

STRUMENTAZIONE INDUSTRIALE CHIMICA

La materia si basa sullo studio della strumentazione nell'ambiente industriale considerando le esigenze di controllo, in modo da garantire sicurezza sia dei lavoratori, sia dell'ambiente circostante. In generale dobbiamo tenere conto delle variabili di processo, ovvero grandezze che devono essere controllate affinché non si abbiano incidenti sul luogo dell'impianto. Si ha comunque un equilibrio fra **sicurezza** (per prevenire malfunzionamenti, o per la gestione dopo l'evento incidentale), e le **specifiche di produzione**, ovvero specifiche che deve avere il prodotto finale (e i prodotti intermedi) in termini di qualità e quantità; le variabili che dobbiamo considerare sono:

- Temperatura
- Pressione
- Portata
- Livello
- Composizione

Per comprendere queste grandezze, vengono utilizzati dei misuratori che riescono a stabilire i valori del **misurando**, cioè la grandezza fisica che si vuole misurare; all'interno del misuratore si hanno alcuni elementi che hanno alcune funzioni precise: il **sensore**, ovvero un elemento del sistema di misura sensibile che riesce a recepire il valore della grandezza fisica secondo una legge fissata (segnaletico meccanico); un esempio è il sensore meccanico di forza, il quale subisce una forza che provoca lo spostamento del sensore; il **trasduttore** è un dispositivo che recepisce la grandezza fisica (il segnale meccanico del sensore), trasformando tale grandezza non elettrica in una grandezza elettrica; il trasduttore viene accompagnato dalla sola variabile di processo che va a misurare (es. trasduttore di pressione); il **campo di misura** esprime l'insieme dei valori per il misurando, che saranno compresi tra un minimo (X_{\min}) e un massimo (X_{\max}), chiamato **fondoscala**; la differenza di misura ($X_{\max} - X_{\min}$) viene chiamata **span**.

I trasduttori possono essere classificati sia sulla base del segnale di entrata (ottico, resistivo...); o in base al segnale in uscita: **analitico**, nel quale il segnale di uscita è una grandezza che varia in modo continuo mantenendo una corrispondenza con il valore della grandezza; **digitale**, nel quale il segnale è composto da uno o più segnali digitali, che hanno livelli di tensione 0 o 1; e in base al loro comportamento energetico: **attivi**, che convertono l'energia in ingresso in energia in uscita senza l'ausilio di sorgenti esterne; **passivi**, richiedono energia dall'esterno per la conversione.

I sensori presentano alcune proprietà fondamentali che andremo ad analizzare seguentemente:

- **Accuratezza:** massimo scostamento tra il valore fornito dal sensore e il vero valore del misurando; l'accuratezza dà l'indicazione riguardo l'errore sistematico, ovvero un errore che lo strumento fa a causa dello strumento stesso, o di come è stato posizionato.

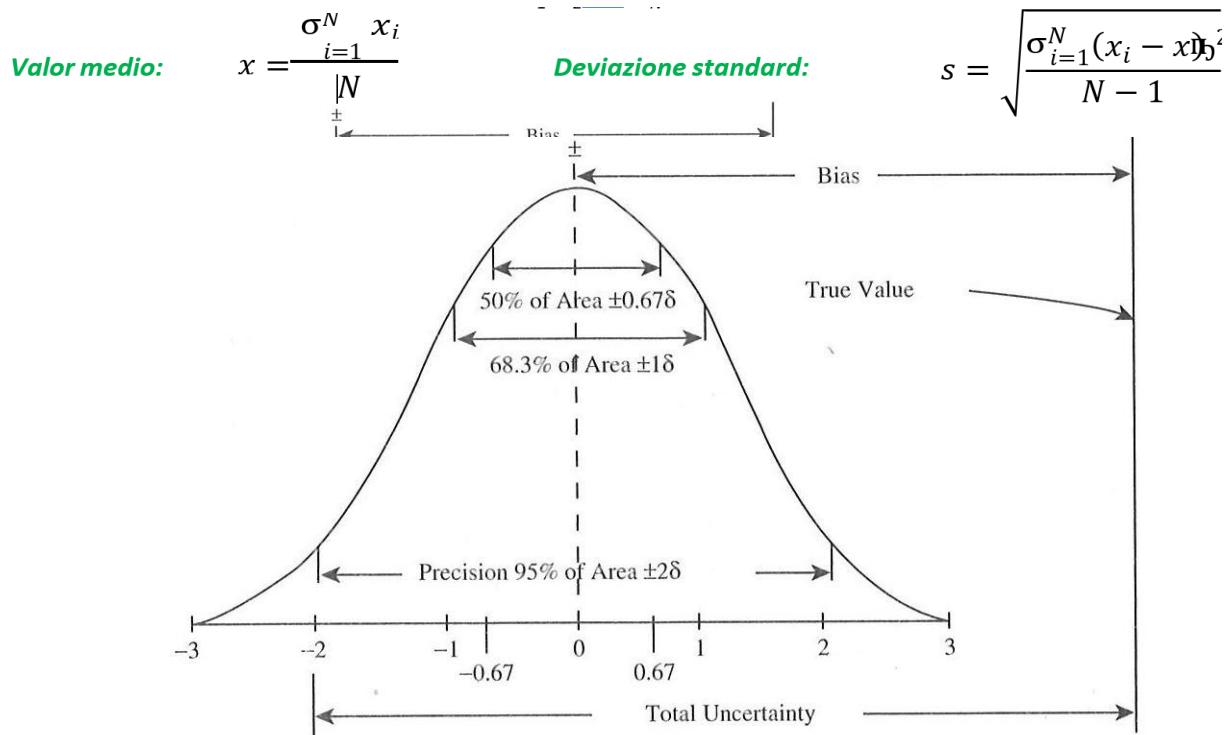
$$\text{Accuratezza in \% del fondo scala} \quad \epsilon_f = 100 \cdot \frac{X_m - X_v}{X_{FS}}$$

- X_v = valore vero del misurando
- X_m = valore misurato (nel caso peggiore)
- X_{FS} = valore di fondo scala

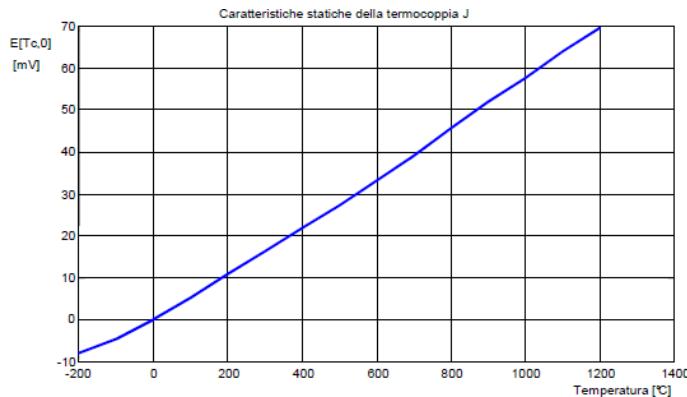
$$\text{Accuratezza in \% della misura} \quad \epsilon_a = 100 \cdot \frac{X_m - X_v}{X_v}$$

$$\text{Accuratezza assoluta} \quad \epsilon(X_v) = |X_m - X_v|$$

- **Precisione o ripetibilità:** esprime la riproducibilità di una misura, ossia la capacità di un sensore di fornire valori in uscita della grandezza poco diversi fra loro, a parità di segnale di ingresso (stesso valore di X), e nelle stesse condizioni di lavoro. Un sensore è più preciso se la differenza fra i valori in uscita è minima; viene calcolata come deviazione standard, e deriva da errori casuali, dovuti a variabili incontrollate; un sensore è più preciso se i valori sono più vicini; uno strumento è più accurato se i valori effettivi sono vicini al valore vero.



- **Escursione:** è il rapporto fra il fondoscala e l'estremo inferiore del campo di misura dello strumento (X_{\max}/X_{\min}).
- **Caratteristica statica:** esprime il principio di funzionamento, in forma grafica o tabellare, in condizione stazionarie (statica per questo motivo) del mio strumento; il funzionamento ottimale di un sensore è descritto da una caratteristica lineare



$y=f(u)$ dove u =misurando;
 y =segnale di misura

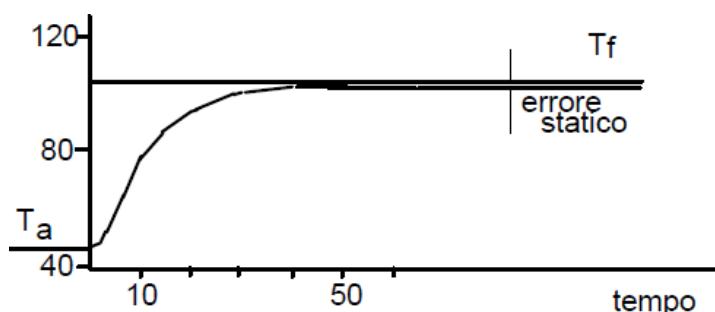
- **Taratura (calibrazione):** corrisponde alla misurazione della grandezza in uscita (segnale di misura) per valori noti della grandezza in ingresso (misurando) al sensore. Consente la determinazione della caratteristica di funzionamento. Possono esserci errori di non linearità, come gli errori di non linearità, ovvero lo scostamento max dalla retta ideale, o l'errore di offset;
- **Sensitività:** rapporto tra variazione del segnale in uscita e la variazione corrispondente della grandezza in ingresso; tanto il rapporto è più alto, più è sensibile il sensore; se la caratteristica statica è lineare, tale rapporto ci dà il coefficiente angolare della retta; $y = mx + q$ dove $m=S(y)$

$$S(y) = \frac{\Delta y}{\Delta u}$$

- **Risoluzione:** minima variazione del misurando (Δu_{\min}) che dà luogo ad una variazione apprezzabile del segnale di uscita (y).

$$R_{\max} = 100 \cdot \frac{\Delta u_{\min}}{u_{\max} - u_{\min}}$$

- **Isteresi:** differenza massima tra il percorso di andata e il ritorno del segnale di uscita di un sensore; ovvero una sorta di deviazione che si ha tra il valore vero a causa del percorso compiuto.
- **Tempo di risposta (prontezza o caratteristica dinamica):** applicando una variazione al gradino, il segnale di uscita varia fino ad arrivare a un certo valore; il tempo che impiega il sensore ad arrivare a quel nuovo valore viene chiamato **tempo di risposta**.



- **Stabilità:** capacità del sensore a conservare le sue proprietà inalterate per un certo intervallo di tempo; non è una probabilità, ma un tempo stabilito.
- **Affidabilità:** è l'attitudine del sensore a fornire prestazioni specifiche per un determinato periodo e in determinate condizioni; è espressa in termini statistici come la probabilità che ha il dispositivo funzioni senza guasti.

TRASDUTTORI

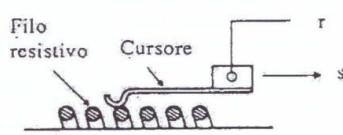
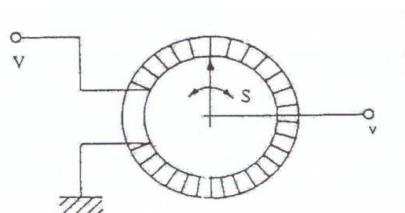
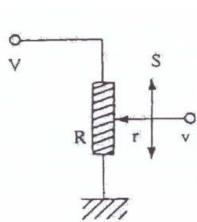
È il dispositivo che trasforma il segnale non elettrico in segnale elettrico; questo perché il segnale di uscita elettrico può essere manipolabile facilmente tramite circuiti in modo, per esempio, da amplificarlo, linearizzarlo o filtrarlo da eventuali disturbi.

Trasduttori elettrici: vi sono diverse categorie; le più importanti sono:

- **Trasduttori resistivi**, i quali convertono una grandezza fisica in una grandezza elettrica sfruttando la variazione di resistenza dell'elemento sensore. Si basano sulla presenza di una resistenza;
- **Potenziometro:** un dispositivo costituito da un cilindro isolante, su cui viene avvolto fittamente un filo metallico (dotato una resistività), le cui due estremità sono connesse a due morsetti; da un'estremità all'altra e longitudinalmente al cilindro, scorre un cursore che esercita contatto strisciante sul vilo, collegato a sua volta ad un morsetto.

$$R = \frac{\rho L}{A}$$

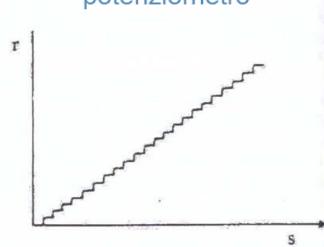
R = Resistenza
 ρ = coefficiente di resistività
 L = lunghezza
 A = area della sezione trasversale



$$v = V \frac{r}{R} = f(S)$$

dove:

v tensione di uscita = $f(S)$
 V tensione di alimentazione del potenziometro
 R resistenza totale del potenziometro
 r resistenza parziale prelevata dal cursore del potenziometro



- **Estensimetri:** vengono utilizzati per la misura di pressione; trasducono microspostamenti, per la loro costruzione. Il filo nell'estensimetro subisce una compressione o una trazione, in generale una deformazione, che ne cambierà lunghezza e area della sezione; trascurando la variazione di resistività, poiché non influenzata dalla deformazione, possiamo scrivere:

$$\frac{dR}{R} = \frac{dl}{l} + 2\mu \frac{dl}{l} = (1 + 2\mu) \frac{dl}{l} = K \frac{dl}{l}$$

- **Termoresistori:** trasducono variazioni di temperatura in variazioni di resistenza:

$$R = R_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$$

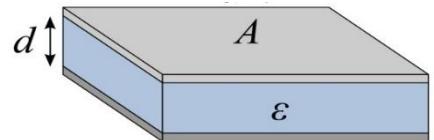
dove:

R e R_0 sono le resistenze a T ($^{\circ}\text{C}$) e T_0 ($^{\circ}\text{C}$), T temperatura di misura e T_0 temperatura di riferimento, α coefficiente medio di temperatura del conduttore.

- **Trasduttori capacitivi:** abbiamo la presenza di un condensatore che riesce a trasformare il segnale fisico in tensione o corrente; la capacità varierà col variare dell'area della sezione o col variare della distanza fra le due armature

➤ Trasduttori capacitivi

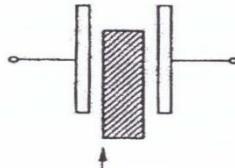
$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d}$$



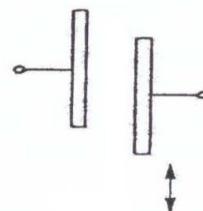
dove:

ε_0 e ε_r costante dielettrica assoluta del vuoto e costante dielettrica relativa al mezzo, A è la superficie dei conduttori e d la loro distanza.

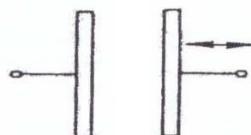
A variazione di permeabilità



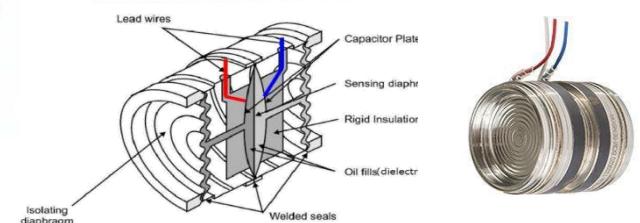
A variazione di area affacciata



A variazione di distanza



Materiali	Permittività relativa
Vuoto	1
Aria	1.00054
PTFE	2.1
Politene	2.3
Olio siliconico	2.7
Araldite	3.3
Silice	3.8
PVC	4.0
Quarzo	4.5
Vetro	5.0 - 7.5
Porcellana	5.5 - 7.0
Mica	7.0
Allumina	8.5
Acqua	80
Titanato di bario	1000 - 10000



- **Trasduttori induttivi:** convertono la grandezza fisica in corrente o tensione tramite variazione di induttanza:

➤ Trasduttori induttivi

$$L = \mu_r \mu_0 \frac{A}{l} n^2$$

dove:

L induttanza elettrica

μ_r e μ_0 permeabilità relativa del mezzo e assoluta del vuoto

A sezione della bobina

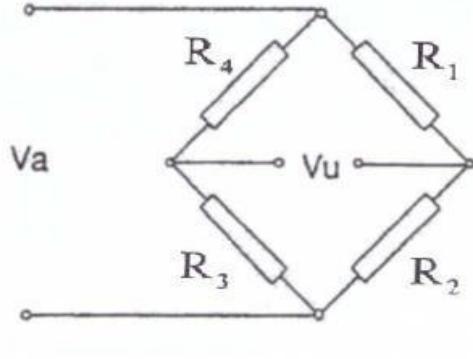
Ponti di misura: vengono utilizzati per il rilievo delle variazioni delle caratteristiche elettriche di uscita dei trasduttori resistivi capacativi e induttivi; i più comuni sono del tipo **Wheatstone**, utilizzati per trasduttori passivi; dunque viene applicata una tensione V_a , che alimenta due rami resistivi in parallelo;

$$i_3 = \frac{V_a}{(R_3 + R_4)}$$

$$i_2 = \frac{V_a}{(R_2 + R_1)}$$

$$V_u = i_3 \cdot R_3 - i_2 \cdot R_2$$

$$V_u = V_a \cdot \left[\frac{R_3}{(R_3 + R_4)} - \frac{R_2}{(R_1 + R_2)} \right]$$



Il ponte risulta essere bilanciato quando V_u è uguale a 0, e si ha quando $R_1 \cdot R_3 = R_2 \cdot R_4$

MISURATORI DI TEMPERATURA

Sfruttiamo le proprietà chiamate termometriche, ovvero le correlazioni che abbiamo fra temperatura e le altre variabili; si dividono in misuratori di temperatura **termomeccanici** e **termoelettrici**.

TERMOMECCANICI:

- **Termometri a dilatazione di liquido:** si basano sull'espansione che i liquidi subiscono all'aumentare della temperatura. Se il liquido è variabile, la misura di temperatura si ottiene con una misura variabile. Se il volume è fissato, la misura di temperatura è ottenuta dalla misura di pressione; in generale i fluidi utilizzati devono **rimanere liquidi** in un ampio intervallo di temperatura, seguire una **legge di dilatazione volumetrica lineare** rispetto alla temperatura, avere una **tensione di vapore trascurabile** (pressione di saturazione), per evitare che il liquido diventi vapore, avere **alta conducibilità termica**, in modo tale che la temperatura sia praticamente uniforme su tutto il volume, e quindi si possa avere una misurazione della temperatura più facilitata; vengono utilizzati determinati materiali, come **mercurio**, **alcol etilico** o **toluene** che vengono utilizzati in un determinato range di temperatura; per aumentare tale range, e di conseguenza la temperatura di ebollizione, vengono caricati con gas inerti, al fine di

$$\Delta V = k \cdot V_0 \cdot \Delta T$$

variazione di volume (m^3) volume iniziale (m^3)
 coefficiente di dilatazione volumica (K^{-1} o $^{\circ}\text{C}^{-1}$) variazione di temperatura (K o $^{\circ}\text{C}$)

Tabella 2 Coefficienti di dilatazione volumetrica di alcuni liquidi (K^{-1} o $^{\circ}\text{C}^{-1}$)

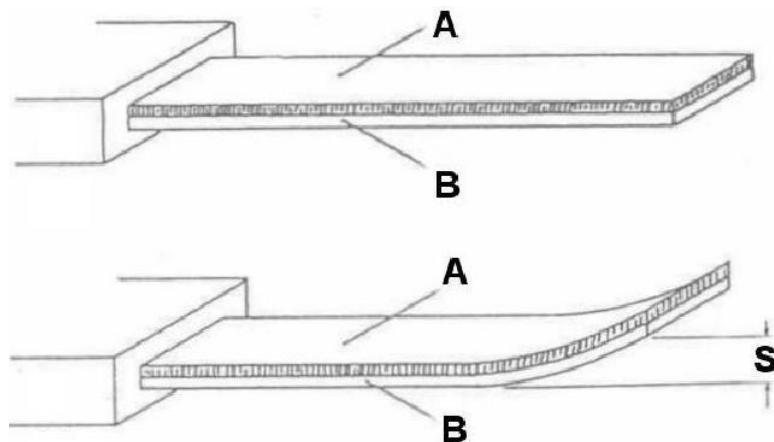
Mercurio	$1,82 \times 10^{-4}$	Alcol	10×10^{-4}
Glicerina	5×10^{-4}	Etere	15×10^{-4}
Acqua	$4,6 \times 10^{-4}$	Latte	$8,0 \times 10^{-4}$

variare la pressione. Sono costituiti da *un bulbo meccanico*, un *elemento di misura elastico*, entrambi riempiti da un liquido suscettibile alla variazione di temperatura, e da un *capillare di collegamento*. La variazione di pressione del liquido comporta la deformazione della molla, che determina il movimento della lancetta indicatrice. Il volume del bulbo deve risultare molto maggiore della somma del volume del capillare e dell'elemento di misura, in modo da minimizzare la sensibilità a T_{amb} . Tali misuratori vengono utilizzati solamente **in campo**.

- **Termometri a dilatazione di gas:** stessa struttura dei termometri a dilatazione di liquido; gli elementi vengono caricati con gas inerti (azoto o argon) ad alte pressioni (20-100 bar). In generale presentano maggiore precisione e minore tempo di risposta dei misuratori precedenti; vengono utilizzati per tarare gli altri termometri. Vi è una relazione di Guy Lussac che mette in correlazione T e P (dove C è una costante di proporzionalità):

$$T = C \cdot p$$

- **Termometri bimetallici:** si hanno due lamine metalliche con coefficienti di dilatazione termica differenti; una volta riscaldate, le lamine tenderanno a incurvarsi verso l'alto. Maggiore è la temperatura, maggiore sarà lo spostamento. La lamina B si allungherà di più della lamina A, a causa del maggiore coefficiente di dilatazione.



Lo spostamento S, oltre a dipendere dalla temperatura, è influenzato dalla lunghezza del bimetallo; la lamina infatti può essere allungata e avvolta a spirale semplice o multipla. La **spirale semplice** è saldata nella parte inferiore del bulbo. A causa della temperatura, l'**estremo libero ruota** (la lamina si avvolge/svolge). La rotazione viene trasmessa da un alberino alla lancetta indicatrice. Hanno una **scarsa accuratezza**, per questo vengono utilizzati per il controllo on/off di temperatura. **Pro:** Basso costo; manutenzione nulla; stabilità; range esteso. **Contro:** Bassa accuratezza; lentezza. Presentano un range di temperatura tra i -50° e i 500°.

TERMOELETTRICI: Termoresistenze: sono sensori di temperatura che sfruttano la differenza di resistività di alcuni conduttori al variare della temperatura.

$$\rho(T) = \rho_0 \cdot [1 + \alpha(T - T_0)]$$

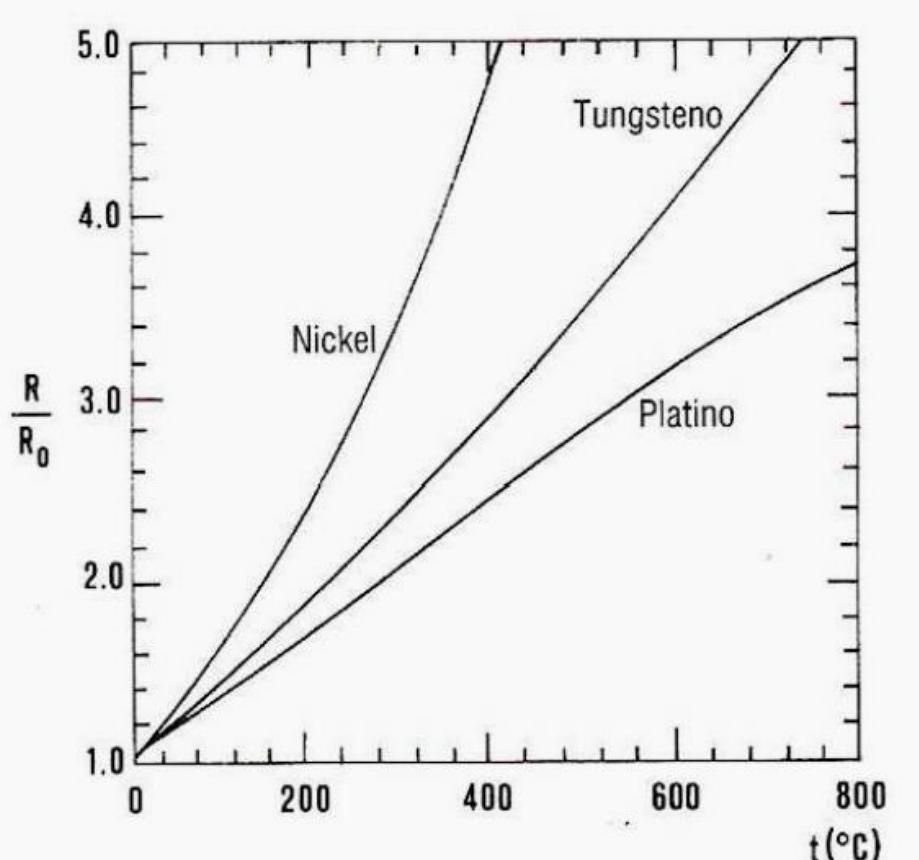
Sfruttando la relazione fra resistività e resistenza possiamo passare a:

$$R(T) = R_0 \cdot [1 + \alpha(T - T_0)]$$

dove α è un coefficiente che coincide con il TCR (temperature coefficient of resistance), fattore che indica la variazione media per grado celsius del valore della resistenza tra gli 0° e i 100°. Per le termoresistenze $TCR \geq 0$

$$TCR = \frac{R_{100} - R_0}{R_0 \cdot 100}$$

CARATTERISTICA STATICÀ:



I materiali più utilizzati sono platino, nichel, rame e tungsteno, per la loro resistività e stabilità. Vengono infatti realizzati elementi molto riproducibili, di piccole dimensioni e con ottime caratteristiche dinamiche. Le misure di temperatura tramite termoresistenze sono molto più precise e affidabili rispetto a quelle effettuate tramite termocoppie o termistori.

Le termoresistenze **in platino** sono quelle più accurate e stabili in un campo tra 0° e 500°; sopra tali temperature vengono utilizzate quelle al tungsteno. I valori delle resistenze più utilizzati sono 100 ohm, 500 ohm, 1000 ohm. La relazione che lega $R(T)$ e la resistenza a 0°, R_0 , è la seguente:

nel campo -200°C / 0°C

$$R = R_0 [1 + AT + BT^2 + C(T-100)T^3]$$

nel campo 0°C / 850°C

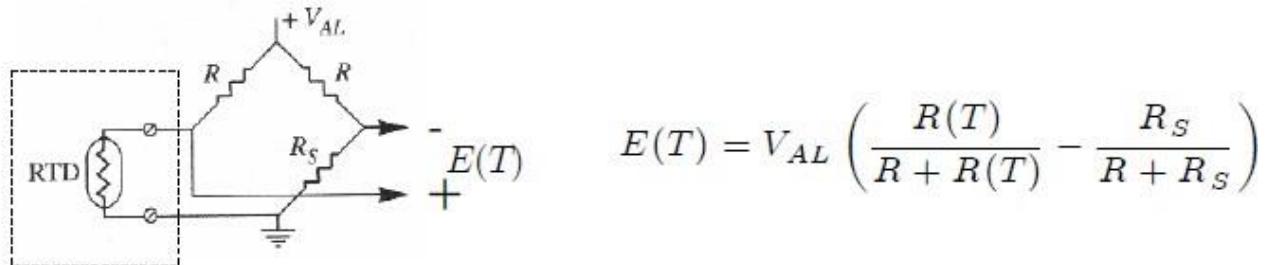
$$R = R_0 (1 + AT + BT^2)$$

Le termoresistenze **in nichel** presentano una scarsa resistenza all'ossidazione, che limita l'utilizzo del misuratore a un campo di temperature compreso fra -100° e i 200°. Il nichel

presenta un coefficiente di temperatura maggiore rispetto al platino, che bilancia la sua resistività elettrica minore. Il risultato è una termoresistenza dotata di una sensibilità molto simile alle termoresistenze in platino.

Gli RTD sono sensori di temperatura per misure assolute; hanno buona sensitività, sono molto stabili e richiedono un circuito di interfaccia semplice. Sono costituiti da sottili fili conduttori avvolti su supporti cilindrici o piatti. La trasduzione del segnale avviene tramite un ponte di Wheatstone.

In pratica la termoresistenza viene inserita come quarta resistenza del ponte, che viene costruito in modo tale da essere bilanciato con la temperatura di riferimento T_0 .



- per bilanciare il ponte per $T=T_0$: $R_S = R(T_0)$

- definendo $\Delta R(T) = R(T) - R_s$:

$$E(T) \approx V_{AL} \frac{\Delta R(T)}{R + R_S}$$

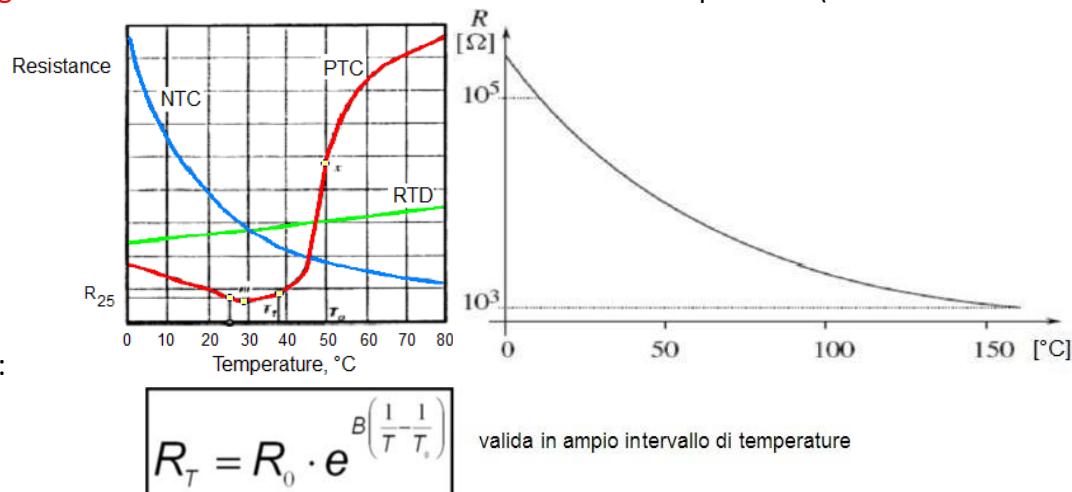
Nota: la RTD è percorsa da una corrente I e quindi dissipava una potenza $R(T)I^2$. Pertanto la temperatura T sarà maggiore della temperatura da misurare. Occorrerà quindi avere I molto piccola (es: 1 mA).

Il valore di T sarà influenzato dal calore dissipato da RTD; per minimizzare tale effetto è necessario far attraversare una corrente molto piccola in RTD; e quindi si auspica che i valori di R siano molto maggiori di quella di RTD.

CARATTERISTICHE DELLE TERMORESISTENZE:

- La resistenza dei fili può non essere trascurabile.
- Tempi di risposta lenti
- Sensibile a shock o vibrazioni
- Autoriscaldamento
- Bassa resistenza (100 ohm tipico - 1000 ohm)
- Range operativo elevato (-200°C – 850°C)
- Sensibilità elevata (rispetto alle termocoppe)
- Accuratezza elevata (0.0006°C – 0.1°C)
- Ripetibilità e stabilità ottime

TERMISTORI: Sfruttano la dipendenza della resistenza elettrica di un semiconduttore dalla temperatura. vengono utilizzati semiconduttori drogati (Silicio o Germanio), o ossidi metallici semiconduttori (ossidi di Ni, Cr, Mn...). Possono avere coefficiente di temperatura positivo (**PTC**), o negativo (**NTC**). Hanno una **resistenza termica** molto elevata (1kOhm – 1000 kOhm); hanno **piccole dimensioni** e **costi minori** rispetto a RTD, ma presentano allo stesso tempo una **stabilità minore**. Il campo max di temperature va dai -100°C ai 150° (abbastanza piccolo). Presentano una **sensitività** molto maggiore delle termoresistenze (da 10³ a 10⁶). Non presenta una **legge lineare** che mette in relazione la resistenza e la temperatura (a sx caratteristica statica):



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

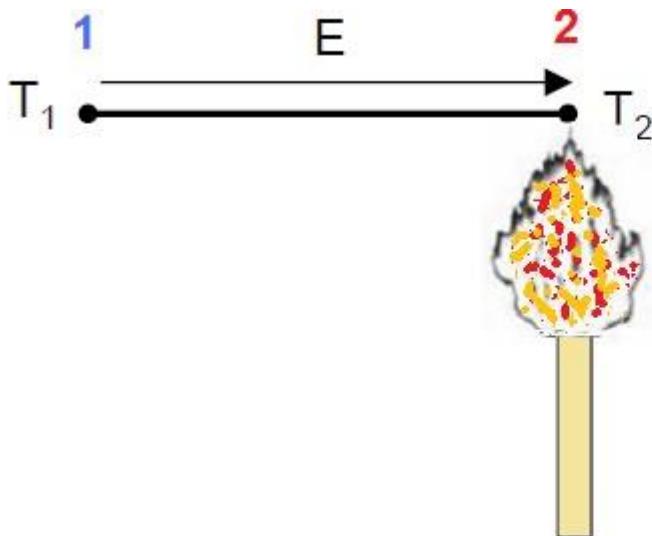
valida in ampio intervallo di temperature

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2}$$

I termistori **NTC** sono quelli più utilizzati; **sono più sensibili a basse T** perché il coefficiente di temperatura si riduce notevolmente all'aumentare della temperatura. Sono utilizzati per le **misure continue della temperatura**; prevedono un collegamento a 2 fili. Sono **fortemente non lineari**, quindi è necessaria una **linearizzazione** tramite tabelle, o l'introduzione di appositi circuiti.

I termistori **PTC** presentano una relazione non lineare tra resistenza e temperatura, con andamento **a gradino o a soglia**. Il grafico è di difficile costruzione, quindi è definita mediante un numero di parametri. Hanno un intervallo di utilizzo ristretto, e sono usati per la protezione di **sovraffollati** o **surriscaldamento**. Vengono utilizzati come **rilevatori di soglia termica**, poiché riescono a rilevare una temperatura maggiore di quella predefinita.

TERMOCOPPIE: Effetto Seebeck: quando un conduttore omogeneo è sottoposto a un gradiente di temperatura e quindi le sue estremità sono a due temperature diverse, in esso si manifesta una forza elettromotrice.

