# Progetto SIMPAS

# Sistemi Innovativi di Misura per la Protezione dell'Ambiente e della Salute

**Obiettivo Operativo 1**

Stesura di un capitolato per gli strumenti da realizzare nei successivi obiettivi 4) e 5)

Rapporto Finale

Questo rapporto riporta tutta la documentazione raccolta nell'ambito dell'Obiettivo Operativo 1 del Progetto SIMPAS. Lo scopo di questo O.O. è proprio quello di organizzare le conoscenze sulle due sostanze oggetto delle attività progettuali, sia dal punto di vista dei problemi che esse comportano, sia dal punto di vista delle conoscenze tecnico-scientifiche disponibili per la loro misura quantitativa con tecniche spettroscopiche.

Verranno descritti i motivi di interesse per lo studio di $H_2S$ e diossine, la normativa, le caratteristiche di tossicità, la strumentazione attuale, le tecniche spettroscopiche disponibili e le sorgenti laser con cui implementarle, le criticità da superare.

Hanno contribuito al rapporto tutti i partner, secondo le proprie competenze e gli impegni di mesi·uomo previsti nella proposta.

Il rapporto costituisce anche la base della realizzazione dei due laboratori di cui agli O.O. 2 e 3.

# Sommario


**1 Introduzione ..... 6**

*1.1 Aspetti sociali del problema ..... 6*

**2 Specificità toscane ..... 7**

*2.1 Le sorgenti di emissione di acido solfidrico ..... 7*
2.1.1 Le sorgenti di emissione nelle aree geotermiche ..... 7
2.1.2 Le sostanze inquinanti emesse dalle attività di estrazione dei fluidi geotermici ..... 8
2.1.3 La qualità dell'aria nelle aree geotermiche ..... 9
2.1.4 Le concentrazioni di riferimento per l'acido solfidrico ..... 10
2.1.5 La struttura del monitoraggio ..... 11
2.1.6 I livelli di concentrazione dell'acido solfidrico ..... 11
2.1.7 La meteorologia nelle aree geotermiche ..... 15

*2.2 Le sorgenti di emissione delle diossine ..... 18*
2.2.1 Processi industriali ..... 18
2.2.2 Processi di combustione ..... 19
2.2.3 Incendi boschivi e di altra natura ..... 20
2.2.4 Impianti di termovalorizzazione di rifiuti. ..... 21

**3 Dati tossicologici ..... 23**

*3.1 Diossine ..... 23*
3.1.1 Tossicità delle diossine ..... 26
3.1.2 Attività tumorale ..... 29

*3.2 $H_2S$ ..... 30*

**4 Normativa sulle emissioni e sul campionamento ..... 31**

*4.1 Diossine ..... 31*

*4.2 $H_2S$ ..... 33*

**5 Dati fisico-chimici ..... 34**

*5.1 Diossine ..... 34*
5.1.1 Proprietà chimico-fisiche delle diossine ..... 35
5.1.2 Proprietà spettroscopiche ..... 39

*5.2 $H_2S$ ..... 49*
5.2.1 Dati generali: proprietà fisiche, termiche, ecc. ..... 51
5.2.2 Proprietà spettroscopiche ..... 52

**6 Strumentazione attuale (certificata e non) ..... 55**

*6.1 Diossine: campionamento e determinazione analitica ..... 55*
6.1.1 Prelievo di polveri in isocinetismo continuo ..... 56
6.1.2 Determinazione strumentale ..... 62
6.1.3 Spettrometria di massa ..... 62
6.1.4 Spettri ad alta risoluzione ..... 67
6.1.5 Picchi metastabili ..... 68
6.1.6 Ionizzazione chimica ..... 69
6.1.7 Gas-massa ..... 70

*6.2 $H_2S$ ..... 71*
6.2.1 Misure di colorimetria su nastro di acetato di piombo ..... 72
6.2.2 Misura della concentrazione di $SO_2$ ..... 72
6.2.3 Spettroscopia di assorbimento ..... 72

**7 Tecniche spettroscopiche ..... 74**

*7.1 Assorbimento diretto ..... 74*

*7.2 Modulazioni di frequenza ..... 75*

*7.3 Rivelazione optoacustica ..... 78*

7.3.1 Spettroscopia con laser QCL in celle optoacustiche: campioni gassosi o liquidi ..... 78

7.3.2 Sistemi di rivelazione chimica basati su risonatori termo-acustici 'funzionalizzati' e sensori ottici in fibra: campioni liquidi ..... 79

*7.4 Rivelazione con sensori in fibra ad onda evanescente ..... 79*

7.4.1 Spettroscopia in onda evanescente con risonatori in fibra ottica: campioni liquidi ..... 79

7.4.2 Spettroscopia Raman "surface-enhanced" (SERS) in onda evanescente: campioni liquidi ..... 80

*7.5 Cavity ring down spectroscopy ..... 81*

*7.6 Altre tecniche ..... 82*

**8 Sorgenti coerenti ..... 83**

*8.1 Diodi laser ..... 83*

8.1.1 AlxGa(1-x)As ..... 83

8.1.2 InP ..... 83

8.1.3 Sali di Piombo ..... 84

8.1.4 Laser a Cascata Quantica (QCL) ..... 84

*8.2 Struttura: Fabry-Perot, VCSEL, DFB, matrici, cavità estesa ..... 85*

8.2.1 Fabry-Perot ..... 85

8.2.2 VCSEL ..... 85

8.2.3 Distributed FeedBack (DFB) ..... 86

8.2.4 Matrici di diodi ..... 86

8.2.5 Laser a cavità estesa ..... 87

*8.3 Optical combs ..... 87*

*8.4 Sorgenti a differenza di frequenza ..... 88*

*8.5 Oscillatori parametrici ..... 90*

8.5.1 Introduzione e principi base ..... 90

8.5.2 Tipi di oscillatori ottici parametrici ..... 90

8.5.3 Proprietà e caratteristiche degli OPO ..... 92

8.5.4 Applicazioni spettroscopiche degli OPO ..... 92

**9 Strumentazione elettronica ..... 93**

*9.1 Generalità sugli schemi di acquisizione e trattamento dei dati ..... 93*

9.1.1 Alimentazione del diodo laser ..... 93

9.1.2 Stabilizzazione di temperatura ..... 94

9.1.3 Acquisizione ..... 94

*9.2 Stato dell'arte dei dispositivi realizzati in proprio. ..... 95*

9.2.1 Alimentatore ..... 96

9.2.2 Temperature Controller (TC3R3) ..... 97

9.2.3 General Purpose Servo Amplifier (PID) ..... 97

**10 Stato attuale dei Laboratori ..... 98**

*10.1 INO ..... 98*

*10.2 LENS ..... 99*

**11 Conclusioni ..... 100**

*11.1 Criticità ..... 100*

11.1.1 $H_2S$ ..... 100

11.1.2 Diossine ..... 101
*11.2 Sorgenti impiegabili effettivamente ..... 102*
11.2.1 Sorgenti disponibili ..... 102
11.2.2 Sorgenti da sviluppare ..... 102

**12 Bibliografia ..... 102**

# Introduzione

## *1.1 Aspetti sociali del problema*

Il problema dell'inquinamento ambientale ha numerose sfaccettature, essendo legato sia a delle valutazioni oggettive (es. quantità di inquinanti immessi nell'ambiente), sia a delle considerazioni medico-statistiche (es. effetti a breve, medio e lungo termine sugli organismi viventi, desunti da studi di laboratorio ed indagini epidemiologiche), sia a delle considerazioni del tutto soggettive, ovvero la percezione che la popolazione ha di un certo problema.
Le immissioni, d'altro canto, sono talvolta facilmente identificabili e quantificabili, in funzione della natura dei "produttori" delle varie sostanze: una centrale termoelettrica produce una quantità di $CO_2$ nota, in base alla natura ed alla quantità del combustibile impiegato. Alle volte, il rilascio degli inquinanti è fortuito, o doloso, o semplicemente naturale. In questi casi è obbligatorio monitorare l'ambiente con continuità, e con il maggior numero possibile di misuratori, per poter tracciare il maggior numero possibile di sostanze nocive.
La percezione di un inquinante sfugge alla possibilità di un controllo quantitativo. Di solito, le persone reagiscono in maniera veemente se la fonte (presente o futura) di emissioni potenzialmente nocive è prossima alla propria residenza. L'inquinamento del delta del Niger a causa delle trivellazioni petrolifere, o il disastro della piattaforma della BP nel Golfo del Messico, non vengono percepiti affatto in Italia, anche se parte di quel petrolio finisce nei serbatoi delle nostre auto. Inoltre, un inquinante presente nell'ambiente trova una sensibilità diversa nelle persone, secondo che possa o meno ricadere sotto i nostri sensi. Una nuvola nera, prodotta da un incendio, è facilmente visibile e suscita apprensione, mentre sono purtroppo ancora numerosi i casi di avvelenamento da monossido di carbonio, un gas incolore e inodore. Ammoniaca e acido solfidrico sono percettibili dal naso umano a livelli molto inferiori alla soglia di pericolo, generando la senzazione di aria inquinata pur in assenza di rischi reali. Lo stesso vale per l'odore di cloro nell'acqua del rubinetto.
Il risultato pratico di tutto ciò è che la pianificazione e la gestione di insediamenti industriali non può prescindere dalle popolazioni circostanti. Compito della tecnologia è fare sì che:

- gli impianti siano quanto più possibile ecosostenibili, ovvero non producano inquinanti
- le emissioni degli inquinanti certi, o di quelli fortuiti, siano costantemente sotto controllo, per consentire alle popolazioni limitrofe di evitare stati di apprensione

Il Progetto SIMPAS mira a sviluppare tecniche diagnostiche per il monitoraggio di due inquinanti affatto diversi: uno è l'acido solfidrico, presente sia in alcuni fenomeni naturali, sia negli scarichi di alcuni impianti industriali. L'altro è, in realtà, un insieme di molecole, le diossine, prodotte pressochè esclusivamente in processi industriali, o nei fenomeni fortuiti legati a processi industriali (es. incendi, esplosioni).

Le sorgenti di emissione di acido solfidrico sono sia di tipo naturale che di tipo antropico.
Emissioni di $H_2S$ da sorgente naturale si possono individuare nelle zone vulcaniche e geotermiche, altra fonte sono i processi di degradazione batterica di proteine animali e vegetali.
I processi industriali da cui, invece, si originano emissioni di acido solfidrico sono generalmente quelli di produzione di carbon coke, di cellulosa con metodo Kraft, di raffinazione del petrolio, di rifinitura di oli grezzi, di concia delle pelli (calcinaio e pickel), di fertilizzanti, di coloranti e pigmenti, di trattamento delle acque di scarico e di coltivazione dei fluidi geotermici.
Le diossine vengono prodotte in processi di combustione, a temperature dell'ordine di alcune centinaia di gradi, e la loro pericolosita dipende in buona sostanza dalla quantità di cloro presente. Per questo, qualunque impianto industriale preveda una combustione in presenza di cloro è una possibile fonte di emissione. Per questo motivo, il paragrafo sulle specificità toscane fa riferimento all'$H_2S$, in quanto il problema delle diossine è lo stesso in tutto il mondo industrializzato.

In questo momento in Toscana il problema è maggiormente sentito nell'area della piana di Sesto, dato che è in previsione la realizzazione di un termovalorizzatore. Tre anni fa, inoltre, c'è stato un malfunzionamento nell'inceneritore di Montale (PT), il che ha contribuito a mantenere alto il livello di attenzione su questa catagoria di inquinanti.

# 2 Specificità toscane

Nei prossimi paragrafi verranno prese in considerazione le specificità della Regione Toscana rispetto alle due classi di inquinanti oggetto delle attività.

## *2.1 Le sorgenti di emissione di acido solfidrico*

In particolare, per quanto riguarda la Regione Toscana, le principali fonti di emissione di acido solfidrico sono le attività di concia della pelle (secondo stime ARPAT le emissioni di $H_2S$ da settore conciario contribuiscono attualmente per circa 3 t/anno, meno dell'1% delle emissioni totali regionali di $H_2S$ stimate) e le attività di estrazione di energia geotermica (in base a quanto riportato nell'Inventario Regionale delle Sorgenti di Emissione le emissioni di $H_2S$ al 2005 sono pari a circa 23.000 t/anno, più del 99% del totale regionale).
L'attività di estrazione di fluidi geotermici risulta essere, quindi, la principale fonte di emissione di $H_2S$ per il territorio regionale.
Le emissioni di acido solfidrico nelle zone geotermiche sono attribuibili, quindi, sia alle attività antropiche di coltivazione del fluido geotermico, sia al contributo naturale. Ad oggi non è possibile quantificare il rapporto tra le sorgenti di tipo antropico rispetto a quelle naturali.

### 2.1.1 Le sorgenti di emissione nelle aree geotermiche

Il margine peri-tirrenico della penisola Italiana, dove si trovano le aree geotermiche della Toscana, è costellato da un elevato numero di zone con emanazioni naturali di gas endogeni.
Due sono le aree toscane significative per la coltivazione delle risorse geotermiche: l'area amiatina e l'area, cosiddetta, tradizionale.
L'area del Monte Amiata è circondata da una corona di sorgenti termali e termominerali usate a scopo curativo-ricreativo. Fra le più importanti e conosciute ricordiamo le terme di Chianciano e le terme di San Casciano dei Bagni (rispettivamente a Est ed a Sud Est della montagna), le terme di Bagni San Filippo e le terme di Bagno Vignoni (a Nord), le terme di Saturnia (nella parte meridionale), nonché le sorgenti termali di Bagnore (ad Ovest). Inoltre, nel territorio Amiatino sono presenti zone con emanazioni superficiali naturali con consistenti contenuti anche di $H_2S$. Le principali sono poste in loc. Bagni San Filippo, in loc. Chianciano e in loc. Argus.
Accanto a queste manifestazioni naturali, sul territorio Amiatino si trovano molti impianti della minero-metallurgia del cinabro, testimoni di una pregressa e fiorente attività ormai dismessa (tra i principali si ricordano quelli situati ad Abbadia San Salvatore, in loc. Siele, in loc. Argus ed in loc. Morone) che risultano essere anch'essi fonti di emissioni, in particolare di mercurio. Su una parte di questi impianti sono stati completati gli interventi per la bonifica dei siti inquinati, interventi ancora in corso di svolgimento o in fase di avvio su ulteriori stabilimenti.
A partire dalla metà degli anni 1960, nell'area Amiata è iniziata la coltivazione dei fluidi geotermici per la produzione di energia elettrica, attività che ha subito un consistente sviluppo nel decennio 1990÷2000. La coltivazione dei fluidi geotermici a scopi energetici è incentrata prevalentemente nel Comune di Piancastagnaio (Si), dove nel 2007 erano in esercizio 4 centrali geotermoelettriche, con una potenza nominale complessiva di 68 MW, due delle quali equipaggiate con AMIS, e nel Comune di Santa Fiora, in loc. Bagnore, dove è in esercizio una centrale geotermoelettrica, con una potenza nominale di 20 MW, equipaggiata con AMIS.

Analoga situazione è riscontrabile nell'area cosiddetta tradizionale di Larderello (Pi) –Val di Cornia

(Gr) –Travale/Chiusdino (Si), dove frequenti, seppur di minore rilevanza, sono le manifestazioni termali, mentre assai più diffuse risultano le emissioni naturali dal suolo di fluido geotermico. Ciò è determinato dalla diversa natura delle caratteristiche geologiche dell'area e delle rocce che vi affiorano. Inoltre, in questo caso, il campo geotermico è legato non tanto alla presenza di un edificio vulcanico, ma alla intrusione negli strati più superficiali della crosta di un batolite granitico, la sorgente di calore, a seguito dell'assottigliamento crostale conseguente ai movimenti orogenetici che hanno portato alla formazione della catena appenninica.
In quest'area al 2007 erano in esercizio 27 centrali, per una potenza nominale di circa 750 MW, delle quali 13 dotate di AMIS.

### 2.1.2 Le sostanze inquinanti emesse dalle attività di estrazione dei fluidi geotermici

Il quadro emissivo che contraddistingue le centrali geotermoelettriche (CGTE) ha una propria specificità rispetto ad altre tipologie di impianti destinati alla produzione di energia elettrica, perché rispecchia la variabilità della composizione del fluido endogeno impiegato. Tra gli inquinanti emessi dalle CGTE troviamo: l'acido solfidrico, l'ammoniaca, i sali di sostanze disciolti nell'aerosol (o drift) proveniente dalle torri di raffreddamento, il mercurio allo stato di vapore, l'arsenico, e ancora altre sostanze che non sono classificate come inquinanti (fra cui argon, elio, idrogeno) o che, per le quantità in gioco, hanno un'incidenza trascurabile (come l'antimonio, il selenio ed altri metalli). Va ricordato, inoltre, che il fluido geotermico contiene anche sostanze climalteranti quali l'anidride carbonica ed il metano.
Le aree produttive della Toscana su cui viene svolta l'attività di coltivazione dei fluidi geotermici per la produzione di energia possono essere suddivise, come già indicato in precedenza in due aree principali territorialmente distinte:

- **Area geotermica Amiatina**, comprendente gli impianti localizzati nei territori comunali di Piancastagnaio (SI) e Santa Fiora (GR).
- **Area geotermica tradizionale**, comprendente gli impianti localizzati nei territori comunali di Pomarance, Castelnuovo di Val di Cecina e di Monteverdi Marittimo (PI), di Monterotondo Marittimo e Montieri (GR) e di Radicondoli e Chiusdino (SI);

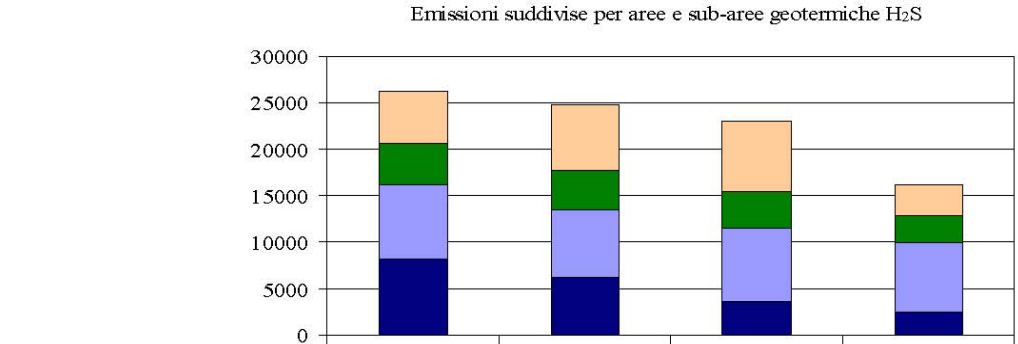
Nell'area geotermica tradizionale si possono distinguere, con un maggior dettaglio, tre sub-aree:

- la sub-area Larderello-Castelnuovo V.C.(Comuni di Pomarance e Castelnuovo V.C.);
- la sub-area Val di Cornia (Comuni di Pomarance, Monterotondo Marittimo e Monteverdi Marittimo);
- la sub-area Travale-Chiusdino(Comuni di Montieri, Radicondoli).

I fattori di emissione[3] dei vari inquinanti presentano differenze significative, talvolta anche rilevanti, fra le due aree sopra indicate. I fattori di emissione più alti per la quasi totalità degli inquinanti si registrano nell'area geotermica dell'Amiata. Le sub-aree di Larderello e Val di Cornia sono quelle che possiedono i fattori di emissione minori, mentre fanno registrare le maggiori entità delle emissioni a causa della maggiore potenza installata. Le differenze dei fattori di emissione dipendono dal diverso contenuto di gas nel fluido geotermico nelle varie aree e sub aree sopra indicate.

Per quanto riguarda, in particolare, le emissioni di acido solfidrico (vedi grafico seguente) si è potuto osservare negli anni un progressivo decremento; a seguito, infatti, dello studio e della realizzazione di tecniche di abbattimento, si è reso disponibile un impianto di abbattimento, denominato AMIS, che permette di ottenere una considerevole riduzione delle emissioni di $H_2S$ e di mercurio. La significativa diminuzione che si osserva tra l'anno 2005 e il 2007 è dovuta, in particolare, all'installazione degli impianti AMIS su 13 centrali; tale diminuzione è particolarmente

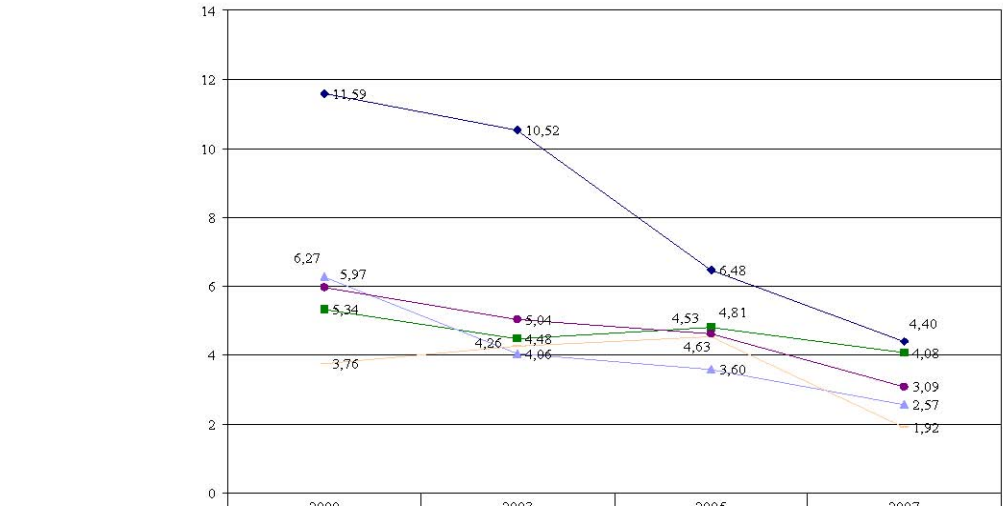
significativa nell'area amiatina dove si passa da 3580 tonnellate di $H_2S$ emesse nel 2005 a 2492 tonnellate emesse nel 2007 e nella sub area Larderello dove si passa da 7483 tonnellate di $H_2S$ emesse nel 2005 a 3265 tonnellate emesse nel 2007.




| | 2000 | 2003 | 2005 | 2007 |
|---|---|---|---|---|
| Tradizionale-Larderello | 5620 | 6967 | 7483 | 3265 |
| Tradizionale-Travale-Chiusdino | 4468 | 4227 | 3981 | 2934 |
| Tradizionale-Val di Cornia | 7882 | 7360 | 7942 | 7491 |
| Amiata | 8268 | 6191 | 3580 | 2492 |
| Totali | 26239 | 24746 | 22986 | 16181 |

Figura 2-1: Emissioni di $H_2S$ per area geotermica (fonte dati: ARPAT)

Si è osserva, inoltre, come negli 8 anni presi in considerazione le emissioni specifiche medie di $H_2S$ siano diminuite notevolmente passando da 5,97 tonn/GWhe nel 2000 a 3,09 tonn/GWhe nel 2007. Tale decremento è avvenuto a partire dal 2005 e rispecchia l'effetto di riduzione ottenuto con l'installazione dei sistemi AMIS su molte centrali geotermoelettriche.




| | 2000 | 2003 | 2005 | 2007 |
|---|---|---|---|---|
| Amiata | 11,59 | 10,52 | 6,48 | 4,40 |
| Tradizionale-Val di Cornia | 5,34 | 4,48 | 4,81 | 4,08 |
| Tradizionale-Travale-Chiusdino | 6,27 | 4,06 | 3,60 | 2,57 |
| Tradizionale-Larderello | 3,76 | 4,26 | 4,53 | 1,92 |
| Valore medio | 5,97 | 5,04 | 4,63 | 3,09 |

Figura 2-2: Fattore di emissione dell'$H_2S$ per area geotermica (Mg/GWh) (fonte dati: ARPAT)

### 2.1.3 La qualità dell'aria nelle aree geotermiche

Il quadro conoscitivo dello stato di qualità dell'aria disponibile si basa sulle misurazioni condotte da ARPAT a partire dal 1997. Da tale data, con l'utilizzo di un laboratorio mobile dotato di strumentazione per la misura in continuo dei parametri acido solfidrico e dei vapori di mercurio, è

iniziato lo svolgimento di campagne di monitoraggio periodiche su varie postazioni dislocate nel territorio geotermico regionale. Dall'Aprile 2000 si è aggiunto un ulteriore laboratorio mobile, dotato di strumentazione per la misura in continuo dell'acido solfidrico, con cui sono state eseguite campagne di misura periodiche in postazioni localizzate prevalentemente nel territorio geotermico della provincia di Grosseto. Infine dal Gennaio 2003 è operativa una cabina, dotata di strumentazione per la misura in continuo dell'Acido Solfidrico, ubicata nella postazione fissa in loc. Montecerboli, Pomarance (PI).
Dagli inizi dell'attività al dicembre 2008, mediante la rete pubblica di monitoraggio della qualità dell'aria sono stati eseguiti rilevamenti su 33 postazioni, per complessivi 5632 giorni validi di monitoraggio, con l'acquisizione di 125.572 dati orari validi di acido solfidrico e 38.129 dati orari validi di vapori di mercurio.
Nel territorio geotermico è presente anche una rete di monitoraggio della qualità dell'aria del gestore, costituita da 15 cabine collocate in postazioni fisse, attrezzate con strumentazione per la misura in continuo dei parametri acido solfidrico (su tutte), del radon (solo su cinque), dell'anidride carbonica (solo su due) e dei parametri meteorologici (solo su una). Le varie cabine sono state avviate progressivamente negli anni, a partire dal 1995 fino al 2002. Per l'acquisizione dei dati provenienti da questa rete di monitoraggio è in corso un confronto tecnico con ARPAT che prevede anche una fase di verifica congiunta in campo.

### 2.1.4 Le concentrazioni di riferimento per l'acido solfidrico

La normativa europea e quella nazionale non stabiliscono valori limite, soglie di allarme e/o valori obiettivo di qualità dell'aria per le sostanze inquinanti emesse dalle centrali geotermoelettriche (acido solfidrico, boro, ammoniaca, antimonio, mercurio,ecc .) nonostante l'attenzione rivolta dalla Comunità Europea ai rischi connessi all'esposizione di queste ultime due sostanze (riferimento al recente D. Lgs. 152/2007 che recepisce la direttiva 2004/107/CE ). La normativa indica comunque che le emissioni di arsenico e mercurio devono essere ridotte, per quanto possibile, dal punto di vista tecnico e dell'esercizio.
In mancanza di riferimenti normativi è una prassi consolidata, a livello nazionale ed internazionale, riferirsi ai valori guida indicati dalla OMS-WHO.
Per approfondire il tema dei valori di riferimento tecnico e normativo per la qualità dell'aria, in ambito di procedure di VIA per le nuove centrali geotermoelettriche o per il potenziamento delle esistenti, con il coordinamento della Provincia di Pisa, ARPAT ha operato un confronto con pubblicazioni di fonti istituzionali (OMS, ICPS CICAD e EHC, IRIS-EPA, ATSDR) e/o scientifiche nazionali o internazionali, in collaborazione e con il contributo e gli approfondimenti effettuati dall'USL n° 5 di Pisa, sentita anche l'Agenzia Regionale Sanitaria (ARS). Questo lavoro ha consentito di individuare "criteri e valori di riferimento" ai fini della tutela della salute umana. Questi valori sono riportati nella tabella seguente.
Deve essere ricordato che quando la letteratura propone per uno stesso inquinante più valori guida riferiti a tempi di mediazione differenti, questi devono essere considerati congiuntamente.
Fondamentale e di massima importanza è la necessità di provvedere alla periodica verifica/revisione di questi riferimenti, in base ai risultati ottenuti dagli approfondimenti dell'attività di ricerca bibliografica e/o dagli studi epidemiologici svolti dalle strutture pubbliche, dagli esiti dell'attività di monitoraggio e dagli aggiornamenti/sviluppi a cui possono andare incontro le tecniche utilizzate nella produzione industriale di comparto.
Si riportano in Tabella 1 i valori di riferimento e i criteri di applicazione per l'acido solfidrico. L'acido solfidrico è una sostanza dotata di odore. Relativamente alla soglia di percezione umana dell'odore dell'acido solfidrico, la vasta letteratura evidenzia il ruolo fondamentale assunto dalla "variabilità individuale" che ha portato a proporre di volta in volta campi di valori molto diversificati fra loro.

Tabella 1: Valori di riferimento e criteri di applicazione per acido solfidrico

| Parametro | Concentrazione | Riferimento individuato |
|---|---|---|
| Idrogeno solforato ($H_2S$) | 150 µg/m3<br>media 24 ore | WHO Guidelines ed. 2000 |
| | 100 µg/m3<br>>1-14 giorni (valore medio sul periodo) | WHO-IPCS |
| | 20 µg/m3<br>fino a 90 giorni (valore medio sul periodo) | WHO-IPCS |

Recenti studi sull'esposizione ad odori distinguono una "soglia di rilevazione", che è la minima concentrazione che suscita una risposta sensoriale, una "soglia di riconoscimento", che è la minima concentrazione di identificazione del tipo di odore, e una "soglia del disturbo o fastidio", proponendo anche criteri per queste soglie. Esse non corrispondono a valori definiti e costanti, ma piuttosto sono degli intervalli, generalmente, abbastanza ampi di concentrazione, che dipendono anche del metodo utilizzato per la loro individuazione. Per il fatto che l'ampio materiale relativo a tali studi, reperibile in letteratura, non fornisce un'indicazione univoca sul valore della soglia olfattiva per questo inquinante, è prassi consolidata utilizzare il riferimento indicato dalla OMS-WHO che stabilisce un valore pari a 7 $\mu g/m^3$, come media da non superare in un periodo di 30 minuti.

### 2.1.5 La struttura del monitoraggio

La rete pubblica di rilevamento nelle aree geotermiche del territorio toscano si compone attualmente di:

- una stazione fissa, di proprietà della Provincia di Pisa, facente parte della rete pubblica regionale di monitoraggio della Qualità dell'Aria per il PM10, gestita dal Dipartimento provinciale ARPAT di Pisa. La stazione è localizzata in via Manzoni, a 353 metri s.l.m., in prossimità del campo sportivo nel centro abitato della frazione di Montecerboli, Comune di Pomarance. Oltre all'analizzatore di PM10 dispone di strumenti per la misura in continuo dell'Acido Solfidrico e dell'Ozono, mentre non ha una sensori per il rilevamento dei parametri meteorologici.
- un laboratorio mobile di proprietà della Provincia di Grosseto e gestito dal Dipartimento provinciale ARPAT di Grosseto. Il laboratorio mobile è attrezzato con strumentazione per la misura in continuo del PM10, del monossido di carbonio, dell'ozono, degli ossidi di azoto, del biossido di zolfo e dell'acido solfidrico, ma non ha una sensori per il rilevamento dei parametri meteorologici. E' utilizzato per l'effettuazione di campagne di misura periodiche in postazioni situate sul proprio territorio provinciale;
- un laboratorio mobile di proprietà di ARPAT e gestito dal Dipartimento provinciale ARPAT di Siena. Il laboratorio mobile dispone di strumentazione per la misura in continuo dell'acido solfidrico e dei vapori di mercurio, nonché di sensori per il rilevamento dei parametri meteorologici DV, VV, UR, P, T e Radiazione solare. E' utilizzato per l'effettuazione di campagne di misura periodiche in postazioni situate nel territorio regionale.

Nelle due aree geotermiche è presente anche una rete di monitoraggio della qualità dell'aria di proprietà del gestore, descritta nella Tabella 2.

### 2.1.6 I livelli di concentrazione dell'acido solfidrico

Va ricordato che anche prima della coltivazione della risorsa geotermica l'area presentava, e presenta tuttora, sorgenti naturali di acido solfidrico e di mercurio. I valori di qualità dell'aria

Tabella 2: Struttura della rete Enel di monitoraggio della qualità dell'aria

| **Comune** | **Parametri misurati** | |
|---|---|---|
| | **$H_2S$** | **$CO_2$** |
| Arcidosso (GR) | x | |
| Santa Fiora (GR) | x | |
| Santa Fiora (GR) | x | x |
| Piancastagnaio (SI) | x | |
| Monteverdi M.mo (GR) | x | |
| Pomarance (PI) | x | |
| Pomarance (PI) | x | |
| Castelnuovo V. di C. (PI) | x | x |
| Monterotondo M.mo (GR) | x | |
| Pomarance (PI) | x | |
| Castelnuovo V. di C. (PI) | x | |
| Pomarance (PI) | x | |
| Radicondoli (SI) | x | |
| Chiusdino (SI) | x | |
| Montieri (GR) | x | |

misurati sono conseguenti sia delle emissioni dovute alle attività antropiche di coltivazione del fluido geotermico, sia del contributo naturale. Ad oggi non è possibile quantificare il rapporto tra le sorgenti di tipo antropico rispetto a quelle naturali.
Nella Tabella 3 si riepilogano i livelli medi di concentrazione in aria di acido solfidrico rilevati nei Comuni che hanno ospitato postazioni di misura delle due aree geotermiche toscane nel periodo 1997-2008. Alcuni Comuni non sono sedi di CGTE, ma risentono degli effetti prodotti dagli impianti posti in zone limitrofe e/o di sorgenti naturali.
Nel periodo 1997-2008 sono stati riscontrati, per l'acido solfidrico, complessivamente 7 superamenti del valore guida per la tutela sanitaria OMS-WHO, 5 nella postazione di Montecerboli, Pomarance (PI) ed 2 in postazioni nel Comune di Piancastagnaio (SI). Anche il più restrittivo valore di riferimento ATSDR (WHOIPCS), relativo alle esposizioni fino a 90 giorni, risulta superato a Montecerboli ed in due postazioni a Piancastagnaio.
Il valore di riferimento della soglia odorigena per l'$H_2S$ è quello proposto dalla OMS, pari a 7 $\mu g/m^3$ come media di 30 minuti. Analizzando l'indicatore "% ore con concentrazione superiore a 7 $\mu g/m^3$" risulta evidente che la percezione della maleodoranza avviene in tutti i Comuni coinvolti. In alcuni di essi la persistenza della maleodoranza supera il 30 % del periodo di osservazione, pertanto, l'inquinamento olfattivo rappresenta una potenziale e costante condizione di disturbo. Su alcune postazioni, i fenomeni di diffusione dell'acido solfidrico comportano, talvolta, episodi acuti di maleodoranza, che si associa con valori di concentrazione oraria maggiori anche di 100 $\mu g/m^3$, determinando transitorie condizioni di criticità circa la percezione olfattiva.

Tabella 3: Concentrazioni di acido solfidrico misurate nel periodo 1997-2008 (fonte dati: ARPAT)

| Area geotermica | Comune | $H_2S$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Media $\mu g/m^3$ | Max 24 h | % ore con concentrazione superiore a 7 $\mu g/m^3$ |
| Amiatina | Piancastagnaio (SI) | 19,5 | 173,5 | 39 |
| | Abbadia San Salvatore (SI) | 10,6 | 69,6 | 23 |
| | Radicofani (SI) | 5,6 | 28,1 | 13,7 |
| | Castell'Azzara (GR) | 8,5 | 25,6 | 27,8 |
| | Castiglione d'Orcia (SI) | 3,5 | 11,3 | 6,8 |
| | Santa Fiora (GR) | 1,9 | 13,3 | 6,4 |
| | Arcidosso (GR) | 3,9 | 33,3 | 13,6 |
| Tradizionale | Pomarance (PI) | 21 | 187 | 52,4 |
| | Castelnuovo di Val di Cecina (PI) | 7,1 | 37,1 | 32,9 |
| | Montieri (GR) | 6,1 | 44,9 | 24,6 |
| | Chiusdino (SI) | 6,4 | 39,6 | 31,9 |
| | Radicondoli (SI) | 3,3 | 10,9 | 15,5 |
| | Monterotondo Marittimo (GR) | 11,7 | 30,2 | 49,8 |

Nei grafici successivi vengono riepilogati i principali aspetti emersi dal monitoraggio della Qualità dell'Aria sul territorio geotermico toscano nel periodo 1997 ÷ 2008.

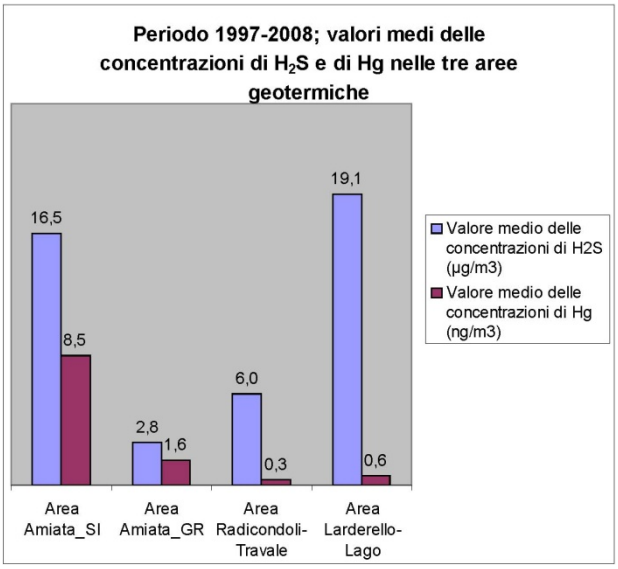



Figura 2-3: Valori medi delle concentrazioni di $H_2S$ e mercurio in aria

La Figura 2-3 mostra i valori medi delle concentrazione in aria dell'acido solfidrico e dei vapori di mercurio nelle tre aree geotermiche, ottenuti elaborando tutti i dati disponibili acquisiti nelle diverse postazioni durante il periodo 1997-2008. Per l'Amiata, i valori medi di concentrazione dei due

inquinanti sono differenziati per territorio provinciale, ossia rispettivamente per la provincia di Grosseto e la provincia di Siena.

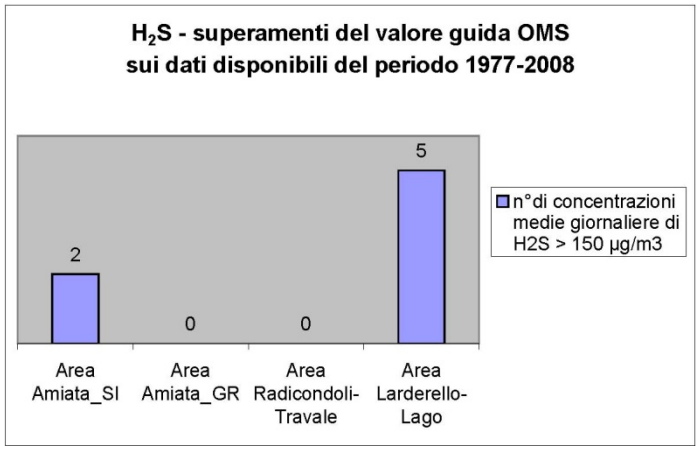



Figura 2-4: Superamento dei valori guida per l'$H_2S$

La Figura 2-4 mostra il numero dei superamenti del valore guida per la tutela sanitaria stabilito dalla WHO-OMS per l'acido solfidrico, riscontrati dal 1997 al 2008. Dal monitoraggio risulta che si sono verificati sette superamenti (per l'Amiata la situazione dei superamenti del valore guida di tutela sanitaria è riportata in modo differenziato per il territorio della provincia di Grosseto e per quello della provincia di Siena). Nell'area dell'Amiata i superamenti riscontrati sono due, rilevati rispettivamente nelle postazioni Vecchio Mattatoio e Scuole Elementari a Piancastagnaio (SI). Cinque superamenti sono stati riscontrati nell'area di Larderello-Lago, a Montecerboli, Comune di Pomarance (PI), quando la stazione era collocata sulla vecchia postazione del Cimitero dove, si suppone, vi sia stata interferenza positiva sulla misura delle concentrazioni in aria di acido solfidrico causata da una valvola della rete del teleriscaldamento. Nell'attuale postazione di Via Manzoni, sempre nel centro abitato di Montecerboli dove la cabina è stata trasferita dal settembre 2006 lontano da possibili fonti interferenti, non è stato riscontrato nessun superamento del valore guida WHO-OMS di tutela sanitaria.

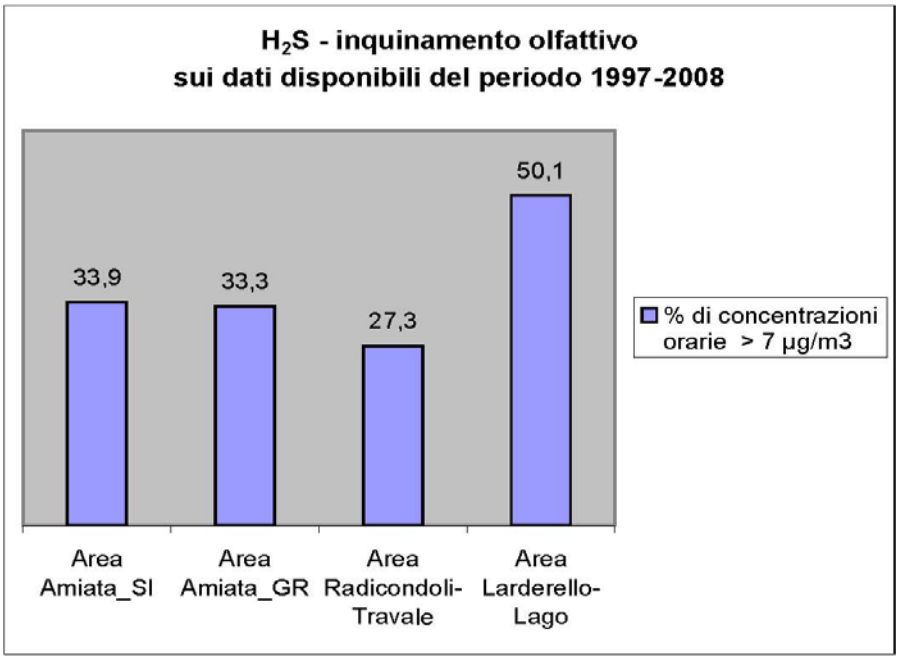



Figura 2-5: persistenza dell'inquinamento olfattivo da $H_2S$

La Figura 2-5 mostra la persistenza dell'inquinamento olfattivo connesso con i livelli di concentrazione in aria dell'acido solfidrico per tutte le postazioni di misura, riportando la percentuale del periodo di monitoraggio, rispetto al tempo complessivo dell'arco temporale 1997-2008, durante la quale la concentrazione di acido solfidrico è risultata superiore al valore di 7 µg/m$^3$ (per l'area dell'Amiata la situazione è descritta separatamente, rispettivamente, per il territorio della provincia di Siena e per quello della provincia di Grosseto). La percezione della maleodoranza è avvertibile, con un vario grado di rilevanza, in tutte le postazioni, comprese quelle su cui attualmente non sono presenti gli impianti e relativamente distanti dagli impianti stessi. Rare sono le eccezioni caratterizzate da una durata del fenomeno inferiore al 10 % del tempo di osservazione, come è il caso della postazione in Via dei Prati a Bagnore (Santa Fiora, GR) dove la durata non supera il 5%. In alcune postazioni sede degli impianti la frequenza, la persistenza (che può superare il 50 % del tempo monitorato) e l'intensità della maleodoranza sono tali da comportare, in termini puramente olfattivi, condizioni scadenti di qualità dell'aria. L'inquinamento olfattivo è, sicuramente, una criticità primaria e concorrono al fenomeno, oltre alle emissioni delle centrali GTE, anche le *sorgenti naturali* (fumarole), le *emissioni antropiche realizzate a presidio della sicurezza delle strutture minerarie* e, in alcuni casi, le *attività termali*.
A titolo di esempio si riporta di seguito (Figura 2-6) l'andamento della percentuale dei valori orari di acido solfidrico rispettivamente maggiori e minori della soglia olfattiva nel quadriennio 2004÷ 2008 per la postazione in loc. Montecerboli situata nel Comune di Pomarance (PI), dove sono disponibili serie complete di dati pluriennali:

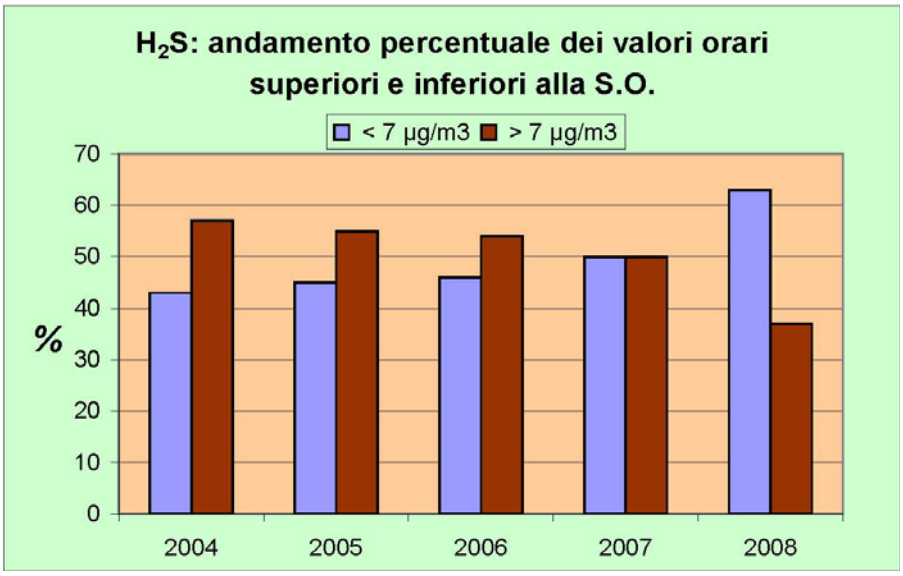



Figura 2-6: Andamento della soglia olfattiva.

Il grafico evidenzia una progressiva riduzione negli anni della percentuale di dati orari superiori al valore della soglia olfattiva che, comunque, si mantengono sul 40% del tempo monitorato.

### 2.1.7 La meteorologia nelle aree geotermiche

Una preliminare analisi anemologica delle principali aree geotermiche in Toscana, area geotermica tradizionale e area amiatina (vedi Figura 2-7Figura 2-8), è stata effettuata da ARPAT utilizzando come base dati le stime di vento ottenute dall'archivio meteorologico RAMS, relative all'anno 2002.
In particolare sono state elaborate le stime orarie di velocità e direzione prevalente del vento in modo da ottenere, per ciascuna area, una mappa relativa alla velocità media annua (vedi Figura 2-9Figura 2-10).

