....	74
Figura 37: Formaldeide, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 2 A e 2 B .....	74
Figura 38: Formaldeide, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 3 A e 3 B .....	74
Figura 39: Formaldeide, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 4 A e 4 B .....	75
Figura 40: Bocchello per il campionamento.....	76
Figura 41: Retta di calibrazione GC-FID .....	80
Figura 42: Calibrazione GC-FID, confronto n-butanolo liquido e standard da bombola .....	81

Figura 43: Retta di calibrazione FID N.I.R.A.....	82
Figura 44: Verifica risposta del FID N.I.R.A.....	83
Figura 45: Concentrazione di odore misurata rispetto a quella tipica dell'aria ambiente .....	85
Figura 46: Confronto tra valori attesi e misurati nella prova a 270 °C .....	87
Figura 47: Concentrazione di odore misurata nella prova a 270 °C .....	88
Figura 48: Confronto tra valori attesi e misurati nella seconda prova a 270 °C.....	89
Figura 49: Picco del cromatogramma nella prova a 270 °C .....	90
Figura 50: Concentrazione di odore misurata nella seconda prova a 270 °C .....	90
Figura 51: Confronto valori attesi e misurati nella prova a 140 °C.....	92
Figura 52: Picco del cromatogramma nella prova a 140 °C .....	93
Figura 53: Studio omogeneità, valore misurato dal FID N.I.R.A. ....	95
Figura 54: Analisi chimica omogeneità dai bocchelli .....	96
Figura 55: Analisi olfattometrica omogeneità dai bocchelli.....	96
Figura 56: Confronto valori attesi e misurati, campioni a diverse concentrazioni.....	98
Figura 57: Analisi olfattometrica, campioni a diverse concentrazioni.....	99

## INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1: Intervallo atteso del campo di misure delle prove con metano.....	59
Tabella 2: Valori di riferimento metano nelle diverse sessioni .....	61
Tabella 3: Risultati prove con metano .....	62
Tabella 4: Valori retta di calibrazione Masterflex 7550 .....	66
Tabella 5: Valori retta di calibrazione ISCO Wiz .....	67
Tabella 6: Intervallo atteso del campo di misure delle prove con formaldeide.....	69
Tabella 7: Valori di riferimento nell'impianto durante le prove con formaldeide .....	69
Tabella 8: Valori di riferimento formaldeide nelle diverse sessioni .....	70
Tabella 9: Risultati prove con formaldeide .....	72
Tabella 10: Costanti densità n-butanolo del DIPPR .....	78
Tabella 11: Costanti pressione di equilibrio liquido-vapore .....	78
Tabella 12: Valori campioni generati per calibrazione GC-FID.....	79
Tabella 13: Risultati analisi per retta di calibrazione GC-FID .....	80
Tabella 14: Risultati analisi per retta di calibrazione FID N.I.R.A.....	82
Tabella 15: Valori campione generato per verifica FID N.I.R.A. ....	82
Tabella 16: Caratteristiche campioni di bianco generati sull'impianto Loop .....	84
Tabella 17: Risultati analisi dei campioni di bianco generati sull'impianto Loop .....	84
Tabella 18: Caratteristiche campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C .....	86
Tabella 19: Risultati analisi chimica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C .....	87
Tabella 20: Risultati analisi olfattometrica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C .....	88
Tabella 21: Seconda prova, caratteristiche campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C .....	88
Tabella 22: Seconda prova, risultati analisi chimica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C .....	89
Tabella 23: Seconda prova, risultati analisi olfattometrica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C .....	90
Tabella 24: Caratteristiche campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 140 °C .....	91
Tabella 25: Risultati analisi chimica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 140 °C .....	91
Tabella 26: Risultati analisi olfattometrica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 140 °C .....	93
Tabella 27: Analisi omogeneità, caratteristiche campioni generati .....	94
Tabella 28: analisi omogeneità, risultati analisi chimica.....	95
Tabella 29: Analisi omogeneità, risultati analisi olfattometrica.....	96
Tabella 30: Caratteristiche campioni generati a diverse concentrazioni .....	97
Tabella 31: Risultati analisi chimica campioni a diverse concentrazioni .....	97
Tabella 32: Risultati analisi olfattometrica campioni a diverse concentrazioni .....	98

## INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni, si è riscontrato un crescente interesse riguardante la qualità dell'ambiente. Ciò ha portato a riconoscere anche le sostanze odorigene come inquinanti atmosferici. Si parla di inquinamento per indicare “*l'introduzione di sostanze che potrebbero nuocere alla salute umana o alla qualità dell'ambiente, causare il deterioramento dei beni materiali, oppure danni o perturbazioni a valori ricreativi dell'ambiente o ad altri suoi legittimi usi*” come definito dalla Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council; definizione poi adottata in Italia nel D.Lgs 152/2006, Parte II, art. 5.

Per generare una risposta dell'olfatto umano, non è strettamente necessario raggiungere elevate concentrazioni di specie chimiche in aria: alcuni composti odorigeni, infatti, possono essere percepiti anche a concentrazioni molto basse [Laska:1991; Leonardos:1969]. La più bassa concentrazione a cui un odore può essere percepito dal naso umano è la sua *soglia di percezione* (odour threshold, OT) ed è caratteristica di ogni composto. Essa è, nella maggior parte dei casi, inferiore ai limiti tossicologici. Quindi le emissioni odorigene possono essere percepite anche senza raggiungere concentrazioni tali da creare rischi tossicologici e sanitari per la salute dell'uomo [Palmiotto:2014; Capelli:2012; Davoli:2001; Davoli:2012], ma, anche al di sotto di tali concentrazioni, sono causa di effetti negativi che vanno ad incidere sulla qualità della vita. Le conseguenze che possono svilupparsi nella popolazione impattata possono essere: mal di testa, nausea [Knasko:1990], irritazione a naso e gola [Neutra:1991], disturbi del sonno [Susterman:1991], ansia [Frechen:1988, Wilson:1980], depressione [Van Harreveld:2001; Schiffman:1995].

Proprio a causa dei possibili disagi, l'accoglienza verso l'insediamento di nuovi impianti, inseriti in realtà urbane, è sempre più dipendente dall'impatto olfattivo che questi possono generare.

La percezione di odore è un fenomeno complesso dovuto a diversi fattori tra cui percezioni soggettive, interazioni tra molecole, condizioni atmosferiche [Firestein:2001]. Da ciò nasce la necessità di una normativa comune che standardizzi le tecniche di misura della concentrazione di odore e imponga il rispetto di certi valori non più basandosi su sensazioni soggettive ma sfruttando dati oggettivi.

La Normativa Europea EN 13725:2003 “*Air quality- Determination of odour concentration by dynamic olfactometry*” standardizza le procedure per lo svolgimento corretto della tecnica dell'olfattometria dinamica per la misurazione della concentrazione di odore.

L'olfattometria dinamica consente di determinare la concentrazione di odore nel campione prelevato, che viene espressa in unità odorimetriche europee al metro cubo,  $ou_E / m^3$ . L'unità odorimetrica europea sta ad indicare la quantità di sostanza odorigena (n-butanolo) che, quando evaporata in  $1 m^3$  di gas neutro in condizioni normali, provoca una risposta fisiologica in un gruppo di prova, soglia di rilevazione, equivalente a quella provocata da una massa di odore di riferimento europeo, *EROM*, evaporata in un metro cubo di gas neutro in condizioni normali, quest'ultima viene definita come la concentrazione che ha la probabilità del 50 % di essere percepito dai membri del gruppo di prova [EN 13725:2003].

Un passo ulteriore per la valutazione della concentrazione di odore è stato fatto con l'introduzione delle linee guida tedesche VDI 3880 "*Olfattometria- Campionamento Statico*" del 2008. Il documento introduce la standardizzazione delle modalità di campionamento, queste vengono definite come necessarie per la quantificazione dell'odore.

Dal 2017, in Italia è in vigore il "*Testo unico ambientale*" art. 272-bis, che prevede una specifica possibilità per la normativa regionale e per le Autorità Competenti di prevedere misure di prevenzione e limitazione appositamente definite per le emissioni odorigene.

Per questo motivo in Italia sono in vigore leggi regionali in ambito olfattometrico quali: le Linee guida di settore per le emissioni odorigene pubblicate da Regione Lombardia con la Delibera della Giunta regionale n. IX/3018 del 15 febbraio 2012; le Linee guida per la caratterizzazione e il contenimento delle emissioni in atmosfera provenienti dalle attività ad impatto odorigeno emesse dalla regione Piemonte con la DGR n. 13-4554 del 9 gennaio 2017; le specifiche Linee guida adottate dalla Giunta provinciale di Trento con la Delibera n. 1087 del 24 giugno 2016; le Linee guida della regione Puglia con la LR 16 luglio 2018, n. 32 "*Disciplina in materia di emissioni odorigene*", poi dichiarata illegittima per questioni di forma dalla corte costituzionale attraverso la SENTENZA 5 giugno 2019, n. 178; e le Linee guida di Arpae 35/DT "*Indirizzo operativo sull'applicazione dell'art. 272Bis del D.Lgs.152/2006 e ss.mm*" relativa alle modalità di indagine sulle problematiche di odore associate ad attività produttive e impianti industriali operanti sul territorio regionale. Queste sono finalizzate a definire un metodo chiaro per la caratterizzazione delle emissioni odorigene e del loro impatto sul territorio circostante.

Il campionamento svolge un ruolo fondamentale nell'analisi olfattometrica, ma il suo contributo legato all'incertezza di misura non viene, ad oggi, valutato. Infatti, i confronti interlaboratorio attualmente esistenti, cioè quelle prove valutative svolte su uno stesso campione, con il metodo olfattometrico dinamico, si concentrano sull'analisi di campioni generati in laboratorio. Ciò impedisce di considerare il contributo all'incertezza legato al campionamento.

Il presente lavoro di tesi si colloca proprio nell'ambito del campionamento: lo scopo è stato l'indagine della possibilità di sfruttare l'impianto Loop, presente presso la sede di Milano di RSE Spa, per la valutazione di fattibilità di misure interlaboratorio relative al campionamento e alle analisi olfattometriche.

Questo impianto infatti consente di simulare delle emissioni attraverso la produzione di miscele campione a concentrazione nota, contenenti gli inquinanti di interesse [Cipriano:2017].

Le prove effettuate hanno avuto lo scopo di verificare il funzionamento dell'impianto Loop, che consente la simulazione di emissioni da sorgenti fisse [Cipriano:2017], nel generare miscele omogenee con concentrazioni di odore note.

Innanzitutto è stata valutata la possibilità di generare miscele di gas con concentrazioni omogenee di composti organici dal punto di vista chimico.

La seconda fase ha previsto l'utilizzo di n-butanolo per lo studio della concentrazione di odore generata all'interno dell'impianto, affiancando l'analisi olfattometrica a quella chimica.

Lo scopo è stato verificare la possibilità di valutare le prestazioni di precisione e accuratezza dei laboratori in modo più accurato rispetto alla sola analisi di campioni consegnati ai laboratori partecipanti [Van Harreved:1997]. Un ipotetico confronto interlaboratorio svolto sull'impianto Loop permetterebbe infatti di valutare anche la fase di campionamento. La fase di campionamento, che comprende anche il trasporto e lo stoccaggio dei campioni, contribuisce sempre al computo dell'incertezza di misura complessiva [Freeman:2000].

Durante il lavoro di tesi è stata valutata la possibilità di combinare il classico schema per il confronto interlaboratorio della precisione e accuratezza delle analisi, nel quale non viene indagata la fase di campionamento, con le misurazioni reali svolte sul campo, nelle quali non è possibile conoscere la concentrazione di riferimento. Per farlo è stato utilizzato l'impianto Loop per la simulazione di emissioni da sorgenti fisse.

# STATO DELL'ARTE

## 2.1 Normativa di riferimento

Durante il lavoro di tesi ci si è concentrati sull'indagine della possibilità di sfruttare l'impianto Loop, per la valutazione di fattibilità di misure interlaboratorio relativa al campionamento e alle analisi olfattometriche. Questo apre degli scenari futuri sull'organizzazione di confronti interlaboratorio, o proficiency test, per valutare le prestazioni di un laboratorio anche sulla fase di campionamento, non solo sulla fase di analisi del campione. Per farlo è necessario conoscere le norme vigenti che descrivono i metodi seguiti al momento relativamente all'olfattometria ed all'organizzazione di prove di confronto interlaboratorio.

Le normative a cui si è fatto riferimento nel lavoro svolto sono:

- EN 13725 "*Air quality- Determination of odour concentration by dynamic olfactometry*", questa norma descrive il metodo di olfattometria dinamica, utilizzato per effettuare le analisi olfattometriche;
- ISO/IEC 17043 "*Valutazione della conformità - Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio*", la norma specifica i requisiti per la competenza degli organizzatori di prove valutative interlaboratorio e per lo sviluppo e il funzionamento di detti schemi;
- ISO 13528 "*Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison*", la norma fornisce descrizioni dettagliate circa i metodi statistici per gli organizzatori di prove valutative da utilizzarsi per la progettazione di schemi di prove valutative e per le analisi dei dati ottenuti da tali schemi.
- CEN TC 264 WG 45 "*Proficiency emission schemes for emission measurements*", la norma si pone l'obiettivo di fornire una linea guida per l'applicazione della norma ISO 17043:2010 allo specifico campo dei proficiency test per le emissioni inquinanti.

Di seguito vengono riportati a concetti richiamati nelle norme precedentemente riportate e utili ai fini di questo lavoro di tesi.

### 2.1.1 EN 13725

La norma tecnica a cui si deve far riferimento nell'ambito dell'olfattometria dinamica è la UNI EN 13725:2003 "*Air quality- Determination of odour concentration by dynamic olfactometry*". Essa descrive un metodo per la determinazione oggettiva della concentrazione di odori di un campione gassoso mediante l'olfattometria dinamica.

L'olfattometria dinamica sfrutta la sensibilità olfattiva di un gruppo di persone, denominati *panel*, che svolgono la funzione di esaminatori per la misurazione della concentrazione di odore. Al gruppo viene presentata, a concentrazione via via crescente, un campione odorigeno, finché non viene raggiunta la soglia di rilevazione, che viene definita come la concentrazione che ha la probabilità dello 0,5 di essere percepito dai membri del gruppo di prova. A questo grado di diluizione viene associato il valore di  $1 \text{ ou}_E / \text{m}^3$ .

In primo luogo la normativa fornisce una definizione dell'unità di misura  $ou_E$ , Unità Odorimetrica Europea, la quale indica la quantità di una specifica sostanza odorigena evaporata in  $1 m^3$  di gas neutro, nelle condizioni standard di  $20\text{ }^\circ C$  e  $1 atm$ , che è in grado di provocare una reazione dell'olfatto pari a quella provocata da  $123\ \mu g$  di n-butanolo evaporati nella stessa quantità di gas neutro e nelle stesse condizioni. Questa quantità viene presa come riferimento e definita *EROM* (European Reference Odour Mass). Il gas neutro viene indicato come un gas non nocivo per l'uomo e non odorigeno, per tale scopo viene utilizzata aria neutra.

La normativa fornisce anche alcune indicazioni riguardo la fase di campionamento; in particolare riguardo ai materiali di cui devono essere fatti gli strumenti, le tecniche di campionamento da adottare e le metodologie per conservare un campione e fare in modo che non venga contaminato.

I materiali che possono essere utilizzati per le apparecchiature ed i contenitori di campionamento, vengono scelti in base alle loro caratteristiche chimico-fisiche, meccaniche e termiche.

Dovranno quindi rispettare determinate caratteristiche: devono minimizzare la possibilità di interazione tra materiale e campione; devono avere superficie liscia; non emettere odori propri; bassa permeabilità, per evitare la perdita di campione oppure l'ingresso di sostanze esterne che possano diluirlo e contaminarlo. Questi problemi sono tipici dei bag di campionamento e sono noti in letteratura [Koziel:2005, Mochalski:2008]. Nella norma, in riferimento ai materiali da utilizzare per la realizzazione delle apparecchiature di campionamento vengono indicati: politetrafluoroetilene (PTFE, Teflon®); copolimero tetrafluoroetilene-esafuoropropilene (FEP); polietilentereftalato (PET, Nalophan®); acciaio inossidabile e vetro. Mentre per i sacchetti o bag, cioè i contenitori dei campioni, sono indicati: FEP, PET, Nalophan e polivinilfluoruro (PVF, Tedlar).

Nella EN 13715 vengono specificate anche le procedure da rispettare nel trasporto e stoccaggio dei bag. Il campione deve essere mantenuto a temperature non elevate, lontano da fonti di calore e non deve mai essere esposto alla luce del sole. Il tempo massimo che può intercorrere tra il campionamento e l'analisi è di 30 ore.

### **2.1.1.1 Campionamento**

Il campionamento è un passaggio importante del processo di misurazione della concentrazione di odore di un effluente gassoso: esso incide sulla qualità e l'affidabilità del risultato.

Nella norma tecnica di riferimento, la EN 13725, vengono indicati vari metodi di campionamento, a seconda del tipo di olfattometria da applicare. Si possono prendere in considerazione due tipi di campionamento:

- campionamento dinamico;
- campionamento statico, per olfattometria ritardata.

In aggiunta a ciò, anche la sorgente da esaminare condiziona la scelta del metodo [Gostelow:2003; Bockreis:2005]. A prescindere dalle circostanze, si deve utilizzare una metodologia di campionamento definita, condizionando adeguatamente il campione e trasferendolo nell'olfattometro o nel

contenitore in modo tale che il campione prelevato sia rappresentativo del flusso totale di gas da analizzare.

Nel campionamento dinamico, il campione viene direttamente immesso nell'olfattometro, senza conservazione in un contenitore. Questo metodo deve essere applicato solo alle emissioni con un livello di concentrazione costante per tutta la durata del campionamento. Questa tecnica di campionamento si applica ai casi di atmosfere odorigene prodotte da sorgenti che sono, o potrebbero essere, convogliate, come ad esempio per le emissioni da camini.

Il vantaggio dell'olfattometria diretta è che il breve tempo che intercorre tra campionamento e misurazione riduce efficacemente i rischi di una modifica della composizione del campione gassoso tramite reazioni chimiche o assorbimento. In questo modo si ottiene una valutazione immediata dell'effluente. Lo svantaggio dell'olfattometria diretta è che richiede, nelle vicinanze dell'impianto, l'uso di locali di misurazione ventilati al fine di isolare i membri del gruppo di prova dall'ambiente circostante, il quale è sempre in qualche misura odorigeno. Un locale di questo tipo è difficilmente reperibile, soprattutto nelle immediate vicinanze del punto di campionamento e spesso richiede linee di campionamento molto lunghe, le quali possono interferire con il campione provocando: condensa, assorbimento, immissione d'aria.

È stato però verificato che l'olfattometria ritardata migliora l'accuratezza di misurazione ponendo gli esaminatori nelle migliori condizioni ambientali possibili [EN 13725].

Nel campionamento per olfattometria ritardata il campione è raccolto e trasferito in un contenitore, solitamente una sacca in materiale polimerico, per poi essere trasportato al laboratorio dove vengono svolte le analisi. Tale tecnica di campionamento si deve applicare se le condizioni della camera olfattometrica richieste per gli esaminatori non possono essere mantenute sul sito, o per le sorgenti in cui la concentrazione di odore può variare nel tempo. Il campionamento per olfattometria ritardata può essere applicato a tutte le sorgenti che emettono odoranti, che siano diffuse, o che possano essere convogliate per il campionamento.

Nel lavoro di tesi, viene utilizzato un impianto che genera atmosfere sintetiche, il Loop, presente presso la sede di Milano di RSE, il quale può essere considerato come una sorgente puntuale. Si è in presenza di una sorgente puntuale quando l'odore è emesso da un singolo punto, generalmente in maniera controllata attraverso un camino.

Il campionamento di questo tipo di sorgenti, che sono le più stabili e riproducibili, non presenta particolari difficoltà operative e può essere condotto seguendo le disposizioni degli standard esistenti [ISO/DIS 9096, ISO 10870]. La sonda viene inserita direttamente nell'apertura di emissione, in un punto scelto in modo da essere rappresentativo del flusso di effluente attraverso tutta la sezione del camino. Il punto di prelievo deve essere scelto in prossimità della sezione con il profilo di velocità maggiormente uniforme, secondo quanto indicato nella UNI 10169:2001. Per questo l'impianto è dotato di bocchelli standard DN100, i quali permettono di prelevare il campione attraverso un tubo che raggiunge il centro della sezione dell'impianto. Per calcolare la portata di odore dalla sorgente è necessario misurare il flusso emesso dal camino con un metodo standard al momento del prelievo. Quando il gas si presenta molto concentrato, caldo o umido, per evitare la formazione di vapori e

condense, è necessario ricorrere alla prediluizione, mentre se è presente una significativa quantità di materiale particolato sarà necessario inserire un filtro a monte del sistema di raccolta del campione.

Nella normativa EN 13725 vengono consigliati i seguenti metodi per il campionamento nel caso di sorgenti puntuali:

- Il principio del polmone; il bag, collegato alla linea di campionamento attraverso un connettore, viene inserito in un contenitore rigido. Un secondo connettore collega l'interno del contenitore rigido con una pompa a vuoto, come mostrato in Figura 1. Azionando la pompa il contenitore rigido tende a svuotarsi e la depressione che si crea fa sì che il sacchetto si riempia con un volume di campione pari a quello che è stato rimosso dal contenitore. Il gas prelevato entra direttamente nel sacchetto senza contatti con la pompa di aspirazione, ciò impedisce, o almeno minimizza, la possibilità di contaminazione del campione da parte della strumentazione utilizzata per il campionamento [Gostelow:2001].



**Figura 1: Pompa a vuoto per il campionamento secondo il principio del polmone**

- il pompaggio diretto; il campione è pompato direttamente nel bag di campionamento. Si deve fare molta attenzione al fatto che il campione raccolto non sia contaminato da odori precedentemente adsorbiti nel tubo di campionamento e desorbito nel campione. Le linee di campionamento devono essere sostituite fra un campione e l'altro e del gas neutro deve essere flussato nella pompa fino alla rimozione di ogni contaminazione.

La normativa fornisce delle indicazioni anche riguardo la fase di stoccaggio dei campioni prelevati. Esiste, infatti, il rischio di contaminazione del campione, il quale è legato all'intervallo di tempo trascorso tra il campionamento e l'analisi, indicato ad un massimo di 30 ore. Infatti tutti i processi che possono causare il deterioramento degli odoranti campionati progrediscono nel tempo, i principali sono:

- perdite del campione dovute alla permeabilità del contenitore;
- contaminazione del campione;
- contaminazione dovuta ai rilasci chimici del bag;
- decomposizione del campione dovuta ad interazione con ossigeno oppure altri gas reagenti.

Le prime tre categorie riportate sono direttamente influenzate dalla scelta del materiale del bag. Molti studi hanno analizzato i diversi materiali per limitare le possibili contaminazioni [Hansen:2011, Mochalski:2013, Van Harreveld:2003, Coyne:2011, Hsieh:2003]. Generalmente in Europa viene utilizzato il Nalophan.

Inoltre vengono fornite anche indicazioni sulle condizioni in cui i bag devono essere trasportati e conservati. I campioni devono essere mantenuti a meno di 25 °C e non devono essere esposti direttamente alla luce diurna, per evitare reazioni fotochimiche e la diffusione attraverso il bag.

Infine la norma indica anche i momenti in cui prelevare un campione, l'intervallo di tempo tra un campione e l'altro della stessa analisi ed il numero di campioni necessari per una valutazione completa; questi devono essere scelti con attenzione. Per fare ciò si deve considerare la fluttuazione della portata degli odori che si può verificare nel tempo. Quando la concentrazione di odoranti nel flusso di gas è considerata costante, si dovrebbe ottenere una concentrazione media dell'emissione prelevando 3 campioni di punti in momenti casuali nel corso di una giornata. Le fluttuazioni di pochi minuti, invece, possono essere gestite prelevando i campioni su tre periodi di fluttuazione. Periodi di fluttuazione più lunghi possono essere quantificati prelevando campioni nei momenti appropriati durante il ciclo di emissione. Si dovrebbero raccogliere campioni in numero sufficiente a garantire che il flusso di gas odoranti sia correttamente quantificato, tenendo conto di:

- precisione del metodo di misurazione, compreso il campionamento;
- intervallo di confidenza richiesto per raggiungere una conclusione valida nello studio pratico.

#### **2.1.1.2 Precisione e accuratezza**

Nella norma EN 13725, vengono indicati i criteri di qualità per le prestazioni complessive del metodo di misurazione sensoriale. Il rispetto dei criteri di qualità deve essere valutato con prove di prestazione per dimostrare e garantire la conformità su una base regolare. Le prove vengono svolte con materiali di riferimento certificati, *CRM*, per i quali è disponibile un valore di riferimento accettato.

Se un laboratorio è conforme ai criteri di qualità sensoriale complessiva per il materiale di riferimento viene considerato conforme anche per le analisi su altri composti odorigeni. Infatti, se il criterio di qualità viene rispettato per un materiale di riferimento, la normativa prevede l'utilizzo di n-butanolo, tale livello di qualità viene considerato trasferibile alle altre sostanze odorigene [Van Harreveld:1995].

Sono presi in considerazione solo i criteri che si applicano ad accuratezza, esattezza e precisione per i materiali di riferimento. Deve poi essere valutata la precisione, espressa come ripetibilità, per gli odoranti non di riferimento.

Nella norma si fa riferimento ad essi con le seguenti definizioni.

- L'accuratezza viene definita come il grado di concordanza tra un risultato di prova e il valore di riferimento accettato.
- La precisione è la prossimità di concordanza tra i risultati di prova indipendenti ottenuti nelle condizioni prescritte; dipende unicamente dalla distribuzione degli errori casuali e non è relativa al vero valore o al valore di riferimento accettato, rappresenta lo scarto tipo dei risultati di prova.
- L'esattezza è il grado di concordanza tra il valore medio ottenuto a partire da un grande insieme di risultati di prova e un valore di riferimento accettato [ISO5725-1].

Accuratezza e precisione, come definiti dalla norma EN 13725, riguardano solamente il contributo all'incertezza di misura legato alla taratura del panel. Essi, infatti, non devono essere intesi come espressione dell'incertezza di misura, ma come criteri di qualità per le prestazioni.

Per quanto riguarda l'esattezza, essa non deve essere interpretata come un errore sistematico, bias, poiché in questo genere di analisi è intrinsecamente fluttuante. Per questo motivo, e a causa della non additività dello stimolo, la norma vieta la correzione per il bias dei risultati delle analisi.

L'accuratezza riflette sia l'esattezza, errore sistematico, sia la precisione, errore casuale. La sua variabile di prova è  $A_{od}$ .

Innanzitutto viene calcolato l'intervallo di confidenza del 95 % per l'errore sistematico all'interno del laboratorio:

$$d_w - A_w * r \leq \delta_w \leq d_w + A_w * r \quad [1]$$

con  $A_w$  fattore statistico;  $d_w$  è l'esattezza espressa come stima dell'errore sistematico all'interno del laboratorio;  $n$  numero di risultati di prova;  $r$  limite di ripetibilità.

Il criterio per l'accuratezza della concentrazione di odore è:

$$A_{od} = d_w + A_w * r \leq 0,217 \quad [2]$$

La precisione, espressa come limite di ripetibilità deve essere conforme a:

$$r \leq 0,477 \quad [3]$$

ciò comporta che il fattore che esprime la differenza tra due singole misurazioni successive, eseguite sullo stesso materiale di prova in un unico laboratorio in condizioni di ripetibilità, non sia maggiore di un fattore 3 nel 95 % dei casi.

Per verificare che un laboratorio sia conforme ai criteri di accuratezza e precisione, espressa come ripetibilità, le misure delle concentrazioni di odore devono essere eseguite su un materiale di riferimento certificato, usando uno o più livelli di concentrazione, si devono utilizzare almeno 10 campioni.

In un primo momento il limite di ripetibilità  $r$  è calcolato dai risultati di prova, lo scarto tipo di ripetibilità per il laboratorio  $s_r$  è calcolato utilizzando:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_w)^2}{n-1}} \quad [4]$$

Dove  $n$  è il numero dei risultati di prova;  $y_w$  è la media dei risultati di prova;  $y_i$  è il risultato della singola prova. Il limite di ripetibilità  $r$  è quindi calcolato come:

$$r = t * \sqrt{2} * s_r \quad [5]$$

dove  $t$  è un fattore dalla distribuzione  $t$  di Student per  $n-1$  gradi di libertà e un livello di confidenza del 95 % [Lide:1994].

L'errore sistematico all'interno del laboratorio  $\delta_w$  è stimato da:

$$\delta_w = y_w - \mu \quad [6]$$

dove  $y_w$  è la media dei risultati di prova, mentre  $\mu$  è il valore di riferimento accettato.

Per gli odoranti non di riferimento, per i quali non è disponibile alcun valore di riferimento accettato, l'errore sistematico non può essere valutato. Viene invece valutata la precisione, espressa come ripetibilità e come riproducibilità, i risultati devono essere conformi agli stessi criteri validi per i materiali di riferimento.

Per quanto riguarda la ripetibilità le prove sono effettuate eseguendo le misurazioni su campioni identici di odorante in condizioni di ripetibilità. Il calcolo del limite di ripetibilità viene svolto come visto in precedenza.

Per la riproducibilità invece si dovrebbe eseguire un confronto interlaboratorio in cui vengono analizzati campioni identici. La media geometrica delle concentrazioni di odore di tutti i laboratori è quindi da considerarsi come la miglior stima del valore di riferimento.

Utilizzando la migliore stima, l'analisi dell'accuratezza può essere effettuata sulla falsa riga del materiale di riferimento. In questo caso, tuttavia, la precisione è espressa in termini di riproducibilità.

Per eseguire la valutazione dell'esattezza, cioè l'errore sistematico di laboratorio, e della precisione, espressa come riproducibilità, le misurazioni sono eseguite su campioni identici in condizioni di riproducibilità. Tali campioni possono essere prodotti in luogo degli odori ambientali mediante la diluizione di un campione concentrato utilizzando un'apparecchiatura di diluizione tarata. Tali risultati dovrebbero essere ottenuti in una prova di perizia, seguendo le indicazioni della ISO 5725-2.

### **2.1.2 ISO/IEC 17043**

Durante lo svolgimento del lavoro di tesi è stata tenuta in considerazione la normativa riguardante i confronti interlaboratorio. Infatti, si è posta attenzione nel rispettare i requisiti descritti dalla normativa, in particolare per quanto riguarda la generazione del campione da analizzare.

Un confronto interlaboratorio prevede l'organizzazione, l'esecuzione e la valutazione di prove su materiali identici o simili, in base a condizioni prestabilite, identificate da protocolli operativi adeguati. I requisiti da rispettare sono indicati nella norma ISO/IEC 17043:2010 "*Valutazione della conformità - Requisiti generali per prove valutative interlaboratorio*". Questa norma specifica i requisiti generali per la competenza degli organizzatori di schemi di prove valutative interlaboratorio e per lo sviluppo ed il funzionamento di detti schemi. Questi requisiti sono da intendersi generali, per qualsiasi tipo di schema e possono essere utilizzati come base per requisiti tecnici specifici per particolari campi di applicazione.

I confronti interlaboratorio sono gestiti da organizzatori accreditati, noti come *proficiency testing providers (PTP)*. Questa tipologia di prova consiste nell'esecuzione, da parte di diversi laboratori di prove valutative, condotte secondo protocolli operativi adeguati, e nella valutazione dei risultati secondo criteri oggettivi prestabiliti, ad esempio la valutazione attraverso *z-score*.

Le prove valutative interlaboratorio permettono al singolo laboratorio accreditato di valutare le proprie prestazioni attraverso l'analisi di un campione di riferimento, ottenendo un riscontro sull'affinità delle proprie prestazioni o sulla necessità di indagare su potenziali problemi.

La valutazione delle prestazioni dei laboratori di prova sulla base di criteri prefissati fornisce una verifica periodica, obiettiva, indipendente e documentata della qualità delle analisi eseguite di routine. La partecipazione alle prove valutative interlaboratorio è uno strumento di autocontrollo adeguato e indipendente, che aiuta a migliorare la qualità delle prestazioni offerte.

In tal senso, la partecipazione ad un circuito interlaboratorio, e quindi la possibilità di valutare la propria prestazione analitica, offre a ciascuno dei partecipanti l'opportunità di dimostrare in maniera oggettiva le proprie capacità a clienti, fornitori, enti di controllo, enti di accreditamento o autorità di regolamentazione. Infatti la normativa UNI CEN ISO/IEC 17025:2005 "*Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura*", stabilisce che, al fine di dimostrare la propria competenza tecnica e la conformità ai requisiti richiesti per l'accreditamento, i laboratori debbano partecipare a confronti interlaboratorio.

In primo luogo la norma ISO/IEC 17043 indica gli scopi per i quali vengono svolte le prove valutative interlaboratorio:

- valutare prove o misurazioni specifiche e monitorare le prestazioni dei laboratori su base continua;
- identificare problemi e attuare azioni per il miglioramento, qualora i problemi siano correlati, per esempio, a procedure di prova o di misurazione inadeguate, a carenza nell'efficacia della formazione-addestramento e supervisione del personale o alla taratura delle apparecchiature;
- definire l'efficacia e la comparabilità dei metodi di prova o di misurazione;
- garantire maggiore affidabilità ai clienti dei laboratori;
- formare i laboratori che partecipano ai PT in base ai risultati di tali confronti;
- validare le dichiarazioni di incertezza.

L'analisi dei risultati delle prove valutative interlaboratorio deve rientrare nel più ampio riesame del sistema di gestione per la qualità: i dati ottenuti da tali prove forniranno ai laboratori informazioni riguardo la conformità delle loro prestazioni indicando se queste risultano soddisfacenti o se sono emersi potenziali problemi che richiedono le giuste attività di correzione. Sono informazioni che possono essere sfruttate dai laboratori per il miglioramento delle proprie procedure, oppure per confrontare le prestazioni di metodi e strumenti di analisi diversi.

In tal senso, i laboratori devono innanzitutto verificare che lo schema di PT a cui partecipano assomigli quanto più possibile al lavoro di routine del laboratorio stesso, sia in termini di campioni di misura che di materiali di prova e tipologia di analisi.

Per quanto riguarda i campioni generati, che saranno poi analizzati dai laboratori partecipanti, devono essere stabiliti criteri di omogeneità e stabilità. Questi vengono discussi nelle guide ISO 34 e ISO 35 e nella norma ISO 13528. Le procedure per la verifica dell'omogeneità tra i vari campioni generati e della stabilità nel tempo devono essere documentate e condotte ove possibile in accordo ad un definito schema statistico. L'omogeneità deve essere normalmente stabilita dopo la preparazione dei campioni da spedire ai partecipanti. Il materiale di prova deve essere sufficientemente stabile per assicurare che non intervengano cambiamenti durante la conduzione della prova.

Nello specifico la norma ISO/IEC 17043 impone all'organizzatore di:

- stabilire procedure per assicurare che il materiale di prova sia preparato secondo il piano prestabilito;
- stabilire procedure per assicurare l'acquisizione, raccolta, preparazione, manipolazione, disponibilità del materiale di prova;
- assicurarsi che il materiale di prova sia il più possibile simile ai materiali oggetto della normale attività del laboratorio.

All'organizzatore viene anche richiesto di documentare tutte le procedure seguite durante lo svolgimento delle prove, per determinare i valori assegnati ai campioni generati.

Prima dell'inizio della prova l'organizzatore deve documentare il piano di funzionamento del PT specificando gli obiettivi ed il programma. Deve poi fornire ai partecipanti tutte le informazioni necessarie allo svolgimento delle prove. Infatti devono essere fornite dettagliate informazioni sullo schema del PT; inoltre i partecipanti devono essere tempestivamente informati di eventuali cambiamenti avvenuti durante lo svolgimento delle prove.

È fondamentale che i laboratori effettuino le analisi previste dal circuito come se si trattasse di campioni ordinari, cioè senza dare loro un trattamento particolare. In generale i partecipanti possono utilizzare metodi di prova di loro scelta. In alcuni casi l'organizzatore può richiedere che sia usato un metodo specifico. Se i partecipanti possono usare il metodo di loro scelta l'organizzatore deve:

- seguire procedure per il confronto fra risultati ottenuti con differenti metodi;
- prestare attenzione a metodi diversi che possono essere tecnicamente equivalenti e prendere le opportune misure per valutare i risultati congiuntamente.

La normativa dà anche indicazioni riguardo alla presentazione dei risultati raccolti durante la prova valutativa. I risultati di programmi di PT possono essere presentati in forme diverse, in grado di coprire una vasta gamma di tipi di dati e di distribuzioni statistiche. È opportuno però che gli organizzatori analizzino e presentino ai partecipanti gli aspetti principali del modello statistico scelto per quel particolare circuito, in modo che i laboratori possano comprendere meglio le conseguenti valutazioni. Ciò dovrebbe aiutare il laboratorio nell'interpretazione dei risultati.

Nella scelta della tecnica da utilizzare per elaborare i risultati delle prove, è importante che l'elaborazione proposta sia espressamente dichiarata e compiutamente individuata dalle normative di riferimento. Tra queste, la norma internazionale ISO 13528:2015 "*Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison*", fornisce agli organizzatori una descrizione

dettagliata dei metodi statistici di riferimento per organizzare lo schema del proficiency test e per analizzare i dati ottenuti.

Alla conclusione del proficiency test, a tutti i partecipanti viene fornito un resoconto, questo viene chiamato rapporto di prova. Il rapporto di prova deve essere chiaro e comprensibile e includere i risultati forniti da tutti i partecipanti con l'indicazione delle prestazioni individuali.

