

STRUMENTAZIONE INDUSTRIALE CHIMICA

10 GIUGNO 2019

Informazioni sulla valutazione delle risposte:

nel caso di domande con risposte multiple, più di una risposta può essere giusta;

nel caso di risposta sbagliata verranno tolti 0.25 punti;

nel caso di risposte contenenti valori numerici si richiede di riportare i calcoli che hanno portato a tali risultati, altrimenti, anche nel caso di risposta giusta, non verrà assegnato alcun punteggio.

ESERCIZIO 1

Riportare in maniera sintetica le definizioni di caratteristica statica, caratteristica dinamica e sensitività di un sensore.

Caratteristica statica: La caratteristica statica, o caratteristica di funzionamento, esprime in forma grafica o analitica la relazione “statica”, cioè in condizioni stazionarie (ingressi costanti), tra misurando e l’uscita (segnale di misura) dell’elemento sensibile o anche del trasduttore.

Caratteristica dinamica: Se in ingresso al sensore applichiamo una variazione a gradino della grandezza da misurare, l’uscita (risposta) dello strumento varierà fino a raggiungere, dopo un certo tempo, un nuovo valore. La caratteristica dinamica o prontezza è una caratteristica dello strumento di misura che descrive tale comportamento ed è spesso espressa attraverso un tempo caratteristico detto tempo di risposta (tempo impiegato per raggiungere una certa percentuale del valore fissato, es. 90%).

Sensitività: La sensitività o sensibilità (sensitivity) è il rapporto tra la variazione del segnale in uscita al sensore e la corrispondente variazione della grandezza in ingresso

ESERCIZIO 2

Un manometro a molla tipo Bourdon per misurazioni di pressione relativa è installato su un reattore. Nel caso in cui il cursore sia posizionato sul valore 0 psi, il reattore sarà:

- a) in depressione
- b) in pressione
- c) a pressione atmosferica
- d) non è possibile rispondere alla domanda

c) a pressione atmosferica



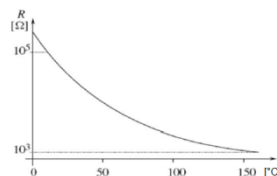
ESERCIZIO 3

Quale è la relazione tra temperatura e resistenza nei termistori NTC?

I termistori NTC sfruttano la dipendenza della resistenza elettrica di un semiconduttore dalla temperatura; essi presentano un coefficiente di temperatura negativo.

La legge che lega la resistenza alla temperatura nei termistori NTC è una relazione non lineare:

$$R_T = R_0 \cdot e^{B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

**ESERCIZIO 4**

Come vengono designati i diversi tipi di termocoppie? Si riportino almeno due tipi di termocoppie, con relative caratteristiche.

I diversi tipi di termocoppie vengono designati con un simbolo (S, R, B, E, J, K, T, N, W3, W5).

Tipo		Limiti di temperatura (°C)	Descrizione
Simbolo	Materiali		
S	Pt10%Rh - Pt	-50 / 1760	Termocoppia a base di metalli nobili (Platino e Rodio) permette di ottenere misure molto precise. Particolarmente resistente alle alte temperature viene solitamente usata in atmosfere ossidanti. Poco raccomandata in atmosfere riducenti o che contengano vapori di metallo.
R	Pt13%Rh - Pt	-50 / 1760	Come la termocoppia tipo "S" ma con percentuali diverse dei due metalli.
B	Pt30%Rh - Pt6%Rh	0 / 1820	Termocoppia a base di metalli nobili che grazie alla maggiore quantità di Rodio rispetto ai tipi "S" e "R" la rendono più resistente alle alte temperature ed agli stress meccanici.
E	Chromel-Costantana Cr - Co	-270 / 1000	Termocoppia con alto potere termoelettrico che unisce il polo positivo della termocoppia tipo "K" e il polo negativo della termocoppia tipo "J". Particolarmente indicata in atmosfere ossidanti.
J	Ferro - Costantana Fe - Co	-210 / 1200	Termocoppia formata dal polo positivo in ferro e da quello negativo in costantana (lega a base di rame e nichel). Indicata per misure di medie temperature in atmosfere riducenti e con presenza di idrogeno e carbone. La presenza del ferro ne pregiudica il buon funzionamento in atmosfere ossidanti.
K	Chromel - Alumel Cr - Al	-270 / 1370	Termocoppia a base di leghe contenenti nichel adatta per misure di alte temperature in atmosfere ossidanti . Non utilizzabile in atmosfere riducenti.
T	Rame - Costantana Cu - Co	-270 / 400	Termocoppia che permette accurate misure a bassa temperatura in atmosfere ossidanti e riducenti.
N	Nicrosil - Nisil	0 / 1300	Termocoppia per alte temperature simile alla tipo "K" ma con minor isteresi
W3	W3%Re- W25%Re	0 / 2310	Termocoppia per altissime temperature composta da un polo positivo di Tungsteno contenete in 3% di Renio e da un polo negativo di Tungsteno contenente il 25% di Renio. Particolarmente resistente in atmosfere riducenti e in presenza di idrogeno o di altro gas inerte. Non può essere usata in aria o in atmosfere ossidanti.
W5	W5%Re - W26%Re	0 / 2310	Termocoppia molto simile alla W3 ma con una percentuale di Renio maggiore che ne aumenta la resistenza meccanica. Altre caratteristiche identiche alla termocoppia tipo W3