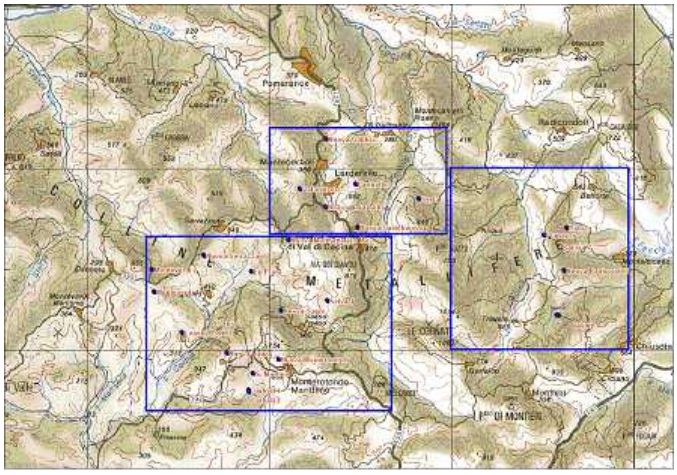


Figura 2-7: Area geotermica tradizionale

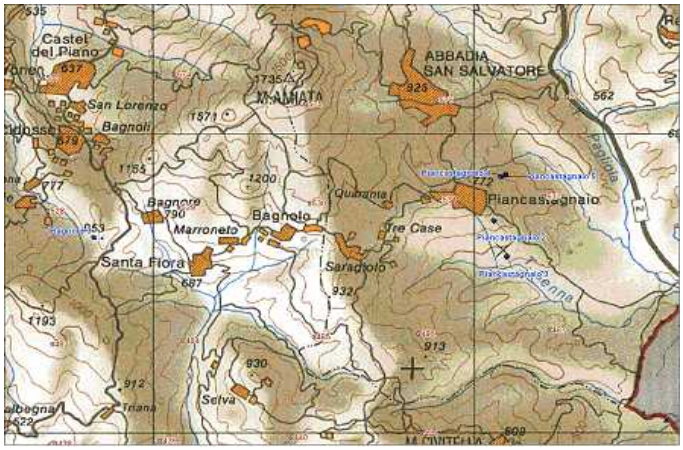



Figura 2-8: Area geotermica amiatina

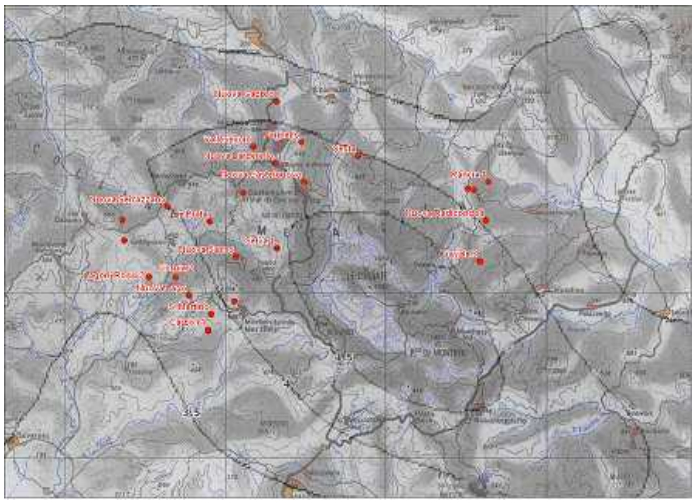
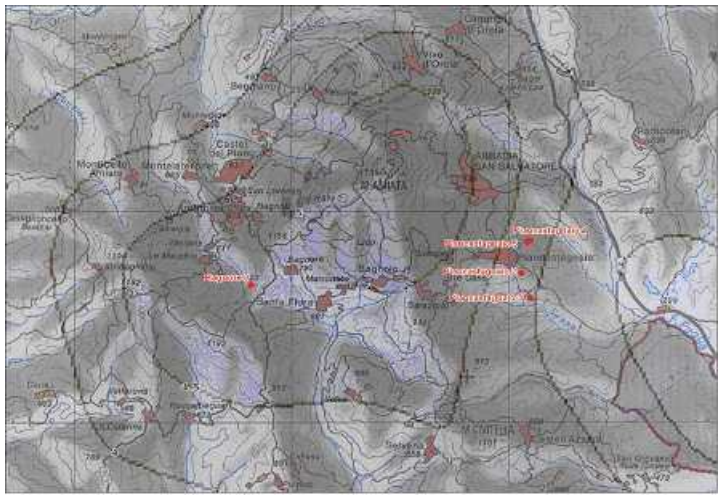
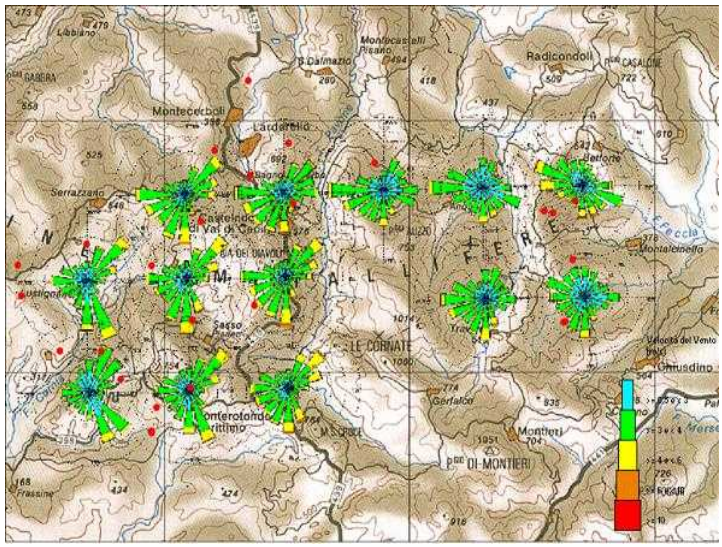
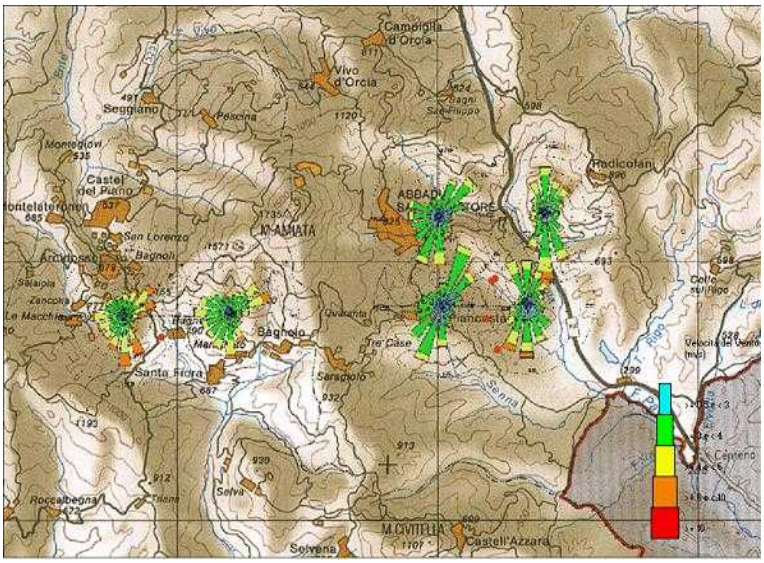


Figura 2-9: Area geotermica tradizionale: velocità media annua del vento


Figura 2-10: Area geotermica amiatina: velocità media annua del vento

Per una visualizzazione sintetica dell'andamento della velocità e della direzione prevalente del vento sono state elaborate le rose dei venti, georeferenziate e riportate sulle mappe delle aree di studio (vedi Figura 2-11Figura 2-12).


Figura 2-11: Area geotermica tradizionale: rose dei venti


Figura 2-12: Area geotermica amiatina: rose dei venti

*Area geotermica tradizionale*

L'area geotermica tradizionale si distingue in tre sub-aree, Larderello, Val di Cornia, Travale-Chiusdino, che rispecchiano diversi regimi anemologici. La mappa in cui sono riportate le rose dei venti relative a 13 stazioni virtuali evidenzia che le direzioni prevalenti del vento seguono le caratteristiche orografiche. La velocità media annua raggiunge valori maggiori in corrispondenza dei rilievi più alti (Montieri, Cornate), superiori a 4.5 m/s, mentre nelle aree in cui sono presenti gli impianti geotermici la velocità media annua del vento è inferiore, compresa tra 3.5 e 4.5 m/s.

*Area geotermica amiatina*

Una visione d'insieme dei risultati si può ottenere dalla tavola in cui sono riportate le rose dei venti annuali per 6 stazioni virtuali dell'archivio RAMS. Il regime anemologico dell'area è ben riprodotto: in particolare si può notare l'aggiramento dei rilievi, indicato dalle direzioni prevalenti dei venti, che variano in maniera sensibile in relazione alla complessa configurazione orografica. Si individuano chiaramente le differenze tra i regimi relativi a due diversi versanti montuosi, l'uno relativo all'area di Piancastagnaio e Abbadia S.Salvatore, l'altro relativo alla valle del Fiora.

La mappa relativa alla velocità del vento media annua evidenzia valori medio alti di velocità media del vento, compresi tra 4 e 4.5 m/s nell'area di Piancastagnaio, tra 4.5 e 5 m/s nell'area di Bagnore e superiori a 5 m/s nel Monte Amiata.

## *2.2 Le sorgenti di emissione delle diossine*

La formazione di diossine e di furani deriva in parte da attività antropiche ed in parte da processi naturali. Questa puntualizzazione, che è doverosa per inquadrare meglio i problemi che derivano dalla presenza di queste sostanze nell'ambiente, accomuna queste classi di composti ad altri microinquinanti organici, tra i quali gli IPA, e allo stesso tempo le differenzia da altre famiglie di microinquinanti quali i PCB, i PBDE (PoliBromoDifenilEteri), etc… ed altre sostanze come i pesticidi organoclorurati quali DDT, Aldrin etc…, che si trovano dispersi nell'ambiente a causa, esclusivamente dell'attività antropica.
Fonti antropiche:
Processi industriali: Produzione di erbicidi (acidi clorofenossiacetici), PVC, PCB.
Processi di combustione:

- Incendi boschivi e di varia natura
- Termovalorizzatori
- Centrali termiche
- Industria siderurgica
- Traffico autoveicolare

Fonti naturali

- Eruzioni vulcaniche

### 2.2.1 Processi industriali

Diversi processi chimici sfruttati nell'industria per la produzione di sostanze clorurate, possono portare alla formazione di diossine e furani come sottoprodotti indesiderati. L'esempio di gran lunga più noto è quello della produzione dell'acido 2,4,5-Triclorofenossiacetico (2,4,5-T), sostanza utilizzata in agricoltura come agente per il controllo della crescita delle piante. In miscela con l'acido 2,4-diclofenossiacetico forma il cosiddetto Agent Orange utilizzato dall'esercito degli Stati Uniti nella guerra del Vietnam come defogliante. La sintesi dell'acido 2,4,5-T è illustrata nella Figura 2-13.

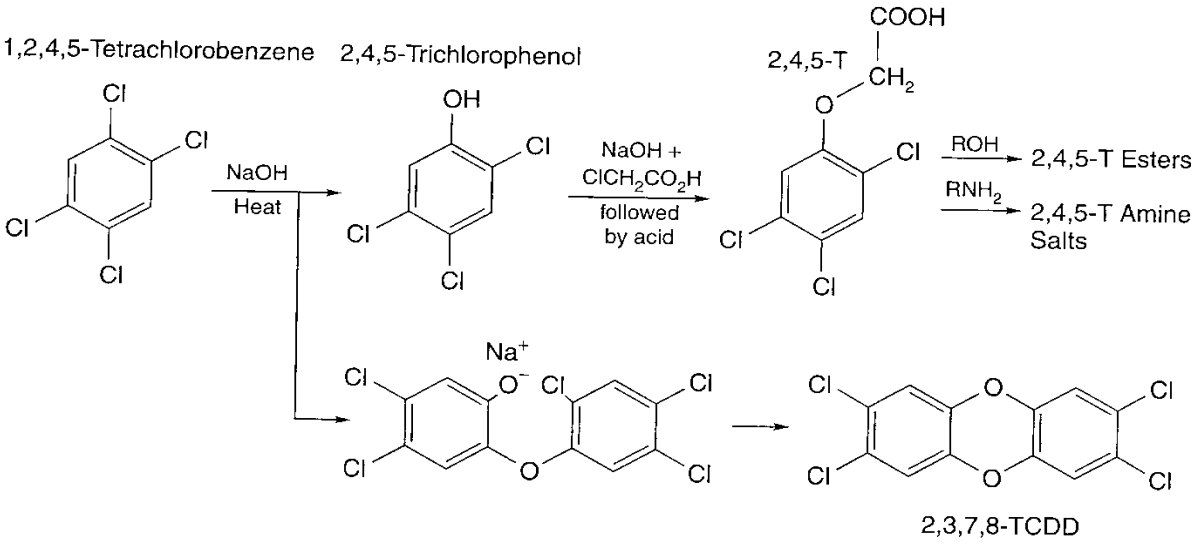



Figura 2-13: Schema di reazione per la produzione di 2,4,5-acido triclorofenoxiacetico e produzione involontaria di 2,3,7,8-TCDD

Partendo dal 1,2,4,5-Tetraclorobenzene e soda caustica, mediante riscaldamento a 160÷180 °C si ottiene il 2,4,5-Triclorofenolo (2,4,5-TCP), ma se la reazione viene condotta a temperature superiori, tipo 230÷280 °C, per condensazione di due molecole di 2,4,5-Triclorofenato sodico si forma, in quantità di parti per milione (mg/Kg di 2,4,5-TCP) la 2,3,7,8-TCDD.In questo caso avviene una vera e propria sintesi organica selettiva e quindi vengono prodotte soltanto una o alcune diossine, contrariamente a quanto accade nei processi di combustione dove normalmente si formano miscele complesse di diossine e di furani.
Il Polivinilcloruro (PVC) è un'altra sostanza prodotta industrialmente che può portare alla formazione di diossine. La trasformazione non è diretta, bensì abbastanza complessa. In condizioni di combustione, quindi ad alta temperatura parte del PVC può trasformarsi in composti aromatici policlorurati. Altre sostanze clorurate che si trovano in commercio utilizzate come detergenti (Trielina, Percloroetilene, etc…), possono in certe condizioni di temperatura, portare alla formazione di questi composti aromatici policlorurati, i quali se le condizioni lo permettono, possono a loro volta venire trasformati in fenoli policlorurati.

### 2.2.2 Processi di combustione

Quando un qualsiasi materiale organico viene bruciato, insieme ai prodotti principali della reazione, anidride carbonica ed acqua, si formano in piccole quantità delle molecole organiche incombuste, parzialmente combuste o molecole organiche di nuova sintesi tra cui gli IPA; per esempio nel caso della combustione di legna si può schematizzare:

$$C_nH_{2n-2}O_{n-1} + nO_2 \longrightarrow n\,CO_2 + n\text{-}1\,H_2O + \text{Sostanze incombuste}$$

Se la reazione riportata, come ogni combustione di qualsiasi altro materiale, avviene in presenza di cloro anche in forma inorganica quale lo ione cloruro (ione piuttosto diffuso nei sistemi viventi animali e vegetali e nell'ambiente in generale), gran parte dei composti incombusti è costituita da sostanze organoclorurate; molte di queste sostanze appartengono ai cosiddetti POP's (Persistent Organic Pollulants), ovvero contaminanti organici persistenti. Nonostante la piccola quantità formatasi rispetto alla quantità di materiale bruciato, queste sostanze sono pericolose per la salute dell'uomo e dell'ambiente in generale, a causa della loro elevata tossicità e per la loro stabilità chimica. In presenza di metalli pesanti, in particolare in presenza di rame, si formano quantità

sempre maggiori di sostanze organoclorurate. Ai POP's che si formano per combustione appartengono le policlorodibenzo-p-diossine, i policlorodibenzofurani.
I processi di combustione più frequenti, e che quindi costituiscono le fonti di emissione di diossine e furani più significative, sono discusse qui di seguito.

### 2.2.3 Incendi boschivi e di altra natura

Come schematizzato nella reazione sopra riportata, quando della cellulosa reagisce con l'ossigeno, oltre ai prodotti di reazione si formano delle sostanze incombuste tra cui gli IPA. Quando viene bruciato un albero o delle sterpaglie derivanti dalle attività agricole o di giardinaggio (biomasse), si formano anche diossine e furani in quanto in questi materiali è comunque presente cloro in forma inorganica (ione cloruro). I microinquinanti formatisi vengono adsorbiti sulle particelle solide che si formano dalla combustione ed infine, veicolati attraverso il fumo, dispersi nell'ambiente. Anche se le quantità di microinquinanti che si formano per unità di peso del materiale bruciato non sono elevate come quelle che si formano da processi industriali, il contributo totale da parte di questo tipo di processo alla quantità totale di diossine immesse nell'ambiente è significativo. Qui di seguito si riportano i vari contributi alla formazione di diossine ed alla loro dispersione nell'ambiente:

Tabella 4: Contributi all'immissione di diossine e furani nell'ambiente

| Immissione di diossine e furani nell'ambiente (Fonte UE 2001) | |
|---|---|
| **Sorgente** | **%** |
| Produzione industriale di pesticidi | 34 |
| Incendi accidentali | 21 |
| Incenerimento di rifiuti urbani | 19 |
| Discariche di rifiuti solidi | 10 |
| Fusione metalli (per recupero) | 5 |
| Attività agricole (uso di pesticidi) | 4,2 |
| Riscaldamento domestico (legna) | 1,7 |
| Acciaierie (con forno elettrico) | 0,9 |

Come è possibile osservare dalla Tabella 4, la fonte principale di emissione di diossine è legata ai processi industriali, con particolare riferimento alla produzione di pesticidi che prevedono l'uso di clorofenoli, mentre come seconda fonte di emissione troviamo le combustioni accidentali e, per questo, incontrollate; a questa sorgente possiamo ricondurre gli incendi boschivi, le eruzioni vulcaniche ed altri processi naturali, e tutta una serie di combustioni provocate dall'uomo come gli incendi boschivi stessi, la combustione di rifiuti e di biomasse. Quest'ultimo tipo di combustioni possono avvenire anche all'interno di discariche di rifiuti solidi, soprattutto quelle di vecchia costruzione: autocombustione di biogas è a volte una delle cause di incendio.
La fusione dei metalli, soprattutto per un loro recupero, è anch'essa una fonte significativa di diossine; i rottami ferrosi e non ferrosi possono essere ricoperti di plastiche, olii e sostanze chimiche varie tra cui PCB e fenoli, presenti in modo particolare nei componenti elettrici di vecchia fabbricazione. Il recupero di cavi elettrici di rame, per combustione del materiale plastico isolante, è un processo che produce diossine in quanto, tale elemento, è uno dei catalizzatori migliori della reazione di sintesi di questi microinquinanti.
Anche l'uso di pesticidi in agricoltura può contribuire alla immissione di diossine nell'ambiente, nel caso in cui questi inquinanti siano presenti come impurezza del prodotto utilizzato.

La combustione di legna per il riscaldamento domestico, come tutte le combustioni di biomasse, produce diossina; la fuliggine che viene accumulata nei camini è ricca di PCDD e di PCDF, ma soprattutto di IPA.
Alcuni tipi di acciaierie sono fonte di emissione di diossine a causa del materiale organico che può essere contenuto nella materia prima, e anche in conseguenza al combustibile utilizzato per fondere il metallo; le acciaierie che utilizzano un forno elettrico possono favorire la formazione di PCDD e PCDF. Anche le industrie che producono cemento possono essere classificate come fonti emissive di microinquinanti: nonostante le alte temperature alle quali viene prodotto il clinker (temperature superiori a 1400 °C), all'interno del forno possono verificarsi zone a più bassa temperatura e, tenuto conto che l'impianto può utilizzare anche combustibili di diverse tipologie di rifiuti, si può verificare la formazione di diossine.
Il traffico autoveicolare è anch'esso una fonte emissiva di diossine: il materiale organico è costituito dal carburante, mentre il cloro può essere fornito in piccola parte dal carburante stesso e dall'aria utilizzata come comburente. Lo ione cloruro è abbastanza ubiquitario e può essere presente nell'aria aspirata dal motore, come aerosol o come particolato. Nei paesi nordici, dove nei mesi invernali le strade ghiacciate sono trattate con sale (spesso viene utilizzato cloruro di calcio), le emissioni di diossine dovute al traffico autoveicolare sono molto più elevate.
Altri tipi di processi chimici che portano alla formazione di diossine e di furani, vengono qui menzionati: queste fonti emissive sono di importanza trascurabile in termini quantitativi, ma costituiscono un esempio della facilità con la quale le diossine si formano, contribuendo alla comprensione della loro ubiquità.
Diossine e furani possono essere contenute nei fumi di sigaretta: il materiale organico ed il cloro è fornito dal tabacco è la temperatura della combustione è quella adatta per la loro sintesi. La preparazione di carne alla brace è anch'essa fonte di diossine; la parziale combustione della carne evidente nelle parti carbonizzate, e la presenza di cloro assicurato dalla carne stessa e dal sale da cucina utilizzato (NaCl), sono i "reagenti" necessari alla formazione di questi microinquinanti, compresi gli IPA. Inoltre bisogna tener conto che diossine e anche PCB, possono già essere contenute nella parte grassa della carne: dunque, una buona abitudine alimentare quando si vuole mangiare della carne cucinata alla brace, è quella di eliminare le parti carboniose e di scartare la parte grassa dell'alimento.
Un'altra fonte emissiva di diossine che qui viene citata come curiosità, è quella degli spettacoli pirotecnici. I fuochi d'artificio, con particolare riferimento al quelli che producono il colore verde dovuto alla presenza di rame, possono contenere dei composti organici fortemente clorurati come esacloroetano, PVC, ed altri, che vengono aggiunti come intensificatori di colore, in quanto sono capaci di produrre un particolare spettro di emissione della fiamma. La presenza di sostanze organiche clorurate e del metallo che catalizza la reazione di formazione, uniti alla temperatura che si sviluppa durante l'esplosione, sono la miscela di reazione responsabile della produzione di diossine.
Al terzo posto è riportato l'incenerimento di rifiuti urbani; questa particolare fonte di emissione di diossine è volutamente trattato qui di seguito in quanto merita un approfondimento particolare.

### 2.2.4 Impianti di termovalorizzazione di rifiuti.

La pratica dell'incenerimento di rifiuti in generale (RSU, fanghi di depurazione, rifiuti speciali e pericolosi, etc…) è uno degli argomenti più discussi dalla nostra società; ogni impianto di trattamento dei rifiuti ha il suo "Comitato del NO", probabilmente a causa della fama che i vecchi impianti si sono guadagnata.
Questo tipo di impianti sono spesso volgarmente denominati inceneritori, tuttavia esistono sostanziali differenze tra i vecchi inceneritori funzionanti fino alla fine degli anni novanta e quelli di nuova costruzione (dopo il 1999), o costruiti precedentemente a tale data ma adeguati alle nuove disposizioni di legge. Dopo l'emanazione del DM 22 del febbraio 1997 (meglio noto come Decreto

Ronchi), verso la fine del medesimo anno è stato pubblicato il DM 503 che stabiliva come limite di emissione per il parametro diossine e furani 0,1 ng/$Nm^3$, espressi come I-TEQ (Quantità di Tossicità Equivalente Internazionale) e riferiti ad un tenore di ossigeno dell'11 %, rispetto ai 4000 ng/$Nm^3$ del precedente limite, dove veniva considerata la somma di tutte le diossine e di tutti i furani. Per meglio comprendere l'entità dell'abbassamento del limite di emissione, è necessario considerare che mediamente tra la somma di PCDD+PCDF totali e la I-TEQ esiste un rapporto di circa 50:1 per cui una concentrazione di PCDD+PCDF Totali di 4000 ng/$Nm^3$ corrisponde a circa 80 ng/$Nm^3$ come I-TEQ; in altre parole il limite è stato abbassato di circa 800 volte.
Le differenze che consentono il rispetto di un limite notevolmente più restrittivo, rispetto ai vecchi impianti, sono da ricondurre ad alcune parti dell'impianto:

- **Materiale da incenerire**

Gli impianti di più recente costruzione, nello spirito del Decreto Ronchi, sono predisposti per incenerire CDR. Il CDR (Combustibile da Rifiuto) è la parte combustibile del rifiuto solido urbano (RSU) indifferenziato, ovvero di quella parte dei rifiuti urbani che contengono anche materiali che i cittadini non hanno collocato negli appositi punti di raccolta per il loro recupero e riutilizzo (raccolta differenziata). Il materiale combustibile dell'RSU viene selezionato, sminuzzato, essiccato ed omogeneizzato in appositi impianti; questo è costituito da legno, plastica, carta, tessuti, etc…, ed è stato privato da parti non combustibili tra cui: vetro, metalli (ferro, alluminio, stagno, rame, etc…), minerali ed altro. Per questo motivo il CDR è molto più omogeneo ed ha un più alto potere calorifico dell'RSU, permettendo così una conduzione migliore dell'impianto di termovalorizzazione: Temperatura del forno di incenerimento più stabile, superficie di contatto maggiore e quindi migliore combustione a parità di tempi di contatto. Inoltre si producono meno scorie per unità di peso di rifiuto incenerito ed è possibile utilizzare forni a letto fluido che consentono una migliore intimizzazione del materiale durante la combustione con tutti i benefici che ne conseguono. Con la selezione a monte, come detto sopra, è possibile minimizzare la quantità di metalli presente nel processo di combustione, migliorando così le emissioni per quanto riguarda il contenuto in metalli pesanti, e contrastare la formazione di diossine, facendo particolare riferimento al rame che è un ottimo catalizzatore per la sintesi di queste sostanze.

- **Forno di combustione**

I forni di combustione per CDR sono costituiti da un letto fluido di materiale inerte quale silice, che consente di effettuare una combustione pressoché completa; tuttavia questi forni non possono bruciare materiali diversi dal CDR, come l'RSU o i rifiuti ospedalieri. In questi casi vanno ancora bene i forni a griglia (con i quali è possibile utilizzare CDR), anche se possono presentarsi problemi circa la stabilità della temperatura di combustione, soprattutto a causa della disomogeneità del materiale da incenerire in termini, soprattutto, di potere calorifico. Tuttavia anche presso impianti che attualmente sono costruiti con questa "vecchia" tecnica di incenerimento, si osserva il rispetto del limite di emissione delle diossine.

- **Trattamento dei fumi**

L'ottimizzazione del processo di combustione costituisce già uno stadio di purificazione dei fumi, infatti idonei accorgimenti tecnici assunti in questa parte dell'impianto consentono la distruzione di gran parte dei composti di natura organica, diossine comprese. Le principali condizioni per un'ottima ossidazione termica sono la temperatura, che deve essere compresa tra 850 °C e 950 °C, un tenore di ossigeno intorno al 7 %, una buona turbolenza per la miscelazione aria combustibile ed un tempo di contatto di almeno 2 secondi.
L'aggiunta di sostanze quali ammoniaca o urea, oltre ad abbattere gli ossidi di azoto ($NO_x$), riescono ad inibire l'attività catalitica dei metalli di transizione presenti nelle ceneri (ad esempio il rame) formando con questi dei composti stabili incapaci di promuovere il processo di formazione secondaria di PCDD e di PCDF (la cosiddetta "Sintesi de novo").
Oltre ai composti amminici vengono aggiunti ai fumi anche sostanze basiche solide quali calce o bicarbonato di sodio, etc…, per abbattere le sostanze acide come l'acido cloridrico (HCl), l'acido

fluoridrico (HF) ed altri composti tra i quali il cloro. Anche l'abbattimento di HCl e del cloro contribuisce a limitare la riformazione di diossine.
Un ulteriore materiale solido adsorbente che viene sempre aggiunto per il trattamento dei fumi, è il carbone attivo; tale materiale aggiunto in controcorrente e con una granulometria molto fine (1 grammo di prodotto può raggiungere una superficie di scambio ben superiore a 1500 $m^2$), riesce ad abbattere PCDD e PCDF, IPA e molti metalli pesanti come mercurio, cadmio, etc…, in maniera pressoché quantitativa.

- **Sistemi di rimozione dei microinquinanti**

I sistemi di rimozione di Diossine, e più in generale dei microinquinanti organici ed inorganici (PCDD, PCDF, PCB, IPA e Metalli pesanti), sono basati su varie tecniche tra le quali quella di adsorbimento mediante letti filtranti, oppure attraverso l'iniezione nei fumi di additivi in forma di polvere, così come descritto in precedenza. Gli inquinanti da rimuovere, dopo tale trattamento, sono ripartiti nel particolato (in prevalenza) e nella fase vapore. Per questo motivo la rimozione del particolato fine è di fondamentale importanza; questo si ottiene sfruttando sistemi di depolverazione quali Precipitatore elettrostatico (ESP) o i filtri a maniche di tessuto. Quest'ultimo dispositivo di filtrazione dei fumi, è il più efficiente (rese > 99 %) ed anche il più utilizzato. Per abbattere gli inquinanti presenti nella fase vapore, ed anche le polvere sottili, comprese le cosiddette nanoparticelle, che possono sfuggire alla filtrazione, vengono utilizzati abbattitori a pioggia, detti "scrubbers", a temperature di esercizio di 40÷50 °C. Questi sistemi sono molto efficienti nell'abbattere i metalli pesanti ancora presenti nei fumi, mentre rese inferiori di abbattimento si osservano nei confronti dei microinquinanti organici.
I sistemi di abbattimento finora descritti rimuovono le Diossine presenti nei fumi con rese superiori al 99,9 %, ma non le eliminano: infatti questi inquinanti si ritrovano nei residui della combustione costituiti da ceneri pesanti, ceneri leggere e fanghi, nel caso di impianti dotati di scrubbers e quindi di sistemi di depurazione delle acque. Un dispositivo che elimina le Diossine dai fumi è invece basato sull'ossidazione catalitica: i fumi vengono costretti a passare attraverso catalizzatori attivi costituiti da ossidi di vanadio e di tungsteno, supportati su platino che, fissando l'ossigeno presente nei fumi stessi, innescano le reazioni di ossidazione; si ottengono rese di abbattimento comprese tra 90 e 95 %.
Gli impianti di termovalorizzazione attualmente in funzione, rispettano tutti il nuovo limite di 0,1 $ng/Nm^3$ di PCDD+PCDF espressi come I-TEQ; da quando il nuovo limite è entrato in vigore in Italia e nel resto della Comunità Europea, il contributo all'immissione di diossine nell'ambiente è sensibilmente diminuito ed è tuttora in continua diminuzione. Nella Tabella XX, pubblicata nel 2001 ma riferita a dati del 1994, l'incenerimento di rifiuti è sceso di qualche posizione; in alcune città italiane, il contributo emissivo del traffico autoveicolare ha superato quello derivante dalla termodistruzione.

# 3 Dati tossicologici

## *3.1 Diossine*

Il 10 luglio 1976 dallo stabilimento della ditta ICMESA di proprietà della società GIVAUDAN – LA ROCHE, situato a Meda, nei pressi di Seveso, si liberò una nube di gas formata da sostanze tossiche tra le quali risultò presente la 2,3,7,8-Tetraclorodibenzo-p-diossina (2,3,7,8-TCDD, o semplicemente TCDD), una delle molecole riconosciute più pericolose per l'ambiente e per l'uomo. Della reazione che avveniva all'interno del reattore, denominato A 101, utilizzato nell'industria chimica per la produzione del 2,4,5-Triclorofenato sodico, intermedio della sintesi dell'acido 2,4,5-triclorofenossiacetico (denominato 2,4,5-T), un potente defogliante, fu perso il controllo, la temperatura aumentò fino a superare i 180 °C, condizioni nelle quali la formazione di 2,3,7,8-TCDD inizia ad essere favorita. Come conseguenza la pressione che normalmente doveva mantenersi a 1 atm, superò il valore di 4 atm, provocando lo scoppio del disco di rottura e la

fuoriuscita nell'atmosfera della nube tossica. A causa del vento che in quel momento soffiava verso sud-sud-est, la nube ricadde al suolo investendo circa 1800 ettari dei terreni circostanti alla fabbrica in tale direzione, tra cui il centro abitato di Seveso, depositando su tale superficie sostanze chimiche caustiche, tra cui soda caustica, e,da calcoli ed indagini analitiche effettuate in seguito, 1,6 Kg di TCDD, la cosiddetta "Diossina di Seveso", una quantità enorme se comparata alla sua tossicità. Nei giorni successivi all'incidente iniziarono a manifestarsi i primi sintomi sulla salute degli abitanti, si verificarono morie di animali da cortile e le foglie degli alberi e l'erba ingiallirono rapidamente. Ci furono numerosi casi di intossicazione acuta nella popolazione residente nelle zone di Meda e di Seveso: comparsa di lesioni ulcerative della pelle, culminati in vari casi nella forma patologica meglio conosciuta come cloracne, una fastidiosa malattia della pelle. Come conseguenza di questa situazione di emergenza le autorità preposte fecero evacuare centinaia di persone dalle zone maggiormente colpite, ovvero l'area che si estendeva per circa 110 ettari a sud-est della fabbrica, la cosiddetta zona "A".
Da allora l'attenzione nei confronti di questa classe di composti è aumentata sempre più sia da parte delle istituzioni deputate al controllo ed alla protezione dell'ambiente e della salute dei cittadini, sia da parte dei cittadini stessi che spesso, organizzati in comitati, sono promotori di accese proteste verso quegli impianti ritenuti responsabili della produzione di tali sostanze, con particolare riferimento ai cosiddetti "inceneritori". A livello della Comunità Europea sono state poi emesse varie direttive (tra le quali la cosiddetta direttiva Seveso) con lo scopo di controllare e ridurre le immissioni di queste sostanze nell'ambiente.

La diossina è nota già dall'immediato dopoguerra come conseguenza di incidenti avvenuti presso impianti chimici. La TCDD è stata riconosciuta mediante analisi chimica per la prima volta nel 1957 a seguito della comparsa di cloracne in 31 lavoratori della Boehringer di Ingelheim (Germania Ovest) addetti all'impianto per la produzione del 2,4,5-T; la TCDD era presente come impurezza del potente erbicida.
I principali incidenti industriali che hanno prodotto l'immissione di diossine nell'ambiente, sono riassunti nella Tabella 5:

Tabella 5: Elenco dei principali incidenti industriali con rilascio di diossine

| DATA | Lavoratori esposti | Luogo dell'incidente | NOTE |
|---|---|---|---|
| 1949 | 250 | Impianto della Monsanto a Nitro, West Virginia (Stati Uniti) | Intossicazione acuta: 122 casi di cloracne. Effetti a lungo termine: 32 decesi contro i 46 attesi; nessun aumento dei decessi per neoplasie maligne o per disturbi circolatori. |
| 1949 | 17 | Nordrhein-Westfalia (Germania Ovest) | Esposizione a Pentaclorofenolo e Tetraclorofenolo |
| 1952 | 60 | Nordrhein-Westfalia (Germania Ovest) | Esposizione a Tetraclorofenolo |
| 1952 | 37 | Boehringer (Germania Ovest) | Esposizione a Tetraclorofenolo |
| 1953 | 75 | Impianto della BASF a Ludwigshafen (Germania Ovest) | Esposizione a Tetraclorofenolo. 55 casi di cloracne, di cui 42 gravi; 17 decessi su una previsione dagli 11 ai 25 (4 casi di carcinoma gastrointestinale e 2 di carcinoma polmonare). Danni agli organi di senso ed al fegato. |
| 1954 | 31 | Boehringer-Ingelheim – Amburgo (Germania Ovest) | Esposizione a 2,4,5-T. |
| 1956 | 17 | Rhone Poulenc – Grenoble (Francia) | Esposizione a Tetraclorofenolo. 17 casi di cloracne e elevati tassi di lipidi e di colesterolo nel sangue. |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1956 | - | Hooker- Cascate del Niagara- New York (Stati Uniti) | Esposizione a Tetraclorofenolo |
| 1956 | 48 | Diamone Alkali- Newark – New Jersey (Stati Uniti) | Esposizione a 2,4,5-T. |
| 1959 | 5 | Industrie Chimiche Melegnanesi Saronio- Milano (Italia) | Esposizione a Tetraclorofenolo. |
| 1959 | - | Thompson-Hayward – Kansas City-Kansas (Stati Uniti) | Esposizione a Tetraclorofenolo. |
| 1960 | - | Diamone Shamrock Newark- New Jersey (Stati Uniti) | Esposizione a Tetraclorofenolo. |
| 1963 | 106 | Impianto della NV Philips Duphar –Amsterdam (Olanda) | Esposizione a Tetraclorofenolo. 44 casi di cloracne, di cui 42 gravi; 21 anche con danni interni o disturbi al sistema nervoso centrale. 8 decessi (6 per probabile infarto miocardio); alcuni sintomi di affaticamento. |
| 1964 | 128 | URSS | Esposizione a 2,4,5-T. |
| 1964 | 61 | Impianto della Dow Chemical a Midland – Michigan (Stati Uniti) | Esposizione a 2,4,5-T. 49 casi di cloracne; 4 decessi contro i 7,8 attesi. 3 decessi per tumore rispetto agli 1,5 attesi; un sarcoma dei tessuti molli. |
| 1965-1969 | 78 | Impianto di Spolana- Praga (Cecoslovacchia) | Esposizione a Tetraclorofenolo. 78 casi di cloracne; 5 decessi. Dei 50 lavoratori che sono stati analizzati per più di 10 anni,molti mostrano ipertensione, elevato tasso di lipidi e di colesterolo nel sangue. Stato prediabetico; danni gravi al fegato ed al sistema nervoso. |
| 1968 | 90 | Impianto della Coalite & Chemical – Derbyshire (Inghilterra) | Esposizione a Tetraclorofenolo. 79 casi di cloracne. Un decesso per trombosi coronarica. |
| 1970 | 9 | Impianto della Coalite & Chemical – Hertfordshire (Inghilterra) | Esposizione a Tetraclorofenolo. |
| 1970 | 25 | Giappone | Esposizione a 2,4,5-T. |
| 1972 | - | URSS | Esposizione a Tetraclorofenolo. |
| 1972 | 50 | Osterreichische Stickstoffwenke- Linz (Austria) | Esposizione a 2,4,5-T. |
| 1974 | 5 | Bayer- Vencinger (Germania Ovest) | Esposizione a 2,4,5-T. |
| 1976 | - | Monsanto South Wales (Gran Bretagna) | Esposizione a Pentaclorofenolo. |
| 1976 | 156 | Impiano della ICMESA a Seveso (Italia) | Esposizione a 2,3,7,8-TCDD. Più di 500 residenti trattati per presunti sintomi tossici. 134 casi confermati di cloracne. Tasso normale di mortalità complessiva. |

In aggiunta agli incidenti industriali sopra descritti, nel passato ci sono stati anche dei disastri ambientali a partire dall'uso del Agent Orange nella guerra del Vietnam da parte dell'esercito degli Stati Uniti negli anni '70, fino casi più recenti quali i polli alla diossina in Belgio nel 1999 o la mozzarella di bufala alla diossina in Campania nell'aprile 2002, come elencato nella Tabella 6:

Tabella 6: Altri tipi di immissione di diossine nell'ambiente

| ANNO | Caso | Luogo | NOTE |
|---|---|---|---|
| 1962÷1970 | Uso dell'Agent Orange | Vietnam | |
| 1968 | Contaminazione di olio di riso con PCB e diossine | Yusho - Giappone | Gravi effetti tossici a breve e lungo termine |
| 1971 | TCDD causa difetti nella riproduzione di topi | - | |
| 1971 | Contaminazione di Times Beach e altri siti | Missouri – Stati Uniti | |
| 1972÷1976 | Sviluppo dell'ipotesi del recettore Ah | | |
| 1974 | Trovate TCDD nel latte materno | Vietnam del Sud | |
| 1977 | TCDD causa il cancro in ratti | | |
| 1979 | Contaminazione di olio di riso con PCB e diossine | Yucheng (Taiwan) | |
| 1979 | TCDD modula ormoni e loro recettori | | |
| 1980 | Evacuazione di Love Canal | | |
| 1985÷1988 | Valutazione dell'azione della TCDD sulla salute umana da parte dell'EPA | | |
| 1997 | La IARC classifica la TCDD come cancerogeno per l'uomo | | |
| 1998 | WHO riduce la dose giornaliera tollerabile | | |
| 1999 | Contaminazione di polli ed altri alimenti mediante uso di mangimi contenenti PCB e diossine | Belgio | |
| 2001 | Trattato sui POP's | Stoccolma (Svezia) | |
| 2002 | Contaminazione di latticini ed altri alimenti | Campania (Italia) | |

La consapevolezza da parte delle Autorità sanitarie a livello mondiale che la TCDD costituisse un pericolo potenziale per la salute dell'uomo e dell'ambiente, ha iniziato a diffondersi nel 1970, quando negli Stati Uniti una sottocommissione parlamentare tenne una riunione dove venivano discussi gli effetti del 2,4,5-T sull'uomo e sull'ambiente. Da allora iniziò una caccia alle diossine nelle varie matrici ambientali, al fine di individuare le fonti di emissione e, contemporaneamente, si intensificarono gli studi circa il comportamento delle diossine nell'ambiente ed i loro effetti tossici.
Nel 1977 K. Olie insieme ad altri ricercatori olandesi, individuò per primo le policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) nelle polveri leggere (Fly ash) sospese nei fumi emessi da un inceneritore di rifiuti urbani. Conferme di questo dato giunsero successivamente dalla Svizzera, dal Canada e dal Giappone; da queste notizie presto si capì che le diossine non si formano soltanto dalla reazione di condensazione di clorofenoli, ma si possono formare anche da processi di combustione in presenza di cloro anche in forma inorganica.

### 3.1.1 Tossicità delle diossine

La tossicità di una sostanza è valutabile attraverso i suoi effetti sulla salute dell'organismo con cui è venuta a contatto, tenendo conto della quantità somministrata per unità di peso dell'organismo

stesso. Si possono distinguere effetti acuti da quelli a lungo termine. La TCDD una sostanza tra le più tossiche che si conoscano, come emerge dalla Tabella 7:

Tabella 7: Confronto tra le tossicità di varie sostanze

| SOSTANZA | Peso Molecolare | Dose minima letale $DL_{50}$ (moli/Kg peso corporeo) | Dose minima letale $DL_{50}$ (mg/Kg peso corporeo) |
|---|---|---|---|
| Tossina botulinica | 900000 | $3,3 \cdot 10^{-17}$ | 0,0000000297 |
| Tossina del tetano | 100000 | $1,0 \cdot 10^{-15}$ | 0,0000001 |
| Tossina della difterite | 72000 | $4,2 \cdot 10^{-12}$ | 0,0003024 |
| 2,3,7,8-TCDD | 322 | $3,1 \cdot 10^{-9}$ | 0,0009982 |
| Saxitossina | 372 | $2,4 \cdot 10^{-8}$ | 0,008928 |
| Tetrodotossina | 319 | $2,5 \cdot 10^{-8}$ | 0,007975 |
| Bufotossina | 757 | $5,2 \cdot 10^{-7}$ | 0,39364 |
| Curaro | 696 | $7,2 \cdot 10^{-7}$ | 0,50112 |
| Stricnina | 334 | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | 0,501 |
| Muscarina | 210 | $5,2 \cdot 10^{-6}$ | 1,092 |
| Cianuro di sodio | 49 | $2,0 \cdot 10^{-4}$ | 9,8 |

I valori riportati sono solo indicativi: si riferiscono a quantità delle sostanze indicate introdotte in diverse specie animali e diverse vie di somministrazione.
Gli effetti della TCDD sulla salute dell'uomo possono essere riassunti come in Tabella 8:

Tabella 8: Effetti della TCDD sull'uomo

| Effetti acuti | Effetti a medio termine | Effetti a lungo termine |
|---|---|---|
| Cloracne | Cloracne | Sospetti tumori allo stomaco |
| Debilitazione | Malattie del sistema nervoso | Sospetti tumori del sistema linfatico |
| Nausea | Malattie epatiche | Sarcomi dei tessuti molli |
| Irritazioni oculari e delle vie respiratorie | Disturbi metabolici | |
| Disturbi metabolici | Disturbi psichici | |

Fra tutti gli effetti sopra riportati il più significativo e noto è la cloracne. Questa patologia viene spesso descritta come acne refrattaria caratterizzata da comedoni, pustole, cisti inclusive; si presenta di solito sul viso e più raramente in altre parti del corpo. Il periodo di latenza tra l'esposizione e la comparsa della malattia varia da alcune settimane a diversi mesi. La malattia ha un decorso benigno ma, per una completa guarigione, possono trascorrere anche parecchi anni.

Sebbene fosse già nota dal 1972 l'esistenza di un recettore per le diossine, recenti studi hanno ancor meglio chiarito i meccanismi d'azione di queste sostanze altamente tossiche. L'evento principale che sta al centro degli effetti biologici della TCDD e delle altre sostanze diossina-simili, è il legame con una proteina che costituisce il loro recettore. Questa proteina è detta Aryl hydrocarbon Receptor (AhR) e fu ipotizzata durante studi biochimici condotti con PCDD e con Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). Quando un composto si lega alla proteina AhR, possono verificarsi una serie di processi: rilascio della molecola e sua interazione con altri fattori, tra i quali l'Aryl hydrocarbon Nuclear Traslocator (ARNT), che consente la migrazione della molecola nel nucleo con successivo legame ad una specifica sequenza di DNA che reagisce all'AhR (AhR-responsive elements). L'interazione con il DNA influenza la velocità di trascrizione dello specifico RNA messaggero alterando, quindi, la velocità di sintesi della proteina corrispondente. Questo meccanismo di azione e risposta conduce ad una alterazione della concentrazione cellulare di certe proteine attraverso la regolazione dell'espressione di geni, controllando la loro sintesi. Tra le proteine indotte dall'AhR ci sono tre citocromi P450 che hanno attività enzimatica: CYPIA1, CYPIA2 e CYPIB1. Questi enzimi sono coinvolti in processi chimici che portano all'eliminazione dalla cellula delle molecole xenobiotiche, tra cui IPA, ammine aromatiche ed alcuni farmaci. La prima fase prevede l'ossidazione della molecola che normalmente è liposolubile, mediante l'introduzione di un gruppo ossidrilico; la fase successiva (fase II) prevede il legame all'ossidrile, di un gruppo fortemente solubile in acqua, come un acido carbossilico poliossidrilico (esempio: acido glucuronico). La molecola estranea così metabolizzata, diventando solubile in acqua rende possibile la degradazione metabolica della sostanza estranea alla cellula, riducendo o impedendo gli effetti biologici. La 2,3,7,8-TCDD ed altri composti alogenati, mediante la proteina AhR, attiva anch'essa i citocromi CYPIA1 e CYPIA2, ma non è ossidata da questi enzimi; sembra che la presenza del legame carbonio-cloro, protegga questo tipo di molecole dall'azione ossidante, perlomeno in determinate posizioni. Come conseguenza si ha che queste sostanze vengono solubilizzate molto lentamente nel mezzo acquoso e, quindi, altrettanto lentamente escrete dalla cellula; questa situazione si riflette in una risposta biologica amplificata e prolungata nel tempo.
Nella Tabella 9 riportiamo dei valori di emivita della TCDD ed altre diossine stimati nell'uomo, mediati su diversi casi, sia per la causa dell'esposizione, che per il tipo di matrice analizzato (sangue, tessuto adiposo, feci, etc…):In definitiva, affinché una sostanza dimostri una intensa attività biologica all'interno di un organismo, è necessario che questa abbia un'alta affinità con il recettore Ah ed una elevata persistenza biologica.
Oltre all'induzione del citocromo CYPIA1 le diossine, ed i composti diossina-simili, attraverso il loro recettore Ah, sono capaci di regolare l'espressione di vari geni, portando ad una alterazione del sistema di regolazione di ormoni, fattori della crescita ed altri messaggeri molecolari che controllano i processi di crescita e di differenziazione. Per esempio TCDD può causare una diminuzione del livello di tiroxina (T4) nel siero, attraverso l'attivazione di UDP-glucuronosiltransferasi (UDPGT), che, come previsto dalla fase II, aumenta la velocità di trasferimento dell'acido glucuronico all'ormone T4, aumentandone la solubilità in acqua e quindi, la sua escrezione. La diminuzione del livello di T4 induce una risposta da parte della ghiandola pituitaria: questa aumenta la secrezione dell'ormone TSH che stimola la tiroide. Una stimolazione prolungata di questo tipo provoca la formazione di tumori della tiroide nei ratti.
Oltre all'esempio sopra descritto, la TCDD riesce ad influenzare i livelli di concentrazione di altri ormoni attraverso vie complesse; a volte anche senza legarsi direttamente al loro recettore: è il caso di alcuni steroidi. Provocando la diminuzione del numero di recettori di estrogeni in certi organi di femmine di roditori, può causare una diminuzione della fertilità o l'insorgenza di forme tumorali.

Tabella 9: Emivita nell'uomo di varie sostanze

| COMPOSTO | EMIVITA (Anni) |
|---|---|
| 2,3,7,8-TCDD | 8,2 |
| 1,2,3,7,8-PeCDD | 15,7 |
| 1,2,3,4,7,8-ExCDD | 8,4 |
| 1,2,3,6,7,8-ExCDD | 8,3 |
| 1,2,3,7,8,9-ExCDD | 4,9 |
| 1,2,3,4,6,7,8-EpCDD | 3,5 |
| OCDD | 6,2 |
| 2,3,4,7,8-PeCDF | 11,5 |
| 1,2,3,4,7,8-ExCDF | 5,2 |
| 1,2,3,6,7,8-ExCDF | 5,6 |
| 2,3,4,6,7,8-ExCDF | 5,8 |
| 1,2,3,4,6,7,8-EpCDF | 5,3 |
| 1,2,3,4,7,8,9-EpCDF | 3,2 |
| OCDF | 1,8 |

### 3.1.2 Attività tumorale

E' stato dimostrato ampiamente che le diossine provocano il cancro in molte specie animali, indipendentemente dal sesso. Rimane ancora in discussione, invece, il meccanismo con il quale formano cellule tumorali e le implicazioni per l'uomo esposto a basse dosi di queste sostanze. Tuttavia la IARC nel 1997 ha classificato la 2,3,7,8-TCDD come sostanza cancerogena per l'uomo assegnandole la classe 1, mentre per gli altri congeneri meno tossici, la classe 3.
Il meccanismo proposto con il quale una cellula si trasforma e prolifera generando una forma tumorale segue diversi passaggi:

1)alterazione permanente della cellula a seguito di danni genetici.
2) Proliferazione clonale della cellula alterata.
3) Alterazione permanente di almeno una delle cellule danneggiate seguita da più replicazioni.