Il rapporto di prova deve riportare:

- descrizione del materiale di prova compresi i dettagli di preparazione e delle prove di omogeneità e di stabilità;
- i risultati dei partecipanti;
- i dati statistici, come il valore assegnato e lo scarto tipo applicato, e le procedure utilizzate per stabilire questi dati;
- commenti sulle prestazioni dei partecipanti, consigli sulla interpretazione dell'analisi statistica, raccomandazioni basate sull'esito della prova.

### **2.1.3 ISO 13528**

La norma ISO 13528 *“Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison”* nasce con lo scopo di fornire una descrizione dettagliata dei metodi statistici da utilizzare per organizzare uno schema di proficiency test, e per analizzare i dati ottenuti dallo schema.

Le procedure descritte nella norma possono essere applicate per dimostrare che i risultati ottenuti dalle misure dai laboratori incontrino i criteri di performance richiesti nel campo specifico.

Nella normativa sono descritte in particolare:

- linee guida per l'organizzazione di proficiency test, dal punto di vista statistico;
- linee guida per una revisione preliminare dei materiali forniti ai laboratori partecipanti e dei loro risultati;
- determinazione del valore di riferimento e la sua incertezza;
- determinazione dei criteri per la valutazione delle performance;
- calcolo delle performance dal punto di vista statistico;
- metodi grafici per descrivere le performance.

Per quanto riguarda la valutazione delle prestazioni dei laboratori partecipanti, l'approccio originale utilizzato, e ancora in uso in alcuni schemi di PT, era quello di utilizzare test statistici elementari per identificare la presenza di valori anomali. Attualmente, l'approccio più comune, come raccomandato dalla ISO 13528, è quello di utilizzare le cosiddette statistiche robuste in grado di ridurre considerevolmente il contributo dei valori anomali nella stima dei parametri statistici rappresentativi, quali la media, o meglio il valore assegnato e la deviazione standard.

Infatti, la norma ISO 13528:2015 fornisce i modelli statistici per la valutazione delle prestazioni dei singoli laboratori partecipanti. Allo scopo di fornire una valutazione normalizzata delle prestazioni è necessario rendere comparabili tutti i risultati, in modo che il partecipante possa immediatamente apprezzare il significato della valutazione. Nella normativa vengono indicati diversi metodi che possono

essere utilizzati per la valutazione delle performance, questi vengono scelti in base alla tipologia ed agli scopi della prova valutativa.

Uno degli elementi fondamentali per la valutazione statistica delle prestazioni di ogni partecipante consiste nello stabilire due valori di riferimento: il valore assegnato e la deviazione standard. In aggiunta a ciò, per completezza di analisi, generalmente si fornisce anche una stima dell'incertezza di misura.

Diversi metodi possono essere utilizzati per stimare questi valori, non essendovi alcun protocollo standardizzato rigoroso che prevede in dettaglio il modello statistico da utilizzare. In particolare, per la stima del valore assegnato, la ISO 13528 descrive una serie di metodi che possono essere utilizzati:

- valori noti, derivati dalla formulazione del materiale;
- valori di riferimento certificati;
- valori di riferimento, determinati da analisi;
- valori di consenso da laboratori partecipanti esperti;
- valori di consenso dai partecipanti.

Analogamente per la stima della deviazione standard, ovvero una stima della variabilità di una popolazione di dati o di una variabile casuale, vengono descritti nella norma i seguenti approcci:

- valori prescritti, ad esempio derivati da un requisito di legge;
- per percezione, ovvero un livello di prestazione fissato dal coordinatore;
- da un modello generale;
- dai risultati di un esperimento di precisione;
- valori di consenso dai partecipanti.

Un argomento fondamentale nel lavoro di tesi, il quale si concentra in particolare sull'implementazione di un protocollo sperimentale per la valutazione dell'incertezza dovuta al campionamento nei metodi di monitoraggio ambientale, è la verifica che i campioni generati rispettino i criteri stabiliti dalla norma ISO 13528.

Nella norma sono indicati i criteri di omogeneità e di stabilità; questi devono essere rispettati da tutti i campioni sottoposti ad analisi da parte dei laboratori partecipanti. La condizione di omogeneità indica che la caratteristica di interesse debba essere uguale per tutti i campioni generati. La condizione di stabilità, invece, indica che la caratteristica di interesse non debba essere modificata durante tutto lo svolgimento del proficiency test, considerando anche la fase di trasporto, e rimanga costante nel tempo.

Il proficiency test provider deve quindi assicurare che i campioni generati siano sufficientemente omogenei e stabili per l'obiettivo della prova. L'organizzatore deve valutare l'omogeneità e la stabilità usando criteri che assicurino che l'inomogeneità e l'instabilità dei campioni non abbiano effetti negativi sulla valutazione delle performance dei laboratori. La valutazione di queste caratteristiche deve essere svolta utilizzando i seguenti approcci:

- studi sperimentali, oppure metodi sperimentali che garantiscano una valutazione equivalente o migliore;

- esperienza riguardo al comportamento di campioni generati per proficiency test simili;
- valutazione dei risultati dei partecipanti in una prova valutativa per dimostrare la coerenza con le prove precedenti.

La valutazione di omogeneità e stabilità basata sull'esperienza riguardo al comportamento di campioni generati per proficiency test simili, può essere considerato un metodo ragionevole solamente se:

- il processo di produzione dei campioni non cambia in nessun modo che possa influire sull'omogeneità;
- i materiali utilizzati non cambiano;
- non ci sono indicazioni su una eventuale inomogeneità forniti dai test di omogeneità o dai dati dei laboratori partecipanti;
- i requisiti di omogeneità sono controllati regolarmente, per verificare che l'omogeneità raggiunta dal processo di produzione rimanga appropriata.

Nella norma viene anche indicata una procedura da seguire per la valutazione dell'omogeneità:

- innanzitutto deve essere scelta la proprietà da sottoporre alla verifica;
- le analisi devono essere effettuate tutte nello stesso laboratorio ed in condizioni di ripetibilità;
- viene selezionato, in maniera casuale, un gruppo di  $g \geq 10$  campioni;
- ogni campione viene diviso in  $m \geq 2$  porzioni che vengono analizzate;
- viene calcolata: la media  $\bar{x}$ ; la deviazione standard sul singolo campione  $s_w$ ; e la deviazione standard tra i vari campioni analizzati  $s_r$ .

Il lotto viene considerato omogeneo se:

$$s_r \leq 0,3 * \sigma_{PT} \quad [7]$$

Dove  $\sigma_{PT}$  è la standard deviation for proficiency assessment, che rappresenta la differenza accettabile tra il risultato del laboratorio ed il valore assegnato.

Oppure può essere utilizzato un altro criterio basato sull'errore massimo permesso:

$$s_r \leq 0,1 * \delta_E \quad [8]$$

Dove  $\delta_E$  è il massimo errore permesso.

Lo stesso vale per la stabilità del campione, la procedura indicata, in questo caso, è la seguente:

- vengono selezionati  $2g$  campioni, con  $g \geq 2$ ;
- le analisi devono essere effettuate tutte nello stesso laboratorio ed in condizioni di ripetibilità;
- vengono analizzati  $g$  campioni prima dell'inizio del PT;
- i rimanenti  $g$  campioni vengono conservati nelle condizioni in cui verrebbero conservati dai laboratori partecipanti, oppure possono essere conservati in condizioni estreme che potrebbero modificare le caratteristiche del campione;
- vengono analizzati i rimanenti  $g$  campioni dopo la fine del PT;

- si calcolano le medie dei valori ottenuti prima della prova valutativa, e di quelli ottenuti dopo la prova.

Invece di analizzare dei campioni prima dell'inizio del PT, possono essere utilizzati i dati ricavati dal test di omogeneità.

Il lotto viene considerato stabile se:

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,3 * \sigma_{PT} \quad [9]$$

Dove:  $\bar{y}_1$  e  $\bar{y}_2$  sono le medie dei valori ricavati prima e dopo lo svolgimento del proficiency test;  $\sigma_{PT}$  è la standard deviation for proficiency assessment, che rappresenta la differenza accettabile tra il risultato del laboratorio ed il valore assegnato.

Oppure può essere utilizzato un altro criterio basato sull'errore massimo permesso:

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 0,1 * \delta_E \quad [10]$$

Dove  $\delta_E$  è il massimo errore permesso.

#### 2.1.4 CEN TC 264 WG 45

Per poter fornire delle linee guida comuni per l'organizzazione di confronti interlaboratorio riguardanti le emissioni, è stato creato un gruppo di lavoro europeo, CEN TC 264 WG 45, sul tema "*Proficiency emission schemes for emission measurements*".

Il gruppo di lavoro è stato creato con l'obiettivo di fornire una linea guida per l'applicazione della norma ISO 17043:2010 "*Conformity assessment — General requirements for proficiency testing*" allo specifico campo dei proficiency test per le emissioni inquinanti. Infatti, i criteri indicati da questa normativa, e dalla ISO 13528, non possono essere rispettati nel caso di confronti interlaboratorio sulle emissioni.

Nel campo delle emissioni industriali, è presente una grossa limitazione nell'organizzazione di confronti interlaboratorio. Infatti, l'oggetto dell'analisi non può essere conservato staticamente in nessun contenitore in quanto, essendo formato da composti di densità, composizione e comportamento molto differenti, chimicamente reattivi, finirebbero per separarsi in breve tempo, sviluppando tra l'altro reazioni che ne modificherebbero profondamente la stessa composizione.

Questa particolare tipologia di proficiency test, quindi, è sempre stata condotta lavorando presso impianti reali. I campionamenti sono effettuati in campo, senza la possibilità di poterli riprodurre in maniera ripetibile e controllata. Infatti, trattandosi di impianti reali, non si può mai presupporre l'effettiva composizione dell'atmosfera generata e che questa rimanga sufficientemente stabile. Quindi, non può essere escluso che, a seguito delle inevitabili fluttuazioni che possono verificarsi su impianti reali, la composizione delle emissioni non sia variata, sia in termini quantitativi che qualitativi.

Se i confronti interlaboratorio vengono svolti su impianti reali, non è possibile analizzare le performance di nuovi metodi, infatti, non avendo il controllo delle emissioni in uscita dall'impianto,

non è possibile stabilire con sicurezza un valore di riferimento, e quindi se le risposte fornite dalle misure sugli inquinanti siano coerenti con il valore reale. Per questo motivo, durante le prove valutative nelle quali si effettua una misura con un metodo non ancora standardizzato, devono essere condotte misure anche con metodi noti, magari meno precisi o più complicati, che, però, dovranno essere utilizzati come metri di confronto.

Per poter realizzare dei proficiency test riguardanti le emissioni, negli anni passati molti istituti europei hanno cercato di realizzare dei sistemi di prova, ovvero impianti in grado di dare vita a emissioni sintetiche. I principali benefici attesi da tali sistemi sono:

- la possibilità di poter investigare e sviluppare metodi di misura su composti organici e inorganici contenuti nelle emissioni gassose da impianti industriali;
- la possibilità di poter fornire un adeguato supporto alla formazione e all'addestramento del personale incaricato di svolgere tali misure.

È stato creato un gruppo di lavoro, CEN TC 264 WG 45, composto da 22 esperti, proprio con l'obiettivo di unire le esperienze europee nel campo delle prove di intercomparazione sulle emissioni e di proporre un documento in grado di:

- definire i possibili scopi che possono essere raggiunti attraverso l'utilizzo di questi impianti;
- definire, a seconda degli scopi, le richieste minime di qualità che devono essere garantite dall'organizzatore delle prove.

Un principio fondamentale, che sta alla base della fattibilità di questo genere di prove, riguarda gli impianti che si vogliono utilizzare. Lo scopo del gruppo di lavoro, infatti, non è stabilire un preciso design dei benchloops da utilizzare, ma solamente definire i criteri minimi che devono essere rispettati affinché l'impianto fornisca un servizio utile e conforme alle richieste europee. Infatti, gli impianti devono garantire che tutti i partecipanti possano campionare uno stesso gas per tutta la durata dell'esperienza, in modo da permettere la possibilità di poter comparare i risultati prodotti, seppur non esista un valore di riferimento. Questo modifica il concetto originale di omogeneità e stabilità descritto nella ISO 17043, che si rivolge a composti chimici; l'omogeneità va valutata allo stesso istante di tempo tra i diversi punti in cui lavorano i laboratori, mentre la stabilità, ovvero la possibile variazione delle concentrazioni nel tempo, non sono così determinanti, purché l'omogeneità sia rispettata.

Il concetto di materiale di riferimento descritto nella ISO 17043 deve essere interpretato correttamente, in quanto i gas emissivi possono essere creati in modo ripetibile, ma sono e rimangono profondamente instabili, per cui bisogna prestare moltissima attenzione al metodo con cui questi gas sono creati, più che alla loro effettiva composizione.

La principale differenza rispetto ai confronti interlaboratorio tradizionali riguarda il materiale di riferimento. Nei proficiency test usuali, ogni materiale di riferimento deve essere stabile e omogeneo, ciò significa che le loro proprietà devono essere stabili per tutto il tempo del PT e omogenee per ogni campione generato. Ma in questo caso, l'emissione di gas e vapori viene generata costantemente durante tutta la durata della prova, mantenendo le condizioni di temperatura e pressione costanti. Tutti i requisiti di stabilità e omogeneità devono essere trasferiti a tre aspetti:

- i materiali utilizzati per produrre la matrice di gas;
- la geometria del sistema, che permetta ad ogni partecipante di prelevare lo stesso campione;
- la ripetibilità del processo che crea la matrice di gas, per garantire che, partendo da composti noti, il risultato finale rimanga costante.

Altro aspetto è relativo alla presenza di vapore acqueo, il quale è in grado di modificare la composizione della matrice di gas. Questo è anche un fattore che può influenzare il processo di campionamento. Anche se il vapore acqueo non rientra nello scopo del PT, è necessario considerare il suo ruolo.

Il terzo aspetto importante è il diverso significato da attribuire ai concetti di omogeneità e stabilità rispetto ai PT tradizionali. L'omogeneità del materiale di riferimento deve essere inteso come la capacità dell'impianto di fornire la stessa miscela di gas e vapori a tutti i punti di prelievo durante il test. Deve essere anche considerata la possibile contaminazione dovuta alla presenza di campionamenti simultanei. La stabilità deve essere intesa come la capacità dell'impianto di produrre una miscela con composizione costante per il periodo concesso ai laboratori per effettuare il campionamento.

L'omogeneità e la stabilità dell'atmosfera generata devono essere valutate secondo le procedure indicate nella norma ISO 13528. Devono almeno essere valutate le seguenti caratteristiche:

- omogeneità dell'atmosfera generata tra le diverse postazioni fornite ai laboratori per il campionamento;
- influenza del campionamento simultaneo sull'omogeneità dell'atmosfera generata;
- stabilità dell'atmosfera generata nel periodo di campionamento, e stabilità del campione generato nel periodo di analisi;
- stabilità e omogeneità dei materiali utilizzati per generare l'atmosfera.

Queste caratteristiche devono essere garantite per tutte le condizioni di velocità, temperatura e composizione della miscela.

Infine è fondamentale che l'impianto utilizzato permetta la valutazione del valore di riferimento, rispetto al quale vengono valutate le prestazioni dei laboratori partecipanti. Ciò è particolarmente importante quando l'oggetto della prova è la verifica della capacità dei partecipanti di applicare un metodo accreditato rispettando una incertezza fissata.

## **2.2 Analisi odori**

La misura degli odori è un procedimento complesso. Ciò è dovuto a diverse cause tra cui le caratteristiche soggettive delle sostanze odorogene, i fenomeni di dispersione a cui sono soggetti e la complessità delle miscele che devono essere analizzate. In letteratura scientifica sono presenti principalmente tre classi di metodologie per l'indagine olfattometrica [Brattoli:2011].

Le tre classi sono:

- metodi sensoriali che utilizzano soggetti umani per la rilevazione, tra cui l'olfattometria dinamica che fornisce il valore della concentrazione di odore in  $ou_E / m^3$ , cioè il numero di diluizioni con aria neutra necessarie per portare un campione odorigeno alla concentrazione di soglia olfattiva [Schulz:1996];
- metodi analitici o strumentali, tra cui gascromatografia e spettrometria di massa oppure rilevatore a ionizzazione di fiamma, utilizzati rispettivamente per l'identificazione e la quantificazione degli inquinanti atmosferici, forniscono il valore della concentrazione dei composti in *ppm* oppure in  $mg / m^3$ ;
- senso-strumentali, come naso elettronico [Gardner:1994], ma anche GC-MS con porta ODP cioè OlfactionDetection Port [Leland:2001, Friedrich:1998, Lo:2008], permettono la classificazione qualitativa dell'aria e la stima della concentrazione di odore.

La scelta di un metodo in particolare si deve allo scopo della misura, alla frequenza di controllo, alla posizione tra sorgente e ricettore, al tipo di sorgente ed alla natura dell'emissione [Ziemacki:2007].

Nello specifico i metodi storicamente più utilizzati sono: quello sensoriale, quindi l'olfattometria dinamica e quello analitico, ed in particolare la gascromatografia.

## 2.3 Incertezza di misura

L'incertezza di misura è un parametro associato al risultato della misura che caratterizza la dispersione dei valori che potrebbero essere attribuiti ragionevolmente al misurando. La stima dell'incertezza di misura è fondamentale per l'interpretazione dei risultati. La "*Guide to the expression of uncertainty in measurement*", *GUM*, pubblicata dal International organization for standardization [JCGM], fornisce un metodo per valutare l'incertezza di misura associata ad un risultato attraverso un modello del processo di misura. Secondo la guida, per la stima dell'incertezza di misura deve essere elencato ogni elemento correlato alla variazione di misura, e l'incertezza standard di ogni elemento viene calcolata oppure, se non è possibile, stimata. Per la determinazione degli elementi di misura viene comunemente usato un diagramma Ishikawa, detto anche diagramma a lisca di pesce. Quest'ultimo è un diagramma causa-effetto dove vengono elencate tutte le possibili cause a fronte di ogni problema e raggruppate in quattro macro-gruppi: strumenti, manodopera, metodi, materiali.

La misura di odori consiste nella raccolta dei campioni, la selezione del panel e l'analisi dell'odore. Tutti gli elementi che possono influire sulla misura della concentrazione di odore, e che possono essere causa di incertezza, sono descritti nel diagramma a lisca di pesce riportato in Figura 2 [Higuci:2009].

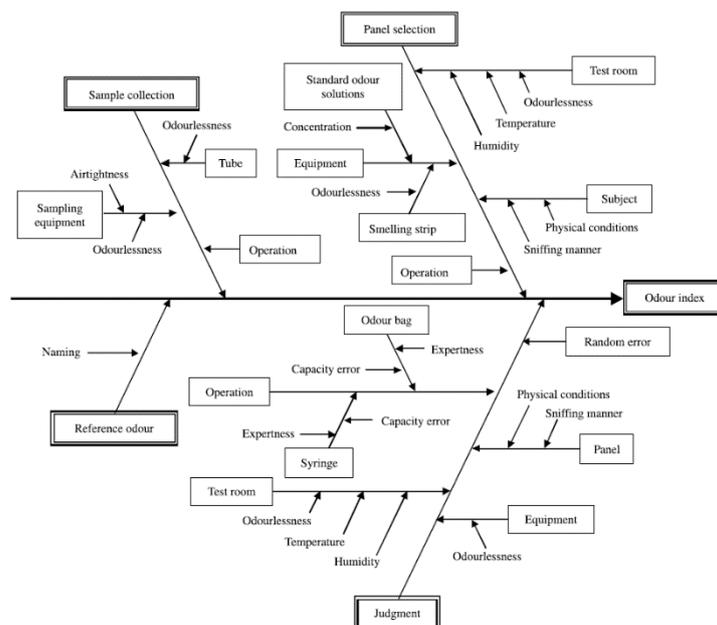


Figura 2: Diagramma Ishikawa delle cause di incertezza in olfattometria

In particolare nell'ambito delle analisi olfattometriche, i macrogruppi individuati sono: selezione del panel, materiale di riferimento, fase di analisi e fase di campionamento.

### 2.3.1 Stima dell'incertezza usando materiali di riferimento e campioni ambientali

Nella normativa EN 13725-REV:2017 è presente un nuovo paragrafo dedicato alla stima dell'incertezza di misura, nel quale viene superato l'approccio dei criteri basati solo sul n-butanolo.

Gli approcci sono i seguenti:

- incertezza entro un laboratorio: misure ripetute su un numero di odoranti di riferimento, con concentrazione e composizione note; oppure misura di gas odorigeni identici di composizione non nota.
- Incertezza tra laboratori: confronto interlaboratorio usando odoranti di riferimento con *EROM* non nota.

In entrambi i casi però viene fornita una misura dell'incertezza totale senza la possibilità di distinguere i contributi delle diverse fonti di incertezza come per esempio: campionamento e stoccaggio; diluizione; materiali di riferimento; membri del gruppo di prova; condizioni della camera; procedura di misurazione. Tra questi il contributo maggiore all'incertezza viene dato proprio dai membri del gruppo di prova.

Quando un laboratorio calcola una stima generale di incertezza per tutte le misure ordinarie svolte nel laboratorio, allora, l'incertezza di misura deve essere ottenuta durante una misura ordinaria del laboratorio. Questo significa che devono essere rispettate le consuete condizioni di analisi: il panel viene utilizzato come nei casi usuali; i dati di incertezza devono coprire un adeguato periodo di tempo, per ottenere una stima della variabilità di risposta; devono essere utilizzate le normali procedure e non

procedure ottimizzate che tendono a ridurre l'incertezza; i membri del gruppo di prova devono essere selezionati con le abituali procedure; la concentrazione di odore misurata deve essere all'interno del range di misura del laboratorio.

I dati per la stima della incertezza di misura sono ricavati dalle misure seguenti:

- un numero  $n$  di misure complete di concentrazione di odore di un materiale di riferimento certificato, svolte da  $n$  diversi panel. Con  $n$  maggiore o uguale a 20, e misure svolte entro un periodo di tempo di un anno;
- un numero  $m = n/2$  di misure di  $m$  campioni ambientali di concentrazione non nota, eseguite nello stesso periodo di tempo nel quale sono svolte le  $n$  misure precedenti, usando gli stessi membri del gruppo di prova.

L'incertezza espansa  $U$  viene espressa come un intervallo di confidenza:

$$\log_{10}(C_{od}) - \delta_{w,CRM} - U(\log_{10}(C_{od})) \leq \log_{10}(C_{od}) \leq \log_{10}(C_{od}) - \delta_{w,CRM} + U(\log_{10}(C_{od})) \quad [11]$$

In *anti*log l'intervallo di confidenza è:

$$C_{od} * 10^{-\delta_{w,CRM}-U} \leq C_{od} \leq C_{od} * 10^{-\delta_{w,CRM}+U} \quad [12]$$

Anche il bias entra nel calcolo dell'incertezza tramite la scomposizione nella sua componente media, la quale sposta il centro dell'intervallo di confidenza, senza aumentare il valore di incertezza  $U$ ; e nella sua componente turbolenta, cioè lo scarto tipo dei bias, che invece aumenta la  $U$ . Il bias di una singola misura rispetto ad un materiale di riferimento è:

$$\delta_i = \log_{10}(C_{od,CRM,i}) - \log_{10}(\mu_{od,CRM}) \quad [13]$$

L'incertezza espansa di misura del logaritmo della concentrazione di odore di campioni ambientali viene calcolato come:

$$U(\log_{10}(C_{od})) = k * u_c \quad [14]$$

Dove:  $k$  è il fattore di copertura, per un intervallo di fiducia del 95 %, un buon fattore di copertura è  $k = 2$ ;  $u_c$  è l'incertezza standard combinata della misura del logaritmo della concentrazione di odore.

L'incertezza standard combinata è data da: l'incertezza standard del bias della singola misura  $s_d$ , rispetto al materiale di riferimento; la precisione di misura intermedia standard  $s_{IMP}$ , ricavata da misure di campioni ambientali identici, con panel diversi; incertezza standard aggiuntiva ricavata dalle prove effettuate, definita come incertezza di tipo B, la quale considera per esempio l'incertezza legata al CRM, oppure alla taratura della diluizione.

Da questi valori posso ricavare:

$$U(\log_{10}(C_{od})) = k * u_c = k * \sqrt{s_b^2 + s_{IMP}^2 + u_{typeB}^2} \quad [15]$$

Che equivale all'incertezza espansa di misura del logaritmo della concentrazione di odore, avendo però evidenziato tutti i termini dell'incertezza standard combinata.

### **2.3.2 Campionamento come fonte di incertezza**

Nel lavoro di tesi si è cercato di implementare un protocollo sperimentale per valutare l'incertezza dovuta al campionamento. Infatti, se il campionamento e le operazioni ad esso collegate, come il trasporto e lo stoccaggio del campione, sono il primo step del processo, allora le variabilità legate a questi processi possono introdurre scostamenti sul risultato finale della misura.

Il campionamento rappresenta la fase più critica dell'intera strategia di analisi per la maggior parte delle indagini ambientali, principalmente per due motivi.

Per prima cosa, spesso si incontrano notevoli difficoltà nel pianificare un campionamento effettivamente rappresentativo del fenomeno in esame, specie quando le informazioni a disposizione sono scarse o inattendibili o quando il sistema presenta elevata complessità o variabilità spaziale e temporale. Per questo, prima di procedere con l'analisi vera e propria, è opportuno raccogliere tutti i dati disponibili sul caso, ed eventualmente effettuare misure e valutazioni preliminari. In questo modo è possibile pianificare un campionamento mirato, che garantisca un buon grado di dettaglio nella caratterizzazione della sorgente anche con poche risorse, e che stabilisca con precisione numero e tipo di campioni da prelevare, distribuzione spaziale dei punti, tempi e frequenze di campionamento [Nollet:2000].

Inoltre, le possibili fasi di manipolazione dei campioni, il loro contatto con la strumentazione di prelievo, l'esposizione all'aria, alla luce o ad altri agenti, rappresentano potenziali fonti di contaminazione. Se i campioni non conservano la composizione e le proprietà chimico-fisiche originali, i risultati delle analisi possono risultare alterati. È necessario quindi scegliere accuratamente la strumentazione di campionamento, in modo che i materiali siano compatibili con le sostanze da determinare, e fare eventualmente ricorso a vari metodi di stabilizzazione e conservazione dei campioni.

Entrambi i fattori di criticità descritti risultano amplificati nel caso della misura degli odori. Infatti, le sorgenti odorigene sono spesso molto complesse, variabili e fortemente dipendenti dalle condizioni meteorologiche, rendendo così estremamente difficile effettuare campionamenti razionali e rappresentativi. Inoltre, è noto che l'odore caratteristico di un effluente dipende strettamente dai rapporti di concentrazione tra i singoli componenti odorigeni, la maggior parte dei quali sono presenti a concentrazioni molto basse [Freeman:2000]. Diventa quindi particolarmente importante, e allo stesso tempo difficile, mantenere inalterata la composizione originale del campione target [VDI 3881, Gwynne:2001].

La misura della concentrazione di odore dipende dal primo passaggio, vale a dire dal campionamento. Questo passaggio può essere considerato come il più importante, poiché il risultato finale dipende dal campionamento e dall'analisi, ma le procedure di analisi possono essere maggiormente controllate [Guillot:2012].

Infatti l'atto di prelevare un campione introduce sempre un'incertezza nel risultato della misura se l'obiettivo della misura è definito in termini di concentrazione del composto nel campione prelevato e non solo nel campione di laboratorio.

I protocolli di campionamento non possono essere sufficientemente esaustivi, infatti, essi non possono descrivere le azioni richieste agli operatori per tutte le eventualità che si possono verificare durante un reale campionamento. Quindi il campione prelevato potrebbe non essere rappresentativo della reale concentrazione; questo porterebbe ad una stima errata della concentrazione di odore [eurachem:2019]. Una valutazione di questa fonte di incertezza è importante nell'implementazione di metodi per la stima dell'incertezza. Per esempio, quando vengono prelevati campioni doppi, prenderli esattamente nello stesso posto e tempo, può non riflettere l'incertezza di misura che esiste realmente. Infatti, un fattore che influenza la misura è l'eterogeneità del target. Se il target del campione fosse omogeneo allora questo contributo sarebbe nullo, ma tutti i materiali sono eterogenei in qualche modo.

In linea di principio, si può considerare la varianza di misura di un singolo campione come:

$$\sigma_{misura}^2 = \sigma_{campionamento}^2 + \sigma_{analisi}^2 \quad [16]$$

Dove  $\sigma_{campionamento}^2$  è la varianza legata al campionamento,  $\sigma_{analisi}^2$  è la varianza legata all'analisi del campione.

Se viene utilizzata una stima statistica della varianza,  $s^2$  per approssimare questi parametri, si ottiene:

$$s_{misura}^2 = s_{campionamento}^2 + s_{analisi}^2 \quad [17]$$

L'incertezza può essere stimata usando questi valori, infatti:

$$U = s_{misura} = \sqrt{s_{campionamento}^2 + s_{analisi}^2} \quad [18]$$

Non è possibile distinguere questi due contributi, ma è necessario che vengano considerati entrambi per avere un'analisi che sia il più possibile rappresentativa della reale incertezza di misura.

In olfattometria, per verificare che un laboratorio rispetti i criteri di qualità di prestazione, viene solitamente indagato solamente il contributo legato all'analisi del campione. Con il lavoro di tesi si vuole implementare un protocollo sperimentale che riesca a considerare anche l'incertezza legata al campionamento.

## 2.4 Proficiency test sull'olfattometria dinamica

Uno degli elementi chiave per il miglioramento degli standard tecnici per la misura della concentrazione di odore attraverso l'olfattometria dinamica è la definizione di un livello definito di performance statistiche, in particolare precisione e accuratezza in condizioni di ripetibilità.

Per raggiungere questi obiettivi, soprattutto nei primi anni in cui è stata sviluppata la tecnica dell'olfattometria dinamica, sono stati organizzati molti confronti interlaboratorio, con lo scopo di

definire degli standard tecnici adeguati. Queste prove valutative hanno avuto un ruolo fondamentale nello sviluppo delle tecniche e nella definizione dei criteri di qualità.

I primi PT riguardanti l'olfattometria furono organizzati in Germania [Thiele:1984, Thiele:1985, Bahnmueller:1984, Both:1992] e successivamente in Olanda [Hermans:1989, Heeres:1990, Harssema:1992, Heeres:1996]. In questa prima fase, lo scopo era quello di individuare degli standard comuni per ottenere risultati ripetibili e conformi rispetto a dei criteri di precisione ed accuratezza. In particolare si deve ricordare la prova valutativa riportata da Dollnick [Dollnick:1988], nella quale furono generati 5 campioni, con composti diversi. In questo caso venne indagata la riproducibilità nei risultati dei laboratori. La particolarità è l'implementazione di procedure standard per la preparazione e la consegna del campione di odore ai laboratori partecipanti.

Questo rappresenta un passaggio importante, infatti, la standardizzazione della preparazione e consegna dei campioni di odore è fondamentale per garantire che i campioni analizzati dai laboratori siano tra loro omogenei.

Nei confronti interlaboratorio citati in precedenza, i laboratori utilizzarono diverse metodologie per la valutazione della concentrazione di odore. I risultati ottenuti in queste due prove non furono incoraggianti, poiché i laboratori fornivano risultati non coerenti tra di loro. Questo mise in evidenza la necessità di una standardizzazione nel metodo di misura. In Olanda questo portò alla stesura di uno standard, la NVN2820. Essi furono anche i primi a generare un campione di materiale di riferimento di n-butanolo in azoto, ad una concentrazione di  $60 \text{ ppm}_{vol}$ ; il metodo era quello del confronto interlaboratorio, nel quale il campione prodotto in maniera riproducibile dal Netherland Measurement Institute (NMI) veniva poi analizzato dai vari laboratori partecipanti.

Dal 1994 in Olanda la partecipazione ai proficiency test annuali organizzati dalla NMI divenne necessaria per ottenere l'accreditamento. Nei successivi PT i risultati migliorarono, ciò portò alla stesura di una normativa su base europea, la EN13725 appunto.

Nella bozza fu data grande flessibilità per la strumentazione, incluso la costruzione degli strumenti, il metodo di preparazione, e l'ordine di presentazione delle diluizioni. Dopo un'analisi dei dati raccolti fatta da Harreveld e Heeres [Harreveld:1995], fu imposto che il panel fosse composto da almeno 4 membri e che le serie di presentazioni fossero almeno due. Lo standard impone dei criteri per il sistema di diluizione, per la selezione e la performance dei valutatori, e la procedura di misura complessiva.

Dal 2003 Olfatec introdusse l'utilizzo di contenitori di gas monouso che possono essere distribuiti ai partecipanti in tutto il mondo, questo permise di svolgere PT con materiali di riferimento semplicemente nei propri laboratori, ma anche di determinare valori limiti di soglia per le diverse sostanze odorogene confrontando i risultati dei diversi laboratori [Van Harreveld:1999].

I successivi PT organizzati sono sempre stati svolti seguendo questo schema, cioè la produzione di campioni omogenei e stabili in laboratorio. Questo procedimento consente ad ogni laboratorio di confrontarsi con gli altri sulla misurazione della stessa concentrazione di una determinata sostanza odorigena. Questi PT hanno avuto un ruolo importante nello stabilire e validare gli standard per

l'olfattometria per ricavare livelli definiti di parametri di performance statistiche, come la precisione in condizioni di ripetibilità e l'accuratezza [Maxeiner:2006, Van Harreveld:2009].

Quello che manca, però, in questo tipo di analisi è il confronto della fase di campionamento, infatti anche a questa è legata una incertezza che deve essere verificata. L'implementazione di un nuovo schema per i PT, nei quali anche la fase di campionamento e di stoccaggio del campione possa essere considerata e valutata, è un passo fondamentale.

Attualmente, secondo la normativa europea EN ISO/IEC 17025, i laboratori di analisi devono avere e devono applicare procedure per la stima dell'incertezza di misura. Molti laboratori applicano i sistemi quality assurance and quality control (QA/QC) secondo la ISO 17025 e sono accreditate dalle organizzazioni nazionali di accreditamento. Ciò implica che l'incertezza del laboratorio deve essere dichiarata e, chiaramente, deve essere entro i limiti imposti dalla EN13725.

Per quanto riguarda le sostanze di riferimento, per le emissioni odorigene viene utilizzato n-butanolo. I laboratori possono verificare da soli le proprie performance con una misura QA/QC interna; ma la vera prova sta nel dimostrare la conformità ai requisiti nei proficiency test organizzati esternamente. Per i laboratori accreditati la partecipazione ai PT non è facoltativa. Secondo la ISO/IEC 17025 un laboratorio dovrebbe avere una procedura di controllo qualità per il monitoraggio della validità del test e della calibrazione svolta. Il monitoraggio può includere la partecipazione a confronti interlaboratorio o proficiency test. Questo in aggiunta all'utilizzo regolare di materiali di riferimento o calibrazioni svolte anche con metodi differenti. In questo modo il laboratorio produce una prova della sua competenza.

### **2.4.1 Proficiency test con materiali di riferimento**

Come indicato nella norma ISO/IEC 17025, i laboratori devono almeno tentare di identificare tutti i componenti dell'incertezza e fare una stima ragionevole, e devono assicurare che la forma di esposizione dei risultati non dia una idea sbagliata dell'incertezza. Quando si stima l'incertezza di misura, tutte le componenti che danno un contributo nella situazione considerata devono essere prese in considerazione.

Le sorgenti che contribuiscono all'incertezza, che vengono analizzate nei proficiency test tradizionali sull'olfattometria dinamica, sono:

- apparato di diluizione, olfattometro; accuratezza di diluizione, instabilità dell'apparato di diluizione, proprietà dei materiali;
- materiale di riferimento; certificazione, stabilità;
- membri del panel; selezione membri, valutazione retrospettiva;
- misura dell'odore; presentazione del campione, media e deviazione standard della misura con materiale di riferimento;
- camera olfattometrica; condizionamento, assenza di odore.

Tra le possibili cause di incertezza non sono presenti: il campionamento, il trasporto e lo stoccaggio del campione. Questo poiché nei PT tradizionali non vengono valutati questi fattori.

I campioni analizzati dai laboratori partecipanti vengono generati dall'ente incaricato di organizzare e seguire lo svolgimento del proficiency test. Il campione viene prodotto in laboratorio e contiene concentrazioni note di un composto o di una miscela.

L'omogeneità e la stabilità del campione vengono verificate attraverso test sia olfattometrici sia di analisi chimica. Il campione viene analizzato secondo le indicazioni fornite dalla EN 13725, ottenendo valori accettabili di stabilità. L'analisi chimica deve fornire valori di concentrazione ripetibili nei vari campioni generati e costanti nel tempo.

Come definito dalla norma EN 13725, i criteri di qualità si basano su quelli indicati per n-butanolo. Per la valutazione dei risultati vengono quindi analizzati: la precisione sotto ripetibilità  $r$  e l'accuratezza  $A$ , i valori dovrebbero rispettare i limiti:

$$r \leq 0,477 \quad [19]$$

$$A \leq 0,217 \quad [20]$$

I risultati forniti dai laboratori partecipanti, solitamente, vengono valutati attraverso la procedura *z-score*.

Solitamente vengono utilizzati materiali con soglia di rilevamento nota per la verifica della qualità delle analisi dei laboratori [Van Harreved:1997]. In alcuni casi però vengono generati campioni con concentrazione nota di un composto proprio con lo scopo di determinarne il valore soglia di rilevamento di quel composto specifico [Ramsdale:1996].