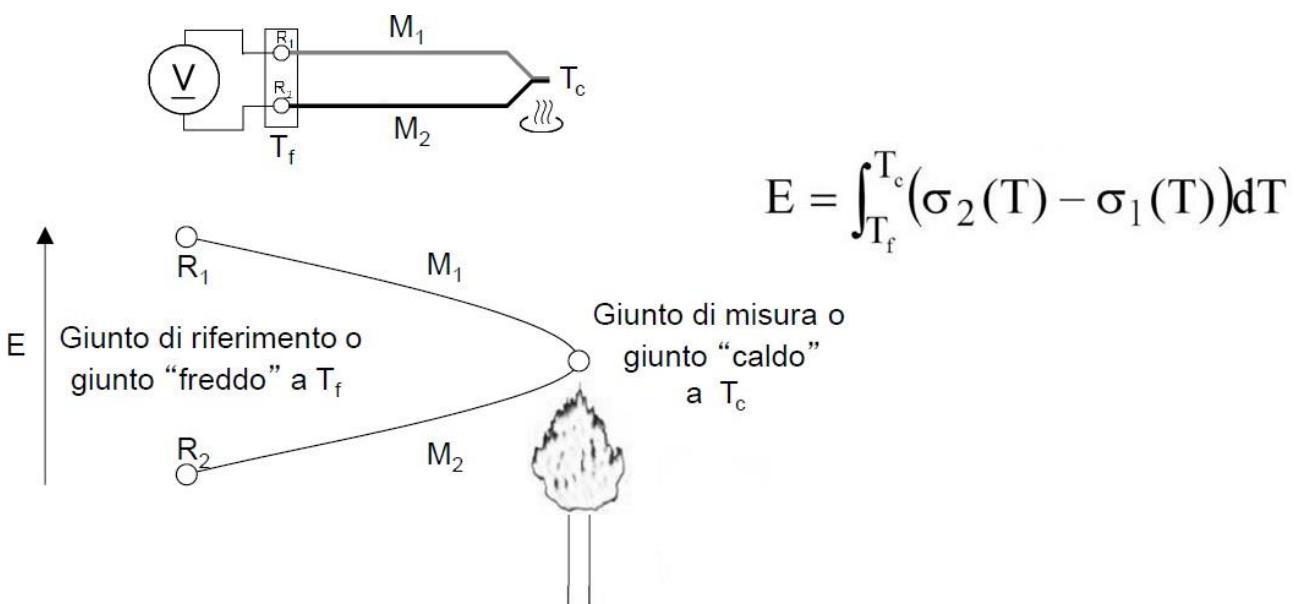


$$T_2 > T_1$$

$$E = \int_{T_1}^{T_2} \sigma(T) dT$$

σ =coefficiente di SEEBECK, o potere termoelettrico (varia da materiale a materiale [mV/K])
 E =differenza di potenziale tra 1 e 2

Dato che non riusciamo a calcolare E all'estremo caldo, utilizziamo due conduttori diversi uniti nel punto caldo; misuriamo dunque la differenza di potenziale relativa alle giunzioni metalliche.



$$E = \int_{T_f}^{T_c} (\sigma_2(T) - \sigma_1(T)) dT$$

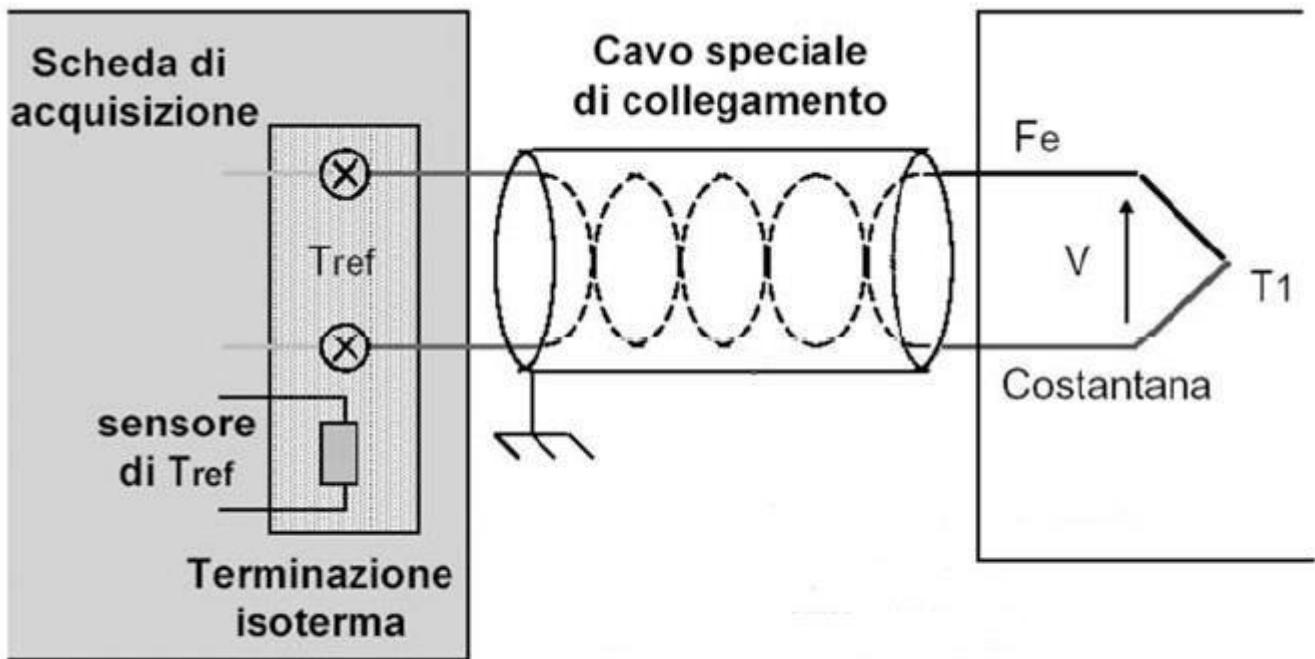
LEGGE DEI METALLI OMOGENEI: in un circuito chiuso di uno stesso materiale completamente omogeneo, la differenza di potenziale è nulla, qualsiasi sia la temperatura all'interno del circuito. In un circuito non chiuso, con due giunti a diverse temperature, la f.e.m. generata è indipendente dalla temperatura lungo i fili se omogenei. La termocoppia, dunque, deve essere composta da due fili di diverso materiale, per generare una f.e.m.

Per un sistema con una termocoppia, la f.e.m. varia con la temperatura; per semplicità prendiamo il giunto 'freddo' come giunto di riferimento, a una temperatura di riferimento fissa T_0 . Ma così sorgerebbe un problema, dato che per mantenere tale temperatura avremmo bisogno di un bagno di ghiaccio o un forno, cosa che non è possibile in un impianto.

LEGGE DELLE TEMPERATURE INTERMEDI: la fem generata da una coppia di temperature, rispettivamente T_1 e T_3 è uguale alla somma delle fem di due coppie, di materiale identico alla prima con giunzioni rispettivamente a T_1 e T_2 , e T_2 e T_3 , qualunque sia T_2 .

Questa legge comporta che la temperatura a cui viene posto il giunto freddo può anche non essere quella di 0°; questa situazione si verifica spesso nei circuiti di misura ‘termocompensati’.

COMPENSAZIONE DEL GIUNTO FREDDO: inizialmente viene misurata la T_{ref} ; queste viene convertita in una tensione equivalente V_{ref} , mediante la tabella. Alla tensione misurata V viene sommata la V_{ref} per trovare la V_1 che fa riferimento alla tensione della termocoppia riferita al giunto freddo a 0°C. infine viene convertita la tensione V_1 nella temperatura corrispondente



tramite la tabella.

COMPENSAZIONE SOFTWARE: inizialmente il dispositivo legge $V_{ACQ} = E(T_C, T_F)$; la T_F viene misurata a parte tramite un altro sensore. Il software ricava $E(T_F, 0)$ dalla caratteristica statica della termocoppia; a questo punto il software applica la legge delle temperature intermedie: $E(T_C, 0) = V_{ACQ} + E(T_F, 0)$ e calcola $E(T_C, 0)$; il software determina la T_C dalla caratteristica statica della termocoppia.

COMPOSIZIONE HARDWARE: viene effettuata attraverso appositi circuiti integrati la cui tensione in uscita è proporzionale alla temperatura.

PROPRIETA TERMOELETTRICHE: i materiali che vengono usati per le termocoppe devono avere tali requisiti:

- Tensione termoelettrica elevata con variazione lineare rispetto alla temperatura
- Elevato potere termoelettrico
- Costanza delle caratteristiche termoelettriche nel tempo e in seguito a deformazioni meccaniche
- Resistenza ad ambienti aggressivi
- Duttilità

- Stabilità e riproducibilità
- Basso costo
- Campo di T molto ampi

CLASSIFICAZIONE TERMOCOPPIE:

- **Tipo K (cromo/alumel)**: per tutti gli usi; ha un basso costo; campo: dai -200°C ai 1200°C; sensibilità=41 μ V/°C
- **Tipo E (Cromo/Constantana)**: alta uscita (68 μ V/°C) che lo rende perfetto per l'utilizzo criogenico. Non è magnetica
- **Tipo J (ferro/Constantana)**: campo minore del tipo K (-40°C a 750°C); lo rende meno popolare del K; sopra i 760°C una trasformazione magnetica causa una staratura permanente
- **Tipo N (nicrosil/nisil)**: alta stabilità e alta resistenza. Adatto a temperature elevate, meno costoso di quelli al platino
- **Tipo B (platino/rodio)**: utilizzati a temperature elevate (fino ai 1800°C); bassa sensibilità (10 μ V/°C). Dà la stessa tensione in uscita tra gli 0°C e i 42°C. Inutile sotto i 50°C
- **Tipo R (platino/rodio)**: adatti fino ai 1600°C. bassa sensibilità e alto costo lo rendono inadatto in tutti gli utilizzi.
- **Tipo S (platino/Rodio)**: data la sua altà stabilità, viene utilizzato come calibratore del punto di fusione dell'oro. Per il resto, stesso del tipo R.

CURVA CARATTERISTICA STATICÀ: ogni termocoppia è caratterizzata da una caratteristica statica, che viene misurata ponendo il giunto freddo a temperatura Tf=0°C. La curva statistica viene anche fornita in tabelle.

SISTEMI REALI DI MISURA DI TERMOCOPPIA: nella realtà il **giunto freddo risulta essere lontano** dal dispositivo di misura della fem. Vengono utilizzati **cavi di termocoppia**:

- **Cavi di estensione:** contengono fili che hanno le stesse caratteristiche termoelettriche dei conduttori della termocoppia. Sono prodotti da scarti di produzione delle termocoppie. Sono più economici delle termocoppie; hanno buona accuratezza; per segnalarli, viene inserita una X dopo il tipo di termocoppia (es. JX)
- **Cavi compensati:** sono costituiti da leghe differenti, ma hanno praticamente le stesse caratteristiche termoelettriche dei conduttori delle termocoppie. Sono più economici, ma hanno minore accuratezza. Sono indicati con una C, posta successivamente al tipo di termocoppia (es. NC).

ASPETTI COSTRUTTIVI DELLE TERMOCOPPIE: tramite varie tecniche i due conduttori vengono collegati per costituire la termocoppia. Questa è ‘annegata’ in degli ossidi minerali (materiali isolanti), il tutto protetto da un rivestimento metallico o ceramico; il giunto di misura può essere:



A



B



C

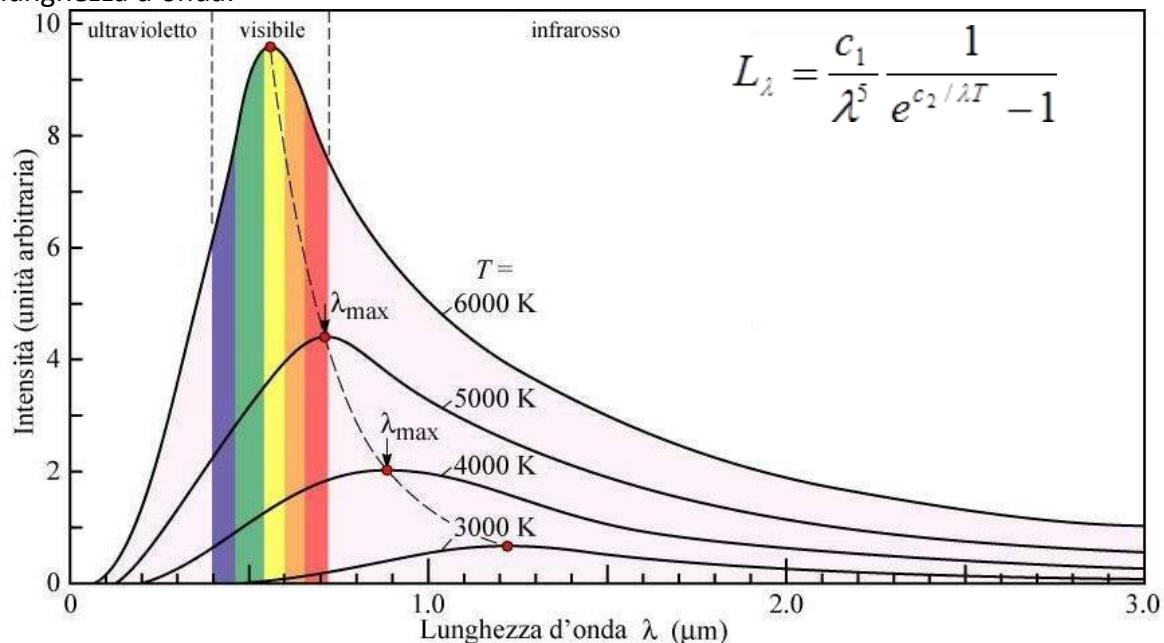
- **Eposto (A):** caratterizzato da un ridotto tempo di risposta dato che è a contatto con l'ambiente in cui si deve misurare la temperatura; non adatto in ambienti corrosivi.
- **A massa (B):** il giunto è parte integrante della guaina; il tempo di risposta dunque è

- relativamente ridotto. Consigliato in presenza di alte pressioni
- **Isolato (C):** il giunto è completamente isolato nella guaina; consigliato quando fumi parassite possano falsare le misure.

Sono **poco costose**, risultano avere un **ampio range** di temperature e **funzionamento anche in ambienti critici**. Presentano un comportamento **autoeccitante**. Allo stesso tempo sono **poco accurate**, hanno **necessità di sonde**, la cui presenza comporta **tempi di risposta lunghi**. Hanno una **caratteristica non lineare**.

TERMOMETRIA A RADIAZIONE: tutti i corpi emettono radiazioni, essendo a una temperatura maggiore dello zero assoluto. Le leggi che costituiscono le basi della radiazione termica sono:

- **Legge di Stefan-Boltzmann:** la potenza L emessa da un corpo nero per unità di superficie e di angolo solido in direzione normale alla superficie è: $L = \sigma T^4/\pi$
- **Legge di Plank:** la potenza L_λ emessa per unità di superficie e di angolo solido in direzione normale alla superficie emittente varia al variare della temperatura e della lunghezza d'onda:



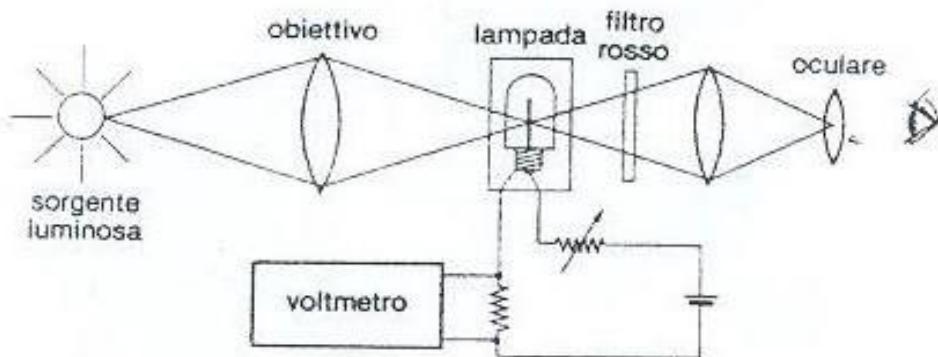
Il massimo dell'emissione delle lunghezze d'onda decresce all'aumentare della temperatura.

- **Legge di Wien:** $\lambda_{max} \cdot T = cost = 2898 \mu m \cdot K$

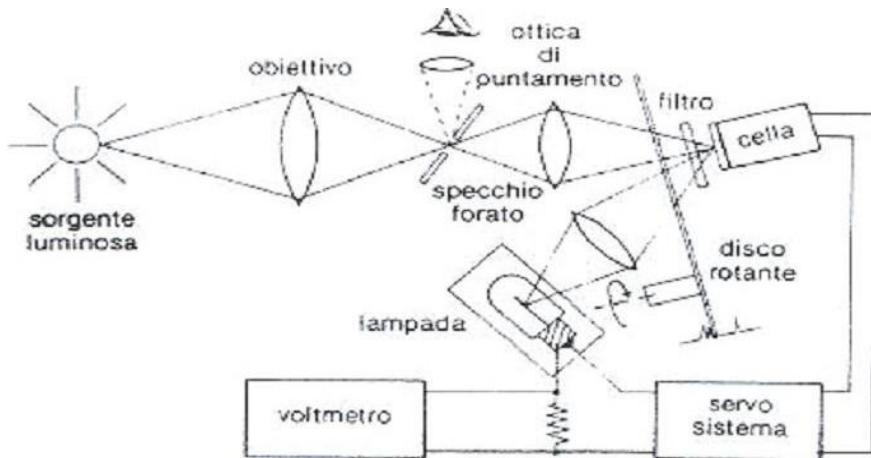
Solo una piccola parte di energia cade nel visibile e a temperature maggiori di 600°C.

PIROMETRI: i pirometri sono strumenti che vengono utilizzati per la misurazione di temperature superiori ai 1000°C. Basano il loro funzionamento su una misura dell'energia termica o luminosa che viene irraggiata dal corpo in funzione della temperatura. In pratica si ha il confronto fra l'intensità luminosa di una sorgente a una temperatura incognita, e fra una lampada in cui la temperatura del filamento (nota per taratura) è stessa temperatura della sorgente. Permettono la

misurazione anche senza contatto.



Più modernamente viene utilizzata una **cella fotoelettrica (piometro fotoelettrico)**; le radiazioni della lampada e della sorgente vengono inviate alternativamente tramite un disco rotante provvisto di finestre alla cella. Un servosistema regola l'alimentazione della lampada fino a quando le intensità luminose non coincidono. Questo metodo ha una precisione maggiore rispetto a quello



precedente.

PIROMETRI BICROMATICI: sono uguali a quello precedente, ma non è necessaria la lampada di riferimento e le finestre del disco sono costituite da due filtri di colori diversi. Sono preferibili i bicromatici se il percorso è ostruito da fumi, vapori o impedimenti meccanici. Nei **pirometri a radiazione totale** si misura la temperatura d'equilibrio alla quale si porta un assorbitore, quando su di esso viene incisa la radiazione termica emessa dal corpo in esame. Il principio è quello di convogliare su un assorbitore (**termocoppia, termopila**) tutta la potenza proveniente da una sorgente di radiazione. Il pirometro è formato da: un corpo assorbitore ricoperto di nerofumo; all'estremità è collegata una termocoppia, un sistema di specchi e un cannocchiale. Viene regolato l'oculare, per mettere a fuoco una regione della sorgente, e orientate le lenti, in modo tale che la radiazione colpisca l'assorbitore. La temperatura a cui si porta l'assorbitore è determinata dall'equilibrio tra la potenza assorbita proveniente dalla sorgente (W_s) e dalle pareti dello strumento (W_e) e la potenza da esso irraggiata (W_a). Seguendo la legge di Stefan-Boltzmann, si ha:

$$W_s = k S_o \sigma T_x^4 (\Delta\Omega / 4\pi)$$

dove T_x =temperatura assoluta della sorgente; S_o =area della sorgente; k =coefficiente che tiene conto dell'emissività, e delle perdite nel tragitto tra assorbitore e sorgente; $(\Delta\Omega/4\pi)$ la frazione di

angolo solido sotto la quale la sorgente è vista dal pirometro.

$$W_e = \varepsilon_1(T_1) S \sigma T_1^4$$

Dove ε_1 =coefficiente di emissività delle pareti ad una temperatura T_1 ; S =superficie delle pareti.

All'equilibrio, l'assorbitore si trova a una temperatura T_2 :

$$W_a = \varepsilon_2(T_2) S \sigma T_2^4$$

dove ε_2 =coefficiente di emissività della superficie dell'assorbitore.

All'equilibrio:

$$W_a = W_s + W_e$$

Da cui si ha:

$$T_x = (a T_2^4 - b T_1^4)^{1/4}$$

Dove a e b sono le costanti di strumento:

$$a = [\varepsilon_2(T_2)/k] (S/S_o) (4\pi/\Delta\Omega) \quad b = [\varepsilon_1(T_1)/k] (S/S_o) (4\pi/\Delta\Omega)$$

TERMOGRAFIA E TERMOCAMERE: la **termografia** è la mappatura di temperature superficiali. Vengono utilizzate delle **termocamere a scansione elettronica**, dove il sensore di radiazione viene sostituito con un arrey di sensori, ciascuno dei quali scansiona una porzione da esaminare. La termografia viene utilizzata per rilevare malfunzionamenti meccanici localizzati.

MISURATORI DI PRESSIONE

La pressione è definita come il rapporto fra forza e superficie. Le sue unità di misura sono: il **pascal** (Pa); il **bar**, l'**atm**, **kg/cm²**, **psi**. Se abbiamo una colonna verticale, nella quale è racchiusa un fluido in quiete, di altezza h e di sezione trasversale A , esercita una **pressione isostatica** pari a:

$$P = \rho g h$$

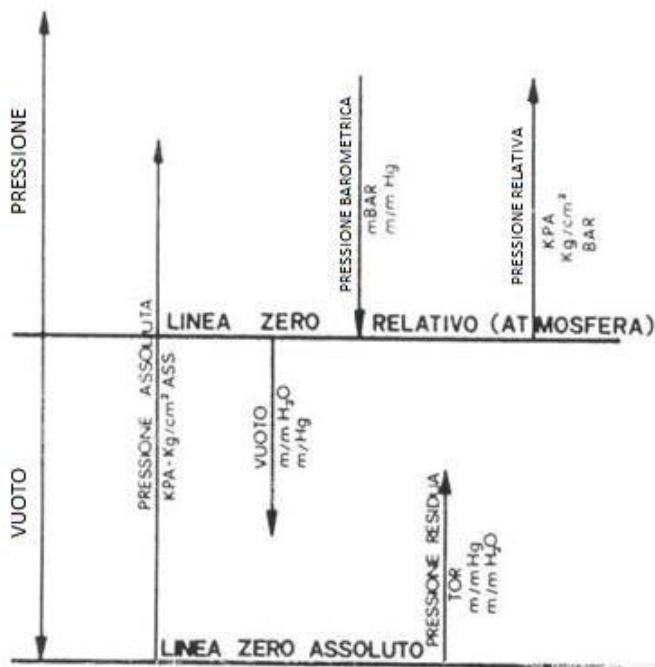
La pressione isostatica non dipende dalla massa di fluido che forma la colonna, ma solo dalla sua altezza. Per questo motivo, la pressione è una variabile intensiva.

La pressione atmosferica è la pressione di una colonna d'aria la cui base è posta in corrispondenza del punto di misura. Questa quantità è stata determinata tramite il barometro di Torricelli.

DEFINIZIONI SULLA PRESSIONE:

- **Pressione assoluta:** pressione misurata partendo dal vuoto perfetto.
- **Pressione barometrica:** pressione esercitata dall'aria sulla superficie terrestre
- **Pressione differenziale:** differenza fra due pressioni riferite a due punti diversi.
- **Pressione relativa:** differenza tra pressione assoluta e pressione barometrica.
- **Pressione residua:** pressione calcolata al di sopra dello zero assoluto, ma sotto la pressione barometrica.
- **Vuoto:** pressione calcolata al di sotto della linea di zero relativo

$$P_{assoluta} = P_{Relativa} + P_{barometrica}$$



Tale espressione ci permette di studiare la pressione relativa, parametro molto importante, in quanto ci permette di stabilire se il fluido nell'apparecchiatura ha una pressione maggiore, uguale o minore della pressione esterna. Se la P_{relativa} è positiva, $P_{\text{assoluta}} > P_{\text{atmosferica}}$, l'apparecchiatura è **in pressione**; ciò significa che, nel caso si abbia un malfunzionamento, si avrà la conseguente uscita del liquido, dall'apparecchiatura verso l'esterno; se la P_{relativa} è negativa, $P_{\text{assoluta}} < P_{\text{atmosferica}}$, l'apparecchiatura è **in depressione**. Ciò comporterà la compromissione delle apparecchiature di processo, a causa dell'ingresso di aria all'interno delle apparecchiature stesse.

TIPOLOGIE DI SENSORI A PRESSIONE: il sensore presenta due superfici, una delle due sarà fissata alla **pressione di riferimento**, che saranno il **vuoto** (assoluta), la **pressione ambiente** (relativa) o una **pressione nota** (differenziale); l'altra superficie sarà a una **pressione incognita** da misurare.

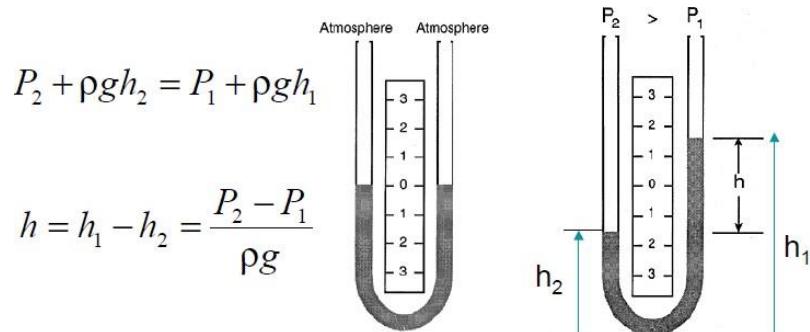
Gli strumenti che ci permettono di calcolare costantemente la pressione sono:

- **Manometri:** misura la pressione relativa, e ha lo zero alla pressione barometrica
- **Deprimometro:** misura pressioni assolute minori della pressione barometrica.
- **Vacuometro:** misura le pressioni assolute comprese tra il vuoto e la pressione barometrica; misura la pressione residua
- **Barometro:** effettua la misura assoluta della pressione atmosferica in un preciso momento.

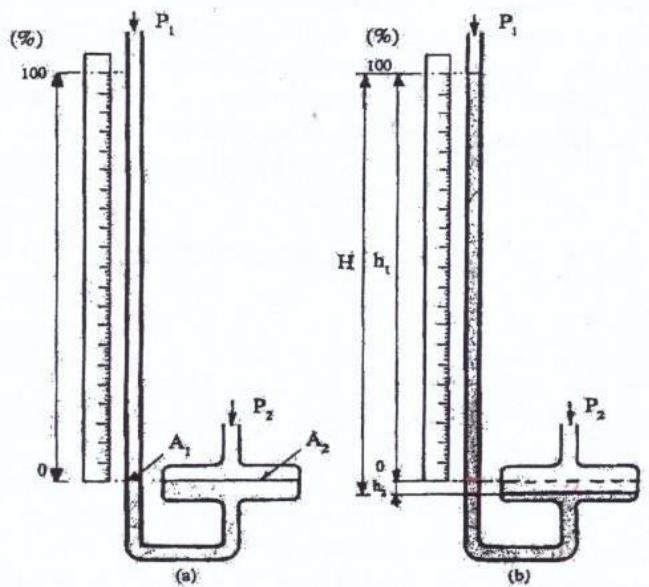
In tali strumenti la variazione di pressione comporta una **variazione nel livello** di altezza del liquido, per esempio i manometri a 'U'; una **deformazione di un elemento elastico**, e si basano su una macro-deformazione (es. manometri a molle, manometri a soffietto); o una **variazione di una grandezza eletromagnetica**, di questa categoria fanno parte i trasduttori elettrici, dove la deformazione di un elemento elastico comporta la variazione di una proprietà elettrica che dà origine al segnale (es. trasduttore a cella estensimetrica).

MANOMETRI E BAROMETRI A COLONNA DI LIQUIDO:

- **A TUBO A U:** si basano sulla misura dell'altezza del liquido di densità nota. Sono usati nel campo delle pressioni *assolute*, *relative* e *differenziali*. Di solito vengono utilizzati per i gas, come indicatori locali e non in schemi di controllo automatici.



- **A VASCHETTA A TUBO VERTICALE:** quando si devono calcolare pressioni relative molto piccole, vengono utilizzati fluidi poco densi e manometri a fluido inclinato per aumentare la scala di lettura.



Presentano vantaggi come il **costo**, la **semplicità**, la **sensitività** e l'**accuratezza**. Allo stesso tempo hanno una **risposta dinamica lenta**, **sensori locali** e un **range di pressioni limitato**.

MANOMETRI MECCANICI AD ELEMENTI ELASTICI: trasducono la pressione in una deformazione lineare o angolare di piccole medie o ampie proporzioni di elementi elastici.

- **A QUADRANTE A MOLLA DI BOURDON:** consistono in un cavo elastico, chiuso ad un'estremità e piegato a forma di arco di circonferenza. L'estremità aperta è esposta al fluido di cui si vuole calcolare la pressione; l'estremità chiusa è libera di spostarsi grazie allo sforzo di deformazione creato dalla pressione interna del fluido. Questo movimento viene trasferito a un cursore che ruota su scala graduata tramite un meccanismo. Vengono

utilizzati per **misure molto superiori** a quelle misurate con i manometri a colonna di liquido. Vengono utilizzati per il **monitoraggio** e il **controllo locale**.

- **A SOFFIETTO:** elementi cilindrici chiusi ad una delle due estremità, che si deformano lungo al loro asse a causa della pressione applicata all'altra estremità. Sono utilizzati per la misurazione di basse pressioni, e lì dove non sono presenti forti vibrazioni. Sono fatti di ottone, Bronzo... Misurano fino a un **massimo di qualche atmosfera**; un'**accuratezza** dello **0,5%**; presentano **tempi di risposta lunghi**
- **A DIAFRAMMA:** esistono a diaframma **piatto; sferico** (presenta concavità nella superficie); **anulare**, che presenta un **rinforzo al centro** per facilitare la deformazione e lo spostamento di un organo meccanico secondario; **corrugato**, che presenta sulle superfici delle **ondulazioni concentriche**, per aumentare la rigidezza e l'area effettiva (maggior deformazione del diaframma piatto). Vengono utilizzati **ottone e acciaio** per piccole deformazioni; **neoprene e polietilene** per grandi deformazioni.

MONTAGGIO ED INSTALLAZIONE:

- uso di una tubazione flessibile di collegamento (di rame ricotto);
- Istallazione valvola di intercettazione per favorire smontaggio e taratura;
- Giunto di dilatazione, per assorbire dilatazioni termiche, assorbire shock meccanici e vibrazioni;
- Uso di un fluido intermedio, inerte, incomprimibile, per evitare contatti con ambienti corrosivi;

PROTEZIONE DA CONDENSA:

- **Montaggio sopra il punto di attacco**, che presenta una tubazione inclinata (8%), per il drenaggio della condensa;
- **Montaggio sotto il punto d'attacco**, che presenta una tubazione inclinata, unito ad un tratto verticale che porta a un pozzetto di raccolta della condensa. Attenzione particolare alla sovrappressione creata nella tubazione di collegamento inclinata;

PROTEZIONE DA CONDENSA CON $T_{\text{fluido}} > 65^{\circ}\text{C}$:

- **Montaggio sopra il punto d'attacco**, nel quale deve essere previsto un giunto di dilatazione; la pendenza della tubazione drena la condensa verso il condotto;
- **Montaggio sotto il punto d'attacco**: i misuratori sono protetti dalla condensa stessa, che funge da 'tenuta termica'. La condensa è desiderata nel tubo di collegamento, che viene praticato sul fondo. Attenzione particolare alla sovrappressione creata nella tubazione di collegamento inclinata.

TRASDUTTORI ELETTRICI E ESTENSIMETRI: vengono utilizzati per la trasmissione del segnale per il controllo in automatico; si ha in pratica una micro-deformazione di un elemento elastico (causato dalla variazione di pressione), che comporta una variazione di una grandezza elettrica.

- **Trasduttori estensimetrici:** utilizzati per pressione relativa e differenziale. L'estensimetro è un oggetto che rileva le deformazioni meccaniche, e le trasforma in variazioni di resistenza. Gli **estensimetri metallici** sono ricavati da un supporto isolante sul quale viene depositato una traccia di lega metallica, a zig-zag in modo da aumentare la deformazione complessiva. Ha una dimensione di **1 cm²**; gli **estensimetri a semiconduttori** sono costituiti da silicio

opportunamente drogato. Hanno una **sensibilità maggiore** di quelli metallici; forniscono un segnale molto più forte a parità di superficie utile. Hanno **dimensioni minori** ($0,5 \text{ mm}^2$). Allo stesso tempo sono molto **sensibili alla variazione di temperatura ambientale**.

La resistenza di un estensimetro è data da:

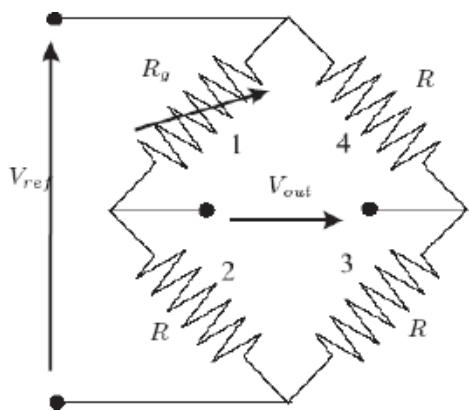
$$R = \rho \frac{l}{S}$$

dove ρ =resistività; da questa formula, differenziandola e trascurando la variazione infinitesima di resistività, si ottiene:

$$\frac{dR}{R} = \frac{dl}{l} + 2\mu \frac{dl}{l} = (1 + 2\mu) \frac{dl}{l} = K \frac{dl}{l}$$

dove μ =coefficiente di Poisson; $(1+2\mu)=K$ è la costante di taratura, che misura la sensibilità dell'estensimetro.

L'acquisizione del segnale estensimetrico non è semplice, in quanto, la sua entità è molto modesta. Viene dunque utilizzata la configurazione a ponte di Wheatstone, con le resistenze 2, 3, 4 tutte della stessa intensità R , e la resistenza di misura (estensimetro) pari a R_g ;



Se la resistenza R_g ha un'intensità a riposo pari a R , in assenza di deformazione il ponte è perfettamente bilanciato, e vale $V_{out}=0$

L'equazione del circuito in questo caso vale:

$$V_{out} = V_{ref} \left(\frac{R}{2R} - \frac{R}{R + R_g} \right)$$

Quando viene applicata una forza deformante, si ha una variazione nella resistenza dell'estensimetro di ΔR ; il segnale in uscita diventa:

$$V_{out} = V_{ref} \left(\frac{R}{2R} - \frac{R}{R + R + \Delta R} \right) = V_{ref} \cdot \frac{\frac{\Delta R}{R}}{4 + 2\frac{\Delta R}{R}}$$

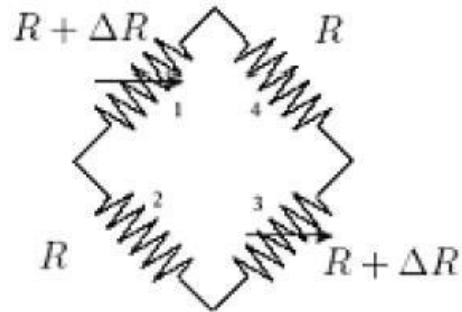
Dato che $\Delta R/R \ll 1$, si può approssimare la caratteristica del sensore a una caratteristica lineare, pari a:

$$V_{out} \simeq V_{ref} \frac{1}{4} \frac{\Delta R}{R}$$

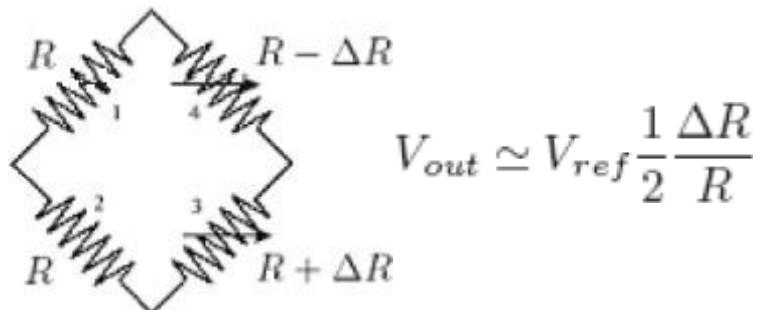
Per migliorare l'accuratezza, vengono utilizzate estensimetri non deformati come resistenze di riferimento del ponte.