Quest'ultimo passaggio può ripetersi svariate volte secondo un processo denominato "progressione del tumore", come schematizzato nella Figura 3-1.
La discussione sorta intorno al meccanismo di azione della 2,3,7,8-TCDD circa la sua cancerogenicità, ha giocato un ruolo importante circa i provvedimenti da prendere per regolare il livello di esposizione dell'uomo a tale sostanza. Il primo importante obiettivo da raggiungere è stato l'individuazione della dose giornaliera massima di diossina tollerabile per l'uomo per mantenere nullo il rischio di contrarre forme tumorali causate da tale sostanza.
Nella tabella Tabella 10 sono riassunte alcuni valori di dose giornaliera tollerabile proposti da varie organizzazioni.
Soprattutto in zone industrializzate questi livelli di esposizione dell'uomo alla diossina sono più elevati rispetto ai primi valori della tabella, che sono i più restrittivi. Le innovazioni tecnologiche

applicate agli impianti industriali e scelte politiche idonee, potranno consentire il raggiungimento dell'obiettivo indicato come rischio accettabile per l'uomo che vive in un dato contesto ambientale.

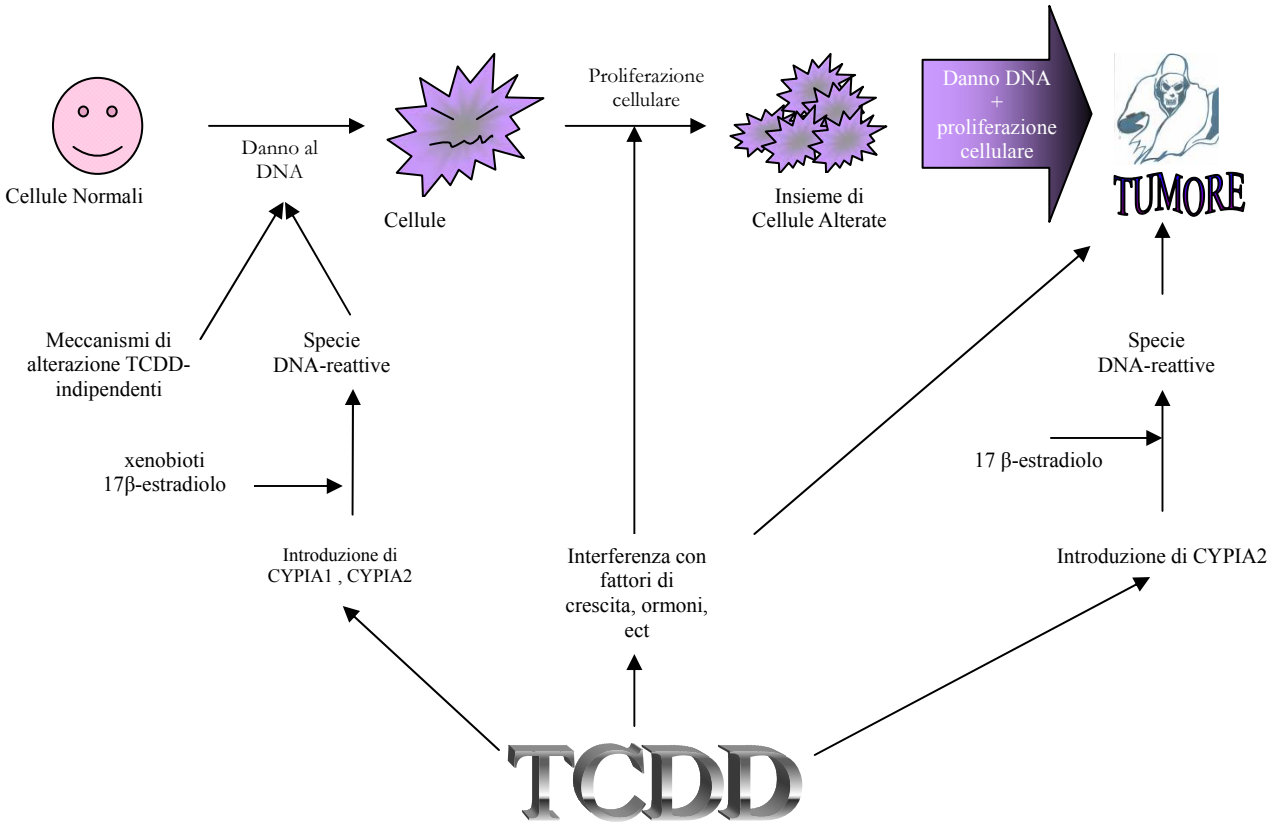



Figura 3-1: Processo di progressione del tumore

Tabella 10: Valori di dose giornaliera tollerabile proposta da varie organizzazioni

| Organizzazione | Anno | Livello (pg/Kg/giorno I-TEQ) |
|---|---|---|
| USEPA | 1985 | 0,006 |
| ATSDR (US Agency for Toxic Substances and Disease Registry | 1998 | 1 |
| WHO | 1998 | 1 ÷ 4 |
| Canada/Ontario | 1985 | 10 |
| Washington Dipartimento della Salute | 1991 | 20 ÷ 80 |

## *3.2 $H_2S$*

L'acido solfidrico è considerato un veleno ad ampio spettro, ossia può danneggiare diversi sistemi del corpo. Ad alte concentrazioni paralizza il nervo olfattivo rendendo impossibile la percezione del

suo sgradevole odore e può causare incoscienza nell'arco di pochi minuti. Agisce come l'acido cianidrico inibendo la respirazione mitocondriale.
Non sono noti effetti sulla salute per esposizioni a concentrazioni ambientali (0.00011–0.00033 ppm) di $H_2S$.
Un'esposizione a bassi livelli produce irritazione agli occhi ed alla gola, tosse, accelerazione del respiro e formazione di fluido nelle vie respiratorie.
Nei soggetti asmatici può provocare difficoltà respiratorie.
Brevi esposizioni a concentrazioni elevate (maggiori di 500 ppm) possono portare a perdite di conoscenza.
A lungo termine può comportare affaticamento, perdita dell'appetito, mal di testa, disturbi della memoria e confusione.
Per quanto riguarda l'ingestione di acido solfidrico o composti che lo contengono, ad oggi, nella comunità scientifica, non sono noti casi di avvelenamento di persone per questo tipo di esposizione.
Ad oggi non è stato dimostrato che l'acido solfidrico causi il cancro negli essere umani e non esistono studi attendibili di cancro causato negli animali da questo acido.
Per quanto riguarda i bambini gli effetti sono gli stessi descritti per gli adulti fatto salvo che essendo di statura più bassa possono essere esposti a maggiori quantità di $H_2S$.
Gli studi su animali in gravidanza suggeriscono che l'esposizione all'acido solfidrico non causi malformazioni alla prole.

Per schematizzare, ecco una scaletta degli effetti sul corpo umano del solfuro di idrogeno espressa in parti per milione (1 molecola di $H_2S$ con 999999 altre = 1 ppm)

- 0.0047 ppm è la soglia di riconoscimento, la concentrazione a cui il 50% degli esseri umani può percepire il caratteristico odore del solfuro di idrogeno, normalmente descritto come puzza di uova marce.

Meno di 10 ppm è il limite di esposizione senza danni 8 ore al giorno.

- 10–20 ppm è il limite oltre il quale gli occhi vengono irritati dal gas.
- 50–100 ppm causano a un danno oculare.
- A 100–150 ppm paralizzano il nervo olfattivo dopo poche inalazioni, e il senso di puzza sparisce, impedendo di riconoscere il pericolo.
- 320–530 ppm causano edema polmonare con elevato rischio di morte.
- 530–1000 ppm stimolano fortemente il sistema nervoso centrale e accelerano la respirazione, facendo inalare ancora più gas e provocando iperventilazione.
- 800 ppm è la concentrazione mortale per il 50% degli esseri umani per 5 minuti di esposizione (LD50).

Concentrazioni di oltre 1000 ppm causano l' immediato collasso con soffocamento, anche dopo un singolo respiro.

# 4 Normativa sulle emissioni e sul campionamento

## *4.1 Diossine*

La direttiva 2000/76/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 4 dicembre 2000 sull'incenerimento dei rifiuti ha fissato il limite di emissione di diossine e furani da parte di impianti di incenerimento in 0.1 ng TEQ/$Nm^3$.
Tale direttiva è stata recepita in Italia come Decreto Legislativo 11 maggio 2005, n. 133, "Attuazione della direttiva 2000/76/CE, in materia di incenerimento dei rifiuti" pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 163 del 15 luglio 2005 - Supplemento Ordinario n. 122. In questo decreto si fa riferimento esclusivamente ad impianti di incenerimento e coincenerimento di rifiuti e per quanto

riguarda le altre attività antropiche che producono diossine (tipo industrie siderurgiche), non esistono direttive comunitarie, ma l'obiettivo è quello di raggiungere limiti di 0.2-0.4 ng TEQ/$Nm^3$.
La norma che oggi è di riferimento per determinare le diossine alle emissioni da fonte fissa è la UNI EN 1948. Questa norma consta di quattro parti:
Parte 1: Campionamento di PCDD/ PCDF.
Parte 2: Estrazione e purificazione di PCDD/PCDF.
Parte 3: Identificazione e quantificazione.
Parte 4: Campionamento e analisi di PCB diossina simili.
In linea generale il gas viene campionato isocineticamente nel condotto. I PCDD/DF adsorbiti sul particolato e presenti nella fase gassosa vengono raccolti nella linea di prelievo che può essere costituita, a seconda del metodo, da un filtro o un ditale, un pallone a condensa e un materiale adsorbente solido o liquido. Alle componenti principali di raccolta sono aggiunti, prima del campionamento, PCDD/DF marcati al $^{13}C$ per determinare il recupero, che però non entrerà nel calcolo finale della concentrazione, ma occorrerà solo verificare che sia superiore al 50%. Uno schema dell'attrezzatura necessaria per effettuare il prelievo in condizioni isocinetiche è rappresentato nella Figura 4-1.
Il campionamento si definisce isocinetico quando il vettore velocità nell'orifizio di ingresso della sonda di prelievo eguaglia il vettore velocità del flusso gassoso nel punto di campionamento.
Il campionamento effettuato ai fini della misura di concentrazione di particolato dovrebbe essere effettuato in modo isocinetico, poiché, a causa di fenomeni inerziali ai quali le polveri sono soggette, un campionamento non isocinetico potrebbe dar luogo ad impoverimento/arricchimento di particolato nel campione prelevato.
Il campionamento isocinetico richiede la misura della velocità del flusso gassoso nel punto di prelievo: essa è normalmente effettuata per mezzo di un tubo di Pitot inserito direttamente all'estremità della sonda di prelievo.
Il campione, al termine della fase di campionamento, è costituito da diverse parti. Il filtro e l'adsorbente vengono tolti e avvolti in fogli di alluminio. Se gli adsorbenti sono umidi vanno asciugati sotto cappa per una notte. Tutte le parti vanno in ogni modo conservate al buio e a temperatura <4°C.
La determinazione dei PCDD/DF, indipendentemente dal metodo che sarà adottato, è basata sulla quantificazione mediante la tecnica della diluizione isotopica utilizzando la GC/MS. I congeneri marcati $^{13}C$ di PCDD/DF cloro sostituiti nelle posizioni 2,3,7,8 (composti aventi caratteristiche chimico-fisiche equivalenti a quelli degli analiti, ma differenziabili da questi in GC/MS per la differente massa e il relativo rapporto massa/carica derivante dalla struttura isotopica) vengono aggiunti all'inizio del procedimento. Le perdite che si hanno durante l'estrazione e la purificazione si possono individuare e compensare usando questi congeneri aggiunti come riferimenti interni per la quantificazione, insieme ai riferimenti per l'iniezione aggiunti prima dell'analisi in GC/MS. Abbinando l'aggiunta di composti marcati all'analisi in spettrometria di massa si ottiene un procedimento analitico molto selettivo, accurato e preciso.
Le fasi di estrazione purificazione degli estratti sono le fasi più delicate dal punto di vista del recupero e, soprattutto, dal punto di vista dei tempi tecnici richiesti. La fase successiva è quella dell'analisi in gas cromatografia ad alta risoluzione (HRGC/HRMS).
Il riconoscimento dei congeneri avviene con il tempo di ritenzione ed il rapporto isotopico, che devono rientrare in precisi intervalli. La quantificazione dei singoli congeneri si effettua attraverso le aree dello ione di interesse e dello standard interno marcato utilizzando i fattori di risposta relativi. Con questa strumentazione è possibile raggiungere limiti di quantificazione dell'ordine di 0,005 ng I-TE/$m^3$ a fronte di un limite di 0,1ng I-TE/$m^3$ (20 volte più basso).
Data la numerosità dei congeneri, i loro differenti modi di trasformazione e la loro presenza nell'ambiente in miscele complesse, è difficile valutare il rischio per l'uomo e le altre specie animali. Il TEF "Toxic Equivalent Factor" è un numero adimensionale che facilita la valutazione del rischio e la sua gestione in quanto riporta ad un unico numero il valore di tossicità di miscele

complesse. Per ognuno dei 17 congeneri è stato ottenuto un valore di TEF che indica il rapporto tra la tossicità dell'isomero e quella della 2,3,7,8 TCDD posta uguale a 1.

- ***EN 1948***

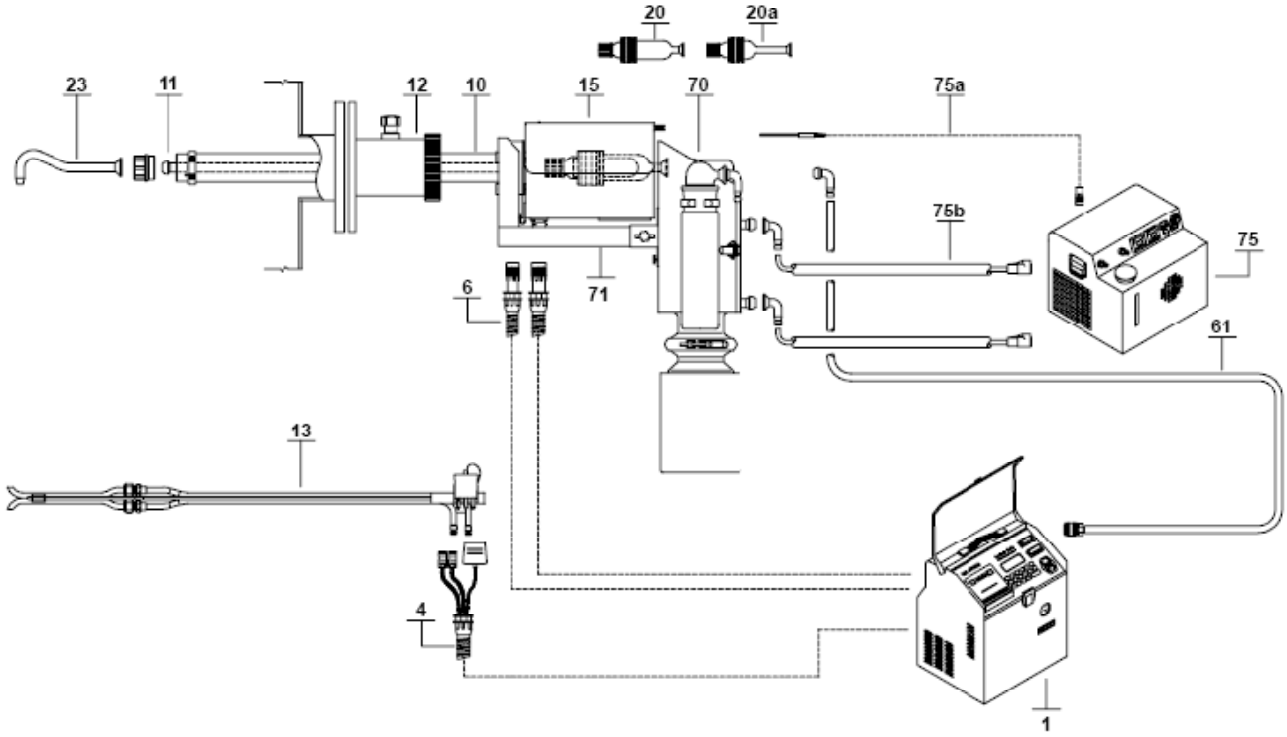



Figura 4-1: Linea di campionamento isocinetica per diossine.

## *4.2 $H_2S$*

La normativa nazionale ed europea non prevedono dei limiti di concentrazione in atmosfera per quanto riguarda la qualità dell'aria. Per quanto riguarda la concentrazione nelle emissioni, in Italia il D.M. 12 luglio 1990 che è il decreto che si occupa delle linee guida per il contenimento delle emissioni degli inquinanti industriali, fissa un limite di 5 ppm per l'industria non petrolifera e di 30 ppm per l'industria petrolifera. Questi limiti sono stati riconfermati dal decreto del 2006 (Dlgs 3 aprile 2006, n. 152 - Norme in materia ambientale).

Il metodo ufficiale attualmente utilizzato per il campionamento dell'acido solfidrico alle emissioni è il M.U. 634:84 del Man.122 Unichim. Il metodo prevede un assorbimento del solfuro di idrogeno per gorgogliamento del flusso gassoso di una soluzione di acetato di zinco e la successiva titolazione iodometrica in ambiente acido della soluzione di gorgogliamento.

La reazione sfruttata ai fini della determinazione quantitativa è:

$S^{2-} + I_2 \rightarrow S + 2\ I^-$

$I_2 + 2H^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{\ 2-} + 2\ HI$

Il detection limit ottenibile con questo metodo è piuttosto alto se si considerano le soglie di percezione di questo composto e I limiti di legge previsti per l'emissioni. Da qui nasce la necessità di ricorrere talvolta all'analisi di tipo strumentale (celle elettrochimiche o altri sistemi).

# 5 Dati fisico-chimici

## *5.1 Diossine*

Con il termine generico di "diossine" si indica un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati, ossia formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro, divisi in due famiglie: dibenzo-p-diossine (PCDD o "diossine") e dibenzo-p-furani (PCDF o "furani"). Si tratta di idrocarburi aromatici clorurati, per lo più di origine antropica, particolarmente stabili e persistenti nell'ambiente, tossici per l'uomo, gli animali e l'ambiente stesso; le diossine e i furani costituiscono infatti due delle dodici classi di inquinanti organici persistenti riconosciute a livello internazionale dall'UNEP (United Nations Environment Program).
Esistono in totale 75 congeneri di diossine e 135 di furani: di questi però solo 17 PCDD e 10 PCDF rispettivamente, destano particolare preoccupazione dal punto di vista tossicologico. La tossicità delle diossine dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro sull'anello aromatico, le più tossiche possiedono 4 atomi di cloro legati agli atomi di carbonio β dell'anello aromatico e pochi o nessun atomo di cloro legato agli atomi di carbonio α dell'anello aromatico. Nella terminologia corrente il termine "diossina", al singolare questa volta, è talora usato come sinonimo della 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD), ossia del congenere maggiormente tossico (unico riconosciuto possibile cancerogeno per l'uomo) che ha 4 atomi di cloro legati agli atomi di carbonio nelle posizioni β e nessuno in α (Figura Figura 5-1). Di converso la diossina con maggior grado di clorurazione, vale a dire la ottaclorodibenzo-p-diossina(OCDD), presenta una tossicità bassa, comparata con quella degli altri congeneri, poiché gli atomi di cloro occupano tutte le posizioni α.

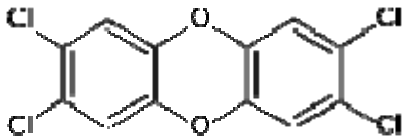



Figura 5-1 2,3,7,8-Tetracloro dibenzo-p-diossina

È dimostrato che i composti della famiglia delle diossine si formano durante la fase iniziale della combustione dei rifiuti, quando la combustione genera HCl gassoso, in presenza di catalizzatori, quali il rame e il ferro. Responsabile principale della formazione di composti appartenenti alla famiglia delle diossine è il cloro "organico", cioè cloro legato a composti organici polimerici, ad esempio il PVC. La presenza di cloro e di metalli nel materiale di rifiuto pone le due principali condizioni per la formazione delle diossine. Il cloro, nella forma di acido cloridrico gassoso viene liberato durante la combustione del rifiuto dalla dereticolazione dei polimeri clorurati a circa 300 °C, quindi forma cloro gassoso se l'acido viene a reagire con l'ossido di un metallo di transizione in forma bivalente, quale ferro o meglio il rame, secondo la cosiddetta reazione di Deacon:

$Cu + ½\ O_2 \rightarrow CuO$

$CuO + 2\ HCl \rightarrow Cu + H_2O + Cl_2$

$2\ HCl + ½\ O_2 \rightarrow H_2O + Cl_2$

Il cloro risultante si lega agli anelli benzenici durante la fase di combustione secondo la reazione di sostituzione:

$2\ CuCl_2 + R\text{-}H \rightarrow 2Cu\text{-}Cl + HCl + R\text{-}Cl$

Lo zolfo invece porta rapidamente alla passivazione del rame e quindi all'inibizione della funzione di catalizzatore:

$CuO + SO_2 + ½ O_2 \rightarrow CuSO_4$

Il primato nella produzione di HCl e nella realizzazione della reazione di Deacon è posseduto dal cloro organico a scapito del cloro inorganico, per una semplice considerazione di tipo chimico fisico: il cloro organico è legato a polimeri che a 300 °C dereticolano e formano HCl, mentre alla stessa temperatura il cloruro di sodio o di calcio non produce alcuna emissione gassosa di HCl, a meno che non si trovi assorbito sulla superficie di argille o di altre forme silicatiche che possono formare dei catalizzatori. È anche provato che le stesse fly ash divengono catalizzatori per il cloruro di sodio, di calcio e di potassio per formare HCl. Un'ulteriore considerazione si deve fare circa il ruolo dell'ossigeno nella combustione. In presenza di ossigeno in difetto o comunque in miscela non ridondante, nella combustione a bassa temperatura si formano IPA (idrocarburi policiclici aromatici), i quali reagiscono con il cloro gassoso durante il percorso dei fumi e possono formare organoclorurati. Affinché si formino le diossine, quindi, devono essere presenti tutte queste condizioni:

- presenza di sostanze clorurate, di tipo prevalentemente organico
- presenza di metalli di transizione (Fe, Cu ..)
- presenza di sostanze che forniscono idrogeno (materiali organici)
- temperature comprese tra 200 e 500 °C
- combustione in presenza di ossigeno in difetto
- assenza di zolfo

La termodinamica dei processi di sintesi delle diossine è fortemente favorita da reazioni a più bassa temperatura, sia per motivi energetici che entropici. Questo è il motivo per cui gli impianti in cui la combustione può portare alla formazione delle stesse, sono costretti a funzionare a temperature elevate, indipendentemente dalla convenienza generale dei processi.

### 5.1.1 Proprietà chimico-fisiche delle diossine

Le PCDD sono una classe di composti organici aromatici la cui struttura consiste di due anelli benzenici legati da due atomi di ossigeno e contenenti da 4 a 8 atomi di cloro, per un totale di più di 75 composti clorurati detti congeneri. Le PCDD possono essere suddivise in otto gruppi di omologhi: 2 monocloro (MCDD), 10 dicloro (DCDD), 14 tricloro (TrCDD), 22 tetracloro (TCDD), 14 pentacloro (PeCDD), 10 esacloro (HxCDD), 2 eptacloro (HpCDD) e 1 ottacloro (OCDD). Le formule generali per PCDD e PCDF sono riportate in Figura 5-2. I numeri da 1 a 9 indicano le possibili posizioni degli atomi di cloro. Non sono stati studiati tutti i singoli congeneri, ma le principali proprietà chimico-fisiche sono note per le diossine nel loro insieme e per i gruppi omologhi. In generale, sono sostanze semivolatili, termostabili, scarsamente polari, insolubili in acqua, altamente liposolubili, estremamente resistenti alla degradazione chimica e biologica.

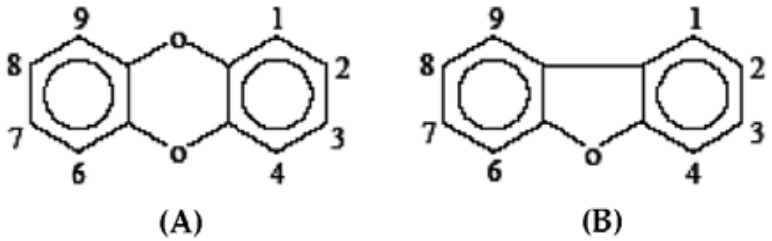



Figura 5-2 Formula di struttura di PCDD (A) e PCDF (B)

I composti più tossici sono i congeneri tetra-, penta-, ed esacloro-sostituiti nelle posizioni 2,3,7,8, che, con l'ottaclorodiossina, sono caratterizzati dalla maggiore tendenza ad accumularsi nelle matrici biologiche.
La TCCD è il congenere più tossico in assoluto, e per questo il più studiato. Allo stato cristallino si presenta come una sostanza solida inodore, di colore bianco, termostabile fino a 800°C, liposolubile, resistente ad acidi e alcali. In pochi giorni è chimicamente degradata dalla radiazione solare ultravioletta in presenza di donatori di ioni idrogeno (ad esempio a contatto con il fogliame verde delle piante); se invece viene dilavata nel terreno, si lega al materiale organico ivi presente e viene degradata molto lentamente, nell'arco di parecchi mesi o anni (Abelson, 1983). Le caratteristiche chimico-fisiche mostrano che tali sostanze sono facilmente trasportabili dalle correnti atmosferiche e, in misura minore, dai corsi d'acqua e dalle correnti marine, rendendo possibile la contaminazione di luoghi lontani dalle sorgenti di emissione. A causa della loro presenza ubiquitaria nell'ambiente, della elevata persistenza e liposolubilità, le diossine tendono, nel tempo,ad accumularsi negli organismi viventi, nei tessuti ed organi dell'uomo e degli animali. Inoltre, salendo nella catena trofica (alimentare), la concentrazione di tali sostanze può aumentare (biomagnificazione), giungendo ad esporre a maggior rischio il vertice di detta catena (Pizzin et al. 2006).
Nella Tabella 11 sono riportate le caratteristiche chimico-fisiche dei principali cogeneri di PCDD.

Tabella 11: Identità e caratteristiche chimico-fisiche dei principali cogeneri di PCDD

| *Identità chimica* | monoclorodibenzo-p-diossine | diclorodibenzo-p-diossine | triclorodibenzo-p-diossine |
|---|---|---|---|
| Nome chimico | 1-clorodibenzo-p-diossina<br>2-clorodibenzo-p-diossina | 1,3-diclorodibenzo-p-diossina<br>1,6-diclorodibenzo-p-diossina<br>2,3-diclorodibenzo-p-diossina<br>2,7-diclorodibenzo-p-diossina<br>2,8-diclorodibenzo-p-diossina | 1,2,4-triclorodibenzo-p-diossina<br>2,3,7-triclorodibenzo-p-diossina |
| Numero dei possibili isomeri | 2 | 10 | 14 |
| Formula bruta | $C_{12}H_7ClO_2$ | $C_{12}H_6Cl_2O_2$ | $C_{12}H_5Cl_3O_2$ |
| CAS | 39227-53-7<br>39227-54-8 | 50585-39-2<br>38178-38-0<br>29446-15-9<br>33857-26-0<br>38964-22-6 | 39227-58-2<br>33857-28-2 |
| NIOSH RTECS | HP3095300<br>HP3095500 | HP3095700<br>HP3095800<br>HP3096000<br>HP3100000<br>HP3150000 | HP3530000<br>HP3630000 |

| *Identità chimica* | tetraclorodibenzo-p-diossine | pentaclorodibenzo-p-diossine | esaclorodibenzo-p-diossine |
|---|---|---|---|
| Nome chimico | 1,2,3,4-tetraclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,3,8-tetraclorodibenzo-p-diossina<br>1,3,6,8-tetraclorodibenzo-p-diossina<br>1,3,7,8- tetraclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,7,8- tetraclorodibenzo-p-diossina<br>2,3,7,8- tetraclorodibenzo-p-diossina | 1,2,3,4,7-pentaclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,3,7,8-pentaclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,4,7,8-pentaclorodibenzo-p-diossina | 1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,3,6,7,8- esaclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,3,6,7,9- esaclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,3,7,8,9- esaclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,4,6,7,9- esaclorodibenzo-p-diossina |
| Numero dei possibili isomeri | 22 | 14 | 10 |
| Formula bruta | $C_{12}H_4Cl_4O_2$ | $C_{12}H_3Cl_5O_2$ | $C_{12}H_2Cl_6O_2$ |
| CAS | 30746-58-8<br>53555-02-5<br>34816-53-0<br>33423-92-6<br>50585-46-1<br>1746-01-6 | 39227-61-7<br>40321-76-4<br>58802-08-7 | 57653-85-7<br>64461-98-9<br>19408-74-3<br>39227-62-8<br>34465-46-8 |
| NIOSH RTECS | HP3493000<br>HP3494000<br>HP3494500<br>HP3495000<br>HP3495500<br>HP3500000 | HP3370000<br>HP3395000<br>HP3420000 | HP3280000<br>HP3280100<br>HP3290000<br>HP3310000<br>HP3313000 |

| *Identità chimica* | eptaclorodibenzo-p-diossine | ottaclorodibenzo-p-diossine | |
|---|---|---|---|
| Nome chimico | 1,2,3,4,6,7,8-eptaclorodibenzo-p-diossina<br>1,2,3,4,6,7,9-eptaclorodibenzo-p-diossina | 1,2,3,4,6,7,8,9-ottaclorodibenzo-p-diossina | |
| Numero dei possibili isomeri | 2 | 1 | |
| Formula bruta | $C_{12}HCl_7O_2$ | $C_{12}Cl_8O_2$ | |
| CAS | 30746-58-8<br>53555-02-5<br>34816-53-0<br>33423-92-6<br>50585-46-1<br>1746-01-6 | 3268-87-9 | |
| NIOSH RTECS | HP3493000<br>HP3494000<br>HP3494500<br>HP3495000<br>HP3495500<br>HP3500000 | HP3350000 | |

Tabella 4 (continua)

| *Proprietà chimico fisiche* | monoclorodibenzo p diossine | diclorodibenzo p diossine | triclorodibenzo p diossine |
|---|---|---|---|
| Peso molecolare | 218,6 | 253,1 | 287,5 |
| Colore | Incolore | Incolore | Incolore |
| Stato fisico | Cristalli (1-), solido (2-) | Aghi (1,6-), solido (2,3-, 2,8-), cristalli (2,7-) | Solido (1,2,4-) |
| Densità @ 25°C | - | - | - |
| Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua Log $K_{ow}$ | 4,52 – 5,45 (1-, 2-) | 5,86 – 6,39 (2,7-) | 6,86 – 7,45 (1,2,4-) |
| Punto di fusione | 105,5°C (1-); 89,0°C (2-) | 114-115°C (1,3-); 184-185°C (1,6-); 164°C (2,3-); 210°C (2,7); 151°C (2,8-) | 129°C (1,2,4-); 128-129°C (1,2,4-); 153-163°C (2,3,7-) |
| Punto di ebollizione | - | - | 374°C |
| Solubilità in acqua @ 25°C | 0,417 mg/l (1-) 0,278-0,318 mg/l (2-) | 0,0149 mg/l (2,3-); 0,00375 mg/l (2,7-) 0,0167 mg/l (2,8-) | 0,00841 mg/l (1,2,4-) 4,75x10-3 mg/l |
| Solubilità in solventi organici | - | - | - |
| Tensione di vapore @ 25°C | 5,0x10-5 mmHg (1-) 1,3x10-4 mmHg (2-) | 2,9x10-6 mmHg (2,3-) 9,0x10-7 mmHg (2,7-) 1,1x10-6 mmHg (2,8-) | 2,7x10-7 mmHg (1,3,7-) 7,5x10-7 mmHg (1,2,4-) 6,46x10-8 mmHg 4 |

| *Proprietà chimico-fisiche* | tetraclorodibenzo-p-diossine | pentaclorodibenzo-p-diossine | esaclorodibenzo-p-diossine |
|---|---|---|---|
| Peso molecolare | 322 | 356,4 | 390,9 |
| Colore | bianco o incolore (2,3,7,8-) aghi incolori (2,3,7,8-) incolore (1,2,3,4-, 1,3,6,8-) | Incolore (1,2,3,4,7-) | Incolore (1,2,3,4,7,8-, 1,2,4,6,7,9-) |
| Stato fisico | solido cristallino (2,3,7,8-) | solido (1,2,3,4,7-) | Solido (1,2,3,4,7,8-, 1,2,4,6,7,9-) |
| Densità @ 25°C | 1,827 g/ml (2,3,7,8-) | - | - |
| Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua Log $K_{ow}$ | 7,02-8,7 (1,2,3,7-); 7,02 (2,3,7,8-) 7,39-7,58 (2,3,7,8-); 6,8 (2,3,7,8-) 6,6 (1,2,3,4-) | 8,64-9,48 (1,2,3,4,7-) | 9,19-10,4 (1,2,3,4,7,8-) |
| Punto di fusione | 190°C (1,2,3,4-) 175°C (1,2,3,4-) 219-219,5°C (1,3,6,8-); 193,5-195°C (1,3,7,8-) 305-306°C (2,3,7,8-) | 195-196°C (1,2,3,4,7-) 240-241°C (1,2,3,7,8-) 205-206°C (1,2,4,7,8-) | 273°C (1,2,3,4,7,8-); 275°C (1,2,3,4,7,8-) 285-286°C (1,2,3,6,7,8-); 243-244°C (1,2,3,7,8,9-); 238-240°C (1,2,4,6,7,9-) |
| Punto di ebollizione | 446,5°C (2,3,7,8-) | - | - |
| Solubilità in acqua @ 25°C | $4,7x10^{-4}$ - $6,3x10^{-4}$ mg/l (1,2,3,4-) $7,9x10_{-5}$ - $3,2x10^{-4}$ mg/l (2,3,7,8-) | $1,18x10^{-4}$ mg/l (20°C) (1,2,3,4,7-) | $4,42x10^{-6}$ mg/l (20°C) (1,2,3,4,7,8-) |
| Solubilità in solventi organici | o-diclorobenzene, clorobenzene, benzene, cloroformio, n-ottanolo | - | - |
| Tensione di vapore @ 25°C | $7,5x10^{-9}$ mmHg (1,2,3,7-) $4,8x10^{-8}$ mmHg (1,2,3,4-) $1,5x10^{-9}$- $3,4x10^{-5}$ mmHg (2,3,7,8-) $5,3x10^{-9}$ - $4,0x10^{-8}$ mmHg (1,3,6,8-) | $6,6x10^{-10}$ mmHg (1,2,3,4,7-) | $3,8x10^{-11}$ mmHg (1,2,3,4,7,8-) |

Tabella 4 (continua)

| *Proprietà chimico-fisiche* | eptaclorodiberzo-p-diossine | ottaclorodibenzo-p-diossina |
|---|---|---|
| Peso molecolare | 425,3 | 459,8 |
| Colore | - | - |
| Stato fisico | - | - |
| Densità @ 25°C | - | - |
| Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua Log $K_{ow}$ | 7,02-8,7 (1,2,3,7-); 7,02 (2,3,7,8-) 7,39-7,50 (2,3,7,8-); 6,0 (2,3,7,8-) 6,5 (1,2,3,4-) | 8,64-9,48 (1,2,3,4,7-) |
| Punto di fusione | 255°C (1,2,3,4,6,7,8-) | 332°C; 330°C |
| Punto di ebollizione | 507,2°C | 510°C; 485°C |
| Solubilità in acqua @ 25°C | $2,4 \times 10^{-6}$ mg/l (20°C) (1,2,3,4,6,7,8-) | $7,4 \times 10^{-8}$ mg/l |
| Solubilità in solventi organici | - | acido acetico, anisolo, cloroformio, o-diclorobenzene, diossano, difenil ossido, piridina, xilene |
| Tensione di vapore @ 25°C | $5,6 \times 10^{-12}$ mmHg (1,2,3,4,6,7,8-) $7,4 \times 10^{-9}$ mmHg | $8,25 \times 10^{-13}$ mmHg |

### 5.1.2 Proprietà spettroscopiche

La determinazione e la caratterizzazione delle diossine sono molto difficoltose a causa sia delle bassissime concentrazione nelle quali vengono prodotte, che vanno da ppb a ppq, sia per l'elevato numero, 419 noti, di composti correlati come i PCB (Poli Cloro Bifenili) da distinguere in miscele complesse. Un gran numero di diversi cogeneri è stato caratterizzato attraverso diverse metodologie quali: Gas Cromatografia accoppiata a Spettrometria di Massa (GC/MS) (Buser & Rappe 1980, 1984), Risonananza Magnetica Nucleare (NMR) (Pohland & Yang, 1972; Kende et al., 1974) e analisi ai raggi X (Boer et al., 1973).

Per quanto concerne l'analisi di PCDD e PCDF mediante spettroscopia IR a Trasformata di Fourier (FT-IR spectroscopy) questa metodica è stata da sempre accoppiata alla gas cromatografia (GC/FT-IR). La spettroscopia IR è in grado di fornire informazioni specifiche permettendo di riconoscere ogni singolo isomero. Chen fu il primo a registrare spettri IR di alcune PCDD partendo da campioni con concentrazione dell'ordine di microgrammi (Chen, 1973). Alcuni anni dopo fu utilizzata la metodica del micro-DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Trasform) per dimostrare la specificità della spettroscopia IR nel distinguere i 22 isomeri della TCDD partendo da quantità di nanogrammi (Gurka et al., 1985).

Le frequenze e le intensità dei gruppi funzionali nell'infrarosso di questi composti sono influenzate dallo specifico pattern di sostituzione degli atomi di cloro in termini di: effetti di risonanza associati alla delocalizzazione degli elettroni $\pi$ tipica dei sistemi coniugati;

effetti induttivi attribuiti alla differenza di elettronegatività che genera polarizzazione del legame $\sigma$; effetti di campo generati da interazioni elettroniche attraverso lo spazio; effetti di massa; effetti di angolo di legame e di accoppiamento vibrazionale. La progressiva addizione di atomi di cloro alla dibenzo-p-diossina determina una progressiva diminuzione dell'intensità dello stretching asimmetrico del gruppo C-O-C rispetto alle intensità vibrazionali che si esplicano a livello degli anelli aromatici. Negli eteri ciclici le vibrazioni del gruppo C-O-C sono fortemente accoppiate alle vibrazioni di altri atomi dell'anello e sono considerate di fatto vibrazioni dell'intero scheletro molecolare. Il legame aromatico C-O presenta elevate frequenze vibrazionali rispetto al medesimo legame in composti alifatici a causa della delocalizzazione degli elettroni tipica dei sistemi aromatici che fa si che esso assuma natura parziale di doppio legame. Uno egli effetti della

sostituzione con atomi di cloro è la riduzione della densità elettronica a livello del sistema aromatico che favorisce la delocalizzazione degli elettroni dal legame etere al sistema aromatico e la stabilizzazione dello ione idronio formatosi in seguito alla delocalizzazione (Figura 5-3)

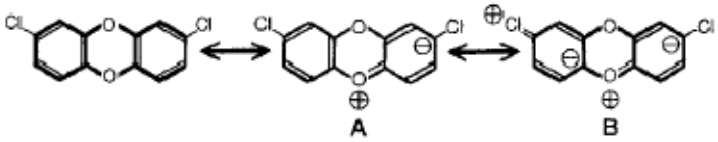



Figura 5-3 Delocalizzazione elettronica (A) e stabilizzazione dello ione idronio (B) nella DCDD (Grainger, 1987)

Nella Figura 5-4 sono riportati gli spettri FT-IR degli isomeri della TCDD possono essere individualmente caratterizzati dagli assorbimenti nelle regioni di stretching simmetrico ed asimmetrico del gruppo C-O-C. Il valore più elevato di frequenza di stretching asimmetrico (1321 cm-1) si osserva per la 2,3,7,8-TCDD ed è dovuto al fatto che in questo isomero il legame etere ha un forte carattere di doppio legame e al fatto che la molecola presenta il massimo potenziale per una configurazione planare rispetto a tutti gli altri isomeri. Le bande relative allo stretching simmetrico e asimmetrico del gruppo C-O-C sono le seconde bande più prominenti negli spettri IR in fase gassosa degli isomeri della TCDD. Il range per lo stretching asimmetrico si collaca tra 1282-1321 $cm^{-1}$ mentre quello simmetrico tra 904-966 $cm^{-1}$.
Per quanto riguarda gli altri cogeneri policlorurati Grainger e collaboratori hanno registrato spettri IR in fase gassosa di 15 PCDD, monitorando anche, in questo caso, la regione del C-O-C stretching in particolare le frequenze di quello asimmetrico che riflettono la forza del legame etere e che possono essere usate per la differenziazione degli isomeri in funzione del pattern di clorurazione (Grainger, 1988). Nella Tabella 12 sono rioportate le principali frequenze di assorbimento di alcune PCDD paragonate a quelle della Dibenzo-p-diossina (DPD).
Wurrey e collaboratori utilizzarono la tecnica GC/MI/FT-IR (Gas Chromatographic/Matrix Isolation/ Fourier Trasform Infrared Spectroscopy) per studiare alcuni isomeri di PCDD e PCDF (Wurrey et al., 1989). In questa tecnica l'eluito viene congelato in una matrice di argon a 12 K e poi analizzato mediante spettroscopia FT-IR.
Mentre gli spettri delle PCDD sono caratterizzati da una o due bande molto forti col resto dello spettro popolato da bande deboli, gli spettri dei PCDF (con analogo pattern di sostituzione) presentano molte bande da media a medio-forte intensità. La maggiore complessità degli spettri IR dei PCDF è da attribuire alla loro bassa simmetria rispetto alle analoghe PCDD le quail possiedono un ulteriore atomo di ossigeno che partecipa alle vibrazioni di stretching dello scheletro molecolare (Figura 5-5).

Tabella 12: Bande di assorbimento IR di alcuni isomeri PCDD (Grainger et al., 1988)

| CDD isomer | C=C aromatic ring skeletal vibrations | C-O-C asymmetric stretch | C-H in-plane deformations | C-C-C tri-ring bending | Ring breathing | C-O-C symmetric stretch |
|---|---|---|---|---|---|---|
| DPD | 1578 w<br>1505 m, sh<br>1489 vs<br>1390 vw | 1290 vs | | 1117 vw | 1026 vw | 926 vw |
| 1 | 1616 vw<br>1578 w<br>1447 s<br>1293 vs | 1293 vs | 1245 w | 1104 w | 1026 vw | 933 m |
| 2 | 1587 w<br>1489 vs | 1294 vs | 1245 w | 1115 vw | 1076 vw | 924 w |
| 23 | 1573 vw<br>1489 vs<br>1478 sh | 1299 s | 1265 m | 1182 vw | 1109 m | 908 vw |
| 27 | 1585 w<br>1484 vs<br>1436 w | 1297 s | 1261 w | 1197 m | 1078 w | 900 m |
| 28 | 1577 m<br>1485 vs<br>1436 m<br>1404 w | 1314 m<br>1294 s | 1196 w | 1116 w | 1074 m | 941 m |
| 123 | 1570 w<br>1493 s<br>1446 vs | 1306<br>1298 m | 1255 w<br>1234 | 1145 | | 919 m |
| 124 | 1576 vw<br>1496 s<br>1446 vs<br>1410 s | 1284 m | | | | 968 m |
| 2378 | 1566<br>1489<br>1465<br>1391 | 1321 m<br>1306 m | 1255 vw<br>1248 vw | 1173 w | 1114 m<br>1103 m | 932 vw<br>916 vw<br>895 vw |
| 12378 | 1561 w<br>1471 m<br>1447 vs<br>1394 w | 1311 m | 1244 w | | 1108 w | 912 w |
| 123478 | 1556 vw<br>1552 vw<br>1472 m<br>1423 vs | 1310 vw<br>1298 vw | 1242 w | | 1107 m | 970 w |
| 123678 | 1556 vw<br>1522 vw<br>1445 vs<br>1392 vw | 1310 w | | | | 988 w<br>917 w |
| 123789 | 1561 w<br>1480 vw<br>1445 vs<br>1391 w | 1312<br>1308<br>1304 w | 1241 vw | | | 937 w |
| 1234678 | 1650 w<br>1554 w<br>1451 s<br>1422 vs<br>1392 m | 1297 vw | 1268 vw | | | 993 m<br>965 vw<br>920 vw |
| 12346789 | 1424 | | | | | 997 |

[a] Definitions: w = weak; m = medium; sh = shoulder; v = very; s = strong.

Oltre alla spettroscopia IR sono state vagliate altre tecniche per il monitoraggio in continuo delle diossine. Funk e collaboratori posero l'attenzione sullo sviluppo di un sistema di monitoraggio basato sulla tecnica LIF (Laser-Induced-Fluorescence) per quantificare e discriminare questa classe di composti (Funk et al., 1995). In questo lavoro sono riportati gli spettri di assorbimento UV in fase vapore e i profili LIF di tre diossine e due furani. Questi dati spettrali sono ritenuti essenziali per la messa a punto di un sistema di monitoraggio delle emissioni in continuo basato fluorescenza indotta da laser.