La fase di trasporto del campione generato fino ai laboratori partecipanti è importante. Devono essere osservate le seguenti indicazioni:

- i campioni devono giungere in laboratorio in un tempo utile affinché possano essere sottoposti a prova entro 30 ore dalla generazione;
- i campioni non devono essere esposti ai raggi diretti della luce;
- i campioni devono essere tenuti a temperatura controllata, compresa tra 15 e 25 °C, a questo scopo un termometro con registrazione di temperatura minima e massima deve essere posto nel luogo ove i campioni sono conservati successivamente al prelievo.

## 2.4.2 Proficiency test con campioni ambientali

Per la valutazione del rispetto dei criteri di qualità da parte di un laboratorio, possono essere utilizzati anche campioni di odori reali. Questo tipo di valutazione solitamente affianca il normale svolgimento su campioni con concentrazione nota di una sostanza di riferimento.

Come definito dalla norma EN13725, i criteri dei test per odori reali si basano su quelli indicati per n-butanolo. Come nel caso della valutazione mediante sostanze di riferimento certificate, vengono analizzati: la precisione sotto ripetibilità  $r$  e l'accuratezza  $A$ , i valori dovrebbero rispettare i limiti:

$$r \leq 0,477 \quad [21]$$

$$A \leq 0,217 \quad [22]$$

In questo caso il valore di riferimento viene calcolato sulla base dei risultati forniti dai laboratori partecipanti che hanno dimostrato di rispettare i requisiti di precisione e accuratezza nelle valutazioni su materiali di riferimento. Infatti in questo tipo di valutazione non è nota la concentrazione di odore presente nel campione, e quindi non è possibile ipotizzare un valore di riferimento.

Per l'esecuzione di un proficiency test su odori reali, il campione viene prelevato dall'ente che si occupa dell'organizzazione del proficiency test; dal campione originale vengono prodotti i singoli campioni, identici tra loro, che saranno inviati ai laboratori partecipanti [Mannebeck:2001, Kim:2018]. Un esempio è il proficiency test condotto da Odournet GmbH, nel quale alla normale valutazione su n-butanolo è stata affiancata l'analisi di un campione di odore reale ricavato da una salsa di pesce cinese [Maxeiner:2015]. In questo caso il campione è stato generato e successivamente diviso nei contenitori per il trasporto. Tutti i campioni sono stati analizzati dall'ente organizzatore per verificarne l'omogeneità e la stabilità, non è stato possibile, però, conoscere la concentrazione di odore attesa.

Lo stesso è stato fatto nelle prove valutative organizzate da Defoer nel 2004 [Defoer:2004]; in questo caso i campioni di odore reale sono stati prelevati da allevamenti di maiali. Lo schema prevede il campionamento di una grossa quantità di aria ambiente, che viene poi suddivisa nei contenitori per il trasporto dei campioni omogenei ai laboratori partecipanti. Lo svantaggio in questo tipo di schema è che non è possibile conoscere la concentrazione attesa, e per questo la valutazione viene condotta basandosi sui valori di consenso [Clanton:1999]. Il valore di riferimento non può essere noto, ma può solo essere calcolato attraverso i valori restituiti dai laboratori partecipanti; questo non permette di valutare le prestazioni del singolo laboratorio, ma solo di confrontarle con quelle degli altri laboratori partecipanti.

### **2.4.3 Proficiency test con emissione simulata**

Molte pubblicazioni si sono focalizzate solo sulle incertezze causate dal processo di analisi, come la variabilità tra i membri del panel, tra i panel, e tra i laboratori [Clanton:1999, Hove:2016, McGinley:2006]. Per una valutazione più completa dell'incertezza di misura è necessario considerare anche altri aspetti quali la fase di campionamento, di trasporto e di stoccaggio.

L'unico caso fino ad ora di un proficiency test volto a considerare tutti gli aspetti dell'incertezza nella misura della concentrazione di odore si è svolto nell'impianto di Kassel ed è stato pubblicato da Stockel nel 2018 [Stockel:2018]. In questo approccio è stato combinato il classico PT per il confronto interlaboratorio della precisione e accuratezza delle analisi, nei quali non viene indagata la fase di campionamento, con le misurazioni reali svolte sul campo, nei quali non è possibile conoscere la concentrazione di riferimento. In questo particolare schema di confronto interlaboratorio, è stato quindi possibile considerare anche l'incertezza di misura legata al campionamento, al trasporto e allo stoccaggio, considerando tutte le fasi dell'analisi olfattometrica [Stockel:2018]. Lo schema definito rispetta i requisiti indicati dalla norma ISO 17043, la quale regola lo svolgimento dei PT.

Sono stati svolti 6 proficiency test, organizzati da Dezernat I3 – Luftreinhaltung, Emissionen Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie a Kassel, in Germania. Tutti i partecipanti erano accreditati secondo la ISO/IEC 17025 e la EN13725. I partecipanti sono stati 38 laboratori, essi hanno seguito le indicazioni fornite dalla normativa EN13725. Sono stati utilizzati però diversi modelli di olfattometro: la maggior parte dei laboratori ha utilizzato *T08* e *T07*, mentre solamente 2 partecipanti hanno utilizzato una strumentazione differente. I panel erano composti da un numero non costante di valutatori che andava da un minimo di 4 ad un massimo di 7. Seguendo la normativa tedesca, VDI 3880, tra il campionamento e l'analisi olfattometrica è stato imposto un tempo massimo di 6 ore, in questo modo i risultati sono stati consegnati nello stesso giorno del campionamento.

L'impianto che è stato utilizzato è un Emission Simulator Apparatus (ESA), che simula un camino. È formato da un tubo di acciaio inossidabile di 40 cm di diametro per un'altezza complessiva di 23 m [Cordes:2015]. Sull'impianto è possibile un campionamento contemporaneo da 8 bocchelli posizionati su due piani. All'interno è generata un'atmosfera con una composizione nota inserendo preventivamente con un ventilatore aria ambiente, filtrata e riscaldata grazie ad una caldaia. Il ventilatore e la caldaia sono posti all'ingresso dell'impianto, come si può vedere nello schema riportato in Figura 3. Gli inquinanti vengono aggiunti successivamente da un laboratorio di dosaggio nella zona inferiore dell'impianto.

Nel caso delle emissioni odorigene, le sostanze allo stato liquido sono state vaporizzate grazie ad un calibrator gas generator, HOVACAL digital 122, IAS GmbH, 58640 Iserlohn, il quale è in grado di dosare la miscela iniettata. È stata utilizzata una bilancia di precisione, grazie alla quale è stata controllata la quantità effettiva di inquinante iniettata.

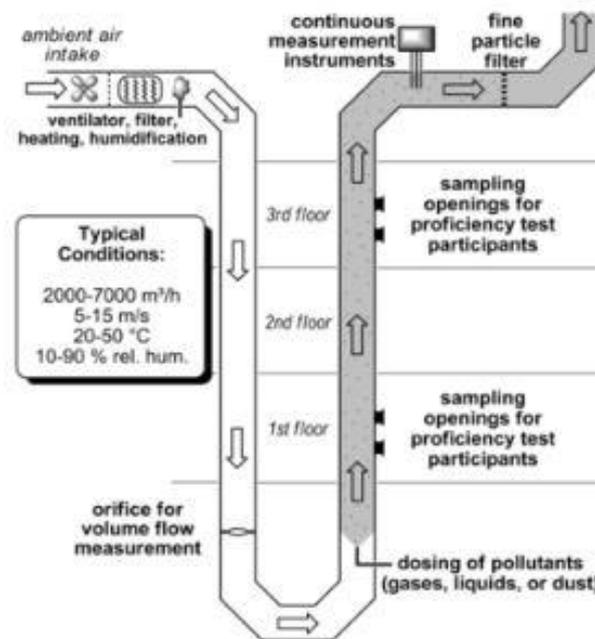


Figura 3: Schema dell'impianto ESA

I partecipanti hanno condotto le misurazioni usando i propri strumenti, ed i campionamenti sono stati eseguiti contemporaneamente dagli 8 bocchelli disponibili. Per ogni composto sono stati prelevati tre campioni per squadra, con un tempo di campionamento massimo pari a 10 minuti.

La valutazione dei risultati è stata svolta sulla base della procedura  $z$ -score dopo la trasformazione logaritmica. In base ai valori misurati dai partecipanti sono stati calcolati anche il valore di consenso e la deviazione standard, seguendo la normativa ISO 13528, questi valori hanno permesso di calcolare il range di incertezza.

La valutazione dei risultati è stata svolta in tre passaggi: inizialmente è stata calcolata la concentrazione di odore come valore di consenso, calcolato sulla base dei valori forniti dai laboratori partecipanti; successivamente è stato calcolato il recovery rate dei partecipanti per valutare la stabilità e l'accuratezza dei risultati; infine è stata valutata la performance dei laboratori attraverso una

normalizzazione  $z$  dei risultati dei partecipanti, per considerare risultati ricavati da composti diversi in PT diversi, i recovery rate sono stati convertiti in  $z$ -score dopo una trasformazione logaritmica.

È stato possibile effettuare una valutazione dei risultati dei partecipanti utilizzando il valore di consenso della concentrazione di odore, calcolato sulla base dei valori forniti dai laboratori partecipanti. Inizialmente è stato calcolato il recovery rate per i componenti dalle singole misure, per avere una visione completa del grado di dispersione dei risultati. Si è riscontrata una grande discrepanza tra il valore misurato e quello atteso. È stata ottenuta anche una grande variabilità della concentrazione misurata, la quale è risultata essere indipendente dal livello di concentrazione attesa.

I risultati sono stati analizzati basandosi sui valori di recovery rate, dove il valore che corrisponde al 100 % è stato calcolato come il valore di consenso dei vari partecipanti. Si è notata una grossa discrepanza dei risultati rispetto a quel valore, infatti si passa dal 40 % fino al 290 % del valore medio considerato come valore di riferimento, nel caso del n-butanolo, per altri composti la discrepanza riscontrata è stata addirittura maggiore [Stockel:2018].

I risultati del PT sono in contrasto con la norma EN13725, la quale permette di raggiungere un intervallo di incertezza che va dal 45 % al 220 % . Viene poi concesso un fattore massimo tra due misure consecutive in condizioni di riproducibilità di 3, mentre nei risultati forniti si arriva ad un fattore pari a 4 .

In questo genere di prova valutativa, i limiti indicati dalla norma non possono essere rispettati poiché essa fa riferimento ad una incertezza legata solamente alla fase di analisi, senza considerare la fase di campionamento. Infatti nello schema del proficiency test considerato, l'incertezza può essere dovuta a più fattori, rispetto ai normali PT, poiché viene considerata la fase di campionamento quindi altri fattori influenzano il calcolo dell'incertezza, per esempio le procedure di campionamento, i possibili odori presenti nei bag, il tempo che intercorre tra il campionamento e l'analisi [Kim:2012, Laor:2014], il trasporto e lo stoccaggio dei campioni.

Le incertezze di misura sono state calcolate seguendo le indicazioni della ISO 5725-2. Queste non hanno rispettato il criterio stabilito nella EN 13725. Ciò non è sorprendente poiché la deviazione standard della media dei valori dei laboratori,  $s_R$ , non ha considerato solamente la porzione di incertezza specifica per i singoli laboratori, ma anche le variazioni tra laboratori dovute per esempio alla strategia di selezione dei valutatori, allo schema di presentazione dei campioni, le procedure di calibrazione; infine è stata considerata anche la fase di campionamento, trasporto e stoccaggio, la quale inevitabilmente ha influenzato il valore ottenuto.

## MATERIALI E METODI

### 3.1 Strumentazione

#### 3.1.1 Olfattometro

L'olfattometro è il sistema strumentale che effettua la miscelazione del campione da analizzare con aria neutra a vari rapporti di diluizione e somministra poi i vari livelli di concentrazione dell'odorante al panel; viene utilizzato per la quantificazione della concentrazione di odore di una miscela.

Per la misurazione della concentrazione di odore, nel *Laboratorio Olfattometrico* del Politecnico di Milano viene utilizzato un Olfactometer T08, riportato in Figura 4. Il risultato finale dell'analisi olfattometrica di un campione, è il suo valore di concentrazione di odore, espresso in unità odorimetrica Europea al metro cubo,  $ou_E / m^3$ , che esprime quanto il campione odorigeno è stato diluito per raggiungere la sua soglia di rilevazione olfattiva.

Lo strumento rispetta le disposizioni fornite dalla normativa EN 13725.



Figura 4: Olfattometro T08

L'olfattometro è situato all'interno di una camera olfattometrica di tipo stazionario, cioè fissa all'interno del laboratorio di analisi. Durante lo svolgimento delle analisi vengono mantenute le seguenti caratteristiche:

- camera chiusa e non direttamente esposta alla luce del sole;
- camera e sala d'attesa completamente inodori;
- ambiente silenzioso, per evitare possibili distrazioni del panel;
- camera ben areata con frazione in volume di  $CO_2$  minore dello 0,15 % ;
- temperatura inferiore ai  $25\text{ }^{\circ}C$  , mantenuta costante entro un intervallo di  $\pm 2\text{ }^{\circ}C$  ;
- umidità relativa nella stanza entro un range  $20\% < RH < 80\%$  .

All'interno della camera olfattometrica viene svolta l'analisi. I campioni sono sottoposti alla valutazione di un panel, composto da individui appositamente selezionati ed addestrati. Nel caso studio il panel è formato da 4 membri.

Il panel ricopre un ruolo decisivo all'interno dell'analisi in olfattometria dinamica, per questo risulta di fondamentale importanza la selezione e il periodico monitoraggio dell'affidabilità dei membri che vanno a formarlo.

Per assicurare la ripetibilità della risposta, fornita appunto da un panel formato da delle persone, il senso dell'olfatto di ogni membro del gruppo di prova deve rientrare in un intervallo di risposta prestabilito, il quale è più sottile rispetto alla normale variabilità presente nella popolazione. Per ottenere questo risultato vengono selezionate persone con la stessa risposta a diverse sostanze di riferimento.

Per la selezione dei membri del gruppo di prova vengono raccolte almeno 10 stime di soglia individuale,  $ITE$ ; la norma EN 13725 impone di utilizzare n-butanolo in azoto come riferimento. Vengono valutati i dati raccolti, i quali devono rispettare i seguenti requisiti:

$$10^{s_{ITE}} \leq 2,3 \quad [23]$$

dove  $s_{ITE}$  è lo scarto tipo delle stime di soglia individuale; la media geometrica della stima di soglia individuale  $ITE_{substanca}$ , espressa in concentrazione massica del gas di riferimento, deve ricadere tra 0,5 e 2 volte del valore atteso del materiale di riferimento, per n-butanolo tra  $62 \mu\text{g} / \text{m}^3$  e  $246 \mu\text{g} / \text{m}^3$ , cioè tra  $0,02 \mu\text{mol} / \text{mol}$  e  $0,08 \mu\text{mol} / \text{mol}$ . La selezione si basa sull'ipotesi di trasferibilità della risposta dei valutatori verso l'odorante di riferimento a qualunque altro odorante [EN 13725].

Il panel deve valutare il campione annusandolo direttamente da apposite porte, dette porte di annusamento, dalle quali fuoriesce il flusso di campione diluito, alternato con un campione di bianco, costituito dal solo gas neutro, il quale deve essere inodore.

Il tempo a disposizione dei membri del gruppo di prova, per valutare il campione diluito, non deve superare i 15 secondi. Mentre l'intervallo di tempo tra uno stimolo e il successivo essere sufficiente ad evitare l'affaticamento sensoriale, ovvero una forma di adattamento in cui si verifica una riduzione della sensibilità [Bretono:1993].

Gli stimoli sono presentati al panel in ordine crescente. Il campione viene diluito con aria neutra, fino a rendere l'odore non più percettibile dall'olfatto umano, e viene presentato a concentrazioni progressivamente crescenti al panel, fino a raggiungere la soglia di rilevazione olfattiva. Questo è fondamentale per evitare il rischio della saturazione dell'olfatto del panel. Il fattore di diluizione  $F_s$  deve essere tra 1,4 e 2,4 e deve essere mantenuto costante durante la misura.  $F_s$  è definito come il fattore cui ogni passo di diluizione in una serie di presentazioni differisce dal precedente e dal seguente. Nel caso studio è stato utilizzato un fattore di diluizione  $F_s = 2$ .

Per ottenere il valore di concentrazione di odore del campione in  $ou_E / \text{m}^3$ , il campione viene presentato al panel con metodo si/no. Secondo questa metodologia, ai valutatori viene chiesto di

annusare il gas uscente dalla porta di annusamento e ad indicare se sia possibile percepire un odore oppure no. Dalla porta può fuoriuscire: il campione odorigeno diluito con aria neutra, oppure un bianco, costituito dalla sola aria di riferimento, che serve come controllo. Ogni valutatore risponde con VERO, nel caso in cui sia possibile percepire l'odore, e con FALSO in caso contrario.

La risposta viene considerata valida solo se per due volte consecutive viene distinto l'odore, cioè dopo due risposte positive consecutive. Il valore di  $ITE$ , valore soglia individuale, sarà la media tra l'ultimo valore di FALSO ed il primo valore di VERO. La prova viene invece annullata, e non viene tenuto in considerazione il risultato del singolo membro, se più del 20 % delle risposte sui bianchi di qualsiasi panelist corrispondono a falsi positivi. Tale valutatore dovrà essere escluso dal calcolo del risultato della misura.

Il fattore di diluizione alla soglia di percezione del panel  $Z_{ITE,pan}$  è il fattore di diluizione che è stato applicato al campione per arrivare ad una risposta del panel che è equivalente a  $1\text{ ou}_E / \text{m}^3$ . Questo fattore di diluizione è il valore nominale della concentrazione di odore del campione analizzato  $C_{od}$  in  $\text{ou}_E / \text{m}^3$ . Il fattore di diluizione è calcolato come media geometrica dei valori soglia individuali  $ITE$  dei membri del gruppo di prova. La concentrazione di odore è quindi equivalente al valore numerico del fattore di diluizione  $Z_{ITE,pan}$ .

Il risultato finale dell'analisi olfattometrica è il valore soglia  $ITE$ , ottenuto come media dei valori individuali dati dai singoli valutatori. Il valore di concentrazione di odore viene riportato in  $\text{ou}_E / \text{m}^3$ .

### 3.1.2 Gascromatografo

Per quanto riguarda l'analisi chimica è stato utilizzato un gascromatografo con rivelatore a ionizzazione di fiamma, GC-FID. La scelta dello strumento è dovuta al fatto che il detector FID risulta essere particolarmente adatto all'analisi dei composti organici. Tale detector è particolarmente adatto all'analisi quantitativa di questi composti. Inoltre, esso è insensibile ai composti inorganici, quindi, la presenza di azoto e vapore acqueo nei campioni generati, non influisce su questo tipo di analisi, poiché essi non vengono rilevati dallo strumento e risulta essere un detector robusto e affidabile.

Il modello utilizzato nel *Laboratorio Olfattometrico* presente al Politecnico di Milano è Master GC- Fast gas chromatograph, mostrato in Figura 5, con colonna capillare di lunghezza 20 m, diametro 0,18 mm e spessore del film 1  $\mu\text{m}$ .



Figura 5: GC-FID Master GC- Fast gas chromatograph

Il principio dell'analisi con metodo gascromatografico è la separazione dei componenti di una miscela in base alla loro volatilità e alla loro affinità per la fase stazionaria, rappresentata dal film della colonna cromatografica, in questa viene flussato il campione da analizzare, trasportato dalla fase mobile, detto anche gas di trasporto. Generalmente questo gas è un gas inerte, come  $He$  o  $N_2$ . Lo strumento utilizzato fa uso di elio come carrier gas, per il trasporto del campione da analizzare.

Il risultato di questa analisi è un cromatogramma, ossia un grafico che correla la risposta del rivelatore del gascromatografo al tempo. Il tempo a cui osserviamo l'eluizione di un composto è detto tempo di ritenzione (RT). Questo, nelle medesime condizioni analitiche, è caratteristico del composto e attraverso questo è possibile identificare le molecole. Dal cromatogramma è possibile ottenere, oltre all'identificazione mediante RT, anche la quantificazione degli analiti. Infatti l'area sottesa a tali picchi, espressa in  $mV*s$ , può essere correlata alla concentrazione del composto presente nel campione. Per poter estrapolare informazioni quantitative è necessario costruire una retta di calibrazione, mediante standard a concentrazione nota e che coprano il range di concentrazione attesa nei campioni da analizzare.

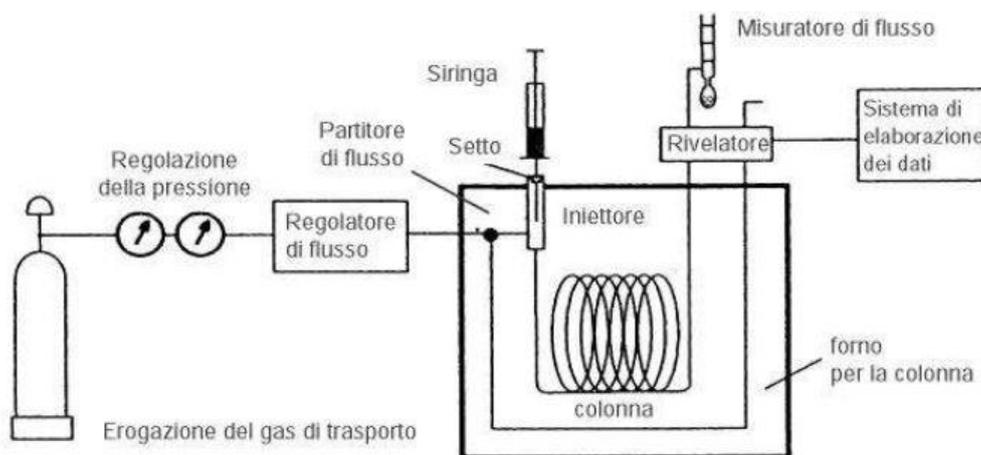


Figura 6: Schema gascromatografo

All'interno della colonna avviene la separazione dei vari composti presenti nella miscela. Alcuni analiti vengono dunque rallentati dalla colonna e altri meno e ciò comporta che i composti eluiscano con tempi diversi, raggiungendo in tempi diversi il rivelatore. Nel caso studio è stato utilizzato un rivelatore a ionizzazione di fiamma, FID.

In uscita dalla colonna cromatografica, il carrier gas viene convogliato verso un ugello a cui giungono anche idrogeno ed aria, necessari per alimentare una piccola fiamma. Quest'ultima si trova circondata da un collettore cilindrico caricato positivamente, che funge da elettrodo positivo; il secondo elettrodo del circuito, quello caricato negativamente, è costituito dall'ugello stesso. Tra i due elettrodi è applicata una differenza di potenziale di 300 V. Per effetto della combustione avviene l'ossidazione delle molecole organiche, producendo particelle caricate elettricamente, ioni. Gli ioni raccolti producono un segnale elettrico che servirà quindi per la misurazione. Sotto l'azione del campo elettrico, gli elettroni vengono accelerati verso l'elettrodo positivo e gli ioni verso l'elettrodo negativo. Tra gli elettrodi si manifesta un passaggio di corrente elettrica di intensità proporzionale alla quantità delle sostanze bruciate. Tale corrente viene amplificata e trasformata in segnale di tensione, espresso in  $mV$ . La quantità totale di ioni che vengono prodotti è direttamente proporzionale alla concentrazione della sostanza presente nel campione iniettato.

Ogni sostanza in uscita dalla colonna genera un segnale che verrà indicato sotto forma di picco. La successione dei vari picchi, corrispondenti alle varie sostanze in uscita dalla colonna, costituisce il cromatogramma. Questo si presenta come in Figura 7, dove in ordinate è riportata la risposta del rivelatore e in ascisse i tempi di uscita della sostanza. Ogni sostanza avrà tempi diversi affinché avvenga la separazione, dipendente dal tempo necessario affinché il composto eluisca e ciò, permette di distinguere il picco di intensità provocato dai differenti composti.

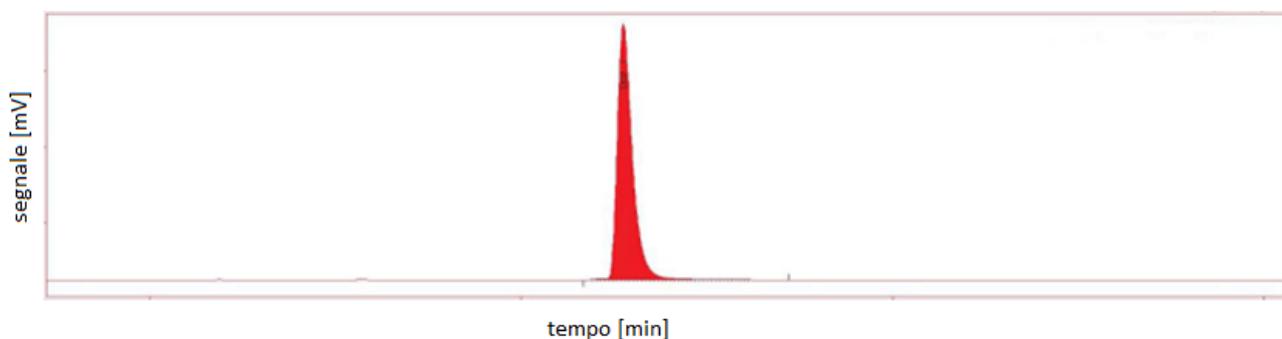


Figura 7: Esempio di cromatogramma

Per quantificare la presenza di uno specifico composto risulta necessario costruire una retta di calibrazione sfruttando quantità note della sostanza da analizzare. In questo modo si studia la risposta dello strumento ed è possibile confrontare i picchi ricavati dalle prove con quelli ricavati da quantità note della stessa sostanza. La retta di calibrazione è costruita confrontando la concentrazione nota della sostanza di interesse in  $ppm$  con l'area sottesa al picco, che viene calcolata dallo strumento in  $mV \cdot s$ . Inoltre, in questo modo è possibile conoscere il tempo di ritenzione caratteristico della sostanza, per verificare che il picco riscontrato nelle prove corrisponda al composto di interesse.

### 3.1.2.1 Strumentazione ausiliaria

Durante la fase di analisi chimica dei campioni raccolti, è risultato necessario l'utilizzo di alcuni strumenti, in particolare:

- Bag in Nalophan®, sacche opportunamente chiuse, con applicato un tubo in Teflon del diametro di 8 mm provvisto di tappo. Anche il raccordo tra tubo e bag è fatto per mezzo di 2 fascette autobloccanti. Queste sono state utilizzate per rispondere ai requisiti di qualità previsti dalla norma EN 13725, per minimizzare i rischi di contaminazione del campione di odore. I bag utilizzati hanno una capacità di 6 l.



Figura 8: Bag di Nalophan

- Siringhe da gas per iniezione in gascromatografo, hanno sensibilità di 10  $\mu\text{l}$  e capacità di 0,5 ml, sono appunto utilizzate per prelevare il gas campionato dalla sacca in cui è conservato, per poi iniettarlo all'interno del gascromatografo per lo svolgimento dell'analisi. È importante che la quantità iniettata nel gascromatografo sia sempre uguale durante le analisi e la calibrazione.



Figura 9: Siringa da gas

- Siringa per iniezione di liquido, ha sensibilità fino a 0,1  $\mu\text{l}$ . È stata utilizzata nella fase di calibrazione del GC-FID, per prelevare la sostanza liquida ed iniettarla in bag con volumi noti di azoto. Iniettando piccole quantità di n-butanolo liquido, quest'ultimo evapora in base alla pressione di equilibrio liquido-vapore, generando dei campioni con concentrazioni note.



Figura 10: Siringa da liquido

### 3.1.3 Loop

L'impianto sperimentale Loop è stato realizzato da RSE presso la propria sede di Milano. Nella Unione Europea esistono pochi impianti simili a questo, tra i quali: un impianto in Germania a Dessel, il quale

consiste in un circuito di simulazione gestito dal HLUG, HessechesLandesamtfur Umwelt und Geologie [Wildanger:2015]; uno in Francia a Verneuil-en Halatte, Parigi, gestito da INERIS, Institu National de l'Environnement ed des Risques Industriel [Poulleau:2001]; un altro in Germania a Kassel, gestito da Dezernat I3 - Luftreinhaltung, EmissionenHessischesLandesamtfurNaturschultz, Umwelt und Geologie [Stockel:2018]; uno in Inghilterra, Stack Simulator Facility, gestito dal National Physical Laboratory (NPL), UK [Coleman:2013]; e altri con diverse caratteristiche tecniche.

L'impianto consente la simulazione di emissioni da sorgenti fisse con concentrazioni di inquinanti note. Ciò permette di organizzare prove di confronto interlaboratorio, o proficiency test, per la valutazione delle prestazioni dei laboratori. Inoltre è possibile eseguire sperimentazioni su nuovi metodi per la misurazione delle emissioni.

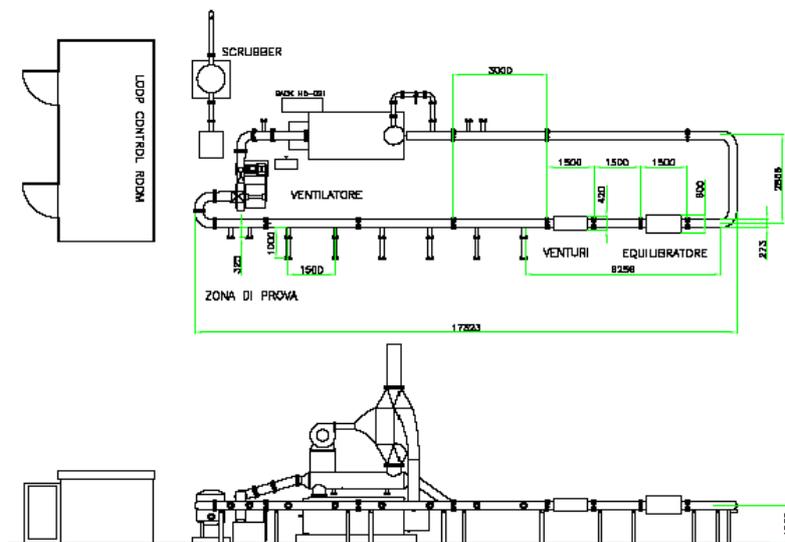


Figura 11: Schema impianto Loop

La scelta di lavorare su atmosfere sintetiche in un impianto sperimentale è dovuta a due esigenze principali: viene garantito il controllo della composizione dell'effluente: vengono infatti dosate quantità note di inquinanti e di diluenti in un flusso di aria che viene riscaldato. Altra caratteristica è la conduzione delle prove senza i vincoli operativi di un impianto reale che spesso ne condizionano l'efficace svolgimento.

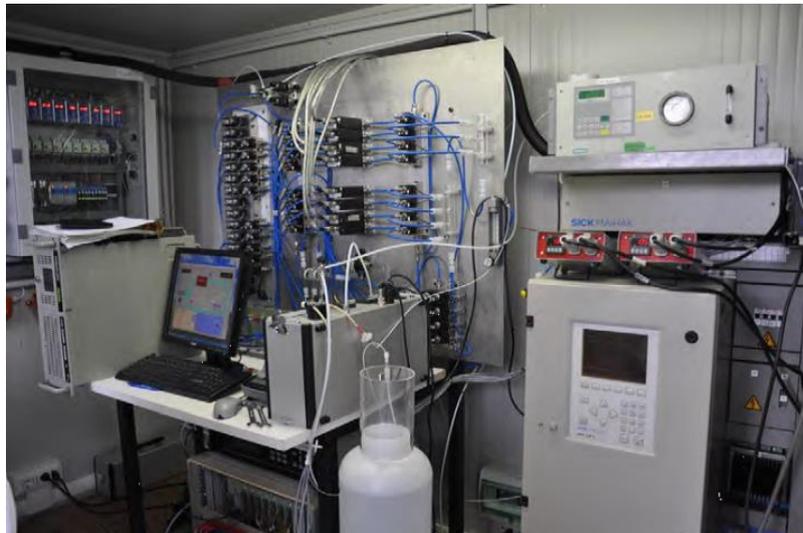
La struttura dell'impianto Loop è caratterizzata da:

- una lunghezza totale di 38,464 m ,
- un diametro interno di 273 mm,
- il materiale utilizzato è AISI 316 [Cipriano:2017]

Nella Figura 11 è riportato lo schema con le relative dimensioni dell'impianto Loop, invece nelle immagini che seguono sono mostrate: la vista d'insieme, Figura 12, e l'interno del box di controllo nel quale vengono generate miscele campione, Figura 13.



**Figura 12: Vista d'insieme dell'impianto**



**Figura 13: Box di controllo**

Il Loop può generare e mantenere, con accuratezza e precisione metrologica, in equilibrio dinamico, una miscela contenente i principali inquinanti di interesse oltre ad ossigeno e vapore acqueo. La miscela è realizzata attraverso diluizione dinamica delle miscele di gas contenute in bombole di riferimento ad alta concentrazione. Sono impiegati controllori di flusso massico, con campi di misura tra 0,1 e 50  $l/min$  ; in questo modo si ottengono fattori di diluizione variabili da 1/10 fino a 1/1000 con un'incertezza estesa non superiore all'1 % al 95 % dell'intervallo di fiducia [Cipriano:2014].

Tutti i mass flow controller, MFC, presenti nel banco di miscelazione dei gas vengono periodicamente tarati nel loro specifico campo di misura, determinando per ciascuna portata definita i relativi coefficienti di taratura con incertezza assegnata. I coefficienti di taratura vengono applicati per correggere gli scostamenti delle portate nominali, controllate dai MFC, dai loro rispettivi valori di riferimento.

In Figura 14 viene mostrato lo schema del banco pneumatico di diluizione e adduzione controllata dei componenti gassosi; la matrice secca della miscela di gas per lo svolgimento delle attività di prova viene, infatti, generata attraverso diluizione dinamica di tali componenti gassosi.

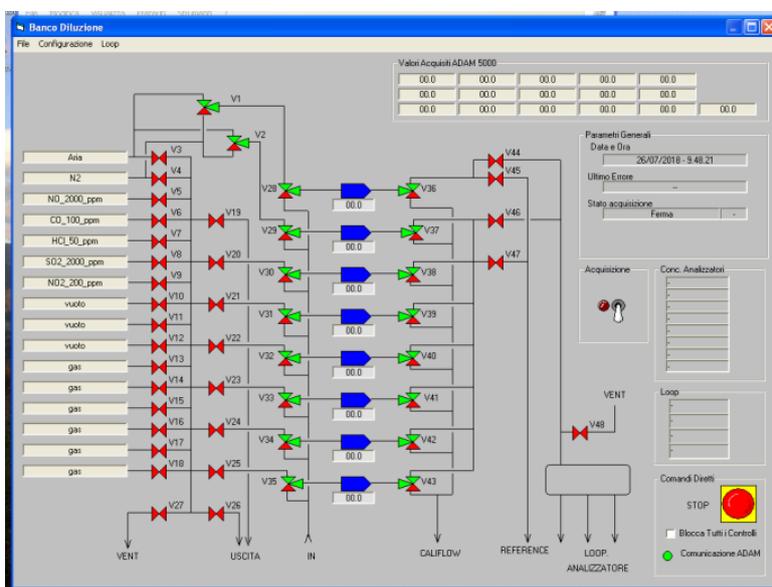


Figura 14: Schema del banco pneumatico di diluizione

È inoltre possibile regolare anche l'umidità interna all'impianto attraverso l'iniezione di acqua vaporizzata. Per farlo viene utilizzato un sistema HovaCAL, il quale è dotato di una pompa peristaltica in grado di regolare la quantità di acqua in ingresso nel vaporizzatore, all'interno del quale viene flussato anche azoto. In uscita si ottiene una miscela di azoto e vapore acqueo che viene iniettata nel Loop.

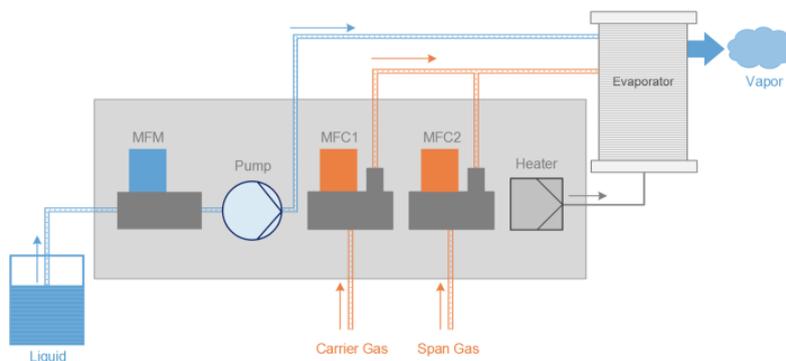


Figura 15: Schema evaporatore HovaCAL

Qualora sia necessario aggiungere un composto che non è possibile avere in forma gassosa compressa, il metodo che normalmente viene utilizzato è quello della vaporizzazione. L'evaporatore HovaCAL non può vaporizzare portate troppo elevate, quindi per tale scopo è presente un sistema di vaporizzazione ed iniezione di miscele liquide. Tale vaporizzatore è stato realizzato nel corso del lavoro di tesi, ha una portata di liquido che può arrivare fino a  $10 \text{ ml/min}$  e può operare a temperature comprese tra  $130$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Durante il periodo di funzionamento, l'impianto Loop viene mantenuto ad una pressione positiva rispetto all'ambiente esterno per evitare il rientro di aria ambiente che può diluire il campione, in particolare si mantiene una pressione di circa  $1\text{ mBar}$  superiore rispetto alla pressione atmosferica.

L'impianto è dotato di una strumentazione di misura, che permette di controllare in continuo le concentrazioni dei composti iniettati.

La misura dei livelli di concentrazione degli effluenti gassosi, quali  $N_2$  e  $O_2$ , viene poi controllata in continuo mediante analizzatori di tipo NDIR, i quali vengono sottoposti periodicamente a taratura per verificare la linearità di risposta e compensare l'interferenza sulla misura del componente specifico indotta dagli altri gas presenti in matrice.