costantana = lega Cu-Ni; chromel = lega Ni-Cr; alumel = lega Ni-Al-Si;
nicrosil = lega 14.20 Cr, 1.40 Si, bal. Ni; nisil = lega 4.40 Si, 0.10 Mg, bal. Ni;

ESERCIZIO 5

Indicare, in maniera sintetica, vantaggi e svantaggi delle termoresistenze rispetto alle termocoppie.

Vantaggi termoresistenze: sensori di temperatura per misure assolute, accuratezza elevata, sensibilità elevata, caratteristica di funzionamento lineare, buone caratteristiche dinamiche, ripetibilità e stabilità ottime

Svantaggi termoresistenze: trasduttori passivi, resistenze dei cavi di collegamento non trascurabili, autoriscaldamento, minore versatilità (intervallo di temperature più ristretto), costo elevato

ESERCIZIO 6

Si deve misurare il livello di un solido polverulento in un serbatoio; indicare quale/i tra questi misuratori potrebbe/ro essere usati:

- a) Misuratore a massa
- b) Misuratore a pressione
- c) Misuratore a ultrasuoni

- a) *Misuratore a massa*
- c) *Misuratore a ultrasuoni*

ESERCIZIO 7

I misuratori di livello a rotazione sono usati per:

- a) liquidi
- b) solidi
- c) misure continue
- d) misure discontinue

- b) *solidi*
- d) *misure discontinue*

ESERCIZIO 8

Si descriva sinteticamente il principio di funzionamento di un rotametro.

Il rotametro è un misuratore ad area variabile. È costituito da un tubo trasparente (a sezione variabile) montato verticalmente ed attraversato dal basso verso l'alto dal fluido di cui si vuole misurare la portata. All'interno del tubo c'è un galleggiante (sfera, cono, cilindro, ecc.) avente densità maggiore del fluido.

Quando il galleggiante (float) si stabilizza su una posizione, significa che le forze agenti sono bilanciate.

Sul galleggiante agiscono le seguenti forze:

- forza peso del galleggiante $\rho_0 g V_0$
- spinta di Archimede (trascurabile nel caso dei gas) $\rho g V_0$
- spinta dinamica $A_0 \rho g v^2 / 2g$

In condizioni di equilibrio, la risultante delle forze deve essere nulla. Dal bilancio delle forze

$$v = \sqrt{2g(\rho_0 - \rho) \frac{V_0}{A_0 \rho}}$$

$$\dot{V} = S_2 \cdot v = S_2 \sqrt{2g(\rho_0 - \rho) \frac{V_0}{A_0 \rho}}$$

Al variare della portata, deve variare la sezione S_2 . S_2 è una funzione lineare della quota del galleggiante a causa della conicità del tubo. La sezione di passaggio aumenta al sollevamento del float. Maggiore è la portata volumetrica, più in alto si andrà a posizionare il galleggiante. È possibile quindi effettuare la lettura della portata volumetrica direttamente sulla scala graduata del tubo.