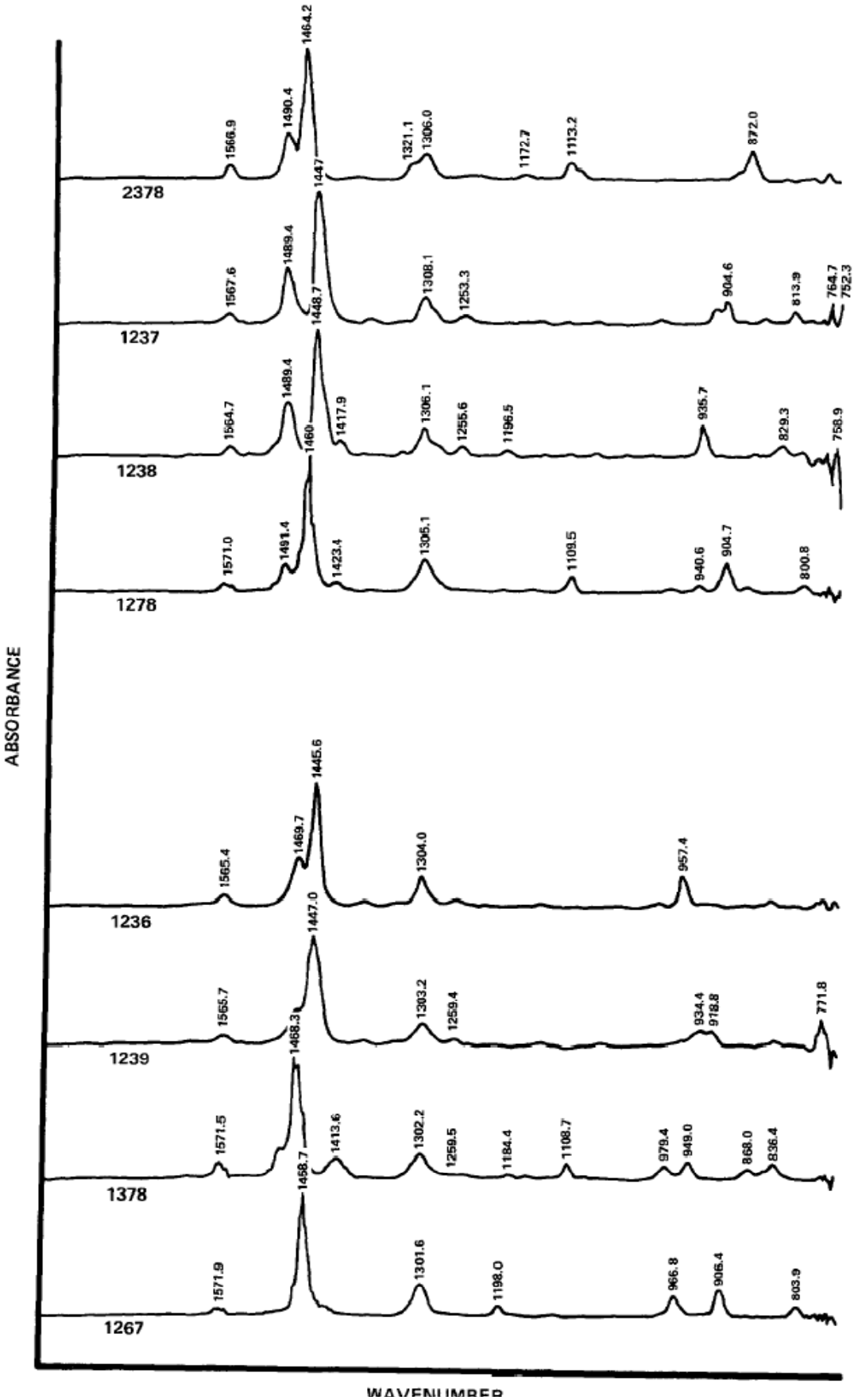



Figura 5-4: Spettri FT-IR in fase gassosa dei 22 isomeri della TCDD (Grainger, 1987)

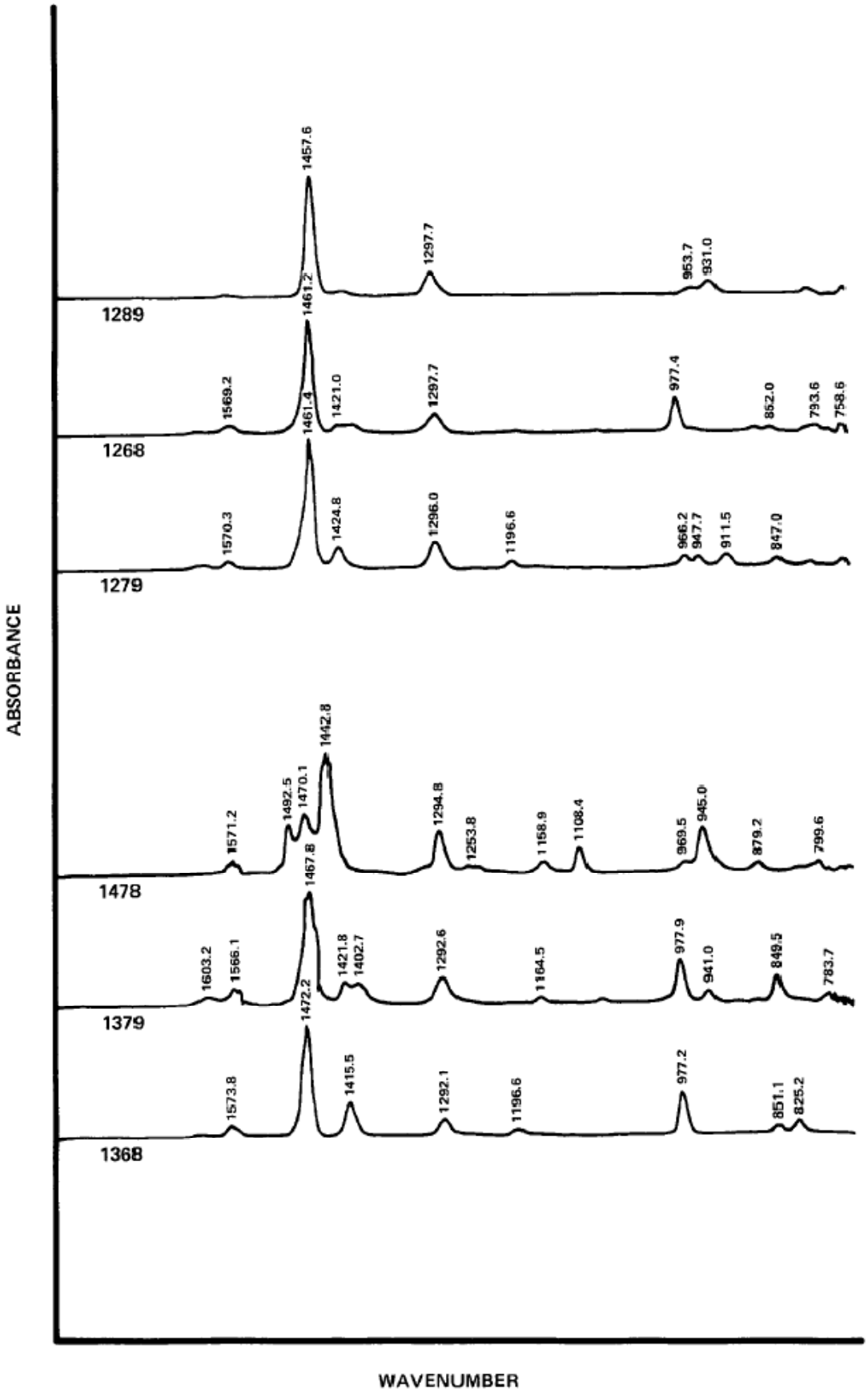



Figura 5-4 (continua)

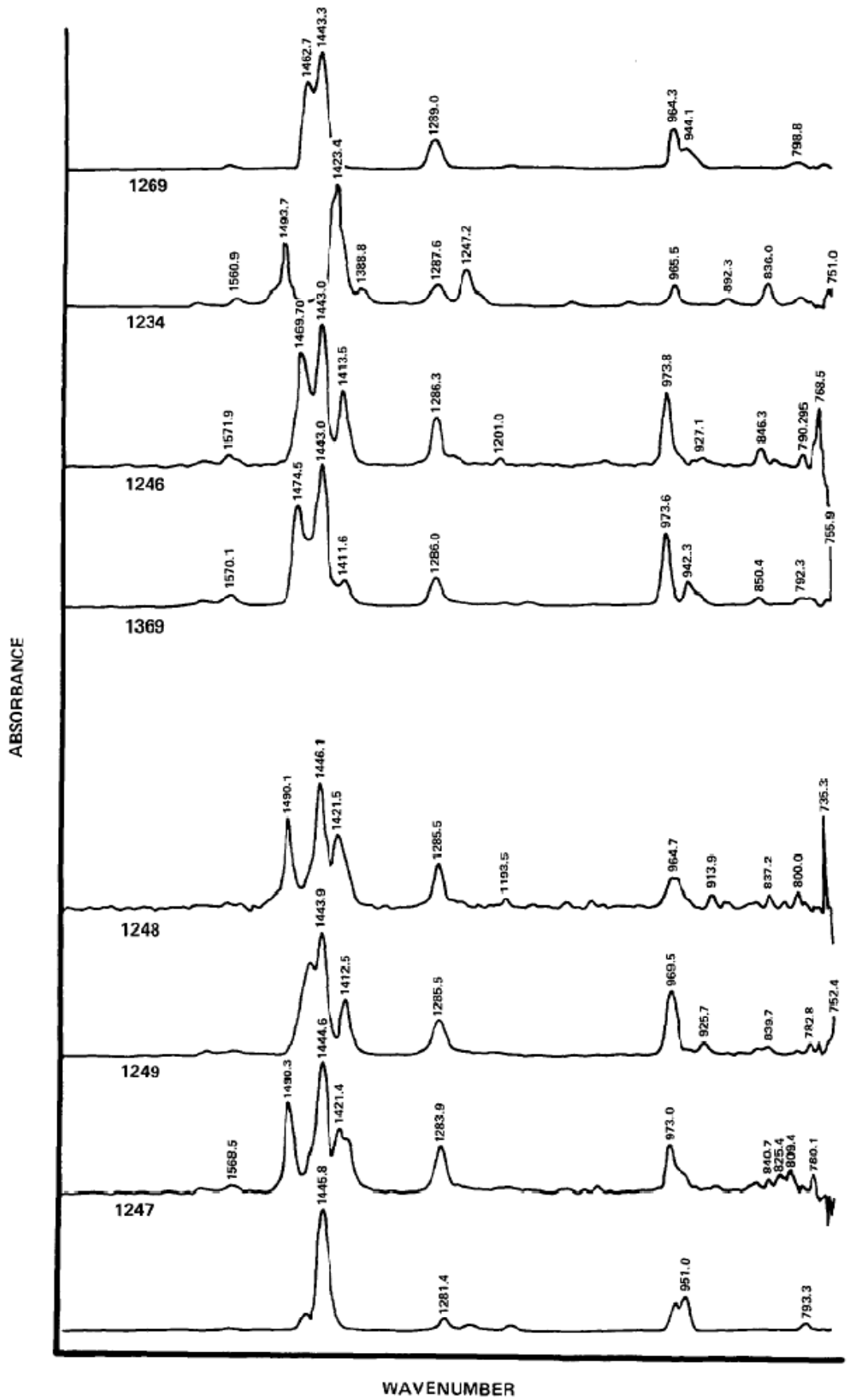



Figura 5-4 (continua)

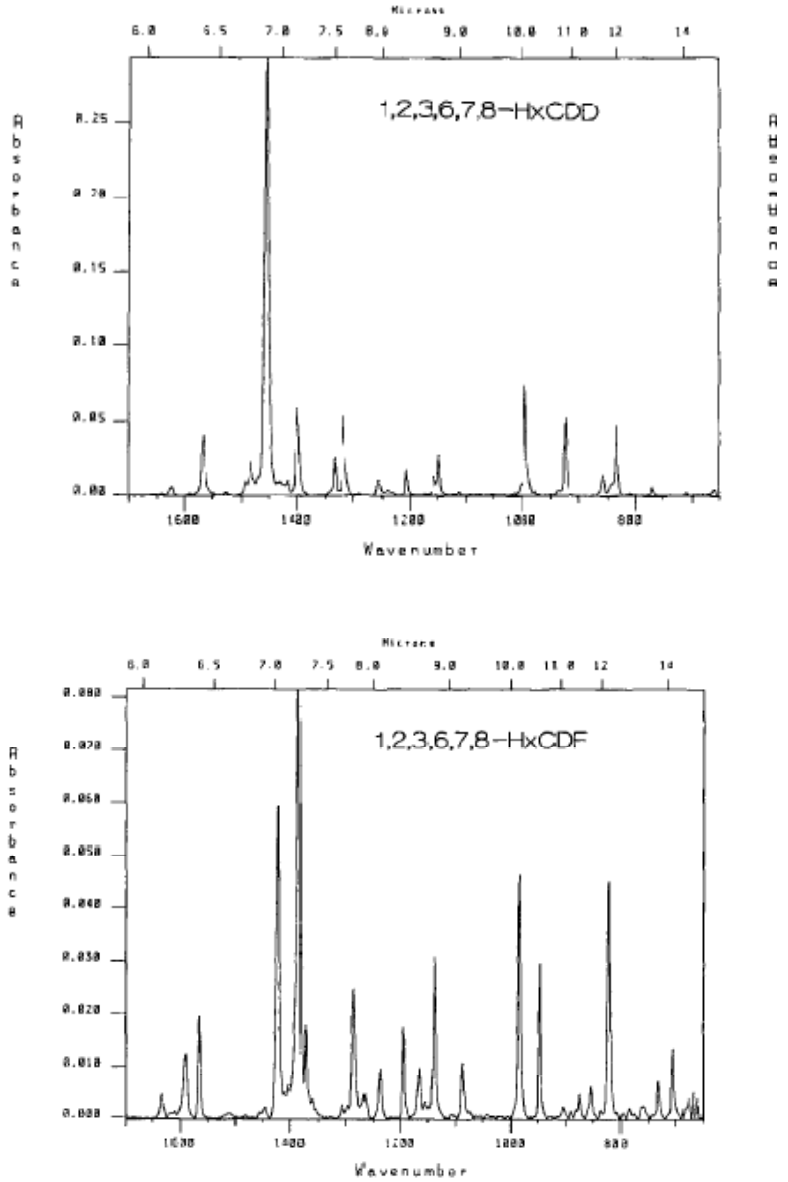



Figura 5-5: Spettri MI/FT-IR di 1,2,3,6,7,8-HxCDD e 1,2,3,6,7,8-HxCDF (Wurrey et al., 1989)

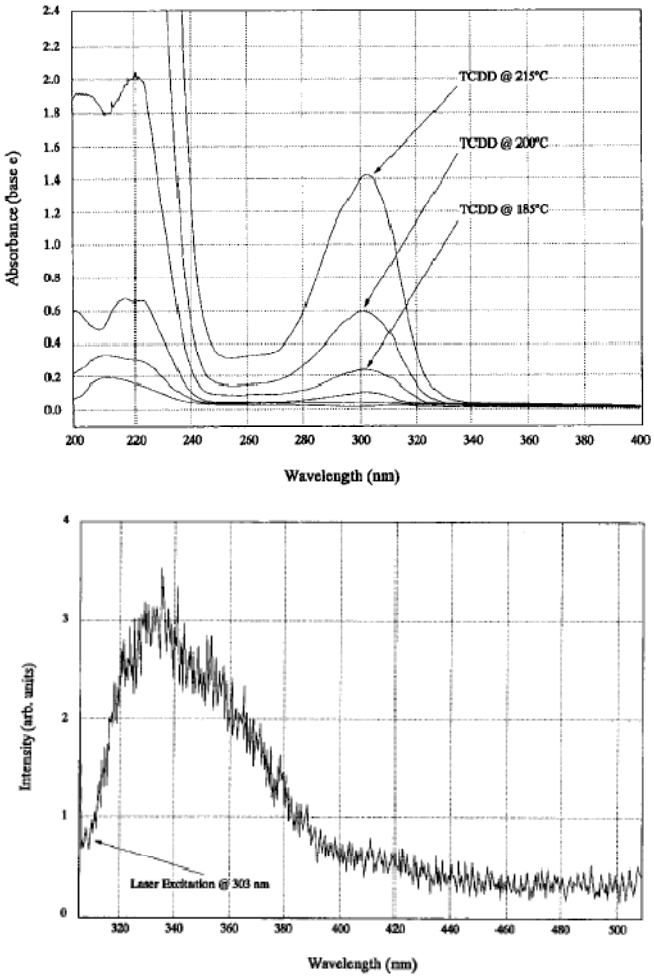



Figura 5-6: Spettro di assorbimento in funzione della temperature (in alto) e spettro di fluorescenza dispersa (in basso) della 2,3,7,8-TCDD a 170 °C (Funk et al., 1995)

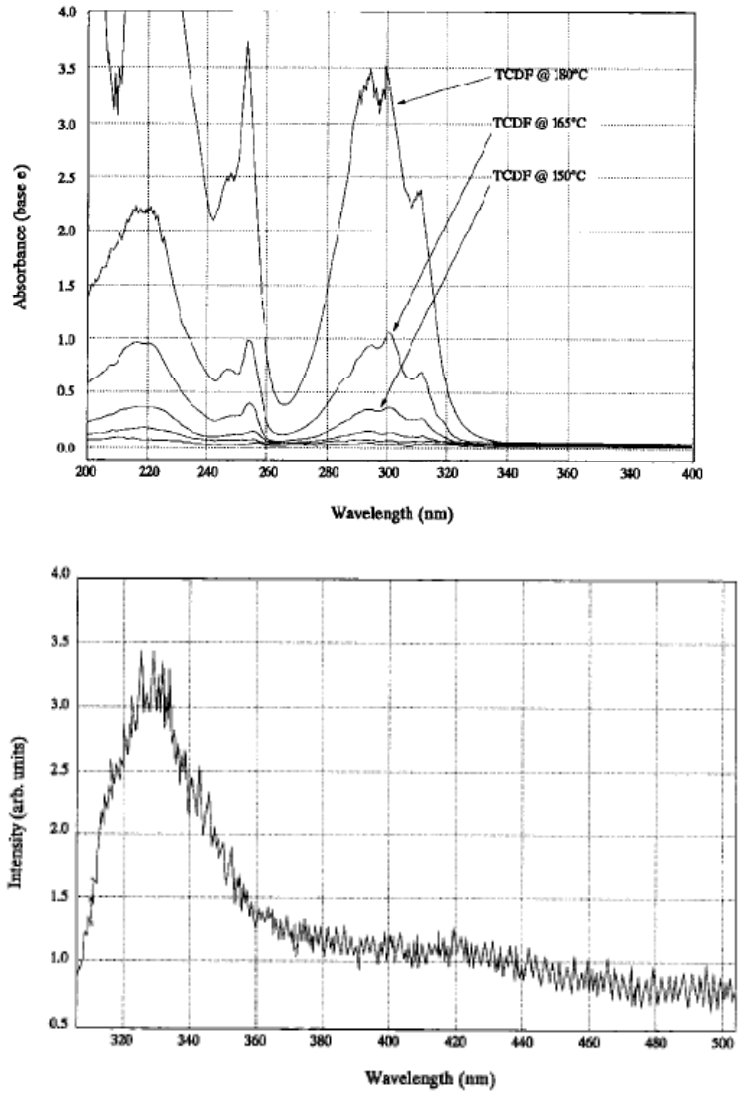



Figura 5-7: Spettro di assorbimento (in alto) e spettro di fluorescenza dispersa (in basso) della 2,3,7,8-TCDF a 120°C (Funk et al., 1995)

Nella Figura 5-6 sono riportati lo spettro di assorbimento UV e lo spettro di fluorescenza della 2,3,7,8-TCDD. Lo spettro mostra la simmetria a specchio tipica dei composti aromatici (lo spettro di emissione è l'immagine speculare dello spettro di assorbimento). Il tempo di vita di fluorescenza dopo eccitazione a 303 nm è stato calcolato essere di 10 ns.
Nella Figura 5.7 è invece riportato lo spettro di assorbimento UV e lo spettro della fluorescenza dispersa del 2,3,7,8-TCDF dopo eccitazione a 303 nm; come nel precedente caso, che il picco di fluorescenza è vicino a 330 nm.
Analizzando lo spettro di emissione di fluorescenza della Octacloro-dibenzo-p-diossina (OCDD) si nota (Figura 5-8) che lo spettro di fluorescenza mostra un red shift rispetto alle diossine e ai furani tetrasostituiti come risultato della clorurazione totale della molecola.
Il rilevamento in continuo delle diossine sfruttando la metodica LIF può essere effettuato se la resa quantica di fluorescenza è sufficientemente alta e se essa non viene diminuita da processi di intersystem crossing o di quenching.

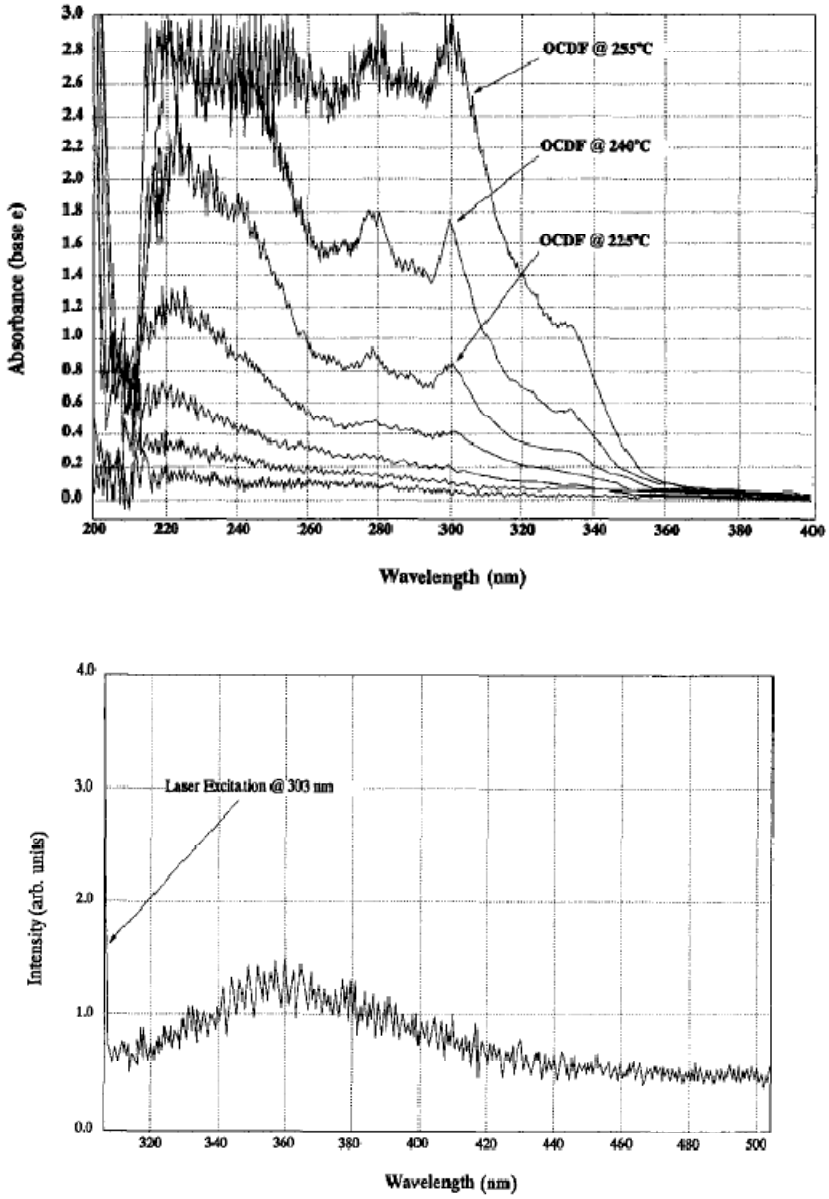



Figura 5-8: Spettro di assorbimento (in alto) e spettro di fluorescenza dispersa (in basso) della OCDD a 120°C (Funk et al., 1995)

Un ulteriore strategia, condotta dal gruppo di Shinozaki, è stata quella di accoppiare spettroscopia di assorbimento ad alta risoluzione con la spettroscopia di fluorescenza laser (Shinozaki, 1999). Sono stati registrati spettri di assorbimento per alcune specie di diossine nel medio infrarosso usando uno spettrometro FT-IR. Per il monitoraggio in tempo reale sono state effettuate misure mediante LIF di PCDD e PCDF nelle regioni UV-VIS tra 200 e 400 nm.
In alcuni dei più recenti studi è stata presa in considerazione la possibilità di utilizzare lasers a picosecondo per la rilevazione dei PCDF. Sono stati misurati i tempi di vita di fluorescenza del dibenzofurano (DF) e del monoclorodibenzofurano (MDF) usando un laser a coloranti a picosecondi distributed-feedback ed un fotomoltiplicatore microchannel-plate (Figura 5-9). I tempi di vita di fluorescenza misurati sono stati di 10,8 ns per il MDF e 1 ns per il DF, testimonianza del fatto la presenza dell'atomo di cloro determina la riduzione della resa quantica di fluorescenza attraverso un processo di intersystem crossing (D.Q. Hoa et al., 2006).

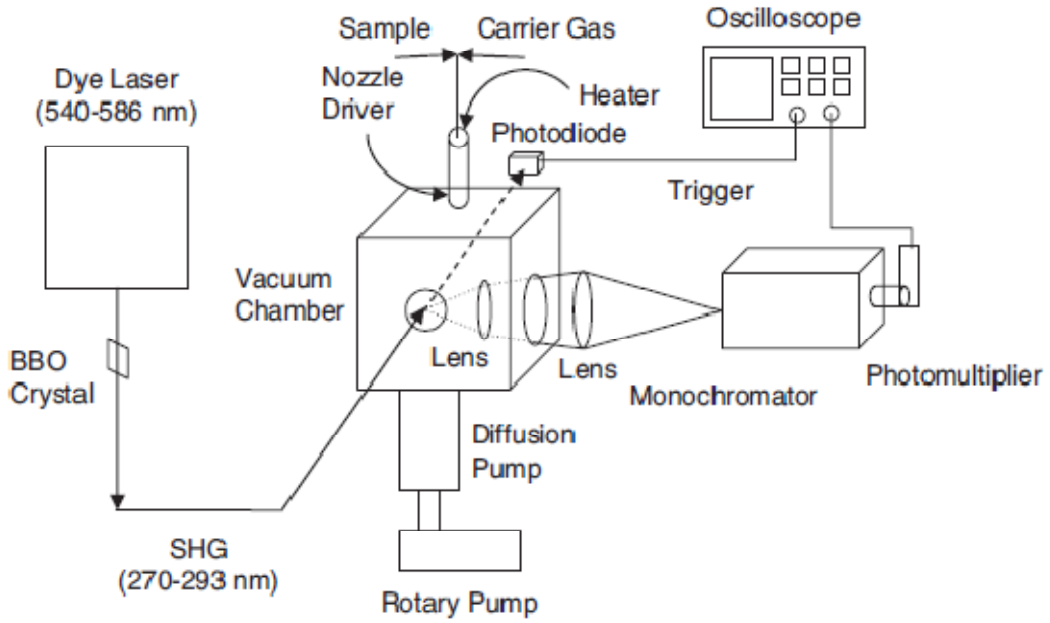



Figura 5-9: Schema dell'apparato strumentale utilizzato per la determinazione del tempo di vita del DF e del MDF (D.Q. Hoa et al., 2006)

## *5.2 $H_2S$*

L'acido solfidrico (o idrogeno solforato, nome IUPAC solfuro di diidrogeno) è un acido debole, diprotico, gas incolore a temperatura ambiente, contraddistinto dal caratteristico odore di uova marce; la sua formula bruta è $H_2S$, il suo numero CAS è 7783-06-4 (il **numero CAS** è un identificativo numerico che individua in maniera univoca una sostanza chimica) .
L'angolo tra i legami tra gli atomi di idrogeno e lo zolfo è 92,1°.
L'$H_2S$ è usato nel trattamento di sodio solforato e tiofeni. E' usato nelle industrie chimiche per la passivazione di acciai al ferro e carbonio contro la corrosione in processi in cui sono presenti sali. E' anche usato usato per calibrare analizzatori di tracce di gas nel monitoraggio di emissioni ambientali, industriali, e come as balance gas in alcune miscele di calibrazione.
In natura l'acido solfidrico si forma per decomposizione delle proteine contenenti zolfo da parte dei batteri, si trova pertanto nei gas di palude, nel petrolio greggio e nel gas naturale. È, insieme ai mercaptani, il responsabile dello sgradevole odore delle feci e delle flatulenze.
Piccole tracce di $H_2S$ sono presenti nel petrolio greggio, ma il gas naturale ne può contenere oltre il 90%. Circa il 10% delle emissioni totali di $H_2S$ è dovuto ad attività umana, in particolare a processi di raffinazione di combustibile.
L'acido solfidrico è anche il sottoprodotto di alcune attività industriali quali l'industria alimentare, la depurazione delle acque tramite fanghi, la produzione di coke, la concia dei pellami e la raffinazione del petrolio.
Data la sua natura acida, reagisce con gli alcali ed intacca i metalli. In presenza di aria umida è uno dei pochi acidi capaci di aggredire l'argento, che si copre in sua presenza di una patina nera di solfuro d'argento.
La presenza di acido solfidrico (o di ioni solfuro) viene rilevata per reazione con acetato di piombo, con il quale il solfuro reagisce formando solfuro di piombo, nero ed insolubile.

$$(CH_3COO)_2Pb + H_2S \rightarrow 2CH_3COOH + PbS \downarrow$$

Utilizzando la tioacetammide, è possibile produrre acido solfidrico in situ, per idrolisi con acqua calda. L'$H_2S$ è solubile in $CS_2$, metanolo, acetone ed è molto solubile in alcanoalamine???

(alkanolamine)
L'acido solfidrico è estremamente velenoso. Una prolungata esposizione può essere mortale.

Tabella 13: Compatibilità con i materiali

| | |
|---|---|
| METALLI | |
| Alluminio | Compatibile ma corrosivo in presenza di mistura |
| Ottone | Non compatibile |
| Rame | Non compatibile |
| Acciai al carbonio | Compatibile ma corrosivo in presenza di acqua. Rischio di EMBRITTLEMENT da Idrogeno |
| Acciai inossidabili | Compatibile ma corrosivo in presenza di acqua. Eccetto che per "hight quality stainless steel". Rischio di EMBRITTLEMENT da Idrogeno |
| PLASTICHE | |
| Politetrafluoroetilene (PTFE) | Compatibile |
| Policlorotrifluoroetilene (PCTFE) | Compatibile |
| polivinildenfluoruro (PVDF) (KYNAR™) | Compatibile |
| Poliammidi (PA) (NYLON™) | Compatibile |
| Polipropilene (PP) | Interazione sconosciuta |
| ELASTOMERI | |
| Gomma butilica (isobutene - isoprene) (IIR) | Accetabile ma con Perdita significativa di massa dovuta a desorbimento o reazione chimica |
| Gomma nitrile (NBR) | Non raccomandato. Perdita significativa di massa dovuta a desorbimento o reazione chimica |
| Cloroprene (CR) | Non raccomandato. Perdita significativa di massa dovuta a desorbimento o reazione chimica |
| Clorofluorocarburi, gomma fluorata (FKM) (VITON™) | Non raccomandato. Perdita significativa di massa dovuta a desorbimento o reazione chimica |
| Silicio (Q) | Non raccomandato. Perdita significativa di massa dovuta a desorbimento o reazione chimica |
| etilene-propilene-diene (EPDM) | Compatibile |
| LUBRIFICANTI | |
| Lubrificanti a base di idrocarburi | Non raccomandato, il gas contamina il materiale. |
| Lubrificanti a base di fluorocarburi | Non raccomandato, il gas contamina il materiale. |

**Indicazioni di sicurezza e frasi di rischio**
Limiti di esplosione: 4,3 - 45,5% vol.
Temperatura di autoignizione: 543 K (270°C)

frasi R**: R 12-26-50**
frasi S**: S 1/2-9-16-28-36/37-45-61**
Generalmente l'$H_2S$ è corrosivo in presenza di acqua

### 5.2.1 Dati generali: proprietà fisiche, termiche, ecc.

Tabella 14: Proprietà fisico-chimiche della molecola di $H_2S$

| | |
|---|---|
| Massa molecolare | 34,08 g/mol |
| Costante di dissociazione acida a 298 K | $K_1$: $9,6 \cdot 10^{-8}$<br>$K_2$: $1,3 \cdot 10^{-14}$ |
| Temperatura di fusione | 187 K (-86°C) |
| Calore latente di fusione (1,013 bar, al punto triplo) | 69.75 kJ/kg |
| Temperatura di ebollizione (1.013 bar) | 213 K (-60,2°C) |
| Densità in fase liquida (1.013 bar al punto di ebollizione) | 914.9 kg/$m^3$ |
| Equivalente liquido/gas (1.013 bar e 15 °C) | 638 vol/vol |
| Densità in fase gassosa (1.013 bar al punto di ebollizione )<br>(1.013 bar e 15 °C )<br>(1.013 bar e 298,15 K) Condizioni Standard | 1,93 kg/$m^3$<br>1,45 kg/$m^3$<br>1,54 kg/$m^3$ |
| Fattore di compressibilità (Z) (1.013 bar e 15 °C) | 0.9915 |
| Gravita specifica (per l'aria = 1) (1.013 bar e 15 °C) | 1.189 |
| Volume specifico (1.013 bar and 21 °C) | 0.699 $m^3$/kg |
| Calore specifico a pressione costante (Cp) (1 bar and 25 °C) | 0.034 kJ/(mol.K) |
| Viscosità (1.013 bar e 0 °C) | 0.0001179 Poise |
| Conducibilità termica (1.013 bar e 0 °C) | 12.98 mW/(m.K) |
| Calore latente di vaporizzazione (1.013 bar al punto di ebollizione) | 547.58 kJ/kg |
| Tensione di vapore a 294 K<br>a 323 K | $1,82 \cdot 10^6$ Pa<br>$3,65 \cdot 10^6$ Pa |
| Punto critico | 373,5 K (100,4°C), 9.01 $10^6$Pa |
| Indice di rifrazione | 1.000644 (0 °C) |
| Entalpia di formazione $\Delta_f H^0$ (kJ·$mol^{-1}$) | -20,6 |
| Energia libera di formazione $\Delta_f G^0$ (kJ·$mol^{-1}$) | -33,4 |
| Entropia molare $S^0_m$(J·$K^{-1}mol^{-1}$) | 205,8 |
| Calore Specifico (Wikipedia Inglese ignote le condizioni) | 1.003 J/g K |
| Solubilità in acqua (293 K)<br>(313 K) | 4,0 g/l<br>2,5 g/l |

### 5.2.2 Proprietà spettroscopiche

La molecola di acido solfidrico è presente con alcuni isotopi stabili (Tabella 15).

Tabella 15: Abbondanza isotopica dell'$H_2S$

| Isotopo | Massa (ua) | Abbondanza |
|---|---|---|
| $H^{32}SH$ | 33.987720 | 0.94988400 |
| $H^{34}SH$ | 35.983517 | 0.04213690 |
| $H^{33}SH$ | 34.987106 | 0.00749766 |

L'$H_2S$ presenta essenzialmente diverse "macro bande"; le principali sono situate nelle seguenti regioni (in $cm^{-1}$): 0- 600, 1000-1600, 2200-3100, 3600-4256 (Figura 5-10 e Figura 5-12); 4471–5600 5700- 6700, 7050-8050, 9380- 10300, 10750- 11330 (Figura 5-11 e Figura 5-13).

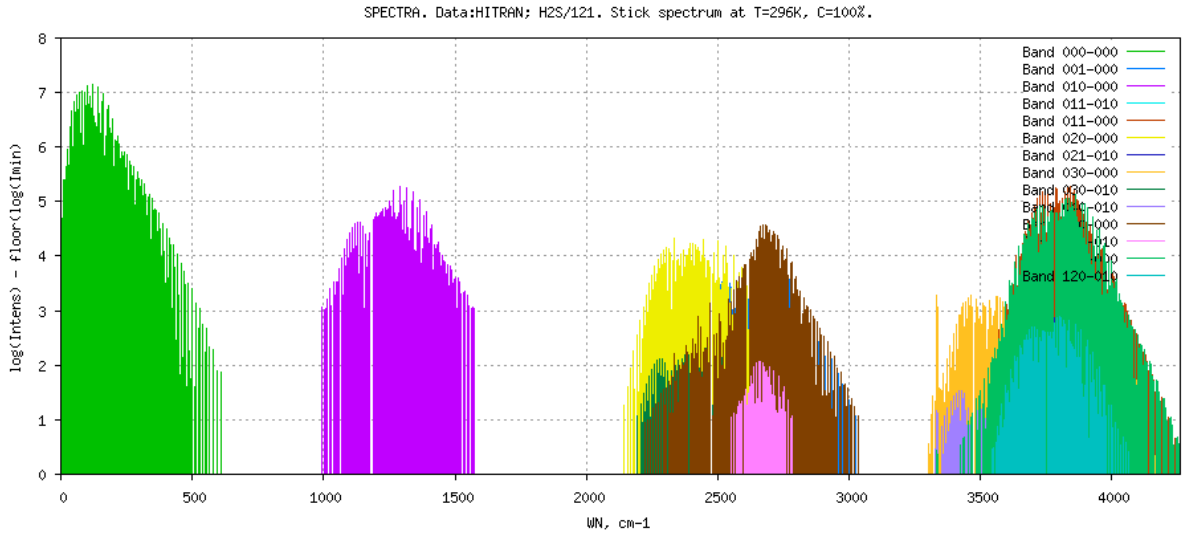



Figura 5-10: Intensità e posizione delle righe dell'$H_2S$ tra 0 e 4250 $cm^{-1}$.

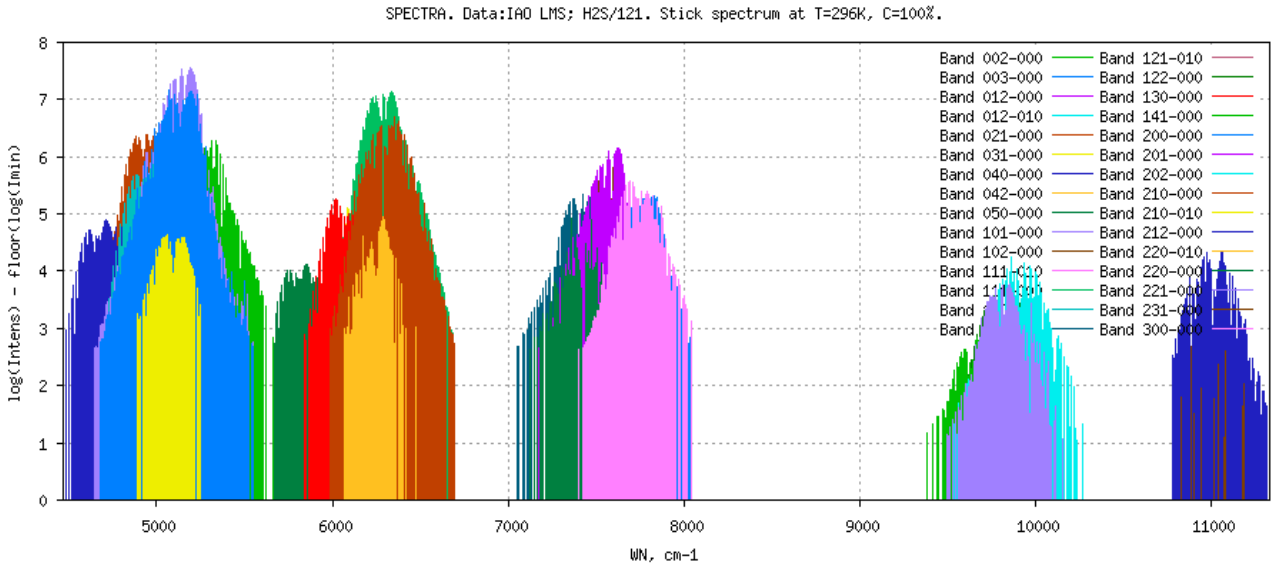



Figura 5-11: Intensità e posizione delle righe dell'$H_2S$ tra 4470 e 11330 $cm^{-1}$.

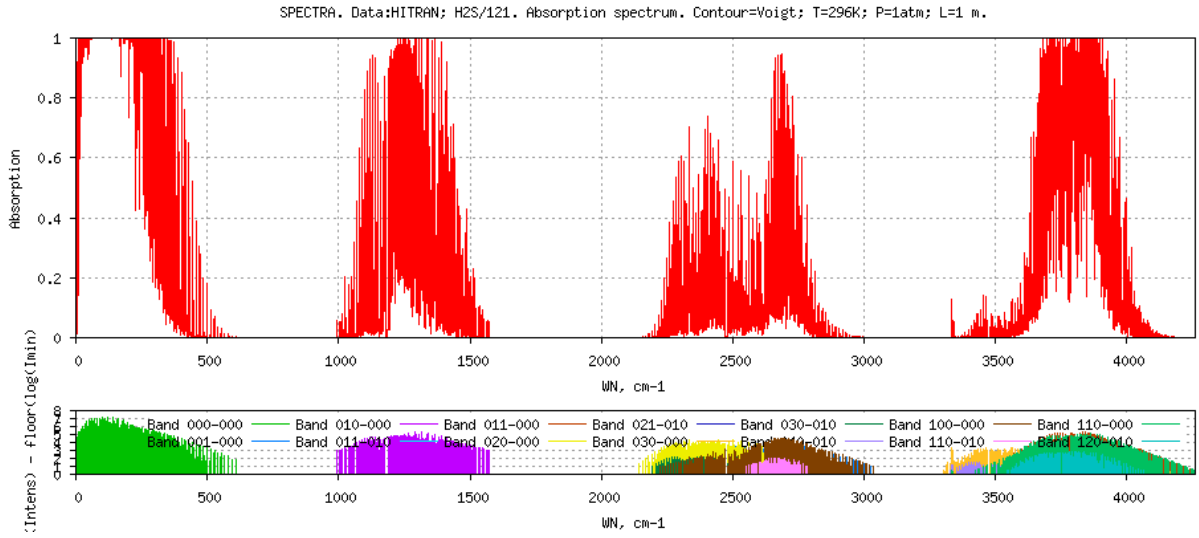



Figura 5-12: Assorbimento delle righe dell'$H_2S$ tra 0 e 4250 $cm^{-1}$

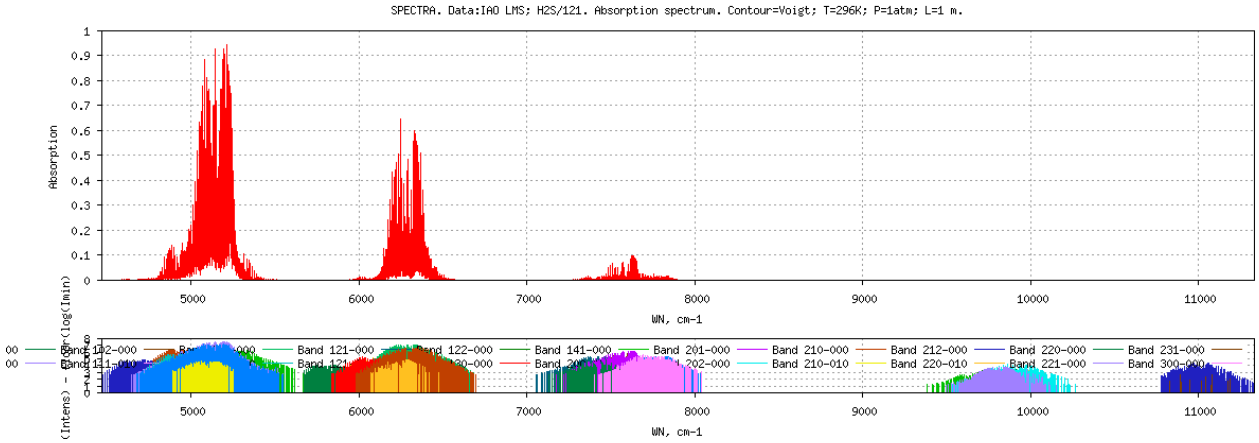



Figura 5-13: Assorbimento delle righe dell'$H_2S$ tra 4470 e 11330 $cm^{-1}$

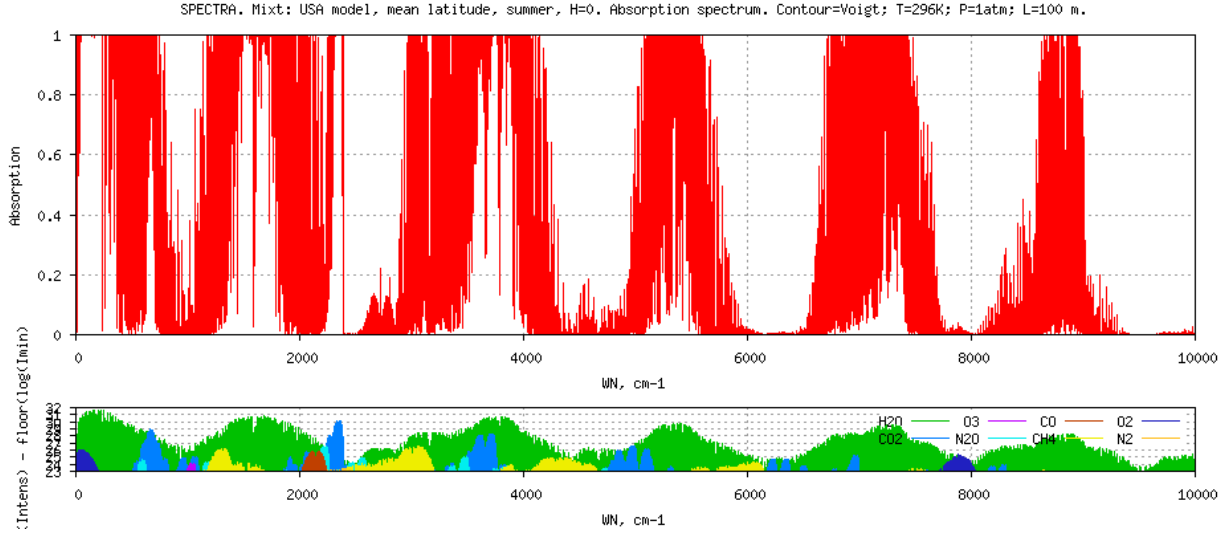



Figura 5-14: Assorbimento dell'aria tra 0 e 10.000 $cm^{-1}$

Osservando le Figura 5-10, Figura **5-11**, Figura **5-12**, Figura **5-13** sembrerebbe che ci siano zone in cui si possa operare senza problemi. In realtà, queste immagini sono state simulate con 1 atm di $H_2S$, quindi siamo in condizioni decisamente lontane da quelle in cui si opera normalmente, in cui le pressioni di $H_2S$ sono molto minori. Lo spettro di assorbimento dell'aria è riportato nella Figura 5-14. Si confrontino a tale scopo invece le Figura 5-15 eFigura **5-16**, in cui sono stati simulati uno spettro di aria (1 atm) e uno di aria con 100 ppm di $H_2S$ (0.1 atm). Come si può vedere dal confronto, effettuato a pressioni diverse e con una concentrazione molto elevata di $H_2S$, le righe dell'$H_2S$ sono sepolte dalle altre righe (soprattutto acqua).

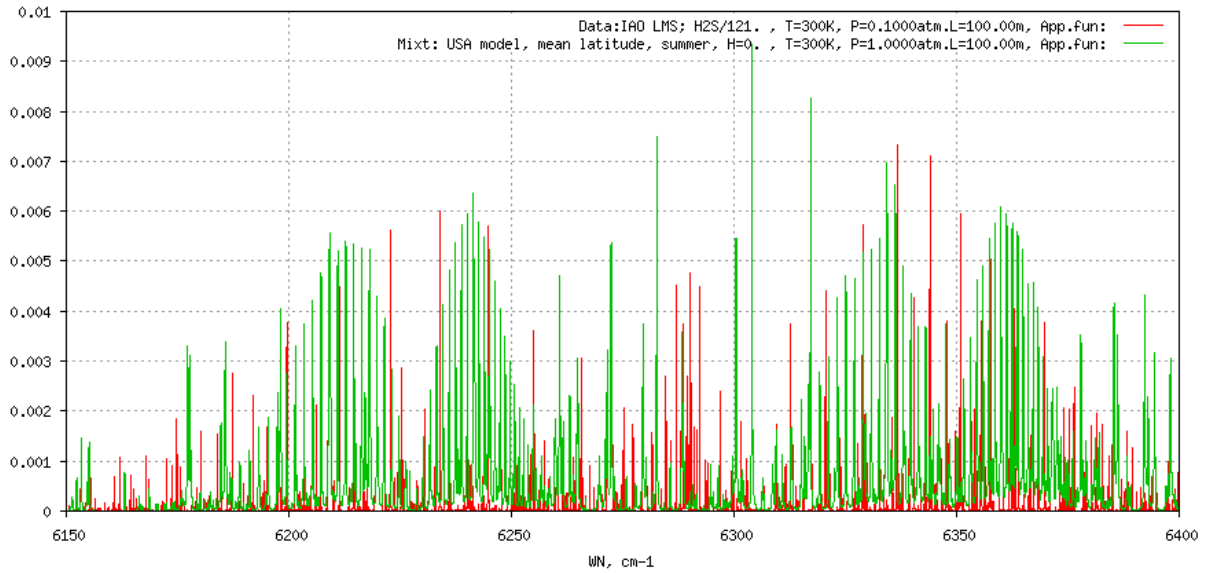



Figura 5-15: Confronto tra l'assorbimento di 1 atm di aria (verde) e 0.1 di $H_2S$ (100 ppm, in rosso) tra 6150 e 6400 $cm^{-1}$

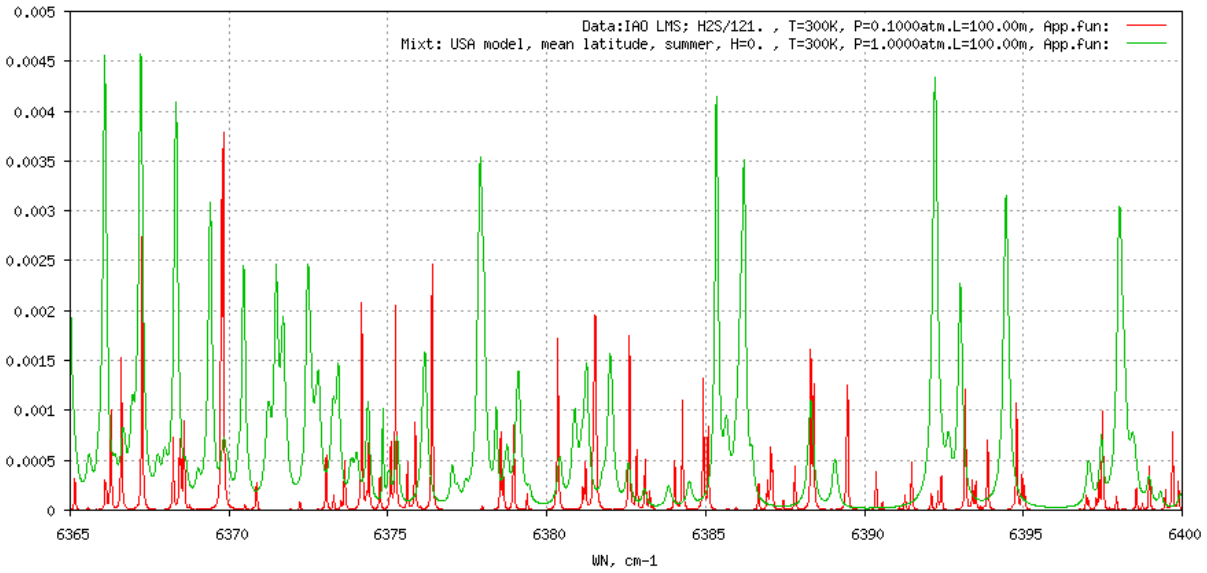



Figura 5-16: Confronto tra l'assorbimento di 1 atm di aria (verde) e 0.1 di $H_2S$ (100 ppm, rosso) tra 6335 e 6400 $cm^{-1}$

# 6 Strumentazione attuale (certificata e non)

## *6.1 Diossine: campionamento e determinazione analitica*

Quando si vuole valutare il livello di contaminazione ambientale da parte di diossine e di furani, è necessario scegliere l'appropriata matrice ambientale sulla base delle loro proprietà chimico-fisiche che, come abbiamo visto, regolano la loro distribuzione nell'ambiente. Se si vuole controllare un terreno, è necessario campionare la parte superficiale (Top-soil) identificabile nei primi 10 centimetri, previa rimozione della parte vegetale, anziché gli strati inferiori. Se esiste il sospetto della presenza di rifiuti interrati, allora è necessario procedere a campionare anche gli strati inferiori. Nel caso di studi di diffusione di diossine attraverso la ricaduta da emissioni puntiformi (ciminiere di impianti industriali), dopo aver individuato i punti di massima ricaduta, è necessario campionare lo strato superficiale di prati incolti, dopo rimozione dell'erba, anziché il terreno di campi arati (dove evidentemente c'è stato un rimescolamento della matrice e dell'eventuale inquinante) o il terreno all'interno di boschi. In quest'ultimo caso convivono due meccanismi contrastanti: da una parte le foglie sovrastanti degli alberi impediscono una deposizione efficace (loro stesse funzionano da depositori), dall'altra parte un eventuale positività di contaminazione non è distinguibile dalla conseguenza di un incendio boschivo verificatosi nella zona anche in anni precedenti.