Per migliorare la sensibilità, si possono disporre gli estensimetri in modo tale che siano deformati simmetricamente a coppie.

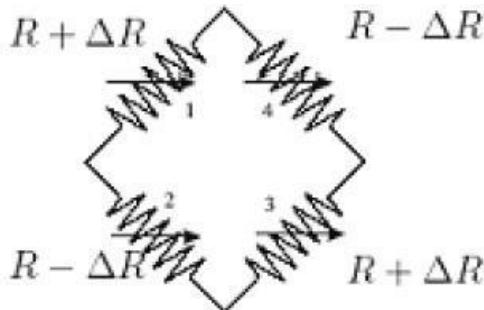
La misura di variazione di resistenza dei due estensimetri in trazione è: $V_{out} \simeq V_{ref} \frac{1}{2} \frac{\Delta R}{R}$



Nel caso di due estensimetri sollecitati in direzione opposta (uno in trazione, l'altro in compressione) si ha:



Quando si hanno due estensimetri in trazione e due in compressione, si ha il caso ottimale:



in tal caso l'uscita del ponte vale:

$$V_{out} = V_{ref} \frac{\Delta R}{R}$$

Gli estensimetri hanno **bassi costi, dimensioni ridotte e sufficiente affidabilità**; allo stesso tempo hanno un'**elevata isteresi** (il valore istantaneo dipende sia dai valori istantanei delle grandezze di cui è funzione, sia dai valori degli istanti precedenti), richiedono una **compensazione di temperatura**, presentano **una bassa stabilità** nel tempo.

- **Trasduttori piezoresistivi:** si basa sull'effetto piezoresistivo di semiconduttori (silicio), che vengono sottoposti a sollecitazioni meccaniche. Misurano *pressione assoluta, differenziale, relativa*. Hanno una **buona risposta in uscita, buona compensazione termica**, ma allo stesso tempo hanno una **temperatura di impiego limitata**; presentano un **basso costo e buona compattezza**; viceversa hanno una **limitata resistenza alle sovratensioni**.

- **Trasduttori potenziometrici:** trasformano la deformazione dell'elemento elastico, in un moto rettilineo del cursore di un potenziometro; il sensore è una capsula singola (per basse pressioni) o un tubo di Bourdon (per alte pressioni); utilizzata per *pressione relativa* nel

settore petrolifero. si utilizza per ottenere un'**uscita elettrica** dagli elementi elastici nei manometri meccanici; presenta un **basso costo**, ma **scarsa affidabilità**.

- **Trasduttori induttivi:** si basa sulla variazione di induttanza L. Il nucleo ferromagnetico è posto tra due induttanze di uguali intensità. Si muove in funzione della *pressione differenziale* esercitata sulle camere d'aria. Al variare dello spostamento del nucleo, i valori delle induttanze variano, comportando così un segnale elettrico che viene rilevato e elaborato. Viene misurata solo la *pressione differenziale o relativa*.
- **Trasduttore differenziale:** è costituito da tre avvolgimenti avvolti su un cilindro cavo, e da un nucleo di materiale magnetico libero di muoversi. Un avvolgimento funge da primario di un trasformatore, gli altri due da secondario. Il movimento è determinato da un tubo di Bourdon, il cui spostamento dalla posizione centrale comporta la variazione della mutua induttanza tra i due avvolgimenti. Presentano **alta sensitività, buona risoluzione, bassa isteresi e basso attrito**.
- **Trasduttori capacitivi:** il principio di misura si basa sulla variazione della capacità elettrica per deflessione di una delle due armature. Si misurano *pressione relativa, assoluta e differenziale*. Hanno un'**elevata sensibilità e precisione, ridotta isteresi ed elevata linearità**; al contempo sono **molti costosi** e presentano **lieve dipendenza dalla temperatura e dalle proprietà dielettriche** del fluido. **A singolo statore:** presenta un solo condensatore formato da un'armatura fissa e da una mobile (diaframma). La deformazione dell'elemento elastico provoca una variazione della capacità del condensatore. **A doppio statore:** il diaframma metallico è posto fra due armature, per formare due condensatori di stessa capacità. La deformazione comporta due variazioni della capacità di stessa intensità; la differenza di capacità viene convertita da un circuito elettronico in un segnale normalizzato, proporzionale alla variazione di pressione.

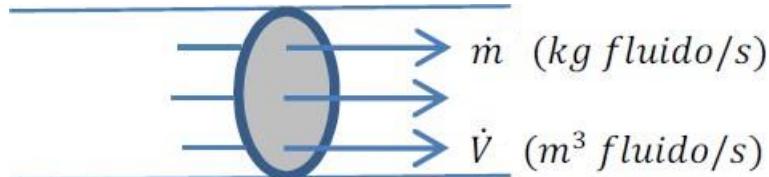
per trasdurre la variazione di capacità in segnale elettrico viene utilizzato un ponte di Wheatstone a tensione alternata, con raddrizzatore per generare un segnale continuo.

- **Trasduttori piezoelettrici:** si basano sull'effetto piezoelettrico (differenza di potenziale causata dalla sollecitazione del cristallo piezoelettrico). Utilizzati per misure di *pressioni dinamiche*. Sono costituiti da un cristallo in quarzo, o da una ceramica piezoelettrica. Presentano una **ottima risposta in frequenza** e una **discreta accuratezza**. Hanno un **costo elevato** e un **elevata impedenza in uscita** (opposizione del circuito alla corrente elettrica alternata).
- **Trasduttori ad elemento risonante:** si basano sulla variazione della frequenza di risonanza di una struttura vibrante causata dalla variazione di pressione. Possono essere a filo risonante o a cilindro risonante. Inizialmente, in assenza di pressione applicata, si ha una vibrazione del filo o del cilindro. Successivamente all'applicazione della pressione, si ha una variazione di frequenza (causata dalla pressione). Tali variazioni sono rilevate ed elaborate in un segnale elettrico. Vengono utilizzate per misure di *pressione differenziale o assoluta*. Presentano un'**elevata risoluzione e precisione, ridotta isteresi, e uscita in frequenza**. Al-

tempo stesso, sono **sensibili alla temperatura e alle vibrazioni**; hanno un **costo elevato**, e possiedono una **caratteristica non lineare**.

MISURATORI DI PORTATA

La portata è la quantità di materiale, trasportata attraverso una linea di processo, nell'unità di tempo.



La portata può essere definita come:

- Massica (\dot{m}) [kg/s] $\dot{m} = \rho \cdot S \cdot \bar{v}$
- Volumetrica (\dot{V}) [m^3/s] $\dot{V} = S \cdot \bar{v}$
- Molare (\dot{N}) [mol/s]

$$\rho = \frac{\dot{m}}{\dot{V}}$$

Il rapporto fra portata massica e portata volumica è pari alla densità:

REGIMI DI FLUSSO: **regime laminare:** il moto del fluido avviene con scorrimento di strati infinitesimi, l'uno sull'altro, senza il rimescolamento di questi;

regime turbolento: i filetti fluidi si mescolano tra di loro, in quanto l'effetto di fenomeni inerziali vince sui fenomeni viscosi, che fanno tendere gli strati a scorrere l'uno sull'altro.

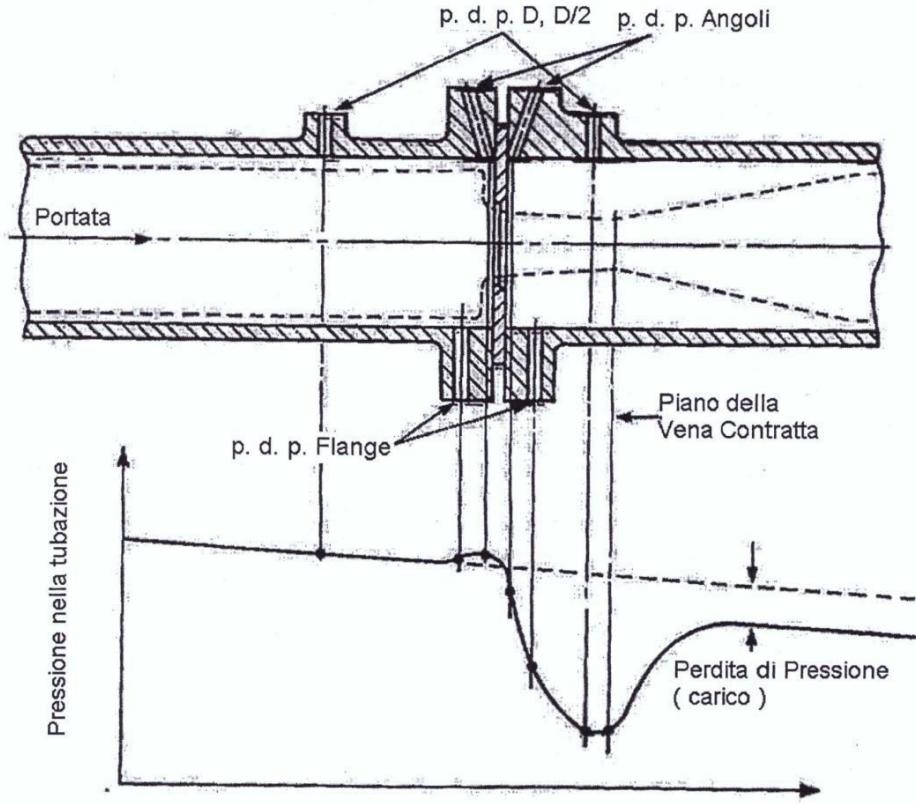
NUMERO DI REYNOLDS: è un gruppo adimensionale, dato dal rapporto fra le forze di inerzia e le forze viscose:

$$Re = \frac{\rho \bar{v} L}{\eta} \quad \text{oppure:} \quad Re = \frac{\bar{v} L}{\nu}$$

Dove $v_{\text{segnato}}=\text{velocità media del fluido}$; $L=\text{lunghezza caratteristica}$; $\eta=\text{viscosità dinamica}$; $\nu=\text{viscosità dinamica}$;

Questo numero può indicare se il fluido è in regime laminare ($Re < 2000$), o se è in regime turbolento ($Re > 10000$); se il numero è compreso fra i due valori, si è in regime di transizione.

MISURATORI A CADUTA DI PRESSIONE O STOZZAMENTO: lo stozzamento provoca una caduta di pressione; misurando la variazione di pressione tra la zona a monte e quella di stozzatura, si ricava la portata massica e volumica tramite l'**equazione di Bernoulli**. I dispositivi di stozzamento possono essere: *dischi forati, bocagli o tubi di venturi*.



Tramite l'equazione di Bernoulli, per fluidi incompressibili ($\rho_1=\rho_2=\rho$), e $z_1=z_2$ si ha che:

$$p_1 + \frac{1}{2}\rho v_1^2 + \rho g z_1 = p_2 + \frac{1}{2}\rho v_2^2 + \rho g z_2$$

$$v_2^2 - v_1^2 = 2 \frac{\Delta P}{\rho}$$

$$v_2 = \sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho(1 - \beta^4)}}$$

dove $\beta = d_2/d_1$ rapporto di stozzamento;

Portata massica ideale $\dot{m} = \rho A_2 v_2 = \rho A_2 \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho(1 - \beta^4)}}$

Portata volumetrica ideale $\dot{V} = A_2 v_2 = A_2 \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho(1 - \beta^4)}}$

Definendo **C** come **coefficiente di efflusso** attraverso una stozzatura per formazioni di vortici, mulinelli:

$$\text{Portata volumetrica reale} \quad \dot{V} = C A_2 \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho(1-\beta^4)}}$$

$$\text{Portata massica reale} \quad \dot{m} = C \rho A_2 \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho(1-\beta^4)}}$$

$$\text{Portata volumetrica reale} \quad \dot{V} = C A_2 \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho(1-\beta^4)}}$$

Definendo $\alpha = C/(1-\beta^4)^{1/2}$ come **coefficiente di portata**:

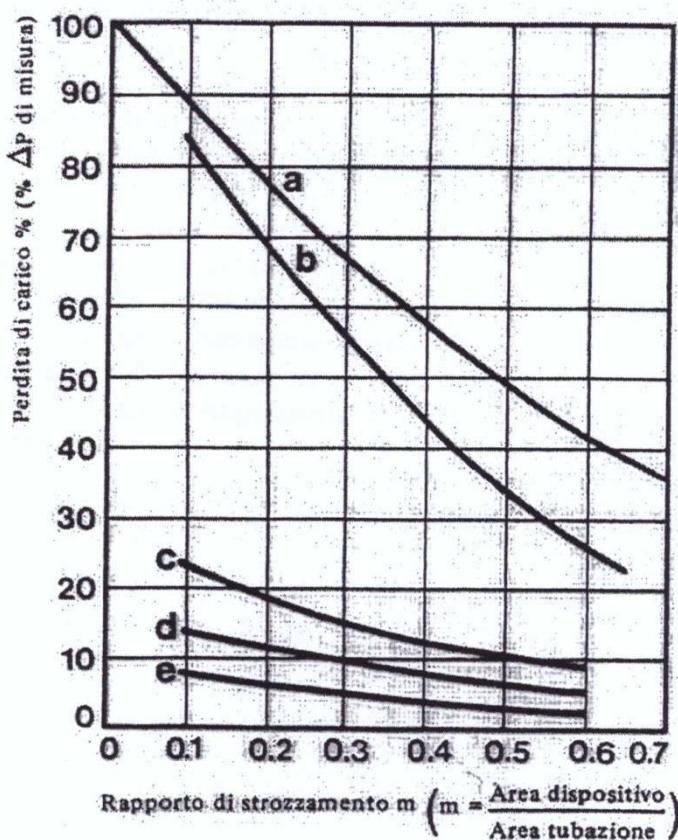
$$\text{Portata massica reale} \quad \dot{m} = \alpha A_2 \sqrt{2\rho\Delta P}$$

$$\text{Portata volumetrica reale} \quad \dot{V} = \alpha A_2 \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}}$$

Nel caso dei fluidi comprimibili, dobbiamo aggiungere il coefficiente di comprimibilità di fluidi, ϵ :

$$\dot{m} = \epsilon \alpha A_2 \sqrt{2\Delta P \rho}$$

ANDAMENTO DELLE PERDITE DI CARICO PER I DISPOSITIVI A STOZZAMENTO:



Perdite di carico per misuratori a dispositivo di strozzamento

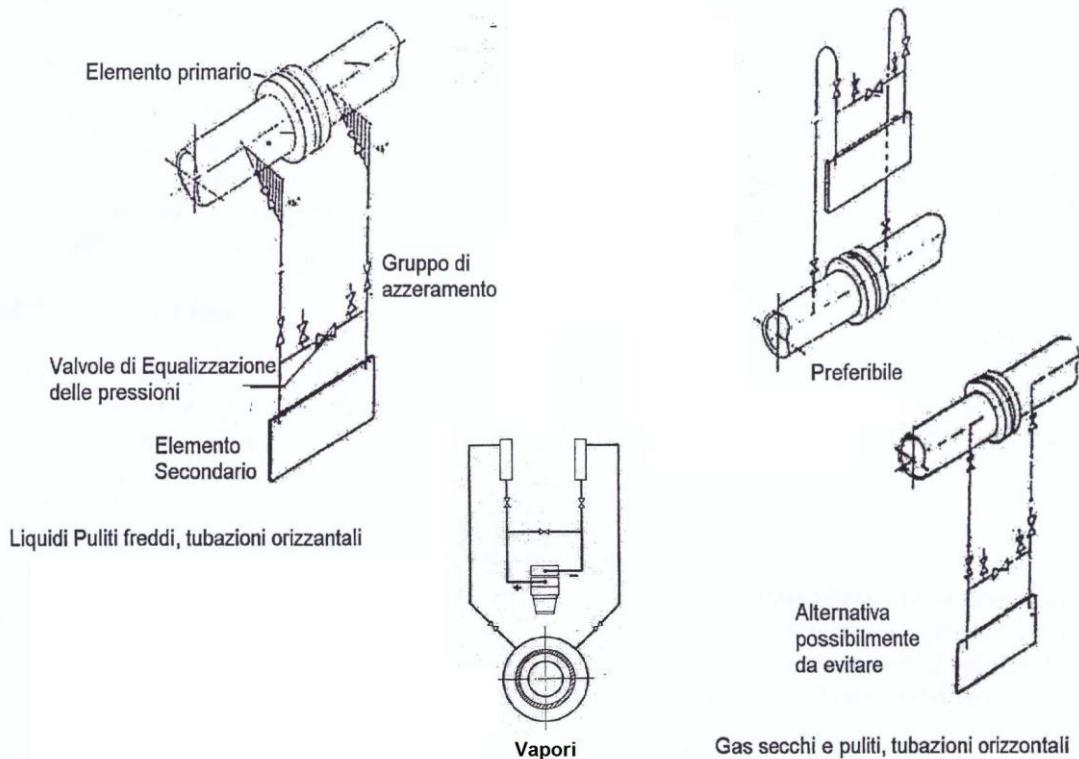
DISCO FORATO: è l'elemento più usato, semplice e di basso costo; il disco risulta essere **sottile**; il **foro** può essere applicato **fuori asse**; Il foro può essere a **semicerchio**; Il disco può avere una **scanalatura** che agisce col fluido; la realizzazione del disco è secondo precise norme. Viene utilizzato per misure della **portata volumetrica** di gas e liquidi; l'installazione è orizzontale, e è

presente una tubazione dritta e senza disturbo 20D a monte e 5D a valle. I sensori di pressione sono posizionati o lungo la vena contratta, o alla flange portadisco o lungo la tubazione. Re<500

BOCCAGLIO: risulta essere **più costoso** del disco forato, ma **meno** dei venturimetri. Il boccaglio introduce una forte perdita di carico; non può essere utilizzato in presenza di una fase solida (il venturimetro sì), poiché porterebbe all'intasamento dell'oggetto. Ha un **range** di portate misurabili **più ampio**.

VENTURIMETRO: presentano **coefficienti di efflusso maggiori** rispetto a boccaglio e diaframma. Hanno **perdita di carico molto bassa**, e quindi vengono preferiti quando le portate sono di grandi dimensioni. Inoltre si ha una **maggior stabilità** della misura **nel tempo**, e **un'accuratezza maggiore**; risultano essere i **più costosi** e i **più ingombranti**. Attenzione importante al fenomeno della **cavitazione** (la pressione all'interno non deve mai essere minore della tensione di vapore del liquido).

CRITERI DI INSTALLAZIONE:



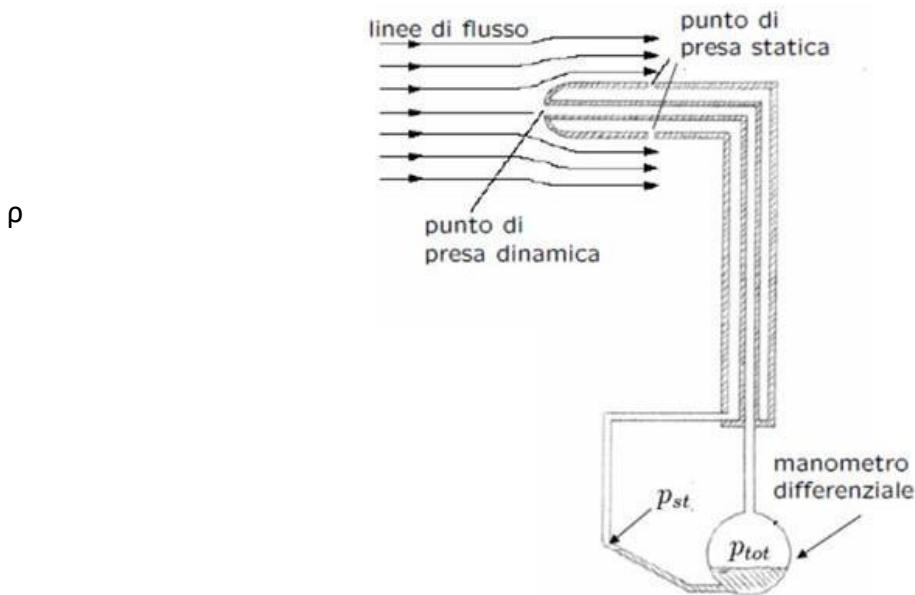
TUBO DI PITOT: è un sensore costituito da due tubi paralleli alla direzione di flusso; presenta due **prese di pressione**, una all'estremità anteriore disposta tangenzialmente alla corrente (**presa dinamica**), una sul corpo del tubo disposto perpendicolarmente al flusso (**presa statica**). La differenza da queste due pressioni è pari a:

$$p_{tot} = p_{st} + \frac{1}{2}\rho v^2 \quad v = \sqrt{\frac{2(p_{tot} - p_{st})}{\rho}}$$

quando il fluido si muove $p_{tot} > p_{st}$; il tubo di Pitot dà un'informazione sulla velocità puntuale, dalla quale si può ricavare la velocità media e dunque la portata volumetrica.

$$v = \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}} \quad \text{se } v = \text{velocità media} \quad \dot{V} = S \sqrt{\frac{2\Delta P}{\rho}}$$

Per misurare la velocità media, devono essere effettuate misure a varie distanze dal centro, e intergrarle su tutta la superficie. Presentano **costi bassi, facilità di montaggio e di installazione, minima caduta di pressione**. Al contempo, l'**accuratezza** non è elevata, il **tubo** deve essere **allineato** con la direzione del **moto del fluido**. Il tubo è **adatto** per valutare **misure puntuali** della velocità; viene **sconsigliato** per fluidi con **solidi in sospensione**.



ROTAMETRO: è un misuratore ad area variabile; è costituito da un tubo, dove il fluido di cui si vuole calcolare la portata scorre dal basso verso l'alto. All'interno vi è un galleggiante; quando esso è in equilibrio, significa che le forze agenti sono bilanciate, e, solo a questo punto, è possibile calcolare la portata del liquido tramite scala graduata. Maggiore è la portata, più alta sarà la posizione del galleggiante.

Le tre forze che agiscono sono:

- Forza peso del galleggiante: $\rho_0 g V_0$
- Spinta di archimede: $\rho g V_0$
- Spinta del flusso: $(p_1 A_1 - p_2 A_2) = (p_1 - p_2) A_0$

Sapendo che $A_1=A_2=A_0$, dal bilancio delle forze si dice che:

$$(P_1 - P_2) = (\rho_0 - \rho) g V_0 / A_0$$

Sapendo che la velocità, v , è pari a:

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

Possiamo ricavarci la portata volumetrica: $V = S_2 v$

Dove al variare di V , deve necessariamente variare l'area della sezione; per tale motivo è necessario costruire un tratto di tubo di forma troncoconica, rendendo così S_2 funzione lineare della quota del galleggiante. Per tale motivo, maggiore è la portata volumetrica, più in alto sarà posizionato il galleggiante.

Possiamo ricavarci inoltre la portata massica: $m = S_2 v \rho$

La portata volumetrica è riferita alle condizioni nominali di taratura; allo stesso tempo però, se lo strumento viene adoperato in condizioni diverse rispetto a quelle stabilite, dobbiamo ricorrere alla calibrazione dello strumento, per comprendere la misurazione corretta:

$$PV = nRT$$

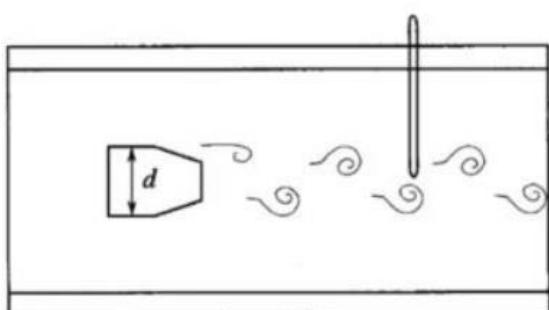
$$\dot{V}_{corr} = \dot{V}_n \sqrt{\frac{\rho_n}{\rho}}$$

$$PV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow PM = \rho RT$$

$$\rho = \frac{M}{R} \frac{P}{T}.$$

$$\dot{V}_{corr} = \dot{V}_n \sqrt{\frac{P_n}{P}} \sqrt{\frac{T}{T_n}}$$

I rotametri hanno un buon utilizzo grazie alla loro **economicità**, della **relazione lineare** che abbiamo tra la **misura della portata** e la **posizione del galleggiante**, la **caduta di pressione** (fra monte e valle del galleggiante) **relativamente bassa**; la **facilità nel montaggio** e nella **lettura**. Al contempo, abbiamo bisogno di una **calibrazione valida**, ogni volta **diversa per ogni fluido**; **l'incompatibilità con fluidi sporchi**, **l'installazione verticale** del tubo, e la **necessità** di avere un **tubo armato** (non trasparente) per alte pressioni di esercizio.



MISURATORI A VORTICE: all'interno vi è un corpo sagomato che crea dei vortici, la cui frequenza è misurata con un sensore.

$$f = St \cdot V/d$$

Dove St =numero di Strouhal (non dipende dal numero di Reynolds); V =portata volumetrica;

La portata massica risulta essere pari a: $m = \rho \cdot S \cdot K \cdot f$

Dove K =costante del misuratore

Mediamente accurati (0,75%), **poco sensibili** (da 0,2 a 450 kg/s per l' H_2O ; da 4 a 3600 kg/s per l'aria). Sono adatti a **fluidi poco viscosi**; vi è la necessità di un **moto turbolento** per il loro utilizzo; sono **costosi** e risultano avere **perdite di carico significative**.

MISURATORI ELETROMAGNETICI: si basano sul principio di **induzione elettromagnetica**;

$$\text{legge di Faraday: } E = Blv$$

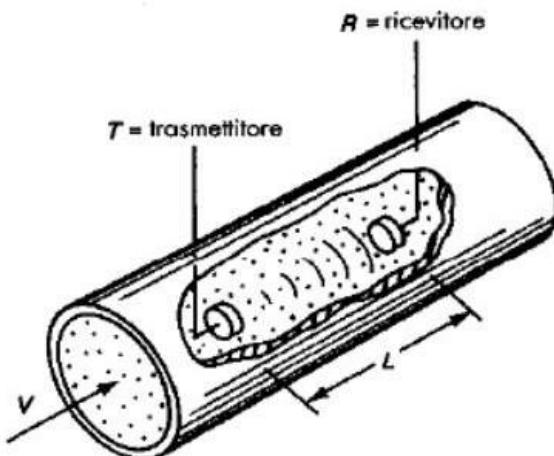
In un fluido conduttore, che attraversa un campo magnetico, si genera una separazione degli ioni che genera una distribuzione di potenziale; essa è massima agli estremi del diametro (D_p); da cui si arriva a: $V = S e / BD_p$ $m = \rho S e / BD_p$ dove D_p =diametro;

Nel caso reale, il campo magnetico è limitato a una zona circoscritta e quindi il potenziale risulta essere minore rispetto al caso ideale. La misura del potenziale viene effettuata tramite due elettrodi; il tubo del flussimetro nella zona dove si ha la misurazione è fatto di un materiale **non magnetico**, per non distorcere le linee di campo B , e **non conduttore**, per non cortocircuitare il segnale elettrico e . Gli elettrodi vengono collegati ad un circuito esterno, grazie al quale si crea una d.d.p. e si genera una piccola corrente i che passa attraverso la resistenza del fluido R . Si genera una caduta di tensione (C) pari ad $C = Ri$. Ai morsetti di uscita avremo una tensione pari a $e - Ri$, da cui si può calcolare la velocità media del fluido, essendo direttamente proporzionale. R può essere stimata come $1/\sigma D_p$; deve essere misurata in fase di taratura dello strumento.

Molto accurati (<0,5%) e **molto sensibili** (da 0,005 a 36000 kg/s). Il **segnale** è **lineare** rispetto alla **portata volumetrica**; non è influenzato da temperatura, turbolenza o viscosità; **piccole perdite di carico**, usati per fluidi con solidi in sospensione; ampio utilizzo. Allo stesso tempo, il **liquido** deve essere **conduttore** (non utilizzati per idrocarburi), e la **tubazione** deve essere **completamente riempita**; sono **costosi**, il **montaggio** deve essere **rettilineo**.

MISURATORI AD ULTRASUONI: sfrutta la propagazione di onde sinusoidali (a frequenza 10 MHz), che si propagano all'interno di una corrente fluida, con velocità pari a quella relativa del suono nel mezzo. Il corretto posizionamento di emittore e ricevitore possono consentire la determinazione corretta della velocità del fluido, e dunque a quello della portata volumetrica:

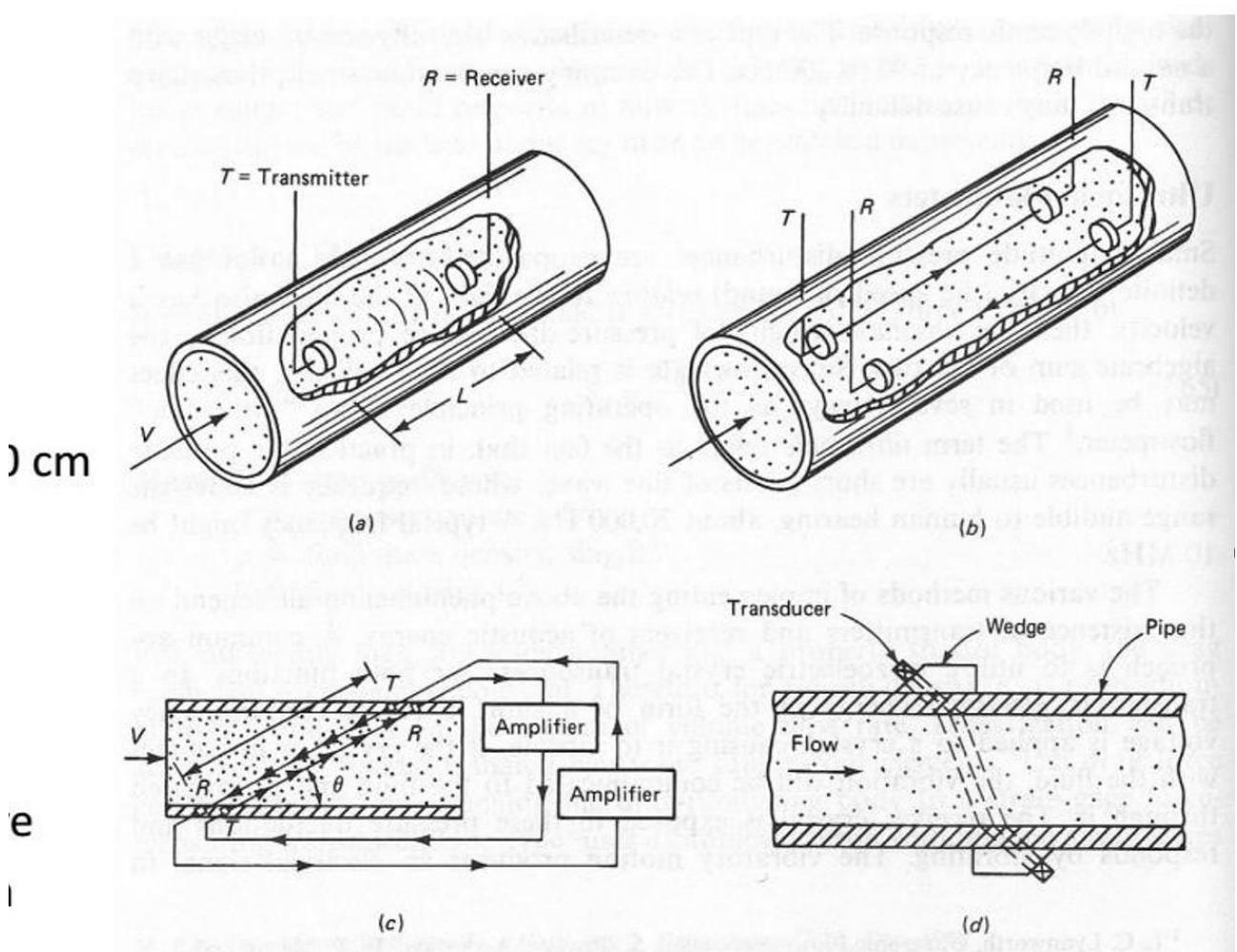
$$V = S v$$



I **trasduttori** utilizzati sono quelli **piezoelettrici**, a cui viene data energia elettrica (sotto forma di brevi impulsi ad alta frequenza), in modo tale da far vibrare i cristalli. La vibrazione viene comunicata al fluido, nel quale si propaga. Il cristallo ricevitore capta le fluttuazioni, rispondendo vibrando. Tale **moto di vibrazione** produce un **segnale elettrico** ad esso **proporzionale**.

Tempo di volo: metodo impiegato per tale misurazione:

- a) $\Delta t = t_0 - t = Lv/c^2$ dove L =lunghezza tubo; c =velocità relativa del suono nel mezzo;
 v =velocità fluido; t_0 =tempo di transito, non misurabile direttamente;
- b) $\Delta t = t_2 - t_1 = 2Lv/c^2$ con t_1 nella direzione del moto, t_2 nella direzione opposta,
entrambi misurabili.
- c) $\Delta f = 1/t_f - 1/t_b = 2v\cos\theta/L$ caso complicato
- d) Caso con trasduttori 'clamp on' esterni al tubo.



Tali misuratori non sono utilizzabili per **fluidi sporchi**; il **range di velocità** è compreso fra 0,01 e 25 m/s; mentre i valori della **velocità del suono** sono compresi fra 800 e 3500 m/s. La **misura** da calcolare deve essere **non intrusiva**. La quantità di gas all'interno deve essere limitata, come la quantità di particelle solide. Il misuratore ultrasonico '**clamp on**' risulta avere caratteristiche migliori, in quanto l'**installazione è più facile** e non ci sono **problemi di sporcizia**; al contempo è probabile che ci siano **variazioni del percorso del raggio acustico** a causa dello **slittamento dei sensori**.

Ad effetto doppler: un emettitore invia un treno di onde di frequenza f_1 con un certo angolo α ; le onde colpiscono le particelle, che si muovono con una velocità v_p ; il ricevitore riceve una lunghezza d'onda pari a:

misurando la differenza di frequenza, abbiamo una misura della velocità di flusso; per avere tale fenomeno, le particelle devono essere in un **numero sufficiente** e avere **una dimensione abbastanza grande** per vedere una buona riflessione;

Ad effetto Coriolis: si manifesta in fluido di massa m che si muove a velocità v , in una tubazione che si muove con velocità angolare ω ; la forza di coriolis che agisce sul fluido è pari a: $F_c = 2mv\omega$; quando il fluido è fermo si nota solo il movimento applicato dall'esterno. Quando il fluido si muove all'interno, si nota uno sfasamento della frequenza di risonanza dei tubi per l'azione della forza di

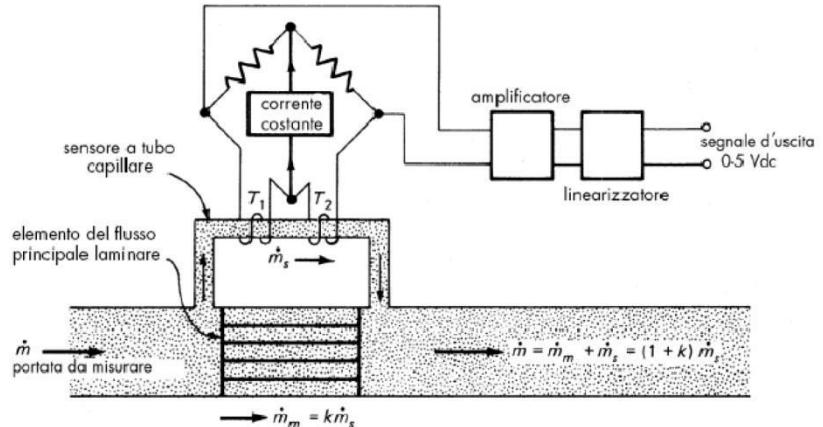
Coriolis; la differenza di fase è proporzionale alla portata massica del fluido. Presentano **perdite di carico contenute**, e allo stesso tempo una **insensibilità** da temperatura, pressione, viscosità e densità. Al contempo sono **sensibili a vibrazioni spurie dell'impianto**. Sono **costosi**.