NOME:

N. MATRICOLA:

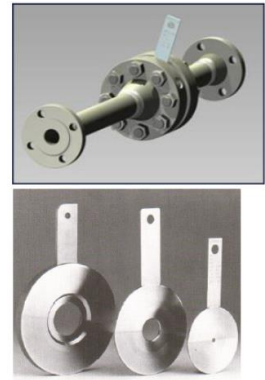
ESERCIZIO 9

Le immagini si riferiscono a:

diaframmi calibrati o flange tarate o dischi forati

usati per

misure di portata



ESERCIZIO 10

Nell'immagine sono raffigurati:

misuratori resistivi

usati per

misure di livello



ESERCIZIO 11

L'energia di un fotone

- a) è direttamente proporzionale alla sua frequenza
- b) è direttamente proporzionale alla sua lunghezza d'onda
- c) è inversamente proporzionale alla sua frequenza
- d) è inversamente proporzionale alla sua velocità

a) è direttamente proporzionale alla sua frequenza ($E = h \cdot \nu$)

ESERCIZIO 12

Quali sorgenti di radiazione sono utilizzate rispettivamente negli spettrofotometri UV, Visibile ed IR?

UV: *Lampade a scarica di gas (Xe, Deuterio, Idrogeno)*

Visibile: *Lampade a filamento di tungsteno*

IR: *Sostanze refrattarie riscaldate a temperature maggiori di 1000°C (elementi di Nernst: $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$; filamenti Ni&Cr; "Globar" ovvero SiC)*

ESERCIZIO 13

Determinare la concentrazione di un composto organico sapendo che, con riferimento alla legge di Lambert e Beer ed operando ad una lunghezza d'onda di 280 nm in una cella di cammino ottico di 1 cm, si è misurata una trasmittanza percentuale $T\% = 15.88$. Tale composto ha un valore di assorbanza specifica $\varepsilon = 12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

$$T = 0.1588$$

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} = 0.799$$

$$A = l \cdot \varepsilon \cdot c$$

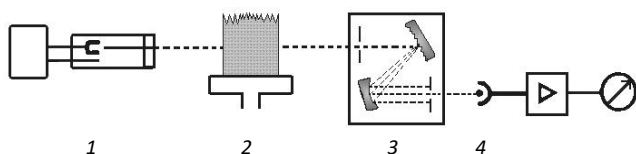
$$c = \frac{A}{l \cdot \varepsilon}$$

$$c = \frac{0.799}{1 \text{ cm} \cdot 12500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}} = 6.39 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ESERCIZIO 14

Spettroscopia di assorbimento atomico: schematizzare l'apparato, spiegare il principio di funzionamento e indicare le applicazioni.

Schema a blocchi di uno spettrometro di assorbimento atomico



La spettroscopia di assorbimento atomico (AAS) si basa sulla misura di assorbimento di radiazioni elettromagnetiche da parte di atomi o ioni elementari allo stato gassoso. L'assorbimento è proporzionale al numero di atomi allo stato fondamentale che si trovano sul cammino ottico della radiazione, e quindi alla concentrazione (o alla quantità) dell'elemento nel campione.

1: SORGENTE. In AAS la larghezza di una riga può essere dell'ordine di 10^{-3} nm. Al fine di produrre una radiazione sufficientemente monocromatica (non esiste monocromatore in grado di fornire una simile banda passante), è necessario l'impiego di specifiche sorgenti. La lampada a catodo cavo è una delle sorgenti più comunemente utilizzate in AAS. Essa consiste in un tubo di vetro riempito di un gas inerte (Ne o Ar) ad una pressione di circa 5 mmHg, nel quale sono inseriti un anodo formato da un filamento, di solito di tungsteno o nichel, e un catodo a forma di cilindro cavo, contenente l'elemento di cui si desidera ottenere l'emissione delle righe di risonanza. Applicando agli elettrodi un campo elettrico di alcune centinaia di volt, i pochi ioni ed elettroni presenti nel gas inerte vengono accelerati e, data la bassa pressione, riescono a raggiungere un'energia cinetica sufficiente a ionizzare per urto altri atomi. Si ha quindi la formazione di un plasma, in cui gli ioni positivi colpiscono la superficie del catodo provocando l'emissione degli atomi di cui essa è costituita. Gli atomi emessi dal catodo, passando attraverso la regione della scarica, ricca di ioni e atomi eccitati del gas, sono eccitati a loro volta ed emettono le loro tipiche righe spettrali. La modulazione della sorgente permette al rivelatore di distinguere la radiazione proveniente dalla sorgente da quella emessa dalla fiamma. La modulazione può essere elettronica (modulazione dell'intensità di corrente applicata agli elettrodi della sorgente) o meccanica (mediante chopper).