Nel caso di iniezione di composti organici, per la valutazione della stabilità della concentrazione del composto di interesse all'interno dell'impianto esistono due possibilità. L'utilizzo di un FID portatile N.I.R.A. mercury 901, in Figura 16, che misura la concentrazione interna in  $mg_C / m^3$ , cioè milligrammi di carbonio al metro cubo. Il segnale di risposta viene utilizzato come verifica della stabilità all'interno del sistema.



Figura 16: FID N.I.R.A. Mercury 901

Lo strumento MCS 100 E, Multi- Component Analysis Systems for Monitoring Flue Gases, in Figura 17, è un analizzatore estrattivo per il monitoraggio in continuo e selettivo delle emissioni. Questo strumento è in grado di misurare quasi simultaneamente fino a 8 componenti, tra i quali la presenza di vapore acqueo, espresso in  $\%_{vol}$  di  $H_2O$ , cioè la percentuale del volume di acqua all'interno dell'impianto. Attraverso questo strumento è possibile anche verificare la stabilità di concentrazione dei composti liquidi vaporizzati. Infatti il composto di interesse viene iniettato in una miscela con acqua; quando il valore percentuale in volume di vapore acqueo all'interno del Loop raggiunge la stabilità, allora anche la concentrazione della sostanza di interesse all'interno del Loop può essere considerata stabile.



avvengono le analisi delle concentrazioni dei gas inquinanti; i punti in cui sono inserite le termocoppie, la caldaia e la ventola grazie alla quale la velocità interna è mantenuta costante.

### 3.1.3.1 Omogeneità e stabilità

L'omogeneità del campione generato è stata verificata secondo le indicazioni della norma ISO 13528:2015. In particolare su ogni bocchello è stato misurato il livello di  $O_2$  e di  $H_2O$ , con 3 misure di 30 minuti, in un intervallo di tempo di 3 ore. Questo serve a verificare l'omogeneità dai diversi bocchelli e la stabilità del campione generato nel tempo.

Queste verifiche sono state eseguite precedentemente al lavoro di tesi. La concentrazione di  $H_2O$  è stata misurata per via gravimetrica, mentre la concentrazione di ossigeno  $O_2$  è stata misurata usando un analizzatore termo-paramagnetico [CEN WG45 N66]. I grafici riportano l'andamento della concentrazione di acqua e di ossigeno nel tempo, misurati dai diversi bocchelli, rispettivamente in Figura 19 e in Figura 20.

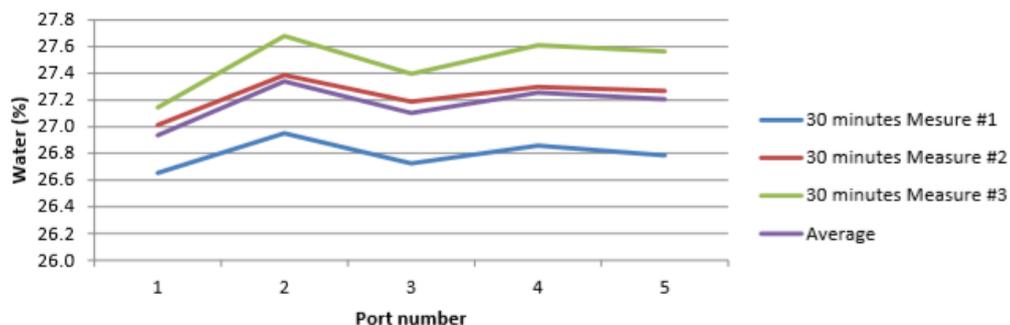


Figura 19: Concentrazione di acqua nei bocchelli

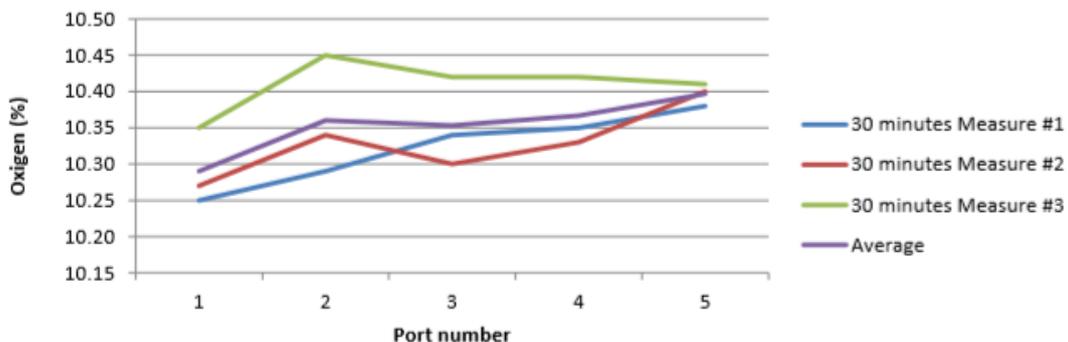


Figura 20: Concentrazione di ossigeno nei bocchelli

Nei grafici si può notare che i valori sono molto coerenti tra di loro; inoltre, non ci sono trend evidenti nelle misure da bocchelli diversi e durante l'intervallo di tempo di misura.

### 3.1.4 Sistema di vaporizzazione

Quando il composto, che deve essere iniettato, non si può avere in forma gassosa compressa, il metodo che normalmente viene utilizzato è la vaporizzazione di miscele liquide. Nell'impianto Loop vengono iniettate miscele di acqua distillata e sostanze di interesse, utilizzando un sistema di

vaporizzazione. È inoltre fondamentale che questo sia in grado di dosare la portata di vapore in uscita, per poter conoscere la quantità di sostanza realmente presente nell'impianto e determinarne la concentrazione.

Di seguito viene descritto il sistema di vaporizzazione, assemblato durante il lavoro di tesi, per la realizzazione delle prove.

Nella prima fase la miscela viene dosata utilizzando una pompa peristaltica, la quale preleva la miscela, ne regola e mantiene costante la portata in ingresso nel sistema. Vengono utilizzati due modelli in base alla portata in ingresso necessaria per ottenere la concentrazione desiderata:

- pompa peristaltica Masterflex 7550, utilizzata per le portate più alte;
- pompa peristaltica ISCO Wiz, utilizzata per portate più piccole, dotata di una maggiore sensibilità.

Questo permette di avere un range di portate più ampio.



Figura 21: Pompa peristaltica Masterflex 7550; Pompa peristaltica ISCO Wiz

La miscela, dosata dalla pompa peristaltica, viene iniettata in un tubo di rame che si trova all'interno di uno scambiatore di calore a resistenza. Viene utilizzato il rame per la sua resistenza alle elevate temperature e anche per la sua alta conducibilità termica.

Il tubo di rame ha diametro interno di 4 *mm* e diametro esterno di 6 *mm*, viene avvolto intorno alle resistenze, che occupano il centro dello scambiatore di calore di forma cilindrica. Il tubo ha una lunghezza complessiva di 8,5 *m*, mentre l'avvolgimento ha un diametro di 100 *mm*. La lunghezza del tubo è elevata per aumentare il tempo di permanenza del fluido all'interno dello scambiatore e quindi permettere il trasferimento di calore necessario per l'evaporazione della miscela. Sono stati abbandonati i tentativi con tubi capillari, cioè con diametro interno ed esterno più piccoli. Questi ultimi, da un lato fornivano il vantaggio di un maggiore scambio termico, grazie all'aumento della superficie di scambio tra il liquido ed il forno, ma dall'altro lato la portata di fluido è direttamente proporzionale alla sezione del tubo, quindi la sezione ridotta impediva il passaggio delle portate necessarie per raggiungere le concentrazioni di interesse.

Lo scambiatore di calore, riportato in Figura 22, è di forma cilindrica; al centro della struttura sono inserite le resistenze in grado di scaldare l'ambiente interno e mantenere temperature costanti che vanno da 130 fino a 400 °C . La parete interna del forno è ricoperta con un isolante termico, grazie a questo la temperatura viene mantenuta costante per periodi di tempo molto lunghi. La regolazione è affidata ad un regolatore PID ASCON serie XE. Questo utilizza una termocoppia di tipo  $k$  che viene inserita all'interno del forno, posizionata a contatto con il tubo, così da riuscire a monitorare la temperatura raggiunta dalla parete esterna del tubo, la quale, a causa del passaggio di liquidi freddi e del conseguente trasferimento di calore, risulta inferiore rispetto a quella interna del forno.



**Figura 22: Scambiatore di calore**

La temperatura di vaporizzazione, impostata attraverso il regolatore di temperatura, incide sulla portata massima consentita, al di sopra della quale non si ottiene una evaporazione completa della miscela. Il rischio, in questo caso, è la formazione di gocce in uscita dallo scambiatore di calore, che possono sequestrare una quantità di sostanza di interesse impossibile da calcolare. Per temperature troppo elevate, invece, si può presentare il fenomeno di blanketing del vapore: infatti se il calore fornito al liquido è troppo, oppure il riscaldamento è troppo rapido, nel tubo si ha una sovrapproduzione di bolle sulla superficie interna del tubo, che la ricoprono completamente. In queste condizioni lo scambio di calore tra l'esterno e l'interno del tubo risulta inferiore, a causa dello strato di vapore che ricopre l'interno del tubo, quindi non si raggiunge la completa evaporazione della miscela. Inoltre alcune sostanze possono ossidarsi oppure decomporsi a temperature troppo elevate, quindi è importante scegliere la temperatura di vaporizzazione anche in base alle caratteristiche del composto.

All'uscita dal forno, la miscela evaporata viene flussata attraverso un tubo in teflon, il quale è inserito all'interno di una linea calda, che garantisce l'integrità e le caratteristiche del campione fino all'effettiva iniezione nell'impianto. Questa viene mantenuta ad una temperatura costante pari a 150 °C , grazie ad un regolatore ISOTERM 4, heathd probe control unit, TCR TECORA. La presenza della linea calda ha lo scopo di impedire l'eventuale raffreddamento dei vapori nel tragitto tra il forno e l'impianto Loop, quindi evitare la loro condensazione: le gocce formate dalla condensazione del vapore acqueo potrebbero sequestrare una quantità, non trascurabile e non calcolabile con precisione, della sostanza di interesse. Diventerebbe quindi impossibile conoscere la reale concentrazione all'interno del Loop, con conseguente oscillazione dei valori, che potrebbero vanificare le successive analisi.



**Figura 23: Punto di iniezione dei vapori**

I vapori generati vengono iniettati nell'impianto nella zona successiva al passaggio dei gas nella caldaia, entrando quindi in un flusso mantenuto ad una temperatura tale da impedire la loro condensazione. I gas invece vengono iniettati nella zona che precede il passaggio nella caldaia, nella quale vengono appunto riscaldati.

I vapori vengono iniettati all'interno dell'impianto attraverso un tubo di acciaio che raggiunge il centro della sezione del condotto.

L'intera strumentazione del sistema di vaporizzazione si trova in un box, adiacente all'impianto, dal quale fuoriesce la linea calda che collega il forno al Loop. Nella Figura 24 si può vedere la strumentazione descritta in precedenza.



**Figura 24: Sistema di vaporizzazione**

### **3.1.4.1 Trasferimento di calore**

Per la buona riuscita del processo di evaporazione è necessario accertarsi che la potenza termica trasferita dal sistema alla miscela sia sufficiente affinché questa evapori.

Se si considera il trasferimento di calore in un evaporatore, si deve tener conto del calore scambiato attraverso la parete dei tubi tramite i meccanismi di:

- convezione tra aria calda nel forno e parete esterna dei tubi;
- conduzione attraverso le pareti dei tubi;
- convezione tra la parete interna ed il fluido.

L'equazione caratteristica del trasferimento di calore è:

$$Q = U * A * \Delta T \quad [24]$$

dove  $Q$  è la potenza termica trasferita,  $U$  è il coefficiente globale di scambio termico,  $A$  è la superficie di scambio, ed infine  $\Delta T$  è la differenza di temperatura tra l'ambiente interno del forno e il fluido da evaporare.

Per ottenere una potenza termica trasferita maggiore rispetto a quella necessaria affinché la miscela evapori occorre calcolare la potenza necessaria all'evaporazione come:

$$Q_{nec} = F * C_{p-H_2O} * \Delta T_{amb-100} + F * Q_{vap} \quad [25]$$

Dove  $F$  è la portata di fluido in ingresso;  $C_{p-H_2O}$  è il calore specifico dell'acqua liquida;  $Q_{vap}$  è il calore latente durante il passaggio di stato da liquido a vapore,  $\Delta T_{amb-100}$  è la differenza di temperatura che va dal valore iniziale della miscela fino alla temperatura di ebollizione, che, nel caso dell'acqua a pressione ambiente è di  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , a questa temperatura avviene la transizione di fase.

Per  $Q > Q_{nec}$  si verifica l'evaporazione del liquido.

Nei calcoli effettuati è stata fatta una grossa semplificazione: non sono state considerate le caratteristiche della miscela di acqua e composto di interesse, ma della sola acqua. Infatti, nelle prove svolte, la percentuale volumetrica del composto di interesse nella miscela è sempre inferiore all'1%. Questo ci consente di trascurare: l'innalzamento ebullioscopico, ovvero l'aumento di temperatura di ebollizione di una soluzione rispetto a quella del solvente puro; e la variazione del calore specifico della miscela rispetto a quello caratteristico dell'acqua pura.

Per il calcolo della potenza termica trasferita può essere utilizzata la seguente equazione:

$$Q = \frac{\Delta T}{R} \quad [26]$$

con  $R$  resistenza termica totale che considera i fattori legati a convezione e conduzione, come visto in precedenza. Questo valore si calcola come:

$$R = \frac{1}{2 * \pi * r_{out} * L * h_{out}} + \frac{\ln\left(\frac{r_{out}}{r_{in}}\right)}{2 * \pi * L * k} + \frac{1}{2 * \pi * r_{in} * L * h_{in}} \quad [27]$$

dove  $h_{in}$  e  $h_{out}$  sono i coefficienti di scambio termico per convezione rispettivamente con acqua, all'interno dei tubi, e con aria, all'esterno dei tubi;  $k$  è il coefficiente di scambio termico per conduzione;  $r_{in}$  e  $r_{out}$  sono rispettivamente il raggio interno ed esterno del tubo in rame; infine  $L$  è la lunghezza del tubo.

Quello che è stato fatto durante le prove è la verifica sperimentale dell'evaporazione totale della portata di miscela in ingresso. Sono stati modificati i valori di lunghezza del tubo e di temperatura interna del forno, al fine di ottenere una potenza termica trasferita maggiore rispetto a quella necessaria. Queste risultavano essere le uniche variabili su cui agire. Infatti, la scelta del materiale del

tubo, è stata presa in base alle sue caratteristiche di scambio termico; mentre le dimensioni del tubo, raggio interno ed esterno, vengono scelte per consentire il passaggio della portata necessaria a raggiungere le concentrazioni desiderate.

La scelta della temperatura di vaporizzazione dovrebbe essere fatta anche in base alle caratteristiche del composto, infatti alcune sostanze possono ossidarsi oppure decomporsi a temperature troppo elevate.

Altro problema è la velocità con cui il fluido percorre il tubo, con velocità troppo elevate, infatti, non è concesso il tempo di residenza necessario affinché avvenga il trasferimento di calore. La velocità è legata alla portata in ingresso, quindi, per riuscire a vaporizzare le portate desiderate, è risultato necessario l'utilizzo di un tubo piuttosto lungo all'interno dello scambiatore di calore. Infatti il tubo in rame ha una lunghezza pari a 8,5 m.

Il sistema è in grado di vaporizzare una portata di liquido che può arrivare fino a 10 ml/min, e può operare a temperature comprese tra 130 e 400 °C.

## 3.2 Composti

Per verificare a livello preliminare il funzionamento dell'impianto, prima dal punto di vista chimico, e solo in un secondo momento dal punto di vista olfatto metrico, sono stati utilizzati diversi composti per la realizzazione delle diverse prove.

I composti scelti sono conformi ad alcuni criteri:

- bassa tossicità per inalazione alle concentrazioni utilizzate, per minimizzare i rischi per gli operatori;
- possibilità di rappresentare molecole e classi di molecole realmente rinvenibili in sorgenti emmissive;
- facile reperibilità.

### 3.2.1 Scelta dei composti

Uno degli aspetti di maggiore rilevanza in fase di impostazione delle prove sperimentali è senza dubbio la scelta dei composti da utilizzare nella soluzione liquida che viene vaporizzata. Per poter essere utilizzati nelle prove effettuate sull'impianto e fornire un dato rappresentativo, i composti devono infatti rispondere a diversi requisiti:

- *Sicurezza*. Poiché durante le prove sperimentali è necessario l'utilizzo di grandi quantità dei composti liquidi selezionati e visto l'alto numero di ripetizioni effettuate, particolare attenzione deve essere rivolta nella scelta dei composti. Ad essi infatti è richiesta una buona volatilità, per facilitare la generazione di miscele di gas all'interno dell'impianto Loop, ma allo stesso tempo è necessario che tali sostanze, in particolar modo per inalazione, non siano pericolose per l'operatore che effettua la prova. A tal proposito vengono considerati due valori, introdotti dalla *American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)*, che definiscono le soglie di esposizione limite per il composto considerato: il TLV-TWA e il TLV-STEL. Il primo di

questi TLV-TWA, cioè *Threshold Limit Value-Time Weighted Average*, viene definito come la concentrazione media ponderata nel tempo di una giornata lavorativa, alla quale si ritiene che quasi tutti i lavoratori possano essere ripetutamente esposti, giorno dopo giorno, senza effetti negativi. Il TLV-STEL, cioè *Threshold Limit Value-Short Term Exposure Limit*, è invece definito come l'esposizione media ponderata su un periodo di tempo di 15 minuti che non deve mai essere superata nella giornata lavorativa. I composti scelti per lo svolgimento delle prove devono essere utilizzati a concentrazioni inferiori rispetto ai TLV indicati. Infatti, i composti odorigeni spesso hanno soglia di rilevabilità inferiore ai limiti tossicologici. Quindi le prove possono essere effettuate con concentrazioni inferiori a tali limiti, i quali devono comunque essere rispettati per garantire la sicurezza degli operatori.

- *Rilevabilità mediante gascromatografo*. Per il principio di funzionamento del FID è necessario valutare se i composti selezionati riescano a fornire picchi sufficientemente definiti anche alle concentrazioni più basse alle quali si prevede di dover analizzare i campioni sperimentali.
- *Soglia di rilevabilità olfattiva*. Questa corrisponde al valore richiesto per provocare uno stimolo nel sistema ricettivo. Per effettuare le analisi olfattometriche è necessario che i composti siano odorigeni, quindi che possano essere percepiti dall'olfatto.

I composti selezionati per lo svolgimento delle prove sono stati: metano, formaldeide e n-butanolo.

### 3.2.2 Metano

Il metano è stato inserito nella Prova Valutativa ISPRA IC047, destinata alla misura di inquinanti nelle emissioni in atmosfera da sorgenti fisse. Esso fa parte del gruppo dei COV, composti organici volatili. In base al comma 11, art. 268 del DLgs 152/2006, vengono definiti COV, qualsiasi composto organico che abbia a 20 °C una pressione di vapore di 0,01 KPa o superiore. Inoltre è un gas con un alto valore di TLV-TWA, pari a 1000 mg/m<sup>3</sup>, quindi, lavorando a basse concentrazioni non presenta pericoli per gli operatori che partecipano alle prove.

Il metano è un gas inodore, quindi non è stato utilizzato durante le prove che prevedono delle analisi olfattometriche. Esso è un composto organico, molto volatile e facilmente rilevabile attraverso il FID e per questi motivi è stato scelto per lo svolgimento delle prove per la valutazione dell'omogeneità del campione generato.

### 3.2.3 Formaldeide

La formaldeide è un composto organico, caratterizzato da un odore pungente. Fa parte del gruppo dei cosiddetti COV, composti organici volatili.

La formaldeide è facilmente reperibile in soluzione acquosa e molto volatile, per questo motivo viene sfruttata per verificare il funzionamento del sistema di vaporizzazione.

Secondo l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (AIRC) vi è sufficiente evidenza che la formaldeide sia cancerogena per l'uomo e in particolare causa del tumore naso-faringeo e leucemia. Il valore di TLV-TWA fornito dall'ACGIH è di 0,12 mg/m<sup>3</sup>. Per questi motivi, la formaldeide non può essere utilizzata durante le prove che prevedono delle analisi olfattometriche ma è stata analizzata solamente dal punto di vista chimico per la verifica di funzionamento del sistema di vaporizzazione.

### 3.2.4 n-butanolo

Il n-butanolo risulta essere un composto adatto per le prove effettuate, sia per le sue proprietà chimiche sia per la sua bassa tossicità. Dal punto di vista chimico ha una tensione di vapore sufficientemente elevata da poter fornire valori di concentrazione in fase gas facilmente rilevabili al gascromatografo anche nelle condizioni di prova a minor concentrazione.

Inoltre il n-butanolo è stato selezionato come materiale di riferimento certificato, CRM, nell'ambito dell'olfattometria e quindi viene anche utilizzato come materiale di riferimento per la selezione dei membri del panel, come indicato nella EN 13725. Per il n-butanolo  $1 \text{ ou}_E / \text{m}^3$  coincide, nelle condizioni standard, cioè pressione di  $1 \text{ atm}$  e temperatura di  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , ad una concentrazione di  $0,04 \text{ ppm}_{\text{mol}}$ , ed è pari a  $123 \mu\text{g}$  di n-butanolo evaporati in  $1 \text{ m}^3$ . Quindi, creando una concentrazione nota di sostanza all'interno dell'impianto, si può ottenere un valore desiderato di concentrazione di odore, espresso in  $\text{ou}_E / \text{m}^3$ .

Per il n-butanolo, il valore di TLV-TWA è stabilito a  $100 \text{ ppm}$  e quindi esso risulta sufficientemente sicuro per essere utilizzato nelle misurazioni. Inoltre, il n-butanolo non è classificato come tossico, quindi, può essere utilizzato nelle analisi olfattometriche.

### 3.3 Modello teorico

Le procedure seguite durante le prove svolte sono le seguenti:

- la generazione di una miscela di gas con concentrazione nota e stabile all'interno dell'impianto;
- il campionamento;
- ed infine l'analisi del campione raccolto.

In questo capitolo viene descritta la prima fase. Viene riportato il modello teorico dell'andamento della concentrazione della sostanza di interesse all'interno dell'impianto.

Innanzitutto nell'impianto viene fatto fluire gas neutro. Solitamente vengono fatti fluire azoto ed ossigeno da bombola, in alternativa può essere flussato solamente azoto, il quale è inerte ed inodore, per eliminare qualsiasi possibile interazione con gli inquinanti. In questa fase avviene l'innalzamento della temperatura interna dell'impianto; è importante che venga raggiunta una temperatura superiore a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , quando si generano miscele di gas e vapori, per evitare che i vapori immessi successivamente possano condensare.

Quando è stata raggiunta la temperatura stabilita, avviene l'iniezione del composto di interesse, parallelamente a quella dei gas neutri. Si può trattare di gas da bombola, come nel caso del metano, oppure, nel caso in cui non sia possibile ottenere il composto in forma gassosa compressa, viene iniettata una miscela di acqua distillata e sostanza di interesse, vaporizzata attraverso il sistema descritto in precedenza, come nel caso di formaldeide e n-butanolo.

Si può considerare l'impianto come un sistema aperto in stato stazionario dal punto di vista del bilancio di materia, il che significa che la quantità di materia in ingresso è equivalente a quella in uscita. Alla base del funzionamento dell'impianto, infatti, c'è proprio questo principio: il Loop è un sistema aperto, all'interno del quale sono flussate delle miscele di gas e vapori. Ciò significa che quando viene iniettato del gas, una quantità di gas, pari a quella in ingresso, uscirà da una delle giunture piuttosto che dai bocchelli destinati al campionamento. In questo modo il volume interno rimane costante. Quello che varia è la concentrazione interna della sostanza di interesse fino al raggiungimento dell'equilibrio.

Deve essere fatta una semplificazione significativa, infatti, non viene considerato il possibile rientro di aria ambiente nell'impianto. La semplificazione può essere fatta perché la quantità di aria ambiente in ingresso è esigua. Infatti questo fenomeno viene limitato dal fatto che l'impianto si trovi in pressione positiva. La portata di aria ambiente in ingresso può essere calcolata con la formula:

$$F_{aria} = \frac{C_{O_2} * F_{tot} - 100 * F_{O_2}}{20,95} \quad [28]$$

dove  $F_{aria}$  è la portata di aria ambiente in ingresso nell'impianto;  $F_{tot}$  è la portata totale di gas e vapori che circola all'interno;  $F_{O_2}$  è la portata di ossigeno da bombola iniettata nell'impianto;  $C_{O_2}$  è la concentrazione di ossigeno misurata dagli analizzatori NDIR, espressa in %<sub>vol</sub>; 20,95 è la concentrazione di ossigeno in aria ambiente in %<sub>vol</sub> [Cipriano:2017]. Poiché la concentrazione di ossigeno è molto vicina allo zero, l'ingresso di aria ambiente nell'impianto è stato considerato trascurabile nei calcoli successivi.

Possiamo quindi considerare:

$$V = Cost \quad [29]$$

$$Q_{in} = Q_{out} \quad [30]$$

Dove  $V$  è il volume totale di gas e vapori che flussa all'interno dell'impianto,  $Q_{in}$  e  $Q_{out}$  sono rispettivamente la portata totale in ingresso ed in uscita dall'impianto.

Apportando al modello le ipotesi semplificative viste in precedenza, si può considerare che il valore di riferimento di concentrazione per le sostanze presenti nella miscela di gas che flussa all'interno del condotto, sia identico a quello nella miscela di gas iniettati; se la pressione all'interno dell'impianto viene mantenuta superiore rispetto a quella ambiente.

Considerando una portata nota di gas in ingresso e stabilita quale sarà la concentrazione del composto che deve essere ottenuta all'interno dell'impianto, viene calcolata la portata di miscela che deve essere iniettata.

L'equazione di bilancio di materia dell'impianto è la seguente:

$$V \frac{dC_{sub}}{dt} = F_{in\_i} - Q_{out} * C_{sub} \quad [31]$$

dove per  $V$  si intende il volume totale di gas e vapori che fluisce all'interno dell'impianto; con  $C_{sub}$  concentrazione della sostanza di interesse all'interno, che aumenta nel tempo partendo dalla condizione iniziale  $C_{sub}(t=0)=0$ ;  $F_{in\_i}$  è la portata in ingresso, la cui concentrazione è costante,  $F_{in\_i} = Q_{in} * C_{in}$ , dove  $C_{in}$  è la concentrazione della sostanza di interesse nella portata di gas in ingresso;  $Q_{out}$  rappresenta invece la somma di tutte le portate in uscita, dovute al campionamento e alle perdite, inevitabili in un impianto del genere ed anche necessarie per il corretto funzionamento.

L'ipotesi è quella di un sistema aperto in condizioni di stabilità. In questo modo posso considerare il volume costante nel tempo. Quindi posso ricavare le moli del composto nell'impianto come:

$$C_{sub} = \frac{F_{in\_i}}{Q_{out}} + C_1 * e^{-\frac{Q_{out} * t}{V}} \quad [32]$$

Impongo la condizione al contorno:

$$C_{sub}(t=0) = 0 \quad [33]$$

la quale indica che la concentrazione della sostanza di interesse nel Loop, prima dell'inizio dell'iniezione, è da considerarsi nulla.

In questo modo posso ricavare la costante  $C_1$  come:

$$C_1 = -\frac{F_{in\_i}}{Q_{out}} \quad [34]$$

L'andamento nel tempo del valore della concentrazione del composto di interesse in  $mol/m^3$  si ottiene dividendo questo valore per il volume totale e ricavando le moli presenti all'interno del Loop in quel momento.

Viene qui riportato un caso come esempio. Si ha una iniezione di miscela di acqua distillata e n-butanolio all'1% in volume. La portata è mantenuta costante, utilizzando una pompa peristaltica, ed è pari a  $1 \text{ ml/min}$ , in un flusso totale di gas in ingresso di  $65 \text{ l/min}$ . L'andamento stimato della concentrazione all'interno del Loop nel tempo viene riportato nella Figura 25.

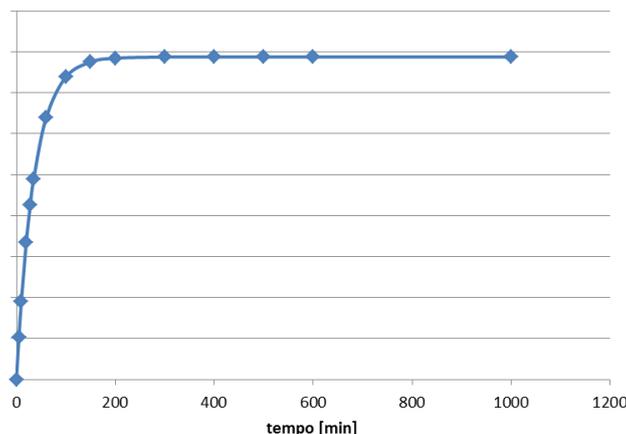


Figura 25: Andamento concentrazione di n-butanolo

Si può osservare come la concentrazione raggiunga il set-point dopo un intervallo di tempo molto lungo, stimato intorno a 200 min . Questo rallenterebbe notevolmente lo svolgimento delle prove su più concentrazioni.

Per ridurre i tempi necessari a generare le diverse concentrazioni, viene iniettata una portata di miscela, maggiore rispetto a quella necessaria per raggiungere l'equilibrio interno, per un certo intervallo di tempo, mantenendo costante la portata di gas neutri. Infine, viene diminuita la portata in ingresso quando la concentrazione si è avvicinata al set-point. Questo consente di ridurre il periodo di tempo necessario a raggiungere la concentrazione interna desiderata.

Nella Figura 26 è riportato l'andamento della concentrazione quando viene sfruttato questo tipo di procedura. È evidente il cambiamento nell'andamento quando avviene la modifica nella portata di miscela in ingresso. Nell'esempio riportato viene superato il punto di equilibrio, e solo in un secondo momento la concentrazione scende fino ad arrivare al valore desiderato, il set-point.

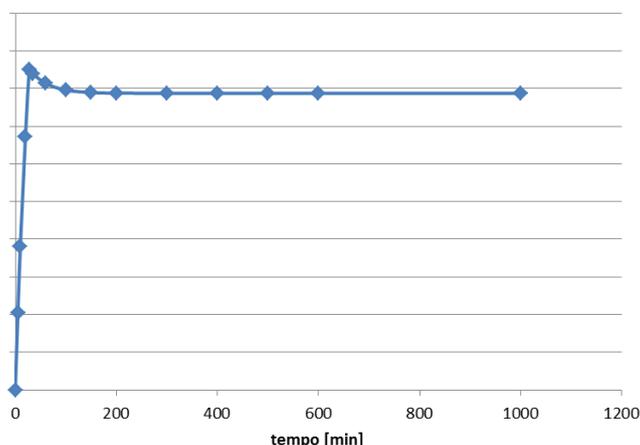


Figura 26: Andamento concentrazione di n-butanolo con variazione di portata

Nell'esempio viene iniettata inizialmente una portata di miscela pari a  $2 \text{ ml/min}$  per i primi 28 min . Questa portata è doppia rispetto a quella necessaria ad ottenere la concentrazione stabilita per il composto. Successivamente la portata viene ridotta per raggiungere il set-point e mantenere nel tempo l'equilibrio desiderato. In questo caso l'equilibrio all'interno dell'impianto viene raggiunto dopo circa 120 min . Quindi questo garantisce un grosso risparmio in termini di tempo. È evidente, e così viene fatto nella pratica, che aumentando ulteriormente la portata iniziale in ingresso, l'intervallo di tempo necessario a raggiungere l'equilibrio può essere ulteriormente ridotto.

Lo stesso modello viene seguito nel caso della formaldeide, in cui la miscela liquida viene dosata con l'utilizzo di una pompa peristaltica, come nel caso del n-butanolo, e nelle prove con metano, nelle quali l'iniezione del gas da bombola viene regolata con l'utilizzo di un mass flow controller.

# RISULTATI

## 4.1 Scopo delle prove

Lo scopo del lavoro di tesi è stato l'indagine della possibilità di sfruttare l'impianto Loop, presente presso la sede di Milano di RSE Spa, per la valutazione di fattibilità di misure interlaboratorio relativa al campionamento e alle analisi chimiche e olfattometriche.

Durante il lavoro di tesi, dunque, sono state svolte differenti prove al fine di valutare la solidità del sistema di preparazione del campione utilizzato (lo strumento Loop) e valutare l'applicazione di questo strumento per effettuare la preparazione di campioni chimici e olfattometrici. Per la verifica di fattibilità sono state condotte numerose prove. Innanzitutto è stato verificato il corretto funzionamento dell'impianto con sostanze non odorigene e successivamente sono state effettuate delle prove con n-butanolo per verificare la possibilità di generare miscele di gas con concentrazioni di odore note.

## 4.2 Svolgimento prove con metano

Nell'ambito delle attività pianificate dal Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale, SNPA, per il 2019, relativa all'organizzazione di confronti interlaboratorio, è stata svolta la Prova Valutativa ISPRA IC047 destinata alla misura di inquinanti nelle emissioni in atmosfera da sorgenti fisse.

La prova viene riportata come verifica della capacità dell'impianto di generare campioni con concentrazioni di composti organici omogenee rispetto a tutti i bocchelli destinati al campionamento. Infatti, nello studio riportato, precedente al lavoro di tesi, l'omogeneità era stata verificata su acqua ed ossigeno, composti inorganici.

Il calcolo dei valori di riferimento e le modalità di stima delle incertezze associate è stato basato sulle misure eseguite dalla strumentazione presente sull'impianto, tenendo in considerazione sia i valori noti di composti iniettati, sia i valori misurati. All'interno dell'impianto è stata mantenuta la stabilità attraverso un continuo controllo dei parametri di processo: partendo dalla generazione della miscela di gas inquinanti, per poi raggiungere il livello di concentrazione desiderato, con condizioni di temperatura e pressione mantenute costanti.

Nella prova sono state generate miscele di gas con concentrazioni note di metano,  $CH_4$ . Per farlo non è stato necessario utilizzare il sistema di vaporizzazione, infatti, sono stati iniettati gas da bombola.

In questa prova non sono state effettuate analisi olfattometriche, infatti, il metano è un gas inodore, quindi non può essere utilizzato per questo genere di prove. Tuttavia il metano è un composto organico, facilmente rilevabile attraverso il FID; per questo è stato scelto per lo svolgimento delle prove per la valutazione dell'omogeneità del campione generato. Basandosi sui valori restituiti dai laboratori partecipanti a questa prova, ottenuti dalle analisi chimiche dei campioni prelevati da bocchelli diversi, è stata valutata l'omogeneità della concentrazione di metano nella miscela di gas generata.

Secondo il CEN TC 264 WG 45, negli impianti come il Loop, devono almeno essere valutate le seguenti caratteristiche:

- stabilità e omogeneità dei materiali utilizzati per generare l'atmosfera;
- stabilità dell'atmosfera generata nel periodo di campionamento, e stabilità del campione generato nel periodo di analisi;
- omogeneità dell'atmosfera generata tra le diverse postazioni fornite ai laboratori per il campionamento;
- influenza del campionamento simultaneo sull'omogeneità dell'atmosfera generata.

La stabilità e l'omogeneità dei materiali utilizzati è sempre garantita: infatti sono stati utilizzati gas da bombola, le procedure seguite per generare l'efflusso gassoso sono ripetibili e gli strumenti utilizzati sono tarati periodicamente.

Risulta invece complicato garantire la stabilità dell'atmosfera generata nel periodo di campionamento, infatti, l'atmosfera è stata generata continuamente, attraverso l'iniezione dei gas.

Per quanto riguarda l'omogeneità, essa è stata verificata attraverso i valori forniti dai laboratori partecipanti. È importante che i valori siano coerenti tra loro e che non siano evidenti trend dipendenti dal bocchello da cui sono stati prelevati i campioni. Infatti, un andamento decrescente della concentrazione di metano, analizzata dai diversi bocchelli, indicherebbe che l'impianto non sia in grado di garantire la possibilità di campionare la stessa miscela a tutti i laboratori.

In Tabella 1 sono riportati gli intervalli del campo di misura atteso per ogni proprietà di interesse.

Proprietà d'interesse	Unità di misura	Intervallo atteso
Temperatura	$^{\circ}C$	100 – 130
Velocità fluenti	$m/s$	10 – 28
Concentrazione $CH_4$	$mg/Nm^3$	10 – 20

**Tabella 1: Intervallo atteso del campo di misure delle prove con metano**

Ciascuna squadra ha operato usando i metodi, gli strumenti e le procedure operative che abitualmente utilizza nelle attività di controllo delle emissioni in atmosfera ed ha utilizzato i propri campioni di taratura per tutti i parametri.

Per la determinazione del valore del parametro di interesse ciascun laboratorio ha scelto in autonomia il numero di repliche di misure da effettuare e la relativa durata, in modo che la miglior stima fornita sia rappresentativa della composizione della miscela campione generata dal Loop nell'intervallo di tempo a disposizione per la prova, che è stato stabilito di 2 ore per ogni assetto. Successivamente è stato richiesto ai laboratori di fornire indicazioni sul metodo di prova seguito mediante la scheda dei risultati.

A ciascuna squadra è stato chiesto di esprimere, per i parametri misurati e per ciascuna prova:

- valore medio normalizzato, miglior stima, per temperatura  $273,15 K$  e pressione  $101,3 KPa$ ;
- incertezza di misura.