MISURATORI TERMICI DI PORTATA

MASSICA: si basano sulla trasmissione di calore;

Bypass: con questo sistema viene misurata una frazione della portata totale; in questo modo possono essere fatte misure di portata maggiori con un misuratore più piccolo ed economico. I due avvolgimenti sulla superficie esterna fungono da sensori di temperatura, e allo stesso tempo

forniscono una quantità di calore costante. Sono posizionati su due rami adiacenti di un circuito a ponte, con resistenze tali da essere bilanciate per una portata nulla. In questo modo il sistema è termicamente simmetrico. (gas)



Inserendo una portata da misurare, il fluido riceverà calore dal tubetto; il fluido si porterà via un'energia pari a $m_s c_p(T_1 - T_a)$; la temperatura T_1 diminuisce, e si creerà un altro equilibrio termico, perché il ponte si squilibra. T_2 rimane costante dato che perde e riceve la stessa quantità di calore. Se però la portata è molto maggiore della portata di progetto, la T_1 e la T_2 si avvicinano molto, a causa dell'effetto di raffreddamento del fluido. La portata in massa è legata a T_1 ma è meglio utilizzare il segnale $T_2 - T_1$, perché rende lo strumento meno sensibile alla temperatura esterna.

Sistema inline: il flusso passa per due termoresistenze Pt 100; una è utilizzata come heater, l'altra come sensore di riferimento e legge la temperatura del fluido. Si ha una variazione di corrente all'interno del fluido. La differenza di temperatura tra le due termoresistenze viene mantenuta costante. Se la portata che fluisce è maggiore, maggiore sarà la quantità di calore asportata dal fluido, e quindi ci sarà bisogno di una maggiore variazione di corrente, tale da mantenere costante la differenza di temperatura. Basterà dunque misurare la quantità di corrente fornita per comprendere la misura di portata. Migliora la linearità e il tempo di risposta. (liquidi e gas)



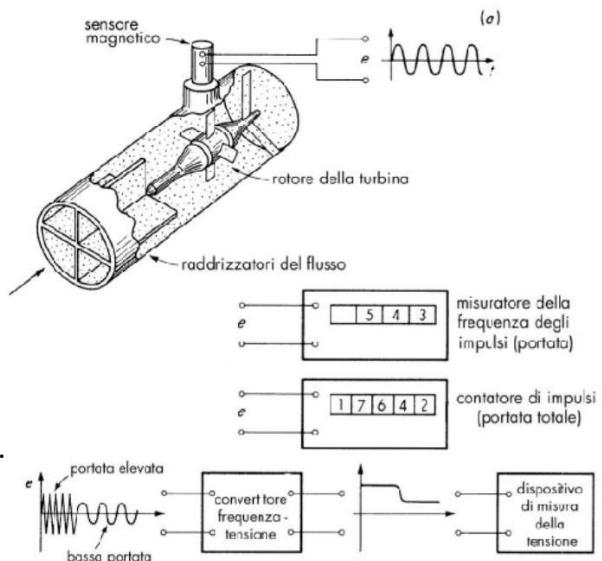
Hanno una **buona accuratezza**, misurano direttamente la portata massica; presentano **basse perdite di carico**. Sono sensibili al regime di moto e all'impurezza dei gas.

MISURATORI ROTANTI: un girante viene posto in rotazione dal fluido, la cui velocità di rotazione viene rilevata magneticamente; la velocità di rotazione è proporzionale alla portata volumetrica, $V = k\omega$; il fluido cede una quantità di moto alla turbinetta, si hanno perdite di carico rilevanti.

A sensore girante tangenziale: funge come quello con la turbina, ma è **meno accurato**; allo stesso tempo **meno costoso**.

MISURATORI VOLUMETRICI: costituiti da un elemento mobile che viene messo in rotazione o traslato dal fluido. L'elemento mobile delimita una serie di scomparti di volume definito, che si riempiono e si svuotano durante il ciclo di rotazione. Un convertitore di misura totalizza in numero di volumi translati nell'unità di tempo (portata volumetrica).

Misuratore volumetrico a palette oscillanti o a disco rotante: viene utilizzato per misure fiscali di liquidi e gas puliti, data la loro **accuratezza** a T e P costanti. Hanno **un'elevata escursione e un'elevata perdita di carico**.



MISURATORI DI LIVELLO

I sistemi di misura di livello dipendono dal **tipo di apparecchiatura**, dal **liquido/solido contenuto**, e dalla **modalità di esercizio**. L'indicazione del livello può essere solamente locale, o in remoto, dove i parametri vengono comunicati a una sala di controllo. I misuratori vengono **classificati** in base alla **posizione del sensore** (ad immersione, esterni, di superficie); in base alla **funzione dello strumento**, ovvero i **misuratori continui di livello**, che misurano continuamente la posizione di interfaccia di separazione, oppure i **misuratori di stati di livello**; e in base alle superfici che vengono separate (solido-liquido, liquido-liquido...).

Misuratori a vasi comunicanti:

a trasparenza: si utilizzano per recipienti aperti e per serbatoi chiusi fino a pressioni di 8 bar, se il liquido contenuto non è pericoloso. Sono dei tubi di vetro trasparenti, ognuno di lunghezza di 700 mm, collegati a tronco fra di loro.

$$\rho_i g h_i = \rho_e g h_e \quad h_i = \frac{\rho_e}{\rho_i} h_e$$

A riflessione: vengono utilizzate livette a riflessione, ovvero dei prismi di vetro temprato, a sezione rettangolare, dotati di rigature longitudinali, a sezione triangolare. Queste hanno la funzione di far vedere il livello del liquido, anche se questo è incolore e trasparente. Vengono utilizzati dei metodi riflessivi: la luce che colpisce la parte dove è presente il liquido viene riflessa verso l'osservatore, mentre la luce che colpisce la zona dove è presente il gas viene assorbita. La parte dove a contatto con il liquido appare di colore nero, mentre quella a contatto col gas, di colore chiaro. Vengono utilizzati quando la pressione all'interno del recipiente è molto maggiore o minore della pressione atmosferica ($P_{max}=400$ bar, $T_{max}=340^\circ C$). Vengono sconsigliati quando: vi è un liquido corrosivo (soda caustica, acido nitrico...); vi è un vapore ad alte pressioni, che può causare shock.

termici; (in questi due casi è necessaria una protezione del cristallo tramite lamelle MICA, e un indicatore di livello a trasparenza, per vedere il livello separazione dei due fluidi non miscibili); quando il fluido è molto viscoso (si crea una pellicola che non fa vedere il livello); quando il fluido è scuro (no riflessione).

A rifrazione: si sfrutta la diversa rifrazione di due liquidi che vengono attraversati da due raggi di colore verde (**liquido**) e rosso (**gas/vapore**).

Magnetici: fornisce l'indicazione del livello del liquido, tramite le proprietà magnetiche del fluido nel contenitore. Nel tubo scorre un galleggiante contenente un magnete, la cui posizione determina il polo libero del fluido del serbatoio, segnalato visivamente da bandierine bicolori. Le variazioni del fluido comportano il movimento del galleggiante che provoca la rotazione delle bandierine (che contengono un magnete), che presentano un colore rosso nella parte dove vi è il fluido, e un colore bianco dove vi è il gas.



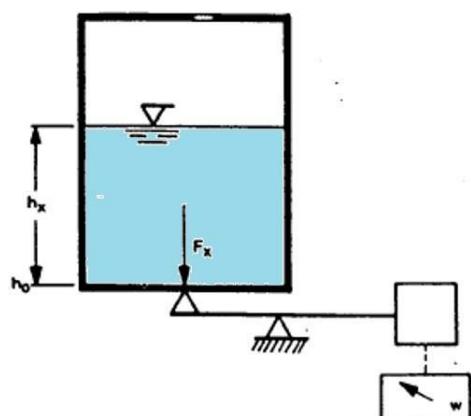
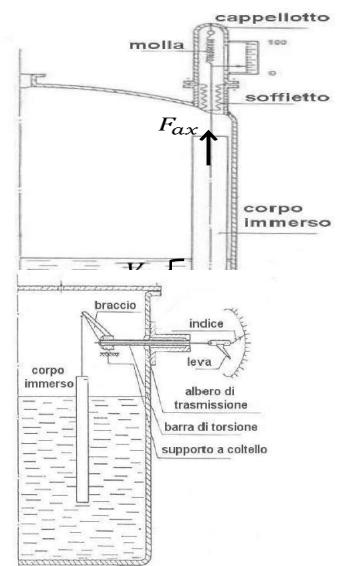
MISURATORE A GALLEGGIANTE:

Misuratore ad equilibrio di spostamenti: utilizzati per recipienti aperti, di solito il galleggiante è a corpo cavo. Utilizzati a pressioni anche superiori ai 600 bar. Il liquido contenuto non deve creare sedimenti solidi. I magneti sono protetti dalla corrosione tramite il riempimento del cappellotto con una resina termoindurente.

Misuratore ad equilibrio di forze: i recipienti sono costituiti da un corpo cilindrico immerso la cui altezza è simile all'altezza del serbatoio. Il peso specifico del corpo cilindrico è di poco maggiore di quello del liquido in cui è immerso. Il corpo cilindrico è sospeso da una molla.

$$F = F_{ax} - F_0 = \rho_l g V_x - \rho_g g V_g$$

Utilizzati principalmente per recipienti chiusi ad una pressione massima di 600 bar. Il funzionamento è uguale a quello del misuratore precedente; il sospensore però in questo caso è una molla a torsione a forma tubolare rettilinea. Il corpo esercita una sollecitazione del braccio e produce un momento torcente che deforma la barra di torsione.



MISURATORI A MASSA:

presentano una leva incernierata: su un estremo della leva viene applicata una forza proporzionale alla massa del serbatoio. Sull'altro estremo si ha un trasduttore che rileva la forza di reazione. Sono esterni.

$$F_x = \rho g h_x A$$

F_x = forza peso esercitata dal serbatoio di sezione A

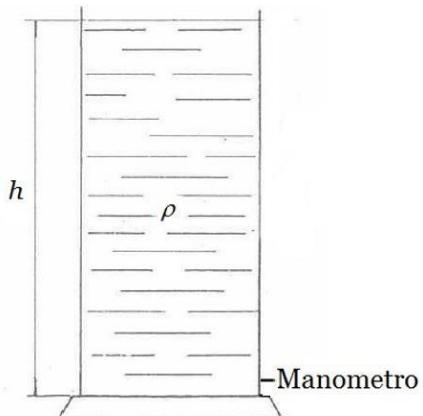
h_x = livello del liquido/solido

MISURATORI A PRESSIONE: se il serbatoio è aperto, nella parte inferiore viene realizzata una presa di pressione e si installa un manometro; conoscendo la densità, la scala del manometro può essere graduata, in metri di colonna di liquido; se il serbatoio è pressurizzato, si usa un manometro differenziale, dove la presa positiva è nella parte bassa del serbatoio, quella negativa nella parte bassa;

misuratori di pressione a sonda interna: per recipienti aperti, si dividono in sonda a campana pneumatica, sonde pneumatiche e sonde elettriche;

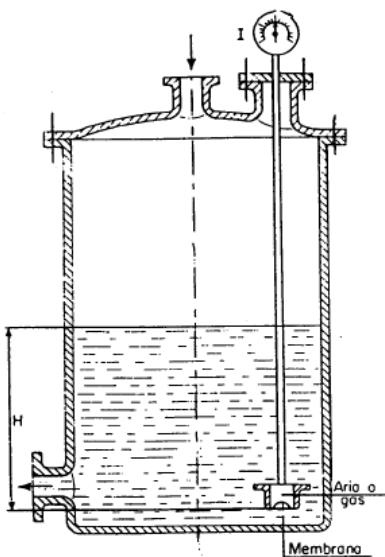
misuratori di pressione a sonda esterna: le sonde esterne sono trasmettitori di pressione e/o pressione differenziale. A membrana, piezoelettrici...

Attraverso una adeguata protezione della sonda possono essere utilizzati per fluidi sporchi, viscosi o corrosivi.

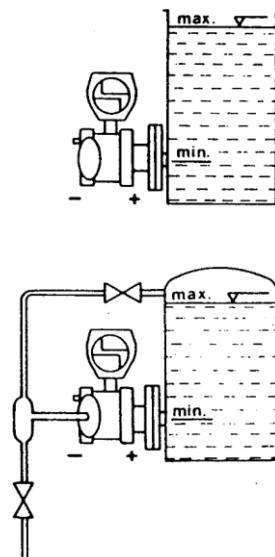


$$P_{fluidostatica} = \rho gh$$

A sonda pneumatica:



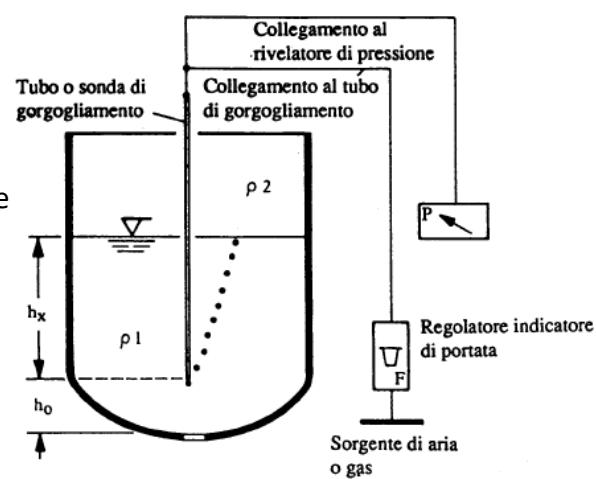
A sonda esterna:



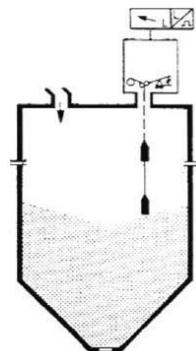
MISURATORI A GORGOLIAMENTO: da un tubo immerso nel battente viene fatto gorgogliare in continuo un gas. Per far sì che sia continuo, deve essere alimentato con una pressione pari a:

$$P = \rho gh + P_2 + P_c$$

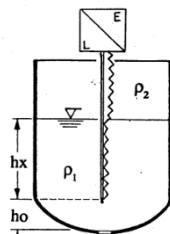
con P_c =perdite di carico. È adatta per liquidi sporchi, viscosi o corrosivi;



MISURATORI A TESTAGGIO: si basano sul far calare dall'alto di un serbatoio, una fune con un contrappeso fissato su un'estremità, fino a che si arriva a contatto con il fluido all'interno del serbatoio. Si ricava la misura di livello, tramite la misura della lunghezza della fune che è stato necessario usare per tale operazione. Ora tale operazione è completamente automatizzata; si ha dunque una sonda di testaggio, collegata ad un nastro di acciaio. Un gruppo motoriduttore per il sollevamento e l'abbassamento della sonda; un generatore di impulsi elettrici e un contatore di impulsi elettrici.

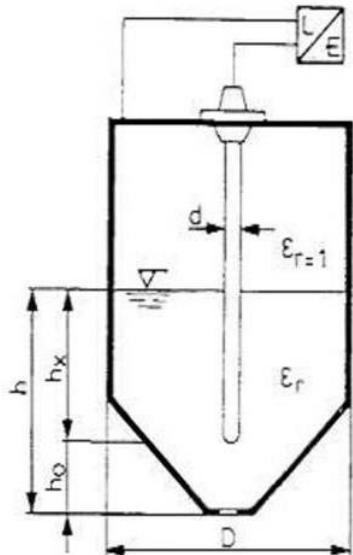


MISURATORI RESISTIVI: il sensore viene inserito nel serbatoio e può variare il valore della resistenza a seconda del livello di liquido per circuitazione della parte di resistenza sommersa. Il trasduttore accoppiato rileva la variazione di resistenza e la trasduce in segnale elettrico.



MISURATORI CAPACITIVI: si basano sulla variazione di capacità tra la sonda e la parete del serbatoio, nel caso di serbatoi metallici; se non metallici, vengono inseriti due elettrodi nel serbatoio, le cui capacità variano a seconda del livello del fluido. Vengono utilizzati per misure continue e per misure di livello; adatti ad alte temperature (500°C), e ad alte pressioni (500bar). Hanno una buona precisione, e stabilità all'aggressione meccanica e chimica. Funzionano da trasduttori.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$



MISURATORI SONICI: si basano sulla variazione del tempo di transito di un suono o ultrasuono, provocata dall'innalzamento o abbassamento del livello di serbatoio da misurare.

$$T_{TR} = 2 L/c$$

L=abbassamento del livello rispetto al trasmettitore/ricevitore (T/R)

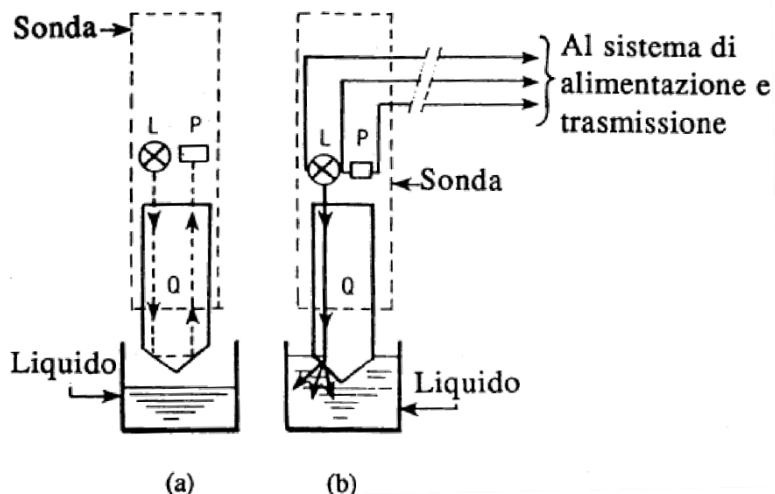
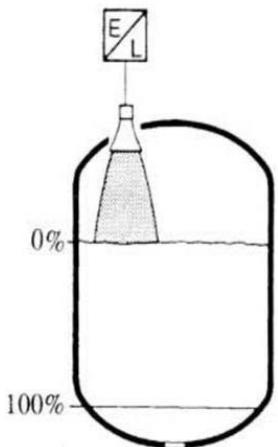
c= velocità del suono o dell'ultrasuono attraverso il liquido

Il suono viene emesso da un trasmettitore piezoelettrico posto alla sommità del serbatoio, e viene riflesso dal liquido in un eco di ritorno rilevato dal ricevitore accoppiato al trasmettitore. Si risale al livello tramite la geometria nota del serbatoio. Sono adatti per la misurazione in continuo a una pressione vicina a quella atmosferica; non è necessaria una grande manutenzione, a causa della



mancanza del contatto con il liquido; a causa di questo fatto, non sono influenzati dalle caratteristiche del liquido. Hanno una buona precisione; fungono da trasduttori.

Ad ultrasuoni: funzionano con microimpulsi radar a elevata frequenza, riflessi dalla superficie del fluido a causa della variazione della costante dielettrica relativa. Il tempo di volo dell'impulso riflesso è direttamente proporzionale alla distanza percorsa. Conoscendo la geometria del serbatoio, è possibile determinare il livello del fluido. Viene utilizzata una radiazione elettromagnetica nel campo del visibile; a causa del valore della velocità della luce, i tempi di risposta dei misuratori ultrasonici sono molto minori rispetto a quelli dei misuratori sonici.

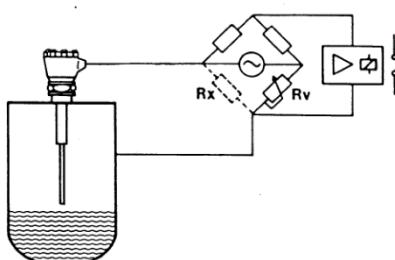


MISURATORI OTTICI: la radiazione policromatica è usata solitamente in sonde di stati di livello. a) Basso livello: l'aria riflette la luce; b) Alto livello: il liquido diffonde la luce, che non perviene più al rilevatore.

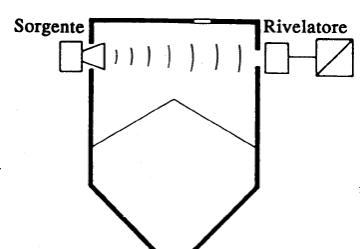
MISURATORI A RADIOISOTIPI: si utilizza per i solidi; è difficilmente danneggiabile, ha un costo elevato e una gestione complessa; non richiedono del serbatoio; utilizzati per misure continue e di allarme; I_0 =intensità della radiazione emessa dalla sorgente radioattiva; x =spessori del mezzo; C =concentrazione del mezzo; k =coefficiente di assorbimento del mezzo;

$$I = I_0 e^{(-kx)} \cdot C$$

MISURATORI A MICROONDE: sfruttano l'emissione e la ricezione di microonde, basati sull'assorbimento del segnale da parte del solido. Si ha l'assenza di contatto col prodotto. Si usano per misure di stati di livello.

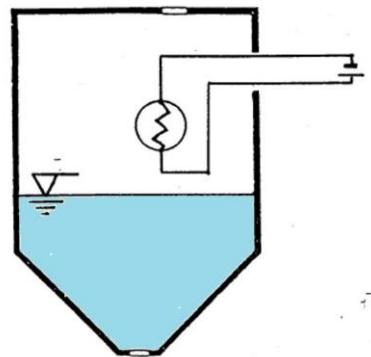


MISURATORI CONDUTTIVI: sfruttano la condutività tra due o più sonde installate nel serbatoio da misurare; rilevatori di stati di livello (non continui). Adatti solo per liquidi conduttori; sono robusti, quindi vi è bisogno di una scarsa manutenzione.



MISURATORI A CONDUCIBILITÀ TERMICA: sono costituiti da una sonda contenente un termistore alimentato, la cui resistenza è in funzione della conducibilità termica del mezzo in cui si trova. In mezzi con conducibilità termica diversa, si ha una diversa dissipazione e quindi una variazione di resistenza. Utilizzato per stati di livello di liquidi non conduttori. La sonda è a contatto con il liquido, quindi questo non deve essere chimicamente aggressivo.

MISURATORI A VIBRAZIONE: sonda vibrante a 400 Hz per liquidi, a 160Hz per solidi polverulenti. Se il materiale sfiora la sonda, la frequenza varia;



MISURATORI A ROTAZIONE: composti da uno o più elementi rotanti alimentati con motore elettrico. Il rilevamento si ottiene controllando la rotazione di un'elica, posizionata all'interno del serbatoio, azionata da un motore sincrono. La presenza di materiale frena la rotazione dell'elica. L'indicatore di livello rotativo deve essere applicato sulla parete esterna del serbatoio, lateralmente o dall'alto. Sono usati per misure di stati di livello per solidi di pezzatura grossolana.

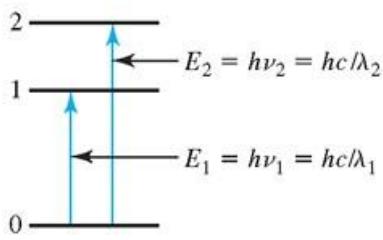
MISURATORI DI COMPOSIZIONE

Misura di composizione in linea: metodo che consente di determinare la composizione chimica o determinare le proprietà di flusso che possono essere utilizzate per il controllo di processo.

Esistono vari analizzatori, dunque è opportuno scegliere il misuratore migliore a seconda della situazione in cui ci troviamo; la scelta dell'analizzatore dipenderà dalle **proprietà della sostanza scelta, dal numero di componenti** che devono essere analizzati, dalla **presenza di altre sostanze interferenti**.

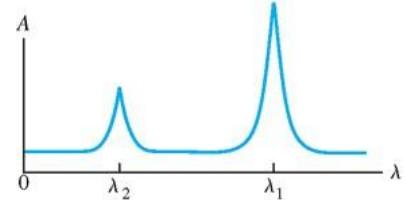
Gli analizzatori più comuni sono **spettrofotometri, cromatografi, analizzatori elettrochimici e spettrometri di massa**.

METODI SPETTROFOTOMETRICI: tramite questi analizzatori, ci si avvale della spettroscopia, ovvero lo studio delle interazioni delle radiazioni magnetiche con la materia. Ovviamente quando parliamo di radiazione elettromagnetica, questa può essere intesa come un'onda elettromagnetica, costituita da campi elettrici e magnetici che oscillano in fase e sono diretti perpendicolarmente sia fra di loro, sia rispetto alla direzione di propagazione dell'onda; allo stesso tempo la intendiamo come dei pacchetti discreti di energia (fotoni), che la radiazione scambia con la materia. L'energia dei fotoni dipende dalla frequenza dell'onda (eq. di Plank: $E = h \nu$). I parametri caratterizzanti sono: lunghezza d'onda, ampiezza, frequenza, numero d'onda. Maggiore è la frequenza dell'onda, maggiore è l'energia dei fotoni (direttamente proporzionali); maggiore è la lunghezza d'onda, minore è l'energia dei fotoni (inversamente proporzionali); l'insieme di tutte le radiazioni magnetiche costituisce lo spettro elettromagnetico. Quando parliamo di radiazioni dobbiamo fare riferimento alla teoria quantistica: gli atomi possono esistere solo in determinati stati di energia; quando un atomo viene eccitato, quindi cambia il suo stato energetico, l'energia che scambia con la materia è pari alla differenza di energia tra lo stato in cui si trovava e lo stato in cui è attualmente.



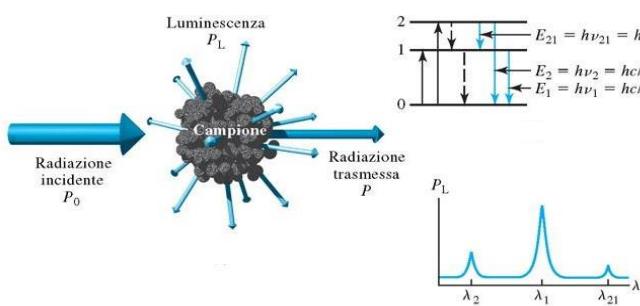
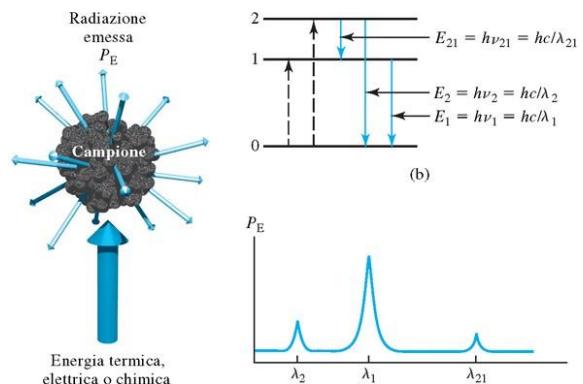
Spettroscopia di assorbimento:

l'assorbimento causa una transizione tra uno stato a energia inferiore a uno stato a energia superiore; viene dunque misurata la quantità di luce in funzione della lunghezza d'onda. Si può dunque costruire un grafico,



chiamato spettro, dove si ha l'informazione della energia assorbita in funzione della lunghezza d'onda. Lo studio della frequenza ci permette di caratterizzare la specie; l'intensità della radiazione ci dà informazioni quantitative.

Spettroscopia di emissione: in questo caso il campione viene eccitato tramite energia elettrica o termica; successivamente l'analita ritorna nello stato fondamentale, emettendo un'onda, di cui viene calcolata l'intensità; lo spettro di emissione è un diagramma della potenza radiante in funzione della lunghezza d'onda.



Spettroscopia di luminescenza: viene misurata l'emissione di fotoni, che avviene quando gli atomi, dopo essere stati eccitati da un fascio elettromagnetico, ritornano nel loro stato fondamentale, in seguito all'assorbimento di radiazione; la lunghezza d'onda emessa corrisponde alla differenza di energia tra i livelli. La differenza fra fluorescenza e fosforescenza risiede nei tempi dell'emissione.

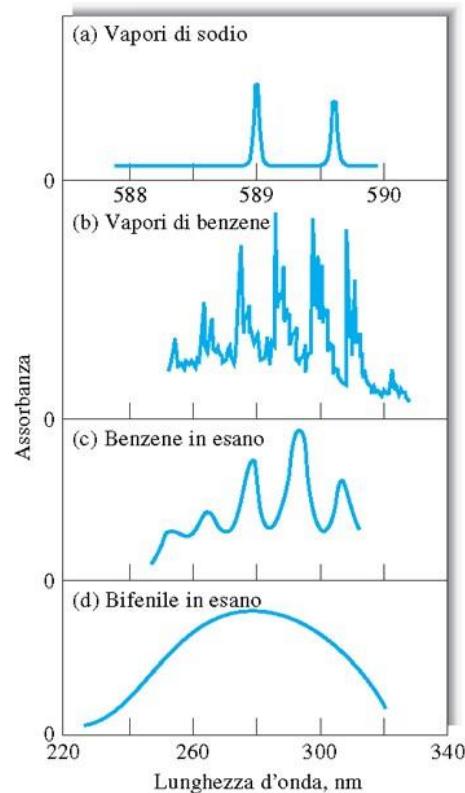
Stati energetici delle specie chimiche: lo **spettro atomico** è uno spettro a righe, dove le righe segnano il passaggio energetico tra uno stato e lo stato successivo; in questo caso non abbiamo stati di energia rotazionale o vibrazionale. Lo **spettro molecolare** risulta più complicato, in quanto dobbiamo considerare l'energia di transizioni elettroniche, di transizioni rotazionali e di transizioni vibrazionali. La variazione di energia elettronica è sempre maggiore delle altre. Gli spettri molecolari risultano essere a bande, e non più a righe.

Aspetti quantitativi delle misure spettrofotometriche:

- Potenza radiante: energia di un fascio di radiazione che raggiunge una determinata area per secondo
- Intensità: potenza per unità di angolo solido.

La potenza della radiazione emessa da un analita dopo l'eccitazione è proporzionale alla concentrazione dell'analita stesso (metodi di emissione):

$$P = k C$$



Per la spettrofotometria di assorbimento, indichiamo con P_0 la potenza radiante incidente, e con P la potenza radiante trasmessa:

$$T \text{ (trasmittanza)} = P/P_0 \quad T\% = T \times 100$$

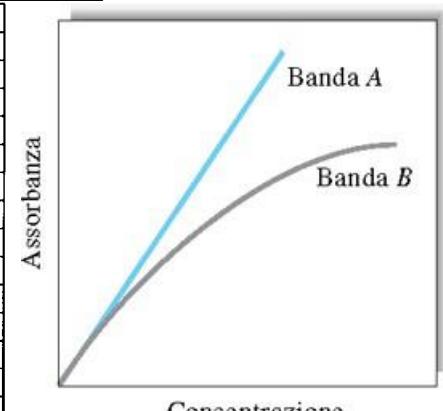
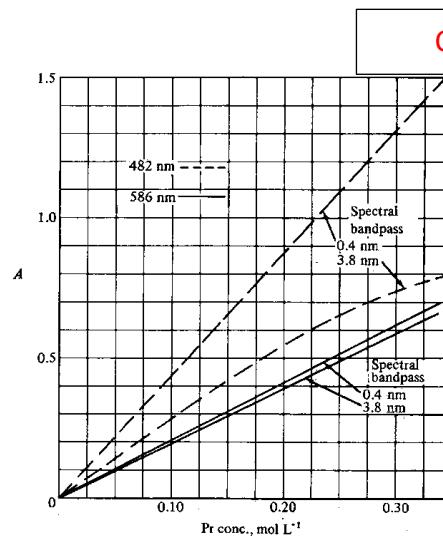
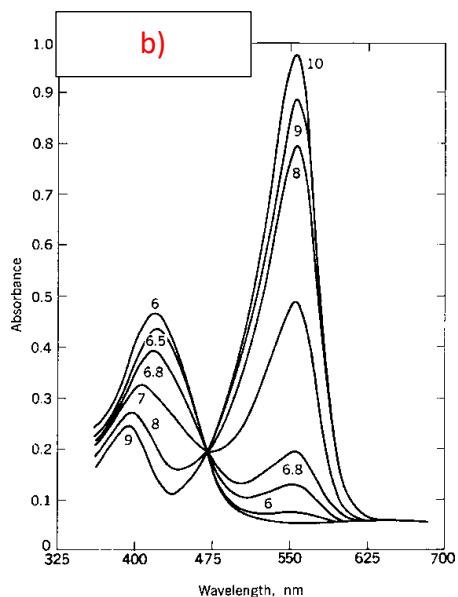
$$A \text{ (assorbanza)} = -\log_{10} T$$

$$\text{Legge di Lambert-Beer: } A_\lambda = \epsilon_\lambda b c$$

A_λ =assorbanza; b =cammino ottico [cm]; C =concentrazione [mol/L]; ϵ =assorbività molare [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]

Applicazioni Legge di Lambert-Beer:

- **Limitazioni reali:** è valida solo per soluzioni diluite ($M < 10^{-2}$); questo perché all'aumentare della concentrazione, ci possono essere reazioni soluto-soluto o soluto-solvente, che possono influenzare l'intorno dell'analita e la sua assorbività;
- **Deviazioni chimiche (b):** quando l'analita si associa, dissocia o reagisce con il solvente, dando un prodotto con uno spettro diverso rispetto a quello dell'analita. (es. indicatori acido-base che spostano equilibrio)
- **Deviazioni strumentali:** reazione incidente non perfettamente monocromatica (C_1); oppure radiazioni parassite che raggiungono il rilevatore.



COMPONENTI DEGLI STRUMENTI SPETTROSCOPICI: possiamo riassumere il sistema classico per le misure di assorbimento di una radiazione elettromagnetica in tale modo: in presenza di una **sorgente**, si ha un **selettori di lunghezza d'onda**, che ne realizza un **campione**; il campione viene poi captato dal **rilevatore**, che riceve il segnale, e tramite un **elaboratore**, si ha la trasmissione del segnale stesso.

Sorgenti: la sorgente deve emettere radiazioni **policromatiche**, cioè contenenti tutte le lunghezze d'onda del campo richiesto; e generare radiazioni elettromagnetiche di **intensità sufficiente** per permettere una facile rilevazione e misurazione del segnale.