2: SISTEMA DI ATOMIZZAZIONE. Il sistema di atomizzazione può essere a fiamma oppure elettrotermico. In AAS con fiamma, una soluzione acquosa del campione viene aspirata da un nebulizzatore e trasformata in aerosol, che viene miscelato con combustibile e comburente e inviato a un bruciatore dove nella fiamma avviene evaporazione del solvente, decomposizione e trasformazione in atomi e ioni elementari allo stato gassoso. In AAS con atomizzazione elettrotermica, l'atomizzazione viene ottenuta mediante effetto Joule. Il campione viene introdotto in un tubicino di grafite e, per mezzo di un opportuno programma termico (essiccazione, incenerimento, atomizzazione) si provoca l'atomizzazione dell'analita. Il segnale è transiente, non continuo come in AAS in fiamma.

3: MONOCROMATORE. Il monocromatore ha solamente la funzione di isolare un ristretto intervallo di lunghezze d'onda entro il quale è situata la "riga" dell'elemento chimico interessato.

4: RIVELATORE (di solito è un tubo fotomoltiplicatore) e **SISTEMA DI ELABORAZIONE DEL SEGNALE.**

La AAS viene impiegata principalmente per determinazioni quantitative (a livello di tracce) di elementi metallici.

ESERCIZIO 15

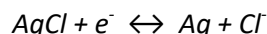
Schematizzare un elettrodo di riferimento Ag/AgCl indicando i costituenti e gli equilibri in gioco.

Un elettrodo ad argento/cloruro di argento è costituito da un filo di argento metallico rivestito in parte da uno strato di AgCl, immerso in una soluzione di cloruro (generalmente KCl ad una determinata concentrazione o alla saturazione). La soluzione è satura dunque in AgCl.

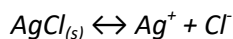
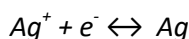
La semicella può essere così rappresentata:



La semireazione in gioco è schematizzabile come:



Il potenziale elettrodico è determinato dai seguenti equilibri:



Il primo equilibrio è regolato dalla legge di Nernst:

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + (RT/F) \ln [\text{Ag}^+] = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log [\text{Ag}^+] \quad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \quad [1]$$

Il secondo equilibrio è governato dal prodotto di solubilità di AgCl:

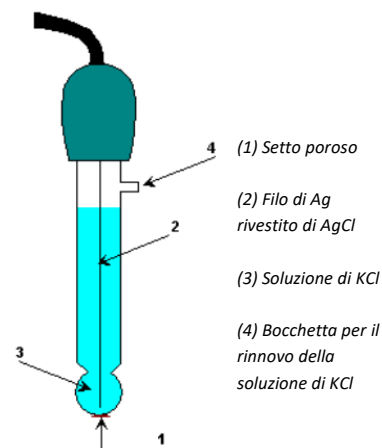
$$K_{\text{psAgCl}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \quad [2]$$

Ricavando $[\text{Ag}^+]$ in funzione di $[\text{Cl}^-]$ dall'eq. [2], e sostituendolo in [1], si ottiene:

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0.059 \log K_{\text{psAgCl}} - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

$$E = E^\circ - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

Come si vede il potenziale dipende dalla concentrazione dello ione cloruro che è costante nel momento in cui sia fissata la concentrazione di KCl o la soluzione sia appunto satura di KCl. Per questo tal sistema può essere utilizzato come "elettrodo di riferimento" in misure "potenziometriche" accoppiandolo a vari elettrodi indicatori a seconda dei casi (per esempio un elettrodo di vetro per misure di pH o un elettrodo inerte per misure di Potenziale di Ossido-Riduzione).