Se si vuole verificare il livello di contaminazione di ecosistema acquatico, invece, piuttosto che ricercare PCDD e PCDF nella matrice acqua, è necessario valutare la loro presenza nel sedimento. Il campionamento di un sedimento non di facile realizzazione e molto è lasciato all'esperienza dell'operatore tecnico. Tuttavia, se si vuole valutare una contaminazione recente nel tempo, è necessario come prima cosa individuare una zona di "calma" all'interno del corpo idrico oggetto del controllo. In tali zone, individuabili in anse di un fiume, o in zone immediatamente a valle di un ostacolo, come il pilone di un ponte, si deposita il sedimento soprattutto dopo un episodio di piena. Con l'ausilio di un contenitore tipo beaker, in metallo o in teflon, si preleva il sedimento dal fondo del corpo idrico e, trasferito su un setaccio avente le maglie da 2 millimetri, si scarta il materiale avente granulometria maggiore e, dopo decantazione, si scarta l'acqua. Il sedimento così campionato con granulometria inferiore a 2 millimetri, costituisce il nostro campione.

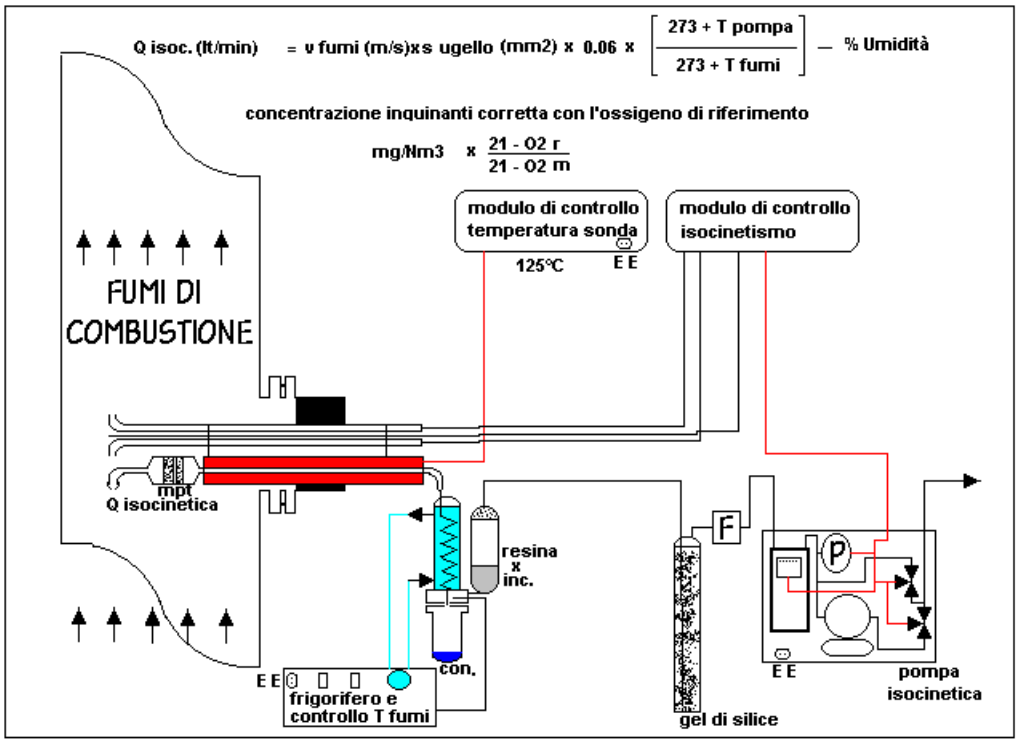


Figura 6-1: Campionamento nei fumi di combustione

Il campionamento di microinquinanti organici alle emissioni gassose di impianti industriali, e in particolare di impianti di termovalorizzazione, è una procedura piuttosto complessa e può essere condotta essenzialmente in tre modi diversi, tutti condotti comunque in condizioni di "isocinetismo". I tre dispositivi di campionamento sono ben descritti dal metodo ufficiale UNI EN 1948-I:2006: nella Figura 6-1 è schematizzato il dispositivo con la sonda riscaldata con la modalità della "filtro-condensazione", che forse è la linea di prelievo più utilizzata.

### 6.1.1 Prelievo di polveri in isocinetismo continuo

Nella Figura 6-1 la filtrazione del particolato contenuto nei fumi, avviene all'interno del camino mediante un filtro (o un ditale) in fibra di vetro e capace di trattenere particelle fino ad almeno 0,45 μm di diametro. Questa disposizione è possibile se la temperatura dei fumi è superiore di almeno 10 °C rispetto alla temperatura di rugiada dei fumi (temperatura alla quale l'umidità contenuta nei fumi condensa), e/o inferiore a 125 °C. Se il valore della temperatura non è compreso all'interno di questo intervallo, è necessario filtrare all'esterno del camino, riscaldando il sistema filtrante ad una temperatura inferiore a 125 °C e comunque tale da evitare condensazioni del vapore.
La maggior parte delle diossine emesse attraverso i fumi di un processo di combustione, si trovano adsorbite sulle particelle solide leggere (Fly ash), per questo motivo il campionamento deve essere condotto in maniera da "catturare" il materiale particolato in maniera rappresentativa. Questo è possibile se i fumi emessi dall'impianto vengono aspirati attraverso la linea di prelievo senza perturbare il sistema; per realizzare in pratica questa condizione, bisogna che la velocità dei fumi che attraversano la linea di prelievo sia la stessa di quella dei fumi (isocinetismo), come schematizzato nella Figura 6-2:

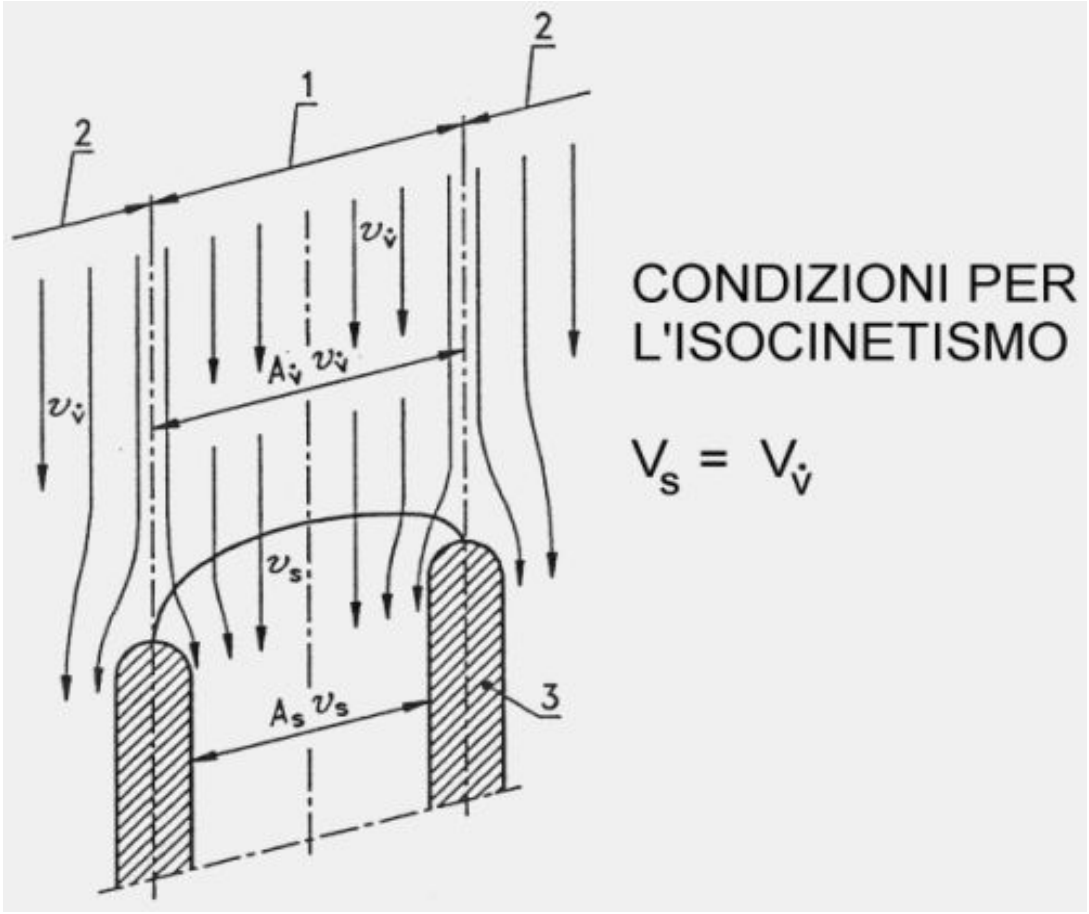



Figura 6-2: Condizioni per l'isocinetismo

Nel caso di campionamenti da effettuarsi per il controllo della qualità dell'aria, sono state proposte diverse tecniche di campionamento. Una di queste è basata sulla raccolta di deposizioni secche e/o umide, mediante campionatori passivi detti deposimetri, da collocarsi nei punti di massima ricaduta dei fumi derivanti da una fonte emissiva puntiforme (ciminiera), continua e durevole nel tempo. Questa tecnica di campionamento e controllo è stata adottata con successo, per il monitoraggio della Laguna di Venezia, dove è inserito il polo industriale di Porto Marghera. Con questa tecnica di campionamento è stato possibile distinguere zone di ricaduta delle emissioni di origine industriale da quelle derivanti da processi di combustione di biomasse. Un altro tipo di campionamento adottabile anche nel caso di emissioni diffuse e limitate nel tempo (incendi ed altri processi occasionali),è quello basato sul prelievo di un grande volume di aria mediante pompe di aspirazione ad alto volume. Con questo strumento è possibile campionare volumi d'aria di migliaia di metri cubi nelle 24 ore; gli inquinanti presenti anche in bassa concentrazione, vengono intrappolati e accumulati in appositi sistemi filtranti costituiti da resine di varia natura come PUF (PolyUrethaneFoam) o resine Amberlite (XAD-2, o equivalente). Anche se le concentrazioni nell'aria campionata sono basse, la quantità di contaminante contenuta in migliaia di metri cubi diventa sufficiente per raggiungere la sensibilità analitica.

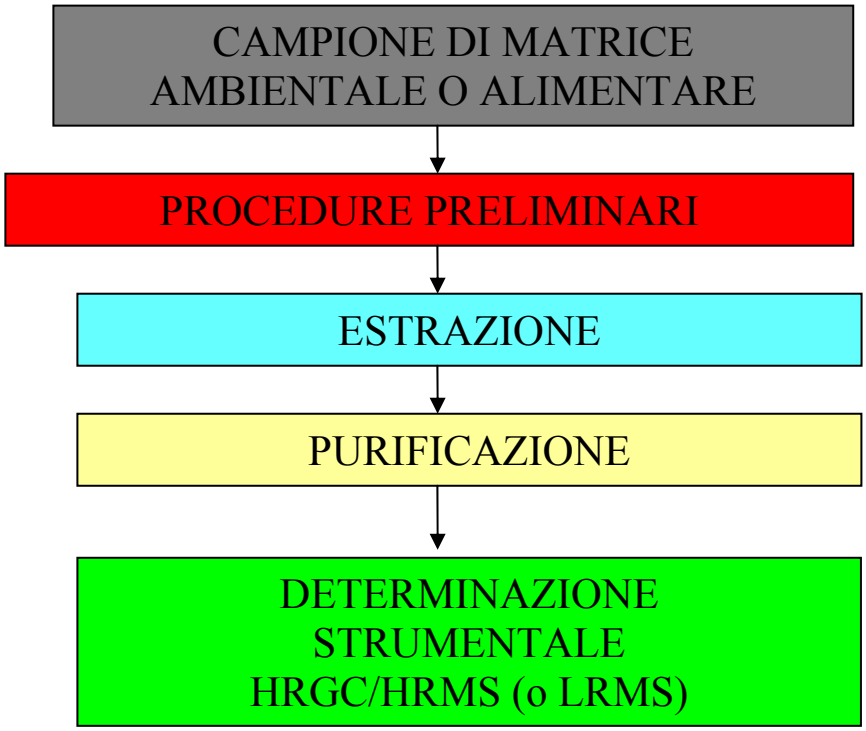



Figura 6-3: Procedimento analitico per la determinazione di contaminanti

Per quanto riguarda la determinazione di PCDD e di PCDF, il processo analitico è comune a quello seguito per la determinazione di molti contaminanti organici come PCB, IPA, etc…. Il procedimento analitico è riassumibile come riportato nella Figura 6-3.
Le procedure preliminari da effettuarsi sull'aliquota del campione sottoposta all'analisi, possono variare a seconda del tipo di matrice. Se la matrice è di tipo alimentare prima di iniziare le procedure analitiche, è necessario eliminare l'acqua legata contenuta nel campione, in quanto la sua presenza non rende efficace il processo di estrazione del materiale lipidico all'interno del quale ricerchiamo le diossine (e i PCB). L'eliminazione dell'acqua si ottiene o trattando il campione con solfato di sodio anidro, oppure, attraverso un processo di liofilizzazione. Se la matrice è di natura

ambientale e solida, prima di qualsiasi procedimento, va essiccata all'aria, o in stufa a 40÷50 °C, e quindi macinata (se necessario) e setacciata al vaglio di 2 millimetri.
La prima operazione preliminare che viene solitamente effettuata, è quella dell'aggiunta di una quantità nota di una soluzione di riferimento contenente alcuni congeneri di diossine e di furani costituiti da atomi di carbonio aventi una massa atomica di 13 ($^{13}C$), che saranno dunque distinguibili da quelli naturali presenti nel campione. Questa operazione di aggiunta dell'inquinante che si vuole determinare analiticamente, contenente uno o più isotopi, prende il nome di "Diluizione isotopica" e si rende quasi indispensabile quando si vogliono ricercare quantità infinitesime di una sostanza in un qualsiasi campione.
L'aliquota di campione da analizzare deve essere posta all'estrazione con un solvente organico o con altri sistemi capaci di estrarre le PCDD ed i PCDF dalla matrice; a seconda della matrice bisogna operare un pretrattamento come riassunto nella Tabella 16:

Tabella 16: Pretrattamenti di vari tipi di campioni

| MATRICE | PRETRATTAMENTO | MOTIVO |
|---|---|---|
| Terreno argilloso | Acqua o acido forte | Rendere gli strati dell'argilla accessibili al solvente |
| Ceneri leggere (Fly ash) | Acido solforico, o fosforico, o cloridrico, o acetico,concentrati | Rendere gli strati interni delle particelle accessibili al solvente |
| Terreno siliceo (sabbia) | Nessuno | - |
| Solido contenente residui carboniosi | Acido solforico, o fosforico, o cloridrico, o acetico,concentrati | Rendere gli strati interni delle particelle accessibili al solvente |
| Acqua contenente sedimento | Filtrazione | L'acqua filtrata ed il solido vengono estratti separatamente con solventi e tecniche diverse |
| Vegetali | Asportazione con acqua in bagno ad ultrasuoni della polvere depositata e successiva filtrazione | L'acqua filtrata ed il solido vengono estratti separatamente con solventi e tecniche diverse |

Nella Figura **6-4**, nel caso della particella di polvere da inceneritore, si è voluto far notare come la diluizione isotopica in alcuni casi, non riproduce fedelmente la situazione nella quale si trova l'inquinante "nativo": le diossine marcate, in questo caso, vengono adsorbite negli strati esterni della particella. La figura riportata, compresa quella della particella di argilla, è soltanto un'ipotesi proposta, ma sembra essere confermata da diversi dati sperimentali.

Dopo le operazioni preliminari descritte, la seconda operazione da effettuare è quella dell'estrazione; le tecniche variano a seconda della matrice e della strumentazione di cui un laboratorio dispone. Nella Tabella **17** sono riassunte le principali tecniche estrattive.

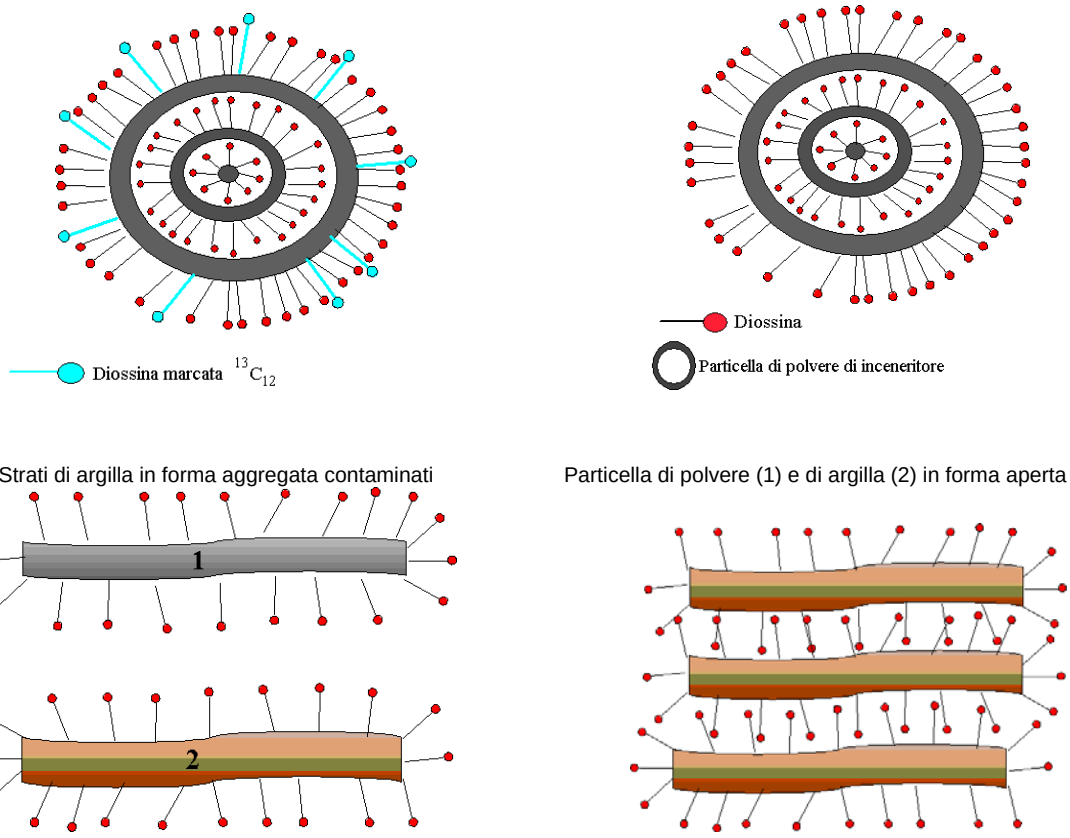



Figura 6-4: Problemi legati alla diluizione isotopica

Le tecniche estrattive proposte nella Tabella **17** per le matrici solide, sono valide anche per le matrici alimentari; in questo caso specifico, comunque, lo scopo dell'estrazione è quello di recuperare la parte grassa dell'alimento, all'interno del quale sono contenute (se presenti) le diossine, i furani, e tutte le sostanze liposolubili quali PCB, ed altre.
Dopo l'aggiunta di solfato di sodio anidro, per eliminare l'eventuale presenza di acqua, l'estratto ottenuto viene concentrato a piccolo volume con vari strumenti tra i quali l'evaporatore rotante è di gran lunga il più diffuso, a causa della sua semplicità e relativo basso costo. Un altro dispositivo utile può essere l'evaporatore centrifugo che offre il vantaggio di concentrare in maniera automatica, più estratti contemporaneamente, ma lo svantaggio di essere più costoso. Tutti questi sistemi sono abbastanza rapidi e basano la loro velocità di evaporazione, sull'effetto del vuoto unito al riscaldamento della soluzione e alla rotazione del contenitore.
Un altro sistema molto usato per evaporare il solvente dell'estratto, è quello basato su un flusso di azoto all'interno della soluzione; per trascinamento tramite saturazione, il gas inerte utilizzato allontana il solvente dal contenitore dell'estratto.
L'estratto purificato viene sottoposto ad un processo di purificazione abbastanza complesso che può essere condotto con sistemi manuali o con sistemi automatici. Entrambi i sistemi utilizzano delle colonne cromatografiche, variabili per composizione sulla base delle sostanze interferenti che è necessario eliminare. Questa è una fase piuttosto critica dell'intero processo analitico: maggiore è il grado di purezza dell'estratto che analizzeremo strumentalmente, e maggiore sarà l'accuratezza del risultato e la sensibilità dell'intero processo analitico.

Tabella 17: Principali tecniche di estrazione

| MATRICE | TECNICA DI ESTRAZIONE | NOTE |
|---|---|---|
| Solida (Terreni, Sedimenti, Fly ash, etc) | Soxhlet | È la tecnica più semplice e meno costosa e, spesso, la più efficace, ma richiede tempi lunghi |
| Solida (Terreni, Sedimenti, Fly ash, etc) | ASE (Accelerated Solvent Extraction) | E' una tecnica strumentale automatica con rese di estrazione simili al Soxhlet, comporta risparmio di solvente e, soprattutto di tempo. Un po' costoso lo strumento ed i materiali consumabili |
| Solida (Terreni, Sedimenti, Fly ash, etc) | Ultrasuoni | E' una tecnica poco costosa, abbastanza rapida, ma con rese di estrazioni inferiori. Si può applicare con successo in matrici solide di natura prevalentemente silicea come sedimenti marini, etc. |
| Liquida (Acque superficiali, sotterranee, di scarico, percolati, etc… | Liquido-liquido | E' la tecnica più semplice, efficace e meno costosa. Spesso è abbastanza rapida da eseguire ma è una tecnica manuale |
| Liquida (Acque superficiali, sotterranee, di scarico, percolati, etc… | SPE (Solid Phase Extraction) | E' una tecnica strumentale automatica con rese di estrazione sufficientemente elevate. Ha lo svantaggio di essere lenta e abbastanza costosa |

Alcuni materiali utilizzati per il processo di purificazione sono elencati nella Tabella 18

Tabella 18: Materiali usati per la purificazione

| TIPO DI TECNICA | COLONNA CROMATOGRAFICA | INTERFERENTI ELIMINATI |
|---|---|---|
| Manuale | Silice + acido solforico concentrato | Sostanze organiche basiche varie |
| Manuale | Allumina basica + idrossido di sodio + solfito di sodio | Sostanze organiche acide, zolfo |
| Manuale | Multistrato | Sostanze organiche acide e basiche, zolfo |
| Manuale | Allumina basica ICN, Super I | PCB, idrocarburi |
| Manuale | Carbone attivo | Idrocarburi |
| Automatica | Esclusione molecolare (Gel Permeation) | Molecole di diverse dimensioni molecolari |
| Automatica | Varie (Power Prep) | Sostanze organiche acide, basiche, idrocarburi, PCB e altro. |

La colonna multistrato indicata in tabella può essere composta da diversi materiali; una composizione che qui viene proposta è schematizzata nella Figura 6-5.

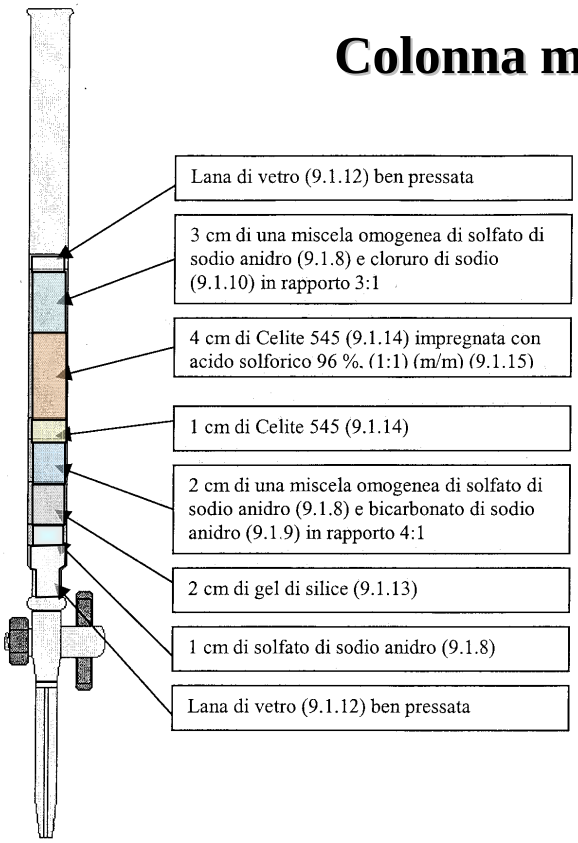



Figura 6-5: Possibile composizione di una colonna multistrato

Per separare i PCB, e altre sostanze non polari come gli idrocarburi, dalle diossine si utilizza una colonna di allumina basica (Figura 6-6).

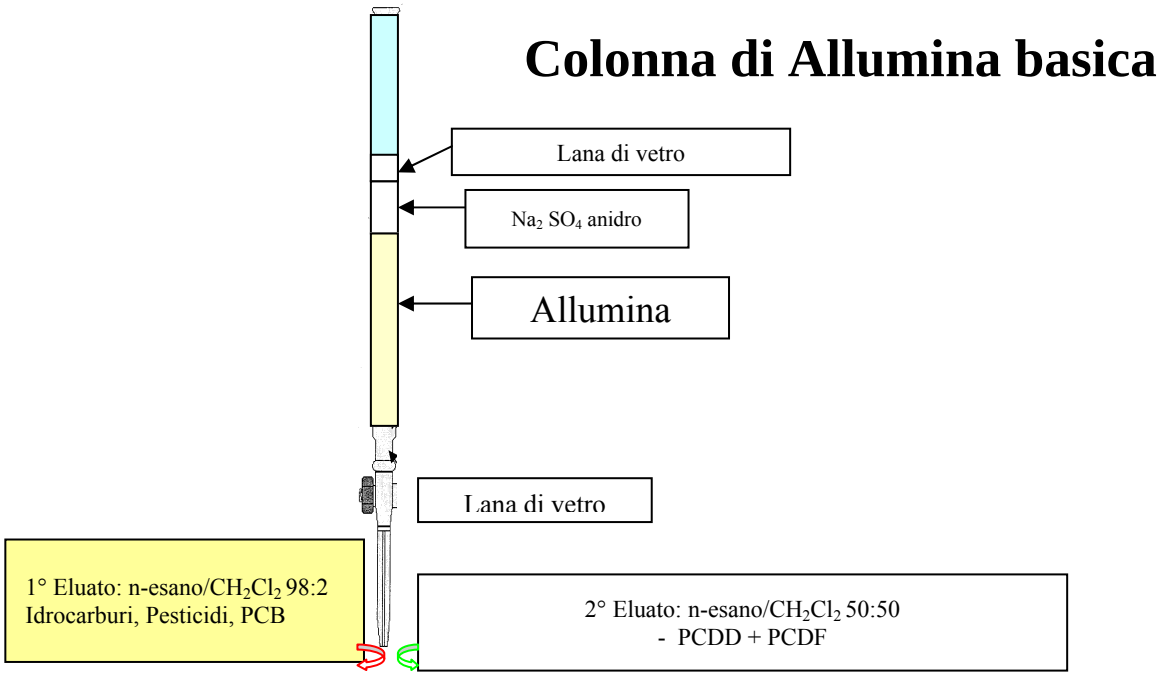



Figura 6-6: Schema di una colonna di allumina basica

### 6.1.2 Determinazione strumentale

La tecnica strumentale utilizzata per la determinazione delle diossine è la spettrometria di massa. In particolare, nei metodi più utilizzati nei laboratori (EPA 1613 per matrici ambientali solide e liquide e UNI EN 1948: I,II,III e IV: 2006, per le emissioni in atmosfera) viene richiesto l'uso della spettrometria di massa in alta risoluzione. Normalmente lo strumento utilizzato è un HRGC/HRMS a doppio fuoco magnetico, tipo quello riportato in Figura 6-7.



Figura 6-7: Strumentazione per la misura quantitativa delle diossine

Questi strumenti sono molto costosi (prezzo superiore ai 300.000 €) sia in fase di acquisto che in fase di esercizio (manutenzione, consumabili, etc…).

### 6.1.3 Spettrometria di massa

La spettrometria di massa viene utilizzata per avere informazioni sul peso molecolare di una sostanza e per avere inoltre informazioni sulla sua struttura chimica.
Supponendo di avere una generica molecola H2 il rapporto fra il peso di M e 1/12 della massa dell'atomo di carbonio rappresenta il suo peso molecolare; la 12.ma parte della massa dell'atomo dicarbonio viene presa come unita di riferimento e pertanto il peso molecolare é un numero puro.
La spettrometria di massa sfrutta il rapporto m/q (massa/carica) di una particella. Nel caso in cui la carica della particella é unitaria il rapporto m/q corrisponde alla massa della particella stessa.
Per la spettrometria di massa e necessaria quindi la formazione di specie che abbiano una carica, per ottenere ciò si procede ad una ionizzazione della molecola fornendo energia sufficiente a strappare qualche elettrone secondo il processo:

$$M \Rightarrow \quad M^{+\bullet} + \text{elettrone}$$

La molecola ha perduto nel processo un elettrone (infatti, ha una carica positiva ed un elettrone spaiato). La ionizzazione è ottenuta tramite un bombardamento con un fascio di elettroni delle molecole che devono trovarsi allo stato di vapore. Il processo viene cosi semplificato:

$$M + e \Rightarrow M^{+\bullet} + 2e$$

Affinché avvenga la ionizzazione, il fascio di elettroni deve avere una energia di almeno 10 eV. Normalmente comunque sono utilizzati fasci con energia intorno a 70 eV affinché si produca un processo di frammentazione che da luogo ad altre specie, alcune delle quali avranno anche una carica. I frammenti cosi ottenuti a loro volta si possono frammentare ulteriormente. Dalla valutazione dei valori di tutti i frammenti dotati di carica possiamo avere informazioni sulla molecola di partenza.
Attraverso la ionizzazione si possono formare anche specie negative, dovute alla cattura di un elettrone da parte della molecola, secondo il seguente schema:

$$M + e \Rightarrow M^{-\bullet}$$

perché la molecola ha catturato un elettrone. E' possibile,nel processo di ionizzazione, che si possa formare lo ione 1~12+ se la molecola perde due elettroni. Il processo di ionizzazione più probabile é quello che porta alla formazione dello ione $M^{+\bullet}$.
Se la particella ionizzata che si forma ha un tempo di vita superiore a $10^{-6}$ secondi, lo strumento e in grado, tramite un registratore, di evidenziarle.
Supponiamo di introdurre una particella $M^+$ in un campo elettrico, dove subirà una accelerazione. All'uscita del campo, la particella proseguira nel suo moto rettilineo. Ponendo, all'uscita del campo elettrico, un campo magnetico, le cui linee di forza siano perpendicolari alla direzione di quelle del campo elettrico, la particella subirà una deviazione dovuta alla forza di Lorentz, che la obbligherà a compiere una traiettoria circolare di raggio r.
Sia $v_O$ la velocità iniziale della particella, sotto l'azione del campo elettrico la particella subirà una accelerazione e all'uscita del campo avrà una velocita v maggiore di $v_O$ (Figura 6-8)

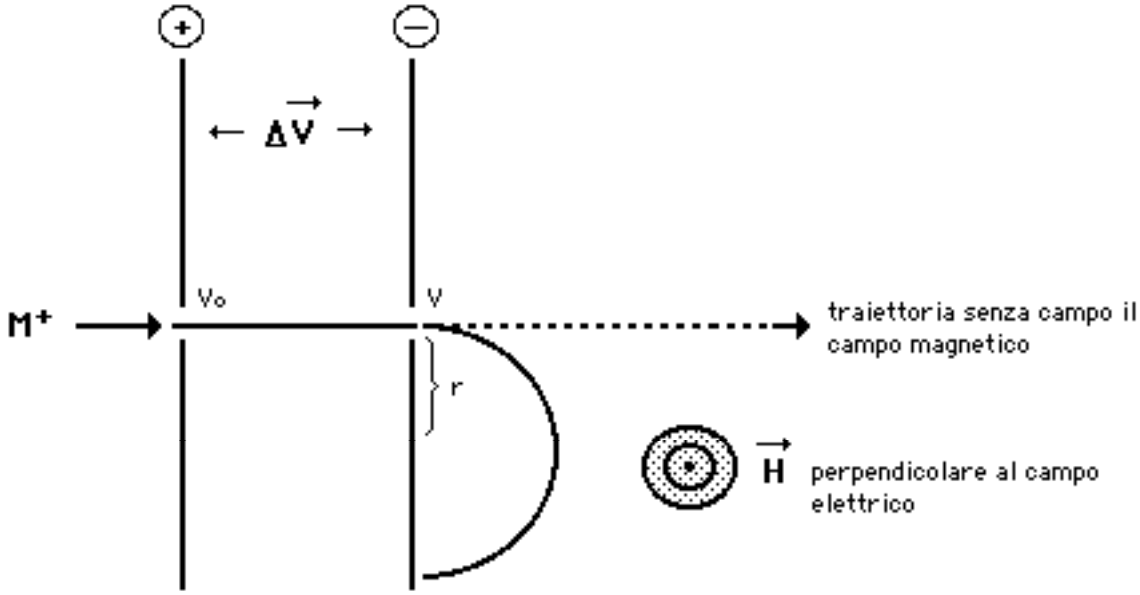



Figura 6-8: Deflessione di una particella carica in un campo magnetico

Il lavoro prodotto dal campo elettrico sulla particella produrrà una variazione di energia cinetica ΔEc pari a

$$\Delta E_{Cinetica} = 1/2\ mv^2 - 1/2\ mv_O^2 \sim 1/2\ mv^2$$

l'approssimazione che viene fatta é giustificata dal fatto che $v_O$ rispetto a v é trascurabile, essendo molto più piccola.

Il lavoro prodotto da un campo elettrico e dato da:

$$L_{elettrico} = q \times V$$

dove q e la carica della particella all interno del campo e AV la differenza di potenziale. La variazione di energia cinetica della particella risultera uguale al lavoro elettrico compiuto dal campo e quindi

$$q \times \Delta V = \Delta E_{cinetica} = 1/2\ mv^2$$

All'uscita del campo elettrico poniamo un campo magnetico perpendicolare la forza che provoca la deflessione della particella sottoposta alla forza di Lorentz $F_L$

$$F_L = H \times q \times v$$

dove H= intensita del campo magnetico,q= carica della particella e v = velocita della particella quando viene introdotta nel campo magnetico.
Il cambiamento di traiettoria, dovuto al campo magnetico, farà subire alla particella di massa m una accelerazione angolare pari a $v^2/r$, quindi:

$$F_{centrifuga} = m \times v^2/r = F_{Lorentz} = H \times q \times v;\ \ m \times v /r = H \times q$$

si eleva al quadrato $m^2 \times v^2 /r^2 = H^2 \times q^2$ e si ricava

$$m \times v^2 = H^2 \times q^2 \times r^2 / m$$

Sostituendo nell'equazione (1) si otterrà:

$$q \times \Delta V = 1/2 \times H^2 \times q^2 \times r^2 / m$$

da cui

$$m/q = 1/2 \times H^2 \times r^2 / \Delta V$$

da quest'ultima equazione si osserva che il rapporto m/q dipende dal valore del campo magnetico e dal valore del campo elettrico.
Uno spettrometro di massa di solito funziona a valori di ΔV ed H costanti, pertanto cambiando il valore di m, varierà il valore del raggio r. Infatti per particelle con la stessa carica ma massa diversa cambia il rapporto m/q e di conseguenza il raggio (Figura 6-9).

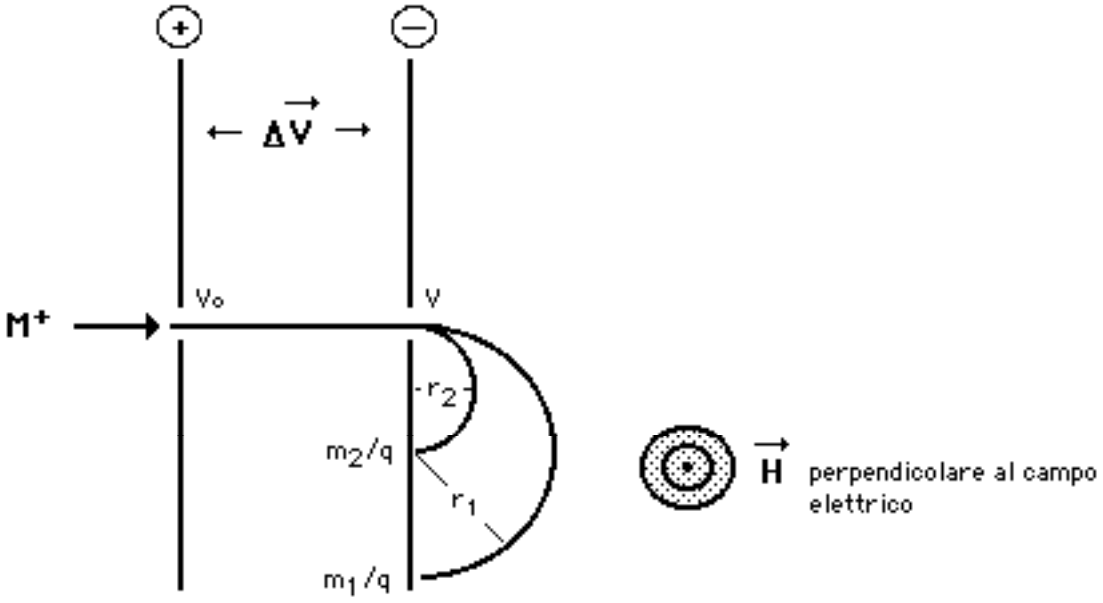



Figura 6-9: Traiettorie diverse in funzione della massa delle particelle

Se si mette una lastra sensibile a questo tipo di particelle cariche, questa verrà impressa in vari punti dalle diverse specie. Essendo le particelle ioniche diverse, diversi saranno i rapporti $m_1/q$, $m_2/q$, $m_3/q$ e dalla misura del raggio si può risalire ai vari valori di massa. Gli strumenti moderni sono tali che selezionano i vari valori di Ho e $\Delta V$, mantenendo il raggio costante. Il registratore darà un diagramma che viene definito spettro di massa, che riporta i valori di m/q (sull'asse delle ascisse) e le intensita dei picchi (sull'asse delle ordinate).
L'intensità dei picchi indica l'abbondanza relativa dei vari ioni: più alto e intenso é il picco, più abbondante é la quantità dello ione che si forma. Normalmente viene registrato un picco che si riferisce alla massa dello ione molecolare e questo avrà il valore di m/q più alto. Gli altri picchi si riferiscono alle particelle che derivano dalla frammentazione dello ione molecolare o ione padre.
Lo spettrometro di massa richiede condizioni operative di alto vuoto (pressione di 10-7 mmHg ).
La ionizzazione delle particelle deve verificarsi in condizioni di alto vuoto perché anche i componenti dell'aria possono subire ionizzazione e gli ioni che ne derivano potrebbero dare luogo a collisioni con la sostanza in esame, producendo delle specie che potrebbero alterare lo spettro.
Se la sostanza é gassosa o é un liquido volatile di solito viene messa in un piccolo serbatoio munito di una valvola che permette l'inserimento diretto della sostanza nello strumento. Quando si apre la valvola, la sostanza gassosa si disperde e lo stesso si verifica anche per la sostanza liquida volatile, perché a causa della depressione passa facilmente allo stato di vapore. Se si tratta di liquidi meno volatili o di solidi, questi devono passare allo stato di vapore tramite riscaldamento in una precamera di vaporizzazione. Nel caso di solidi o liquidi poco volatili, questi possono essere posti vicinissimi al fascio di elettroni mediante una sonda in modo da essere subito bombardati non appena passano allo stato di vapore.
Le sostanze introdotte nello spettrometro di massa subiscono una sollecitazione termica e per questo motivo alcune possono subire degradazioni. Per esempio gli alcoli si trasformano in olefine per perdita di acqua. In questo caso lo spettro di massa che si ottiene sarà riferito all'olefina e non all'alcool.
Per evitare questo si opera a temperatura più bassa fino a quando è possibile, oppure si trasforma il composto termolabile in uno più resistente (alcool---> estere).
Nella Figura 6-10 viene riportato uno schema di uno spettrometro di massa. La spettrometria di massa permette di fare valutazioni sul peso molecolare di una sostanza in esame e dall'analisi delle frammentazioni si può risalire alla struttura della sostanza stessa.

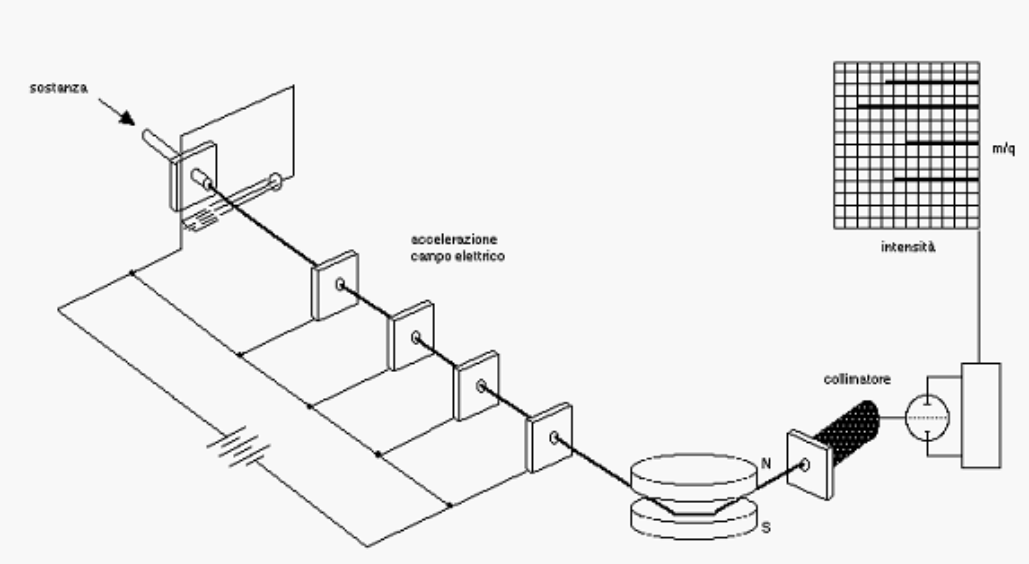


Figura 6-10: Schema di uno spettrometro di massa

Partendo dal presupposto che ogni sostanza si ionizza e si frammenta, nelle stesse condizioni operative, sempre allo stesso modo, confrontando uno spettro di massa di una sostanza nota e quello di una sostanza esaminata dallo strumento, a parità di condizioni operative, l'identità dei picchi indicherà che le due sostanze sono uguali.

Lo spettro di massa viene definito da picchi molto stretti, trascurando quelli ad intensità molto bassa.
Si può passare dallo spettro di partenza ad un altro detto "spettro normalizzato" se, al picco più intenso definito picco base, si assegna un valore di intensità pari a 100 e a questo si riferiscono tutti gli altri picchi in misura percentuale (Figura 6-11).
Oltre al picco base, nello spettro viene definito il padre, che rappresenta la massa dello ione molecolare che presenta il più alto valore di m/q. Molte volte il picco padre ed il picco base possono coincidere.

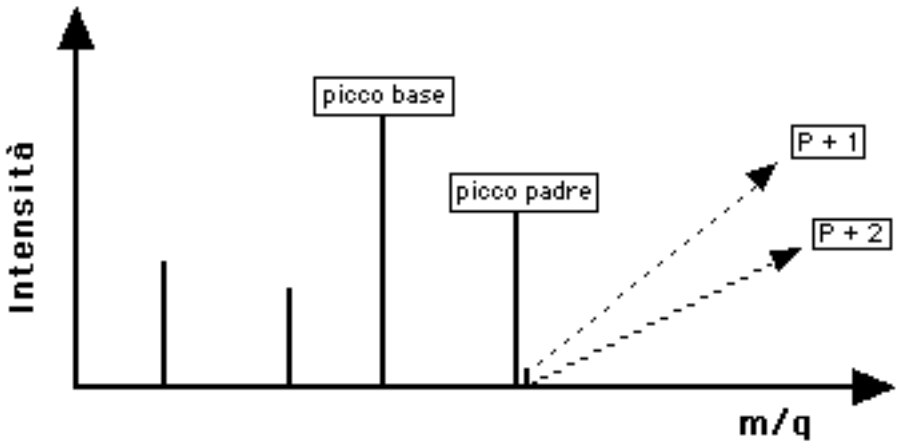



Figura 6-11: Schema dei picchi di uno spettro di massa

Nel caso di una sostanza che non contiene nella molecola atomi di cloro o di bromo, il picco padre è sempre accompagnato da due picchi poco intensi, definiti come P+1 e P+2, che presentano rispettivamente un valore di una unità di massa e di due unita di massa in più del valore di massa dello ione molecolare. L'esistenza di questi picchi è dovuta alla presenza di isotopi degli atomi che costituiscono la molecola.
Gli isotopi di un elemento presentano lo stesso numero atomico ma un diverso numero di massa (numero di massa = numero neutroni + numero di protoni), pertanto differiscono per il numero di neutroni e quindi per il loro peso. ln natura gli elementi sono costituiti in generale da miscele di isotopi
Prendiamo in considerazione il metano, $CH_4$, pesa 16 u.m.a., $CH_3D$ pesa 17 u.m.a., $CH_3T$ pesa 18 u.m.a..
Le abbondanze naturali degli isotopi dell'idrogeno sono: H (idrogeno) = 99,985%, D (deuterio ) = 0,015%, T (trizio ) radioattivo è presente in tracce.
In una analisi allo spettrometro di massa il metano darà il picco padre a m/q = 16, mentre lo ione relativo al metano deuterato darà m/q = 17 . Quindi la presenza nello spettro di massa del piccoa m/q = P+1 e dovuta al contributo dell'isotopo deuterio presente nella molecola.
Il rapporto idrogeno/deuterio (99,985/0,015) presente in natura, si rispecchia anche nel rapporto fra la molecola del metano e quella del metano monodeuterato $CH_3$-H/ $CH_3$-D =24,996/0,015.
Il picco padre ha una intensità relativa a 25 molecole e il picco P+1 ha una intensità relativa a 0,015 molecole, rispettando il rapporto picco padre/ P+1 = 24,996/0,015.
Anche il carbonio può dare contributi isotopici. Il suo il rapporto isotopico è $^{12}C/^{13}C$ = 98,892/1,108; la molecola $^{13}CH_3D$ contribuisce al picco P+2 perché ha massa18, ma il suo contributo è molto basso.
Anche la molecola $^{13}CH_4$ contribuisce al picco P+1, poiché la sua massa è 17 come $CH_3D$. Quindi il metano, tenendo conto del contributo di deuterio e $^{13}C$, deve avere il picco P+1 pari a 1,15% del picco padre.
In generale i picchi P+1 sono dovuti essenzialmente al contributo isotopico del carbonio e dell'azoto ($^{15}N$ é lo 0,38% rispetto a $^{14}N$).
Il silicio dà contributi notevoli al P+1 perché $^{29}Si$ e circa il 5% rispetto al $^{28}Si$.
Questi rapporti fra il picco padre e il picco P+1 dipendono dalla composizione della molecola. Il rapporto cambia con il cambiare della formula bruta.