Per la **regione UV** vengono utilizzate **lampade a scarica in un gas**; costituite da un'ampolla di quarzo, contenente il gas rarefatto, nella quale viene attivata una scarica controllata da due elettrodi; la scarica eccita le molecole del gas, che si dissociano in due specie chimiche. La dissociazione comporta l'emissione di una radiazione di spettro continuo (160nm-375nm). Per la **regione visibile**, vengono utilizzate delle **lampade a incandescenza**, nelle quali il filamento raggiunge la temperatura di 2870 K. Il range di emissione è tra i 360nm e i 2000 nm. Gli spettrofotometri sono costituiti dunque da due lampade che si intercambiano (esiste meccanismo a unica lampada allo xenon). Nella **regione IR** le sorgenti sono costituite da un solido inerte, in materiale refrattario, riscaldato tra i 1500 e i 2200 K, in modo tale da emettere una radiazione continua. Qui troviamo:

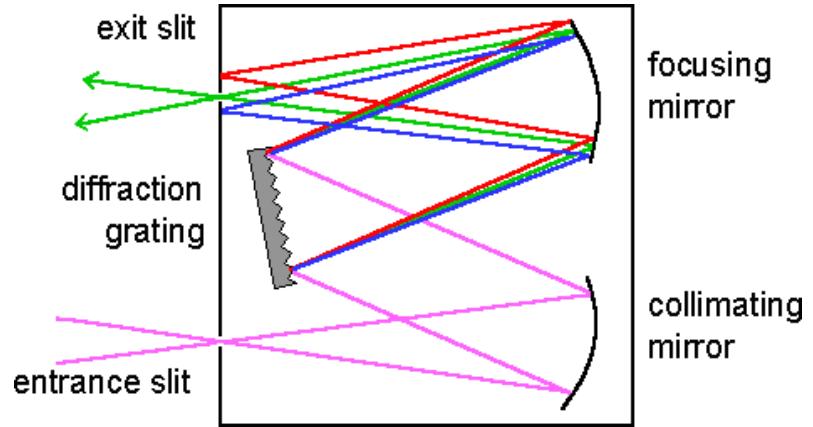


- **Filamento di Nernst:** costituito da una miscela di ossidi di terre rare ($ZrO_2 + Y_2O_3$); ai capi vi sono dei filamenti di platino, che permettono il passaggio di corrente.
- **Globar:** candela di SiC riscaldata fino ai 1400 K
- Filamento incandescente di nichel-cromo: costituito da una spirale di Ni-Cr, che raggiunge i 1100 K; produce una radiazione di intensità minore, ma risulta più resistente dei precedenti.
- **Arco a mercurio:** tubo rivestito di quarzo, contenente vapori di mercurio, in cui viene attivata una scarica elettrica da due elettrodi. Il passaggio di corrente genera un plasma che fornisce una radiazione continua con $\lambda > 50\mu\text{m}$ (infrarosso).
- **Laser a CO₂:** genera banda di radiazione costituita da righe.



MONOCROMATORE: consente la separazione (dispersione) della radiazione policromatica, e seleziona una banda di lunghezze d'onda $\Delta\lambda$ da trasmettere al campione. Il monocromatore è costituito da:

- Fenditura di entrata della radiazione
- Specchi di collimazione, che rende parallelo il fascio di radiazioni
- Reticolo di diffrazione: disperde la radiazione nelle sue lunghezze d'onda componenti
- Specchio di focalizzazione: mette a fuoco i raggi su un piano focale
- Fenditura di uscita: consente di selezionare la $\Delta\lambda$ desiderata

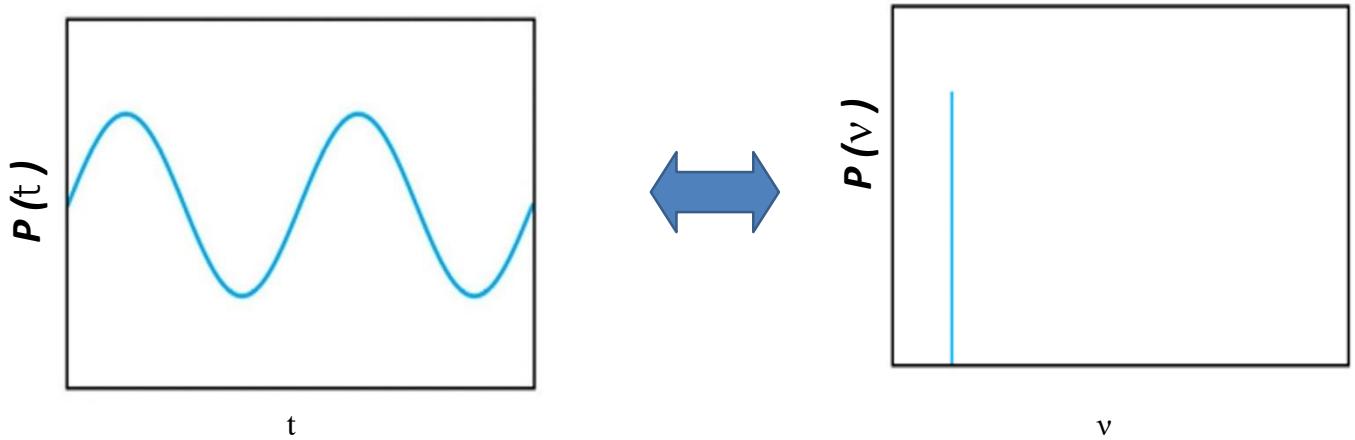


L'orientamento del reticolo di diffrazione permette di portare la banda verso la fenditura di uscita; il reticolo è costituito da una superficie riflettente composta da scanalature parallele e molto ravvicinate. Ciascuna scanalatura, quando viene colpita dalla radiazione, si comporta come una sorgente di radiazione puntiforme. La radiazione policromatica viene dispersa lungo le componenti della lunghezza d'onda. Tale processo è basato sul fenomeno dell'interferenza, che si ha quando due onde di stessa frequenza passano contemporaneamente nello stesso punto. Può essere costruttiva, se dopo l'interferenza, le onde rimangono in fase, e la lunghezza d'onda è pari alla somma delle lunghezze d'onda delle radiazioni; o distruttiva, quando le onde hanno un'orientazione di 180° l'una con l'altra, e la lunghezza d'onda risultante è nulla. L'interferenza costruttiva si ha solo se è verificata la Legge di Bragg: $n\lambda = ds \sin\alpha$

Una maggiore risoluzione comporta un minore $\Delta\lambda$ tra le due lunghezze d'onda distinguibili l'una dall'altra. Questo è causato da un aumento di numero delle scanalature, da una diminuzione della distanza fra le scanalature, o dalla diminuzione della lunghezza della fenditura di uscita.

Quest'ultimo fattore comporta anche una minore energia della radiazione che arriva al rilevatore.

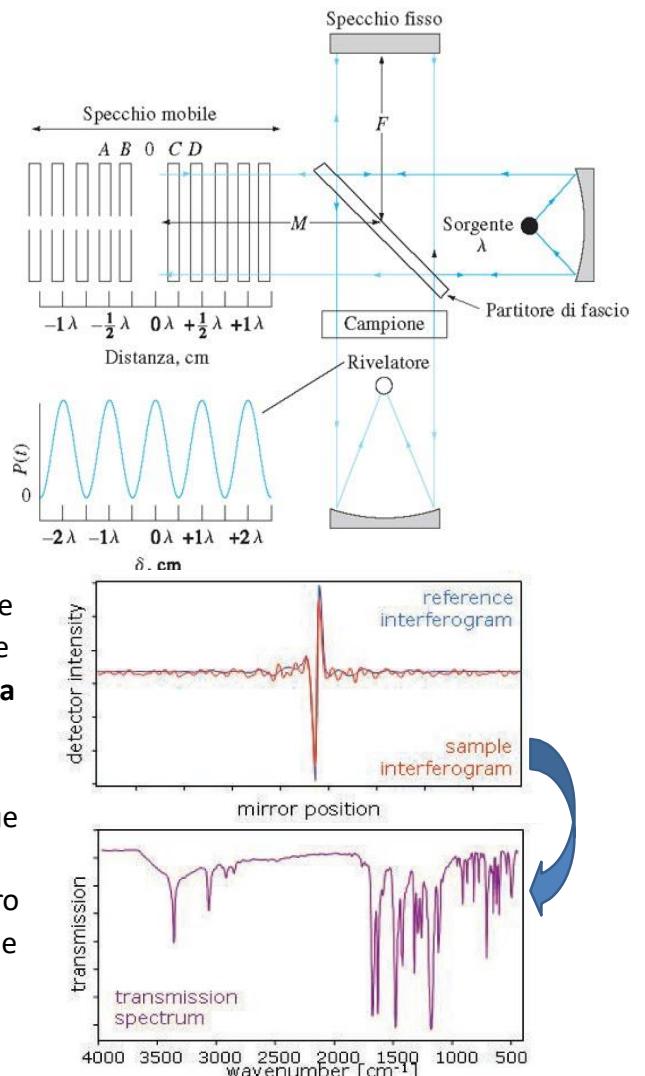
Spettroscopia nel dominio temporale: negli spettrometri a dispersione per ottenere uno spettro si effettua una scansione rispetto alla frequenza, o rispetto al numero d'onda. È possibile effettuare una scansione rispetto al tempo della potenza radiante, e utilizzare la trasformata di Fourier per trasformare i valori in dipendenza della frequenza:



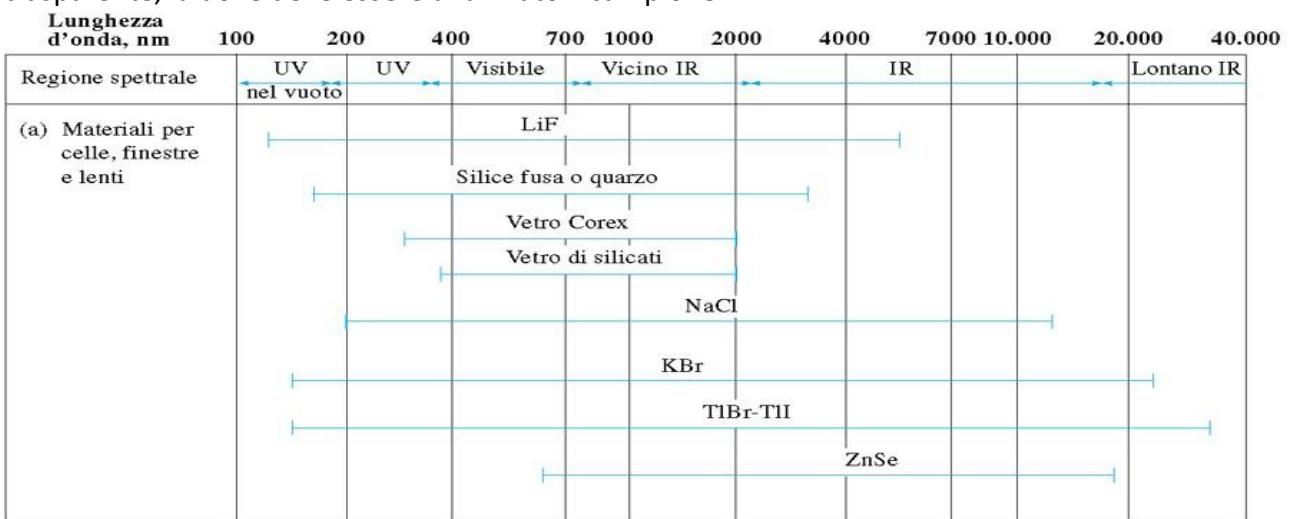
Interferometro di Michelson: per ottenere spettri nel dominio del tempo, è necessario modulare la radiazione, convertendo la frequenza da un valore immisurabile a un valore misurabile. Lo strumento che ha questa capacità è l'interferometro di Michelson. Il fascio di radiazioni viene collimato verso un *beamsplitter*, che trasmette la radiazione verso uno specchio mobile, e in parte la riflette verso uno specchio fisso. Le radiazioni riflesse dai due specchi tornano indietro verso il *beamsplitter*, che le trasmette al campione. Quando $M=F$, le radiazioni sono in fase costruttiva; quando M è diverso da F , sono in fase distruttiva. A questo punto viene ottenuto un **interferogramma**, che è la rappresentazione sul grafico della potenza di radiazione in funzione della distanza di cammino medio δ tra i due raggi splittati. L'interferogramma risulta essere un'**onda cosinusoidale**. Se la radiazione della sorgente è costituita da due o più onde, il rilevatore capta un interferogramma costituito dalla sovrapposizione di due funzioni coseno. L'interferogramma contiene anche lo spettro di assorbimento. Il modo per ottenere lo spettro di assorbimento è facendo la trasformata di Fourier, che scomponete la curva nelle sue lunghezze d'onda componenti, di un'interferogramma.

L'utilizzo della trasformata di Fourier, e dunque le informazioni dell'interferogramma rispetto al dominio del tempo hanno dei vantaggi come:

- Velocità dell'analisi: arrivo simultaneo di tutte le frequenze emesse
- Miglior rapporto segnale rumore: intensità maggiore del segnale ricevuto, perché viene analizzato tutto lo spettro simultaneamente;
- Maggiore sensibilità: maggiore quantità di radiazione (assenza di fenditure);



Contenitori del campione: sono chiamati celle o cuvette, devono essere costituiti da una regione trasparente, la dove deve essere analizzato il campione.

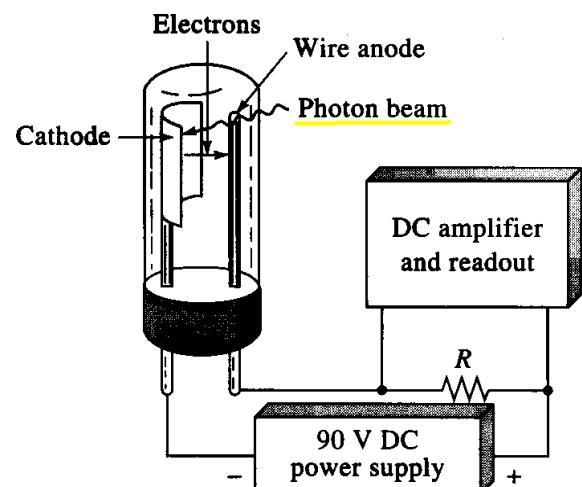


Nella regione visibile vengono utilizzate cuvette di plastica, vetro o quarzo (utilizzato anche nella regione UV). Nella regione IR, i materiali utilizzati dipendono dalla fase del campione:

- Fase gas: cella con cammino ottico lungo, finestre in NaCl;
- Fase liquida: film liquido su dischi di NaCl; cella con cammino ottico regolabile, finestre in NaCl
- Fase solida: miscela con un sale inerte (KBr) e preparazione della pastiglia;

I rivelatori devono determinare l'intensità della radiazione emessa; i trasduttori convertono l'energia in segnale elettrico. Il rilevatore possiede proprietà quali: un'alta sensibilità, un tempo di risposta rapido, una risposta in un ampio intervallo di lunghezze d'onda, un segnale elettrico di intensità proporzionale all'intensità della radiazione.

Fototubi (UV-visibile): sono dei trasduttori di fotoni, costituiti da un catodo semicilindrico e un anodo a filamento, sigillati in un contenitore trasparente di quarzo. Applicando una differenza di potenziale, il catodo emette elettroni dopo essere stato colpito da un fotone. Si genera una corrente dal catodo all'anodo, proporzionale all'intensità della radiazione. La corrente indotta causa ai capi della resistenza una caduta di potenziale. Viene sfruttato **l'effetto fotoelettrico**, ovvero il fenomeno per il quale una radiazione elettromagnetica che colpisce un materiale fotosensibile strappa l'elettrone più esterno dagli atomi.



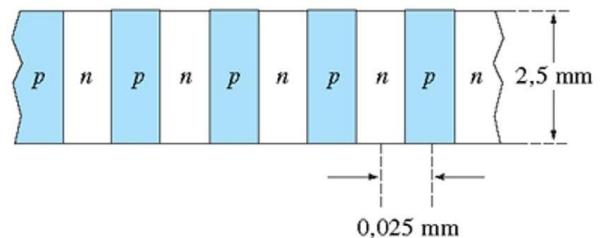
Tubi fotomoltiplicatori (UV-visibile): costituiti da un photocatodo, anodo, e una serie di **dinodi** in un involucro. Gli elettroni generati dal catodo colpito dal fotone per effetto fotoelettrico, sono accelerati dai dinodi, che sono tenuti in sequenza a potenziale positivo crescente. Ogni fotoelettrone causa l'emissione di molti altri elettroni, che viaggiano verso dinodo successivo. Gli elettroni sono dunque moltiplicati, per effetto della tensione crescente dei dinodi. La cascata di

elettroni viene raccolta all'anodo e la corrente risultante è convertita in tensione e calcolata. Hanno **tempi di risposta brevi**, un'**amplificazione automatica interna**; inoltre, anche **intensità molto basse** producono un **segnale elettrico misurabile**.

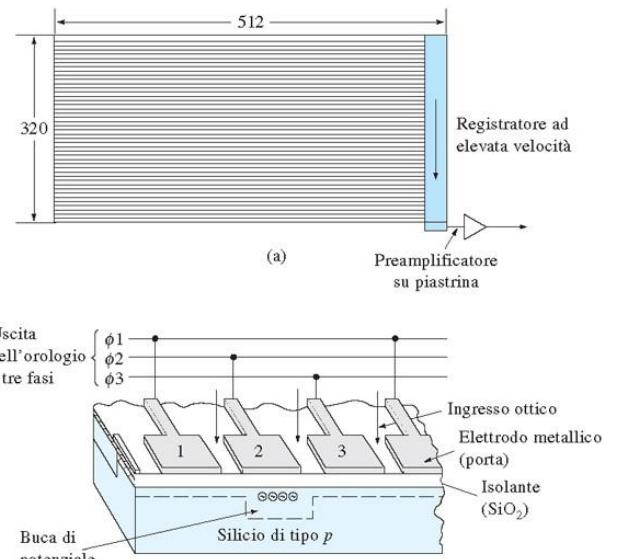
Fotodiodi e detector fotovoltaici: costituiti da conduttori grazie a giunzione p-n. tale giunzione è l'interfaccia che separa le parti di un semiconduttore, drogate diversamente; abbiamo una zona di eccesso di elettroni (**strato n**) e una zona di eccesso di lacune (**strato p**). Una volta eccitato l'elettrone, tramite radiazione luminosa, passa dalla banda di valenza alla banda di conduzione; si genera così una **coppia elettrone-lacuna**. La concentrazione di tali coppie viene misurata tramite:

- **fotodiodi**, nei quali viene applicata una differenza di potenziale che porta gli elettroni e le lacune a separarsi, formando così una **regione di svuotamento**. La radiazione luminosa crea altri elettroni e lacune che migrano nelle regioni di carica opposta, generando una corrente che ha un'intensità direttamente proporzionale all'intensità della radiazione luminosa.
- **Detector fotovoltaici**: qui il dispositivo è lasciato come un circuito aperto; l'assorbimento della radiazione genera nuovi elettroni e lacune, che vengono attratti ai capi opposti della giunzione p-n, e causano una differenza di potenziale. Sono **sistemi piccoli e robusti**, presentano **risposte in ampio range** del campo spettrale a seconda del tipo di materiale; sono **meno sensibili** dei fotomoltiplicatori.

Rilevatori a serie di fotodiodi (PDA): sono costituiti da una serie di fotodiodi di silicio, disposti linearmente su un singolo chip di silicio. Di solito il numero totale dei fotodiodi è 1024. Tramite questo dispositivo è possibile misurare tutte le lunghezze d'onda simultaneamente. Sono più **robusti** e hanno **tempi di risposta** molto brevi.



Dispositivo ad accoppiamento di carica (CCD): è un circuito integrato che contiene una matrice integrata di singoli rilevatori (pixel). È costituito da un substrato di silicio p, e ricoperto di un materiale isolante in SiO_2 , su cui sono posti degli elettrodi che fungono da **anodo**. Quando la radiazione colpisce il rilevatore, gli elettroni vengono eccitati verso la banda di conduzione. Gli elettroni sono attratti dalla zona al di sotto degli elettrodi positivi, in cui vengono accumulati. Si ha dunque un condensatore **semiconduttore ad ossido di metallico (MOS)**, in grado di immagazzinare le cariche prodotte. I CCD sono tanti condensatori accoppiati tra di loro, disposti in una griglia a due dimensioni. Per la misurazione, gli elettroni passano da pixel a pixel arrivando al registratore che effettua la lettura. Riescono a compiere la **registrazione simultanea di tutto lo spettro**, risultano essere **più sensibili** dei PDA.



Detector fotoconduttori: semiconduttori la cui resistenza elettrica diminuisce in seguito all'assorbimento di radiazione magnetica. Sono costituiti da una sottile strato di materiale

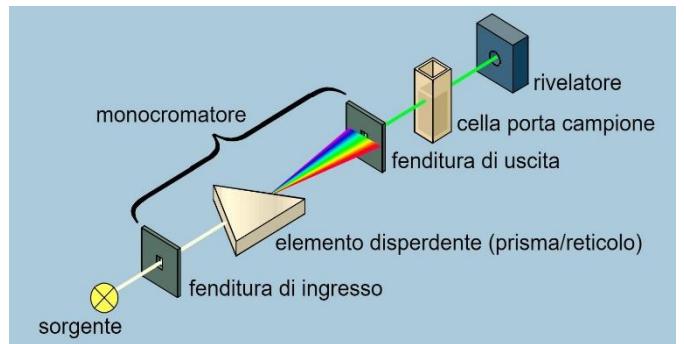
conduttivo, depositato su una lamina di quarzo o vetro, chiuso in sottovuoto. Sono utilizzabili per le indagini di radiazioni **nel vicino infrarosso**. Il **PbS** è il più largamente usato.

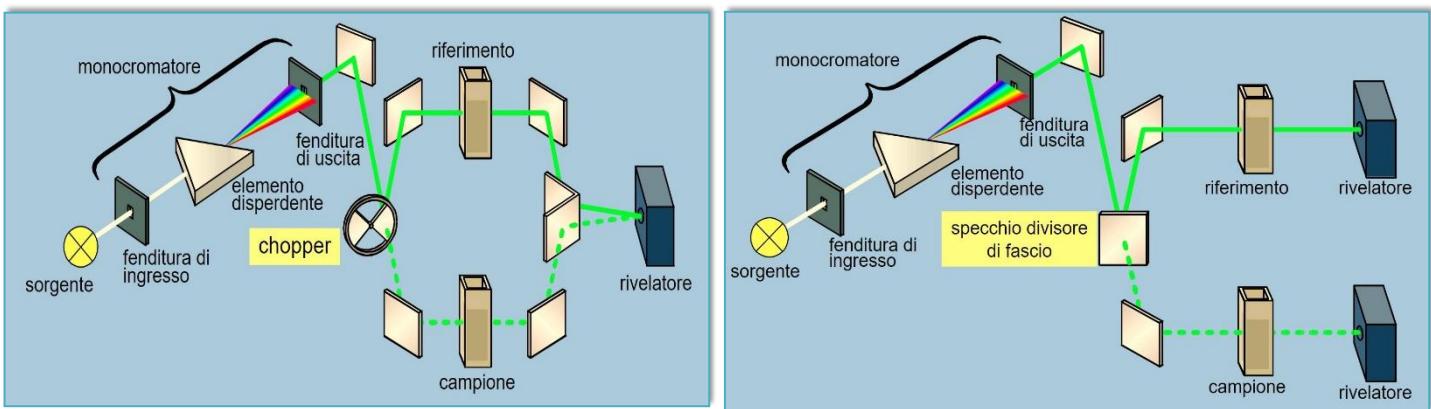
Detector termici: sono costituiti da un piccolo corpo nero che assorbe la radiazione elettromagnetica (IR) di cui si misura il conseguente aumento di temperatura.

- **Termocoppie:** costituite da una giunzione di due metalli diversi; tra il giunto caldo e quello freddo si instaura una differenza di potenziale, che dipende dalla loro differenza di temperatura (effetto Seebeck);
- **Bolometri:** termometri a distanza, costituiti da fili di metalli o da semiconduttori. Presentano una grande variazione di resistenza al variare della temperatura.
- **Trasduttori piroelettrici:** costituiti da sottili lastrine di materiali cristallini isolanti, aventi una polarizzazione elettrica permanente. Quando il cristallo assorbe la radiazione, la variazione di temperatura modifica la polarizzazione del cristallo, con conseguente variazione della carica elettrica. La variazione è rilevata come variazione di tensione ai due capi degli elettrodi.

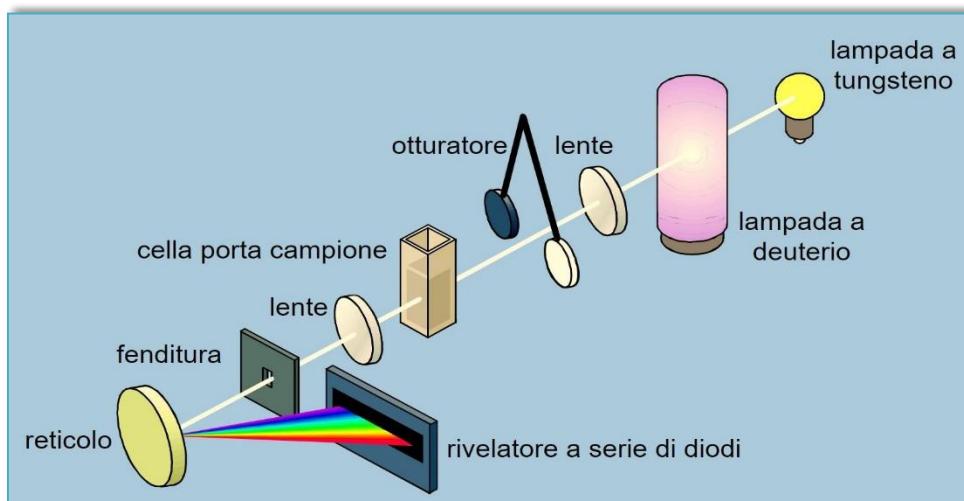
TIPOLOGIE DI SPETTROFOTOMETRI: si possono suddividere in base alla organizzazione delle loro componenti:

- **Spettrofotometri a singolo raggio:** inizialmente si ha l'analisi del riferimento, per determinare la potenza della radiazione incidente P_0 . Successivamente si ha l'analisi del campione, per determinare la potenza della radiazione trasmessa; viene utilizzato per un'analisi quantitativa, quando si ha solo una lunghezza d'onda; questo perché non tiene conto degli errori dovuti alla variazione di emissione della sorgente.
- **Spettrofotometri a doppio raggio:** misurano contemporaneamente la potenza della radiazione incidente P_0 , e la potenza della radiazione trasmessa P . Tengono conto degli effetti di attenuazione della radiazione luminosa per riflessione delle pareti della cella. **Nel tempo:** costituiti da uno specchio rotante a settori, per dirigere alternativamente la radiazione verso la cella di riferimento e del campione. Le radiazioni vengono misurate da un unico rilevatore. Adatto alle scansioni automatiche delle lunghezze d'onda. Si ha anche una **riduzione degli errori**, poiché l'assorbimento del campione viene misurato rispetto a quello del riferimento. **Nello spazio:** il fascio del monocromatore è diviso in due parti, mediante un *beamsplitter*; i due fasci vengono inviati uno verso la cella del campione, l'altro verso quella di riferimento. Le due radiazioni vengono misurate da due rilevatori. È possibile analizzare processi molto veloci; è necessario avere due rilevatori distinti, con caratteristiche simili.





- **Spettrofotometri a serie di diodi:** spettrofotometro a singolo raggio, in cui l'elemento disperdente è posizionato a valle della cella del campione; la radiazione dispersa è diretta verso un rilevatore a serie di diodi; ciascun fotodiode riceve un $\Delta\lambda$ differente, e tutte le lunghezze d'onda vengono determinate simultaneamente. **Buon tempo di risposta**, sono **più robusti** (minore mobilità) degli spettrofotometri dotati di monocromatore. Hanno una risoluzione limitata dal numero di fotodiodi nel rilevatore.

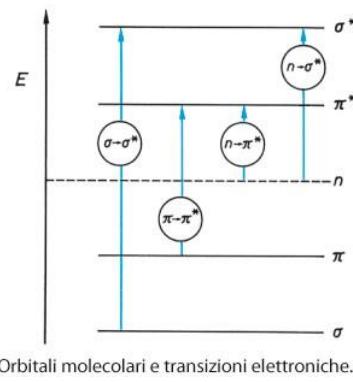
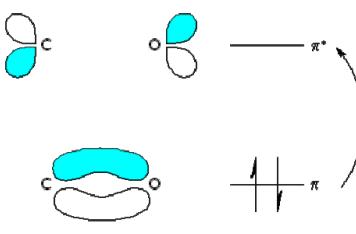
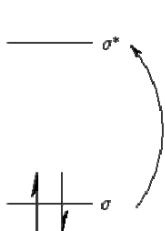
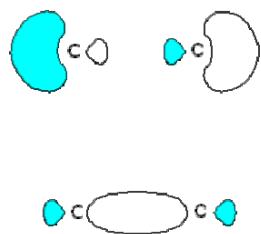


- **Spettrometro a trasformata di Fourier:** sono spettrometri per il campo IR. Lo spettro IR è registrato contemporaneamente in tutto il range spettrale, grazie all'interferometro di Michelson. È uno spettrometro a singolo raggio, in cui prima viene misurato lo spettro del riferimento, e poi quello del campione, per ottenere lo spettro in trasmissione: $T = P/P_0$. **Buon tempo di risposta**. Hanno una maggiore sensibilità e un maggiore rapporto segnale/rumore.

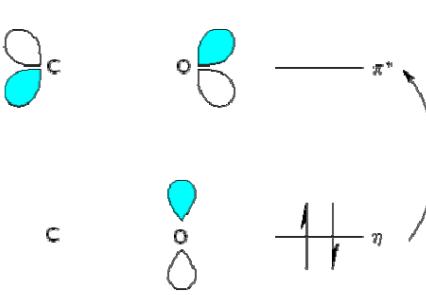
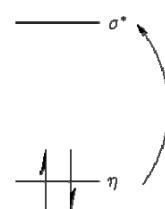
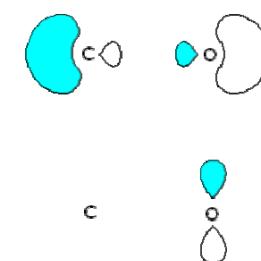
SPETTROSCOPIA UV-VISIBILE

Studia l'assorbimento di onde UV o visibile da parte delle molecole. L'assorbimento può coinvolgere composti organici, specie inorganiche e complessi a trasferimento di carica. In generale tale assorbimento presenta bande molto larghe, che sono causate ai livelli roto-vibrazionali presenti in ogni livello elettronico. Ogni banda è costituita da righe strettamente spaziate ma discrete. Ogni riga suggerisce il passaggio dallo stato elettronico fondamentale a uno stato eccitato.

Composti organici: le transizioni elettroniche possono coinvolgere elettroni di tipo σ , π o η . **Cromoforo:** gruppo di atomi in grado di assorbire radiazioni UV-visibili. **Transizioni:**



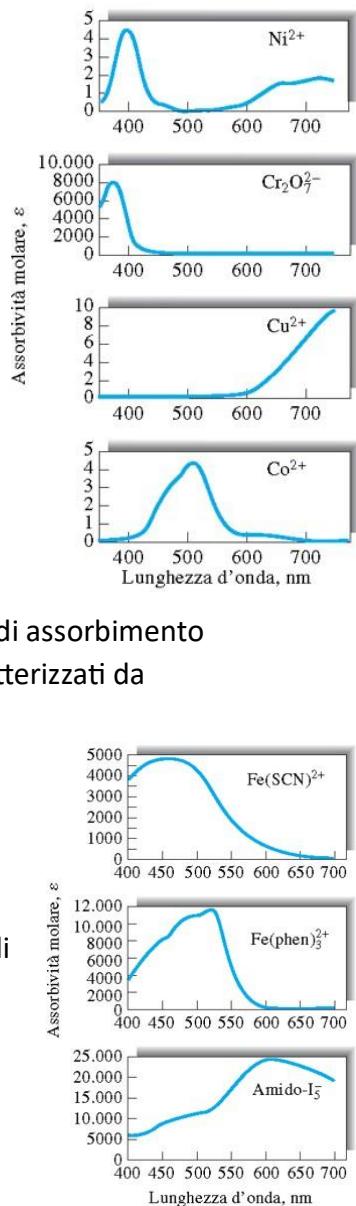
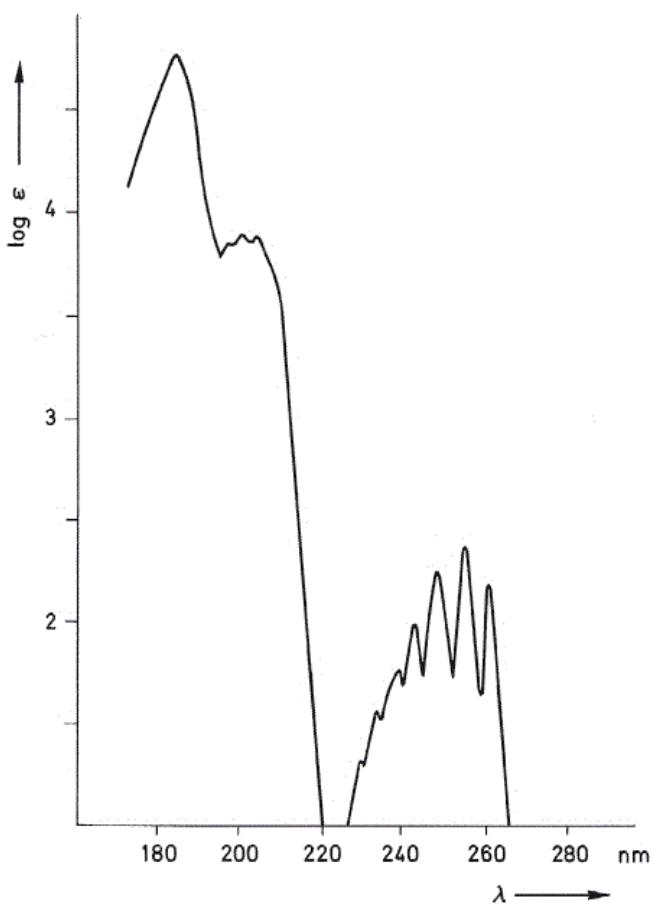
	Cromofori	λ_{\max}
Cromofori		
Alcheni		175 nm
Alchini		170 nm
Carbonili		180 nm
Alcani	150 nm	



Cromofori	λ_{\max}
Alcoli, eteri	185 nm
Ammine	195 nm
Compuesto con zolfo	195 nm
Cromofori	λ_{\max}
Carbonili	285 nm

- **Negli idrocarburi saturi (caso I),** le uniche transizioni possibili sono $\sigma \rightarrow \sigma^*$, che hanno luogo a lunghezze d'onda molto corte, nella regione dell'ultravioletto nel vuoto.
- **Composti organici saturi** che contengono eteroatomi come O, S, N, alogenzi possono avere una transizione $\eta \rightarrow \sigma^*$, tra i 170 nm e i 250 nm. Le assorbività molari sono medio-basse tra i 100 e i $3000 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
- **Composti con gruppi funzionali insaturi** possono dare transizioni di tipo $\eta \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$; le energie richieste per tali transizioni sono tali da comportare la presenza di bande di assorbimento nella regione UV-visibile. Per la prima transizione i valori dell'assorbività sono compresi fra i 10 e i $100 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; per la seconda tra i 1000 e i $1500 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.
- La coniugazione fra due o più cromofori tende a spostare il massimo di assorbimento a lunghezze d'onda maggiori.

spettro di assorbimento del benzene

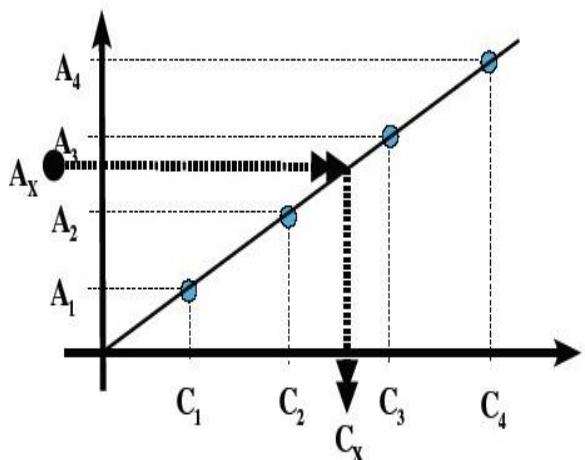


Specie inorganiche: alcuni ioni presentano bande di assorbimento nella regione UV dovuta all'eccitazione di elettroni di non legame. Gli ioni e i complessi appartenenti alle prime due serie di transizione assorbono ampie bande di radiazioni nel visibile in uno dei loro stati di ossidazione, e dunque risultano essere colorati. L'assorbimento comporta una transizione fra gli orbitali d pieni e vuoti. Il picco di assorbimento dipenderà dalla natura dell'elemento. Gli spettri di assorbimento di lantadini e degli attinidi, dove si ha la transizione fra orbitali di tipo f, sono caratterizzati da bande strette e sono indipendenti dalla natura dell'elemento.