## 4.2.1 Elaborazione statistica e valutazione

I dati forniti dai laboratori partecipanti sono stati sottoposti a elaborazioni statistiche di base. La valutazione dell'accettabilità dei dati di ciascun laboratorio è stata effettuata sulla base dei punteggi di *z-score*, calcolati secondo l'equazione [35] riportata di seguito, in accordo alle norme ISO 13528:2015 e UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 :

$$Z = \frac{X_{lab} - X_{rif}}{\sigma_{obiettivo}} \quad [35]$$

dove  $X_{lab}$  è la miglior stima riportata dal partecipante, relativa alla proprietà di interesse;  $X_{rif}$  è il valore di riferimento della proprietà di interesse;  $\sigma_{obiettivo}$  è lo scarto tipo obiettivo.

Poiché le squadre partecipano in sessioni di misura diverse temporalmente e caratterizzate da valori specifici assegnati alle proprietà di interesse anch'essi lievemente diversi da sessione a sessione, è stato necessario procedere ad una normalizzazione dei risultati delle misure di ciascun laboratorio. Conseguentemente l'equazione [35] precedente viene modificata come riportato nell'equazione [36], tenendo conto di tale normalizzazione.

$$Z^* = \frac{X_{lab\_norm} - 1}{\sigma_{obiettivo}} \quad [36]$$

Con

$$X_{lab\_norm} = \frac{X_{lab}}{X_{rif}} \quad [37]$$

Per i laboratori che hanno misurato nella stessa sessione temporale, i valori normalizzati  $X_{lab\_norm}$  sono stati calcolati rispetto al valore di riferimento di ciascuna proprietà d'interesse specifico della loro sessione.

I valori di scarto tipo obiettivo sono stati fissati anche sulla base delle precedenti esperienze di confronti interlaboratorio in tema di misura di emissione in atmosfera e delle caratteristiche dei metodi di misura disponibili. Quale scarto obiettivo,  $\sigma_{obiettivo}$ , è stato utilizzato il seguente valore:

$$\sigma_{obiettivo\_CH_4} = 0,15(15\%) \quad [38]$$

I criteri di accettabilità dello *z-score* sono:

- accettabili le misure per cui  $z \leq 2$
- discutibili le misure per cui  $2 < z \leq 3$
- non accettabili le misure per cui  $z > 3$

## 4.2.2 Risultati prove con metano

Le prove sono state effettuate secondo il seguente schema: le sessioni di misura sono 2 nella stessa giornata, quindi 2 assetti della durata di 2 ore.

Nella Tabella 2 sono riportati i valori di riferimento per il metano,  $CH_4$ , nelle diverse sessioni e per i diversi assetti:

sessione	Valore di riferimento [ $mg / m^3$ ]
1 A	16,1
1 B	14,4
2 A	15,8
2 B	13,7
3 A	12,2
3 B	14,5
4 A	12
4 B	14,4

**Tabella 2: Valori di riferimento metano nelle diverse sessioni**

Dove nella colonna sessione viene indicata, con il numero, la giornata e, con la lettera, l'assetto della prova; il valore di riferimento è quello di concentrazione di  $CH_4$  atteso, ottenuto da calcoli preliminari, espresso in  $mg / m^3$ .

Per la verifica di stabilità di concentrazione di metano nel condotto è stato utilizzato il FID N.I.R.A. mercury 901.

Nella Tabella 3 sono infine riportati i valori analitici determinati dai laboratori partecipanti, il relativo valore normalizzato e la valutazione dello  $z - score$ .

sessione	squadra	bocchello	Valore di riferimento [ $mg / m^3$ ]	Valore misurato [ $mg / m^3$ ]	$x_{lab\_norm}$	$z - score$
1 A	a	1	16,1	15,4	0,96	-0,3
1 A	b	3	16,1	14,3	0,89	-0,7
1 A	g	4	16,1	13,8	0,86	-0,9
1 A	o	5	16,1	17	1,06	0,4
1 B	a	1	14,4	14,7	1,04	0,3
1 B	b	3	14,4	13,6	0,97	-0,2
1 B	g	4	14,4	13,8	0,98	-0,1
1 B	o	5	14,4	15	1,06	0,4
2 A	e	1	15,8	23,1	1,46	3,1
2 A	p 1	3	15,8	23,9	1,51	3,4
2 A	p 2	5	15,8	24,1	1,52	3,5
2 B	e	1	13,7	17,3	1,12	0,8
2 B	p 1	3	13,7	18,1	1,17	1,1
2 B	p 2	5	13,7	20,5	1,33	2,2
3 A	c	1	12,2	14,5	1,2	1,3
3 A	h	2	12,2	13,2	1,09	0,6
3 A	l	3	12,2	16,9	1,4	2,7
3 A	m	5	12,2	17	1,41	2,7
3 B	c	1	14,5	13	0,79	-1,4
3 B	h	2	14,5	13,9	0,85	-1
3 B	l	3	14,5	15,9	0,97	-0,2
3 B	m	5	14,5	14,8	0,9	-0,6
4 A	d	1	12	14,9	1,24	1,6
4 A	f	2	12	15,2	1,26	1,7
4 A	i	3	12	6,7	0,56	-3
4 A	n	4	12	31,1	2,59	10,6
4 A	q	5	12	14,7	1,22	1,5
4 B	d	1	14,4	14,5	0,89	-0,7
4 B	f	2	14,4	14	0,86	-0,9
4 B	i	3	14,4	9,4	0,58	-2,8
4 B	n	4	14,4	24,2	1,49	3,3
4 B	q	5	14,4	-	/	/

Tabella 3: Risultati prove con metano

dove nella colonna sessione viene indicata, con il numero, la giornata e, con la lettera, l'assetto della prova; viene indicato il bocchello da cui è stato prelevato il campione, dove il numero 1 si riferisce al primo bocchello rispetto al passaggio del flusso nel condotto; il valore di riferimento è la concentrazione di  $CH_4$  attesa, ottenuto dai calcoli preliminari, espresso in  $mg / m^3$ ; il valore misurato è quello di concentrazione di  $CH_4$  misurato dai laboratori partecipanti, espresso in  $mg / m^3$ ;  $x_{lab\_norm}$  sono i valori forniti dai laboratori normalizzati rispetto al valore di riferimento; infine  $z - score$  è il valore dello score attraverso il quale viene confrontato il valore ottenuto dal laboratorio con il valore atteso.

In Figura 27 sono riportati i valori di  $z - score$  ottenuti dai laboratori partecipanti.

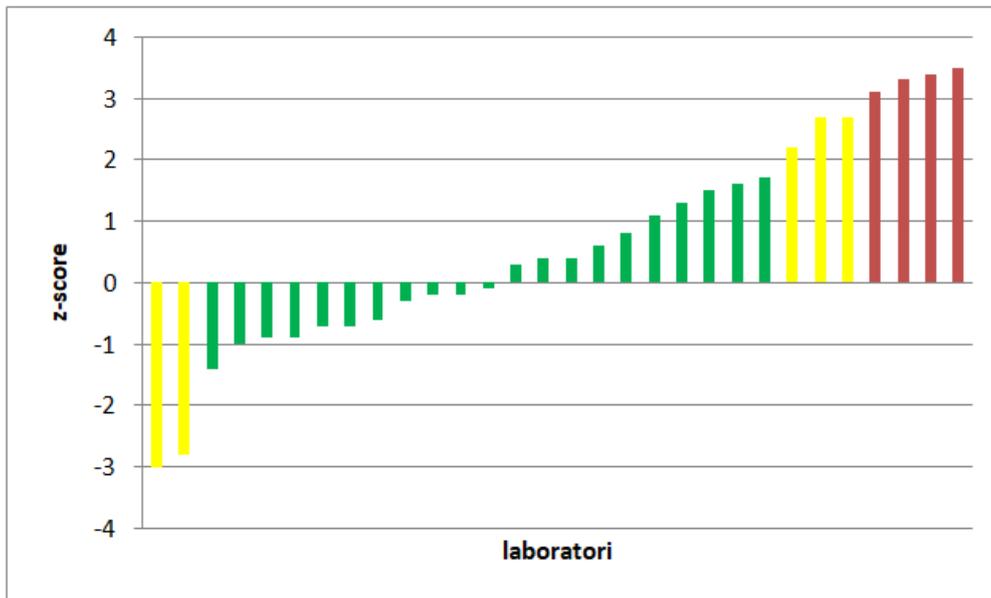


Figura 27: Valori di z-score dei laboratori partecipanti

Dove in verde sono indicati i valori accettabili, in giallo quelli discutibili, ed infine in rosso quelli non accettabili. La distribuzione ottenuta è nell'intorno dello zero; questo andamento ci consente di escludere bias sistematici del sistema di generazione.

Nei grafici riportati in Figura 29, Figura 30, Figura 31 e Figura 32 sono confrontati i valori ottenuti dai diversi bocchelli rispetto al valore di riferimento indicato dalla linea orizzontale, nelle 4 giornate di svolgimento delle prove. In particolare sono riportati i valori ricavati dai laboratori che hanno prelevato il campione:

- dal primo bocchello da cui avviene il passaggio del flusso gassoso, indicato con 1;
- da quello centrale, indicato con 3;
- e dall'ultimo, indicato con 5.

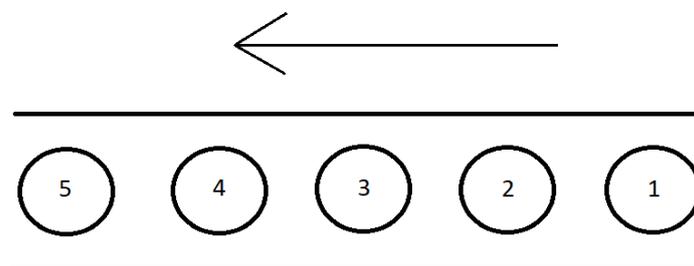


Figura 28: Posizione bocchelli rispetto al flusso gassoso

Questo permette di avere una visione più completa dell'andamento della concentrazione nella zona adibita al campionamento, dove sono posti i bocchelli.

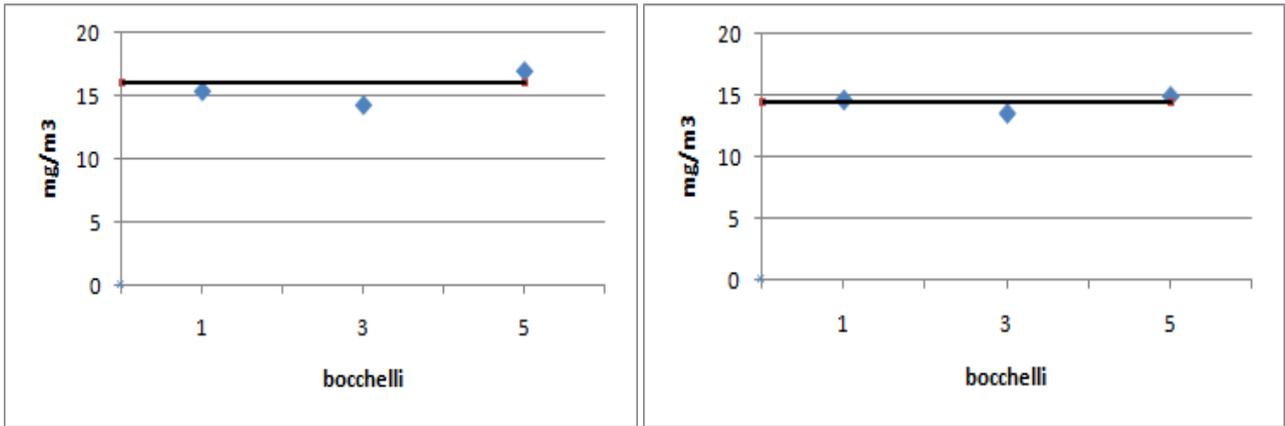


Figura 29: Metano, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 1 A e 1 B

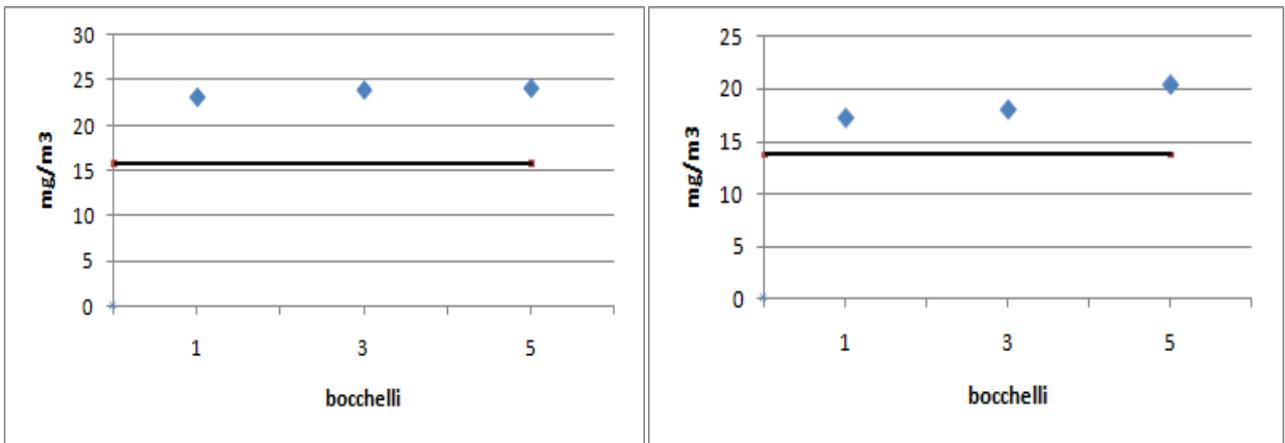


Figura 30: Metano, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 2 A e 2 B

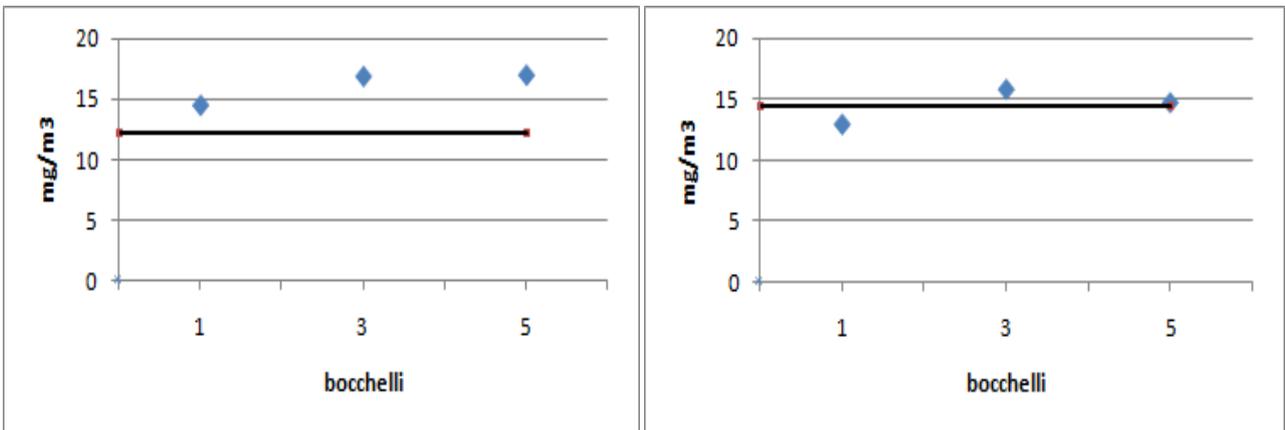


Figura 31: Metano, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 3 A e 3 B

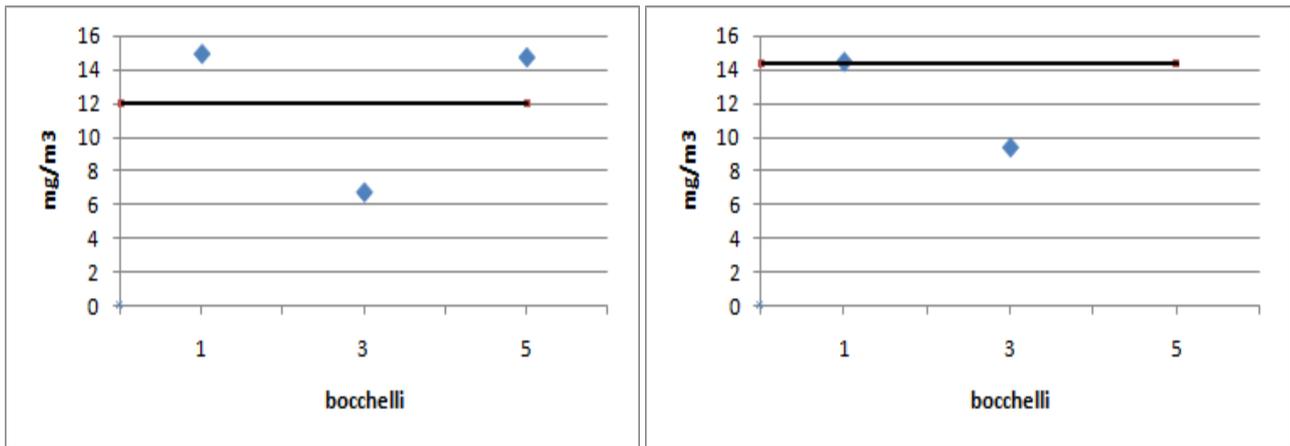


Figura 32: Metano, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 4 A e 4 B

Dai grafici si può notare come i valori misurati siano coerenti con i valori attesi. Inoltre non si evidenziano particolari trend nel campionamento dai diversi bocchelli. Non si riscontra un andamento crescente o decrescente della concentrazione di metano, analizzata dai diversi bocchelli. Quindi possiamo ipotizzare che la concentrazione di metano all'interno del campione generato si sia mantenuta omogenea.

Inoltre la strumentazione presente sull'impianto, FID N.I.R.A. mercury 901, con la quale è stata misurata costantemente la concentrazione di metano all'interno del condotto, ha fornito un valore costante durante il periodo di 2 ore concesso ai laboratori partecipanti per il campionamento nelle diverse sessioni. Questo indica che, nonostante il campionamento sia avvenuto da tutti i bocchelli contemporaneamente, la concentrazione di metano si è mantenuta omogenea e stabile durante la prova.

### 4.3 Calibrazione pompe peristaltiche

Le prove riportate successivamente hanno richiesto l'utilizzo del sistema di vaporizzazione: infatti, per la generazione del campione è stato necessario vaporizzare una miscela in fase liquida. Come descritto nel capitolo precedente, per dosare la portata di liquido vaporizzato, vengono utilizzate 2 pompe peristaltiche.

Prima dell'utilizzo delle pompe peristaltiche è stato necessario effettuare una calibrazione. Risulta fondamentale conoscere nel modo più accurato possibile quale sia la portata di miscela che viene iniettata, poiché da questo dipende la concentrazione che verrà raggiunta all'interno del Loop. Un errore in questo senso andrebbe ad inficiare i risultati delle prove svolte successivamente.

Le pompe peristaltiche sono state calibrate correlando gli *RPM*, i giri al minuto, con i *ml/min* misurati all'uscita del sistema. È stata costruita una retta di calibrazione, la quale è stata verificata prima dello svolgimento di ogni prova.

Per la calibrazione è stata utilizzata acqua distillata. Il procedimento è molto semplice, consiste nell'impostare gli *RPM* e pesare il contenitore, da cui viene prelevata l'acqua, prima della prova e dopo la prova. Per una verifica ulteriore viene pesato anche il contenitore che raccoglie l'acqua in

uscita dalla pompa. La misura è stata fatta con una bilancia Kern CFS. Si ottiene un valore in grammi di acqua che viene convertito in  $ml$ . Tenendo conto della durata della prova, esprimibile in  $min$ , si può ottenere la portata in  $ml/min$ .

$$V[ml/min] = \frac{m[g]/\rho[g/ml]}{t[min]} \quad [39]$$

Dove  $V$  è la portata della pompa peristaltica in  $ml/min$ ;  $m$  è la massa di acqua pesata in uscita dalla pompa, espressa in  $g$ ;  $\rho$  è la densità dell'acqua, espressa in  $g/ml$ ; e  $t$  è il periodo di durata della prova, espresso in  $min$ .

La retta di calibrazione è costruita prevedendo quali saranno le portate utilizzate nelle prove successive. I valori raccolti creano un intervallo intorno a queste portate.

#### 4.3.1 Retta di calibrazione peristaltica Masterflex 7550

Il procedimento descritto è stato utilizzato per costruire la retta di calibrazione della pompa peristaltica Masterflex 7550. Il tubo utilizzato è un tubo da peristaltica Teknoprene in TPV, ha diametro interno di  $3,2\text{ mm}$  e diametro esterno di  $6,4\text{ mm}$ . Lo strumento è stato utilizzato vicino al limite inferiore di portata raggiungibile. I punti utilizzati per la creazione della retta ricalcano quelli che verranno utilizzati nelle prove svolte. I valori misurati sono riportati nella Tabella 4:

<i>RPM</i>	<i>ml/min</i>	<i>t [min]</i>
1,6	1,2	4
2	1,6	4
2,9	2,3	4
3,2	2,5	4
3,5	2,8	4
4	3,2	4
4,3	3,4	4

Tabella 4: Valori retta di calibrazione Masterflex 7550

Dove gli *RPM* sono i giri al minuto a cui lavora lo strumento,  $t$  è il periodo di tempo di durata della prova in  $min$ , i  $ml/min$  indicano la portata misurata in uscita.

La retta di calibrazione riportata in Figura 33 ha espressione  $y = 0,8132 * x - 0,062$ , con un coefficiente di determinazione  $R^2 = 0,9991$ , che è molto simile ad 1, il che significa che il rapporto tra gli *RPM* ed i  $ml/min$  è praticamente lineare.

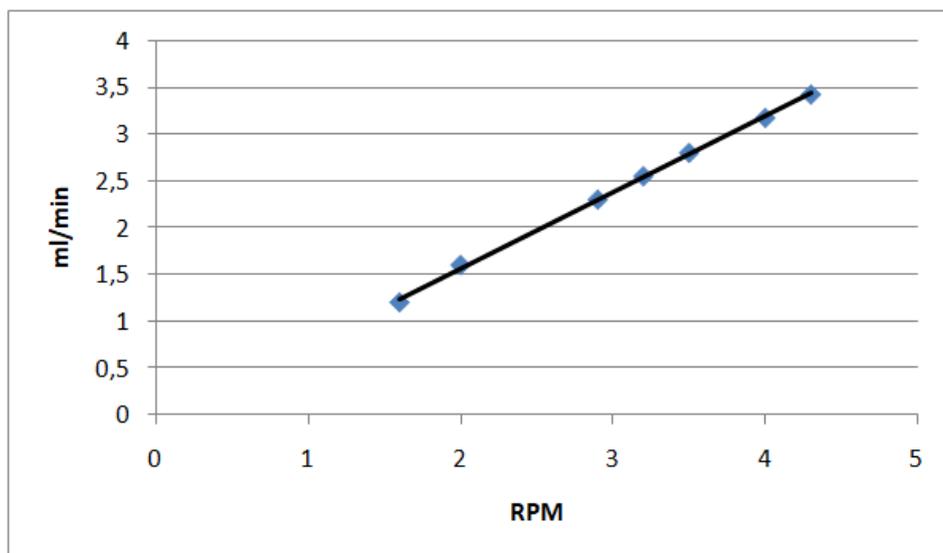


Figura 33: Retta di calibrazione pompa peristaltica Masterflex 7550

Questo strumento non può erogare portate inferiori a  $1,2 \text{ ml/min}$ , quindi, per poter iniettare nel sistema di vaporizzazione portate di liquido più basse, è stato necessario utilizzare anche la pompa peristaltica ISCO Wiz.

#### 4.3.2 Retta di calibrazione peristaltica ISCO Wiz

Per quanto riguarda la pompa peristaltica ISCO Wiz è stato utilizzato un tubo da peristaltica Teknoprene SANT64AL in TPV, ossia gomma termoplastica, di diametro interno di  $0,8 \text{ mm}$  e diametro esterno di  $4 \text{ mm}$ . Le dimensioni inferiori del tubo le permettono di lavorare su portate più basse rispetto alla pompa peristaltica Masterflex 7550. I valori misurati sono i seguenti, riportati in Tabella 5:

<i>RPM</i>	<i>ml/min</i>	<i>t</i> [min]
10	0,2	4
30	0,6	4
51	1	4

Tabella 5: Valori retta di calibrazione ISCO Wiz

Dove gli *RPM* sono i giri al minuto a cui lavora lo strumento, *t* è il periodo di tempo di durata della prova in min, i *ml/min* indicano la portata misurata in uscita.

Dai risultati ottenuti si può ricavare la retta di calibrazione  $y = 0,0196 * x + 0,0155$ , con un coefficiente di determinazione  $R^2 = 1$ , questo valore indica l'assoluta linearità tra gli *RPM* ed i *ml/min*. Ciò può essere spiegato dal fatto che sono stati utilizzati pochi dati. I punti utilizzati per la creazione della retta ricalcano quelli che verranno utilizzati nelle prove svolte, per questo motivo sono stati sufficienti pochi punti.

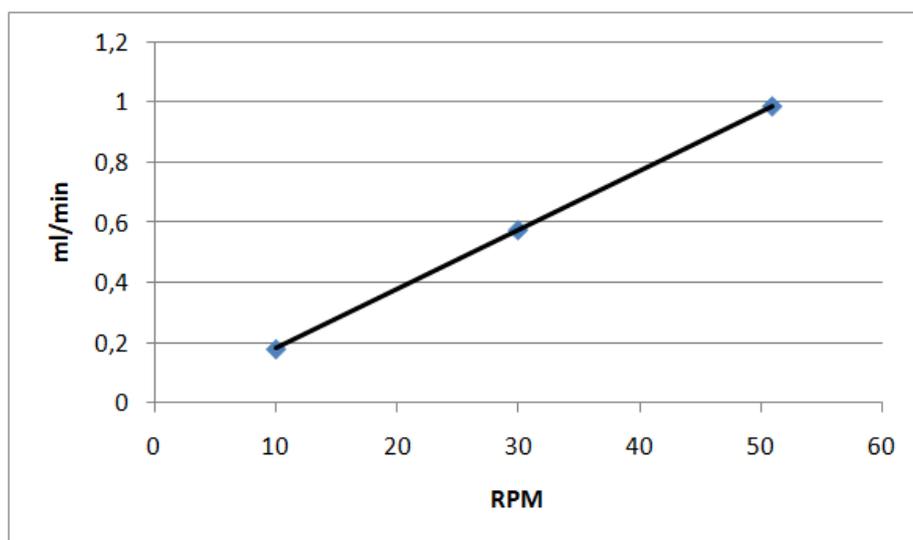


Figura 34: Retta di calibrazione pompa peristaltica ISCO Wiz

#### 4.4 Svolgimento prove con formaldeide

Come verifica del corretto funzionamento del sistema di vaporizzazione, utilizzato per l'iniezione di composti allo stato liquido, è stato effettuato uno studio con la formaldeide, *HCHO*.

Durante lo svolgimento della Prova Valutativa ISPRA IC047, destinata alla misura di inquinanti nelle emissioni in atmosfera da sorgenti fisse, a cui hanno partecipato 16 ARPA o APPA, sull'impianto Loop, è stata inserita una giornata dedicata al campionamento della formaldeide, con lo scopo di valutare il corretto funzionamento del sistema di vaporizzazione.

Ai laboratori partecipanti è stato chiesto di analizzare la miscela di gas e vapori generata. Il composto, trovandosi in una soluzione allo stato liquido, è stato vaporizzato, attraverso il sistema descritto in precedenza. È stata valutata l'efficacia del sistema di vaporizzazione sfruttando la presenza di più laboratori, in questo modo è stato possibile ottenere un maggior quantitativo di dati sui quali effettuare la valutazione.

In questa prova non sono state effettuate analisi olfattometriche a causa delle caratteristiche di tossicità e cancerogenicità della formaldeide, anche a basse concentrazioni.

Per poter ottenere la concentrazione desiderata di formaldeide, è stata vaporizzata, e successivamente iniettata, una miscela con concentrazione nota di una soluzione di formaldeide e acqua distillata, poiché non è possibile avere questo composto in forma gassosa compressa e si è dunque proceduto con la vaporizzazione della soluzione. La formaldeide in soluzione acquosa, è in equilibrio con la sua forma idrata, il metandiolo  $CH_2(OH)_2$ . Pertanto una soluzione acquosa di formaldeide è di fatto una soluzione acquosa di metandiolo, che può essere ritrasformato in *HCHO* tramite, appunto, vaporizzazione [Mauer 1986].

Si è deciso di iniettare il composto diluito poiché, utilizzando la sostanza tal quale, non sarebbe stato possibile, con le specifiche del sistema utilizzato, ottenere concentrazioni sufficientemente basse:

infatti per ottenere un gas ad una concentrazione di interesse, sarebbe stato necessario iniettare il composto a portate troppo piccole e fuori dal range delle pompe peristaltiche disponibili sull'impianto.

Come nel caso delle prove sul metano, il calcolo dei valori di riferimento e le modalità di stima delle incertezze associate si basano sulle misure eseguite dalla strumentazione presente sull'impianto, tenendo in considerazione sia i valori noti di composti iniettati, sia i valori misurati. La verifica di stabilità della concentrazione interna all'impianto viene effettuata attraverso un continuo controllo dei parametri di processo. Viene iniettata una miscela di gas e vapori fino a raggiungere il livello di concentrazione desiderato, con condizioni di temperatura e pressione mantenute costanti.

Nella Tabella 6 sono riportati gli intervalli del campo di misura atteso per ogni proprietà di interesse.

Proprietà d'interesse	Unità di misura	Intervallo atteso
Temperatura	°C	100 – 130
Velocità fluenti	<i>m/s</i>	10 – 28
Concentrazione <i>HCHO</i>	<i>mg / Nm<sup>3</sup></i>	5 – 30

**Tabella 6: Intervallo atteso del campo di misure delle prove con formaldeide**

Lo schema seguito è lo stesso utilizzato nelle prove con metano. Ciascuna squadra ha operato usando i metodi, gli strumenti e le procedure operative che abitualmente utilizza nelle attività di controllo delle emissioni in atmosfera ed ha utilizzato i propri campioni di taratura per tutti i parametri. Inoltre ciascun laboratorio ha scelto in autonomia il numero di repliche di misure da effettuare e la relativa durata. Il valore fornito è rappresentativo della composizione della miscela campione generata dal Loop nell'intervallo di tempo a disposizione per la prova, che è stato stabilito di 2 ore per ogni assetto. Successivamente è stato richiesto ai laboratori di indicare il valore medio normalizzato ed il metodo di prova seguito mediante la scheda dei risultati.

Le prove sono state effettuate seguendo uno schema molto semplice. Le sessioni di misura effettuate sono state 2 nella stessa giornata, quindi 2 assetti della durata di 2 ore. Tutti i laboratori partecipanti hanno effettuato il campionamento contemporaneamente. Nelle due sessioni sono stati mantenuti costanti i valori di temperatura, pressione e velocità. Per quanto riguarda i gas che sono stati flussati nell'impianto, anche questi sono stati mantenuti costanti ed uguali nelle due prove. L'unica quantità variabile è stata la quantità di formaldeide iniettata. La portata di azoto in ingresso,  $N_2$ , sempre costante, è stata fissata a 50 l/min .

I valori mantenuti costanti sono riportati in Tabella 7:

temperatura	127	°C
Velocità	17,5	<i>m/s</i>
Pressione	102800	<i>Pa</i>
$O_2$	10	% <sub>vol</sub>
$CO_2$	10	% <sub>vol</sub>
$H_2O$	10	% <sub>vol</sub>

**Tabella 7: Valori di riferimento nell'impianto durante le prove con formaldeide**

La campagna di prova è stata suddivisa in 8 sessioni: 4 diverse giornate, durante ciascuna delle quali sono stati preparati 2 assetti con concentrazioni diverse, uno al mattino ed uno al pomeriggio. I valori di riferimento generati durante le varie sessioni vengono riportati in Tabella 8:

sessione	Valore di riferimento [ $mg / m^3$ ]
1 A	8,30
1 B	16,40
2 A	10,00
2 B	19,10
3 A	9,80
3 B	19,80
4 A	9,20
4 B	18,40

**Tabella 8: Valori di riferimento formaldeide nelle diverse sessioni**

dove il valore di riferimento è quello di concentrazione di *HCHO* atteso, ottenuto da calcoli preliminari, espresso in  $mg / m^3$ .

Per verificare la stabilità della concentrazione di formaldeide all'interno dell'impianto, viene analizzata la percentuale, in volume, di acqua presente nel flusso gassoso, espresso in %<sub>vol</sub>. Infatti, nell'impianto viene immessa una miscela di formaldeide ed acqua distillata e dunque, conoscendo la quantità di  $H_2O$  presente, si può ricavare la concentrazione interna del composto da analizzare. Il valore del volume di acqua in percentuale viene fornito dallo strumento MCS 100 E, Multi- Component Analysis Systems for Monitoring Flue Gases. Raggiunto l'equilibrio interno per l'acqua, anche la formaldeide sarà nella stessa condizione di stabilità. La percentuale in volume interna di  $H_2O$  viene mantenuta costante nei due assetti grazie alla regolazione effettuata con l'evaporatore HovaCAL, il quale viene utilizzato per il controllo dell'umidità. Per una verifica della reale stabilità della formaldeide, prima si raggiunge la stabilità dell'acqua esclusivamente con l'iniezione della miscela, e solo successivamente viene azionato l'evaporatore che regola l'umidità, con il quale viene iniettata semplicemente acqua distillata. Questo consente di mantenere la stessa umidità nei due assetti modificando solamente la concentrazione di formaldeide.

Non è stato utilizzato il FID N.I.R.A. mercury 901, installato sull'impianto Loop, per la verifica di stabilità a causa della bassa rilevabilità della formaldeide, la quale raggiunge bassi livelli di concentrazione all'interno dell'impianto, e quindi non viene misurata con sufficiente precisione.

I risultati delle misure e le informazioni richieste relative alle procedure di misura adottate dai partecipanti sono state indicate nella scheda dei risultati, fornita a tutti i laboratori partecipanti. Alla campagna hanno partecipato 16 laboratori, i quali effettuano usualmente tali misurazioni.

#### 4.4.1 Elaborazione statistica e valutazione

In questa prova valutativa è stato chiesto ai laboratori il valore di concentrazione di formaldeide medio sulle 2 ore di campionamento disponibili. Non sono state effettuate analisi olfattometriche sui campioni. I risultati sono presentati come verifica del funzionamento del sistema di vaporizzazione, il quale è stato utilizzato per la prima volta durante queste prove.

I dati forniti dai laboratori partecipanti sono sottoposti a elaborazioni statistiche di base. Per confrontare i valori ottenuti dalle misure svolte dai partecipanti con i valori attesi, si è fatto ricorso alla modalità riportata nella norma ISO 13528:2015, capitolo 9.7  $E_n - scores$ .

La valutazione dell'incertezza espansa obiettivo e della corrispondente incertezza finale è valutata come nell'equazione [40]:

$$U_{tot} = \sqrt{U_{rif}^2 + U_{lab}^2} \quad [40]$$

dove  $U_{lab}$  è l'incertezza estesa obiettivo per il singolo partecipante, ed è stimata pari a  $3,5 \text{ mg} / \text{m}^3$ ;  $U_{rif}$  è l'incertezza estesa del valore di riferimento, ed è stimata pari a  $3,5 \text{ mg} / \text{m}^3$ . L'incertezza totale ottenuta  $U_{tot}$  ha un valore di  $5 \text{ mg} / \text{m}^3$ . L'incertezza viene stimata, seguendo le metodologie descritte nella guida GUM "Guide to the expression of Uncertainty in Measurement", sulla base delle precedenti esperienze di confronti interlaboratorio in tema di misura di emissione in atmosfera e delle caratteristiche dei metodi di misura disponibili.

I risultati  $E_n$  sono infine valutati attraverso la formula riportata nell'equazione [41]:

$$E_n = \frac{x_{lab} - x_{rif}}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{rif}^2}} = \frac{x_{lab} - x_{rif}}{U_{tot}} \quad [41]$$

dove  $x_{lab}$  è il valore determinato dal singolo laboratorio partecipante;  $x_{rif}$  è il valore di riferimento, cioè il valore di concentrazione di formaldeide atteso, in questo caso è il valore ottenuto dai calcoli preliminari.

Facendo riferimento alla norma ISO 13528, sono considerati:

- Accettabili le misure per cui  $|E_n| < 1$ ;
- Discutibile le misure per le quali  $1,0 < |E_n| < 2,0$ ;
- Non accettabili le misure per le quali  $|E_n| > 2$ .

#### 4.4.2 Risultati prove con formaldeide

I risultati forniti dai laboratori partecipanti alla campagna sulla formaldeide sono stati utilizzati come verifica del funzionamento del sistema di vaporizzazione, che successivamente è stato utilizzato per

effettuare le prove con n-butanolo. Di seguito sono riportati tutti i risultati forniti dalle squadre, considerando tutti i metodi di misura e accettando tutti i valori restituiti.

Assume un'importanza fondamentale anche la scelta del metodo di campionamento: infatti le condizioni, come per esempio, la presenza di umidità nell'impianto, hanno reso alcune tecniche poco efficaci ed hanno inficiato i risultati finali forniti dai laboratori.