Se si prende, per esempio, il composto $C_{25}H_{50}$, considerando che il rapporto H/D = 99,985/0,015, per avere 99,985 (circa 100) atomi di H devo avere 2 molecole di $C_{25}H_{50}$ mentre per avere 0,015 atomi di deuterio devo avere 0,015 molecole di $C_{25}H_{49}D$.
Notiamo che il rapporto è cambiato rispetto a quello del metano. Il picco P+1 è aumentato rispetto al picco padre sia per il contributo del deuterio che del $^{13}C$.
Nel caso di alogeni il contributo isotopico é molto significativo, rispetto al contributo degli altri isotopi. Il cloro e il bromo danno contributi al picco P+2. Gli altri alogeni fluoro e iodio, in natura, non presentano isotopi, che possono essere ottenuti solo artificialmente, quindi dal fluoro e dallo iodio non si hanno contributi.
In natura il rapporto $^{37}Cl/^{35}Cl$ = 1/3, e pertanto si avrà nello spettro di massa soltanto un contributo al P+2. Se consideriamo la molecola del clorobenzene, non tenendo conto dei contributi isotopici dovuti agli altri atomi, si avrà nello spettro di massa un rapporto percentuale P/P+2 = 3/1.
L'intensità dei picchi dipende dal numero e dal tipo di atomi presenti nella molecola, infatti se, per esempio, consideriamo il diclorobenzene avremo contributi isotopici relativi ai picchi P+2 e P+4.
Sono basse le probabilità di avere un diclorobenzene con due atomi di $^{37}Cl$, questa è data dal prodotto 1/3xl/3 =1/9 che rappresenta la probabilità composta. Pertanto il picco P+4 avrà una intensità pari a circa 1/9 del picco padre.
Per quanto riguarda il picco P+2 la combinazione possibile è data dal contributo dovuto alla presenza contemporanea di un $^{35}Cl$ e di un $^{37}Cl$ pari ad 1/3 ciascuno, poiché é possibile che questo evento si verifichi due volte, la sua probabilità e data da 1/3 + 1/3 = 2/3 e quindi l'intensità del picco sarà 2/3 circa di quella del picco padre.
In conclusione si avrà per il monocloroderivato P+2=32,6% (abbondanza isotopica naturale) del picco padre, che corrisponde a circa 1/3. Per il dicloroderivato, P+2 avrà una intensità pari a circa il 65,3% del picco padre che corrisponde a circa 2/3; P+4 ha una intensità pari al 10,6% del picco padre che corrisponde a circa 1/9.
L'intensità del P+4 (in percentuale rispetto al picco padre) si può anche calcolare empiricamente elevando al quadrato l'intensità del picco P+2 per un solo atomo di cloro

32,6/100 x 32,6xlOO = 0,106 ( 10,6%)

Questo valore corrisponde a 1/3 x 1/3 = 1/9
Il rapporto $^{79}Br/^{81}Br$ = 100/98 e la presenza di questo alogeno nella molecola contribuirà nello spettro di massa al valore di P+2, nel caso della presenza di un atomo di bromo avremo nello spettro di massa un picco P+2 la cui intensità sarà circa uguale a quella del picco a cui si riferisce. Per esempio lo spettro di massa del bromuro di n-butile (peso molecolare 136) presenta un picco a m/q 136 ed uno a m/q 138, le cui intensità sono circa uguali.
Nello spettro di massa dell'etere dibromoetilico si ha il picco padre a m/q 230 di intensità molto modesta. Ad m/q 232 si ha il picco P+2 e a m/q 234 il picco P+4. Se si assegna al picco padre il valore 100 come intensità (anche se lo spettro e normalizzato rispetto al picco base) si avrà il P+2 = 194,2% e il P+4 = 95,7% rispetto al picco padre.
Quando l'intensità di P+2 > P+1 si deve ipotizzare che nella molecola sono presenti atomi di alogeno.
La presenza dei picchi isotopici può venire riscontrata anche nei frammenti che derivano dallo ione molecolare. E nel caso che questi frammenti contengano ancora atomi di alogeno, si verificheranno le stesse condizioni caratteristiche viste per lo ione molecolare e pertanto sono molto utili ai fini di una interpretazione dello spettro di massa.

### 6.1.4 Spettri ad alta risoluzione

La spettrometria di massa permette di valutare il peso molecolare di una sostanza approssimato al numero intero più vicino. Esistono spettrometri di massa (detti ad alta risoluzione) che permettono di fare valutazioni di peso molecolare molto precise con quattro o cinque cifre decimali.
Consideriamo per esempio i dati di peso molecolare, per alcune molecole, ottenuti con uno

spettrografo ad alta risoluzione

CO: 28, 9949
$N_2$ : 28,0061
$C_2H_4$: 28,0312

Queste sostanze, se analizzate con un normale spettrometro di massa a risoluzione normale, darebbero lo stesso valore di peso molecolare, cioé m/q = 28, e quindi non sarebbero distinguibili fra loro; in questo caso una misura ad alta risoluzione ci permette di ottenere i valori esatti dei pesi molecolari. Attraverso una misura di alta risoluzione é possibile quindi potere determinare la formula bruta della molecola che si sta analizzando servendosi di apposite tabelle.

### 6.1.5 Picchi metastabili

Gli spettri di massa danno luogo normalmente a picchi molto stretti, qualche volta insieme a questi si possono riscontrare dei picchi più allargati che vengono definiti picchi metastabili.
Lo spettrometro di massa analizza particelle che hanno una carica, queste a loro volta potrebbero decomporsi per dare luogo a radicali ed ad altre particelle cariche secondo il seguente schema:

$$m_1^{\bullet +} \quad \Rightarrow \quad m_2^+ + \text{radicale}$$

Se questa frammentazione avviene nella camera di ionizzazione o nella zona di accelerazione, le particelle verranno analizzate come tali dal sistema rivelatore in funzione del loro tempo di esistenza e in funzione del loro rapporto m/q.
Se invece questa frammentazione avviene durante il passaggio nel campo magnetico, lo strumento analizzerà la nuova particella che si è formata $m_2^+$ *, che risulterà naturalmente più piccola dello ione da cui proviene, e che determinerà il picco metastabile.

$$m_1^{\bullet +} \quad \Rightarrow \quad m_2^+ *$$

Per rendersi conto delle caratteristiche dello ione metastabile bisogna fare alcune considerazioni. La particella $m_1^{\cdot +}$ accelerata dal campo elettrico ha una energia cinetica uguale a quella di tutte le altre particelle ionizzate sottoposte all'accelerazione del campo elettrico. Le particelle più pesanti avranno una velocità piu bassa, mentre quelle più leggere ne avranno una piu alta.
Se supponiamo che $m_1^{\cdot +}$ si frammenti nel campo magnetico dando $m_2^+$ * quest'ultima particella manterrà lo stato energetico dello ione da cui ha avuto origine, ma possedendo una massa inferiore avrà di conseguenza una velocità maggiore.
Consideriamo che l'energia cinetica della particella $m_2^+$ * (formatasi nel campo magnetico) sia Ec= 1/2 ($m_2^+$ *) $v^{*2}$
Se la particella $m_2^{\cdot +}$ si fosse formata nella camera di ionizzazione, la sua energia cinetica sarebbe:

$$E_2c = 1/2\ (m_2^{\cdot +})v^2$$

Siccome per le due particelle ionizzate risulta uguale il valore di m/q, di conseguenza deve essere $v^* > v_2$, dove v* viene riferita alla particella $m_2^+$* e $v_2$ viene riferito alla particella $m_2^{\cdot +}$.
Pertanto, quando la frammentazione avviene nel campo magnetico, la particella $m_2^+$* acquista l'energia cinetica di $m_1^{\cdot +}$e l'energia interna del sistema. Dalla definizione di forza di Lorentz

$$F_L = H \times q \times v = m \times v^2/r$$

si arguisce che un aumento di velocità provoca un aumento di tale forza. Quanto più grande sarà la forza di Lorentz, tanto più piccolo risulterà il raggio di deflessione. Infatti una particella sottoposta ad una forza maggiore è obbligata ad una deflessione repentina che determina un raggio minore.
Poiché la velocità di $m_2^+$* risulta maggiore, questa particella subirà una forza di Lorentz maggiore, il suo raggio di deflessione diminuisce e al rivelatore verrà registrata un valore di m/q più basso rispetto

a quello che avremmo dovuto aspettarci per $m_2^{\cdot +}$.
In definitiva, se arriva una particella più veloce, lo strumento la registrerà come una particella più leggera.
Se nello schema di frammentazione di una sostanza si ipotizza che $m_2^{\cdot +}$ proviene da $m_1^{\cdot +}$, questa frammentazione può anche verificarsi nel campo magnetico e, in questa ipotesi, nello spettro potrebbe essere presente un picco che corrisponde a $m_2^{+}$*. Il valore numerico teorico di questo picco viene calcolato dalla seguente espressione:

$$m_2^{+}* = (m_2^{\cdot +})^2 / (m_1^{\cdot +})$$

La presenza di un picco metastabile (riconoscibile per la forma) nello spettro di massa permette una analisi più accurata delle varie frammentazioni, in quanto permette di trovare una collegamento fra le varie frammentazioni che lo strumento é in grado di registrare.
Il picco metastabile risulta più largo perché le strumento registra i le m/q dei vari frammenti che si possono formare in punti diversi del campo magnetico, con un valore di m/q del frammento più probabile, che costituisce il centro e il massimo del picco metastabile stesso.

### 6.1.6 Ionizzazione chimica

A volte può essere difficile ottenere nello spettro di massa la registrazione dello ione molecolare, in quanto la frammentazione di esso da luogo a delle specie energeticamente più stabili. In questo caso la tecnica dell'impatto elettronico diretto potrebbe non dare buoni risultati.
Per esempio, nel caso delle ammine, la frammentazione in posizione beta rispetto all'atomo di azoto potrebbe essere talmente favorita che lo ione molecolare ha pochissime probabilità di esistere abbastanza a lungo da potere essere registrato.
Per ovviare a questo si usa la tecnica della ionizzazione chimica, cioè si introduce nella camera di ionizzazione una sostanza gassosa (definita plasma) che sottoposta a bombardamento elettronico dia luogo a delle specie che a loro volta siano in grado di modificare la struttura chimica della molecola che non riesce a produrre lo ione molecolare. Nel caso delle ammine è sufficiente bloccare il doppietto non condiviso dell'atomo di azoto con uno ione $H^+$ che si forma per bombardamento del plasma con gli elettroni.
Una delle sostanze usate per questo scopo é il metano che in seguito ad impatto elettronico riesce a produrre ioni H+ secondo il seguente schema:

$$CH_4 + e \Rightarrow CH_4^+ + 2e$$
$$CH_4^+ \Rightarrow CH_3^+ + H\cdot$$
$$CH_3^+ + CH_4 \Rightarrow C_2H_5^+ + H_2$$
$$CH_3^+ + 2CH_4 \Rightarrow C_3H_7^+ + 2H_2$$
$$CH_4^+ + CH_4 \Rightarrow C_2H_5^+ + H_2 + H\cdot$$

Una volta formate alcune di queste particelle possono interagire con le molecole che si trovano nella camera di ionizzazione e che presentano un atomo con una coppia di elettroni disponibile per accettare un protone secondo il seguente schema:

$$IBH + C_2H_5^+ \longrightarrow C_2H_4 + BH_2^+$$

Naturalmente nello spettro di massa verrà registrato uno ione il cui valore m/q sarà pari a P+1 , cioè una unita di massa in più rispetto alla massa dello ione molecolare.
Nel caso in cui nella molecola da analizzare non sono presenti centri basici, si può verificare che questa ceda uno ione idruro secondo lo schema:

$$IBH + C_2H_5^+ \longrightarrow C_2H_6 + B^+$$

In questo caso lo strumento registrerà uno ione il cui valore m/q sarà pari a P-1.

### 6.1.7 Gas-massa

La spettrometria di massa permette di analizzare anche sostanze in miscela che possono avere varia provenienza (preparati farmaceutici, reperti di origine organica, preparati alimentari ecc.). Questo viene reso possibile grazie all'abbinamento di due tecniche: una che permette di separare le varie sostanze della miscela, l'altra che renda possibile la loro analisi strutturale.
L'abbinamento della gascromatografia e della spettrometria di massa permette appunto di operare in tal senso. Un grosso limite può essere rappresentato dal fatto che nella gascromatografia si opera con una valore di pressione superiore ad una atmosfera, mentre nel caso della spettrometria di massa si lavora in condizioni di alto vuoto. Se si riesce in qualche modo a conciliare queste due condizioni operative, l'abbinamento diventa sicuramente molto proficuo visto che per ambedue le determinazioni le sostanze da analizzare sono nello stato di vapore.
L'inserimento di un opportuno setto poroso avrebbe due scopi: l) di separare la sostanza che arriva dal gascromatografo dal gas di trasporto; 2) di concentrare la sostanza man mano che arriva dal gascromatografo (Figura 6-12).

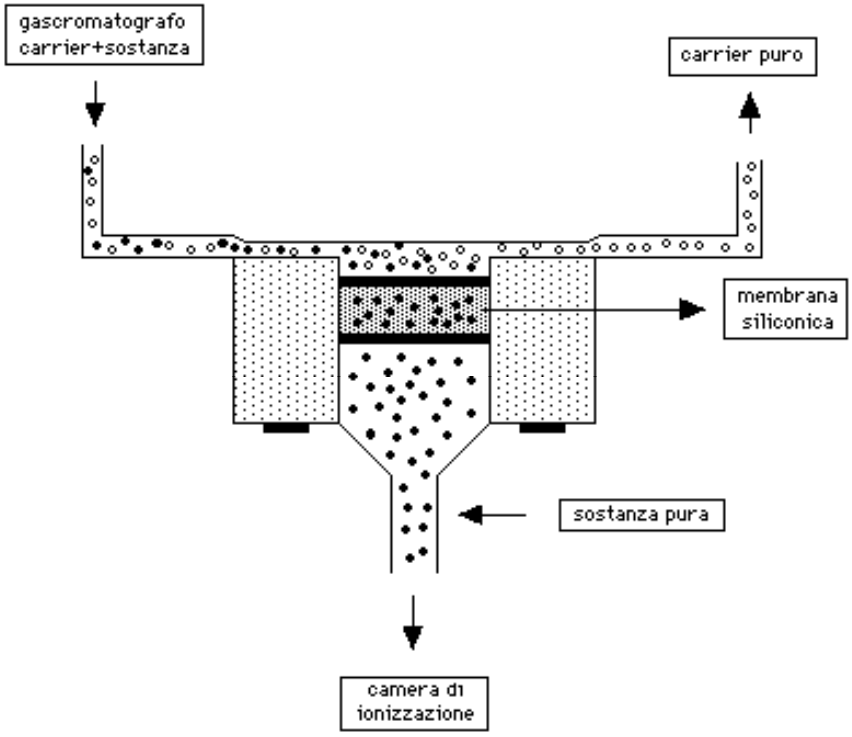



Figura 6-12: Effetto dell'inserzione di un setto poroso in GCMS

La particolare membrana in grado di operare una tale separazione é di natura siliconica e il carrier da usare per la separazione gascromatografica è costituito da elio, che non attraversa la membrana; l'attraversamento della membrana da parte della sostanza é dovuto alla sua affinità nei confronti della membrana stessa che risulterà pertanto permeabile soltanto alla sostanza e non al gas di trasporto.
Le varie sostanze separate attraverso la gascromatografia vengono portate in condizione di alto vuoto e bombardate dal fascio elettronico nella camera di ionizzazione. La purezza delle sostanze che entrano nello spettrometro di massa viene evidenziata dal relativo cromatogramma che viene registrato in parallelo. Nel caso in cui si avesse una sovrapposizione parziale dei picchi cromatografici, lo strumento di massa registra gli spettri del le frammentazioni delle sostanze presenti nella miscela, allora tramite l'uso di un computer é possibile, conoscendo lo spettro di massa di una delle due sostanze, fare una sottrazione dei singoli picchi ed ottenere soltanto lo spettro della sostanza incognita, che può essere cosi analizzato.
Come esempio di spettro di massa delle diossine, riportiamo quello della 2,3,7,8-TCDD (Figura 6-13).

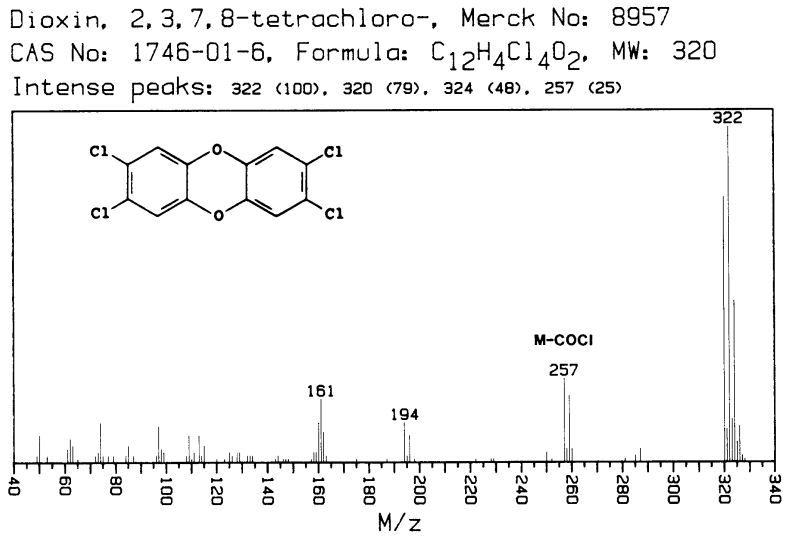



Figura 6-13: Spettro di massa della 2,3,7,8-TCDD

Normalmente si acquisiscono i 2 frammenti più abbondanti (in questo caso M = 319,8965 e M+2 = 321,8937), come in Figura 6-14.

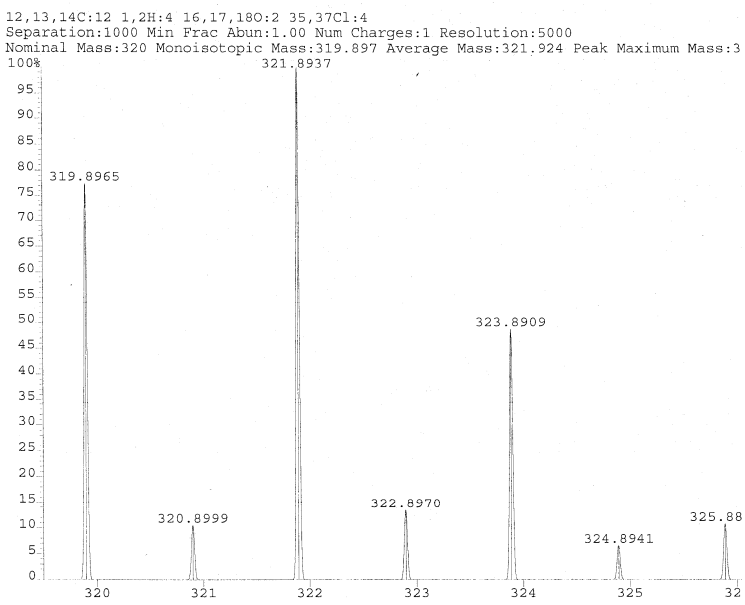



Figura 6-14: Zoom dello spettro di massa della 2,3,7,8-TCDD

## *6.2 $H_2S$*

Sono disponibili in commercio numerosi dispositivi per la misura dell'$H_2S$ che differiscono molto per prestazioni, costi, principio di misura e applicazioni alle quali sono destinati. La scenario che si presenta è quindi molto vasto e frammentato.

Rispetto alla strumentazione presente sul mercato, inoltre, i limiti e i metodi indicati dalla normativa appaiono lontani sia dalle effettive esigenze legate alla soglia di pericolosità sia dalle migliori prestazioni raggiungibili. Non possiamo quindi basarci solo su di essi per confrontare la strumentazione esistente ed individuare un riferimento utile per i dispositivi che ci proponiamo di realizzare.

Rispetto al caso delle diossine emerge chiaramente come siano presenti molti dispositivi capaci di misurare la concentrazione di $H_2S$ in tempo reale. Sembra quindi una scelta obbligata guardare soprattutto a questa strumentazione per identificare le prestazioni di un possibile sensore innovativo.
Tralasciando una serie di dispositivi a basso costo non specifici per l'acido solfidrico ci siamo concentrati sulle tecniche seguenti.

### 6.2.1 Misure di colorimetria su nastro di acetato di piombo

Viene utilizzato un nastro ricoperto di acetato di piombo, sostanza incolore o bianca, che in presenza di $H_2S$ subisce la seguente reazione:

$$(CH_3COO)_2Pb + H_2S \rightarrow 2CH_3COOH + PbS$$

Tra i prodotti abbiamo il solfuro di piombo che è di colore grigio scuro o nero. Il nastro quindi si scurisce e viene sottoposto ad un analisi colorimetrica.
Il metodo viene adottato in tutta una famiglia di sensori utilizzati per monitorare la qualità del gas naturale. Gli strumenti che sfruttano questa tecnica assicurano prestazioni molto elevate in termini di sensibilità, tempo di risposta e selettività.
Il metodo ha in principio alcuni svantaggi dovuti al fatto che prevede del materiale consumabile (il nastro) e che questo elemento sensibile può essere inquinato e reso inutilizzabile da elevate concentrazioni di $H_2S$. In realtà nei sensori attualmente disponibili solo una piccola porzione del nastro viene posto a contatto con il gas per pochi minuti e poi viene sostituito, riducendo di molto questo inconveniente.

### 6.2.2 Misura della concentrazione di $SO_2$

In seguito ad ossidazione catalitica l'$H_2S$ può essere convertito con alta efficienza in $SO_2$ e quindi dalla misura di concentrazione di questa sostanza effettuata con diverse tecniche, si può stimare la concentrazione di $H_2S$ con ottima sensibilità. In alcuni dispositivi prima della conversione il campione può subire un lavaggio per eliminare $SO_2$ con un'efficienza superiore al 90% . Per evitare che altri composti presenti nel campione possano generare $SO_2$, si agisce controllando la temperatura alla quale avviene la reazione. Tra i metodi utilizzati per misurare la concentrazione dell'$SO_2$ prodotto ricordiamo, per le loro prestazioni, i sensori basati su fotoluminescenza UV. Nonostante le ottime prestazioni di questi sistemi bisogna tenere però presente che il loro funzionamento prevede una serie di passaggi prima della rivelazione della concentrazione vera e propria, passaggi dalla cui efficienza dipende l'accuratezza della stima finale.

### 6.2.3 Spettroscopia di assorbimento

Sono presenti già sul mercato diversi sensori che sfruttano la spettroscopia di assorbimento per la determinazione della concentrazione di $H_2S$. Tra i sensori individuati alcuni sfruttano transizione nel vicino infrarosso altri nell'UV, raggiungendo prestazione molto diverse in funzione della tecnica di rivelazione utilizzata. E' difficile capire dalla documentazione disponibile al momento come siano stati risolti alcuni problemi che sono già stati indicati in altri punti di questo rapporto come un limite per le tecniche spettroscopiche ed i sensori che ci proponiamo di progettare.
Riportiamo di seguito la Tabella 19 in cui abbiamo raccolto il nome e le prestazioni di alcuni tra gli strumenti presi in considerazione.

Tabella 19: Esempi di strumenti per la misura dell'$H_2S$

| **Ditta produttrice /Strumento** | **Tecnica di misura** | **Sensibilità** | **Tempo di risposta** | **Note** |
|---|---|---|---|---|
| AMETEK 933 | Spettroscopia di assorbimento UV | 250 ppb (0-5 ppm) | 30 sec | Lo Strumento viene utilizzato per l' analisi della qualità del gas naturale. E' previsto uno stadio di trattamento cromatografico per la separazione e l'eliminazione di altri interferenti presenti nel gas naturale |
| Galvanic Applied Systems Vari strumenti tra cui il "903" | Misure di colorimetria su nastro ricoperto con acetato di piombo | 10 ppb. (0-2000 ppm) | 20 sec - 3 min | Anche in questo caso si tratta di uno strumento nato per l'analisi su gas naturale, ma il metodo di rivelazione è specifico per l'$H_2S$. |
| Thermo Scientific 450i | Fotoluminescenza UV su $SO_2$ | 0.5 ppb | 300 sec | |
| SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE Mod 101. | Fotoluminescenza UV su $SO_2$ | <1 ppb (0-50 ppb) | 120 secondi | Il dispositivo è dotato di un stadio di lavaggio per l'eliminazione dell'$SO_2$ già presente, con efficienza dichiarata del 98% |
| Spectra Sensor SS2100 | Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy | 500 ppb (0-10 ppm) | 2 seconds | |
| Ape2e | OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) | 1ppb (0-200 ppb) | 300 sec | Viene utilizzata un sorgente laser a 1.57 μm e una cella con cammino ottico equivalente di 1-10 km |

La tabella è chiaramente da considerarsi indicativa e non esaustiva. Stiamo attualmente cercando di reperire i dati sui prezzi di questi sensori per identificare anche il possibile posizionamento sul mercato degli strumenti realizzabili.

# 7 Tecniche spettroscopiche

Le tecniche spettroscopiche sfruttano il fatto che ogni molecola di una particolare sostanza assorbe radiazione elettromagnetica a frequenze (o equivalentemente a lunghezze d'onda) ben definite. Quindi una radiazione elettromagnetica ad una precisa frequenza risulta attenuata durante il passaggio attraverso un campione di una certa sostanza (Figura 7-1), mentre una qualsiasi radiazione a frequenza diversa resta inalterata. L'attenuazione sarà tanto maggiore quanto più grande sarà il cammino che la radiazione compie all'interno del campione. Dalla misura di questa attenuazione, o dell'energia rilasciata nel campione, è possibile risalire alla concentrazione della sostanza in esame.

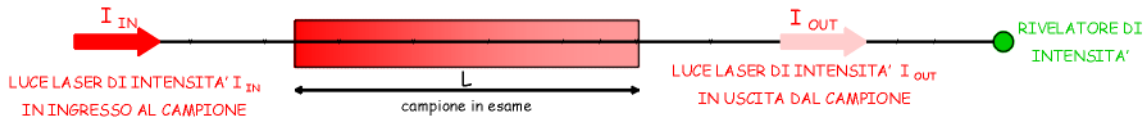



Figura 7-1: schema del processo di assorbimento della radiazione.

Segue una descrizione delle principali tecniche spettroscopiche attualmente disponibili. Per ciascuna vengono indicati i punti favorevoli e le criticità, le richieste in termini di sorgenti, rivelatori, cammini ottici, stabilità meccanica e termica, eccetera.

## *7.1 Assorbimento diretto*

Nella tecnica spettroscopica dell'Assorbimento Diretto una radiazione laser di frequenza variabile viene inviata sopra un campione. L'attenuazione della radiazione viene misurata come rapporto fra l'intensità della radiazione laser entrante nel campione e l'intensità di quella uscente dal campione.
Tale rapporto è governato dalla legge di Beer-Lambert:

$$I_{out}(\nu) = I_{in}(\nu) \cdot e^{-\alpha(\nu)L}$$

dove $I_{in}$ e $I_{out}$ sono le intensità rispettivamente in ingresso e in uscita dal campione, $L$ è il cammino che la radiazione compie all'interno del campione, e $\alpha(\nu)$ il coefficiente di assorbimento molecolare che dipende dalla frequenza $\nu$, dalla concentrazione $N$ della specie in esame e da alcuni parametri molecolari:

$$\alpha = S \cdot g(\nu) \cdot N$$

$S$ è un parametro che fornisce informazioni sull'intensità dell'assorbimento, noto come forza o intensità di riga. E' tipico di ogni molecola e dipende dalla frequenza e dalla temperatura. Per molte molecole $S$ risulta tabulato in database molecolari, quali HITRAN o GEISA.
Il termine $g(\nu)$ rappresenta l'andamento in frequenza della riga di assorbimento, noto come forma o profilo di riga. Nel caso più generale è una funzione di Voigt, ovvero una convoluzione fra una Lorentziana e una Gaussiana, centrata sulla frequenza di assorbimento della molecola e dipendente dalla pressione e dalla temperatura del campione.
Misurando il rapporto di intensità $I_{out}/I_{in}$ al variare della frequenza di emissione del laser è possibile risalire al profilo di assorbimento e da questo, noti alcuni parametri molecolari e i valori di pressione e temperature, si può ricavare direttamente la concentrazione. Per questo motivo la tecnica dell'assorbimento diretto permette una misura assoluta della concentrazione senza alcun bisogno di procedimenti di calibrazione.

Ovviamente la scelta del campione da analizzare impone delle condizioni sul tipo di sorgente laser da utilizzare, e in particolar modo sulla frequenza di emissione, sulla larghezza in frequenza dello spettro di emissione e sulla accordabilità della sorgente (ovvero sulla massima spazzata in frequenza che è possibile avere).
La frequenza di emissione dovrà essere scelta opportunamente in modo da evitare che altre sostanze, oltre a quella sotto esame, la possano assorbire, garantendo così la selettività della misura.
La larghezza in frequenza del profilo di assorbimento impone invece delle condizioni sulla larghezza dello spettro di emissione del laser, che deve essere molto minore della larghezza del profilo di riga, e sulla accordabilità, che invece deve essere maggiore dell'intero profilo di riga.
Le tecniche diagnostiche attuali consentono di ottenere attenuazioni fino a 1 parte su $10^8$, anche se applicazioni in campo suggeriscono un limite prudenziale di 1 parte su $10^5$.
Nel caso in cui la lunghezza di interazione $L$ non sia sufficiente a fornire l'attenuazione minima rivelabile, è possibile incrementarla con opportune tecniche.
Si possono ottenere lunghezze di interazione di svariate decine di metri utilizzando celle multipasso o cammini in aria "open-path".
Le celle multipasso sono dispositivi ottici passivi in cui un fascio luminoso va avanti e indietro fra due o più specchi. Racchiudendo il campione da analizzare all'interno della cella multipasso è possibile incrementare la lunghezza di interazione fra radiazione e campione.
Alternativamente è possibile effettuare misure "open path" in cui il fascio laser viene inviato in aria sopra un retroriflettore, posto ad una distanza opportuna, che rinvia indietro il fascio esattamente nella stessa direzione da cui è arrivato.
E' inoltre possibile incrementare ulteriormente la lunghezza di interazione, anche fino a lunghezze dell'ordine delle centinaia di chilometri, utilizzando tecniche spettroscopiche di alta sensibilità quali la tecnica del "Cavity Ring Down Spectroscopy" e la tecnica dell' "Intracavity Absorption Spectroscopy".
Questa tecnica richiede un allineamento stabile, non tanto perché il livello del segnale influenzi la misura, ma piuttosto perché spesso il cammino ottico passa attraverso più componenti, e gli spostamenti del fascio possono portare a generare frange di interferenza.
Dal punto di vista dell'acquisizione dei segnali, il problema è di rivelare piccole variazioni su un fondo molto grande. Volendo acquisire correttamente il segnale, è necessario che nella finestra del digitalizzatore ci siano siano, oltre al profilo di emissione del laser, anche dei punti caratterizzati dall'assenza di emissione. Se il laser è spento, il segnale acquisito sarà semplicemente il segnale di buio del rivelatore + catena di amplificazione. Questo vuol dire che, se un ADC ha 16 bit, ovvero 65536 punti, e viene sfruttato adeguatamente, il singolo bit dell'ADC corrisponde ad un assorbimento di circa una parte su 50.000. Con tecniche di dithering e media (aggiunta di rumore bianco, se quello già presente non fosse sufficiente), è possibile scendere sotto una parte su 100.000. A questo punto, però, intervengono anche i problemi di non linearità degli ADC, che possono essere risolti o caratterizzando completamente il dispositivo, oppure aggiungendo a ciascun segnale un fondo variabile da una acquisizione all'altra, e poi mediando. In questo modo vengono interessati all'acquisizione sempre bit diversi, all'interno della dinamica dell'ADC, e questo riduce drasticamente gli effetti della non-linearità.
La sensibilità ottenuta tramite misure in Assorbimento Diretto può essere incrementata con varie tecniche di riduzione del rumore che verranno descritte nel seguito.

## *7.2 Modulazioni di frequenza*

Quando con la tecnica dell'assorbimento diretto il rapporto S/N è insufficiente, è possibile ricorrere alle cosiddette tecniche derivative o modulative. Questi due aggettivi vengono spesso utilizzati come se si trattasse di metodiche differenti. In realtà la metodica è la stessa, cambia solo l'intervallo di frequenze a cui avviene la modulazione dell'uscita del laser.

In queste tecniche (1) la frequenza del laser $\nu_0$ viene modulata ad una frequenza $\nu_1$, così che il campo elettrico del fascio laser può essere scritto come

$$E_1(t) = E_0\left[1 + M\sin(\omega_1 t + \psi)\right]\exp(\omega_0 t + \beta\sin\omega_1 t)$$

$$= E_0(t)\sum_{n=-\infty}^{\infty} r_n \exp(in\omega_1 t)$$

dove $\omega_i = 2\pi\nu_i$. I coefficienti $r_n$ sono

$$r_n(\beta, M, \psi) = \sum_{k=-1}^{1} a_k(M,\psi) J_{n-k}(\beta)$$

in cui $\beta$ ed M sono rispettivamente gli indici di modulazione di frequenza ed ampiezza, $\psi$ lo spostamento di fase, $a_0 = 1$, $a_{\pm1} = \pm(iM/2)\exp(\pm i\psi)$, e $J_n(\beta)$ è l'n-sima funzione di Bessel. In questo modo viene generato, a partire dalla frequenza di emissione del laser, un pettine di emissioni laterali, tutte spaziate di $\nu_1$. Il segnale sul rivelatore è la somma di tutti i battimenti derivanti da tutte le coppie di emissioni.

Per comprendere l'effetto di questa modulazione, occorre tenere presente che:

a) la figura di rumore del laser ha tipicamente un andamento di tipo $1/f$ fino a $\nu_{las} \leq 1$ Mhz, poi rimane piatta fino ai GHz.
b) la larghezza in frequenza delle transizioni molecolari $\nu_{mol}$ è ~ 100÷1000 MHz al variare della pressione tra 0 e 1 atm.

Se $\nu_1 \sim 1$ GHz, e la banda passante della catena di rivelazione è ancora 1 GHz, è possibile rivelare solo i battimenti tra la portante e le prime frequenze laterali (una a frequenza maggiore ed una a frequenza minore). In assenza di assorbimento, i due battimenti, opposti in fase, si cancellano, Facendo una scansione in frequenza del laser, la banda laterale a frequenza più alta incontra un assorbimento. A questo punto, i due battimenti non si cancellano più. Completando la scansione, l'alternarsi delle varie componenti in frequenza del fascio sull'assorbimento porta ad un segnale, letto dal rivelatore, che ha la forma della derivata prima dell'assorbimento. Con queste caratteristiche, la rivelazione viene effettuata a frequenze alle quali il rumore del laser è minimo, ed è massimo lo sbilanciamento tra la componente centrata sull'assorbimento e le altre. Quindi, il rapporto S/N è il massimo possibile. Per contro, la banda passante richiesta alla catena di rivelazione è massima, e ciò richiede rivelatori piccoli, che portano a problemi di allineamento, e circuiteria realizzata a regola d'arte, per evitare riflessioni sui cavi, dispersioni sulle schede, e così via. Per finire, con queste condizioni di misura si parla di *modulazione di frequenza*.

Una condizione intermedia è quando $\nu_1 \sim 10$ MHz. Il rumore del laser è praticamente già al minimo, ma il contrasto tra gli assorbimenti delle varie frequenze del pettine è ridotto, rispetto al caso precedente. Il numero di frequenze emesse dipende dall'indice di modulazione M, il numero di battimenti rivelati ($\nu_1$, $2\nu_1$, … n $\nu_1$) dipende dalla banda passante dell'elettronica. In queste condizioni si parla di *modulazione di lunghezza d'onda*.

Il terzo ed ultimo caso è quello in cui $\nu_1 \sim 100$ kHz, quindi siamo all'interno sia della larghezza dell'assorbimento, sia della figura di rumore del laser. Il rumore del laser non viene ridotto significativamente, le varie frequenze emesse coprono solo parte dell'assorbimento (a meno di M molto grandi). Per contro, i rivelatori possono essere grandi, l'elettronica semplice ed ampiamente disponibile in commercio (amplificatori lock-in). In queste condizioni si parla di *rivelazione in derivata*. Se la frequenza di modulazione e quella di rivelazione coincidono, si parla di derivata prima, se la demodulazione avviene a frequenza doppia della modulazione, si parla di derivata seconda, e così via.

L'ordine di derivata ha un effetto importante sull'acquisizione dei dati. Supponiamo che il profilo della potenza del laser rispetto alla frequenza sia lineare. La derivata prima di una retta è una costante, pari al coefficiente angolare. Questo vuol dire che il segnale di assorbimento sarà centrato intorno ad un valore diverso da zero, e non può essere amplificato a piacimento, pena l'uscita del

segnale dalla finestra del digitalizzatore. La derivata seconda elimina questo contributo, ma trattiene il coefficiente parabolico del segnale. Tipicamente la derivata seconda è quella che fornisce il miglior compromesso tra l'abbattimento dei termini costanti e la visibilità degli assorbimenti.
In generale, l'elettronica si può schematizzare come nella Figura 7-2. Questo schema è valido nei casi in cui l'accordabilità veloce del laser è ottenuta tramite la corrente di iniezione (tipicamente, l'accordabilità in temperatura è più lenta). L'oscillatore emette la frequenza di modulazione, mentre l'alimentatore fornisce la corrente di polarizzazione e la rampa necessaria per accordare il laser. I due segnali vengono sommati nel mixer. La frequenza dell'oscillatore, opportunamente sfasata, viene inviata in un altro mixer, insieme con il segnale proveniente dal rivelatore. Volendo fare una rivelazione in derivata seconda, occorre duplicare la frequenza dell'oscillatore, prima di mandarla nello sfasatore. L'uscita del mixer viene quindi acquisita.

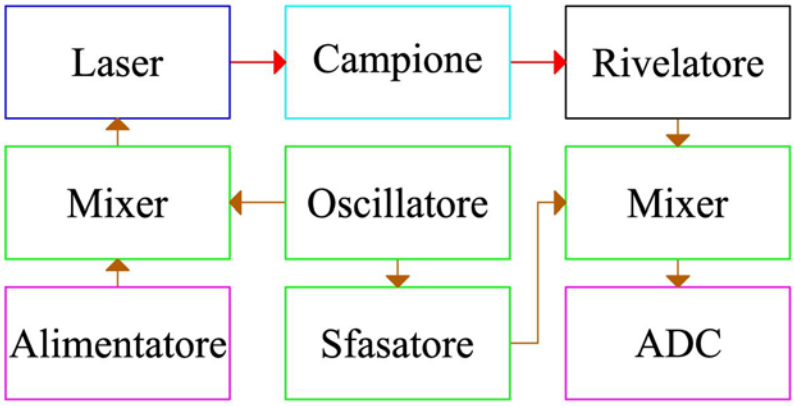



Figura 7-2: Schema a blocchi dell'elettronica per la rivelazione in modulazione. I blocchi in verde sono attualmente disponibili come componentistica per telecomunicazioni.

Nel caso di laser a cavità estesa, in cui l'accordabilità è ottenuta, ad esempio, ruotando il reticolo di diffrazione che seleziona la lunghezza d'onda di emissione (con un motorino passo-passo e/o con un traslatore piezoelettrico), la modulazione e la rampa vengono applicate al movimento del reticolo. Ovviamente, in questo caso le frequenze di modulazione sono acustiche, dati i tempi di risposta dei movimenti meccanici.
Una soluzione "ibrida" è la modulazione di frequenza a doppio tono. In questo caso, due modulazioni sono aggiunte alla frequenza portante del laser, con frequenze $\nu_1$ e $\nu_2$ tali che

$$\frac{\nu_1+\nu_2}{2}=\nu_m \geq \nu_{mol}, \qquad |\nu_1-\nu_2|=\Omega << \nu_{las}.$$

Date queste condizioni, assumiamo che gli indici di modulazione e gli sfasamenti siano uguali per le due frequenze. Il campo elettrico può essere scritto come:

$$E_2(t)=E_0(t)\sum_{n,m} r_n r_m \exp[i2\pi(n\nu_1+m\nu_2)t]$$

Abbiamo così due coppie di bande laterali, nelle quali le due emissioni vengono assorbite dalla molecola bersaglio nello stesso modo. La componente di Fourier della corrente del rivelatore alla frequenza $\Omega$ è proporzionale a

$$I_\Omega(t)=\frac{c}{8\pi}|E_0(t)|^2 2M^2\cos(2\pi\Omega t)\sum_{n,m} r_n r_m r^*_{n-1} r^*_{m+1}\times\exp[-2\alpha(\nu_0+(n+m)\nu_m)]$$
$$\equiv\frac{c}{8\pi}|E_0(t)|^2 2\cos(2\pi\Omega t)[Q(\alpha)+M^2]$$

Nell'eq. precedente, $\alpha(\nu)$ è il profilo di assorbimento. Se non c'è assorbimento, il termine $M^2$, generalmente indicato come "modulazione di ampiezza residua", resta comunque. Ciò vuol dire che, ancora una volta, il segnale di rivelazione non parte da zero, ma da un valore finito. Amplificando il segnale, la linea di base finisce per uscire dal range dinamico della catena di rivelazione. Per eliminare questo effetto (così come per eliminare completamente il rumore $1/f$ del laser, si può dividere il fascio del laser in due rami, uno solo dei quali attraversa il campione da analizzare. Sottraendo i segnali dei rivelatori posti sui due fasci si ottiene l'effetto voluto. Tuttavia, questa tecnica funziona bene solo in laboratorio, mentre in campo le perturbazioni ambientali rendono questo metodo di difficile applicazione. In ogni caso, la modulazione di frequenza a doppio tono combina il livello di segnale della "modulazione di frequenza" con la semplicità d'implementazione della "modulazione di lunghezza d'onda". Dal punto di vista pratico, all'elettronica descritta in precedenza vanno aggiunti dei pezzi, come nella Figura 7-3.

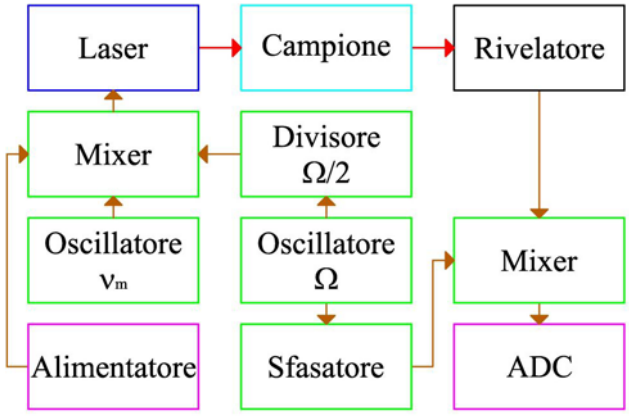



Figura 7-3: Schema a blocchi dell'elettronica per la rivelazione in modulazione a doppio tono. In questa versione, le due frequenze di modulazione vengono create come somma e differenza tra la frequenza media $\nu_m$ e la frequenza di demodulazione $\Omega$. Giova notare che la frequenza $\nu_m$ viene prodotta (tipicamente da un VCO) sulla scheda di somma dei segnali, da qui viene inviata al laser, e poi non compare più nella demodulazione. Quindi, a parte il VCO, il mixer e la circuiteria di ingresso al laser, la banda passante del resto dell'elettronica è ≤10 MHz.

Anche le tecniche di modulazione richiedono un allineamento stabile.

## *7.3 Rivelazione optoacustica*

### 7.3.1 Spettroscopia con laser QCL in celle optoacustiche: campioni gassosi o liquidi

La spettroscopia optoacustica (OA) rappresenta una possibile alternativa alle tecniche di spettroscopia in assorbimento diretto. Essa si basa sulla generazione di un'onda di pressione, in un mezzo molecolare gassoso oppure liquido, in seguito all'interazione tra un fascio di luce modulato in ampiezza ed il mezzo stesso nell'intorno di una sua riga o banda di assorbimento. L'assorbimento di radiazione elettromagnetica causa un riscaldamento locale del mezzo per effetto del rilassamento non radiativo degli stati eccitati dalla transizione, e quindi un processo di espansione termica che produce una variazione di pressione. Quest'ultima può essere rivelata da un microfono. Il metodo OA si è rivelato estremamente sensibile e la sua efficacia è stata dimostrata in più circostanze per la rivelazione di specie gassose, con schemi più o meno complessi. Uno dei aspetti più convenienti, rispetto alla spettroscopia in assorbimento diretto, consiste nel fatto che il segnale rivelato cresce all'aumentare della potenza luminosa. Nella maggioranza dei casi le sensibilità migliori si raggiungono se sono disponibili, alla lunghezza d'onda di lavoro, transizioni vibrazionali fondamentali della specie in esame. Pertanto, si ritiene di estremo interesse investigare la possibilità di una rivelazione OA di diossine adoperando sorgenti laser impulsate nel medio IR (laser "quantum cascade", generatori non lineari OPO e DFG). In particolare, laser a cascata quantica che emettano nell'intorno di 7-9 micron (ove hanno luogo le vibrazioni fondamentali delle diossine)

saranno presi in esame, considerata la loro potenza e la possibilità di operare impulsati a temperatura ambiente. Tale approccio sarà valutato sia per campioni allo stato liquido che gassoso, ove possibile. Infatti, il metodo OA è stato ampiamente dimostrato anche per l'analisi di sostanze liquide, nel visibile e nell'infrarosso, come testimoniato dalla letteratura degli ultimi decenni (2), (3), (4), (5).

### 7.3.2 Sistemi di rivelazione chimica basati su risonatori termo-acustici 'funzionalizzati' e sensori ottici in fibra: campioni liquidi

Uno degli approcci più innovativi rispetto all'esistente consiste nell'utilizzare, per la rivelazione e quantificazione delle diossine, un sensore ottico "specifico". Un sensore di questo tipo può essere ad esempio rappresentato da una sonda di piccole dimensioni le cui proprietà meccaniche o ottiche siano fortemente influenzate dalla presenza dell'analita d'interesse nell'ambiente esterno. In un primo caso, la misura potrebbe essere realizzata trattando opportunamente la superficie di un sensore "a risonatore in onda evanescente" in fibra con un deposito superficiale (funzionalizzazione) che adsorba una particolare diossina, variando così l'indice di rifrazione. Dallo shift dei modi del risonatore si può risalire all'informazione desiderata (6).
In maniera analoga, è possibile funzionalizzare la risposta di un sensore meccanico in maniera che i suoi modi di risonanza siano funzione della presenza di determinate sostanze nell'ambiente circostante. Diversamente dal precedente, però, la risposta di questo sensore sensore è di tipo termico o meccanico, laddove avviene l'adsorbimento del composto. Inoltre, la rivelazione può essere effettuata otticamente mediante metodi interferometrici oppure sensori in fibra ottica solidali alla sonda (7), (8). In quest'ultimo caso, l'eccitazione di una risonanza meccanica può avvenire per stimolazione termo-ottica per mezzo dell'assorbimento di luce modulata.