Complessi a trasferimento di carica: sono specie che presentano un gruppo elettron-donatore legato a un gruppo elettron-accettore. L'assorbimento consiste nel trasferimento di un elettrone dal primo gruppo al secondo gruppo. Tali specie hanno assorbività molari molto elevati. Sono molto importanti per l'aspetto analitico perché sono molto sensibili riguardo la rilevazione e la determinazione di specie assorbenti.

Procedura per il dosaggio analitico:

- 1) scelta della lunghezza d'onda di massimo assorbimento; è necessario avere una curva relativamente piatta, e inoltre la massima sensibilità analitica.
- 2) Messa a punto delle condizioni di analisi, dato che l'assorbanza è influenzata dal solvente, pH, temperatura...
- 3) calibrazione

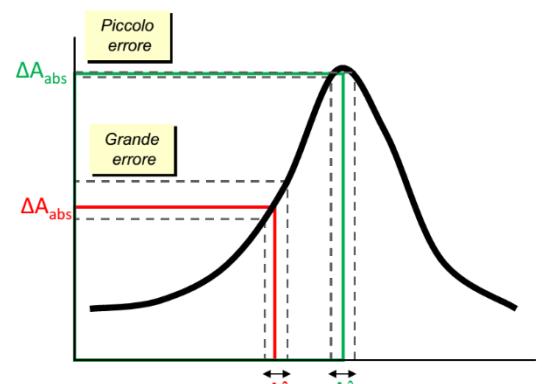


La calibrazione consiste nella preparazione del bianco e di soluzioni standard, a composizione nota, contenenti concentrazioni differenti di analita e nella misura della loro assorbanza.

Tale metodo presenta dei vantaggi come:

- **Alta applicabilità** (molte specie organiche e inorganiche assorbono nell'UV)
- **Alta sensibilità** si può arrivare a una rilevabilità di $10^{-7} M$

- **Selettività** da moderata ad alta
- **Buona accuratezza**, si può arrivare a pochi decimi %;
- **Semplicità di acquisizione** dei dati



La spettroscopia infrarossa coinvolge l'assorbimento di una radiazione infrarossa, che induce variazioni nelle distanze e negli angoli di legame delle molecole poliatomiche. La radiazione infrarossa ha una lunghezza d'onda compresa fra i 2.5 e i 25 μm e un numero d'onda compreso fra i 4000 e i $400 cm^{-1}$. È utile per riconoscere i diversi gruppi funzionali delle specie. La condizione necessaria affinché si abbia l'assorbimento infrarosso è che ci sia una variazione del momento di dipolo. Eccetto le molecole omonucleari, tutte le specie organiche e inorganiche assorbono radiazioni infrarosse. Grazie a tale studio, è possibile riconoscere un grandissimo numero di sostanze. Vi sono due tipi di vibrazioni, ovvero lo stretching, nel quale varia la distanza di legame, e il bending, nel quale varia l'angolo di legame.

Legame con la meccanica classica: la molecola viene assimilata a un oscillatore armonico, ovvero il legame chimico è rappresentabile come una molla in cui le masse oscillanti sono le masse dei due atomi legati. Notiamo dunque un legame con la legge di Hooke. In generale abbiamo un modo normale di vibrazione, nel quale tutti gli atomi della molecola vibrano con la stessa frequenza e passano attraverso la loro posizione di equilibrio simultaneamente. In prima approssimazione e il modo normale di vibrazione può essere associato ad un preciso gruppo funzionale.

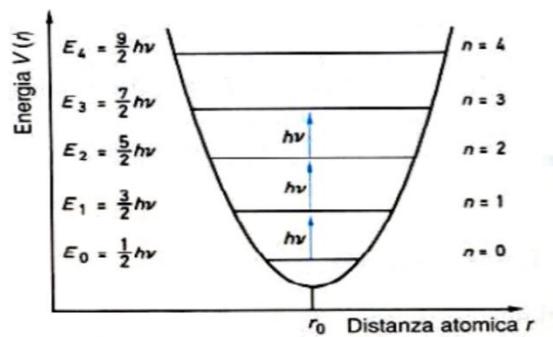
$$F(\text{forza di richiamo}) = -kx \quad E_p = \frac{1}{2} kx^2 \quad v_{osc} = \frac{1}{2} \pi^{-1} (k/\mu)^{1/2} \quad \mu (\text{massa ridotta}) = (m_1 m_2)/(m_1 + m_2)$$

Interpretazione quantistica: l'energia vibzionale è quantizzata e assume i valori:

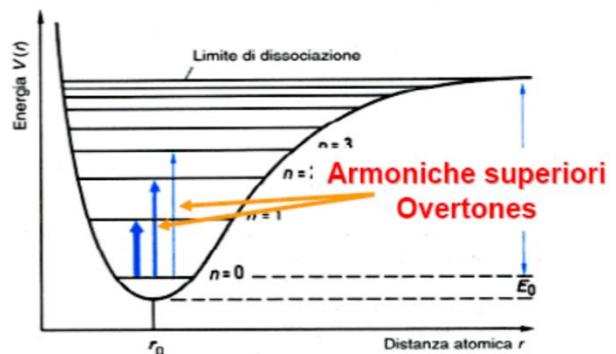
$$E_{\text{vib}} = h\nu_{\text{osc}} \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

In generale le molecole reali sono rappresentate meglio da un oscillatore anarmonico, dove i livelli vibzionali non sono equamente spaziati.

Oscillatore Armonico



Oscillatore Anarmonico



Nell'oscillatore armonico, l'assorbimento corrisponde nel passaggio dal livello vibzionale inferiore a quello superiore, con un $\Delta n = 1$; nell'oscillatore anarmonico il Δn può essere maggiore di 1, ma è poco probabile.

Tramite l'approssimazione della legge di Hooke, è dunque possibile calcolare le frequenze di assorbimento di molecole biatomiche, considerando i seguenti valori per la costante k, a seconda del legame che abbiamo davanti: $k = n \times 5 \times 10^5$ dine/cm dove n=1 per legame singolo, 2 per legame doppio...

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Diversi fattori influenzano la frequenza di assorbimento:

- **Massa degli atomi:** maggiore è la massa, minore è la frequenza di assorbimento
- **Forza di legame:** maggiore è la forza, maggiore è la frequenza
- **Ibridazione:** $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$
- **Risonanza:** la coniugazione abbassa l'energia di vibrazione

SPETTRI IR: l'analisi dell'assorbimento infrarosso può essere molto complessa, soprattutto per grosse molecole; per questo motivo tale analisi viene effettuata su specie organiche, che presentano gruppi funzionali che assorbono a determinate frequenze. In generale vediamo che le frequenze di assorbimento più alte si presentano nelle specie dove abbiamo legami ad idrogeno; successivamente legami tripli, doppi, singoli. In generale, dunque, la **frequenza di assorbimento è maggiore in presenza di legami più forti**. Nei primi tre casi abbiamo vibrazioni di stretching, mentre nei legami singoli, data la mobilità di questi, è possibile avere sia bending che stretching.

GUARDA GRAFICI SPETTROFOTOMETRIA INFRAROSSA PER CAPIRE FREQUENZE DELLE DIVERSE SPECIE

SPETTROSCOPIA ATOMICA

Per determinare in un campione gli elementi presenti e la loro concentrazione abbiamo tre metodi spettrometrici:

- Spettrometria ottica
- Spettrometria infrarossa
- Spettrometria di massa

Nella spettrometria ottica gli elementi presenti nel campione vengono trasformati in specie gassose o ioni elementari in un processo chiamato atomizzazione. L'atomizzazione si può condurre con vari oggetti:

Per quanto riguarda gli spettri atomici, essendo impossibili le vibrazioni e le rotazioni, presentano spettri a righe.

Tali spettri vengono però influenzati dalla temperatura, dato che, un aumento di temperatura comporta un maggior numero di atomi eccitati, e dunque un segnale più forte. L'assorbimento deriva dalle specie nello stato fondamentale, mentre l'emissione dalle particelle eccitate. La quantità di elettroni in uno stato o nell'altro è determinata tramite la distribuzione di Boltzmann, dove N_j , N_0 sono rispettivamente il numero di atomi nello stato eccitato j , il numero di atomi nello stato fondamentale; g_j e g_0 , le degenerazioni (il numero di stati a uguale energia), E_j e E_0 l'energia dei due stati; k la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta. I metodi basati sull'emissione hanno bisogno di un rigoroso controllo della temperatura di atomizzazione; nell'assorbimento è meno critico.

Spettroscopia di assorbimento atomico (AAS): uno dei più comuni è tramite l'atomizzazione in fiamma; in questo caso

il campione viene introdotto in modo continuo; la soluzione viene nebulizzata, miscelata con un combustibile gassoso, e inserita nella fiamma dove si ha l'atomizzazione. Nella fiamma si hanno i seguenti processi: *desolvatazione*, *volatilizzazione*, *dissociazione* delle molecole e *ionizzazione*.

Tipi di atomizzatore	Temperatura di atomizzazione tipica, °C
Fiamma	1700-3150
Vaporizzazione termoelettrica (ETV)	1200-3000
Plasma di argo ad accoppiamento induttivo (ICP)	4000-6000
Plasma di argo in corrente continua (DCP)	4000-6000
Plasma di argo indotto da microonde (MIP)	2000-3000
Plasma con scarica a bagliore (GD)	Non termico
Arco elettrico	4000-5000
Scintilla elettrica	40.000 (?)

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} e^{-\frac{E_j - E_0}{kT}}$$

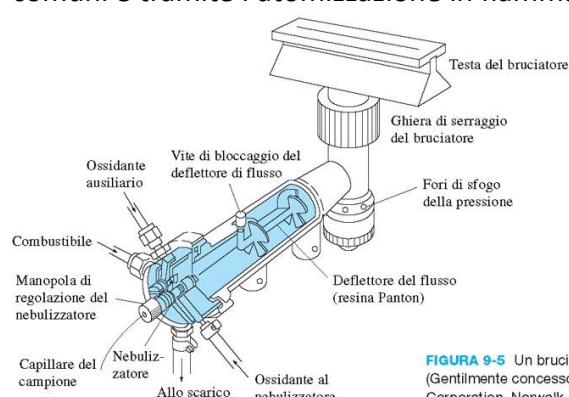
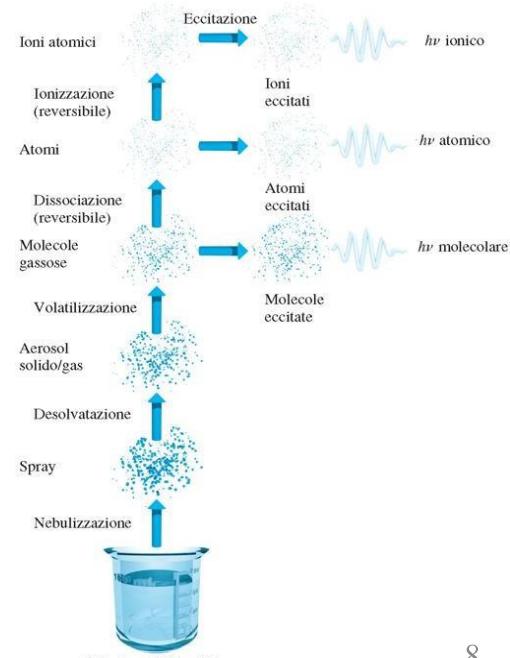
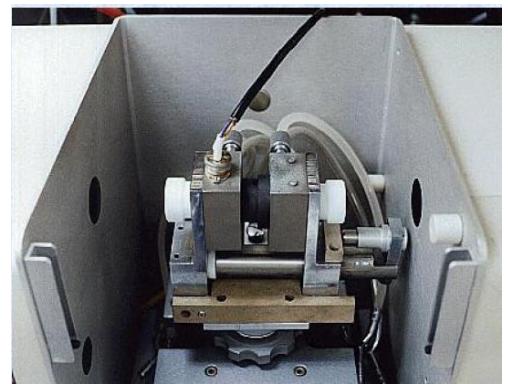


FIGURA 9-5 Un bruciatore (Gentilmente concesso dalla Varian Corporation, Norwalk, C

L'atomizzatore a fiamma è un metodo semplice, veloce e riproducibile. Allo stesso tempo, è poco sensibile, dato che solo una parte del campione è inviata in fiamma, mentre la grande quantità raggiunge lo scarico; inoltre, il tempo di permanenza di un atomo nella fiamma è molto breve.

Spettroscopia di assorbimento atomico tramite fornetto di grafite o con atomizzazione elettrotermica: l'atomizzazione viene ottenuta tramite effetto Joule. Il campione viene introdotto in un tubicino di grafite, e tramite un programma termico, si ha l'atomizzazione del campione. Il **segnale** risulta essere **transiente** e non continuo. Hanno una **sensibilità molto alta**, dato che tutto il campione viene atomizzato, e gli atomi rimangono un periodo più lungo nel cammino ottico. In generale sono richieste **piccole quantità di campione**; al contempo ha una **bassa precisione**, un **tempo di risposta alto**, **elevato costo**, ed è richiesta una **notevole competenza dell'operatore**.

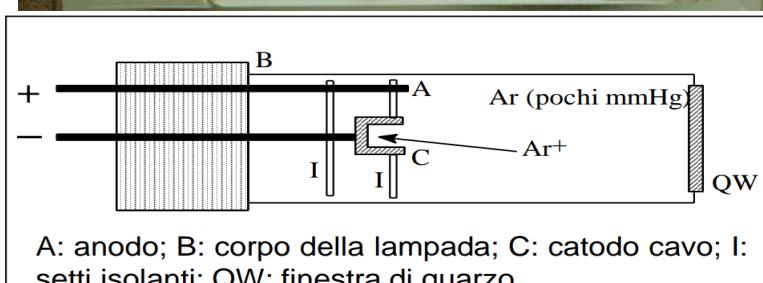
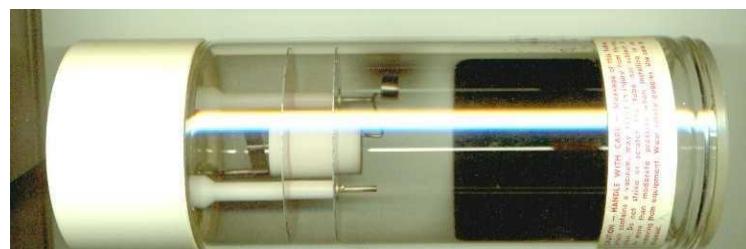


Tecniche di atomizzazioni particolari:

- **Tecnica per generazione di idruro:** adatta per elementi che formano idruri volatili, quando reagiscono con un agente riducente come il boroidruro di sodio. **Buona sensibilità, buona precisione, tempi di risposta migliori** rispetto a quello a fornetto. **Interferenze chimiche, limitato utilizzo a specifici elementi**, richiesta **specifica preparazione del campione**.
- **Tecnica con vapore freddo:** viene utilizzata prettamente per il mercurio, che può essere ridotto allo stato atomico con un forte agente riducente come il boroidruro di sodio. **Poche interferenze, buona sensibilità, buona precisione, tempi di risposta veloci**. **Limitato al mercurio**, che deve essere **stabilizzato in soluzione**.

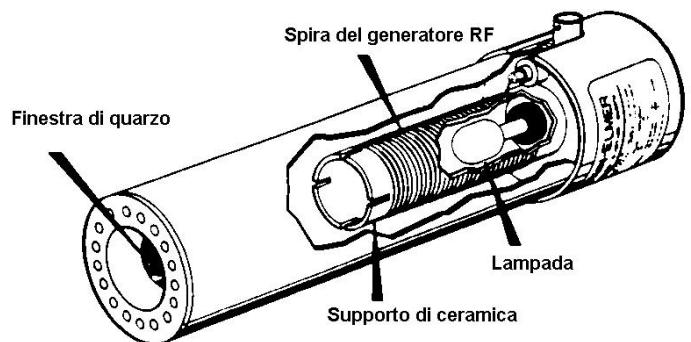
Spettroscopia di assorbimento atomico: i metodi di assorbimento analitici sono molto **specifici**, poiché le righe di assorbimento atomico sono molto strette. La larghezza di riga di 10^{-3} nm comporta un problema, dato che non esiste nessun monocromatore in grado di fornire una simile banda passante. Si avrebbe dunque una deviazione della legge di Lambert-Beer. In più la radiazione acquisita sarebbe molto piccola, avendo così una sensibilità molto bassa. Tale problema è stato risolto con **l'utilizzo di sorgenti di radiazione a righe**, che emettono righe dell'elemento che deve essere selezionato. Il monocromatore ha lo scopo di selezionare una particolare riga emessa, corrispondente a quella di assorbimento scelta per l'analisi.

Lampada a catodo cavo: è un tubo di vetro riempito da gas inerte, ad una pressione di 5mmHg, nel quale sono inseriti un filamento di tungsteno o nichel (anodo), e un catodo a forma di cilindro cavo, contenente l'elemento di cui si desidera ottenere l'emissione delle righe. Applicando una differenza di potenziale, gli ioni del gas vengono accelerati, e, data la bassa pressione, riescono a ionizzare altri atomi

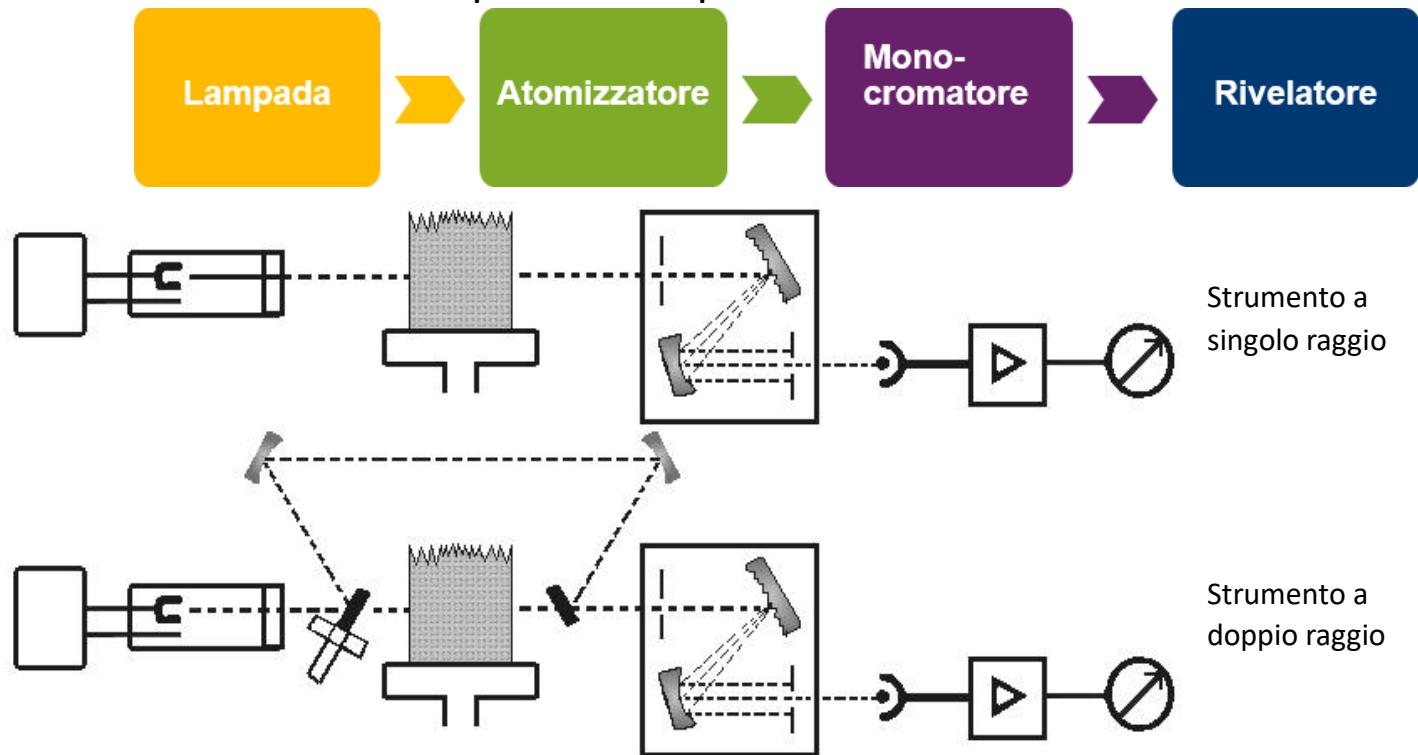


tramite urto. Si ha la formazione di un plasma, in cui gli ioni positivi colpiscono la superficie del catodo, provocando l'emissione degli atomi di cui essa è costituita. Gli atomi emessi passano attraverso la regione della scarica, e vengono eccitati da ioni e elettroni del gas nobile presente nella zona, emettendo così le loro righe spettrali. Grazie alla forma del catodo, il fascio risulta essere ben collimato.

Lampada a scarica senza elettrodi: vengono utilizzate nell'AAS; mostrano le intensità radiantì più elevate. Consiste in un tubo di quarzo, lungo molti cm, e di diametro fra i 5 e i 10mm. Il tubo è riempito con pochi milligrammi di campione, sotto una pressione di argon di alcuni Torr. Viene generato un campo elettrico a radiofrequenza da una bobina che circonda il tubo. L'emissione dell'elemento avviene quando l'argon viene ionizzato, e gli ioni eccitati colpiscono gli atomi dell'elemento di interesse.

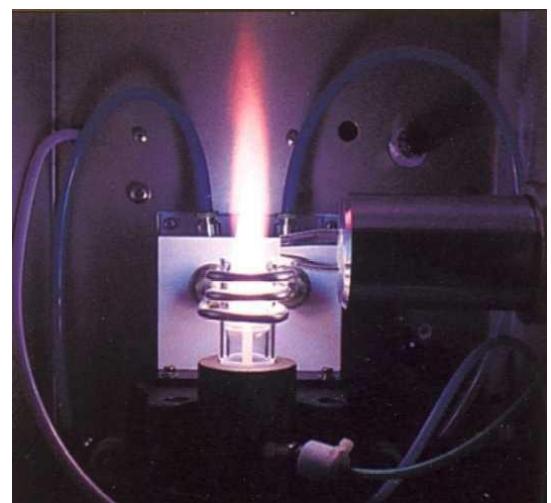
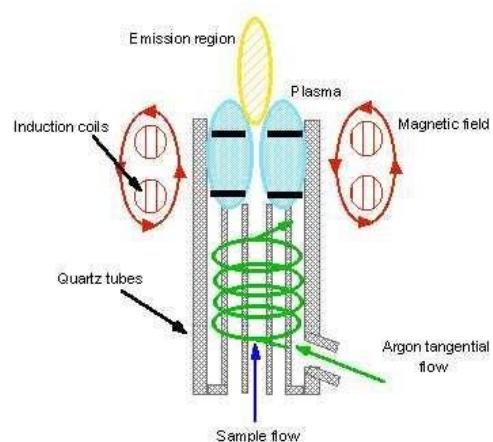


Schema a blocchi di uno spettrofotometro per AA:



La modulazione della sorgente permette al rilevatore di distinguere la radiazione proveniente dalla sorgente da quella proveniente dalla fiamma. In generale la spettroscopia di assorbimento atomico è utile per la determinazione quantitativa di 60 mono-elementi tra metalli e metalloidi. I non metalli presentano lunghezze d'onda inferiori di 200nm, ciò non consente la loro determinazione. Per la determinazione, è necessario che le specie siano in soluzione. La linearità è fortemente limitata dalla deviazione della legge di Lambert-Beer.

Spettroscopia di emissione ottica con sorgente al plasma accoppiato induttivamente: sfrutta le elevate temperature (6000-8000 K) realizzabili con accoppiamento induttivo. Il plasma è utilizzato per desolvatare, atomizzare ed eccitare gli atomi nel campione nebulizzato. L'intensità dell'emissione viene misurata utilizzando la rilevazione ottica alle lunghezze d'onda caratteristiche degli elementi di interesse. Presenta scarse interferenze, e scarsa ionizzazione, per la presenza di ioni Ar^+ e elettroni. La sorgente ICP, chiamata torcia, è costituita da tre tubi concentrici di quarzo, nei quali fluisce l'Argon. L'estremità superiore è circondata da una bobina di induzione, alimentata tramite un generatore di radiofrequenze. Viene applicata una tensione subito dopo aver fatto fluire l'argon. Tramite una scintilla, si ha la ionizzazione dell'argon; tali ioni interagiscono col campo magnetico indotto dalla bobina, che accelera le particelle. Quando viene raggiunta la temperatura richiesta, viene introdotto l'aerosol del campione preso in esame. **Vantaggi:** buoni limiti di rilevabilità, interferenze chimiche minime, determinazioni multielemento, riproducibilità; **svantaggi:** interferenze spettrali, elevati costi operativi, campioni in soluzione.

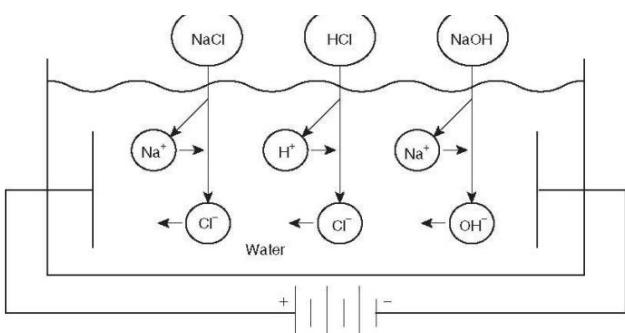


METODI ELETTROCHEMICI

Tali metodi sfruttano le grandezze elettriche per determinare informazioni qualitative e quantitative sulle specie chimiche.

CONDUTTIMETRIA: è una tecnica che misura la conducibilità di soluzioni elettrolitiche. Una soluzione ionica infatti produce una corrente elettrica per mezzo degli ioni in soluzione. La misurazione della conducibilità della soluzione può essere effettuata immergendo due elettrodi nella soluzione stessa, e misurando la sua resistenza. La resistenza è influenzata da:

- Forma degli elettrodi
- Superficie della soluzione
- Posizione degli elettrodi
- Specie in soluzione
- Composizione della soluzione
- Temperatura



La resistenza in conduttimetria è intesa come l'inverso della conduttanza G; questa non dipende solo dai fattori precedenti, ma anche dal tipo di cella di conduttività, utilizzata per effettuare la misura, rappresentate dalla costante di cella (cm^{-1}); da questa

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

poi si passa alla conduttività specifica κ ($\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$). La costante di cella è conveniente misurarla come il rapporto κ/G , dato che la κ risulta essere un valore noto e preciso. Se calcolassimo la costante di cella come I/A , dovremmo impostare un integrale e il risultato non sarebbe così preciso. Tale procedimento viene chiamato taratura. Dato che la costante di cella può variare frequentemente (tempo e uso influiscono), è necessario rideterminarla mediante la misura della conduttanza a temperatura nota di uno standard a conduttività nota (di solito KCl 0.1m o 0.01m).

La conduttività specifica dipende dalla concentrazione dell'elettrolita. La conduttività equivalente Λ è definita come:

$$\Lambda = \frac{1000 \kappa}{c}$$

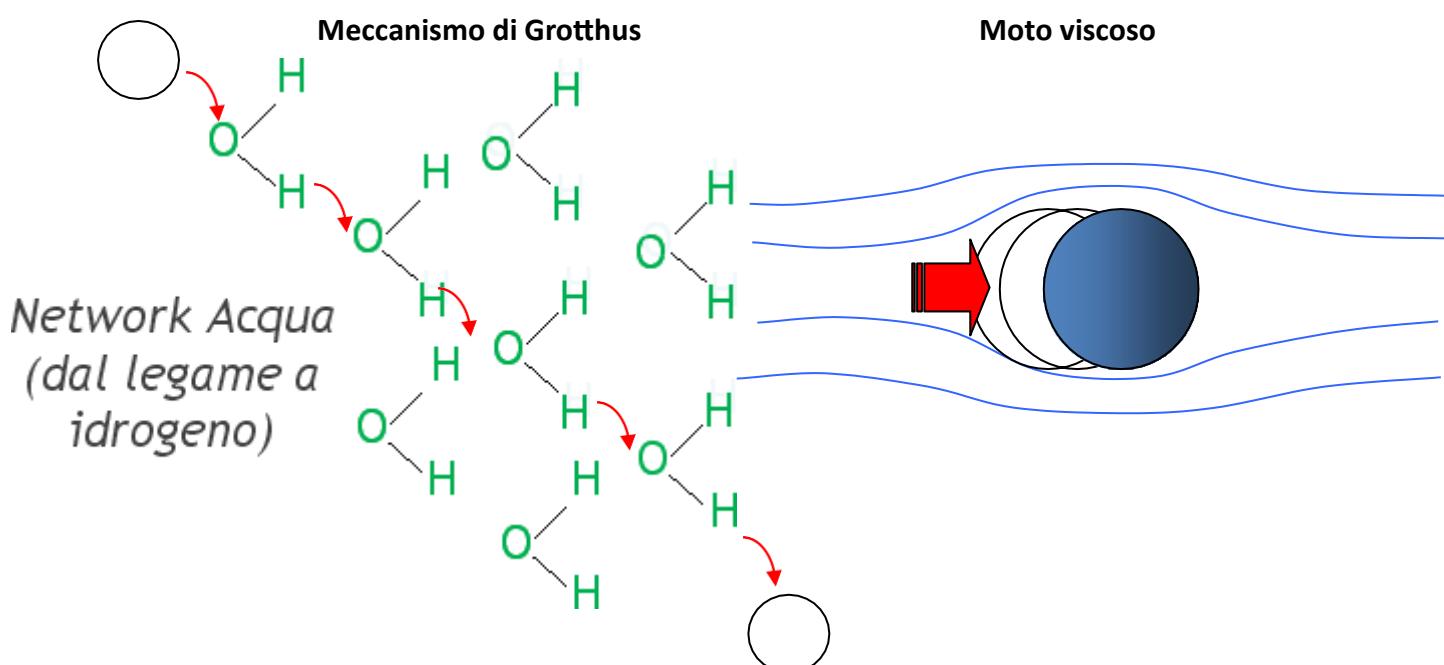
dove c=concentrazione

La conducibilità di una soluzione è uguale alla somma delle conducibilità di ciascuno degli ioni presenti:

$$\Lambda = \sum_i \lambda_i$$

La conduttività aumenta al diminuire della concentrazione; a diluizione infinita raggiunge il suo valore massimo. Questo viene indicato con Λ^0 . Le conduttività ioniche a diluizione infinita ($\lambda_{+}^0, \lambda_{-}^0$) sono caratteristiche di ciascuno ione, ed indipendenti dall'elettrolita di partenza.

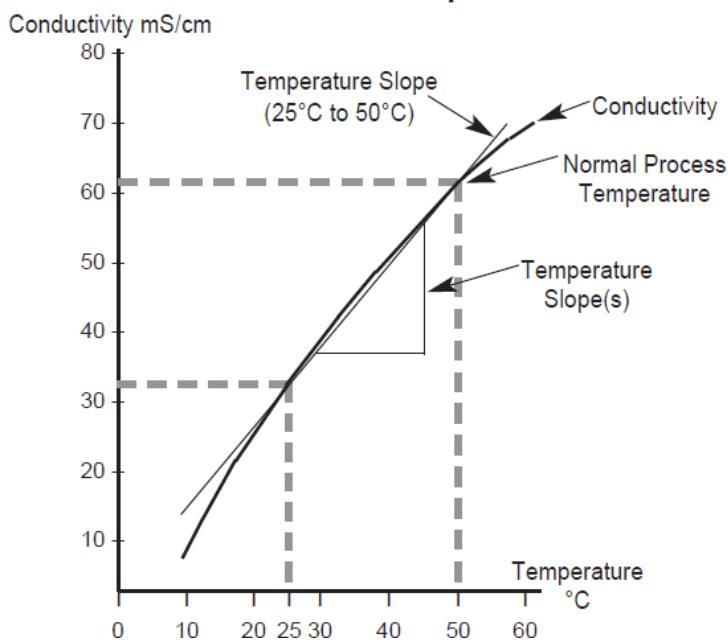
Mobilità degli ioni in acqua: se si tratta di ioni H^+ , si avrà il modello Grotthus, e il movimento degli ioni è istantaneo. Tutti gli altri ioni presentano un moto viscoso, ovvero un movimento lento che decresce all'aumentare della viscosità del solvente. Inoltre diminuisce all'aumentare del raggio ionico solvatato.



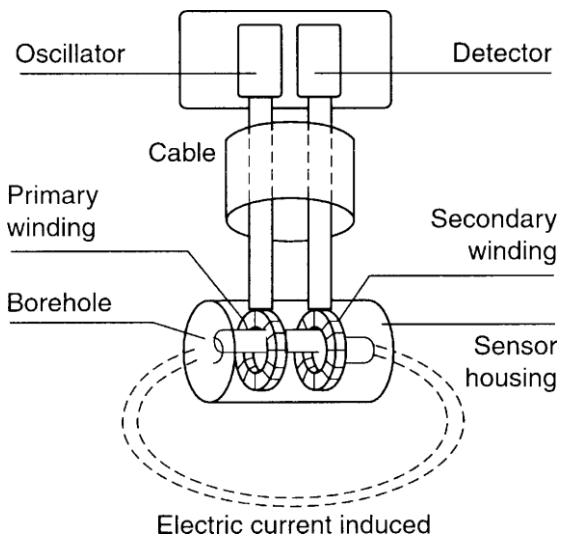
La temperatura è un altro fattore che influisce la conduttività, in quanto ad alte temperature la ionizzazione è favorita, e avviene in modo più rapido di quanto avvenga a temperature minori.