Nella Tabella 9 sono infine riportati i valori analitici determinati dai laboratori partecipanti, il relativo scarto rispetto al valore di riferimento e la valutazione dello score  $E_n$ .

sessione	squadra	bocchello	Valore di riferimento [ $mg / m^3$ ]	Valore misurato [ $mg / m^3$ ]	Scarto [ $mg / m^3$ ]	$E_n$
1 A	a	1	8,3	8	-0,3	-0,1
1 A	b	3	8,3	10,7	2,4	0,5
1 A	g	4	8,3	10,3	2	0,4
1 A	o	5	8,3	9,8	1,5	0,3
1 B	a	1	16,4	15,9	-0,5	-0,1
1 B	b	3	16,4	21,6	5,2	1
1 B	g	4	16,4	19,3	2,9	0,6
1 B	o	5	16,4	21,5	5,1	1
2 A	e	1	10	3,3	-6,7	-1,3
2 A	p 1	3	10	6,7	-3,3	-0,7
2 B	e	1	19,1	4,7	-14,4	-2,9
2 B	p 1	3	19,1	13,2	-5,9	-1,2
3 A	c	1	9,8	0,4	-9,4	-1,9
3 A	h	2	9,8	0,9	-8,9	-1,8
3 A	l	3	9,8	1	-8,8	-1,8
3 A	m	5	9,8	0,9	-8,9	-1,8
3 B	c	1	19,8	1,9	-17,9	-3,6
3 B	h	2	19,8	2,3	-17,5	-3,5
3 B	l	3	19,8	1,6	-18,2	-3,6
3 B	m	5	19,8	4,6	-15,2	-3
4 A	d	1	9,2	2,2	-7,0	-1,4
4 A	f	2	9,2	0,5	-8,7	-1,7
4 A	i	3	9,2	5,1	-4,1	-0,8
4 A	n 1	4	9,2	8,5	-0,7	-0,1
4 A	n 2	4	9,2	7,30	-1,9	-0,4
4 A	q	5	9,2	0,9	-8,3	-1,7
4 B	d	1	18,4	17,5	-0,9	-0,2
4 B	f	2	18,4	3,7	-14,7	-2,9
4 B	i	3	18,4	22,3	3,9	0,8
4 B	n 1	4	18,4	20,3	1,9	0,4
4 B	n 2	4	18,4	20,3	1,9	0,4
4 B	q	5	18,4	16,4	-2,0	-0,4

Tabella 9: Risultati prove con formaldeide

dove nella colonna sessione viene indicata, con il numero, la giornata e, con la lettera, l'assetto della prova; il valore di riferimento è la concentrazione di  $HCHO$  atteso, ottenuto dai calcoli preliminari, espresso in  $mg / m^3$ ; il valore misurato è quello di concentrazione di  $HCHO$  misurato dai laboratori partecipanti, espresso in  $mg / m^3$ ; lo scarto è la differenza tra il valore di riferimento e quello misurato

dai laboratori; infine  $E_n$  è il valore dello score attraverso il quale viene confrontato il valore ottenuto dal laboratorio con il valore atteso.

In Figura 35 è riportato il diagramma a barre rappresentativo dei valori di  $E_n - score$  ottenuti. Poiché in questo caso il valore di riferimento non è il valore di consenso ma il valore generato dal Loop, i valori di score mostrano il reale scostamento con il valore noto. Questa valutazione può essere fatta solamente attraverso un impianto come il Loop, grazie al quale si possono simulare delle emissioni con concentrazione nota degli inquinanti di interesse.

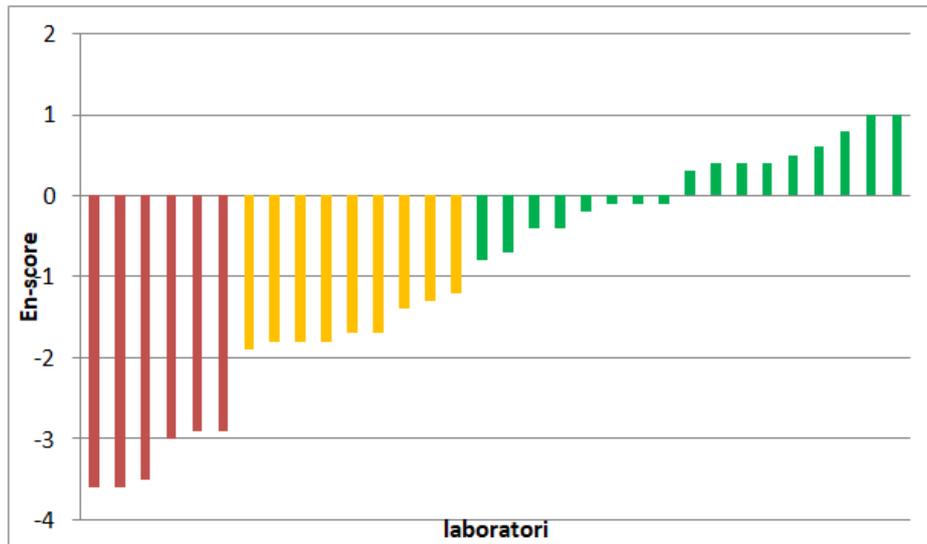


Figura 35: Valori di En-score dei laboratori partecipanti

In Figura 35 sono stati indicati in verde i valori accettabili, in giallo i valori discutibili, ed in rosso i valori che non rientrano nell'intervallo di accettabilità.

Considerando solamente la distribuzione ottenuta dai valori ritenuti accettabili, quelli indicati in verde, questa è prossima allo zero. Questo andamento sembra escludere bias sistematici del sistema di generazione.

Si può notare che molti laboratori hanno valori di  $E_n - score$  compresi tra  $-4$  e  $-1$ . Si può supporre che questo fenomeno sia dovuto alla presenza di vapore acqueo all'interno della matrice di prova. Infatti, in tutti gli assetti, la percentuale in volume di acqua, all'interno dell'impianto Loop, è stata mantenuta costante e pari a  $10\%_{vol}$ . È possibile che si siano create delle gocce dovute alla condensa del vapore acqueo durante la fase di campionamento. Le gocce potrebbero aver sequestrato parte della formaldeide; ciò potrebbe aver causato la sottostima del valore di concentrazione.

Infine, nei grafici riportati in Figura 36, Figura 37, Figura 38 e Figura 39 sono confrontati i valori ottenuti dai diversi bocchelli rispetto al valore di riferimento indicato dalla linea orizzontale nelle 4 giornate di svolgimento delle prove. In particolare sono riportati i valori ricavati dai laboratori che hanno prelevato il campione:

- dal primo bocchello da cui avviene il passaggio del flusso gassoso, indicato con 1;
- da quello centrale, indicato con 3;

- e dall'ultimo, indicato con 5.

Questo permette di avere una visione più completa dell'andamento della concentrazione nella zona adibita al campionamento, dove sono posti i bocchelli.

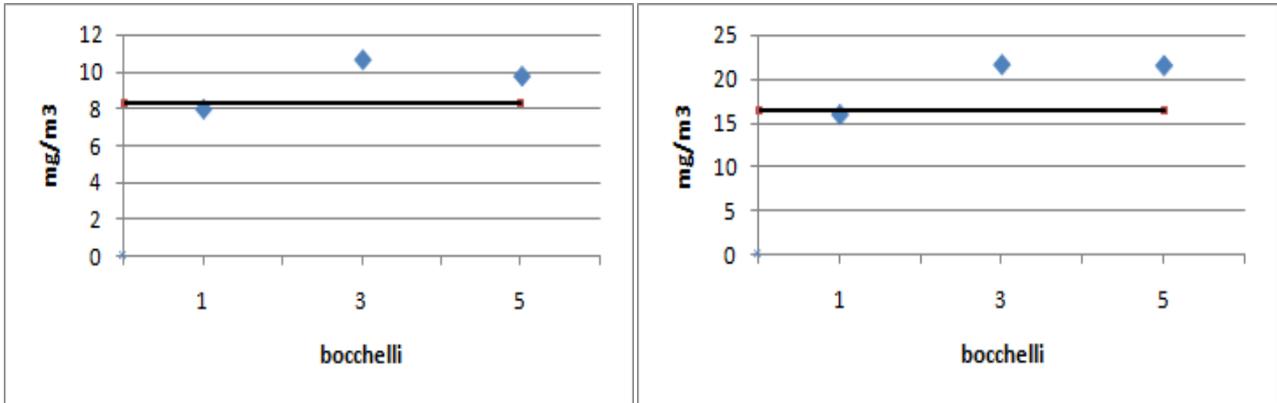


Figura 36: Formaldeide, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 1 A e 1 B

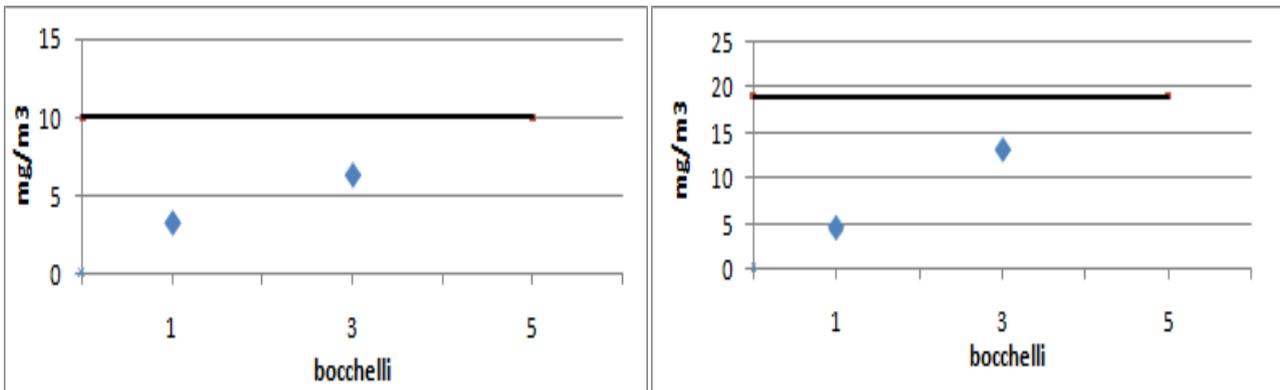


Figura 37: Formaldeide, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 2 A e 2 B

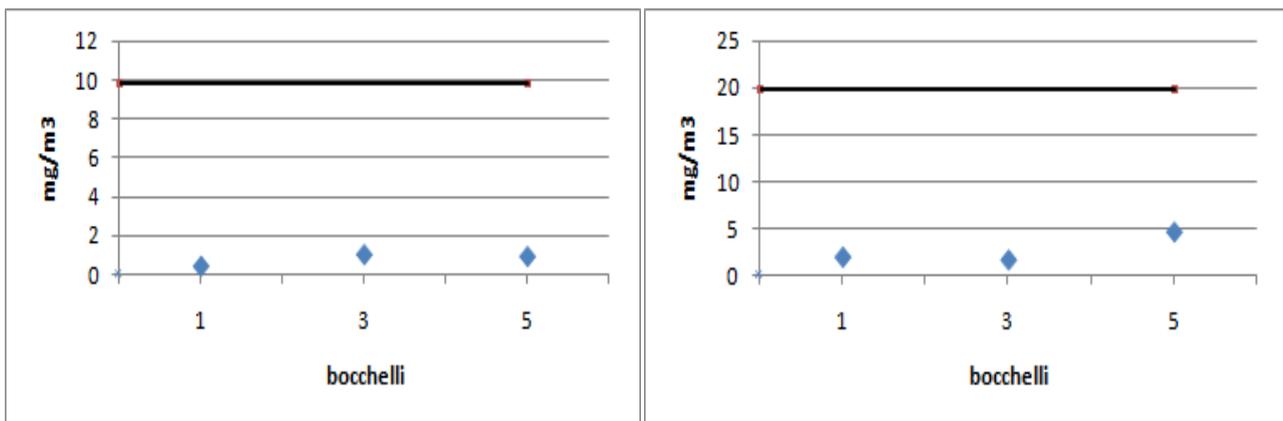


Figura 38: Formaldeide, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 3 A e 3 B

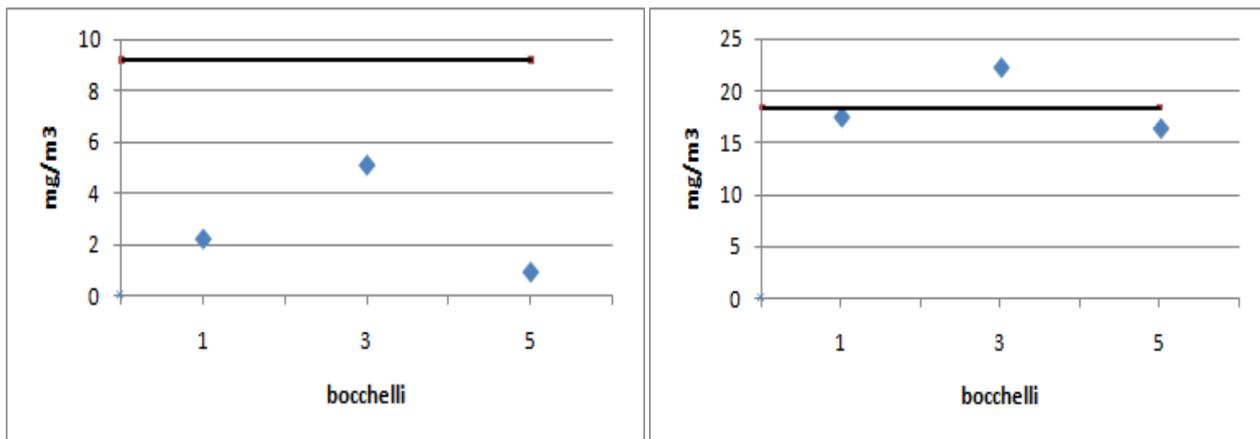


Figura 39: Formaldeide, concentrazioni misurate dai bocchelli nella sessione 4 A e 4 B

I valori misurati nelle sessioni 3A, 3B e 4A, riportati in Figura 38 e Figura 39, sottostimano molto il valore rispetto a quello atteso; ciò può essere dovuto alla presenza di elevata umidità, come già spiegato in precedenza. Negli altri casi i valori sono piuttosto coerenti con quelli attesi. Inoltre non si evidenziano particolari trend nel campionamento dai diversi bocchelli. Non si riscontra un andamento crescente o decrescente della concentrazione di formaldeide, analizzata dai diversi bocchelli.

Dai dati forniti dai laboratori partecipanti: non si evidenziano bias sistematici legati alla generazione della miscela di gas e vapori, e non si riscontrano modifiche del campione generato legate al campionamento dai diversi bocchelli. Questo ci permette di escludere problemi nel funzionamento del sistema di vaporizzazione che verrà utilizzato nelle prove con n-butanolo, per la generazione di campioni odorigeni.

## 4.5 Svolgimento prove con n-butanolo

Nel tentativo di generare miscele odorogene all'interno dell'impianto, è stato utilizzato il n-butanolo. È stato scelto questo composto perché viene indicato nella norma EN 13725 come materiale di riferimento.

### 4.5.1 Generazione del campione olfattometrico

Le prove si sono svolte sull'impianto Loop, presso la sede di Milano di RSE Spa. Le successive analisi dei campioni sono state effettuate nel *Laboratorio Olfattometrico* del Politecnico di Milano. Sono stati misurati i valori di concentrazione dei campioni sia con analisi chimica, ottenendo un risultato in *ppm*, sia con analisi olfattometrica, ottenendo un risultato in  $ou_E / m^3$ .

All'interno dell'impianto viene generata una miscela di gas e vapori con concentrazione di n-butanolo nota; il campionamento viene effettuato solo quando è stato raggiunto l'equilibrio interno. La concentrazione di n-butanolo all'interno dell'impianto viene controllata costantemente, utilizzando due strumenti in campo: FID portatile N.I.R.A. mercury 901, che misura la concentrazione interna in  $mg_C / m^3$ , cioè milligrammi di carbonio al metro cubo; altro metodo è la valutazione di acqua presente nell'impianto attraverso lo strumento MCS 100 E Multi- Component Analysis Systems for Monitoring

Flue Gases. Quest'ultimo fornisce il valore di  $\%_{vol}$  di  $H_2O$ , cioè la percentuale del volume di acqua all'interno dell'impianto. Poiché viene iniettata una miscela di acqua distillata e n-butanolo, quando il valore di  $\%_{vol}$  di  $H_2O$  sarà diventato stabile, allora lo sarà anche la concentrazione di n-butanolo all'interno del Loop. Per effettuare queste misure, il gas viene prelevato all'uscita del tratto rettilineo del circuito in cui sono collocati i bocchelli predisposti per il campionamento del gas; considerando il punto di iniezione, i gas devono compiere un giro completo dell'impianto prima di essere analizzati.

Il campionamento avviene da uno dei bocchelli, un esempio è riportato in Figura 40. I bocchelli sono dotati di una valvola a due vie che preleva il gas all'interno del Loop attraverso un tubo posto circa al centro del condotto. Considerando che l'impianto si trova in pressione positiva, è sufficiente aprire la valvola per avere una fuoriuscita di gas, quindi il bag viene collegato direttamente senza necessità di una pompa per aspirare il campione. I campioni della stessa concentrazione vengono prelevati in un intervallo di tempo di 10 min circa. In generale non è necessario fissare una durata minima del campionamento, purché questo risulti rappresentativo dell'emissione campionata [EN 13725]. In questo caso, si considera la concentrazione all'interno dell'impianto stabile, per questo non è stato considerato necessario prelevare i campioni in modo che siano maggiormente distanti tra loro nel tempo.



Figura 40: Bocchello per il campionamento

I campioni sono stati analizzati nello stesso giorno del campionamento oppure nel giorno successivo; questo per rispettare le 30 ore tra campionamento ed analisi indicate dalla norma EN 13725.

Sui campioni così creati sono state effettuate analisi olfattometrica e chimica al fine di ottenere rispettivamente:

- un valore di concentrazione di odore espresso in  $ou_E / m^3$  dall'analisi olfattometrica. Questo viene fornito dal panel, attraverso il metodo dell'olfattometria dinamica;
- un cromatogramma, dall'analisi al GC-FID, con un picco la cui area espressa in  $mV * s$  è correlata alla concentrazione di n-butanolo presente mediante curva specifica di taratura effettuata prima di cominciare le prove e le conseguenti analisi.

Il valore fornito dall'olfattometro può essere utilizzato così com'è. Invece, per quanto riguarda il valore in  $mV * s$ , ottenuto dall'analisi chimica, esso deve essere ricondotto ai  $ppm_{mol}$ , cioè il valore di

concentrazione di n-butanolo che è stato iniettato nel Loop; per questo motivo è necessaria una calibrazione preliminare con bag preparati in laboratorio a concentrazioni note.

## 4.6 Analisi

### 4.6.1 Analisi GC-FID

I campioni generati dall'impianto Loop nelle prove riportate successivamente sono stati analizzati nel laboratorio olfattometrico del Politecnico di Milano utilizzando un GC-FID, Master GC- fast gas chromatograph. Al fine di ottenere informazioni qualitative e quantitative, è stato necessario costruire una retta di calibrazione per il composto studiato.

#### 4.6.1.1 Calibrazione gascromatografo

Per poter estrapolare informazioni qualitative e quantitative da un'analisi mediante GC-FID è necessario costruire una retta di calibrazione, mediante standard a concentrazione nota e che coprano il range di concentrazione attesa nei campioni da analizzare.

La retta di calibrazione viene costruita analizzando campioni a concentrazione nota. In questo modo si valuta il tempo di ritenzione caratteristico della sostanza di interesse e la risposta quantitativa per il composto studiato. Infatti, il GC-FID risulta particolarmente adatto ad analizzare e quantificare analiti di natura organica, quali il n-butanolo, e miscele a pochi componenti poiché, con questa tecnica, l'identificazione degli analiti può essere effettuata solo mediante il tempo di ritenzione. Perciò questa tecnica analitica viene utilizzata per quantificare le sostanze di cui è preventivamente noto il tempo di ritenzione, con il quale è possibile identificare una sostanza. Per questo motivo, l'utilizzo di standard a concentrazione nota presenta una doppia utilità.

Per realizzare la retta di calibrazione, sono stati generati dei campioni a concentrazione nota di n-butanolo. Sono stati utilizzati bag di Nalophan riempiti con un volume noto di azoto attraverso un mass flow controller. Nelle bag è stato successivamente iniettato n-butanolo allo stato liquido, utilizzando una siringa cromatografica da liquido.

Per il calcolo della concentrazione attesa è stata utilizzata la formula seguente [Perry:2007] per il calcolo della densità molare di n-butanolo, espressa in  $mol/l$ :

$$\rho_{buOH} = \frac{C_1}{C_2 \left(1 + \frac{T}{C_3}\right)^{C_4}} \quad [42]$$

dove con  $\rho_{buOH}$  si intende la densità del n-butanolo e con  $T$  la temperatura dell'ambiente in cui sono stati conservati i campioni.

Si sono utilizzate le costanti seguenti, prese dal Design Institute for Physical Property data, DIPPR database, che sono riportate nella Tabella 10:

$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$
0,98279	0,2683	563,1	0,25488

**Tabella 10: Costanti densità n-butanolo del DIPPR**

Prima delle analisi, i campioni sono stati conservati in laboratorio ad una temperatura di  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , e ad una pressione di  $1\text{ atm}$ .

In base alla quantità di sostanza iniettata, che varia tra  $1$  e  $2\ \mu\text{l}$ , si possono ottenere le moli presenti nel campione:

$$mol_{buOH} = \rho_{buOH} * V_{in} \quad [43]$$

dove  $V_{in}$  è la quantità di n-butanolo puro iniettato nel bag, con l'ausilio di una siringa da liquido, espresso in  $\mu\text{l}$ .

Infine l'ultimo passaggio è il calcolo della concentrazione attesa in  $ppm_{mol}$ . Conoscendo sia le moli di azoto presenti, sia quelle di n-butanolo iniettate, si utilizza la formula:

$$C_{buOH}[ppm_{mol}] = \frac{V_{buOH}[mol]}{V_{bag}[mol]} * 1000000 \quad [44]$$

dove  $C_{buOH}$  è la concentrazione di n-butanolo attesa, espressa in  $ppm_{mol}$ ;  $V_{buOH}$  è la quantità di n-butanolo iniettata, espressa in  $mol$ ;  $V_{bag}$  è la quantità di azoto nel bag, espressa in  $mol$ .

La retta di calibrazione è stata costruita prevedendo le concentrazioni che sono state poi ricreate durante le prove sul campo. Infatti sono stati analizzati 5 valori, scelti per creare un intervallo intorno a tali concentrazioni.

Possiamo affermare che tutto il n-butanolo presente nei bag vaporizzi. Infatti, sfruttando nuovamente i dati forniti dal Perry's Chemical Engineers' Handbook, si può calcolare la pressione di equilibrio liquido-vapore nel sistema considerato con la formula riportata di seguito:

$$\log(P_{buOH}) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 * \ln(T) + C_4 * T^{C_5} \quad [45]$$

Questa formula è valida in un range di temperature da  $278,469\text{ K}$  fino a  $562,05\text{ K}$ . Nel caso in esame, la temperatura è di  $T = 298,15\text{ K}$ , cioè quella a cui sono conservati i bag in laboratorio. Le costanti utilizzate, anche in questo caso, sono fornite dal DIPPR database e sono le seguenti, riportate in Tabella 11:

$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$
106,295	-9866,4	-11,655	1,08E-17	6

**Tabella 11: Costanti pressione di equilibrio liquido-vapore**

La pressione di equilibrio liquido-vapore ottenuta è  $P_{buOH} = 0,0088 \text{ atm}$ . In questa condizione, la concentrazione massima all'equilibrio di n-butanolo è di  $8810,1397 \text{ ppm}$ , che risulta essere molto maggiore rispetto a quelle a cui sono stati preparati i campioni a concentrazione nota di n-butanolo: in questa maniera si è verificata l'ipotesi di completa evaporazione del n-butanolo nel bag.

#### 4.6.1.2 Retta di calibrazione per n-butanolo

Durante lo svolgimento delle analisi, con l'utilizzo di una siringa da gas, viene prelevata e iniettata nel gascromatografo una quantità nota di campione, costante per tutte le analisi svolte, pari a  $0,2 \text{ ml}$ . Per ottenere, in fase di analisi, dei picchi nel cromatogramma che siano chiari, ben definiti e la cui area sia facilmente calcolabile, è necessario fornire al gascromatografo un metodo, ossia una rampa termica, che sia differente e ottimizzata per ciascun composto. I parametri da regolare sono: temperatura di inizio e fine ciclo, la velocità di aumento della temperatura, espressa in  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , e gli intervalli di tempo in cui la temperatura rimane costante.

Il metodo con cui è stata condotta l'analisi con il GC-FID nel caso di n-butanolo è il seguente: è stata impostata una temperatura iniziale di  $70^{\circ}\text{C}$  ed un rateo di temperatura di  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  che rimane costante per tutta l'analisi fino a raggiungere i  $100^{\circ}\text{C}$ . L'analisi, quindi, viene eseguita in un tempo totale di  $6 \text{ min}$  con un flusso in colonna di  $0,8 \text{ ml}/\text{min}$  costante per tutta l'analisi.

L'iniettore è di tipo split/splitless, ossia separa il campione introdotto in due parti asimmetriche, delle quali la parte minore viene inviata alla colonna, e quindi analizzata, mentre il resto viene espulso. Nel metodo utilizzato per n-butanolo è stato impostato un rapporto di 1 a 80 tra la parte effettivamente analizzata e quella eliminata. La frazione di campione analizzata viene spinta in colonna dal carrier gas, in questo caso viene utilizzato elio,  $He$ , come gas di trasporto.

La Tabella 12 riporta le quantità di azoto e di n-butanolo presenti nei campioni generati e la concentrazione di n-butanolo calcolata, espressa in  $\text{ppm}$ :

$V_{bag} [l]$	$V_{in} [\mu l]$	$\text{ppm attesi}$
12	1	22
6	1	44
6	1,5	66
3	1	88
3	2	176

Tabella 12: Valori campioni generati per calibrazione GC-FID

dove  $V_{bag}$  è il volume di azoto nel bag;  $V_{in}$  è la quantità di n-butanolo iniettata.

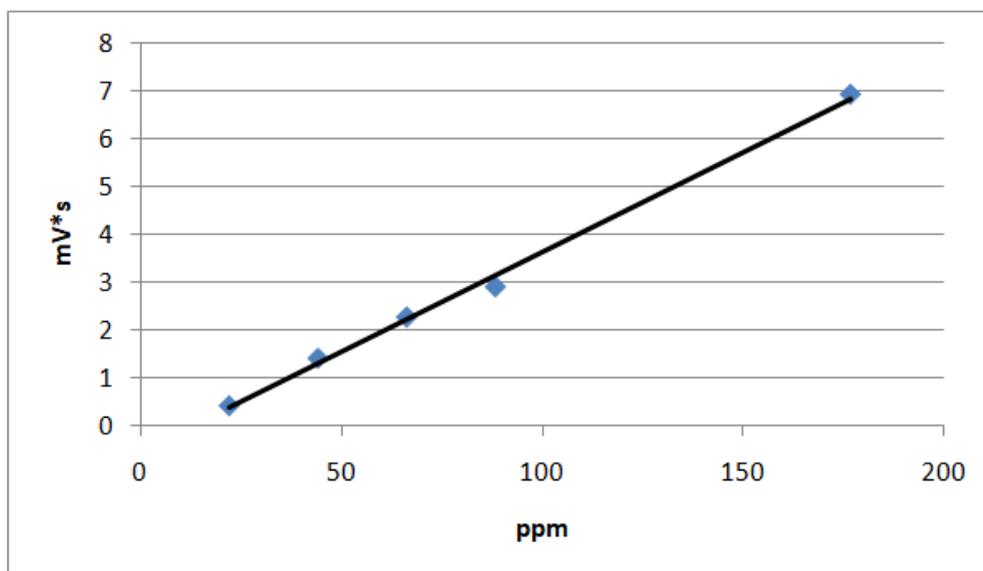
Per ogni concentrazione sono stati preparati 3 bag; i valori utilizzati per costruire la retta di calibrazione sono i valori medi ottenuti dalle analisi dei campioni. Nella Tabella 13 sono riportati i valori di concentrazione, espressa in  $\text{ppm}$ , delle aree del picco del cromatogramma, espresso in  $mV*s$ ; ed il tempo di ritenzione, espresso in minuti.

<i>ppm</i>	Area picco [ <i>mV*s</i> ]	<i>t</i> ritenzione [min]
22	0,415	1,898
44	1,406	1,895
66	2,264	1,901
88	2,894	1,899
176	6,908	1,895

**Tabella 13: Risultati analisi per retta di calibrazione GC-FID**

La retta di calibrazione ottenuta è  $y = 0,0418 * x - 0,5658$ , con un coefficiente di determinazione  $R^2 = 0,9971$ .

I tempi di ritenzione di tutti i campioni analizzati sono ripetibili e coerenti tra loro. Il valore medio del tempo di ritenzione per n-butanolo che si ricava è di 1,897 min . Questo garantisce che i valori trovati nelle tre bag, da cui è stata ricavata la media, sono ripetibili tra loro e con le altre concentrazioni.



**Figura 41: Retta di calibrazione GC-FID**

Come ulteriore conferma, è stato analizzato un campione di n-butanolo da bombola ad una concentrazione di 61,7 ppm, il valore ottenuto è di 2,464 mV\*s, il quale è coerente con la retta costruita.

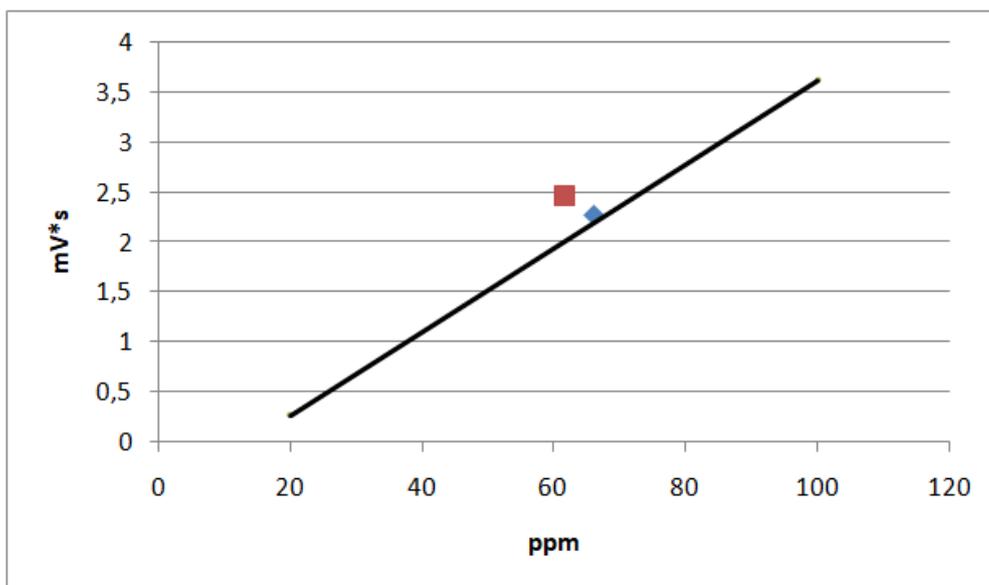


Figura 42: Calibrazione GC-FID, confronto n-butanolo liquido e standard da bombola

Nel grafico in Figura 42 è riportata la retta di calibrazione del GC-FID, in blu è indicato il valore ottenuto dal campione generato dalla vaporizzazione di n-butanolo liquido con concentrazione di 66 ppm, mentre in rosso è indicato il valore ottenuto dallo standard da bombola con concentrazione di 61,7 ppm. I valori ottenuti sono coerenti tra loro; questa è la conferma che il metodo utilizzato, cioè la vaporizzazione di n-butanolo liquido nei bag, è coerente con lo standard preparato da bombola.

#### 4.6.2 Calibrazione FID portatile N.I.R.A. mercury 901

Per la verifica di stabilità della concentrazione all'interno del condotto viene utilizzato il FID portatile N.I.R.A. mercury 901, presente sull'impianto Loop. Lo strumento preleva la miscela di gas generata nella zona successiva al passaggio nei bocchelli e la analizza.

Per creare la retta di calibrazione relativa al n-butanolo, è stato necessario utilizzare n-butanolo da bombola a diverse concentrazioni. Non è possibile utilizzare il metodo già sfruttato per calibrare il gascromatografo Master GC- fast gas chromatograph, col quale sono state effettuate le analisi dei campioni al Politecnico. Infatti, si è notato che, lo strumento portatile ha tempi troppo lunghi per stabilizzare il segnale di risposta, quindi, necessita quantità di gas maggiori rispetto a quelle che possono essere contenute nei bag.

Lo strumento restituisce un valore misurato in  $mg_C / m^3$ , la retta di calibrazione è stata costruita confrontando la risposta dello strumento ed il valore di concentrazione noto di n-butanolo da bombola, espresso in ppm.

Nella Tabella 14 sono riportati i valori utilizzati per costruire la retta di calibrazione.

ppm	$mg_C / m^3$
0	0
20,9	35,26
38,3	69,87

68,7	130,14
------	--------

Tabella 14: Risultati analisi per retta di calibrazione FID N.I.R.A.

dove con *ppm* viene indicata la concentrazione di n-butanolo da bombola;  $mg_C / m^3$  è la risposta fornita dallo strumento.

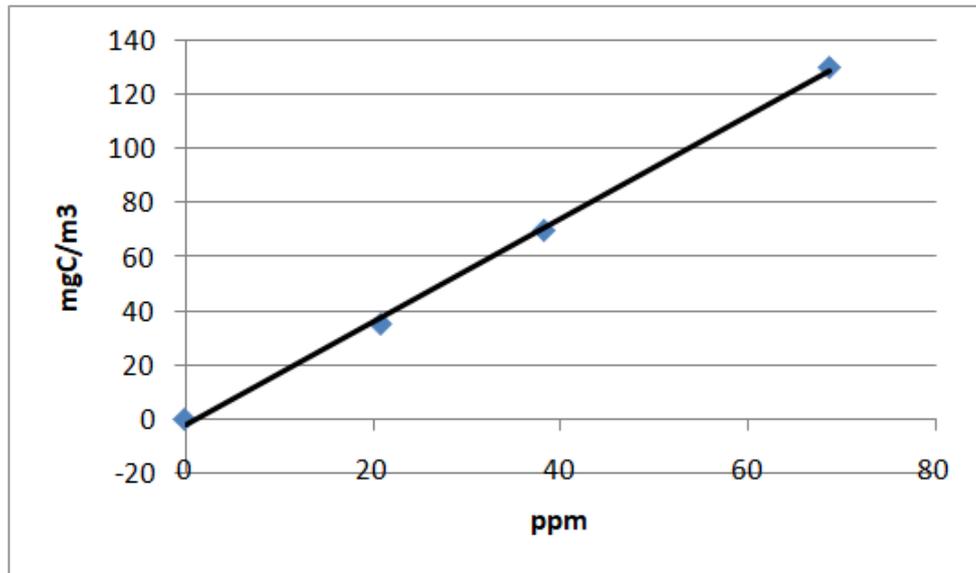


Figura 43: Retta di calibrazione FID N.I.R.A.

La retta di calibrazione ottenuta è  $y = 1,9066 * x - 2,1447$ , con un coefficiente di determinazione  $R^2 = 0,998$ . Questo dimostra un'ottima linearità nella risposta dello strumento.

Per un'ulteriore conferma, è stato generato ed analizzato un flusso di azoto con concentrazione nota di n-butanolo. Per farlo è stata vaporizzata una miscela allo 0,5 % di n-butanolo in acqua distillata, fatta fluire con azoto da bombola. Lo strumento aspira il campione con una pompa interna e lo analizza direttamente. Il flusso gassoso non è stato iniettato nell'impianto Loop; è stato generato ed analizzato immediatamente con il FID N.I.R.A.

Le caratteristiche del flusso sono riportate nella Tabella 15.

$V_{in} [l / \min ]$	10
$V_{mix} [ml / \min ]$	0,81
<i>ppm</i> attesi	97,29

Tabella 15: Valori campione generato per verifica FID N.I.R.A.

Dove  $V_{in}$  è la portata di azoto del flusso generato;  $V_{mix}$  è la portata di miscela vaporizzata ed iniettata nel flusso; i *ppm* attesi sono quelli ottenuti dai calcoli preliminari.

Il valore misurato dallo strumento è di  $187,09 mg_C / m^3$ . Questo risultato è la media di 4 misure consecutive fornite dallo strumento ed è in linea con la retta di calibrazione ottenuta con n-butanolo

da bombola. Infatti, a questo segnale, secondo la retta di calibrazione, corrisponde un valore di concentrazione di n-butanolo pari a 99 ppm, che è molto vicino al valore atteso.

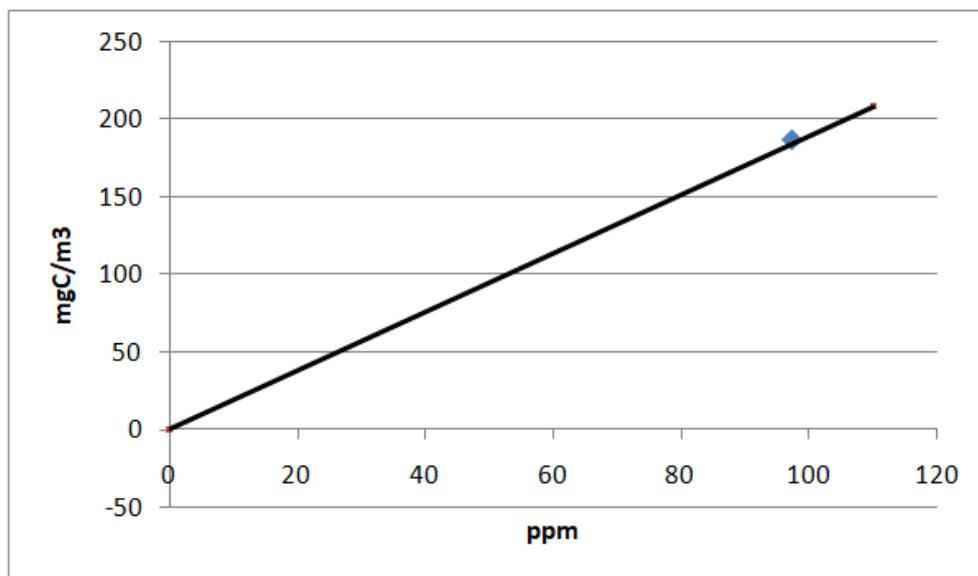


Figura 44: Verifica risposta del FID N.I.R.A.