## *7.4 Rivelazione con sensori in fibra ad onda evanescente*

### 7.4.1 Spettroscopia in onda evanescente con risonatori in fibra ottica: campioni liquidi

La spettroscopia in onda evanescente si basa sull'interazione tra la radiazione elettromagnetica totalmente riflessa in prossimità dell'interfaccia tra due mezzi dielettrici di diverso indice di rifrazione. Un tipico esempio è quello che si realizza con un prisma oppure con una guida di luce, come una fibra ottica di silice. Al suo interno infatti, grazie alla presenza di un nucleo e di un mantello esterno che un indice di rifrazione leggermente inferiore, la luce resta confinata per distanze estremamente lunghe. Le perdite per attenuazione di una fibra per telecomunicazioni sono ~ 0.5-0.2 dB/km (e.g. una raggio luminoso a lunghezza d'onda intorno 1550 nm perde metà della sua potenza in una distanza di circa 15 km). La condizione di confinamento è valida in realtà anche per lunghezze d'onda leggermente diverse da quelle cosiddette "telecom", e si può verificare che in buona parte del vicino IR (0.7-1.9 micron) le attenuazioni sono assai ridotte. Nelle fibre ottiche del tipo "singolo modo" (aventi nucleo di diametro assai piccolo), la propagazione è consentita strettamente all'interno del nucleo, mentre una coda *evanescente* del campo interno alla guida penetra per piccolissime distanze (dell'ordine di poche lunghezze d'onda) anche all'interno del mantello.
Una parte delle metodologie da sviluppare sarà applicata ai sensori "spettroscopici" in fibra ad onda evanescente, basati su risonatori di tipo FBG oppure ad anello di fibra. In entrambe le tipologie di risonatori, il nucleo della fibra viene esposto per rimozione asimmetrica del mantello lungo un solo lato della fibra, creando una struttura 'a buca' con uno spessore residuo del mantello che parte dal nucleo e decade dolcemente ai bordi verso il livello originario. La fibra così creata ha il vantaggio di presentare un'area lungo la quale il campo evanescente confinato nella guida può penetrare maggiormente ed interagire con l'ambiente esterno, mantenendo ancora la robustezza necessaria per maneggiarla senza provocare danno (9), (10). L'interazione tra l'onda evanescente ed una specie

chimica esterna assorbente è particolarmente conveniente per le specie allo stato liquido. La scelta della lunghezza d'onda è cruciale per l'ottimizzazione della risposta e per l'identificazione delle specie assorbenti, il cui spettro può essere assai complesso.
Una delle tecniche di interrogazione in grado di fornire informazioni quantitative sull'assorbanza del campione consiste nella misura delle perdite interne all'elemento sensoriale. Ciò può essere fatto con tecniche "cavity ring-down spectroscopy" che misurano il tempo di decadimento della luce nel risonatore, che a sua volta è funzione del suo fattore di qualità ma è anche direttamente dipendente dalla presenza di altri canali di perdita, quali l'assorbimento e lo scattering nella fibra lungo il tratto evanescente (8), (9). La rivelazione può essere ottenuta adoperando laser o anche sorgenti a largo spettro opportunamente accoppiate ai risonatori per consentire, tra l'altro l'identificazione, delle specie d'interesse anche in presenza di composti differenti. Con tale approccio, è in principio possibile un'analisi diretta di sostanze chimiche di interesse biologico o ambientale, disciolte in liquidi, senza necessità di campionamento e analisi "off-line". Il principale vantaggio degli analizzatori proposti consiste nella robustezza e nel basso costo (dal momento che sono ottenuti da fibre ottiche e componenti per le telecomunicazioni) e nella possibilità di essere inseriti o addirittura integrati nell'ambiente oggetto di misura senza subire disturbi nel funzionamento. Parte di queste attività è attualmente in corso. La prima parte delle attività di laboratorio consiste nella messa a punto di tecniche di rivelazione adatte a produrre uno spettro di assorbimento che comprenda le bande di più specie per un'analisi spettroscopica almeno parziale della composizione. In questa fase preliminare, vengono utilizzate sia laser, agganciati in frequenza per un "tracking" attivo del sensore, che sorgenti a largo spettro, come sorgenti incoerenti in fibra oppure pettini di frequenza nel vicino IR. Un esempio di rivelazione di specie allo stato liquido è mostrato in Figura 7-4

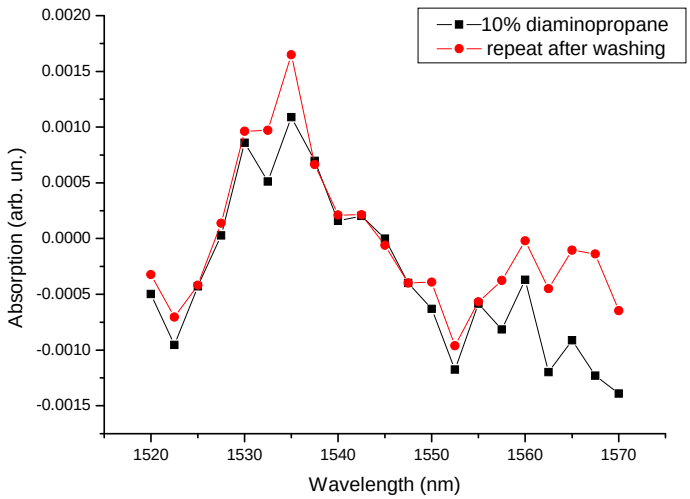



Figura 7-4: Spettro "cavity ring-down" del diaminopropano disciolto in acqua e glicerina al 10 %. La misura è stata effettuata con una sorgente a pettine di frequenza nel vicino IR (1520-1590 nm). Due spettri ottenuti in sequenza con campioni provenienti da una stessa miscela dimostrano la ripetibilità della misura.

### 7.4.2 Spettroscopia Raman "surface-enhanced" (SERS) in onda evanescente: campioni liquidi

Il principale aspetto critico di un sistema spettroscopico in onda evanescente, operante nell'intorno della banda telecom, sta nella disponibilità delle sole transizioni di sovratono, e quindi debolmente assorbenti per molecole aventi legami C-H. Per tale motivo, si intende sviluppare una metodologia che combini opportunamente i vantaggi dei sensori in fibra ottica con le tecniche spettroscopiche di alta sensibilità. La tecnica Raman tradizionale è una tecnica analitica molto potente che si basa

sull'analisi della luce diffusa anelasticamente da un campione molecolare (gassoso, solido o liquido). Lo spostamento in frequenza della radiazione contiene informazioni legate ai modi vibrazionali della specie chimica in esame e, quindi, ne rappresenta una sua impronta digitale. Un'ulteriore variante della spettroscopia Raman, denominata SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering), si basa sull'effetto amplificante dovuto alla risonanza plasmonica di nanostrutture metalliche (Au, Ag e Cu) presenti su una superficie. Tali nanostrutture, investite da radiazione laser, si comportano come delle nano-antenne in prossimità delle quali una molecola viene ad essere investita da una radiazione molto intensa che determina un'enhancement di svariati ordini di grandezza (11), (12). Nel nostro sistema, l'interazione avverrebbe tra l'onda evanescente di un sensore in fibra ottica "risonante" trattato in superficie con un opportuno deposito metallico. Per gli idrocarburi policiclici aromatici (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH), ad esempio, un approccio di questo tipo si è dimostrato assai efficace per la determinazione della composizione di PAH nelle acque marine in condizioni standard (13).

## *7.5 Cavity ring down spectroscopy*

La spettroscopia CRD è una tecnica ottica estremamente sensibile, che permette misure assolute di assorbimento ottico da campioni generalmente gassosi. Consente determinare la concentrazione relativa di una specie gassosa assorbente ad una certa lunghezza d'onda, fino al livello di parti per trilione in volume (pptv). Un tipico apparato per la spettroscopia CRD comprende un laser la cui luce è accoppiata in una cavità ad alta finesse, che nella sua forma più semplice è formata da una coppia di specchi altamente riflettenti (tipicamente $R$>99.9%). Quando il laser è in risonanza con il modo della cavità, l'intensità luminosa al suo interno cresce per interferenza costruttiva. Il laser viene quindi spento molto rapidamente al raggiungimento di una soglia prefissata, per permettere la misura della luce che esce con decadimento esponenziale dalla cavità. Durante questo decadimento, la luce viene riflessa avanti e indietro tra gli specchi tipicamente per migliaia di volte, lungo un cammino di assorbimento efficace di alcuni km. Se un campione assorbente si trova sul cammino ottico, la quantità di luce decade più rapidamente rispetto alla cavità vuota, effettuando un minor numero di rimbalzi prima di estinguersi completamente. Un apparato CRD misura quanto tempo occorre alla luce per decadere a un livello 1/$e$ dell'intensità iniziale (cioè la costante di decadimento $\tau$). Il raffronto di questo tempo di ring-down con quello a cavità vuota permette di calcolare la concentrazione del gas assorbente nella miscela in cavità.
Esaminiamo in dettaglio la tecnica CRD. L'intensità della luce che esce dalla cavità durante un evento di CRD è determinata da una funzione esponenziale del tempo:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

Il principio di funzionamento della tecnica si basa sulla misura del tempo di decadimento, piuttosto che di un assorbimento assoluto. Questa è uno dei motivi che la rendono più sensibile della tradizionale spettroscopia in assorbimento. La costante di decadimento $\tau$ dipende da tutti i meccanismi di perdita all'interno della cavità. Per una cavità vuota, si può assumere per semplicità che $\tau$ dipende solo dalle perdite degli specchi dove:

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{c}{L}(1-R)$$

dove $L$ è la lunghezza della cavità e $R$ è la riflettività degli specchi. Una specie gassosa assorbente aumenterà le perdite secondo la legge di Beer-Lambert:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{c}{L}(1 - R + \alpha L)$$

dove α è il coefficiente di assorbimento del gas, che può essere facilmente ricavato come:

$$\alpha = \frac{1}{c}\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}\right)$$

da cui si può ricavare, infine, la concentrazione, se è nota la forza di oscillatore della riga di assorbimento scelta.
La spettroscopia CRD gode di 2 vantaggi principali rispetto ad altri metodi in assorbimento. Primo vantaggio: è immune dalle fluttuazioni di intensità del laser. Nella maggior parte delle tecniche di rivelazione in assorbimento si deve assumere che la sorgente di luce rimanga stabile in intensità tra la misura a vuoto, quella di riferimento (campione calibrato) e quella del campione incognito. Ogni fluttuazione di intensità del laser tra le varie misure introduce inevitabilmente errori sistematici. Nella tecnica CRD, il tempo di ring-down non dipende affatto dall'intensità del laser, quindi queste fluttuazioni sono del tutto ininfluenti. Secondo vantaggio: è molto sensibile, grazie al lungo cammino ottico efficace. In misure di assorbimento, la minima quantità di gas rivelabile è infatti proporzionale alla lunghezza che la luce percorre attraverso il campione (o, equivalentemente, al tempo di interazione). Questi vantaggi ne includono altri: intervallo spettrale tipico di utilizzo della cavità di circa il 5% della lunghezza d'onda centrale (quella di massima riflettività degli specchi); un rate di eventi molto alto (anche $10^4$/s) che si possono mediare. Alcuni degli svantaggi del CRD sono i seguenti. Gli spettri non si possono acquisire velocemente, in quanto il laser è monocromatico e se viene effettuata una scansione di frequenza, la cavità deve seguire il laser; oppure si acquisisce solo 1 punto ogni free spectral range (FSR), che tipicamente è > 150 MHz e la riga di assorbimento è campionata con pochi punti. Naturalmente un limite fondamentale è la disponibilità di un laser sintonizzabile e di specchi ad alta riflettività alle lunghezze d'onda di assorbimento del gas.

## *7.6 Altre tecniche*

Tutte le tecniche descritte fino ad ora si basano su sorgenti coerenti. Una tecnica del tutto alternativa è la spettroscopia a trasformata di Fourier. In questo caso (Figura 7-5) la luce di una lampada viene divisa in due rami, ciascuno riflesso da uno specchio, e poi ricombinata.

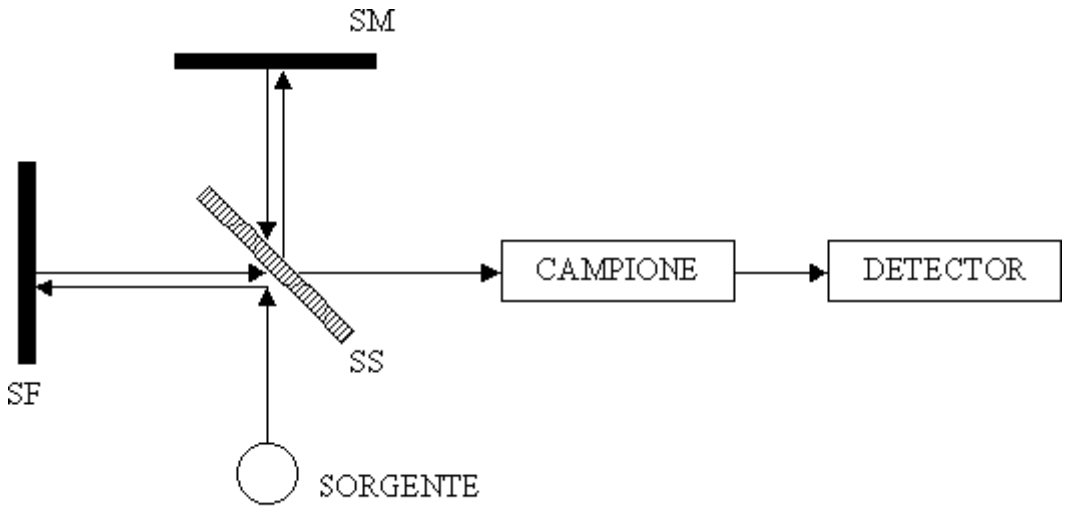



Figura 7-5: Schema di uno spettrofotometro a trasformata di Fourier

Dopo aver attraversato il campione raggiunge un rivelatore. Uno dei due specchi viene fatto traslare, parallelamente al suo asse, a velocità costante. Il segnale sul rivelatore dipende dalla differenza di cammino ottico tra i due rami, e dall'assorbimento del campione. Dopo essere stato acquisito, viene deconvoluto con una trasformata di Fourier, che porta dal dominio dello spazio (posizione dello specchio, e quindi sfasamento dei due rami) a quello delle frequenze. Per le caratteristiche di questo operatore matematico, maggiore è l'ampiezza della traslazione dello specchio, migliore è la risoluzione in frequenza.
Un'altra possibilità è offerta dalla fluorescenza, a partire dalla radiazione UV. In questo caso la sorgente può essere sia una lampada, sia un laser (es. laser a neodimio triplicato, laser a eccimeri, ecc.).

# 8 Sorgenti coerenti

Questo capitolo riporta una panoramica delle sorgenti laser disponibili nelle regioni dello spettro individuate nei paragrafi 5.1.2 e 5.2.2, con particolare riferimento a quelle più adatte per strumenti da campo, e a quelle sviluppate più di recente. Per ciascun tipo verranno descritti il mezzo attivo, le regioni spettrali coperte, e tutte le caratteristiche operative (temperatura, corrente, emissione continua o ad impulsi, eccetera).

## *8.1 Diodi laser*

Verranno descritti nel seguito i principi di funzionamento, ed i principali mezzi attivi, dei laser a diodo.

### 8.1.1 AlxGa(1-x)As

Il composto degli elementi Gallio e Arsenico (GaAs) è stato utilizzato per produrre diodi laser nel vicino IR fin dal 1962. Oggi è utilizzato maggiormente come substrato per la crescita epitassiale di altri semiconduttori come InGaAs e AlGaAs. I laser a doppia etero struttura che si ottengono sono, infatti, di gran lunga più efficienti: a differenza dei primi, essi possono operare in continua a correnti moderate, evitando di oltrepassare la soglia di danneggiamento dell'eterostruttura.
Il bandgap di questo materiale varia, al variare delle percentuali dei componenti, tra 1.42 e 2.16 eV, che corrisponde ad una emissione ottica nell'intervallo tra 570 e 870 nm circa. Non è un problema reperire in commercio dispositivi che consentono emissione impulsata di alcune centinaia di mW e in continua fino a circa 100 mW, a temperature intorno a quella ambiente. Le correnti di lavoro sono intorno a 100 mA, con tensioni di pochi Volts. Recentemente sono state riportate emissioni nel vicino infrarosso (700-800 nm) con potenze fino a 1 W in continua con dispositivi a multi-quantum-well di AlGaAs.

### 8.1.2 InP

InP è un esempio di composto binario di semiconduttori (Indio e Fosforo) che, come il GaAs, possono essere utilizzati per creare diodi a giunzione capaci di emettere luce (laser a diodo). E' inoltre utilizzato come substrato per la crescita epitassiale di altri composti optoelettronici a doppia etero struttura come InGaAs.
Questi dispositivi hanno bandgap più piccole degli AlGaAs, e sono pertanto utilizzati come emettitori nel vicino infrarosso. In particolare, dispositivi di InAsAsP/InP e AlGaInAs/InP consentono di coprire la banda tra 1.0 e 2.1 micron di lunghezza d'onda. La reperibilità commerciale è garantita soprattutto per i dispositivi nella banda telecom intorno a 1.55 micron, con emissioni in continua e a temperatura ambiente, potenze di emissione di alcune decine di mW, elevata purezza spettrale e bassa divergenza del fascio.

### 8.1.3 Sali di Piombo

Fino a pochi anni fa, i laser a sali di piombo sono stati praticamente gli unici dispositivi commerciali a semiconduttore capaci di emissioni a lunghezze d'onda maggiori di 2 micron. Grazie alla loro buona sintonizzabilità in frequenza e purezza spettrale, ma soprattutto all'ampia regione spettrale coperta (2-25 micron), questi dispositivi sono stati utilizzati per spettroscopia molecolare ad alta risoluzione e sensibilità nell'infrarosso. Tuttavia, tali dispositivi presentano due punti che giocano fortemente a sfavore in contesti che riguardano le applicazioni sul campo: la necessità di lavorare a temperature criogeniche (azoto liquido), la bassa potenza emessa (decine o centinaia di microWatt). A causa di questi grossi limiti, questi dispositivi sono ormai praticamente soppiantati dai laser a cascata quantica.
Si trovano comunque in commercio laser a sali di piombo con emissioni tra 3 e 15 micron, operanti a temperature criogeniche, con potenze in continua del'ordine di 0.1 mW e corrente di lavoro tra 100 mA e 2 A.

### 8.1.4 Laser a Cascata Quantica (QCL)

I laser a cascata quantica sono laser a semiconduttore di recente sviluppo e solo recentissima disponibilità commerciale.
Sono molte le differenze con i laser a semiconduttore convenzionali: i QCL sono dispositivi unipolari interbanda, che sfruttano le differenze di energia tra i livelli elettronici di buche quantiche nella banda di conduzione per l'emissione di luce. In sostanza, alternando strati di pochi nm di spessore di materiali semiconduttori diversi (tipicamente della famiglia AlGaAs/GaAs) si creano buche di potenziali quantistiche nella banda di conduzione, con livelli discreti di energia (vedi figura). Variando lo spessore degli strati di semiconduttore, ed eventualmente cambiando tipo di composto utilizzato, si varia l'energia dei livelli e, di conseguenza, anche la frequenza della radiazione emessa (Figura 8-1). In più, ciascun dispositivo presenta diversi (alcune decine) stadi come quello appena descritto: l'emissione di luce (ad opera degli elettroni) avviene, quindi, in cascata, un fotone per ogni stadio.

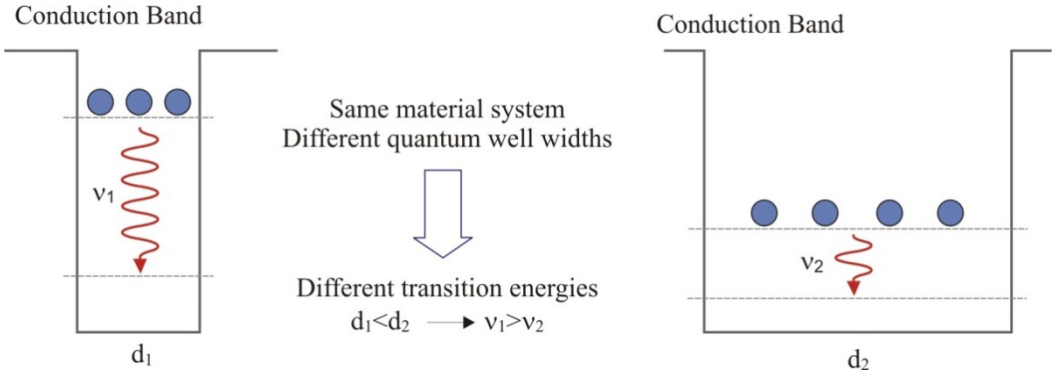



Figura 8-1: Meccanismo di variazione della frequenza emessa da parte di un QCL

Le caratteristiche sopra descritte rendono i QCL dispositivi unici nel loro settore, e garantiscono le caratteristiche che ne hanno decretato il successo:

- Copertura spettrale di tutto lo spettro del medio infrarosso (3.5-12 micron), oltre ad ampi intervalli a lunghezze d'onda maggiori (oltre i 100 micron);
- Alte potenze di emissione (centinaia di mW;
- Elevata purezza spettrale (larghezza di riga intrinseca di poche centinaia di Hz).

Sono ormai disponibili dispositivi commerciali in tutta l'intervallo del medio IR sopra indicato, in configurazione Fabry-Perot o DFB, operanti in continua a temperature criogeniche (con potenze di emissione anche superiori al centinaio di mW) e a temperature vicine a quella ambiente (con potenze fino al centinaio di mW). Sono disponibili in commercio anche QCL operanti in regime

impulsato, con potenze di picco di alcune centinaia di mW. Le correnti di lavoro variano a seconda di tipi di dispositivo e della loro temperatura di lavoro: si va dal centinaio di mA fino ad oltre 1 A, per tensioni di lavoro variabili tra 6 e 15 V.

## *8.2 Struttura: Fabry-Perot, VCSEL, DFB, matrici, cavità estesa*

La struttura dei laser varia in funzione del tipo di cavità impiegata per creare l'onda stazionaria all'interno del mezzo attivo.

### 8.2.1 Fabry-Perot

La cavità più semplice è quella di tipo Fabry-Perot. In questo caso, il mezzo attivo viene tagliato in un frammento avente la forma di un parallelepipedo. Le facce anteriore e posteriore sono lucidate, ed eventualmente trattate per avere la riflettività voluta. Un esempio è visibile nella Figura 8-2, che mostra le foto, di fronte e dell'alto, di un diodo a sali di piombo. Il mezzo attivo viene trattenuto da una molla metallica su un substrato. Molla e substrato agiscono anche come conduttori di alimentazione e bagni termici. La faccia di uscita è quella visibile nella foto di sinistra, ed ha la base di circa 300 μm. L'altezza è circa un terzo. Questo vuol dire che il fascio di emissione sarà ellittico, con una divergenza maggiore nella direzione verticale.
La semplicità realizzativa viene pagata da una scarsa selettività dei modi di emissione. Questo tipo di laser può emettere anche una decina di modi trasversi contemporaneamente. Solo una accurata selezione dei frammenti di mezzo attivo, e delle condizioni di funzionamento del laser (temperatura e corrente), possono permettere, e solo in un ristretto intervallo di lunghezze d'onda, l'emissione su un singolo modo.

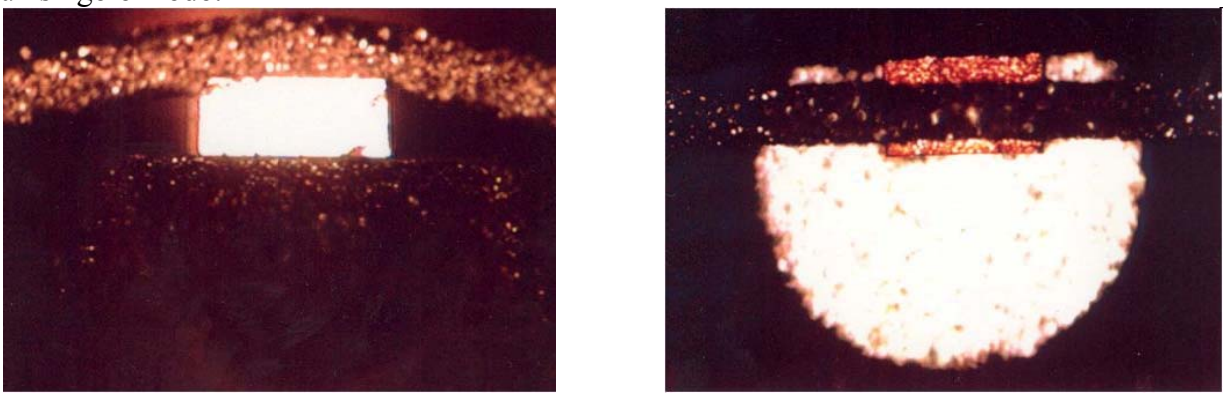


Figura 8-2: Diodo a sali di piombo visto di fronte (sinistra) e dall'alto (destra).

### 8.2.2 VCSEL

Un sistema semplice per selezionare una precisa lunghezza d'onda di emissione (e quindi anche il modo longitudinale e trasverso), è di aggiungere un elemento dispersivo ai margini del mezzo attivo. I laser di tipo VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser) sono realizzati a strati successivi (Figura 8-3).

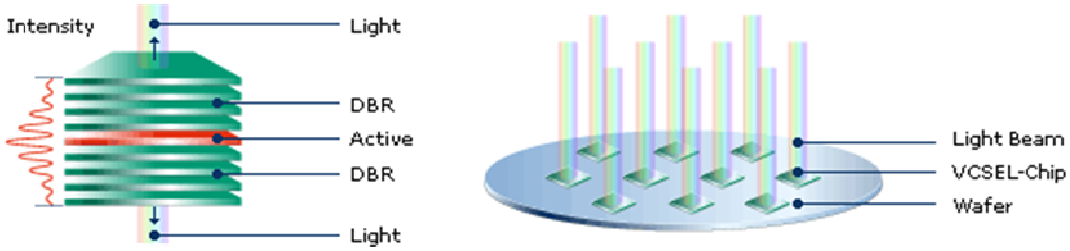



Figura 8-3: Schema di un diodo VCSEL (fonte: Vertilas, www.vertilas.com).

Prima vengono depositati strati con indice di rifrazione variabile periodicamente. La riflettività variabile degli strati crea un riflettore di Bragg. Viene quindi depositato il mezzo attivo, e poi un altro riflettore come quello precedente. L'effetto del riflettore di Bragg è che una lunghezza d'onda viene riflessa all'interno del mezzo attivo più efficacemente di tutte le altre. Su uno dei due riflettori, un etching chimico crea un cratere circolare attraverso cui la radiazione può uscire. Il processo realizzativo assicura la simmetria circolare del fascio di uscita. Tuttavia, la selettività dei modi trasversi non è assoluta. In particolare, se la corrente di alimentazione si avvicina al valore limite, e il guadagno è al massimo, è possibile l'emissione di modi trasversi.

### 8.2.3 Distributed FeedBack (DFB)

Un sistema più efficiente di selezionare la lunghezza d'onda è l'iserimento del dispersore direttamente ai margini del mezzo attivo, come nella Figura 8-4. Il massimo di trasmissione del mezzo attivo si ha quando si verifica la condizione

$$\lambda_{vuoto} = 2n_{eff}\Lambda \qquad \textbf{8-1}$$

dove $\lambda_{vuoto}$ è la lunghezza d'onda emessa dal laser nel vuoto, $n_{eff}$ è l'indice di rifrazione del mezzo attivo, e $\Lambda$ è il periodo del reticolo.
Normalmente, un laser DFB emette un singolo modo indipendentemente dal punto di lavoro, ma a scapito di buona parte della sua accordabilità. Infatti, se un laser Fabry-Perot nel medio infrarosso può essere accordato (sia pure multimodo, e con uno spettro di emissione non continuo) per almeno 100 $cm^{-1}$, un laser DFB ha pochi $cm^{-1}$ di accordabilità. Ciò perché occorre mantenere due condizioni: a) guadagno superiore alle perdite; b) validità della 8-1. Per cambiare $\Lambda$ bisogna cambiare la temperatura del laser, ma questo è possibile solo entro certi limiti, oltre i quali il laser va sottosoglia.

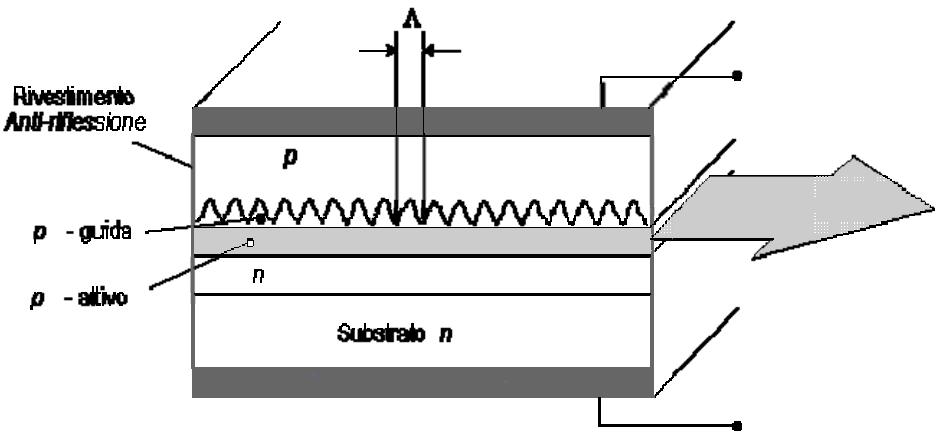



Figura 8-4: schema di un laser DFB

### 8.2.4 Matrici di diodi

Mettendo insieme sullo stesso substrato numerosi diodi (es. ~30), ognuno di tipo DFB, è possibile realizzare una sorgente con ampia accordabilità, sia pure distribuita. In pratica, per una scansione ampia, l'alimentazione viene deviata volta per volta sui singoli diodi. La temperatura è la stessa per tutti i diodi, ma è ovviamente possibile, nel passare da un diodo all'altro, reimpostare la temperatura.

### 8.2.5 Laser a cavità estesa

In questa configurazione, il mezzo attivo ed il dispersore sono completamente separati ( Figura **8-5**).

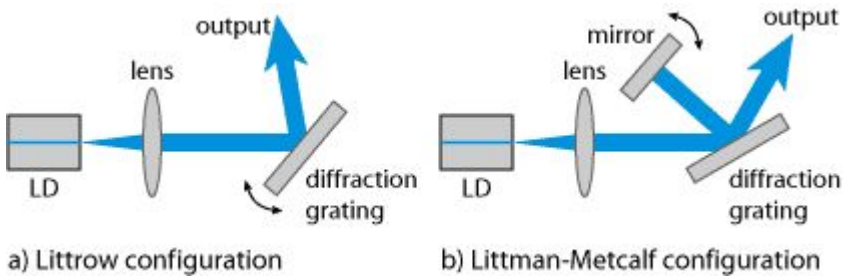



Figura 8-5: Due delle possibili configurazioni di un laser a cavità estesa. (Fonte Encyclopedia of Laser Physics and Technology, RP-Photonics)

Evidentemente, questa configurazione richiede componenti meccanici aggiuntivi, un controllore di rotazione del reticolo di diffrazione (piezoelettrico per gli aggiustamenti fini, motorino passo-passo per quelli grossolani) con annessa elettronica. Questa complicazione viene ripagata dal fatto di avere la possibilità, con un'unica sorgente, di coprire anche 2-300 $cm^{-1}$. Infatti, la curva di guadagno del mezzo attivo non viene influenzata dalla variazione di lunghezza d'onda di emissione. Anzi, è possibile cambiare temperatura e corrente di alimentazione indipendentemente dalla lunghezza d'onda, ottimizzando la potenza del laser.

## *8.3 Optical combs*

Gli optical frequency combs (pettini di frequenze ottiche) hanno rivoluzionato il settore della metrologia di frequenza e costituiscono strumenti preziosi nel campo della spettroscopia, sia come riferimenti di frequenza, sia per la loro possibile applicazione nella rivelazione multispettrale.

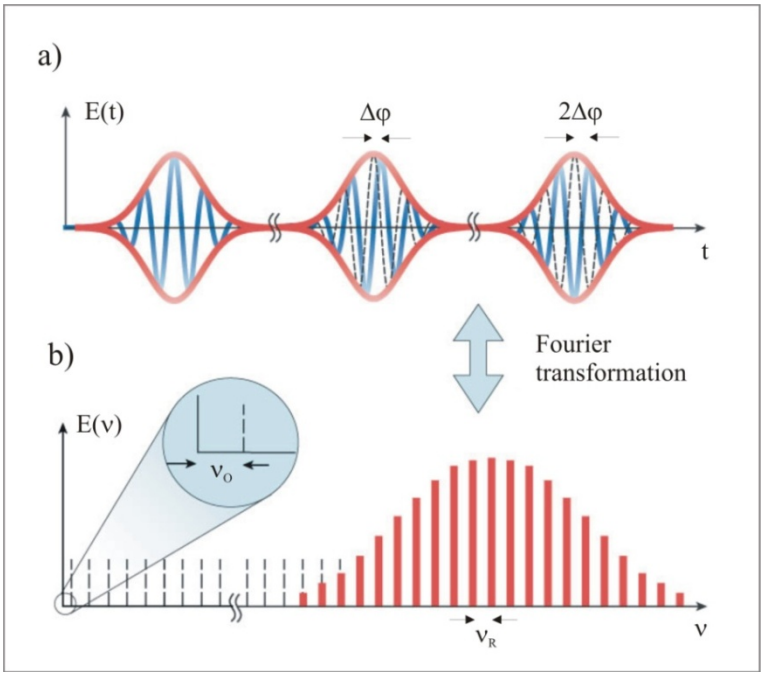



Figura 8-6: Principio di funzionamento di un optical comb

Il principio di funzionamento è il seguente. Un laser mode-locked produce una serie di impulsi ottici separati nel tempo dal tempo che la luce impiega per il viaggio di andata e ritorno nella cavità del laser (vedi Figura 8-6, parte superiore). Lo spettro di un tale treno di impulsi è una serie di

funzioni delta di Dirac separate dal repetition rate (l'inverso del tempo di andata e ritorno) del laser. Questa serie di righe spettrali verticali è chiamato, appunto, pettine di frequenze (Figura 8-6, parte inferiore).
Un pettine di frequenze può essere riferito allo standard primario di frequenza tramite il segnale di riferimento proveniente dal GPS (in combinazione con un'oscillatore locale) tramite una stabilizzazione del suo repetition rate.
Un pettine di frequenze che si estende per un'ottava può essere utilizzato come un righello di frequenze per la misura assoluta di ogni frequenza compresa nel suo intervallo di estensione. In questo caso, infatti, è possibile misurare in modo semplice sia l'offset di frequenza iniziale $\nu_0$ (che in generale non è nullo) che il repetition rate $\nu_r$ del comb. Con una semplice operazione matematica è allora possibile risalire alla frequenza assoluta del dente n-esimo dall'equazione:

$$\nu = \nu_0 + n\ \nu_r$$

Sarà sufficiente un battimento del laser incognito con i denti del comb per poter eseguire la misura assoluta di frequenza. Fondamentali sono il grado di accuratezza della misura e la stabilità del sistema: i dispositivi disponibili in commercio possono raggiungere stabilità di 5 parti in $10^{13}$ e accuratezze dell'ordine di $10^{-14}$.
In commercio sono disponibili frequency comb che coprono l'intervallo spettrale 530-1100 nm (basati su un laser Ti:Sa e una fibra a cristalli fotonici che allarga lo spettro) e frequency comb in fibra che si estendono fino a 2 micron (530-2100 nm). Sono state inoltre realizzate estensioni dei frequency comb sia verso la regione dell'ultravioletto (tramite generazione di armoniche in cavità di enhancement), sia verso quella del medio infrarosso (tramite generazione di frequenze differenza in cristalli non-lineari).

## *8.4 Sorgenti a differenza di frequenza*

La gamma di lunghezze d'onda tra 2.5 e 3.5 micron è ancora difficilmente accessibile ai laser a cascata. Grazie alle caratteristiche di ampia accordabilità in lunghezza d'onda, basso rumore e ridotta larghezza di riga di emissione, le sorgenti DFG si sono rivelate lo strumento spettroscopico più prezioso in tale intervallo spettrale (14), (15), (16). Due fasci laser (pompa e segnale) a differenti lunghezze d'onda vengono mescolati in un cristallo ottico nonlineare per generare radiazione coerente alla frequenza differenza (idler). Il tuning della lunghezza d'onda del fascio idler viene realizzato accordando sia il laser di pompa che quello di segnale. Al fine di ottenere una conversione efficiente, le onde interagenti devono restare in fase lungo tutto il loro percorso all'interno del cristallo (condizione di phase-matching). Di fatto, a causa della dispersione nell'indice di rifrazione del mezzo nonlineare, attraverso la lunghezza $L$ del cristallo si accumula una differenza di fase

$$\Delta\vec{k} \cdot L$$

dove

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_i$$

con

$$k = 2\pi n / \lambda$$

La massima efficienza di conversione si ottiene per $\Delta\vec{k} = 0$. Tale condizione può essere soddisfatta sia sfruttando la birifrangenza del cristallo nonlineare, sia mediante la tecnica del quasi phase matching (QPM) (17). In questo secondo schema, il segno della nonlinearità ottica del cristallo viene modulato lungo la direzione di propagazione di modo che la fase viene periodicamente azzerata di $\pi$ con un semi-periodo pari alla lunghezza di coerenza. Il periodo di modulazione $\Lambda$ deve essere scelto in modo da soddisfare l'equazione:

$$\frac{n(T,\lambda_i)}{\lambda_i} = \frac{n(T,\lambda_p)}{\lambda_p} - \frac{n(T,\lambda_s)}{\lambda_s} - \frac{1}{\Lambda}$$

Diversamente dal phase matching birifrangente, i materiali QPM possono essere lavorati per realizzare phase-matching a qualsiasi lunghezza d'onda all'interno dell'intervallo di trasparenza del cristallo attraverso una selezione appropriata di Λ. Inoltre, tale metodo consente di utilizzare l'elemento di suscettibilità nonlineare più grande. L'interazione QPM può essere realizzata sia in cristalli bulk che in dispositivi in guida d'onda. L'efficienza del QPM nel caso bulk è proporzionale alla lunghezza del cristallo. Viceversa, i dispositivi in guida d'onda danno un'efficienza di conversione proporzionale a $L^2$. Per una review sui materiali QPM e sulle tecniche per la realizzazione di dispositivi in guida vedi (18). In entrambe le confugurazioni, la potenza dell'idler va come il rapporto $d_{eff}^2 P_p P_s / \lambda_i^2$, dove $d_{eff}$ è il coefficiente di nonlinearità efficace e $P_p$ ($P_s$) è la potenza del laser di pompa (segnale).

La ormai consolidatissima tecnologia di produzione di cristalli di niobato di litio polarizzato perodicamente, unitamente con l'elevata soglia di danneggiamento e conducibilità termica di tale materiale, ha reso possibile la realizzazione di sorgenti DFG sempre più raffinate ed efficienti. Inoltre, l'impiego di sorgenti e componentistica in fibra di elevate qualità sviluppate in ambito telecom ha permesso di implementare spettrometri DFG estremamente compatti ed affidabili per le più svariate applicazioni di spettroscopia ad alta sensibilità e risoluzione. La disponibilità di potenze DFG relativamente elevate (alcuni mW) ha reso possibile anche l'implementazione di tecniche spettroscopiche per alta sensibilità.

Un esempio di apparato sperimentale è riportato nella Figura 8-7. La radiazione di pompa proviene da un laser a diodo in cavità esterna che emette tra 1030 e 1070 nm. Il fascio viene successivamente amplificato da un amplificatore in fibra drogata ad itterbio che dà in uscita una potenza massima di 700 mW, preservando la larghezza di riga della sorgente iniettante (meno di 500 kHz). Il fascio di segnale è generato da un laser a diodo (larghezza di riga di 300 kHz) che emette nell'intervallo 1520-1570 nm ed è amplificato da un amplificatore in fibra drogata ad erbio con una potenza d'uscita di circa 8 W. Successivamente, i due fasci laser vengono sovrapposti spazialmente e focalizzati in un cristallo di niobato di litio polarizzato periodicamente (lungo 5 cm) e controllato finemente in temperatura. Tale cristallo consiste di una matrice di nove distinti canali con un periodo di polarizzazione compreso tra 29.6 e 30.6 micron.

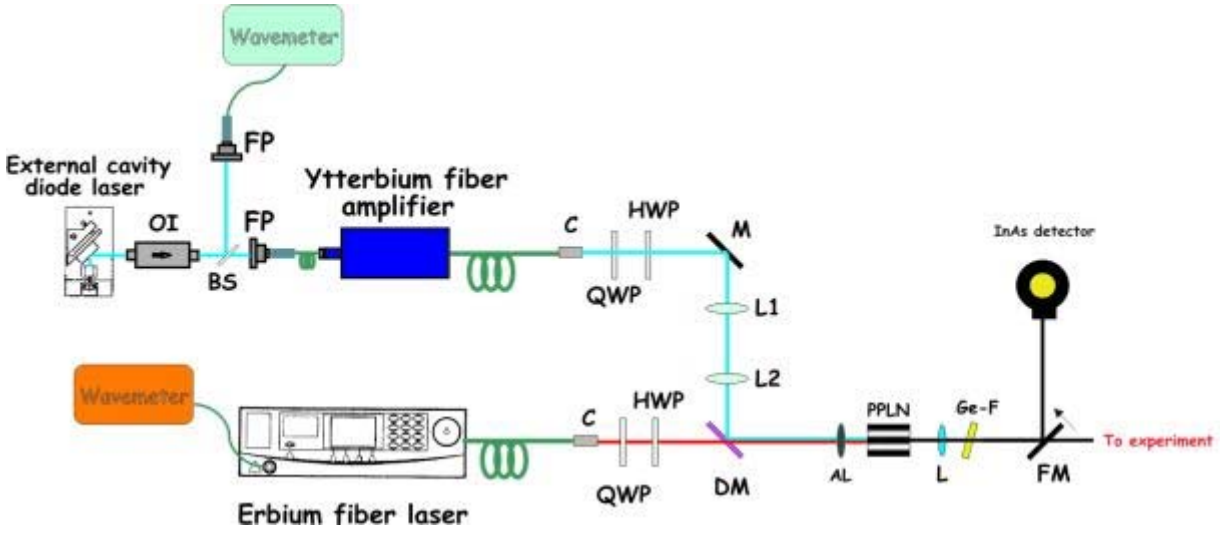



Figura 8-7: Esempio di apparato sperimentale per la generazione a differenza di frequenza

Una volta fissate le lunghezze d'onda dei laser di pompa, la condizione di "quasi-phase-matching"

viene soddisfatta sia selezionando il canale opportuno, sia aggiustando la temperatura tra 50 and 70 °C. In questo modo, la radiazione infrarossa coerente può essere prodotta in tutto l'intervallo 2.9-3.5 micron con una potenza massima di circa 3 mW ed una larghezza di riga inferiore al MHz.

## *8.5 Oscillatori parametrici*

### 8.5.1 Introduzione e principi base

Un oscillatore ottico parametrico (OPO) (14) è un dispositivo che consente la conversione in frequenza di una sorgente laser, nota come *pump*, in due onde coerenti a frequenza più bassa, tradizionalmente denominate *signal* e *idler*. Un OPO è costituito da una cavità ottica all'interno della quale viene posto un mezzo con risposta in frequenza non lineare.
Il principio fisico alla base dell'oscillazione parametrica è l'amplificazione parametrica: nella sua forma più semplice tale processo consente il trasferimento di energia da una sorgente di pompa a frequenza $\omega_p$ a due onde di frequenza $\omega_i$ e $\omega_s$, tali che $\omega_p = \omega_i + \omega_s$. L'energia viene quindi trasferita dall'onda a frequenza più alta a quelle a frequenza più bassa, all'interno di una cristallo non lineare, rispettando il principio di conservazione; l'elemento chiave dell'amplificazione parametrica è dunque il cristallo non lineare, un mezzo in cui la polarizzazione indotta dal campo elettromagnetico possiede, oltre alla componente lineare, una componente proporzionale al quadrato del campo incidente.
Quando il cristallo non lineare viene posto all'interno di una cavità ottica si può ottenere l'oscillazione del *signal* e dell'*idler* in corrispondenza di una particolare potenza di pompa, denominata potenza di soglia: tale potenza rappresenta il minimo valore per cui il guadagno dell'amplificazione parametrica bilancia le perdite legate all'oscillazione delle onde in cavità. Il processo responsabile dell'innesco dell'oscillazione è la fluorescenza parametrica: una piccola frazione dei fotoni della pompa si annichila spontaneamente, creando coppie di fotoni alle frequenze *signal* e *idler*: tali fotoni costituiscono il seme per la successiva divisione stimolata dei fotoni di pompa in cavità.
Una volta superata la soglia la pompa rimane al livello iniziale, mentre la potenza in eccesso viene direttamente trasferita al *signal* e all'*idler*: tale possibilità di convertire l'uscita di una sorgente laser in due onde coerenti a frequenze più basse, trasferendo tutta la potenza della pompa disponibile sopra la soglia, rappresenta una delle caratteristiche fondamentali dell'OPO.

### 8.5.2 Tipi di oscillatori ottici parametrici

Gli oscillatori ottici parametrici possono essere classificati in base al numero di onde risonanti all'interno della cavità ottica. Esistono quindi:

- OPO triplo risonanti, all'interno dei quali oscillano la frequenza di pompa e le frequenze del *signal* e dell'*idler* (lo schema è indicato in Figura 8-8)
- OPO doppiamente risonanti, all'interno dei quali oscillano le frequenze del *signal* e dell'*idler*
- OPO a singola risonanza (con o senza amplificazione della pompa). Quest'ultima configurazione prevede la risonanza di una singola frequenza generata (*signal* o *idler*), o anche la contemporanea risonanza della frequenza di pompa.

La differenza principale tra le suddette configurazioni è data dalla soglia di oscillazione, che risulta essere più bassa quanto più alto è il numero di frequenze oscillanti in cavità. Tuttavia le configurazioni tripla e doppia risonante prevedono che le condizioni di risonanza di tutte le frequenze oscillanti siano soddisfatte, con conseguenti richieste di maggiore stabilità per la lunghezza della cavità, rispetto alla configurazione singolo risonante. Le cavità ottiche utilizzate per degli OPO possono avere configurazione ad onda stazionaria, che prevede l'utilizzo di un numero minimo di due specchi, o configurazione ad onda viaggiante, che prevede l'utilizzo di quattro

specchi.