ESERCIZIO 16

In gascromatografia il meccanismo di separazione può essere:

- a) l'adsorbimento, la ripartizione, lo scambio ionico, l'esclusione
 - b) solo l'adsorbimento
 - c) solo la ripartizione
 - d) l'adsorbimento o la ripartizione
- d) l'adsorbimento o la ripartizione*

ESERCIZIO 17

Escludendo l'accoppiamento delle tecniche cromatografiche con la spettrometria di massa, indicare su che cosa è basata l'analisi qualitativa in gascromatografia.

L'analisi qualitativa in gascromatografia è basata sul confronto dei tempi di ritenzione degli analiti con quelli ottenuti dall'analisi di standard nelle stesse condizioni operative.

ESERCIZIO 18

Illustrare sinteticamente il metodo della standardizzazione esterna, metodo impiegato per determinazioni quantitative.

Il metodo della standardizzazione esterna consente di determinare la quantità (o concentrazione) di un componente utilizzando il relativo standard e costruendo una curva di calibrazione.

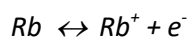
In gascromatografia vengono iniettate quantità note del componente da determinare, e vengono misurate le aree dei picchi; si costruisce una curva di calibrazione che riporta l'area del picco in funzione della quantità dello standard iniettato. Iniettando quindi un'aliquota nota di campione, si misura l'area corrispondente al picco del componente di interesse e, dalla curva di calibrazione, si determina la sua quantità.

ESERCIZIO 19

Descrivere il principio di funzionamento del rivelatore azoto/fosforo (o rivelatore a emissione termoionica).

Il rivelatore azoto/fosforo (Nitrogen Phosphorus Detector = NPD), detto anche rivelatore a emissione termoionica (Thermoionic Emission Detector = TED) si basa su una ionizzazione di fiamma (tipo FID) in presenza di sali alcalini (silicato di Rb o di Cs).

Nel rivelatore la fiamma vaporizza e ionizza il Rb del silicato, con formazione di ioni Rb^+ ed elettroni. Gli ioni Rb^+ migrano verso il catodo, dove si scaricano e riformano il sale, mentre gli elettroni sono attratti dall'anodo. Se la d.d.p. tra i due elettrodi e la temperatura della fiamma sono costanti, si realizza un equilibrio:



a cui corrisponde una corrente elettrica costante tra i due elettrodi.

Quando nel rivelatore entrano i soluti che eluiscono dalla colonna, se alcuni di essi contengono degli atomi di N, o di P, vengono decomposti dalla fiamma e formano delle specie radicaliche (CN^ , PO_2^*). Questi radicali reagiscono selettivamente con gli ioni Rb^+ presenti nella fiamma, sottraendoli all'equilibrio di ionizzazione del silicato di Rb. Per ripristinare questo equilibrio il sistema ricorre ad un'ulteriore vaporizzazione e ionizzazione del silicato di Rb, con formazione di nuovi elettroni. Il saldo netto di questi processi è, dunque, un aumento della corrente elettrica nel circuito, cioè il segnale che rivela i soluti.*

ESERCIZIO 20

Indicare almeno due rivelatori idonei per la determinazione gascromatografica delle seguenti specie:

- Idrogeno: *rivelatore a conducibilità termica (TCD), spettrometro di massa (MS)*
- Metano: *rivelatore a conducibilità termica (TCD), rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), spettrometro di massa (MS)*
- Azoto: *rivelatore a conducibilità termica (TCD), spettrometro di massa (MS)*
- Monossido di carbonio: *rivelatore a conducibilità termica (TCD), spettrometro di massa (MS)*
- Anidride carbonica: *rivelatore a conducibilità termica (TCD), spettrometro di massa (MS)*
- Benzene: *rivelatore a conducibilità termica (TCD), rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID), rivelatore a fotoionizzazione (PID), spettrometro di massa (MS)*