In Figura 44 è riportata nuovamente la retta di calibrazione ottenuta tramite n-butanolo da bombola. Il dato in blu, relativo all'ultima verifica tramite evaporazione in flusso di azoto, è l'intersezione tra il valore misurato dallo strumento in  $mg_C / m^3$  e la concentrazione attesa in ppm. Si può notare che il valore ottenuto è coerente con la retta di calibrazione.

#### 4.7 Verifica che il Loop sia inodore

Prima di procedere con le analisi, sono state svolte delle prove per verificare che l'impianto Loop risulti inodore. La presenza all'interno di sorgenti di odore potrebbe, infatti, inficiare le prove, modificando la percezione del panel. La presenza di più sorgenti di odore, può causare effetti di [C.I.L.2007, Zarra:2008]:

- indipendenza,
- additività,
- sinergia,
- antagonismo.

È stato quindi verificato che i materiali di cui è costituito l'impianto, acciaio AISI 316, e la strumentazione presente siano inodori.

Vengono qui di seguito riportati i risultati ottenuti dall'analisi chimica ed olfattometrica di due campioni prelevati in giorni diversi. Questi sono campioni di bianco, generati sull'impianto facendo fluire solamente gas neutri, senza iniezione della miscela di n-butanolo ed acqua distillata. Durante queste prove i bag sono stati generati e campionati come se si trattasse di campioni ordinari, mantenendo quindi identiche le fasi di campionamento e di trasporto dei bag.

Nella Tabella 16 vengono riportate le caratteristiche dei campioni generati:

campione	1	2
$T_{Loop} [^{\circ}C]$	118,1	137,5
$P_{in} [Pa]$	102900	102150
$v [m/s]$	17,3	17,8
% $O_2$	7,86	-
$V_{neutri} [l/min]$	65	65
$V_{mix} [ml/min]$	-	-

**Tabella 16: Caratteristiche campioni di bianco generati sull'impianto Loop**

dove  $T_{Loop}$  è la temperatura interna dell'impianto;  $P_{in}$  è la pressione interna dell'impianto;  $v$  la velocità dei gas all'interno del Loop; %  $O_2$  la percentuale volumetrica di ossigeno all'equilibrio;  $V_{neutri}$  la portata di gas inerti flussati costantemente;  $V_{mix}$  la portata di miscela di n-butanolo e acqua distillata iniettata.

I due campioni differiscono per alcune caratteristiche:

- la temperatura interna dell'impianto;
- la presenza di  $O_2$ , infatti nel campione 1 è stata iniettata una miscela di azoto ed ossigeno, mentre nel campione 2 è stato iniettato solamente azoto.

Nella Tabella 17 sono riportati i valori ottenuti dall'analisi chimica svolta con GC-FID, Master GC-fast gas chromatograph, ed i valori ottenuti da analisi olfattometrica, svolta con olfattometro T08.

bianco	1	2
$ppm_{BuOH}$ attesi	0	0
Area picco [ $mV*s$ ]	-	-
$ppm$ misurati	-	-
$C_{od}$ max attesa [ $ou_E / m^3$ ]	80	80
$C_{od}$ misurata [ $ou_E / m^3$ ]	50	24
Intervallo di incertezza	25 - 100	11 - 48

**Tabella 17: Risultati analisi dei campioni di bianco generati sull'impianto Loop**

dove i  $ppm$  attesi sono pari a 0 poiché non c'è stata iniezione di n-butanolo; i  $ppm$  misurati rappresentano la concentrazione ottenuta dalla retta di calibrazione rispetto al valore dell'area del picco fornita in  $mV*s$ ; la  $C_{od}$  misurata è la concentrazione di odore ottenuta dall'analisi con olfattometro T08; infine  $C_{od}$  attesa è la concentrazione di odore attesa, in questo caso si fa riferimento alla concentrazione di odore tipica dell'aria ambiente, la concentrazione di odore in aria ambiente difficilmente raggiunge lo 0 assoluto. Convenzionalmente si può ritenere una miscela non odorigena se la sua concentrazione di odore risulta inferiore a  $80 ou_E / m^3$  [DGR IX-3018:2012].

Per entrambi i campioni il cromatogramma non presenta picchi evidenti, questo indica che non è stato rivelato nessun composto, in linea con quanto atteso.

Anche i risultati delle analisi olfattometriche risultano coerenti con i valori attesi. Infatti, la concentrazione di odore misurata è inferiore alla concentrazione tipica dell'aria ambiente come mostrato in Figura 45.

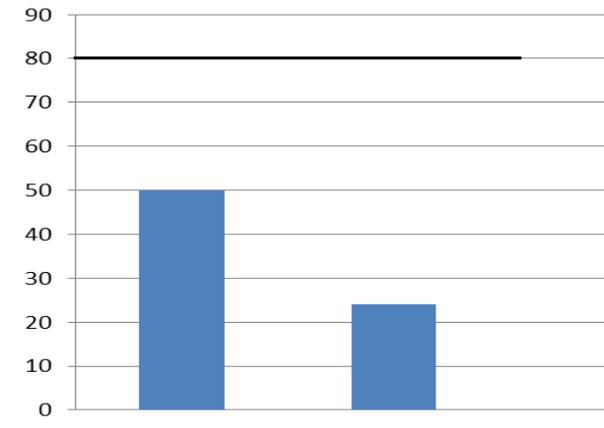


Figura 45: Concentrazione di odore misurata rispetto a quella tipica dell'aria ambiente

Da queste analisi possiamo affermare che l'impianto Loop e la strumentazione utilizzata siano inodore. Inoltre, le diverse caratteristiche dei due campioni generati non sembrano influire sul risultato ottenuto.

## 4.8 Risultati prove con n-butanolo

Nelle prove con n-butanolo la concentrazione attesa è stata calcolata rispetto alle portate in ingresso con l'equazione seguente:

$$C_{buOH} [ppm_{mol}] = \frac{V_{buOH} [mol/min]}{V_{gas\_tot} [mol/min]} * 1000000 \quad [46]$$

dove  $C_{buOH}$  è la concentrazione attesa di n-butanolo;  $V_{buOH}$  è la portata di n-butanolo in ingresso espressa in  $mol/min$ ;  $V_{gas\_tot}$  è la portata totale di gas e vapori in ingresso nel Loop espressa in  $mol/min$ , questa considera sia i gas neutri sia i vapori generati dalla vaporizzazione della miscela.

Per ottenere la concentrazione desiderata all'interno dell'impianto si può modificare la portata di miscela iniettata, espressa in  $ml/min$ . La miscela è all'1% in volume di n-butanolo in acqua distillata, ciò equivale a dire che la quantità di n-butanolo è di  $0,0081 g/ml$ . Da qui si può calcolare la portata di n-butanolo in ingresso come:

$$V_{buOH} [mol/min] = \frac{V_{mix} [ml/min] * C_{buOH\_mix} [g/ml]}{PM_{buOH}} \quad [47]$$

dove  $V_{mix}$  è la portata della miscela di acqua e n-butanolo in ingresso nell'impianto, espressa in  $ml/min$ ;  $C_{buOH_{-}mix}$  è il rapporto tra la massa in  $g$  di n-butanolo ed il volume in  $ml$  della soluzione;  $PM_{buOH}$  è la massa molare di n-butanolo espressa in  $g/mol$ .

Per il calcolo della concentrazione di odore generatasi può utilizzare l'equazione[48]. Infatti nell'impianto viene iniettato solamente n-butanolo e sostanze ritenute inodori.

$$C_{od} [ou_E / m^3] = \frac{C_{buOH} [ppm_{mol}]}{0,04} \quad [48]$$

Dove  $C_{od}$  è la concentrazione di odore attesa espressa in  $ou_E / m^3$ . Questo si basa su quanto indicato nella norma EN 13725, la quale indica che per il n-butanolo  $1 ou_E / m^3$  coincide ad una concentrazione di  $0,04 ppm_{mol}$ .

Lo scopo delle prove è verificare che l'impianto Loop generi delle concentrazioni di odori stabili, ed in linea con quelle attese.

#### 4.8.1 Temperatura di vaporizzazione

Per la generazione della miscela odorigena, è stata vaporizzata e poi iniettata una miscela di n-butanolo e acqua distillata. La temperatura a cui è stata vaporizzata la miscela è stata scelta in base alle caratteristiche del composto vaporizzato. Per verificare quale sia la temperatura migliore per la corretta vaporizzazione del n-butanolo, sono state svolte delle prove preliminari:

- due prove nelle quali la miscela è stata vaporizzata a  $270^\circ C$ . Questa temperatura era già stata utilizzata per la vaporizzazione della formaldeide, e permette di raggiungere portate anche molto elevate;
- una prova in cui la miscela è stata vaporizzata a  $140^\circ C$ . Questa è la temperatura minima alla quale avviene la completa vaporizzazione della miscela, alle portate stabilite.

La prima prova è stata effettuata mantenendo la temperatura dello scambiatore di calore a  $270^\circ C$ . Sono stati generati due campioni a diverse concentrazioni; le caratteristiche interne dell'impianto sono riportate in Tabella 18:

campione	$T_{Loop}$ [°C]	$P_{in}$ [Pa]	$v$ [m/s]	% $O_2$	$V_{in}$ [l/min]	$V_{mix}$ [ml/min]	$V_{gas_{tot}}$ [l/min]
2	120,1	103050	17,4	8,11	65	0,96	67,34
3	120,2	103000	17,3	8,19	65	1,95	69,75

Tabella 18: Caratteristiche campioni generati con temperatura di vaporizzazione di  $270^\circ C$

dove  $T_{Loop}$  è la temperatura interna dell'impianto;  $P_{in}$  è la pressione interna dell'impianto;  $v$  la velocità dei gas che flussano all'interno del Loop; %  $O_2$  la percentuale volumetrica di ossigeno all'equilibrio;  $V_{in}$  la portata di gas flussati costantemente;  $V_{mix}$  la portata di miscela di n-butanolo e

acqua distillata iniettata;  $V_{gas\_tot}$  è la portata totale in ingresso nell'impianto, considerando i gas neutri ed i vapori generati dalla vaporizzazione della miscela.

Nella Tabella 19 sono riportati i valori di concentrazione di n-butanolo ottenuti attraverso l'analisi chimica, svolta con GC-FID.

Campione	$ppm_{BuOH}$ attesi	$ppm_{BuOH}$ misurati
1	38,17	5,69
2	76,03	15,22

Tabella 19: Risultati analisi chimica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C

dove i  $ppm$  attesi rappresentano la concentrazione di n-butanolo calcolata dal bilancio di massa sul Loop, mentre i  $ppm$  misurati rappresentano la concentrazione di n-butanolo ottenuta dall'analisi al GC-FID.

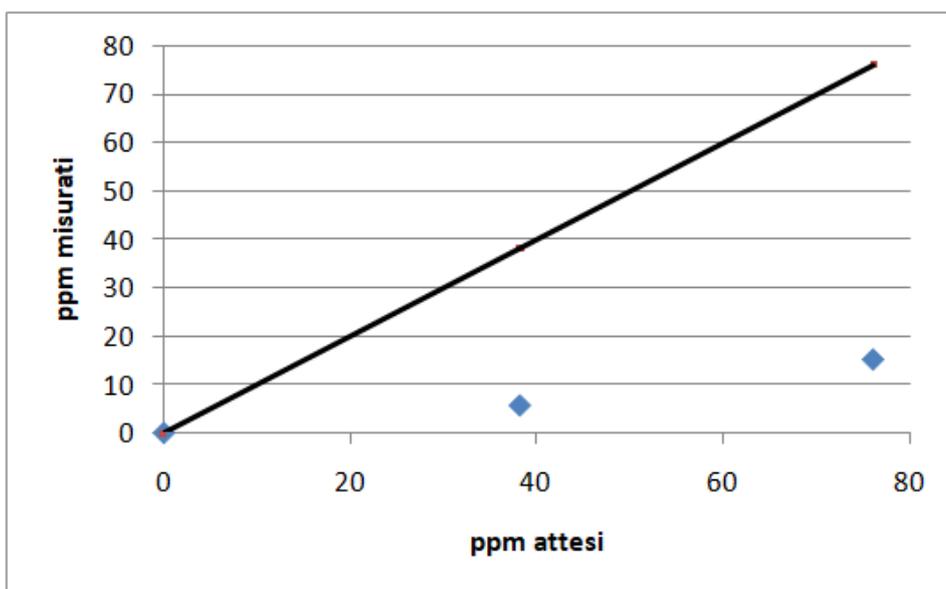


Figura 46: Confronto tra valori attesi e misurati nella prova a 270 °C

Dai cromatogrammi ottenuti è stato riscontrato un cambiamento nel tempo di ritenzione della sostanza: infatti, nella calibrazione con n-butanolo, il tempo di ritenzione misurato è risultato essere nell'intorno di 1,897 min ; invece, nella misurazione del campione prelevato il picco ha un tempo di ritenzione anticipato a 1,4 min circa. Inoltre, l'area sottesa al picco, espressa in  $mV*s$ , è molto inferiore rispetto al valore atteso.

Per quanto riguarda invece l'analisi con olfattometria dinamica i risultati sono i seguenti:

campione	$C_{od}$ attesa $[ou_E / m^3]$	$C_{od}$ misurata $[ou_E / m^3]$	Intervallo di incertezza
1	954	801	400 -1600
2	1900	4970	2450 – 9900

Tabella 20: Risultati analisi olfattometrica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C

In Figura 47 è riportato il confronto tra i valori di concentrazione di odore attesi e quelli misurati.

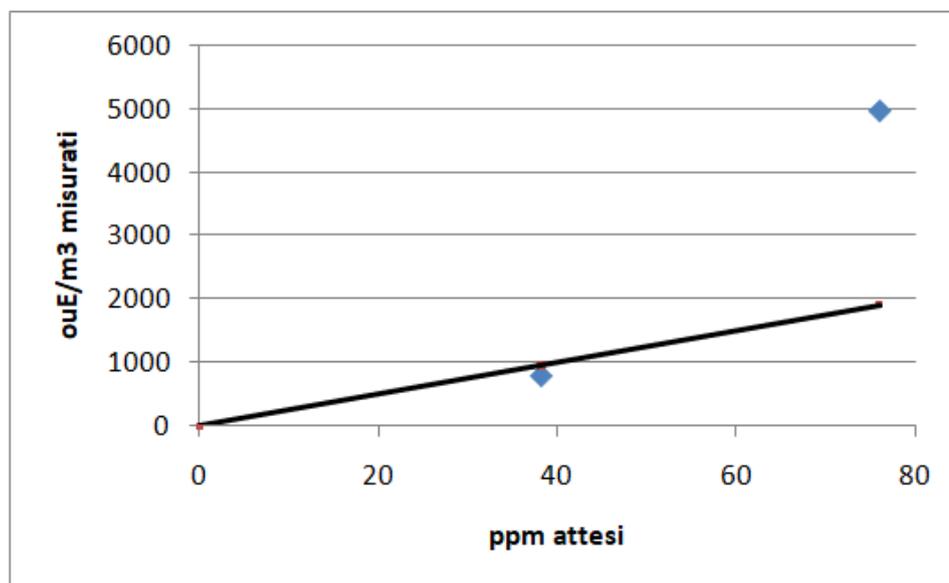


Figura 47: Concentrazione di odore misurata nella prova a 270 °C

Dal punto di vista olfattometrico, la concentrazione di odore del campione 1, quello a concentrazione di n-butanolo inferiore, è in linea con il valore atteso. Mentre il valore ricavato dal campione 2, risulta essere molto maggiore rispetto a quello atteso; questo scarto non può essere giustificato con l'errore sperimentale.

Un'ulteriore prova è stata svolta con stessa temperatura di vaporizzazione. In questo caso sono stati prelevati 3 campioni a diverse concentrazioni. Le caratteristiche interne dell'impianto sono riportate nella Tabella 21:

campione	$T_{Loop}$ [°C]	$P_{in}$ [Pa]	$v$ [m/s]	% $O_2$	$V_{in}$ [l/min]	$V_{mix}$ [ml/min]	$V_{gas\_tot}$ [l/min]
1	138,2	102900	17,6	-	65	0,575	66,40
2	138,3	102800	17,5	-	65	1,95	69,75
3	138,4	102500	17,5	-	65	4,125	75,06

Tabella 21: Seconda prova, caratteristiche campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C

dove  $T_{Loop}$  è la temperatura interna dell'impianto;  $P_{in}$  è la pressione interna dell'impianto;  $v$  la velocità dei gas che flussano all'interno del Loop; %  $O_2$  la percentuale volumetrica di ossigeno all'equilibrio;  $V_{in}$  la portata di gas flussati costantemente;  $V_{mix}$  la portata di miscela di n-butanolo e acqua distillata iniettata;  $V_{gas\_tot}$  è la portata totale in ingresso nell'impianto, considerando i gas neutri ed i vapori generati dalla vaporizzazione della miscela.

Le condizioni interne all'impianto, rispetto alla prova precedente, sono state modificate: la concentrazione di ossigeno è nulla poiché non è stato iniettato ossigeno da bombola. Ciò è stato fatto

per eliminare le possibili interazioni con n-butanolo, che avrebbero potuto causare l'ossidazione di quest'ultimo, iniettando solamente gas inerti.

Nella Tabella 22 sono riportati i valori di concentrazione di n-butanolo ottenuti attraverso l'analisi chimica, svolta con GC-FID.

Campione	$ppm_{BuOH}$ attesi	$ppm_{BuOH}$ misurati
1	23,04	14,30
2	76,03	30,33
3	154,29	55,61

Tabella 22: Seconda prova, risultati analisi chimica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C

dove i  $ppm$  attesi rappresentano la concentrazione di n-butanolo calcolata dal bilancio di massa sul Loop, mentre i  $ppm$  misurati rappresentano la concentrazione di n-butanolo ottenuta dall'analisi al GC-FID.

In Figura 48 è riportato il confronto tra i valori attesi e quelli misurati con analisi chimica. I valori ottenuti sono molto minori rispetto a quelli attesi.

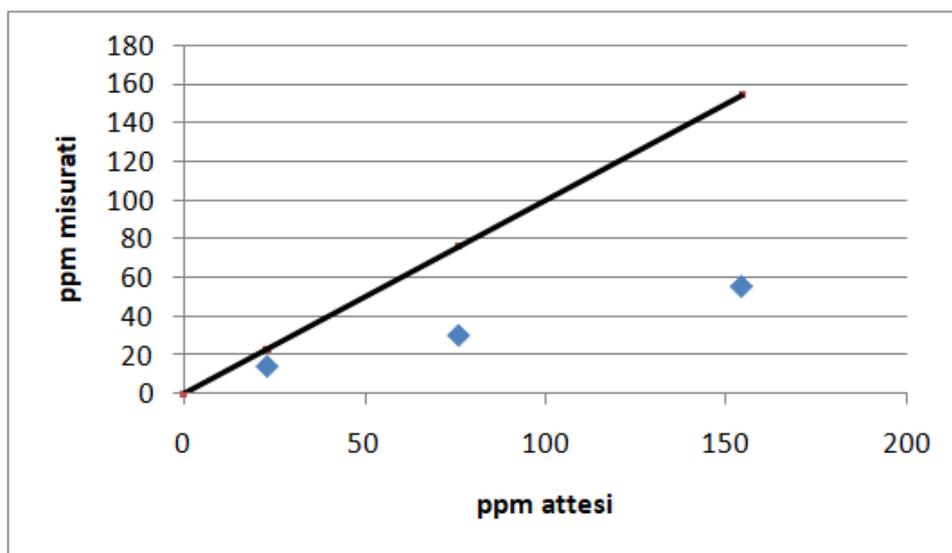


Figura 48: Confronto tra valori attesi e misurati nella seconda prova a 270 °C

Nei cromatogrammi si verifica un errore comune a tutte le analisi, infatti, sono presenti due picchi. Nella calibrazione con n-butanolo, il tempo di ritenzione misurato è risultato essere nell'intorno di 1,897 min . Invece nella misurazione del campione prelevato sono presenti due picchi:

- uno con tempo di ritenzione anticipato a 1,4 min circa;
- ed il secondo con tempo di ritenzione caratteristico del n-butanolo, cioè a 1,897 min circa, ma con un'area sottesa, espressa in  $mV \cdot s$ , molto inferiore rispetto al valore atteso.

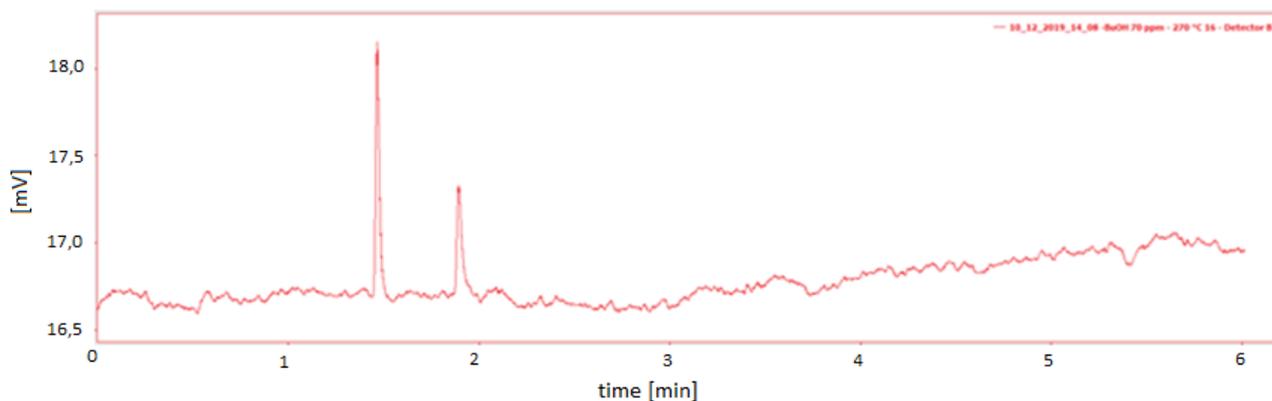


Figura 49: Picco del cromatogramma nella prova a 270 °C

In Figura 49 è riportato il cromatogramma caratteristico dell'analisi dei campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C . È evidente la presenza dei due picchi descritti in precedenza.

Per quanto riguarda invece l'analisi con olfattometria dinamica i risultati sono i seguenti:

campione	$C_{od}$ attesa [ou <sub>E</sub> / m <sup>3</sup> ]	$C_{od}$ misurata [ou <sub>E</sub> / m <sup>3</sup> ]	Intervallo di incertezza
1	576	4096	1845 – 8200
2	1900	12681	5700 – 25300
3	3857	17358	7800 - 34700

Tabella 23: Seconda prova, risultati analisi olfattometrica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 270 °C

Il valore ricavato dai campioni di n-butanolo è molto maggiore rispetto a quello atteso, come si vede in Figura 50, questo scarto non può essere giustificato con l'errore sperimentale.

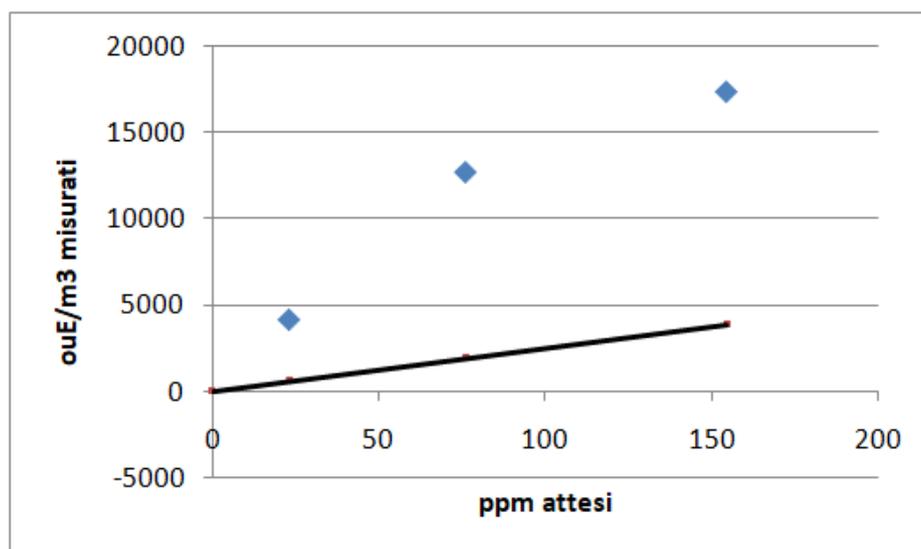


Figura 50: Concentrazione di odore misurata nella seconda prova a 270 °C

L'ipotesi è che con temperatura di vaporizzazione di 270 °C avvenga una degradazione del n-butanolo in una sostanza più volatile e con tempo di ritenzione inferiore. Dai risultati delle analisi

olfattometriche, si può anche ipotizzare che la sostanza che si viene a creare abbia una soglia olfattiva inferiore. Questo spiegherebbe un aumento nella concentrazione di odore riscontrata in  $ou_E / m^3$  rispetto ai valori attesi per i rispettivi campioni.

Successivamente è stata effettuata una prova con temperatura di vaporizzazione di  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . La temperatura scelta è la minore alla quale avviene la completa vaporizzazione della miscela, per le portate utilizzate.

Nella Tabella 24 sono riportati i campioni generati durante la prova, con le relative condizioni all'interno dell'impianto:

campione	$T_{Loop}$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$P_{in}$ [ $\text{Pa}$ ]	$v$ [ $\text{m/s}$ ]	% $O_2$	$V_{in}$ [ $\text{l/min}$ ]	$V_{mix}$ [ $\text{ml/min}$ ]	$V_{gas\_tot}$ [ $\text{l/min}$ ]
1	138,1	102350	17,4	-	65	0,6	66,13
2	138,3	102650	17,5	-	65	1,9	68,5
3	138,3	102450	17,2	-	65	4	72,41

**Tabella 24: Caratteristiche campioni generati con temperatura di vaporizzazione di  $140\text{ }^\circ\text{C}$**

dove  $T_{Loop}$  è la temperatura interna dell'impianto;  $P_{in}$  è la pressione interna dell'impianto;  $v$  la velocità dei gas che flussano all'interno del Loop; %  $O_2$  la percentuale volumetrica di ossigeno all'equilibrio;  $V_{in}$  la portata di gas flussati costantemente;  $V_{mix}$  la portata di miscela di n-butanolo e acqua distillata iniettata;  $V_{gas\_tot}$  è la portata totale in ingresso nell'impianto, considerando i gas neutri ed i vapori generati dalla vaporizzazione della miscela.

La concentrazione interna è stata misurata utilizzando il FID N.I.R.A. mercury 901, il quale preleva il gas dall'interno del condotto nella zona successiva al passaggio dai bocchelli.

In Tabella 25 sono riportati i valori di concentrazione di n-butanolo ottenuti dal FID N.I.R.A.

Campione	$ppm$ attesi	Valore FID [ $\text{mg}_C / \text{m}^3$ ]	$ppm$ misurati
1	24,62	32,29	18,02
2	74,27	140,37	74,74
3	150,82	268,1	141,74

**Tabella 25: Risultati analisi chimica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di  $140\text{ }^\circ\text{C}$**

dove i  $ppm$  attesi rappresentano la concentrazione di n-butanolo ottenuta dai calcoli preliminari; i  $ppm$  misurati rappresentano la concentrazione di n-butanolo ottenuta dalla retta di calibrazione rispetto al segnale fornito in  $\text{mg}_C / \text{m}^3$ .

In Figura 51 è riportato il grafico che mostra l'andamento dei valori misurati rispetto a quelli attesi.

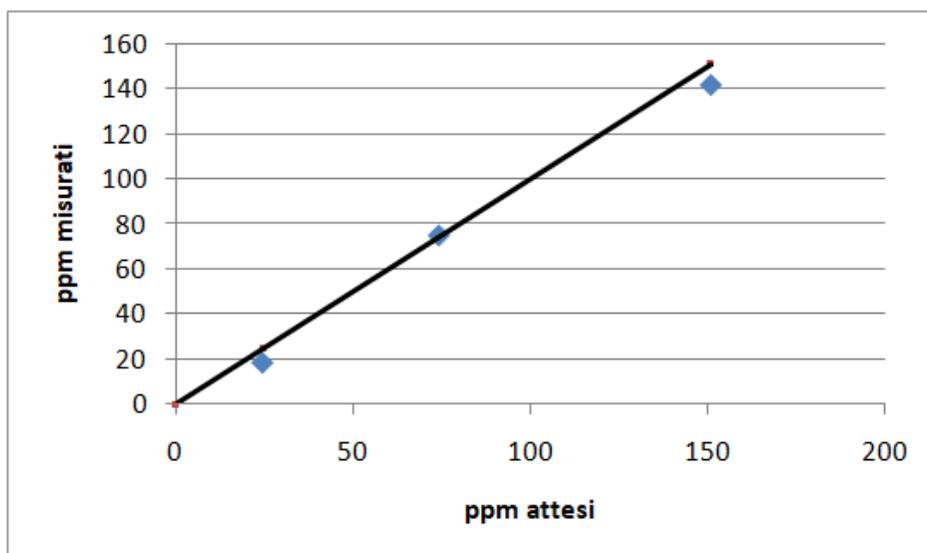


Figura 51: Confronto valori attesi e misurati nella prova a 140 °C

I risultati ottenuti mostrano una buona corrispondenza rispetto ai valori attesi. Inoltre, è stata effettuata una verifica anche analizzando il campione con il GC-FID presente nel *Laboratorio Olfattometrico* del Politecnico di Milano. I cromatogrammi mostrano un unico picco, con tempo di ritenzione a 1,897 min circa, che corrisponde con il tempo caratteristico di risposta atteso per il n-butanolo.

In questa prova non sono state effettuate analisi olfattometriche, lo scopo era valutare la risposta del n-butanolo alla temperatura di vaporizzazione inferiore.

Infine, per verificare l'effettiva correlazione tra l'errore e la temperatura di vaporizzazione, sono stati generati 2 campioni utilizzando l'impianto Loop. I 2 campioni differiscono solamente per la temperatura a cui viene vaporizzata la miscela:

- bag con concentrazione nota di n-butanolo vaporizzato a basse temperature, 140 °C ;
- bag con concentrazione nota di n-butanolo vaporizzato ad alte temperature, 270 °C .

Tutti gli altri parametri sono stati mantenuti costanti. Le caratteristiche presenti durante i campionamenti sono riportate nella Tabella 26:

campione	1	2
$T_{vap}$ [°C]	140	270
$T_{Loop}$ [°C]	138,3	138,2
$P_{in}$ [Pa]	102850	102800
$v$ [m/s]	17,5	17,5
% $O_2$	-	-
$V_{in}$ [l/min]	63	63
$V_{mix}$ [ml/min]	1,94	1,95
$V_{gas\_tot}$ [l/min]	66,57	67,75
ppm attesi	77,99	78,35

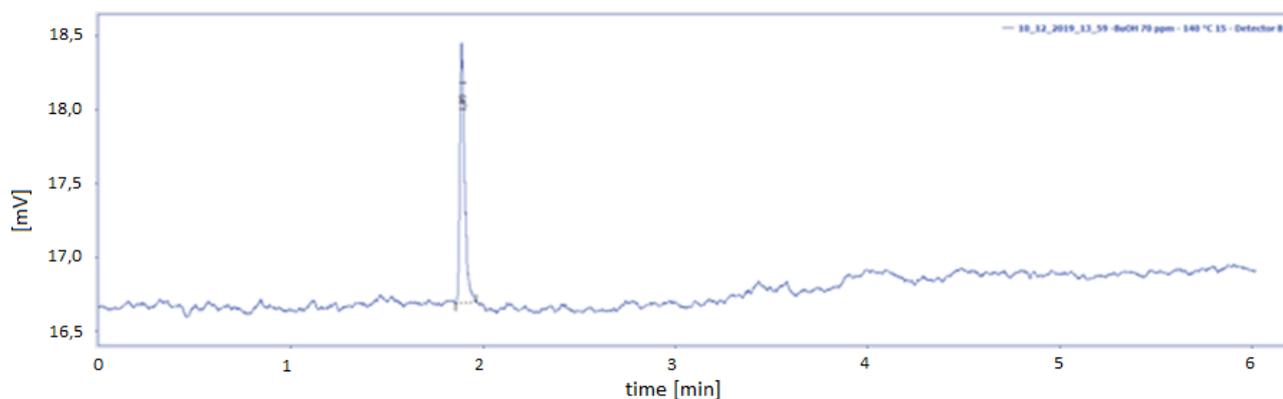
**Tabella 26: Risultati analisi olfattometrica campioni generati con temperatura di vaporizzazione di 140 °C**

dove  $T_{vap}$  è la temperatura a cui è stata vaporizzata la miscela;  $T_{Loop}$  è la temperatura interna dell'impianto;  $P_{in}$  è la pressione interna dell'impianto;  $v$  la velocità dei gas all'interno del Loop; %  $O_2$  la percentuale volumetrica di ossigeno all'equilibrio;  $V_{in}$  la portata di gas neutri flussati costantemente;  $V_{mix}$  la portata di miscela di n-butanolo e acqua distillata iniettata;  $V_{gas\_tot}$  è la portata totale in ingresso nell'impianto, considerando i gas neutri ed i vapori generati dalla vaporizzazione della miscela;  $ppm$  attesi rappresentano la concentrazione calcolata.

Come si può vedere i due campioni differiscono solo per quanto riguarda la temperatura di vaporizzazione; tutte le altre caratteristiche sono state fissate, compatibilmente con le variabilità strumentali, e sono state mantenute costanti durante le prove.

Le analisi chimiche, svolte con GC-FID, mostrano due cromatogrammi molto diversi, i quali sono in linea con i risultati già ottenuti durante le prove svolte in precedenza. Questo dato conferma le ipotesi sulla correlazione tra l'elevata temperatura di vaporizzazione e l'anomalia riscontrata nelle analisi chimiche.

Il cromatogramma del campione 1, con temperatura di vaporizzazione di 140 °C è infatti quello riportato in Figura 52.



**Figura 52: Picco del cromatogramma nella prova a 140 °C**

Come si vede il picco ha un tempo di ritenzione a 1,897 min circa, quello caratteristico del n-butanolo. L'area del picco, espressa in  $mV * s$ , rispetto alla retta di calibrazione utilizzata, è coerente con la concentrazione attesa. Infatti l'area del picco è di 3,009  $mV * s$ , che equivale a 86 ppm. Lo stesso accadeva nelle analisi dei campioni nei quali la miscela è stata vaporizzata a 140 °C appunto.

Molto diverso è il cromatogramma ottenuto dall'analisi del campione 2, quello prodotto con temperatura di vaporizzazione pari a 270 °C, che rispecchia quello riportato in Figura 49.

In questo caso sono presenti due picchi:

- con tempo di ritenzione pari a 1,4 min circa, con area sottesa superiore a quella attesa per la concentrazione di n-butanolo;

- con tempo di ritenzione pari a 1,897 min circa, con area sottesa inferiore a quella attesa per la concentrazione di n-butanolo.

Si ipotizza, come nelle prove precedenti, che questo fenomeno sia dovuto alla decomposizione del n-butanolo in una sostanza più volatile con tempo di ritenzione inferiore. Questo sarebbe confermato dal fatto che il picco corrispondente alla concentrazione di n-butanolo presenti un'area inferiore rispetto a quella attesa per la concentrazione prodotta.

Basandosi sui dati ottenuti, si può ipotizzare che il composto generato dalla degradazione del n-butanolo sia propionaldeide,  $C_3H_6O$ , oppure butanale,  $C_4H_8O$ . Infatti, entrambi sono composti più volatili rispetto al n-butanolo, con una temperatura di ebollizione inferiore. Ciò spiegherebbe il tempo di ritenzione inferiore del picco del cromatogramma ricavato dall'analisi chimica con GC-FID. Inoltre, essi sono caratterizzati da un *odour threshold value*, OTV, cioè il valore soglia di rilevabilità olfattiva, inferiore rispetto al n-butanolo e questo spiegherebbe il valore di concentrazione di odore ottenuto dalle analisi olfattometriche, il quale è risultato essere superiore rispetto a quello atteso. Purtroppo, per mancanza di tempo, non è stato possibile effettuare ulteriori approfondimenti sperimentali di verifica di queste ipotesi.

#### 4.8.2 Omogeneità del campione generato

Dopo aver valutato il corretto funzionamento dell'impianto e del sistema di vaporizzazione, nel generare campioni con concentrazione nota del composto di interesse, ed aver verificato la temperatura di vaporizzazione adeguata nel caso del n-butanolo, sono state effettuate ulteriori prove. Lo scopo di queste prove è stato verificare l'omogeneità del campione generato dal Loop, dal punto di vista olfattometrico.

Per farlo sono stati prelevati 3 campioni da 3 bocchelli differenti, tutti con stessa concentrazione di n-butanolo attesa, pari a 56,57 ppm. I campioni sono stati prelevati, considerando il passaggio dei gas all'interno dell'impianto:

- dal primo bocchello da cui avviene il passaggio del flusso gassoso, indicato con 1;
- da quello centrale, indicato con 3;
- e dall'ultimo, indicato con 5.