È preferibile dunque che la temperatura venga mantenuta sotto controllo e in condizioni standard (dato che i valori della conduttività sono tabulati); se ciò non è possibile, dobbiamo correggere tale temperatura; molti conduttimetri

Temperature Compensation for Conductivity Increase with Temperature

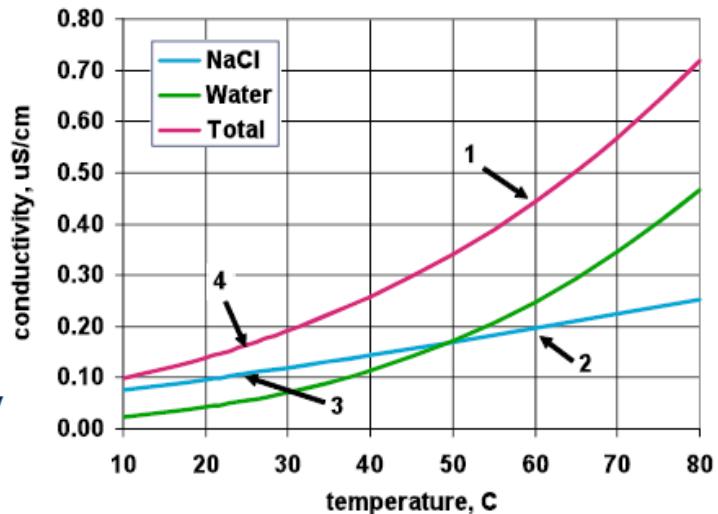


Cella conduttimetrica a immersione: vengono utilizzati elettrodi di grafite o di acciaio inossidabile, con parti isolanti in resina.

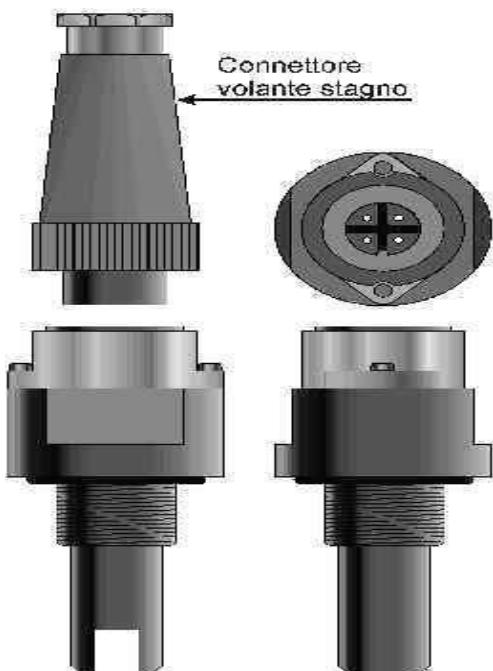


Sensori Toroidali:
vengono utilizzati all'interno di soluzioni

acide o basiche, ovvero soluzioni con alta conducibilità. Questo perché se immergessimo dall'inizio gli elettrodi, la soluzione, essendo corrosiva e viscosa, li degraderebbe. Il sensore toroidale è basato sulla legge di induzione magnetica di Faraday; presenta due avvolgimenti metallici a spirale, isolati elettricamente, immersi nella soluzione. Uno dei due è



sono in grado di farlo, con le seguenti informazioni: temperatura di riferimento; temperatura attuale; valore del coefficiente di temperatura, assumendo che l'intervallo fra la T attuale e quella di riferimento sia piccolo tale da assumere lineare la dipendenza della conduttività rispetto alla temperatura.



attraversato da corrente alternata e genera un campo magnetico; un flusso di soluzione attraversa il centro dei due avvolgimenti. La tensione indotta nel secondo avvolgimento è proporzionale alla resistenza della soluzione.

METODI POTENZIOMETRICI: si basano sulla misura della differenza di potenziale in assenza di corrente che scorre. Abbiamo tre dispositivi:

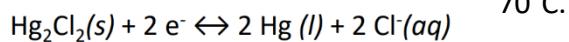
- Un elettrodo di riferimento, il cui valore è noto
- Un elettrodo indicatore, il cui valore dipende dalla concentrazione dell'analita
- Un voltmetro, per misurare la differenza

È necessario che non scorra corrente quando effettuiamo la misura della forza elettromotrice, dato che la concentrazione delle specie presenti devono rimanere costanti. Ovviamente essendo l'elettrodo di riferimento a potenziale noto e costante, la differenza di potenziale dipende solo dalle specie che sono coinvolte nell'elettrodo indicatore.

Elettrodi combinati: sono una classificazione di cella potenziometrica; in questo caso l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di misura risiedono nello stesso supporto, chiamato **sonda potenziometrica**.

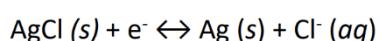
Elettrodi di riferimento: vengono scelti SCE (calomelano, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}/\text{KCl}$), o l'**SSC** ($\text{AgCl}/\text{Ag}/\text{KCl}$). In generale l'elettrodo di riferimento deve essere **robusto, facile da montare, a potenziale noto e indipendente dalla concentrazione delle specie**.

- **Calomelano:** in questo caso il potenziale dipende solo da $[\text{Cl}^-]$; per questo motivo è necessario che la concentrazione di KCl sia nota. Solitamente viene utilizzata una soluzione satura. Viene utilizzato a massimo 70°C .

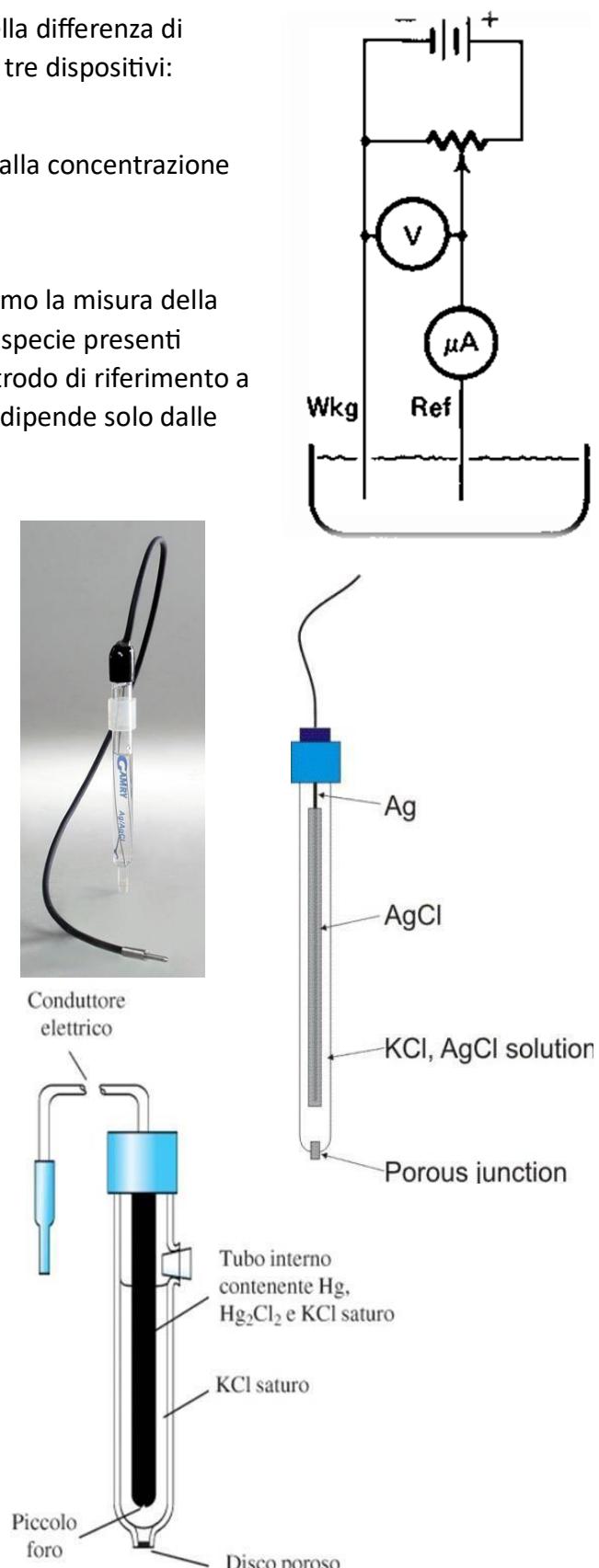


$$E = E^\circ - 0.05916 \log [\text{Cl}^-] \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

- **Elettrodo ad argento (SSC):** il potenziale dipende solo da $[\text{Cl}^-]$, mantenuta costante dalla presenza di KCl. normalmente si utilizza una soluzione satura di KCl; viene utilizzato a una temperatura maggiore di 70° .



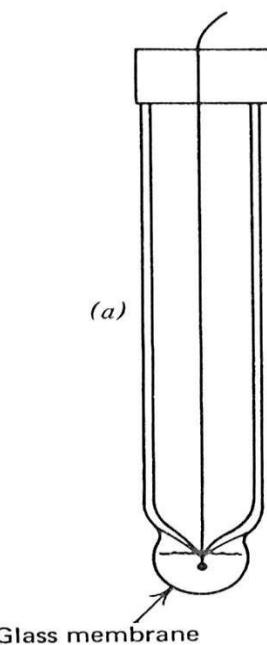
$$E = E^\circ - 0.05916 \log [\text{Cl}^-] \text{ a } 25^\circ\text{C}$$



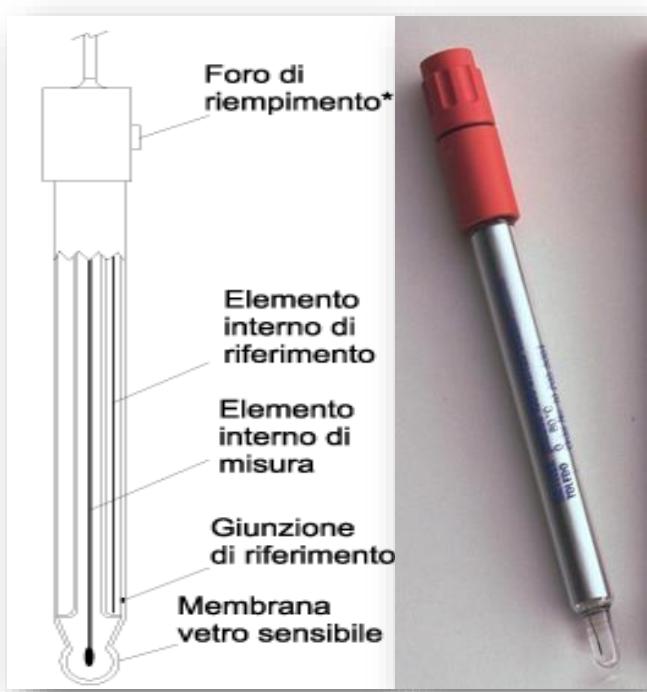
Elettrodi indicatori:

- **Elettrodo a vetro:** è l'elettrodo a membrana più usato, idoneo per la misura del pH. È costituito da un tubo di vetro che termina con una sottile membrana di un vetro speciale, con forma a bulbo, che può scambiare ioni H^+ con la soluzione in cui è immersa. Si crea dunque una differenza di potenziale tra la parte interna e quella esterna, detta **potenziale di membrana Em.**

$E_m = k + S^* \cdot \log \frac{[H^+_{esterno}]}{[H^+_{interno}]}$ Dove k è detto potenziale di asimmetria della membrana. Esiste anche quando le due soluzioni hanno lo stesso pH; varia col tempo e con lo stato di usura dell'elettrodo. Per misurare il pH di una soluzione viene utilizzato con l'elettrodo di riferimento SSC. Il corpo dell'elettrodo può essere di vetro o di plastica.



Corpo in vetro



Corpo in plastica

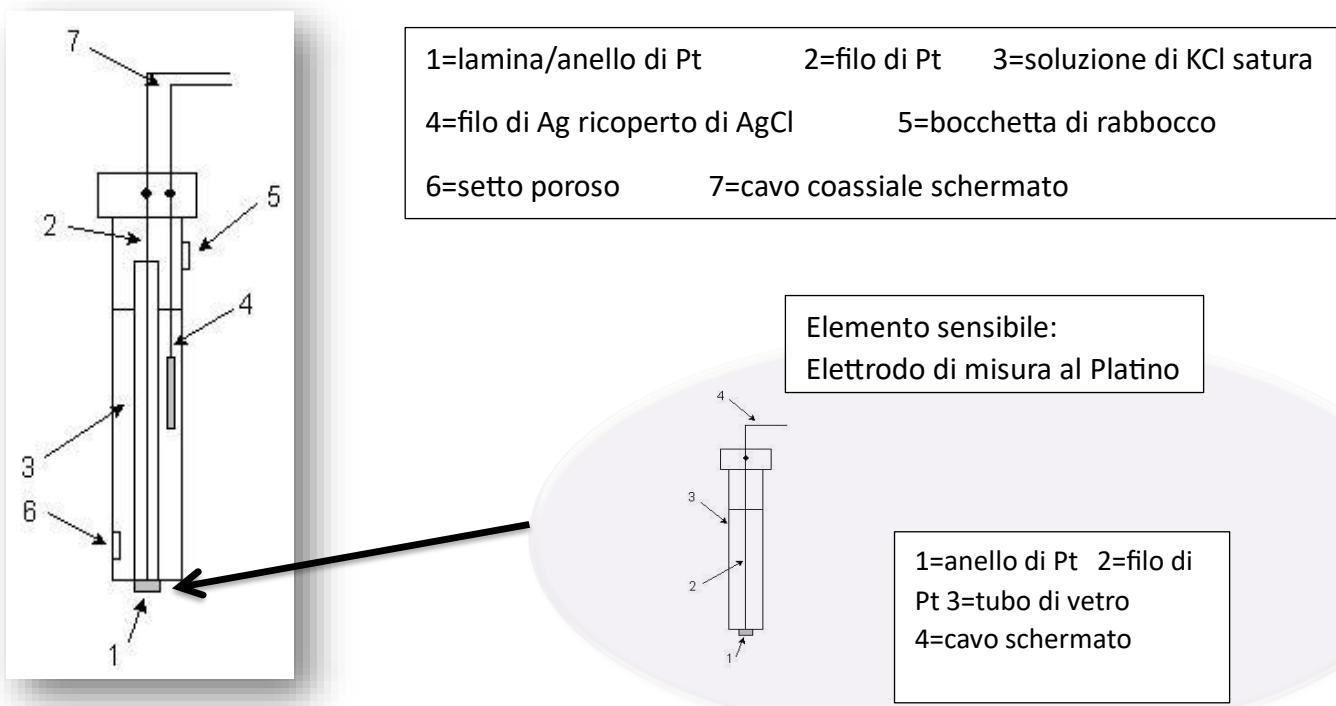


Manuale d'uso: viene fornito dal produttore, e contiene le operazioni più idonee da compiere sullo strumento.

Calibrazione dell'elettrodo (a vetro): Viene effettuata attraverso tre soluzioni tampone: Buffer pH 4, Buffer pH 7, Buffer pH 9. La prima fase è quella della **preparazione del buffer:** è necessario dunque avere soluzioni pronte all'uso, e miscele di polveri per la soluzione tampone. Nel secondo step si ha la **misurazione della temperatura e l'inserimento dei dati** nell'analizzatore.

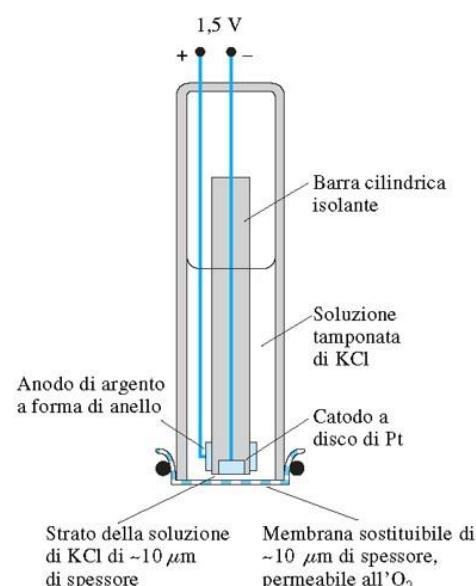
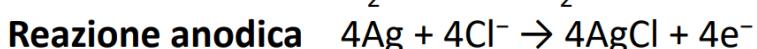
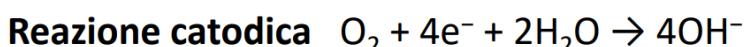
Pulizia: in generale viene sparato **un getto d'acqua** per pulire la membrana vetrosa. Se sono **presenti dei residui inorganici**, è necessario eliminarli tramite **un baffo di cotone bagnato** in una soluzione 0.1M di HCl, e successivamente lavarlo in acqua prima della calibrazione. Se abbiamo un **residuo organico grasso**, è necessario pulire il vetro con **un baffo di cotone bagnato in un detergente non ionico**, e risciacquare. Se è ancora oleoso, è necessario immergere l'elettrodo per un paio d'ore in una soluzione 0.1M di HCl, e risciacquarlo. La pulizia dell'elettrodo può avvenire anche tramite macchinari.

Elettrodi per misura del potenziale redox ORP: è un elettrodo combinato Pt/SSC o SCE



Sensori Voltammetrici e amperometrici: si basano sulla costruzione di celle elettrolitiche, applicazione di un potenziale ad un elettrodo immerso in una soluzione, e misura della corrente.

Elettrodo di Clark: sensore per la determinazione dell'ossigeno dissolto in soluzione acquosa. La cella è formata da un catodo di Pt, e un anodo di AgCl/Ag, immersi in una soluzione di KCl. La cella presenta una giunzione con l'ambiente in una membrana gas/permeabile di PTFE o PE. Ai capi degli elettrodi viene applicata una differenza di potenziale tra i 600 e gli 800 mV, tale da portare il catodo in condizioni di **sovratensione di diffusione**. Il galvanometro misura la **corrente limite di diffusione**, ovvero il valore per il quale il catodo si trova in tali condizioni. Attraverso una retta di calibrazione si ricava il valore dell'ossigeno dissolto.

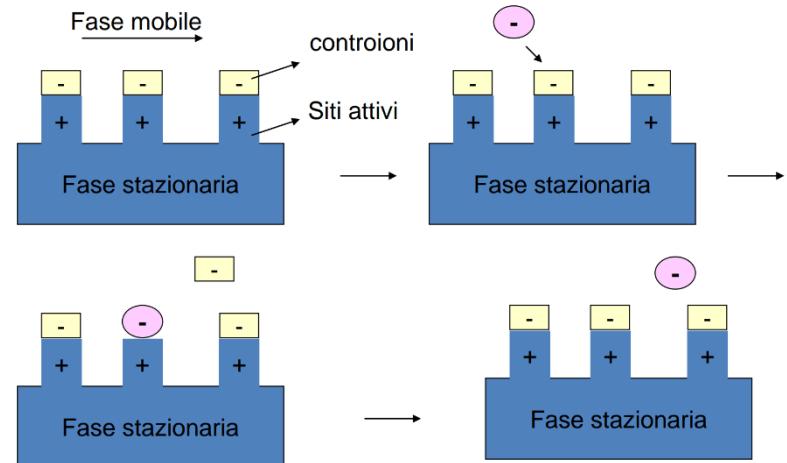


GASCROMATOGRAFIA

CROMATOGRAFIA: inventata dal botanico russo Tswett; la utilizzò descrivendo la separazione della clorofilla da altri pigmenti vegetali, ottenuta ponendo delle foglie verdi a contatto con una colonna di vetro, contenente particelle di argilla, e facendo partire attraverso la colonna un solvente organico. Il campione si separava in bande di diverso colore, ciascuna delle quali percorreva la colonna con diversa velocità. La **cromatografia**, dunque, è una **tecnica di separazione basata sulla migrazione differenziata delle sostanze da separare attraverso due fasi immiscibili fra di loro**. Una **fase** è quella **stazionaria**, ovvero fissa, e può essere un solido, o un liquido supportato da un solido, o un gel. L'altra fase è la **fase mobile**, rappresentata da un liquido o da un gas, che fluisce in modo continuo attraverso la fase stazionaria. La separazione è dovuta all'**effetto della distribuzione dei soluti** fra la fase stazionaria e quella mobile, e dall'**effetto di trascinamento dei soluti da parte della fase mobile**, che avviene con velocità inversamente proporzionale all'affinità per la fase stazionaria dei componenti della miscela.

Le tecniche cromatografiche vengono classificate in base al **meccanismo di separazione**:

- **Adsorbimento:** la fase stazionaria è un solido in granuli, di solito un composto inorganico o un polimero organico, la fase mobile può essere un liquido o un gas. Sulla superficie porosa dei granuli si trovano dei siti attivi che possono stabilire legami deboli con le molecole della miscela.
- **Ripartizione:** la fase stazionaria è un liquido supportato da un solido, in cui le sostanze da separare sono più o meno solubili. La fase mobile è rappresentata da un gas o un liquido necessariamente immiscibile con la fase stazionaria. Durante la eluizione (processo per il quale una sostanza viene rilasciata in soluzione da una fase che l'aveva adsorbita), le molecole si ripartiscono dinamicamente nelle due fasi, a seconda delle loro caratteristiche chimiche.
- **Scambio ionico:** la fase stazionaria è costituita da macromolecole con siti attivi ionizzati, i cui controioni possono essere scambiati con ioni di carica dello stesso segno della fase mobile. Durante la eluizione gli ioni della fase mobile vengono separati in base alla loro affinità;
- **Esclusione:** viene utilizzata per la separazione di macromolecole; la fase stazionaria è un gel con pori di dimensione variabile. Le molecole dell'analita di una determinata dimensione entrano nei pori, dove permangono per un certo periodo di tempo. Le molecole troppo grandi però vengono escluse dai pori, e perciò escono dalla colonna in tempi brevi;

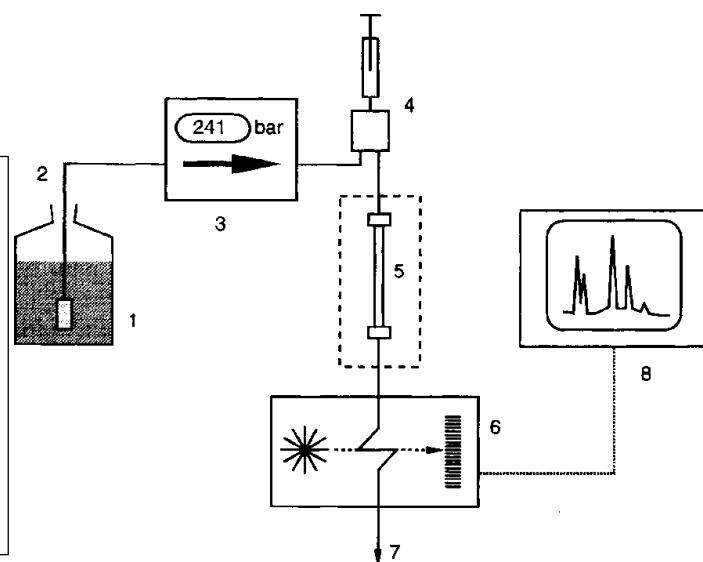


TECNICHE CROMATOGRAFICHE:

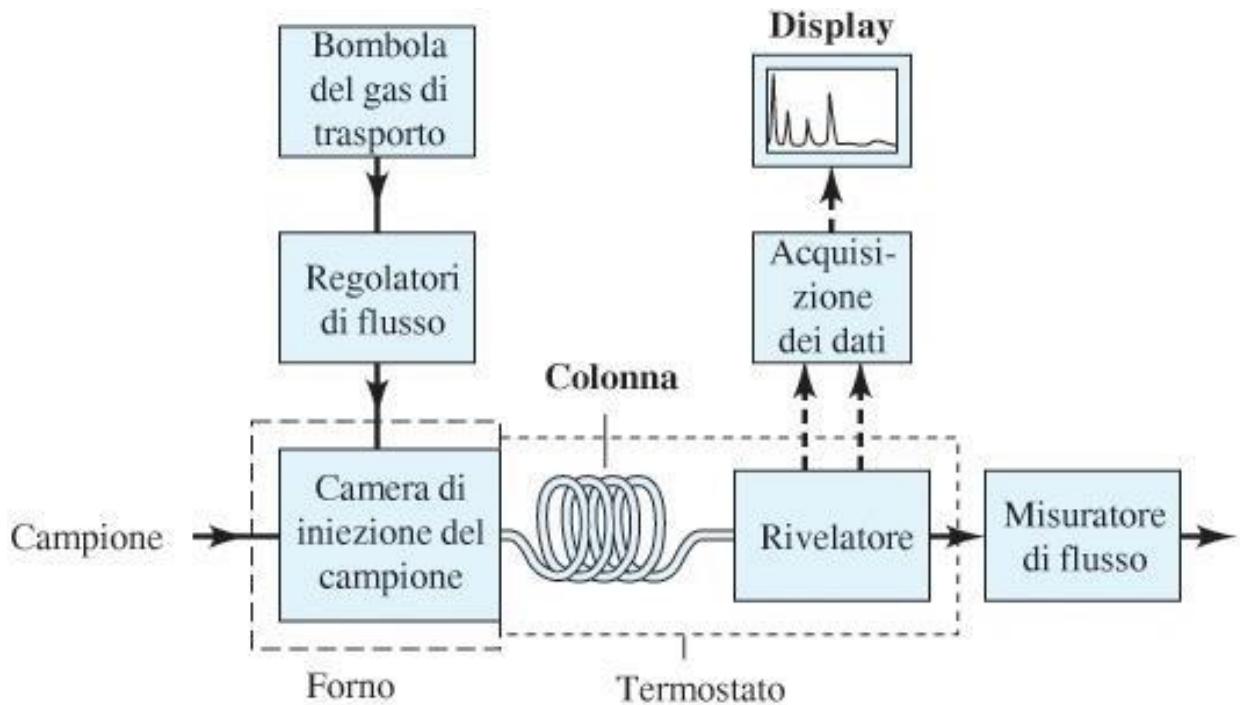
- Cromatografia planare: la fase stazionaria è distribuita su una superficie piana; le principali tecniche sono la cromatografia su strato sottile (TLC), e la cromatografia su carta.
- Cromatografia in fase liquida su colonna a bassa pressione: utilizzata per separazione di miscele a scopo preparativo;
- Cromatografia in fase liquida su colonna ad elevata prestazione (HPLC): utilizzata per la identificazione e la quantificazione di analiti. →



Colonne HPLC
1=Fase eluente;
3=sistema di pompaggio; 4=sistema iniezione campione;
5=colonna cromatografica;
6=detector; 7=scarico;
8=sistema acquisizione dati



- Gascromatografia (GC): ampiamente utilizzata per identificazione e quantificazione delle molecole volatili;



In generale il processo dello studio cromatografico su colonna è riassumibile in tre parti:
inserimento della fase eluente (fase mobile) all'interno della colonna dove è contenuta la fase stazionaria; la separazione delle molecole e il recepimento da parte del detector; l'analisi dei dati raccolti dal rilevatore.

Aspetti teorici della cromatografia: nel passaggio della fase mobile attraverso la colonna, ogni componente X di una determinata miscela di composti si distribuisce fra fase stazionaria (s) e fase

mobile (m); fissate le condizioni operative ed effettuata l'introduzione di una quantità finita di miscela, nell'eluente in uscita appaiono separatamente i vari componenti X a tempi diversi (tempi di ritenzione) misurati dall'istante in cui è stata inserita la miscela. Le due caratteristiche del processo cromatografico sono:

MIGRAZIONE DIFFERENZIALE: è strettamente legata alla differenza nei tempi di ritenzione di soluti diversi (selettività); infatti la velocità di migrazione lungo la fase stazionaria risulta essere differente per ogni specie. La velocità dipende dalla frazione di molecole che si trova nella fase mobile in ogni istante. La migrazione differenziale dipende dall'equilibrio di distribuzione di ogni analita; i fattori che la influiscono sono la composizione della fase mobile, la composizione della fase stazionaria, e la temperatura.

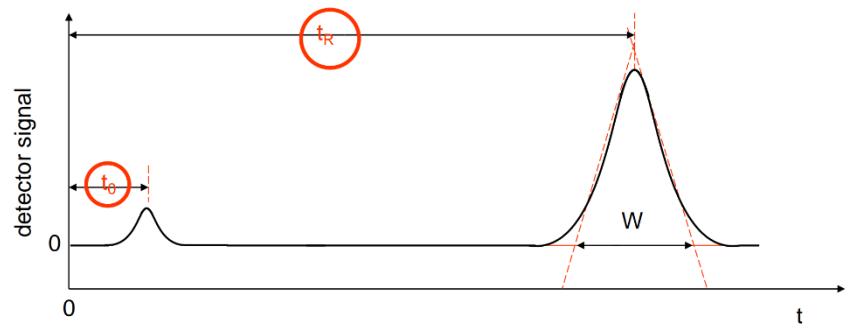
Coefficiente di partizione: è il parametro determinante affinché si abbia la separazione delle specie. Esprime la costante di equilibrio termodinamico K_d , ovvero il rapporto tra la concentrazione molare dell'analita X nella fase stazionaria e nella fase mobile, ad una determinata temperatura:

$$K_d(X) = \frac{C_s}{C_m}$$

Cromatogramma e grandezze in uso:

CROMATOGRAMMA E GRANDEZZE IN USO

- **Tempo di ritenzione (t_R):** tempo necessario per ad un soluto per eluire da un'estremità all'altra della colonna.
- **Tempo morto (t_0):** tempo di ritenzione di un soluto che non è trattenuta dalla fase stazionaria e pertanto fluisce alla stessa velocità della fase mobile.
- **Volume di ritenzione (V_R):** volume di fase mobile necessario per eluire il soluto da un'estremità all'altra della colonna
- **Volume morto (V_0):** volume di ritenzione di un soluto non trattenuto dalla fase stazionaria. Esso coincide con il volume di fase mobile che occupa la colonna (volume vuoto).



V_R e t_R sono proporzionali tra di loro attraverso il flusso della fase mobile F (volume in unità di tempo ml/min):

$$V_R = t_R \times F$$

- **Fattore di capacità (k'):** parametro più utile per descrivere la velocità di migrazione del soluto lungo la colonna;

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

Tale fattore esprime un **tempo di ritenzione relativo** al segnale dell'eluente, e permette di confrontare due colonne differenti nelle quali il soluto non si comporta allo stesso modo. Il fattore di capacità viene espresso anche come il rapporto fra il numero di moli della fase stazionaria e il numero di moli della fase mobile:

$$k' = \frac{n_s}{n_m}$$

In aggiunta abbiamo anche un legame fra la K_d e la k' :

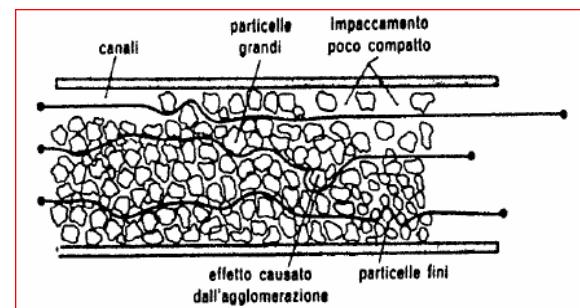
$$k' = K_d \cdot \frac{V_s}{V_M}$$

ALLARGAMENTO DELLA BANDA: il processo cromatografico comporta anche un allargamento della banda del soluto, rispetto alla sua larghezza iniziale all'atto dell'introduzione nell'eluente in flusso. L'entità dell'allargamento è in funzione del tempo nel quale il soluto scorre nella colonna. Maggiore è il tempo di ritenzione, maggiore è l'allargamento della banda. Questo effetto è dovuto alla diversa velocità di migrazione delle molecole del soluto, per effetto di fattori fisici e cinetici. Tali fattori sono:

- Percorsi multipli;
- Diffusione longitudinale;
- Trasferimento di massa in fase mobile,
- Trasferimento di massa in fase stagnante
- Trasferimento di massa in fase stazionaria.