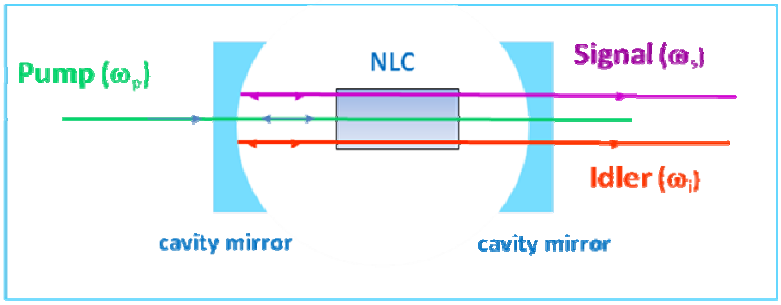



Figura 8-8: schema di funzionamento di un oscillatore ottico parametrico triplo risonante

La cavità ad onda stazionaria garantisce l'abbassamento della soglia di oscillazione rispetto alla cavità ad onda viaggiante, poiché minimizza le perdite legate all'utilizzo di un maggior numero di specchi; tuttavia la cavità ad onda viaggiante presenta prestazioni migliori dal punto di vista dall'accordabilità in frequenza delle onde generate.
I cristalli non lineari tradizionalmente utilizzati all'interno degli OPO sono materiali con proprietà di birifrangenza naturale, come LBO, BBO, KTP, $LiNbO_3$, caratterizzati e limitati nel *range* di frequenze generate dal *phase matching* birifrangente; tale tecnica permette di compensare lo sfasamento tra le onde coinvolte nel processo di generazione utilizzando le naturali proprietà di birifrangenza dei cristalli.
Negli ultimi anni (15), con il consolidarsi delle tecniche di *poling* periodico, ovvero l'inversione periodica della suscettività non lineare, i cristalli maggiormente utilizzati sono quelli periodicamente polati, come $PPLiNbO_3$, PPKTP, $PPLiTaO_3$: tali cristalli sono caratterizzati da una maggiore efficienza di conversione non lineare, una maggiore versatilità nelle frequenze di conversione ed una maggiore facilità nell'accordabilità grazie alla presenza di vari periodi di poling all'interno della stessa struttura. L'utilizzo dei cristalli periodicamente polati ha permesso quindi un ampliamento della copertura spettrale, la riduzione delle potenze di soglia e di conseguenza l'utilizzo di configurazioni per gli OPO di più facile gestione, come quelle a singola risonanza.
La tendenza attuale è quindi quella di utilizzare OPO singolo risonanti, con l'eventuale aggiunta della risonanza della pompa nel caso in cui tale potenza non sia sufficiente ad innescare l'oscillazione in condizioni di singolo passaggio nel cristallo.
La configurazione singolo risonante risulta quindi la più semplice da implementare, in quanto richiede per gli specchi della cavità un *coating* ad alta riflettività sulla singola frequenza e da gestire, in quanto si ha oscillazione parametrica anche in assenza di controllo sulla lunghezza della cavità. Il vantaggio principale consiste tuttavia nella possibilità di accordare la frequenza d'uscita più semplicemente che nelle altre configurazioni.
Per accordare un OPO singolo risonante su una particolare coppia *signal/idler* si seleziona anzitutto il canale del cristallo con l'appropriato periodo di poling, corrispondente al *phase matching* delle frequenze in gioco e se ne stabilizza la temperatura: in tal modo si posiziona il massimo della curva di guadagno dell'oscillazione nelle vicinanze della frequenza desiderata. A causa di perturbazioni esterne che possono influenzare la potenza e la frequenza della pompa, la lunghezza della cavità e la temperatura del cristallo, il valore della frequenza oscillante cambierà nel tempo, causando dei salti di modo.
Il metodo maggiormente utilizzato per selezionare la frequenza di oscillazione ed evitare salti di modo occasionali consiste nell'inserimento di un etalon all'interno della cavità. In generale la curva di guadagno per l'oscillazione parametrica ha un'ampiezza spettrale di centinaia di GHz, mentre la separazione dei modi della cavità (*Free Spectral Range,* FSR) è dell'ordine del GHz: è quindi possibile che la coppia *signal/idler* subisca un salto di modo, dato che vari modi della cavità si trovano in corrispondenza di un valore del guadagno parametrico vicino al massimo. L'etalon che

viene inserito all'interno della cavità ha un FSR dell'ordine del centinaio di GHz ed un'ampiezza di riga minore del guadagno dell'OPO (Figura 8-9).
L'etalon diventa quindi dominante nella selezione delle possibili frequenze di oscillazione: ruotando l'etalon è possibile cambiare la distanza in frequenza dei modi di oscillazione e, di conseguenza, si forza il *signal* risonante ad oscillare su un modo adiacente, con un corrispondente salto della frequenza dell'*idler* nella direzione opposta: mediante l'utilizzo dell'etalon si può quindi accordare la frequenza d'uscita di un OPO con dei salti discontinui su un intervallo di circa 100 GHz. Il *tuning* continuo si effettua variando la lunghezza della cavità e ruotando contemporaneamente l'etalon.
Un altro modo per accordare la frequenza di un OPO consiste nel mantenere fissa la lunghezza della cavità, ed quindi la frequenza del *signal*, agganciandola ad una cavità riferimento: in tale configurazione la variazione della frequenza di pompa viene direttamente trasferita dell'*idler* in uscita in maniera continua su un intervallo di circa 50 GHz.

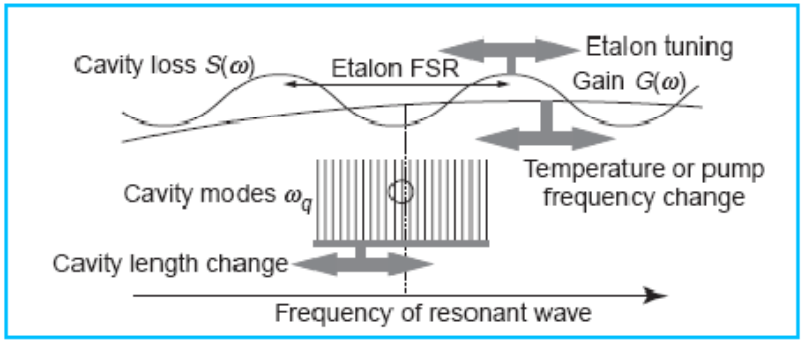



Figura 8-9: selezione della frequenza ed accordabilità in un OPO a singola risonanza mediante l'utilizzo di un etalon

I vantaggi di un OPO singolo risonante, paragonati alle altre tipologie di oscillatori parametrici, sono quindi principalmente legati ad una più agevole implementazione e gestione dell'apparato, alla più semplice accordabilità in frequenza, ed alla possibilità di un *tuning* in frequenza molto ampio senza cambiare i componenti ottici, poiché l'intervallo spettrale ricoperto dalle due frequenze generate dipende solo dal coating ad alta riflettività per gli specchi della cavità della frequenza risonante.

### 8.5.3 Proprietà e caratteristiche degli OPO

Le caratteristiche principali degli OPO possono essere riassunte come segue:

- alta efficienza di conversione della pompa (16)
- copertura di un intervallo spettrale dal vicino infrarosso (0.7 µm) fino al medio infrarosso (5 µm); in particolare un singolo dispositivo può ricoprire due ottave, con l'utilizzo degli stessi componenti ottici (17)
- alta potenza in uscita (fino a diversi W) (18)
- ampiezza di riga in uscita molto stretta (dipendente dalla pompa e dalla stabilità della cavità ottica utilizzata) (19)
- eccellente profilo del fascio in uscita
- accordabilità continua in frequenza su intervalli fino a 50 GHz

### 8.5.4 Applicazioni spettroscopiche degli OPO

Negli ultimi anni gli oscillatori ottici parametrici sono stati utilizzati come alternativa alle altre sorgenti coerenti di radiazione nell'infrarosso, nel range da 1 a 5 µm, per spettroscopia ad alta risoluzione ed in particolare per:

- Spettroscopia foto-acustica (20)
- Spettroscopia in saturazione sub-Doppler (21)
- Spettroscopia mediante *cavity ring down* (22)
- Rivelazione di gas in tracce (23)

Sono stati poi ultimamente sviluppati oscillatori ottici parametrici per applicazioni biologiche, come l'analisi spettroscopica dell'espirato umano (24).

# 9 Strumentazione elettronica

## *9.1 Generalità sugli schemi di acquisizione e trattamento dei dati*

La strumentazione elettronica per il controllo dei sensori che è nostro obiettivo realizzare è composta da vari dispositivi, con caratteristiche dipendenti dalla tipologia della sorgente e dalla tecnica di rilevazione scelta per la misura di concentrazione dei campioni di interesse.
Nella progettazione dell'architettura di questi sensori il principale problema è quello di identificare una piattaforma comune di riferimento, soprattutto per quanto riguarda la comunicazione e l'interfaccia fra le varie schede con l'obiettivo di costituire una configurazione modulare e versatile.
Senza descrivere in dettaglio i vari casi previsti e descritti in questo rapporto, è comunque possibile individuare uno schema funzionale comune, e indicare una serie di componenti che saranno senza dubbio fondamentali. Questo ci consente anche di illustrare i limiti e le possibilità che la strumentazione attuale ci impone.
Sulla base di quanto detto nei capitoli precedenti, le funzioni principali che è necessario implementare per realizzare una tipica misura basata sull'assorbimento sono le seguenti:

- alimentazione del diodo laser
- controllo di temperatura del diodo laser
- trattamento e acquisizione del segnale
- elaborazione, memorizzazione e comunicazione del risultato della misura.

Ciascuna di queste funzioni viene svolta da una o più schede dedicate, ed è poi necessario un computer che consenta di coordinare, controllare e sincronizzare le varie operazioni loro.
Descriviamo brevemente quali dispositivi reali permettono di implementare queste funzioni.

### 9.1.1 Alimentazione del diodo laser

La Tabella 20 riporta alcuni dati già descritti relativi all'alimentazione per i principali tipi di sorgenti laser di interesse e quindi ci permette di evidenziare alcune delle caratteristiche richieste alle schede di alimentazione:

Tabella 20: Alimentazioni di vari tipi di diodi laser

| Sorgente | Tipo di alimentazione | Corrente di lavoro (mA) | Tensione di compliance (V) |
|---|---|---|---|
| VCSEL | Continua | 1-10 | 1-3 |
| DFB | Continua | 10-100 | 1-5 |
| QCL | Continua | 100-1000 | 5-15 |
| QCL | Impulsata | 100-1000 | 5-15 |

Innanzitutto si nota come è necessario considerare alimentatori capaci di funzionare sia in maniera continua, sia impulsata, capaci di fornire valori di corrente che possono differire anche di vari ordini di grandezza a seconda della sorgente scelta; analogamente, anche se in misura minore, c'è una forte variabilità per quanto riguarda la caduta di tensione ai capi del diodi che è necessario

assicurare. È chiaramente difficile individuare un solo dispositivo capace di soddisfare tutte queste esigenze.
A prescindere dall'intervallo di corrente che si deve fornire, gli alimentatori devono essere stabili ed avere un basso rumore, in quanto il rumore in corrente infatti si ripercuote sulla stabilità della potenza ottica limitando la sensibilità della misura, soprattutto in applicazioni in cui il segnale è generalmente ai limiti della prestazione raggiungibili.
La corrente fornita deve inoltre venire impostata e variata con elevata risoluzione ed accuratezza; infatti nei diodi laser la frequenza ottica emessa varia con la corrente di alimentazione ed è necessario realizzare delle scansioni per eseguire degli spettri attorno alle righe di assorbimento dei gas in esame. Inoltre per le tecniche in modulazione di frequenza è necessario poter modulare la corrente con bande passanti di decine di Mhz.
Sul mercato sono disponibili un gran numero di alimentatori adatti o adattabili a queste esigenze. Una volta scelto l'intervallo di corrente è possibile acquistare generatori con una risoluzione di 16 bit, buona stabilità ed accuratezza, capaci di generare rampe di varie forma (triangolari, a dente di sega etc. etc. ) con frequenza di ripetizioni variabile da pochi Hz a qualche KHz e che accettano in ingresso i segnali di modulazione.

### 9.1.2 Stabilizzazione di temperatura

Le sorgenti laser descritte nei capitoli precedenti richiedono per il loro funzionamento sempre un sistema di stabilizzazione della temperatura per due motivi fondamentali:

1) Ciascun diodo ha un intervallo di temperatura al di fuori del quale non può funzionare e all'interno di questo intervallo le caratteristiche dell'emissione, come l'efficienza e la lunghezza d'onda, variano comunque con la temperatura.
2) Le sorgenti durante il loro funzionamento sono soggette a riscaldarsi in quanto dissipano parte della corrente che li attraversa; se questo calore non viene rimosso i diodi possono danneggiarsi irrimediabilmente.

Ciascuna tipologia di diodo ha un diverso intervallo per la temperatura di funzionamento e richiede un controllo con caratteristiche diverse. In alcuni casi le temperature richieste possono essere assicurate solo attraverso l'utilizzo di un bagno termico in azoto liquido.
Fortunatamente esistono un buon numero di diodi per cui è possibile una temperatura di esercizio prossima a quella ambiente o che comunque è raggiungibile con altre tecniche più pratiche.
In particolare ci interessa il caso in cui il controllo di temperatura viene ottenuto tramite una cella Peltier accoppiata con un sensore di temperatura.
Una scheda per il controllo di temperatura ha quindi un ingresso capace di leggere un sensore di temperatura, di cui in molti casi il laser stesso è già equipaggiato, ed è capace in base alla differenza tra il valore di temperatura letto e impostato di fornire una corrente adeguata alla cella Peltier per termostatare il diodo. Le caratteristiche delle schede che andremo a selezionare dipendono chiaramente dalla temperatura di esercizio e in particolare dalla differenza tra la temperatura di esercizio e quella ambiente, oltre che dalla dimensione e dall'isolamento del laser
Anche in questo caso sono disponibili sul mercato schede adatte alle più varie esigenze, capaci di leggere sensori di temperatura di vario tipologia con un accuratezza tipica dell'ordine del millesimo di grado kelvin, dando in uscita una potenza di centinaia di Watt e che sono quindi capaci di termostatare i diodi comuni in un ampio intervallo di temperature.

### 9.1.3 Acquisizione

Il segnale da rivelare è nella maggior parte dei casi un segnale analogico, tipicamente la corrente prodotta da un fotodiodo, in cui la parte di interesse è una componente di piccola intensità, che viene isolata dal fondo e per quanto possibile ripulita dal rumore a cui è sovrapposto; in questi

passaggi si ha un trattamento del segnale che è diverso per le varie tecniche di misura e dal quale dipende in modo importante le prestazioni finali.
L'acquisizione vera e propria del segnale è invece comune a tutte le tecniche, tramite un convertitore (ADC) il segnale analogico viene digitalizzato ed è quindi reso disponibile in un formato adatto alla sua memorizzazione o elaborazione da parte di un computer.
I parametri fondamentali ai quali fare riferimento nella scelta delle schede di acquisizione sono:

- la velocità di acquisizione
- la risoluzione
- la linearità

velocità di acquisizione e risoluzione sono due requisiti spesso tra loro in contrasto e si tratta nella maggior parte dei casi di operare un compromesso. Nel caso si acquisiscano dei segnali con un evoluzione rapida chiaramente si tende a privilegiare la velocità di acquisizione del segnale. Sotto certi ipotesi in realtà se si dispone di un convertitore molto veloce si può procedere a campionare il dato di interesse ad una frequenza superiore a quella richiesta e mediare poi il risultato, aumentando in sostanza la risoluzione al di là del numero di bit iniziali di cui si dispone (oversampling); sul mercato esistono tra l'altro numerose schede di acquisizione che sfruttano direttamente questo accorgimento, offendo la possibilità di presentare già il risultato mediato.
Come ricordato precedentemente nel capitolo riguardante la rilevazione in assorbimento diretto, esistono tecniche che poi ci permettono di apprezzare variazioni inferiori al bit di quantizzazione degli ADC scelto, come il dithering.
Nella rivelazione di segnali molto piccoli su un fondo variabile è molto importante che l'ADC sia lineare; ad esempio nella rivelazione di un segnale dell'ordine di una parte su 100 è importante che la differenza fra i "gradini" dell'ADC sia minore almeno di una parte su 1000.
Il dato acquisito può essere poi successivamente elaborato via software per fornire una stima della concentrazione del gas di interesse. Questa elaborazione può essere eseguita a posteriori e questo richiede un immagazzinamento dei dati acquisiti oppure può essere eseguita in realtime. Questa fase non presenta particolari problemi per quanto riguarda l'hardware in quanto i processori moderni fornisco una potenza di calcolo generalmente ridondante rispetto alle nostre esigenze.

## *9.2 Stato dell'arte dei dispositivi realizzati in proprio.*

Come abbiamo visto sono disponibili sul mercato una grande quantità di dispostivi che è possibile combinare per assolvere alle varie funzioni necessarie per la realizzazione di una misura. È però importante osservare come i partner del progetto abbiano acquisito negli anni non solo una notevole esperienza nell'utilizzo di questo tipo di strumentazione ma anche nella progettazione e realizzazione in proprio di sistemi di controllo per diodi laser.
Questa esperienza risulta chiaramente molto utile al di là del fatto che si decida di utilizzare per i prototipi finali schede progettate in proprio o delle schede commerciali, in quanto ci permette di intervenire a basso livello sull'hardware del sistema finale.
In particolare sono presenti presso il laboratorio del LENS diversi tipi di schede per l'alimentazione ed il controllo di temperatura di diodi laser (vedi Tabella 21).

Tabella 21: Caratteristiche per un Laser Driver – Temperature Controller per DFB, VCSEL

| | |
|---|---|
| Corrente massima Laser | 240 mA |
| Massima tensione di compliance | 10 V |
| Corrente massima Peltier | ± 1.5 A |
| Risoluzione sensore | 1 mK |
| Errore sulla Temperatura | ± 1 mK per una variazione della temperatura ambiente di ± 5°C |

Il dispositivo è controllabile in analogico, in un'unica scheda formato Eurocard sono integrati Laser Driver e Temperature Controller.

### 9.2.1 Alimentatore

Uno spettro tipico di rumore è riportato nella Figura Figura **9-1**.

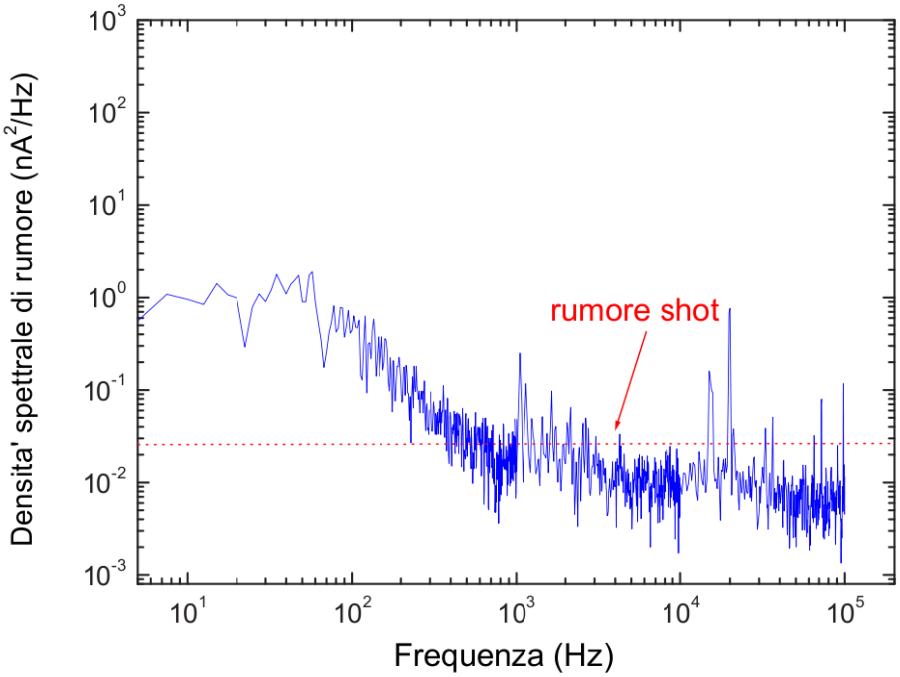



Figura 9-1: Spettro di rumore del driver per DFB – VCSEL. $I_{Laser}$ = 80mA

Nel caso di un laser a cascata quantica, le caratteristiche di rumore sono riportate nella Figura 9-2, e le caratteristiche dell'alimentatore si modificano come in Tabella 22.
Il dispositivo è controllabile in analogico.

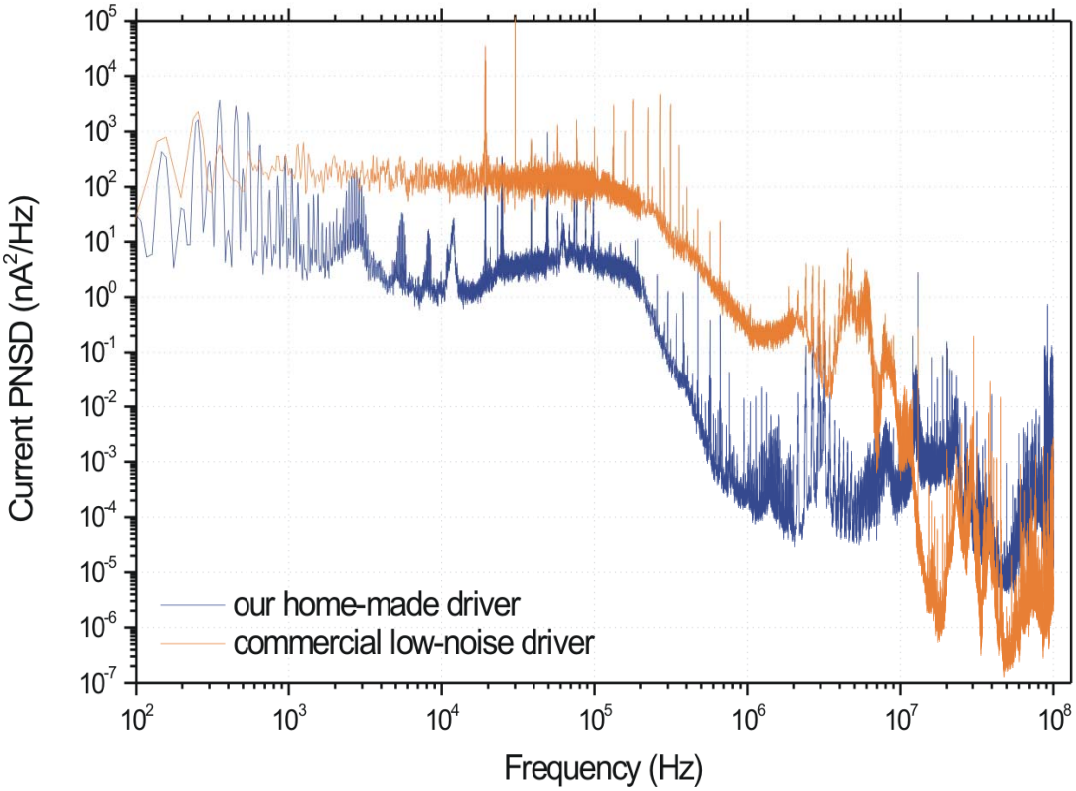



Figura 9-2: Spettro di rumore del driver per QCL. $I_{laser}$ = 200 mA

Tabella 22: Caratteristiche di un Laser Driver per QCL, funzionamento non impulsato

| | |
|---|---|
| Corrente massima | 2 A |
| Complianza massima | 12 V |

### 9.2.2 Temperature Controller (TC3R3)

I dati tipici di un controlore di temperatura sono riportati nella Tabella **23**.

Tabella 23: Dati tipici di un controllore di temperatura

| | |
|---|---|
| Corrente Massima Ponte | ± 5 A |
| Complianza massima | 10 V |
| Risoluzione sensore | 1 mK |
| Errore sulla Temperatura | ± 1 mK per una variazione della temperatura ambiente di ± 5°C |
| Banda Passante | 10 kHz (se utilizzato come generatore di corrente) |

il dispositivo è controllabile in analogico, la scheda è in formato Eurocard e può facilmente essere adattato per il funzionamento come generatore di corrente bipolare general purpose.

### 9.2.3 General Purpose Servo Amplifier (PID)

Il dispositivo è controllabile in analogico, la scheda è in formato eurocard, possiede due ingressi differenziali con controllo di Dither-In ed Offset-In, un'uscita single-ended con controlli di Offset-Out e Vout-Lim, è previsto un ingresso per una rampa analogica per la ricerca della riga di assorbimento a loop aperto. Lo schema è descritto nella Figura 9-3. I vari modi di funzionamento sono descritti nella Tabella 24.

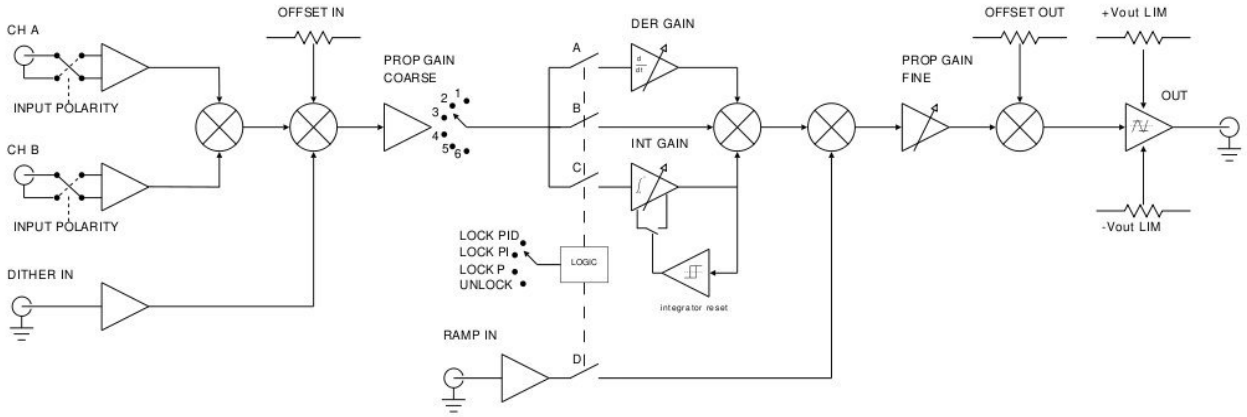



Figura 9-3: Schema a blocchi del PID

Tabella 24: Stato degli switch nei vari modi di funzionamento

| A | B | C | D | MODO |
|---|---|---|---|---|
| ON | ON | ON | OFF | LOCK-PID |
| OFF | ON | ON | OFF | LOCK-PI |
| OFF | ON | OFF | OFF | LOCK-P |
| OFF | OFF | OFF | ON | UNLOCK |

I dispositivi sopra elencati sono controllabili in analogico, è possibile aggiungere velocemente controlli via USB od Ethernet per quanto riguarda le operazioni di read-back, accensione/spegnimento, switch degli stati di funzionamento, il controllo completo di tutti i parametri analogici richiede tempi di sviluppo maggiori, I driver ed il software per I moduli USB ed Ethernet sono stati scritti e testati su Debian/Linux.

# 10 Stato attuale dei Laboratori

## *10.1 INO*

I laboratori dell'UOS INO di Firenze hanno competenze nel campo dello sviluppo di strumentazione analitica per misure in campo di concentrazioni di specie molecolari gassose con tecniche spettroscopiche. Le sorgenti utilizzate sono diodi DFB e VCSEL nel vicino infrarosso, e diodi Fabry-Perot a sali di piombo nel medio infrarosso. I gas bersaglio sono metano, $CO_2$, $N_2O$, CO, acido nitrico, acido cloridrico. Gli strumenti sono stati installati prevalentemente a bordo di una piattaforma stratosferica, l'aereo Geophysica, in numerose campagne di misura in tutto il mondo. Le tecniche di rivelazione utilizzate sono l'assorbimento diretto, le derivate e la modulazione di frequenza a doppio tono.
Le attrezzature del laboratorio comprendono tre strumenti di misura completi, componenti per la realizzazione di strumentazione ad hoc per misure specifiche, oscilloscopi, un analizzatore di spettro, e la componentistica optoelettronica adatta alle varie lunghezze d'onda.
Infine, il laboratorio è in grado di progettare e realizzare celle multipasso di tipo Herriott di lunghezza effettiva, ingombro e caratteristiche aggiuntive (es. temperatura e pressione) a piacere.

I laboratori dell'UOS INO di Sesto Fiorentino sono dotati di diverse sorgenti coerenti per spettroscopia ad alta sensibilità e risoluzione nel medio e lontano infrarosso. Le più rilevanti sono:

- uno spettrometro a 4.5 micron sintonizzabile in frequenza basato sulla generazione di radiazione in differenza di frequenza a partire da due laser nel vicino infrarosso. La potenza massima ottenibile è di poche centinaia di μW;
- un laser a Ti:Sa in continua con cavità ad anello e con cristallo di $LiNbO_3$ interno alla cavità: con tale sistema si genera, ancora per un processo di generazione di frequenza differenza, radiazione intorno a 4.5 micron ampiamente sintonizzabile in frequenza con una potenza massima di 30 mW;
- un laser a gas (metanolo) pompato con un laser a $CO_2$ ad alta potenza per la generazione di radiazione nel lontano IR (70-300 μm) in continua e con potenza massima di 1 mW;
- 1 comb di frequenze tra 510 e 1100 nm.

I laboratori inoltre sono dotati di una cavità risonante ad altissima finesse, una cella multipasso, varie ottiche per il vicino e medio (4.5 μm) infrarosso, alcuni rivelatori raffreddabili con azoto liquido per la rivelazione di radiazione nel medio IR. E' inoltre presente un criostato in flusso per il raffreddamento di campioni o laser a cascata quantica.
Sono state inoltre attivate negli ultimi anni diverse collaborazioni con gruppi italiani e stranieri che ci hanno permesso di usufruire di alcuni laser a cascata quantica, DFB o Fabry-Perot, a diverse lunghezze d'onda (4.3, 7.3, 8.1 μm), tutti operanti a temperature criogeniche. Queste collaborazioni ci hanno permesso di acquisire una eccellente competenza nell'utilizzo di tali sorgenti per la spettroscopia e per la metrologia di frequenza, oltre naturalmente alla caratterizione dei laser stessi (analisi di rumore).
Con le apparecchiature sopra citate sono stati realizzati diversi esperimenti di spettroscopia ad altissima sensibilità e risoluzione su vari gas (isotopi della $CO_2$, metano, $N_2O$) con varie tecniche:

spettroscopia sub-Doppler, Cavity-Ring Down, modulazione di frequenza, spettroscopia in polarizzazione. Sono inoltre stati realizzati esperimenti di metrologia di frequenza, analisi di rumore delle sorgenti, agganci in frequenza e fase, verifiche di principi fondamentali della fisica.

I laboratori dell'UOS INO di Napoli si occupano della spettroscopia laser di specie molecolari, dell'ottica non lineare, della sensoristica in fibra ottica e dell'interferometria, ma anche nello sviluppo di sensori chimici per applicazioni ambientali, di sensori meccanici per il monitoraggio geofisico e di nuove sorgenti di radiazione coerente. In dettaglio le attività sono:

- generazione di radiazione coerente nel vicino-medio infrarosso mediante la tecnica di generazione di frequenza differenza (DFG) in cristalli non lineari;
- spettroscopia molecolare ad alta sensibilità mediante l'utilizzo di cavità ad elevata finezza e tecniche di modulazione di frequenza; spettroscopia molecolare ad alta risoluzione per la misura assoluta di frequenze mediante l'utilizzo di un sintetizzatore di pettini di frequenze ottiche (COMB);
- sviluppo di tecniche interferometriche per la diagnostica di materiali ed "imaging" nel vicino e medio infrarosso.
- sviluppo di sensori realizzati dalla combinazione di elementi in fibra ottica di varia specie: reticoli di Bragg in fibra (FBG), array di FBG, risonatori a specchi FBG e risonatori con fibre ad anello.
- la spettroscopia in onda evanescente (risonatori ad anello di fibra ottica per sensing di liquidi, microsfere di silice per rivelazione di gas e liquidi) e la misura ad elevata sensibilità di deformazioni, vibrazioni ed accelerazioni.
- stabilizzazione in frequenza ed in ampiezza di sorgenti laser, con applicazione ai sistemi di lettura ottici nei rivelatori di onde gravitazionali.
- generazione di luce visibile e ultravioletta tramite tecniche non lineari in cristalli periodicamente polati, in configurazione di singolo passaggio o all'interno di cavità ottiche.

Le sorgenti utilizzate vanno dai laser a diodo nel vicino infrarosso a generatori 'non lineari' di varia specie sviluppati 'ad hoc' nel medio infrarosso e nel visibile. E' inoltre disponibile una sorgente "optical frequency comb" (emissione "telecom": 1560 ± 35 nm, emissione estesa: 1050-2100 nm) distribuita in fibra ottica tra i laboratori di sensoristica e di ottica. La dotazione dei laboratori comprende inoltre:

- telecamera nel medio infrarosso (2.9-5 micron): array di 320*256 pixel di antimoniuro di indio raffreddato ad azoto liquido
- misuratore di lunghezze d'onda con accuratezza di 0.2 parti per milione (ppm) operante tra 600 e 1800 nm
- Cavità Fabry-Pérot a specchi di altissima finesse con isolamento meccanico e termico;
- Analizzatore di spettro *ottico* per l'intervallo 800-1700 nm;
- Giuntatrice per fibre ottiche di precisione, programmabile;
- Cavità di riferimento Fabry Perot ultrastabile ad altissima *finesse*
- Cavità a quattro specchi per generazione di seconda armonica @ 532 nm

## *10.2 LENS*

Il LENS è nato come un centro europeo di ricerca scientifica in grado di fornire le più avanzate strumentazioni laser e spettroscopiche per ricercatori di tutta Europa e di facilitare gli scambi di idee, di tecniche scientifiche e di competenze tecniche. Diverse università europee hanno partecipato all'organizzazione del LENS attraverso accordi con l'Università di Firenze. Il LENS è diretto da un Consiglio Direttivo nominato da istituzioni europee (Universität Kaiserslautern, Université de Paris VI, Universitad Complutense di Madrid) che elegge il direttore ed il direttore

associato. Il consiglio direttivo viene assistito nella pianificazione del programma scientifico da un Comitato Scientifico formato da una giuria internazionale di esperti. Il personale di ricerca del LENS è di elevato livello ed è composto da professori dell'Università di Firenze e di altre università associate. Grazie a specifici accordi con l'Istituto Nazionale di Fisica della Materia (INFM) e l'Istituto Italiano di Ottica Applicata (INOA), i ricercatori di queste istituzioni sono anche membri del personale del LENS.
Negli ultimi anni il numero complessivo di persone che lavora presso il LENS è aumentato notevolmente: ad oggi sono presenti 25 membri del personale scientifico di alto livello, 8 collaboratori amministrativi e tecnici e circa 35 borsisti dottorandi e post dottorato. Il LENS è attualmente membro attivo del consorzio LaserLab-Europa, costituito da 18 grandi infrastrutture laser che operano in diversi paesi europei. I campi di ricerca presso LENS oggi coprono un ampio spettro di argomenti, dalla fisica atomica alla fotochimica, la biochimica e la biofisica, dalla scienza dei materiali alla fotonica, dal restauro e la conservazione dell'arte alla fisica dello stato solido e liquido. Il LENS ha il suo Corso di Dottorato in Spettroscopia atomica e molecolare, e un programma di borse post dottorato, entrambe le attività sono parzialmente supportati dal programma Marie Curiedell'UE.
Presso il laboratorio di spettroscopia ultrafast è stato allestito un laboratorio chimico allo scopo di poter condurre le opportune indagini sulle sostanze oggetto del presente progetto.

# 11 Conclusioni

## *11.1 Criticità*

Le criticità risiedono, per entrambe le tipologie di misura, nella bassa concentrazione da misurare e nelle interferenze da altre molecole.
Per superarle, verranno adottati vari accorgimenti, in primo luogo quelli descritti nel seguito.

### 11.1.1 $H_2S$

In generale, l'$H_2S$ è un gas polare, reattivo, che può facilmente aderire alle pareti del recipiente che lo contiene. Quindi, per evitare di modificare il campione (perdita di molecole sulle pareti, desorbimento di molecole presenti sulle pareti), sarebbe auspicabile l'utilizzo di cammini ottici non racchiusi in contenitori.
L'$H_2S$ è misurabile senza troppi problemi di interferenti nel vicino infrarosso, intorno a 1.58 μm. Questi assorbimenti sono però più deboli di quelli nel medio infrarosso, il che richiede di utilizzare tecniche tipo Cavity Ring Down Spectroscopy, o equivalenti, in modo da avere cammini ottici molto lunghi. Data la raccomandazione di inizio paragrafo (cammino ottico aperto all'aria), è necessario prestare molta cura nel mantenere gli specchi puliti, malgrado l'esposizione verso l'esterno. Ove venisse risolto il problema dell'interferenza con l'acqua, la molecola ha degli assorbimenti nel medio IR sufficientemente intensi da permettere la rivelazione a livello dei ppb.
Nel medio infrarosso ci sono due alternative:

a) viene eliminata l'acqua, per esempio con tecniche criogeniche o con assorbitori selettivi. In questo modo, possono essere utilizzabili numerose tecniche di rivelazione. È necessario verificare quantitativamente, per esempio con misure risolte in tempo, i fenomeni di adsorbimento/desorbimento. È possibile che anche l'$H_2S$ venga rimosso dal campione, ma con una costante di tempo maggiore di quella dell'acqua. Ciò richiede di determinare il tempo di misura ottimale, al quale l'interferenza dell'acqua è minima, mantenendo una concentrazione sufficiente di $H_2S$.
b) l'$H_2S$ viene convertito, tramite luce UV, in $SO_2$, che è facilmente rivelabile, anche in questo caso con più metodi, a partire dall'assorbimento diretto. Ancora una volta, pur essendoci dati in

letteratura, è necessario controllare l'efficienza di conversione, che sembra dipendere dalla composizione del campione, ed in particolare dalla concentrazione dell'acqua.

La regione del lontano infrarosso, al momento, sembra da scartare. Non solo è forte l'interferenza dell'acqua, ma le sorgenti da utilizzare sono particolarmente innovative (non ancora industrializzate), ed i rivelatori sono costosi.

Sono allo studio tecniche differenziali, grazie alle quali il profilo di assorbimento dell'acqua viene eliminato. Comunque, questa possibilità è sfruttabile solo se la trasmissione residua è sufficiente (es. entro un fattore ½, non 1/10).

Sarà verificata anche la conversione di $H_2S$ in $SO_2$.

### 11.1.2 Diossine

Prima di tutto, per le diossine, a causa del loro punto di solidificazione, è necessario raccogliere la polcere delle emissioni. Per questo scopo non verrà sviluppato niente di nuovo, dato che i sistemi di campionamento delle polveri sono già noti e certificati per l'uso ufficiale.

Come è possibile vedere nei paragrafi precedenti, le diossine sono molte, con spettri di assorbimento diversificati, caratterizzati comunque da zone ampie di assorbimento, invece che da transizioni nette, come nel caso delle specie molecolari leggere.

Tuttavia, tutte hanno in comune una zona di assorbimento, legata alla vibrazione del legame C-O-C. Una verifica dell'assorbimento in questa regione porta ad una misura quantitativa complessiva, indipendente dalla tossicità reale. Questa misura può essere di guida per verifiche successive, mirate a specifiche molecole.

Per quanto esposto in precedenza, la misura delle diossine richiede sorgenti laser con ampia accordabilità, in particolare matrici di diodi o laser a cavità estesa, o oscillatori parametrici. Gli optical comb, al momento, non arrivano direttamente nel medio infrarosso, ma solo in quanto partner di altri laser nelle sorgenti DFG. Un loro impiego può essere quindi ipotizzato, solo in questa forma.

Dal punto di vista delle tecniche, non fa molta differenza se il campione è in fase liquida o gassosa.

L'assorbimento diretto potrebbe raggiungere la necessaria risoluzione con l'ausilio di un chopper e di un amplificatore lock-in. In alternativa è possibile utilizzare la rivelazione optoacustica, o in derivata. Quanto alle tecniche "multipasso" (tipo CRDS), occorre considerare la perdita per riflessione sulle finestre del campione, che rende di fatto impossibile la misura.

Con una matrice di diodi è possibile realizzare un sistema DOAS. Prima di tutto, non è necessario accordare i singoli diodi su una particolare lunghezza d'onda, in quanto tipicamente, nel loro intervallo di accordabilità (pochi $cm^{-1}$), l'assorbimento non cambia. Di fatto, è sufficiente portare la matrice ad una temperatura media ragionevole per tutti i diodi. Occorre quindi scegliere un diodo, la cui lunghezza d'onda non viene assorbita. Questo diodo funzionerà come riferimento del DOAS. Una possibile procedura è la seguente: il diodo di riferimento viene pulsato in alternanza con ciascuno degli altri. Questa alternanza può essere impulso per impulso, o su intervalli di tempo prefissati. Quanto detto è esemplificato nella Figura 11-1.

L'acquisizione dei dati può essere eseguita con amplificatori lock-in, boxcar, o semplicemente con ADC. Per eliminare l'instabilità sull'altezza dei singoli impulsi, parte del fascio può essere prelevata dal fascio, prima della cella di misura, ed inviata ad un fotodiodo di normalizzazione. Il segnale che viene inviato all'elettronica di processamento è quindi il rapporto tra le uscite del fotodiodo principale e quello di normalizzazione.

Con una sorgente ad alta accordabilità è possibile implementare una tecnica derivativa, nella quale l'escursione della frequenza viene ottenuta non modulando la corrente di iniezione del laser, ma facendo oscillare il reticolo della cavità. L'escursione in frequenza della sorgente deve essere dell'ordine dei 20 $cm^{-1}$. Qualora ciò non sia ottenibile con il sistema di regolazione fine della cavità (tipicamente un attuatore piezoelettrico), può anche essere utilizzato il motorino passo-passo di

accordabilità grossolana. La rivelazione viene effettuata con un lock-in, a frequenze che sono forzatamente molto più basse di quelle ottenibili modulando la corrente (~5 Hz contro ~5 MHz).

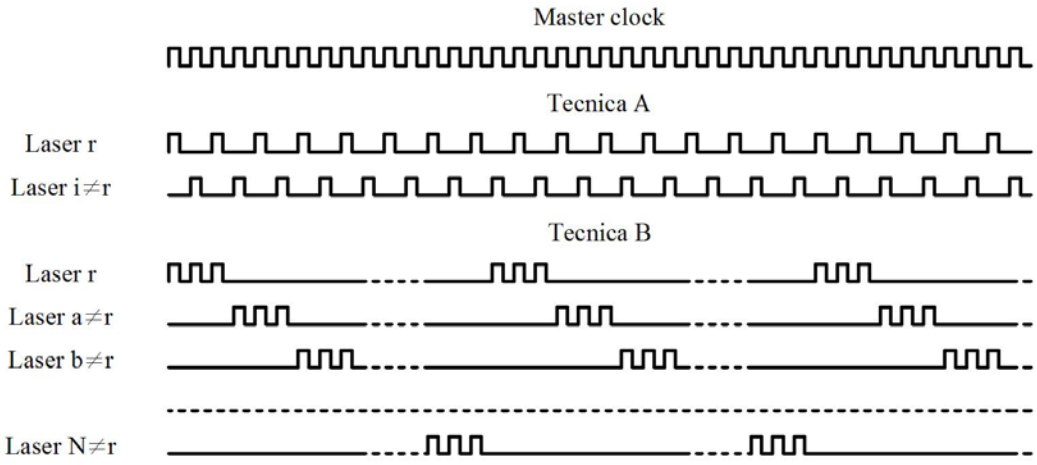



Figura 11-1: Esempi di metodi di pulsaggio dei laser di una matrice. Il laser "r" è quello di riferimento.

## *11.2 Sorgenti impiegabili effettivamente*

Nei due paragrafi seguenti verranno identificate le classi di sorgenti che, al momento, risultano più idonee alle misure previste, tenendo in considerazione sia l'efficacia delle tecniche implementabili con esse, sia l'effettiva disponibilità (commerciale o legata ad uno sviluppo ad hoc) nel corso del progetto.

### 11.2.1 Sorgenti disponibili

Tra queste rientrano: I diodi laser DFB nel vicino infrarosso (lunghezza d'onda ≤ 3 μm); i laser a cascata quantica, sia DFB che a cavità estesa, nel medio infrarosso (lunghezza d'onda tra 4 e 10 μm); le sorgenti a differenza di frequenza nel medio infrarosso. Si tratta di dispositivi commerciali o già disponibili nei laboratori INO.

### 11.2.2 Sorgenti da sviluppare

Tra queste ci sono: le matrici di diodi a cascata quantica nel medio infrarosso, in fase di sviluppo in collaborazione con l'Università di Harvard (USA); gli oscillatori parametrici, presso i laboratori INO.

# 12 Bibliografia

1. **F. D'Amato, M. De Rosa.** Tunable diode lasers and two-tone frequency modulation spectroscopy applied to atmospheric gas analysis. *Opt. & Las. in Eng.* 2002, Vol. 37, p. 533-551.
2. **A.C. Tam, C.K.N. Patel.** 1979, Vol. 18, p. 3348.
3. **Sigrist, M.** *J. Appl. Phys.* 1986, Vol. 60, p. R83.
4. **S. Freeborn, et al.** *Rev. Sci. Instrum.* 1998, Vol. 69, p. 3948.
5. **D. P. Hand, et al.** *Opt. Lett.* 1995, Vol. 20, p. 213.
6. **F. Vollmer, S. Arnold.** Whispering-gallery-mode biosensing: label-free detection. *Nature Methods.* 2008, Vol. 5.

7. Acoustic Chemical Resonator Sensors. *Science.*
8. **Wang, et al.** *Opt. Lett.* in press.
9. **H.-P. Loock, J.A. Barnes, G. Gagliardi, R. Li, R.D. Oleschuk, H. Wächter.** Absorption detection using optical waveguide cavities. *Can. J. Chem.* 2010, Vol. 88, p. 401–410.
10. **G. Gagliardi, et al.** Optical Fiber Sensing Based on Reflection Laser Spectroscopy. *Sensors.* 2010, Vol. 10, 3, p. 1823-1845.
11. **G. Rusciano, A. C. De Luca , A. D'Alessio, P. Minutolo, G. Pesce and A. Sasso.** Surface Enhanced Raman Scattering study of nano-sized organic carbon particles produced in combustion processes. *Carbon.* 2008, Vol. 46, p. 335.
12. **G. Rusciano, A. C. De Luca, G. Pesce and A. Sasso.** On the interaction of nano-sized organic carbon particles with model lipid membranes. *Carbon.* 2009, Vol. 47, p. 2950.
13. **H. Schimdt, et al.** Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Marine Pollution Bullettin.* 2004, Vol. 49, p. 229-234.
14. **F.K. Tittel, D. Richter, A. Fried.** [aut. libro] K.L. Vodopyanov I.T. Sorokina. *Solid-State Mid-Infrared Laser Sources, Topics in Appl. Phys. 89.* Berlin : Springer-Verlag, 2003.
15. **S. Borri, P. Cancio, P. De Natale, G. Giusfredi, D. Mazzotti, F. Tamassia.** *Appl. Phys. B.* 2003, Vol. 76, p. 473.
16. **D. Mazzotti, P. De Natale, G. Giusfredi, C. Fort, J.A. Mitchell, L. Hollberg.** *Opt. Lett.* 2000, Vol. 25, p. 350.
17. **G.S.He, S.H. Liu.** *Physics of nonlinear optics.* s.l. : World Scientific, 2000.
18. **Günter, P.** *Nonlinear optical effects and materials.* Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2000.
19. **Yariv, A.** *Quantum electronics.* 3rd edition. s.l. : John Wiley & Sons, 1989.
20. **L.E. Myers, et al.** Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO3. *J. Opt. Soc. Am. B.* 1995, Vol. 12, p. 2102-2116.
21. **W.R. Bosenberg, et al.** 93% pump depletion, 3.5-W continuous-wave, singly resonant optical parametric oscillator. *Opt. Let.* Vol. 21, p. 1336-1338.
22. **U. Stroßner, et al.** Single-frequency continuous-wave optical parametric oscillator system with an ultrawide tuning range of 550 to 2830 nm. *J. Opt. Soc. Am. B.* 2002, Vol. 19, p. 1419-1424.
23. **G. K. Samanta, G. R. Fayaz, and M. Ebrahim-Zadeh.** 1.59 W, single-frequency, continuous-wave optical parametric oscillator based on MgO:sPPLT. *Opt. Let.* 2007, Vol. 32, p. 2623-2625.
24. **K. Schneider, S. Schiller.** Narrow-linewidth, pump-enhanced singly-resonant parametric oscillator pumped at 532 nm. *Appl. Phys. B.* 1997, Vol. 65, p. 775-777.
25. **F. Kühnemann, et al.** Photoacoustic trace-gas detection using a cw single-frequency parametric oscillator. *Appl. Phys. B.* 1998, Vol. 66, p. 741-745.
26. **A. Hecker, M. Havenith, C. Braxmaier, U. Stroßner, A. Peters.** High resolution Doppler-free spectroscopy of molecular iodine using a continuous wave optical parametric oscillator. *Opt. Com.* 2003, Vol. 218, p. 131-134.
27. **G. v. Basum, et al.** Parts per trillion sensitivity for ethane in air with an optical parametric oscillator cavity leak-out spectrometer. *Opt. Let.* 2004, Vol. 29, p. 797-799.
28. **A.K.Y. Ngai, et al.** Automatically tunable continuous-wave optical parametric oscillator for high-resolution spectroscopy and sensitive trace-gas detection. *Appl. Phys. B.* 2006, Vol. 85, p. 173-180.
29. **A. Rihan, E. Andrieux, T. Zanon-Willette, S. Briaudeau, M. Himbert, J.-J. Zondy.** A pump-resonant signal-resonant optical parametric oscillator for spectroscopic breath analysis. *Appl. Phys. B.* 2010, Vol. DOI 10.1007/s00340-010-3996-8.