Durante il campionamento, l'impianto Loop si trovava nelle condizioni riportate in Tabella 27:

$T_{Loop}$ [°C]	$P_{in}$ [Pa]	$v$ [m/s]	% $O_2$	$V_{in}$ [l/min]	$V_{mix}$ [ml/min]	$V_{gas\_tot}$ [l/min]
128,6	102050	17,5	-	65	1,43	67,64

Tabella 27: Analisi omogeneità, caratteristiche campioni generati

dove  $T_{Loop}$  è la temperatura interna dell'impianto;  $P_{in}$  è la pressione interna dell'impianto;  $v$  la velocità dei gas che flussano all'interno del Loop; %  $O_2$  la percentuale volumetrica di ossigeno all'equilibrio;  $V_{in}$  la portata di gas flussati costantemente;  $V_{mix}$  la portata di miscela di n-butanolo e

acqua distillata iniettata;  $V_{gas\_tot}$  è la portata totale in ingresso nell'impianto, considerando i gas neutri ed i vapori generati dalla vaporizzazione della miscela.

La strumentazione presente sull'impianto, analizza il campione prelevato dopo il passaggio dai bocchelli. La stabilità della concentrazione di n-butanolo all'interno del condotto è stata verificata attraverso il FID N.I.R.A. mercury 901, il quale ha fornito un valore pari a  $91,72 \text{ mg}_C / \text{m}^3$ , che è in linea con il valore atteso, come si può vedere in Figura 53.

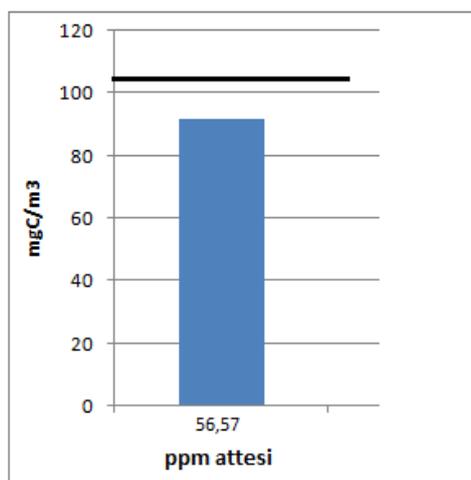


Figura 53: Studio omogeneità, valore misurato dal FID N.I.R.A.

L'omogeneità dei campioni è stata verificata in laboratorio sia dal punto di vista chimico, con un rilevatore PID Tiger Ion Science, sia dal punto di vista olfattometrico, con olfattometro T08.

I valori ricavati dal punto di vista chimico sono i seguenti:

Campione	Bocchello	<i>ppm</i> attesi	<i>ppm</i> misurati
1	1	56,57	57,72
2	3	56,57	56,55
3	5	56,57	56,94

Tabella 28: analisi omogeneità, risultati analisi chimica

Questo dimostra che i campioni sono omogenei tra di loro, e che la concentrazione rilevata non dipende dal bocchello da cui è avvenuto il campionamento.

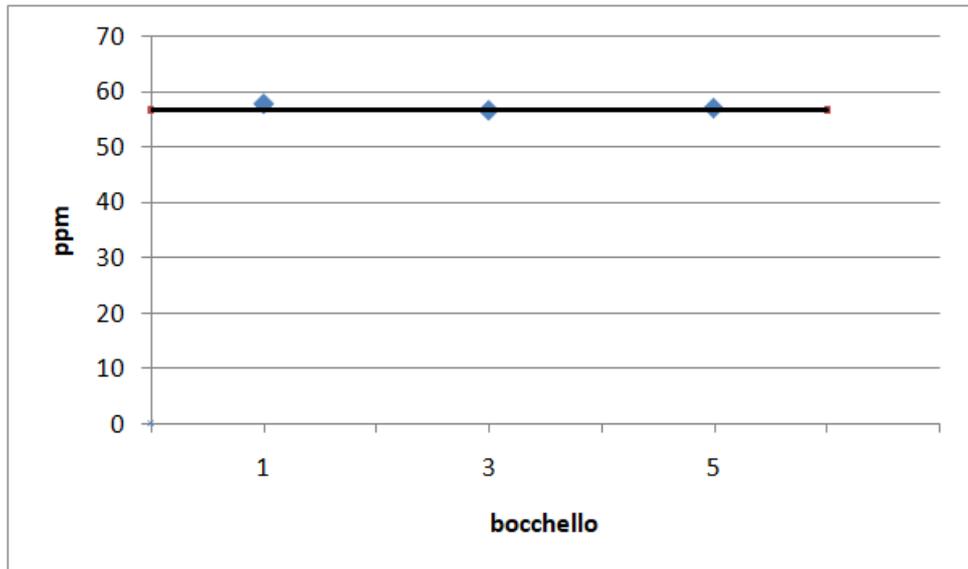


Figura 54: Analisi chimica omogeneità dai bocchelli

In Figura 54 sono riportati i valori di concentrazione misurati dai diversi bocchelli, espressi in *ppm*, rispetto al valore atteso, rappresentato dalla linea orizzontale.

Le analisi olfattometriche hanno fornito i seguenti valori:

Campione	Bocchello	$C_{od}$ atteso [ $ou_E / m^3$ ]	$C_{od}$ misurato [ $ou_E / m^3$ ]	Intervallo di incertezza
1	1	1414	1825	610 – 2435
2	3	1414	1625	810 – 3250
3	5	1414	1218	910 – 3625

Tabella 29: Analisi omogeneità, risultati analisi olfattometrica

Anche dal punto di vista olfattometrico i campioni danno risultati coerenti tra loro.

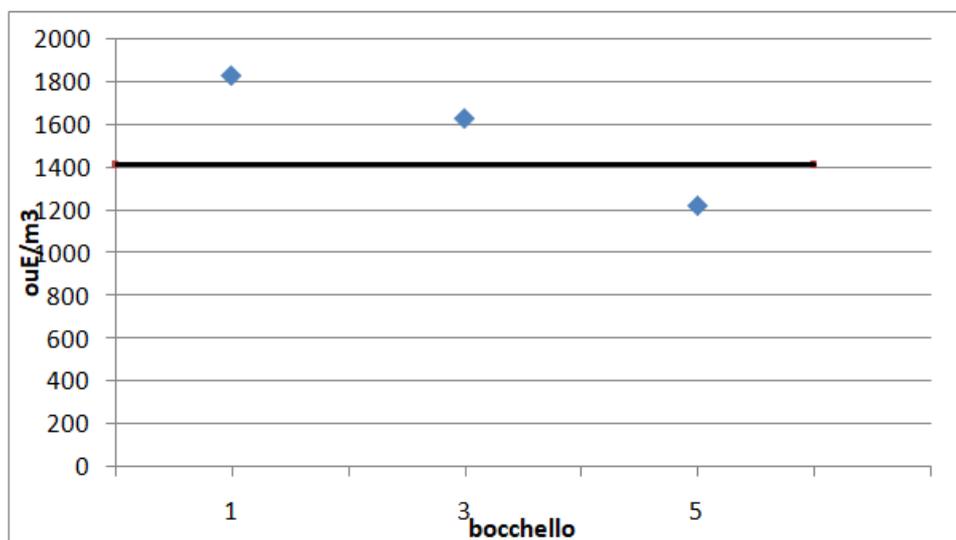


Figura 55: Analisi olfattometrica omogeneità dai bocchelli

In Figura 55 sono riportati i valori di concentrazione di odore misurati dai diversi bocchelli, espressi in  $ou_E / m^3$ , rispetto al valore atteso, rappresentato dalla linea orizzontale.

Dai risultati ottenuti possiamo affermare che i campioni prelevati da diversi bocchelli forniscano lo stesso valore sia dal punto di vista chimico sia da quello olfattometrico. Da queste analisi possiamo considerare il campione generato omogeneo, dal punto di vista della concentrazione di odore. Per questo motivo, nelle prove successive, i campioni sono stati prelevati da un unico bocchello, il quale può essere considerato rappresentativo dell'intera zona di campionamento.

### 4.8.3 n-butanolo a diverse concentrazioni

In quest'ultima prova è stata verificata la capacità dell'impianto di generare miscele con diverse concentrazioni di n-butanolo, partendo da quelle più basse e salendo fino a circa 100 ppm.

Considerando le verifiche effettuate in precedenza, in queste prove tutti i campioni sono stati prelevati dal bocchello centrale.

Le condizioni interne dell'impianto, durante la singola prova, sono mantenute costanti nel tempo e misurate periodicamente. Le condizioni sono riportate nella Tabella 30:

campione	$T_{Loop}$ [°C]	$P_{in}$ [Pa]	$v$ [m/s]	% $O_2$	$V_{in}$ [l/min]	$V_{mix}$ [ml/min]	$V_{gas\_tot}$ [l/min]
1	120,0	103000	17,5	7,19	65	0	65
2	120,3	103050	17,5	7,33	65	0,58	66,06
3	120,4	103050	17,6	7,34	65	1	66,88
4	120,4	103050	17,5	7,34	65	1,9	68,51
5	120,5	103050	17,5	7,33	65	2,8	70,13

Tabella 30: Caratteristiche campioni generati a diverse concentrazioni

dove  $T_{Loop}$  è la temperatura interna dell'impianto;  $P_{in}$  è la pressione interna dell'impianto;  $v$  la velocità dei gas che flussano all'interno del Loop; %  $O_2$  la percentuale volumetrica di ossigeno all'equilibrio;  $V_{in}$  la portata di gas flussati costantemente;  $V_{mix}$  la portata di miscela di n-butanolo e acqua distillata iniettata;  $V_{gas\_tot}$  è la portata totale in ingresso nell'impianto, considerando i gas neutri ed i vapori generati dalla vaporizzazione della miscela.

Nella Tabella 31 sono riportati i valori di concentrazione di n-butanolo ottenuti attraverso l'analisi chimica, svolta con GC-FID.

Campione	ppm attesi	Area picco [mV*s]	ppm misurati
1	0	-	-
2	23,23	0,214	18,66
3	40,67	0,973	36,81
4	74,36	2,34	69,52
5	106,92	3,708	102,24

Tabella 31: Risultati analisi chimica campioni a diverse concentrazioni

dove i *ppm* attesi rappresentano la concentrazione di n-butanolo calcolata; i *ppm* misurati rappresentano la concentrazione di n-butanolo ottenuta dalla retta di calibrazione rispetto al valore dell'area del picco fornita in  $mV \cdot s$ .

In Figura 56 è riportato il grafico che mostra l'andamento dei valori misurati rispetto a quelli attesi.

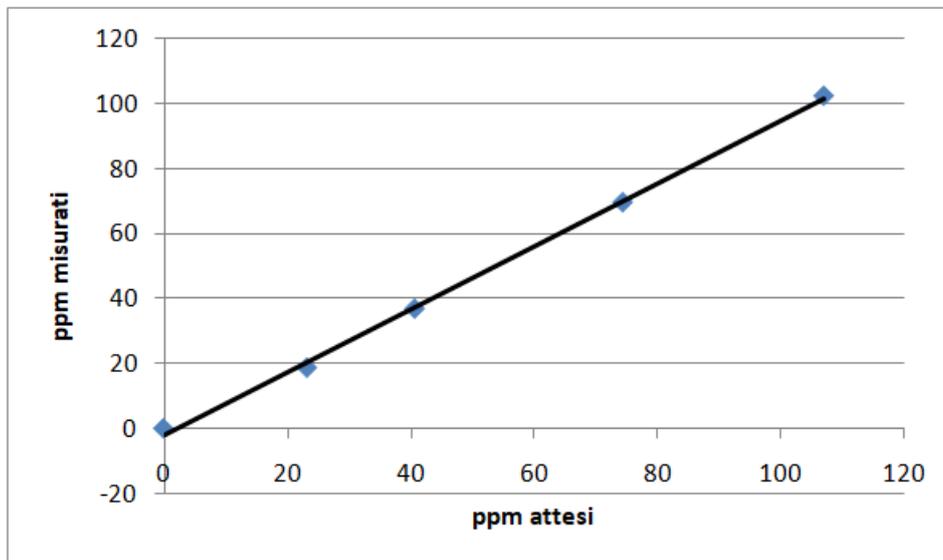


Figura 56: Confronto valori attesi e misurati, campioni a diverse concentrazioni

Il picco ottenuto nelle analisi risulta avere lo stesso tempo di ritenzione delle misure svolte durante la calibrazione, cioè di 1,897 min circa. In questo caso la risposta dello strumento è in linea con i valori attesi.

I risultati ottenuti dall'analisi chimica mostrano ottima corrispondenza con i valori attesi. Questo indica che la concentrazione all'interno dell'impianto, al momento del campionamento, risulta essere in linea con quella calcolata precedentemente.

Per quanto riguarda invece l'analisi con olfattometria dinamica i risultati sono i seguenti:

campione	$C_{od}$ attesa $[ou_E / m^3]$	$C_{od}$ misurata $[ou_E / m^3]$	Intervallo di incertezza
1	80	256	125 – 500
2	580	542	270 – 1080
3	1016	1085	540 – 2170
4	1859	967	480 – 1900
5	2673	1218	600 – 2400

Tabella 32: Risultati analisi olfattometrica campioni a diverse concentrazioni

In Figura 57 è riportato il grafico che mostra l'andamento dei valori misurati rispetto a quelli attesi.

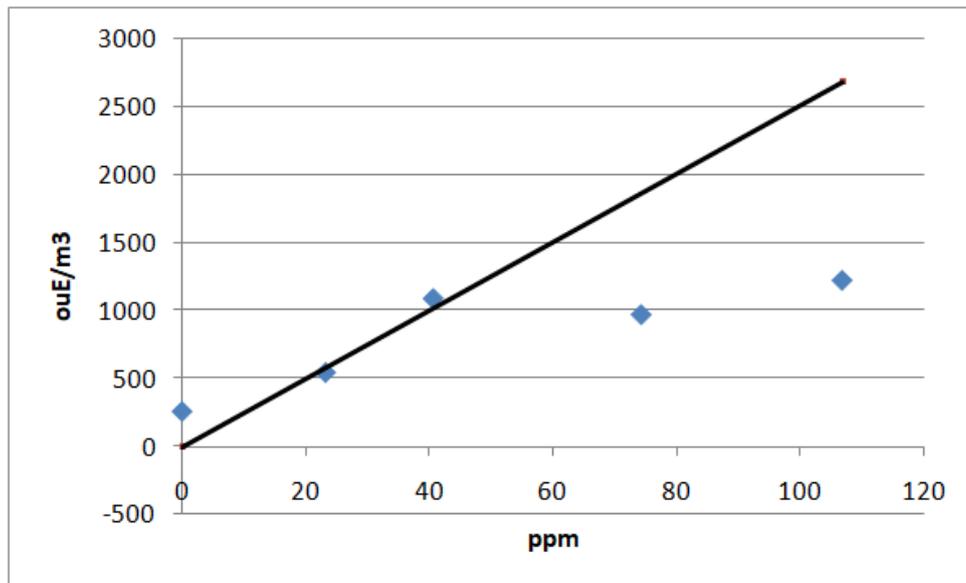


Figura 57: Analisi olfattometrica, campioni a diverse concentrazioni

Per quanto riguarda i valori ottenuti dalle analisi dei campioni 2, 3 e 4, considerando l'errore sperimentale, rientrano tutti all'interno dell'intervallo di confidenza. Solamente nell'analisi del campione 5, il valore ottenuto risulta essere al di sotto di quello atteso, considerando l'intervallo di incertezza.

Considerando anche le prove analitiche precedenti, possiamo affermare che l'impianto Loop sia in grado di generare campioni con concentrazioni note di n-butanolo dal punto di vista chimico. Per quanto riguarda le analisi olfattometriche queste sono in linea con le concentrazioni attese fino ai 60 ppm, dopodiché si osserva una flessione nei valori misurati rispetto a quelli attesi.

Si ipotizza che questo sia dovuto all'aumento di umidità all'interno dell'impianto: infatti, per aumentare la concentrazione di n-butanolo viene iniettata una portata maggiore di miscela, e quindi di acqua. Si suppone che l'aumento di umidità abbia influenzato le analisi olfattometriche. Le analisi chimiche hanno fornito valori coerenti, infatti, il GC-FID non è sensibile a composti inorganici, come l'acqua, quindi non viene influenzato dall'aumento di umidità.

## CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi si colloca nell'ambito degli studi riguardanti il campionamento dell'odore; in modo particolare è stata indagata la possibilità di sfruttare l'impianto Loop, presente presso la sede di Milano di RSE Spa, per la valutazione di fattibilità di misure interlaboratorio relative al campionamento e alle analisi chimiche e olfattometriche.

Il lavoro esposto si è basato su questi aspetti: verifica dell'omogeneità del campione generato contenente composti organici; implementazione di un sistema di vaporizzazione per l'iniezione nell'impianto di sostanze allo stato liquido; generazione di miscele odorogene contenenti concentrazioni note di n-butanolo.

In primo luogo è stata valutata dal punto di vista chimico l'omogeneità dei campioni generati contenenti composti organici dai diversi punti di prelievo presenti sull'impianto. Sono state effettuate delle prove nelle quali è stata generata una miscela di gas con concentrazione nota di metano. I valori forniti dai 16 laboratori partecipanti sono risultati coerenti con i valori attesi. Inoltre i valori di concentrazioni misurati da campioni prelevati da bocchelli diversi non hanno mostrato trend legati al punto di campionamento.

Durante il lavoro di tesi, per l'iniezione nell'impianto di composti disponibili allo stato liquido è stato realizzato un sistema di vaporizzazione. Per verificare il funzionamento di tale sistema sono state effettuate delle prove nelle quali è stata generata una miscela di gas con concentrazione nota di formaldeide. Per farlo è stata vaporizzata ed iniettata nell'impianto una miscela liquida di formaldeide ed acqua. Anche in questo caso i valori forniti dai 16 laboratori partecipanti sono risultati coerenti con i valori attesi ed i valori di concentrazioni misurati da campioni prelevati da bocchelli diversi non hanno mostrato trend legati al punto di campionamento.

Infine sono state svolte delle prove per valutare la fattibilità di misure relative all'analisi olfattometrica, per tale scopo è stato iniettato n-butanolo. Nello svolgimento delle prove con n-butanolo, per prima cosa è stata valutata la temperatura idonea per la vaporizzazione del composto. Dai risultati ottenuti è stato possibile individuare che la temperatura di vaporizzazione adatta per il n-butanolo è di 140 °C, poiché le prove sperimentali hanno evidenziato che a temperature superiori il composto degrada, generando una sostanza più volatile e con soglia olfattiva inferiore.

Dopodiché è stata verificata l'omogeneità del campione generato all'interno del sistema e campionato dai diversi punti di prelievo presenti anche dal punto di vista olfattometrico, tramite analisi effettuate su campioni generati contenenti n-butanolo. L'omogeneità è stata valutata secondo i requisiti indicati dal CEN TC 264 WG 45. Questa norma richiede che venga garantita la stessa concentrazione per tutti i punti di prelievo forniti sull'impianto di generazione della miscela di gas.

Infine è stata valutata la possibilità di generare miscele di gas con concentrazioni di odore diverse. Partendo da una miscela liquida di acqua e n-butanolo, è stato utilizzato il sistema di vaporizzazione per iniettare il composto nell'impianto. Considerando tutte le prove effettuate, possiamo affermare che l'impianto Loop sia in grado di generare campioni con concentrazioni note di n-butanolo, dal punto di vista chimico, fino a 150 ppm. Per quanto riguarda le analisi olfattometriche queste sono in linea

con le concentrazioni attese fino a circa  $60 \text{ ppm}$ , che per il n-butanolo corrisponde a  $1500 \text{ ou}_E / \text{m}^3$ , dopodiché si è osservata una flessione nei valori misurati rispetto a quelli attesi.

Visti i risultati ottenuti, si ritiene individuato un protocollo sperimentale adatto allo studio dell'incertezza legata al campionamento. Ciò rende possibile realizzare uno schema per l'organizzazione di proficiency test nell'ambito dell'olfattometria dinamica sull'impianto Loop. Infatti, sfruttando un impianto come il Loop è possibile effettuare una migliore valutazione delle prestazioni di un laboratorio, combinando il classico schema per il confronto interlaboratorio della precisione e accuratezza delle analisi dei campioni, nei quali non viene indagata la fase di campionamento, con le misurazioni reali svolte sul campo, nelle quali non è possibile conoscere la concentrazione di riferimento. Infatti, analizzando i risultati ottenuti, è stato possibile generare campioni con concentrazioni note di odore, che rispettino i requisiti indicati dal CEN TC 264 WG 45.

Futuri sviluppi di questo lavoro posso includere prove sperimentali con diversi composti odorigeni o la variazione di altri parametri sperimentali che potrebbero influenzare la concentrazione di odore. In particolare l'umidità del campione generato appare essere un parametro di particolare interesse. Ulteriori indagini permetterebbero anche di studiare i motivi della flessione nei valori di concentrazione di odore superiori ai  $60 \text{ ppm}$  misurati durante le analisi olfattometriche.

## BIBLIOGRAFIA

- ASTM E679-04: Standard practice for determination of odour and taste threshold by a forced-choice ascending concentration series method of limits; American Society for Testing and Material, Philadelphia, PA, USA, 2004.
- Bahn Müller H. (1984) "Olfaktometrie von dibutylamin, acrylsäuremethylester, isoamylalkohol und eines spritzverdünners für autolacke - ergebnisse eines VDI-Ringvergleiches. Staub Reinh. der Luft 1984 44, 352-358.
- Bockreis A., Steinberg I.(2005), Measurement of odour with focus on sampling techniques. Waste Management 25, 859-863.
- Both R., Geueke K.J., Essers K.H., Otterbeck K. (1992) Ergebnisse eines Olfaktometrie-Ringversuches. Aus der Tätigkeit der LIS Essen, Germany, 1992.
- Brattoli M., De Gennaro G., De Pinto V., Demarinis Loitile A., Lovasco S., Penza M. (2011), Odour detection methods: olfactometry and chemical sensors.
- Bretoni D., Mazzali P., Vignali A. (1993) "Analisi e controllo degli odori". Ed. Pitagora Editrice Bologna, Cap. 1
- Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Bianchi G., Davoli E. (2012), Olfactory and toxic impact of industrial odour emission.
- Capelli L., Sironi S., Del Rosso R. (2013), Odor sampling: techniques and strategies for the estimation of odor emission rates from different source types, Sensors(Switzerland), 13(1), 938-955.
- CEN, [https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=CENWEB:7:0:::FSP\\_ORG\\_ID:2259777&cs=17EF8B705FB1DF81357F0555A1890754A](https://standards.cen.eu/dyn/www/f?p=CENWEB:7:0:::FSP_ORG_ID:2259777&cs=17EF8B705FB1DF81357F0555A1890754A)
- CEN/TC 264/WG 45, Air quality — Requirements on proficiency testing schemes for emission measurements.
- C. I. L. Futuro (2007), "Odori emessi dagli allevamenti suinicoli: come prevederne l'intensità a diverse distanze. Quaderni della ricerca".
- Cipriano D., Fialdini L. (2014), Field intercomparison final report.
- Cipriano D., De Zorzi P., Pini A., Bellomo B. (2017), Sperimentazione di confronti interlaboratorio per le misure di emissioni in atmosfera.
- Cipriano D., Fialdini L. (2017), Definition of reference values in synthetic emission monitoring bench loop.
- Clanton C.J., Schmidt D.R., Nicolai R.E., Goodrich P.R., Jacobson L.D., Janni K.A., Weisberg S., Buckel J.A. (1999), Dynamic olfactometry variability in determining odor dilutions-to-threshold. Trans. ASAE, 42(4), 1103–1112.

- Coleman M.D. (2013) State of UK emissions monitoring of stacks and flues: an evaluation of proficiency testing data for SO<sub>2</sub>, NO and particulates. *Accred Qual Assur* 18:517–524.
- Coyne L., Kuhlman C., Zovack N., (2011), “The Stability of Sulfur Compounds, Low Molecular Weight Gases, and VOCs in Five Air Sample Bag Materials”, SKC Publication 1805 Rev 1308.
- Cordes J., Stoels B., Wildanger D. (2015), The question of homogeneity inside a chimney: application of ISO 13528 to stack emission proficiency tests, *Accred Qual Assur*.
- Davoli E., Rotilio P., Desiderio M. (2001), Campionamento e speciazione degli odori.
- Davoli E., Zuccato E., Bianchi G., Palmiotto M., Grande M., Bonati S., Rossi A. (2012), Dynamic olfactometry and potential sample toxicity. Guidelines for a safe occupational health approach.
- Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, Norme in materia ambientale (G.U. n. 88 del 14 aprile 2006).
- D.g.r. 15 febbraio 2012 - n. IX/3018 Determinazioni generali in merito alla caratterizzazione delle emissioni gassose in atmosfera derivanti da attività a forte impatto odorigeno.
- Delibera n° 1087 del 24/6/2016 "Linee guida per la caratterizzazione, l'analisi e la definizione dei criteri tecnici e gestionali per la mitigazione delle emissioni delle attività ad impatto odorigeno" (art 102 sexies del Testo unico provinciale sulla tutela dell'ambiente dagli inquinamenti).
- Deliberazione della Giunta Regionale 9 gennaio 2017, n. 13-4554 L.R. 43/2000 - Linee guida per la caratterizzazione e il contenimento delle emissioni in atmosfera provenienti dalle attività ad impatto odorigeno.
- Defoer N., Van Langenhove H. (2004), Variability and repeatability of olfactometric results of n-butanol, pig odour and synthetic gas mixture.
- Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council of 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control).
- Dollnick H.W.O., Thiele V., Drawert F. (1988) “Olfaktometrie von schwefelwasserstoff, n-butanol, isoamylalkohol, propionsäure und dibutylamin-ergebnisse eines VDI-Ringvergleiches. *Staub Reinh. der Luft* 1988, 48, 325-331.
- EN13725 (2004), Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry and odour emission rate from stationary by sources.
- EN13725 (2018), Air quality-Determination of odour concentration by dynamic olfactometry and odour emission rate from stationary by sources.
- EN 15259:2008, Qualità dell'aria - Misurazione di emissioni da sorgente fissa - Requisiti delle sezioni e dei siti di misurazione e dell'obiettivo, del piano e del rapporto di misurazione.
- EURACHEM/CITAC Guide (2019), Measurement uncertainty arising from sampling – A guide to method and approaches. Second edition 2019.
- Firestein S. (2001), How the olfactory system makes sense of scents, *Nature*, 413, 211-218

- Frechen F.B. (1988). Odour emissions and odour control at wastewater treatment plants in West Germany. *Water Science and Technology* 30, 35-46
- Freeman T., Needham C., Schulz C. (2000), CH2M BECA Analysis of options for odour evaluation for industrial or trade processes, for Auckland Regional Council.
- Friedrich J.E., Acree T.E. (1998) Gas chromatography olfactometry (GC/O) of dairy product. *Int. Dairy J.*
- Gardner J.W., Bartlett P.N. (1994), A brief history of electronic noses. *Sens Actuat.*
- Gostelow P., Parsons S.A., Stuetz R.M. (2001), Odour measurement for sewage treatment works, *Water Res.*, 35, 579-597.
- Gostelow P., Longhurst P., Parsons S.A., Stuetz R.M.(2003), Sampling for Measurement of odours. Scientific and Technical Report No. 17, IWA Publishing, London, UK.
- Guillot J.M. (2012), Odour Measurement: Focus on Main Remaining Limits Due to Sampling.
- GUM "Guide to the expression of Uncertainty in Measurement".
- Gwynne C., Philips L., Turner N., Goldstone M. (2001), Temporal and Spatial variability of odours at Wastewater Plants in Western Australia. Water Corporation, Western Australia.
- Hansen M.J., Adamsen A.P., Feilberg A., Jonassen K.E., (2011), "Stability of odorants from pig production in sampling bags for olfactometry", *Journal of Environmental Quality*, 40(4): 1096-102.
- Harreveld A.P., Heeres P. (1995) "Quality control and optimization of dynamic olfactometry using n-Butanol as a standard reference odorant," *Staub Reinh. der Luft* 1995, 55, 45-50.
- Harssema H., Heeres P. (1992) A Long-duration Ring Test of Olfactometers. In *Biotechniques for Air Pollution Abatement and Odour Control Policies*; Dragt, A.J., Ilam, J., Eds.; Elsevier Applied Science: London and New York, 1992.
- Heeres P., Harssema H. (1990) "Progress of the standardization of olfactometers in the Netherlands," *Staub Reinh. der Luft* 1990, 50, 185-187.
- Heeres P., Harssema H. (1996) "An interlaboratory comparison of odor measurements of n-Butanol," *Gefahrstoffe Reinh. der Luft* 1996, 56, 55-60.
- Hermans L. (1989) Ringonderzoek Olfactometers; Publikatiereeks Lucht No.80; Ministry of the Environment: Leidschendam, the Netherlands, 1989.
- Higuci T. (2009), Estimation of uncertainty in olfactometry.
- Hsieh C.C., Horng S.H., Liao P.N. (2003), "Stability of Trace-Level Volatile Organic Compounds Stored in Canister and Tedlar® Bags" *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 3, No. 1, pp. 17-28.

- Hove N.C.Y., Van Langenove H., Van Weyenberg S., Demeyer P. (2016), Comparative odour measurement according to EN 13725 using pig house odour and n-butanol reference gas. *Biosyst Eng* 143:119-127
- ISO 10870:1994, Metodo di prova per misurare la velocità e la portata volumetrica di flussi gassosi in condotti.
- ISO 13528 (2015), Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison, International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 20988 (2007), Qualità dell'aria-Linee guida per la stima dell'incertezza di misura.
- ISO 5725-1, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results general principles and definitions.
- ISO 5725-2, Accuratezza (esattezza e precisione) dei risultati e dei metodi di misurazione- Parte 2: metodo base per determinare la ripetibilità e la riproducibilità di un metodo di misurazione normalizzato.
- ISO/IEC 17025, Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura.
- ISO/IEC 17043 (2010), Conformity assessment-general requirements for proficiency testing.
- ISO/DIS 9096:1992 "Emissioni da sorgenti stazionarie. Determinazione della concentrazione e della portata in massa di materiale particolato nelle tubature per il convogliamento di gas. Metodo gravimetrico manuale", prima edizione.
- ISO Guide 34 (2009), General requirements for the competence of referencematerialsproducers.
- ISO Guide 35 (2017), Reference materials – guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- JCGM 100:2008, Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- Kim Y.H., Jo S.H., Jeon E.C., Sohn J.R., Parker D.B. (2012), Comparison of storage stability of odorous VOCs in polyester aluminium and polyvinyl fluoride Tedlar bags, *Anel Chim Acta*.
- Kim S.T., Lee S., Yim B. (2018), Analysis of the influence of panel characteristics on odor measurement based on the air dilution olfactory method in Korea.
- Knasko S.C., Gilbert A.N., Sabini J. (1990), Emotional state, physicalwell-being, and performance in the presence of feigned ambient odor, *Journal of Applied social Psychology*, 20(16): 1345-57.
- Koziel J.A., Spinhirne J.P., Lloyd J.D., Parker D.B., Wright D.W., Kuhrt F.W. (2005), Evaluation of sample recovery of malodorous livestock gases from air sampling bags, solid-phase microextraction fibers, tenax TA sorbent tubes, and sampling canisters, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 55(8), 1147-1157.

- Laor Y., Parker D., Pagé T. (2014), Measurement, prediction, and monitoring of odors in the environment: a critical review, *Rev ChemEng*.
- Laska M., Hudson R. (1991), A comparison of the detection threshold of odour mixtures and their components. *Chemical Senses*, 16(6), 615-662.
- Leland J.V., Scheiberle P., Buettner A. (2001) Gas chromatography-olfactometry. The state of the art. Acree, T.E., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, USA.
- Leonardos G., Kendall D., Barnard N. (1969), Odor threshold determination of 53 odorant chemicals, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 19(2), 91-95.
- Linea Guida di Arpa 35/DT "Indirizzo operativo sull'applicazione dell'art. 272Bis del D.Lgs.152/2006 e ss.mm".
- Lo Y.C.M., Koziel J.A., Cai L., Hoff S.J., Jenks W.S., Xin H. (2008), Simultaneous chemical and sensory characterization of volatile organic compounds and semi-volatile organic compounds emitted from swine manure using solid phase microextraction and multidimensional gas chromatography-mass spectrometry-olfactometry. *J. Environ. Qual.*
- Mannebeck D., Mannebeck H. (2001), Interlaboratory comparison of dynamic olfactometry in central Europe 2000.
- Maxeiner B. (2015), Proficiency test for dynamic olfactometry with real odour.
- Maxeiner B. (2006), Olfactometric interlaboratory comparison test 2005. *Proc Water Environ Fed* 2006:688-689.
- McGinley M.A., McGinley C.M. (2006), Precision of olfactometry and odor testing results. *Proc Water Environ Fed*:657-666.
- Mochalski P., Wzorek B., Sliwka I., Amann A. (2009), Suitability of different polymer bags for storage of volatile sulphur compounds relevant to breath analysis, *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 877(3), 189-196.
- Mochalski P., King J., Unterkofler K., Amann A., (2013), "Stability of selected volatile breath constituents in Tedlar®, Keynar, and Flexfilm sampling bags", *Analyst*. 138(5):1405-18.
- Mueller F., Bischoff M., Both R. (2009), The measurement uncertainty of olfactometry – Determination based on the direct approach with duplicate analysis according to the international standard ISO 20988.
- Neutra R., Lipscomb J., Satin K., Shusterman D. (1991) Hypotheses to explain the higher symptom rates observed around hazardous waste sites. *Environ. Health Perspect.* 94, 31–34.
- Nollet M.L. (2000), *Handbook of water analysis*; Editore Leo.

- Palmiotto M., Fattore E., Paiano V., Celeste G., Colombo A., Davoli E. (2014), Influence of a municipal solid waste landfill in the surrounding environment: Toxicological risk and odor nuisance effects.
- Perry R., Green D. (2007), Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition.
- Poulleau J. (2001) Interlaboratory tests of emission measurements in France using a testing bench. International conference on emissions monitoring CEM 2001. <https://hal-ineris.archivesouvertes.fr/ineris-00972214> 6.
- Ramsdale S.L., Baillie C.P. (1996), Interlaboratory test program: odour detection threshold for hydrogen sulphide.
- Schiffman S.S., Sattely Miller E.A., Suggs M.S., Graham B.G. (1995), The effect of environmental odorsemanating from commercial swine operations on the mood of nearby residents, Brain research bulletin, 37(4), 369-375.
- Schulz T.J., Van Harreveld A.P. (1996), International moves towards standardization of odour measurement using olfactometry. Water Sci. Tachnol.
- SENTENZA 5 giugno 2019, n. 178 Giudizio di legittimità costituzionale Legge Regionale 16 luglio 2018, n. 32.
- Shusterman D., Lipscomb J., Satin K., Neutra R. (1991) Symptom prevalence and odor-worry interaction near hazardous waste sites. Environ. Health Perspect. 94, 25–30.
- Stevens S.S. (1960) The psychophysics of sensory function. Am. Sci.
- Stockel S., Cordes J., Stoels B., Wildanger D. (2018), Scent in the stack: olfactometric proficiency testing with an emission simulation apparatus.
- “Testo Unico Ambientale” il nuovo art. 272-bis del 19 dicembre 2017.
- Thiele V., Kastka J., Winneke G., Prinz B. (1982) “Zum problem der geruchsmessung: vergleichende untersuchungen zwischen MIU und LIS,” Staub Reinh. der Luft 1981, 41, 289-295.
- Thiele, V. (1983) “Olfaktometrie von schwefelwasserstoff: ergebnisse des VDIRingversuches,” Staub Reinh. der Luft 1982, 42, 11-15.
- Thiele, V. (1984) “Olfaktometrie an einen emissionsquelle: Ergebnisse des VDI – Ringvergleiche,” Staub Reinh. der Luft 1984, 44, 342-351.
- UNI 10169:2001, Misure alle emissioni - Determinazione della velocità e della portata di flussi gassosi convogliati per mezzo del tubo di Pitot.
- VDI 3880 (2011), Olfactometry-staticsampling, VereinDeutscherIngenieure(VDI), Dusseldorf.
- VDI 3881:1987, Part 2: Olfactometry, Odour Threshold Determination,Sampling. Normativa Tecnica tedesca.

- Van Harreveld A.P., Heeres P. (1997), The validation of the draft European CEN standard for dynamic olfactometry by an interlaboratory comparison on n-butanol.
- Van Harreveld A.P., Heeres P., Harssema H., (1999) A review of 20 years of standardization of odour concentration measurement by dynamic olfactometry in Europe.
- Van Harreveld, A.P. (2001), From odorantformation to odournuisance: new definition for discussing a complexprocess, *Water science and technology*, 44(9), 9-15.
- Van Harreveld T.V., (2003), "Odor Concentration Decay and Stability in Gas Sampling Bags", *Air and Waste Management Association* 53:51-60.
- Van Harreveld A.P.,Mannebeck D., Maxeiner B. (2009) Proficiency testing as the key element in implementing EN13725 olfactometry. *Water Sci Technol* 59:1649–1655.
- Wildanger D. (2015) The question of homogeneity inside a chimney: application of ISO 13528 to stack emission proficiency tests. *Accred Qual Assur* 20:287–295 7.
- Wilson G.E.; Huang Y.C.; Schroepfer W. (1980). Atmospheric sublayer transport and odour control. *Journal of the Environmental Engineering Division* 106, 389-401.
- Zarra T.,Naddeo V.,Belgiorno V.,Reiser M.,Kranert M. (2008), "Odour monitoring of small wastewater treatment plant located in sensitive environment," *Water Sci. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 89–94, Jul.
- Ziemacki G., Settimo G. (2007), *Problematiche inerenti il rilevamento di sostanze odorogene in La cultura e le tecnologie ambientali in Italia ed in Europa*, L. Morselli Editor, Maggioli Ed. SpA-Rimini ECOMONDO, (ISBN 978-88-387-3982-X), 566-571.