Abbiamo dei metodi per ottimizzare il processo cromatografico:

- **Fattore di efficienza:** l'efficienza di una colonna è definita dalla forma e la dimensione dell'allargamento dei picchi cromatografici. Per comprendere fino in fondo il fattore di efficienza vi sono due concetti fondamentali:
 - A) **Altezza equivalente di un piatto teorico (HETP):** è un tratto di colonna nel quale si realizza una condizione corrispondente ad uno stato di equilibrio (condizione reversibile di partizione). In questa zona è come se la fase mobile fosse ferma. I fattori che contribuiscono a tale valore sono:
- **EDDY DIFFUSION:** rappresenta la tortuosità dei cammini non equivalenti dell'eluente; in colonne capillari il fenomeno è assente; è descritta dall'equazione: $H_e = 2 d_p \cdot \lambda$
- dove λ =costante legata all'impaccamento della colonna;
 d_p =diametro delle particelle di fase stazionaria. La diffusione microvorticosa risulta essere indipendente dalla velocità lineare media di flusso della fase mobile;
- **DIFFUSIONE LONGITUDINALE:** fenomeno di diffusione del soluto nella fase mobile per la presenza di gradienti di concentrazione; è descritta dall'equazione:

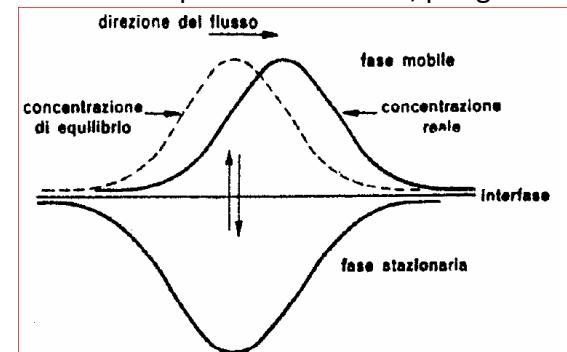


$$H_d = 2 \gamma \frac{D_m}{V}$$

Dove γ =coefficiente dipendente dalla distribuzione delle particelle di fase stazionaria (fattore di ostruzione); D_m =coefficiente di diffusione di soluto della fase mobile; v =velocità lineare media di flusso della fase mobile; la H_d risulta essere di scarsa importanza nella LD, in quanto la diffusione nei liquidi è relativa; risulta essere molto importante nella GD, per gli elevati valori dei coefficienti di diffusione dei gas;

- RESISTENZA AL TRASFERIMENTO DI MASSA TRA LE FASI:

effetto cinetico legato alla velocità di scambio delle molecole di soluto fra fase mobile e fase stazionaria. Tale scambio è controllato dai coefficienti di diffusione dei soluti entro tali fasi; è proporzionale al flusso mobile. Due casi:



Trasferimento di materia in fase mobile:

$$H_m = \Omega d_p^2 \frac{v}{D_m}$$

Dove Ω =fattore dipendente dal diametro della colonna ($=d_c^2$); d_p =diametro delle particelle di fase stazionaria; v =velocità lineare media di flusso della fase mobile; D_m =coefficiente di diffusione del soluto nella fase mobile;

Trasferimento di materia in fase stazionaria:

$$H_s = Q U d_{liq}^2 \frac{v}{D_s}$$

Dove Q =fattore dipendente dalla forma e tipo delle particelle della fase stazionaria; U =costante relativa alla velocità di migrazione del soluto dalla fase stazionaria alla fase mobile; d_{liq} =spessore di rivestimento del liquido depositato sul supporto solido; D_s =coefficiente di diffusione del soluto nella fase stazionaria; v =velocità lineare media di flusso della fase mobile;

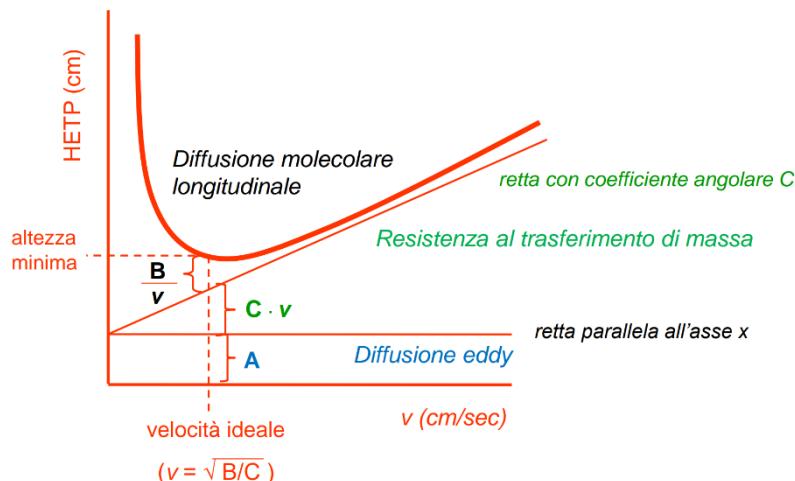
Dai contributi fisici e cinetici, ora si ottiene la equazione complessiva dell'HETP:

$$HETP = H_e + H_d + H_m + H_s = 2d_p \lambda + 2\gamma D_m/v + \Omega d_p^2 v/D_m + Q U d_{liq}^2 v/D_s$$

Ponendo $A = 2d_p \lambda$; $B = 2\gamma D_m$; $C = \Omega d_p^2 / D_m + Q U d_{liq}^2 / D_s \rightarrow$ otteniamo l'equazione di Van Deemter:

$$HETP = A + B/v + C v$$

Si può dunque graficare l'HETP, in funzione della velocità lineare media di flusso, ottenendo così un'iperbole:



B) **Numero di piatti teorici (N)**: per una colonna di lunghezza L viene definito come:

$$N = \frac{L}{HETP}$$

da cui:

$$HETP = \frac{L}{N}$$

tal numero ci permette di confrontare l'efficienza di due colonne, cromatografiche di lunghezza L

- **Fattore di capacità (k')**: si determina in relazione ai tempi di risposta della colonna e dipende dalla condizione di equilibrio; il soluto nella fase mobile interagisce con la fase stazionaria e si ripartisce dinamicamente fra le due fasi; il valore del suo k' dipende dal tempo trascorso dal soluto all'interno della fase stazionaria.
- **Fattore di selettività (α)**: rappresenta la capacità di un sistema cromatografico di poter distinguere fra loro due sostanze, ovvero la capacità di una colonna di differenziare i tempi di ritenzione di due soluti diversi. È tanto più selettiva tra due soluti quanto è maggiore la loro migrazione differenziale. Il fattore di selettività α è pari a:

$$\alpha = \frac{(t_R)_B - t_0}{(t_R)_A - t_0} = \frac{k'_B}{k'_A}$$

Dati il fattore di efficienza, quello di capacità e quello di selettività, ora possiamo parlare della **RISOLUZIONE**; questa rappresenta la capacità di una colonna di separare soluti diversi, ovvero fornire un cromatogramma nel quale i picchi di soluti compaiono come picchi con profili molto stretti e ben separati fra loro; il fattore di risoluzione di una colonna cromatografica si riferisce ai due soluti più difficilmente separabili; dati i picchi A e B, di ampiezza W_A e W_B , la **risoluzione R** è espressa da:

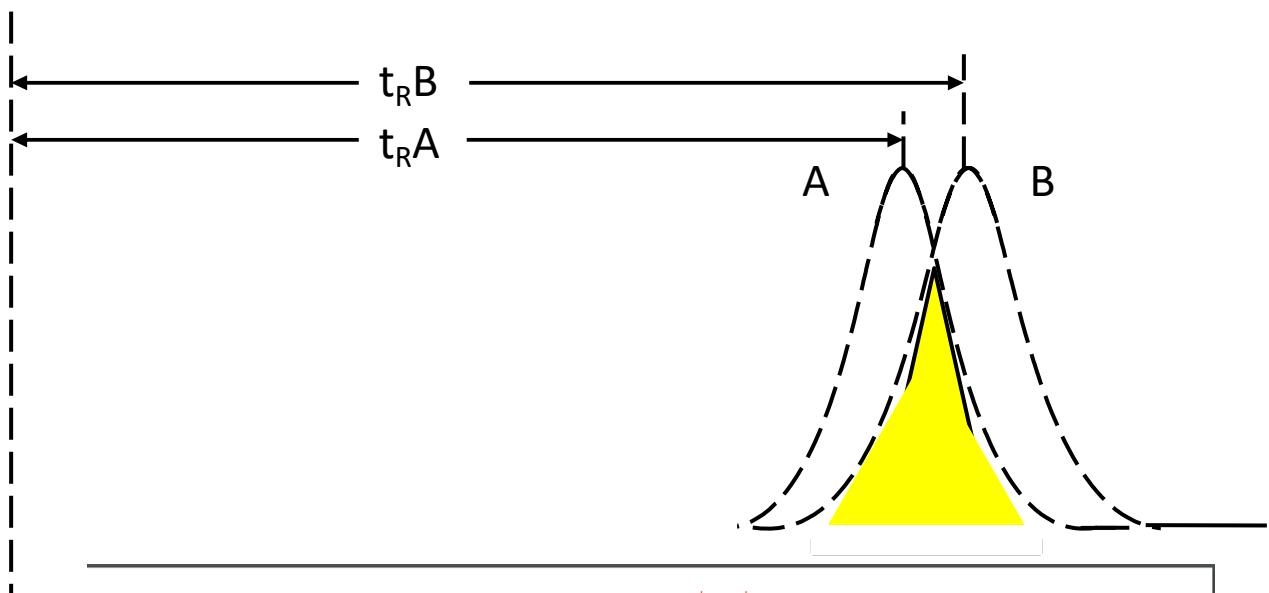
$$R = \frac{2 \Delta t}{(W_A + W_B)} = \frac{2 (t_{RB} - t_{RA})}{2 W} = \frac{\Delta t}{W}$$

In generale, se vogliamo esprimere la dipendenza della risoluzione dai 3 fattori precedenti, abbiamo l'espressione generale:

$$R = \left(\frac{1}{4} \sqrt{N} \right) \left(\frac{\alpha-1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_B}{k'_B + 1} \right)$$

fattore di efficienza	fattore di selettività	fattore di capacità
-----------------------	------------------------	---------------------

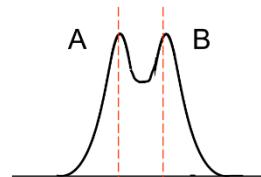
Prendendo un cromatogramma di due componenti A e B nel quale i due picchi chromatografici si sovrappongono, vediamo come varia il grafico al variare dei fattori:



cromatogramma iniziale

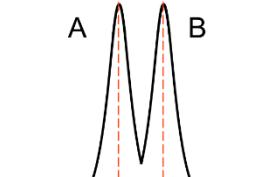
variazione di N

- soluti con gli stessi t_R
- minore allargamento dei picchi



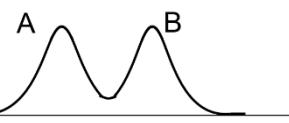
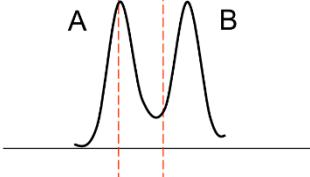
variazione di α

- varia il t_R di un soluto
- stesso allargamento dei picchi



variazione di k'

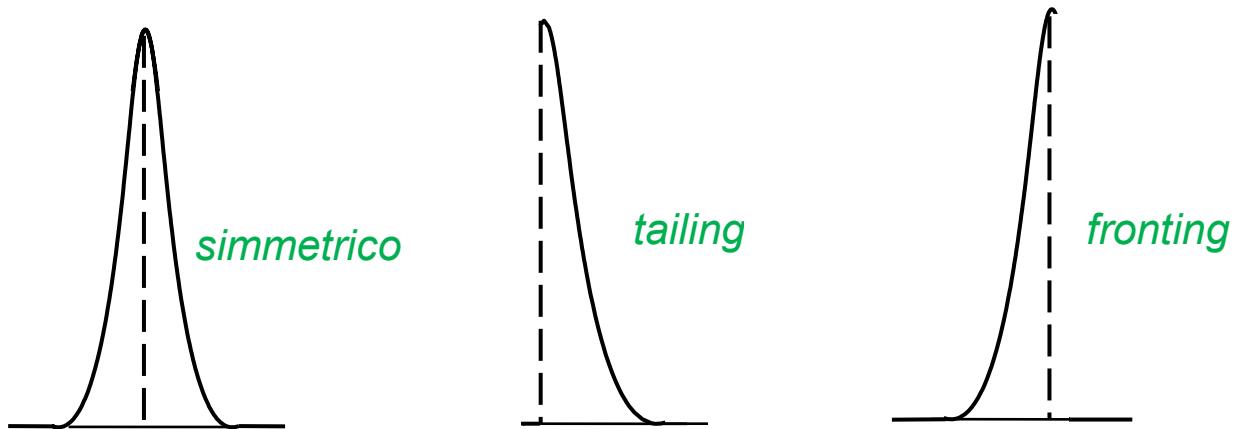
- variano i t_R dei due soluti
- maggior allargamento dei picchi



PICCHI ASIMMETRICI: il cromatogramma può mostrare picchi asimmetrici causati dalla quantità di soluto rispetto alla quantità di fase stazionaria, ovvero al sovraccarico della fase stazionaria; abbiamo due possibili casi:

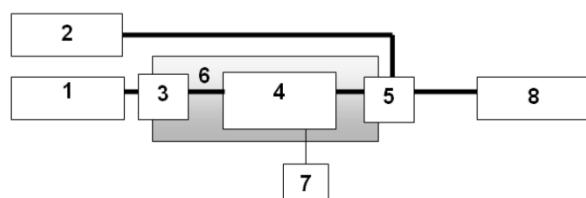
- **Tailing:** buona parte del soluto si lega più stabilmente alla fase stazionaria, producendo una eluizione ritardata di soluto sulla coda del picco; risulta essere più comune.
- **Fronting:** la maggior parte del soluto, per effetto cooperativo, si lega e si slega più velocemente alla fase stazionaria producendo una eluizione anticipata di soluto sul fronte del picco.

per evitare l'asimmetria, si può: 1) ridurre la quantità di campione introdotta (piccoli volumi di soluzione diluita); 2) aumentare la superficie di siti attivi della fase stazionaria (riduzione della sua granulometria)



GASCROMATOGRAFIA

La fase mobile è un gas che fluisce in una colonna in cui è posta la fase stazionaria. La fase mobile funziona solo da gas di trasporto. La condizione necessaria per avere un'analisi gascromatografica su una miscela è che essa sia in grado di passare in fase vapore alla temperatura di lavoro. A seconda della fase stazionaria possiamo avere una gas solido cromatografia (GSC) o una gas liquido cromatografia (GLC).

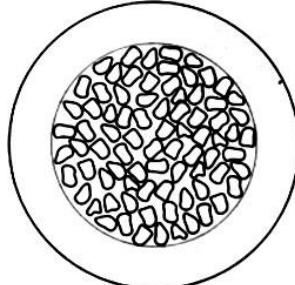


Schema a blocchi di un gascromatografo:

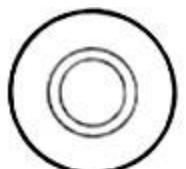
- | | |
|--|--|
| 1) Sistema di alimentazione del carrier (bombola e riduttore di pressione) | 5) Rivelatore |
| 2) Eventuale sistema di alimentazione dei gas per il rivelatore | 6) Camera termostatica |
| 3) Iniettore | 7) Dispositivo per la programmazione della temperatura durante l'analisi |
| 4) Colonna | 8) Raccolta ed elaborazione dati |

COLONNE:

- **Colonne impaccate:** ha una lunghezza di 1-2 m e un diametro interno nell'ordine di qualche millimetro; essa è avvolta a spirale per ridurre l'ingombro; il materiale più utilizzato è l'acciaio inossidabile; per sostanze molto reattive è preferibile una colonna in vetro; vengono realizzate anche in rame; in generale viene riempita con la fase stazionaria, costituita da un supporto inerte di appropriata granulometria. Questo supporto (per GLC) ha la funzione di garantire al liquido di partizione una maggiore superficie di contatto con la fase mobile. Il supporto ideale è costituito da particelle sferiche uniformi, inerti; vengono utilizzati materiali come terre di diatomee, teflon, o microsfere di vetro.
- **Colonne capillari:** più diffuse; lunghe più di 10 metri, il diametro si riduce a qualche decimo di millimetro. Vengono anch'esse avvolte a spirale, e sono realizzate con silice fusa o vetro. Grazie alla loro struttura e lunghezza, esse consentono una più efficiente separazione dei componenti della miscela. Tali colonne vengono classificate in base al riempimento e alla dimensione del diametro. Nelle colonne di diametro inferiore, il liquido di ripartizione viene inserito direttamente sotto forma di microvelo aderente alle pareti della colonna. Viene classificato con la sigla **WCOT**; in quelle a diametro maggiore, il liquido di ripartizione è presente in uno strato di materiale poroso che riveste le pareti interne della colonna. Vengono chiamate **SCOT**; in generale le colonne capillari vengono classificate per il loro diametro come narrow bore (0,25mm), wide bore (0,53mm) e mega bore (0,8 mm).



Impaccata



WCOT
narrow bore



Scot

In generale le colonne capillari risultano essere favorite alle colonne impaccate, dato che in queste ultime, essendo la fase mobile un gas, e avendo una lunghezza della colonna molto lunga, si ha una caduta di pressione del gas. In più, le colonne capillari offrono al gas un canale di passaggio più grande, pur avendo un diametro interno minore. Questo influisce sulla permeabilità della colonna, ovvero la capacità della colonna di farsi attraversare dal gas, senza avere elevate perdite di pressione. Gli altri vantaggi sono: ha un'altezza equivalente di un piatto teorico più piccola; il termine A nell'eq. di Deemter non esiste; il termine C nell'eq. è molto piccolo. In conclusione, una colonna capillare è più efficiente e presenta tempi di risposta più brevi.

FASI STAZIONARIE:

- **GSC:** il meccanismo di separazione è l'adsorbimento; si utilizza tale tecnica per separare principalmente gas permanenti e idrocarburi a basso peso molecolare. Come fase stazionaria sono utilizzati i seguenti materiali: Gel di Silice, Allumina, carbone attivo, Zeoliti;
- **GLC:** liquido di ripartizione: questo dovrebbe avere come caratteristiche: *bassa tensione di vapore* (<10 Pa) per evitare il **bleeding**, fenomeno che causa l'impoverimento della fase liquida trasportata dal gas di trasporto, a causa del passare del tempo. Ciò comporta l'aumento del disturbo del segnale da fondo; per ovviare a ciò, si lega chimicamente la fase

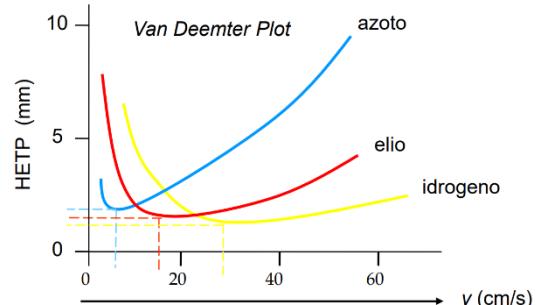
alle pareti della colonna (fase stazionaria legata). *Stabilità chimica* alla temperatura di esercizio; *inerzia chimica*, poiché il liquido deve interagire con i soluti, e non reagire; *proprietà solvente* nei confronti dei soluti, per fornire appropriati valori di k' e α .

Scelta della colonna: devono essere considerati, in questo ordine, i seguenti fattori:

- **La fase stazionaria:** di gran lunga il fattore più importante; la polarità è un'analisi molto importante. Ci basiamo infatti sulla legge che ‘il simile scioglie il simile’, quindi le colonne apolari sono le migliori per i soluti apolari, e vale lo stesso per le polari.
- **Il diametro interno:** a parità di lunghezza della colonna, maggiore è il diametro interno, minore è l’efficienza; viceversa, la capacità di caricamento è direttamente proporzionale al diametro interno. diametri interni piccoli assicurano alta sensibilità, poiché i picchi sono più stretti e la risposta del rilevatore è maggiore.
- **Lo spessore della fase stazionaria:** uno spessore maggiore corrisponde a una capacità di carico maggiore, dunque a una ritenzione maggiore e conseguentemente a una efficienza minore. Per composti altobollenti, vengono utilizzati film sottili; per composti bassobollenti film spessi.
- **La lunghezza:** la risoluzione R dipende dalla radice quadrata dell’efficienza, e quindi dalla lunghezza della colonna. L’aumento della lunghezza comporta l’aumento del tempo di analisi e l’aumento delle perdite di carico.

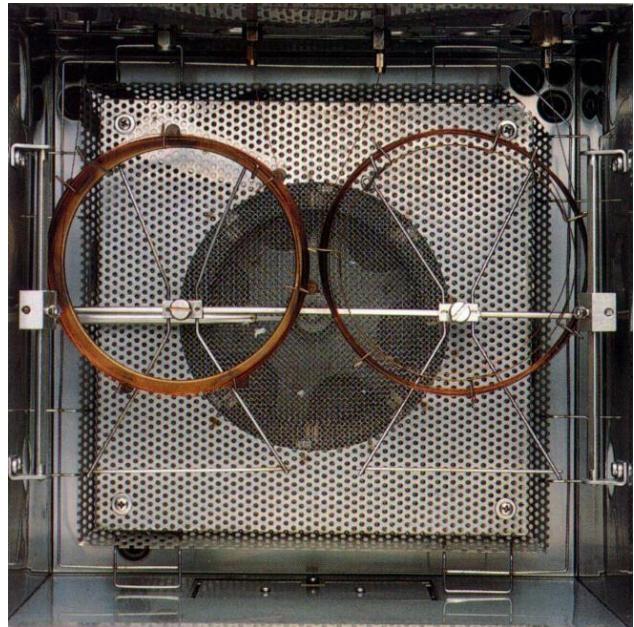
FASE MOBILE: dipende da diversi fattori:

- **Fattore di efficienza (HETP):** per velocità lineari basse, l’ordine di idoneità può essere determinato dai diagrammi di Van Deemter per ciascun gas inerte: $N_2 > He > H_2$; per valori leggermente superiori della velocità di flusso (scelti per ridurre il t_R) la situazione si inverte: $H_2 > He > N_2$;
- **Tipo di detector:** la sensibilità del rilevatore è condizionata dal tipo di gas di trasporto impiegato; per un TCD (thermal Conductivity Detector), il gas inerte migliore è quello che ha una conducibilità termica molto diversa da quella dei soluti: $H_2 > He > N_2 > Ar$;
- **Reattività e sicurezza:** il gas di trasporto non deve reagire con i soluti, e non deve essere pericoloso. Seguendo questa regola l’ordine di idoneità è: $He > N_2 > H_2$

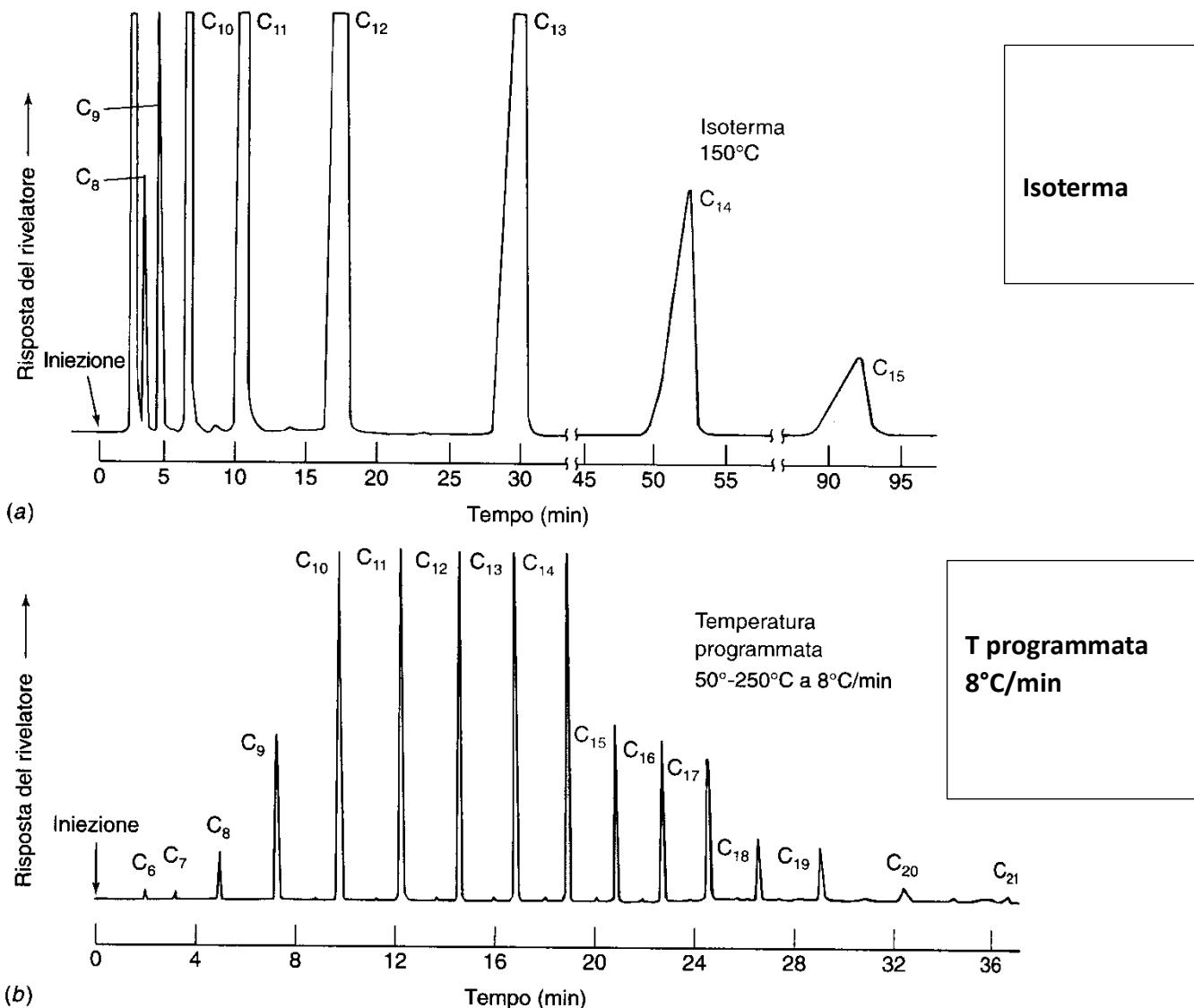


Statisticamente il gas di trasporto più utilizzato nella gascromatografia per colonne capillari è l’elio.

CAMERA TERmostatica: la temperatura della colonna rappresenta un parametro fondamentale per ottenere una buona separazione dei picchi; per questo le colonne devono essere termostatate, in apposite camere entro le quali la temperatura rimanga il più possibile costante. La camera termostatica utilizzata è quella a circolazione forzata d'aria calda; garantisce una stabilità di temperatura nell'ordine 0.1°C. La temperatura massima è 400°C. L'uniformità della temperatura in ogni punto della camera viene garantita da una ventola posta al di sotto di un fondo forato. Un dispositivo permette la programmazione della temperatura all'interno della camera termostatica.



EFFETTO DELLA PROGRAMMAZIONE DELLA TEMPERATURA



FAST GC E ULTRA FAST GC: riducono drasticamente i tempi di analisi, hanno un'elevata risoluzione, forniscono risultati qualitativi molto attendibili. Consentono analisi di composti presenti in sub-tracce.

- Presentano la flessibilità verso i detector purchè ad alta velocità di acquisizione.
- Rampe termiche con notevoli incrementi di temperatura
- Temperatura accurata.
- Flessibilità della temperatura
- Vita media delle colonne maggiore di circa 3 volte

Colonna	GC convenzionale	fast GC	ultra fast GC
diametro interno (mm)	0,25 – 0,32	0,10 – 0,18	0,05
lunghezza (m)	25 - 100	5 - 15	
spessore film (μm)	0,25 – 5,0	0,05 – 0,4	
tempi (minuti)	30 - 180	2 - 30	
gas di trasporto	He, H ₂		H ₂

INIETTORE: è un dispositivo immediatamente prima della colonna, che ha la funzione di introdurre il campione in essa. La temperatura è impostata a seconda dei casi. L'iniezione viene eseguita

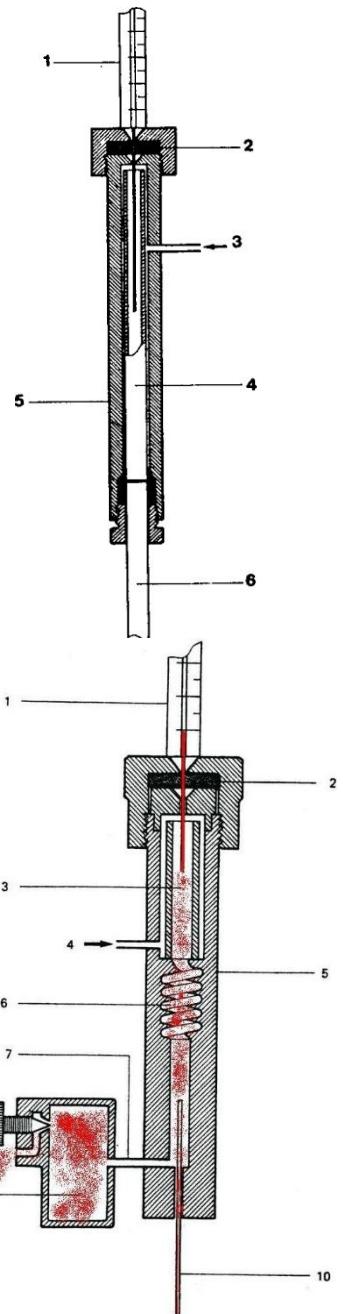
tramite una siringa o tramite apposite valvole, nel caso di campioni gassosi; per campioni liquidi vengono utilizzate siringe di capacità di 1-10 μL . La siringa depone il campione nell'iniettore, che ha geometria diversa a seconda del tipo di colonna (impaccata o capillare). Per i campioni gassosi, si utilizzano siringhe da gas, con pistoni a tenuta, o valvola rotante con loop di riempimento della capacità di 10-200 μL .

- **Iniettori per colonne impaccate:** il campione viene introdotto da una micro-siringa che perfora un setto siliconico. Nel cilindro di vetro che lo accoglie, il campione vaporizza. Il gas di trasporto spinge le molecole vaporizzate all'interno della colonna. →
- **Iniettori per colonne capillari:** è frequente il caso in cui la miscela di composti da analizzare è discolta in un appropriato solvente molto volatile, e tale soluzione è introdotta tramite una micro-siringa, il cui ago perfora il setto siliconico, o viene accolto nella valvola di introduzione. Le colonne capillari riescono ad accettare solo una piccola quantità di sostanza; si ricorre a diverse soluzioni per ottenere la quantità ideale. Con tali iniettori si può lavorare in tre modi:

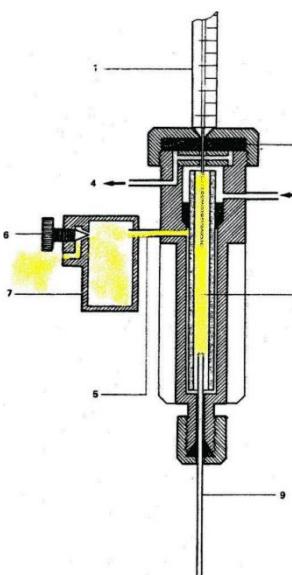
A) **Iniettore split:** il campione è iniettato in una camera di vaporizzazione di vetro; il flusso di gas è elevato e segue tre vie: una parte (*purge line*) lambisce e pulisce il setto siliconico, una parte (*sample line*) trasporta i vapori di campione nella colonna, una parte (*split line*) trasporta i vapori di campione all'uscita del separatore (*splitter*), regolato da una valvola a spillo (*split valve*). Il rapporto fra il flusso del separatore e il flusso della colonna viene chiamato rapporto di splittaggio. Questa tecnica è semplice, è applicabile solo a campioni ad alte concentrazioni. In aggiunta, produce picchi di ottima forma; allo stesso tempo penalizza i soluti con alte temperature di ebollizione, a causa della non linearità dello splittaggio, ovvero lo *split ratio* non è costante per tutti i componenti.

Lo *split ratio* risulta essere di difficile misurazione, poiché dipende da vari fattori (volume iniettato, quantità di soluto, densità...). È particolarmente idoneo operare in condizioni isoterme e ad elevate temperature del forno.

B) **Iniettore splitless:** il campione è introdotto in una camera di vaporizzazione di vetro, con la valvola dello splitter chiusa. Il trasferimento del soluto risulta essere lento e avviene con una miscelazione con il solvente. Inizialmente è aperta solo la *purge line*, successivamente la *split line* viene riaperta, per far fluire velocemente verso l'altra parte della colonna. Durante l'iniezione la temperatura del forno deve essere mantenuta a valori bassi per mantenere l'intrappolamento freddo dei componenti volatili in entrata; in più osserviamo anche l'**effetto solvente**, ovvero l'aumento della concentrazione



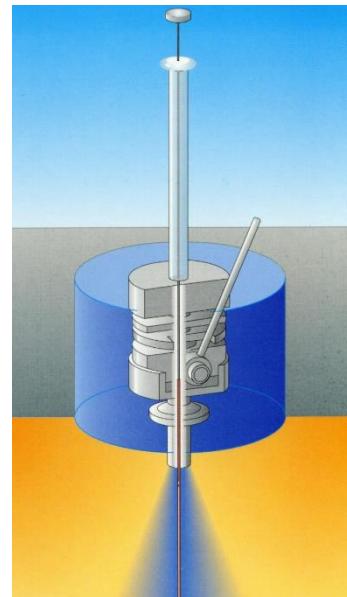
1. Siringa; 2. setto poroso; 3. zona di evaporazione del campione; 4. ingresso del carrier; 5. corpo dell'iniettore, termostatato; 6. camera di miscelazione; 7. spurgo (vent); 8. valvola di regolazione dello spurgo; 9. polmone; 10. testa della colonna capillare.



dei soluti causato dalla condensazione del solvente (deve essere scelta un'apposita temperatura). L'efficienza del metodo *splitless* dipende dalla scelta del gas di trasporto e dalla durata dello *splitless period*. Ha maggiore sensibilità e precisione della tecnica split ed è anche applicabile a campioni a bassa concentrazione di soluti.

Esistono degli iniettori che riescono ad utilizzare alternativamente le due tecniche, grazie all'utilizzo di alcune valvole. Se si ha la versione split, la valvola di spurgo è aperta durante l'iniezione e si ha solo una piccola parte della miscela che entra in circolo; nella versione splitless la valvola di spurgo è chiusa nel periodo di iniezione, e la miscela entra in colonna con il solvente. Gran parte del solvente tende a rimanere nella camera di vaporizzazione, e verrà eliminato quando la valvola di spurgo sarà aperta.

- C) **Iniettore on-column:** prevedono un setto o una valvola di introduzione manuale, che accoglie l'ago della siringa in un canale dell'ago. Tale valvola viene aperta quando viene introdotta la siringa, e viene chiusa subito dopo la sua estrazione. La miscela di soluti entra nel glass liner con l'iniettore mantenuto a temperatura ambiente. Successivamente si ha il riscaldamento dell'iniettore per avere l'evaporazione del solvente e la vaporizzazione degli elementi del campione, che vengono trasportati nella colonna. Tale tecnica è utile nell'analisi di sostanze termolabili in soluzioni diluite.
- D) **Iniettore PTV:** ha i vantaggi delle tre tecniche precedenti. Il campione viene iniettato in un inserto freddo. La temperatura poi viene aumentata per ottenere la vaporizzazione. L'utente programma i tempi di splittaggio e la temperatura per ottenere l'equivalente del trasferimento split o splitless. È il sistema migliore per l'introduzione del campione. Vantaggi: nessuna discriminazione nell'ago, discriminazione dell'iniettore minima, nessuna necessità di siringhe speciali, possibilità di volumi di iniezione elevati, eliminazione dei solventi e altri componenti a basso punto di ebollizione.



RILEVATORE: ha la funzionalità di individuare la presenza dei componenti di una miscela all'uscita della colonna. Ogni rilevatore traduce in un segnale elettrico la presenza di una sostanza. Dipende dalla concentrazione del soluto o dalla massa del componente eluita nell'unità di tempo.

- La risposta R di un rilevatore sensibile alla concentrazione del soluto è un picco cromatografico la cui area è proporzionale alla massa del soluto ed inversamente proporzionale al flusso del gas carrier.
- La risposta R di un rilevatore sensibile alla massa del soluto eluita nell'unità di tempo è un picco cromatografico la cui area è direttamente proporzionale alla massa totale del soluto eluito.

Il rilevatore consente la valutazione quantitativa dei componenti eluiti; il rilevatore ideale dovrebbe avere:

- **Sensibilità:** definita come il rapporto fra segnale e analita; dovrebbe fornire un segnale anche per ultra tracce di soluto;

- **Rumore di fondo:** definita come la fluttuazione del segnale che si ha quando nel gas di trasporto non si ha alcuna sostanza; in assenza di soluto il rumore deve essere minimo, in modo da ottimizzare il rapporto signal/noise;
- **Range dinamico lineare (ampio):** che esprime la linearità della risposta del rilevatore in funzione della variazione di quantità di soluto; questa deve essere lineare per ampi intervalli di concentrazione o di massa.
- **Selettività:** deve fornire un segnale soltanto per una classe di soluti (oppure per tutti i componenti);
- **Stabilità:** fornire prestazioni costanti nel tempo.

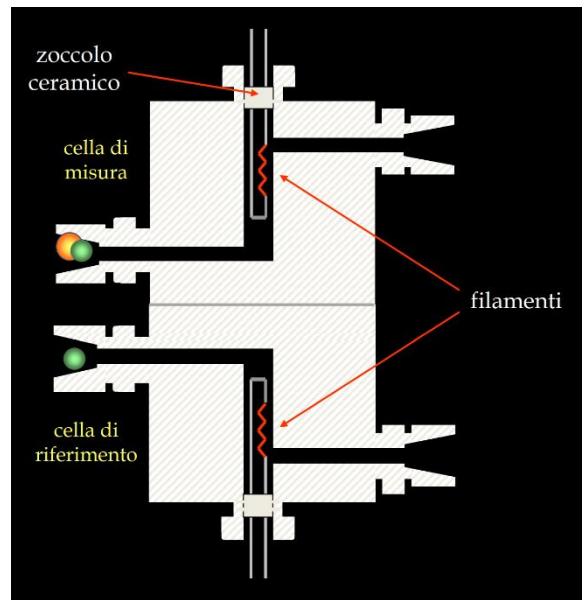
Per quanto riguarda la **selettività**, definiamo i rilevatori **universal**i, cioè in grado di rilevare tutti i componenti della miscela; **selettivi**, ovvero in grado di individuare solo particolari categorie di composti. Un altro parametro importante è il **limite di rilevabilità**, che è la concentrazione di sostanza in grado di produrre un segnale di intensità pari ad almeno il doppio del rumore di fondo.

RILEVATORE A CONDUCIBILITÀ TERMICA (TCD): si basa sul principio che, un gas, fatto fluire su un filamento riscaldato, abbassa la temperatura di quest'ultimo, rimuovendo parte del calore. La quantità di calore rimosso dipende dalla conducibilità del gas e dal flusso. Il corpo del TCD a doppia cella è un blocco metallico di massa ed inerzia termica elevate nel quale sono ricavate due celle. È impostato a una temperatura di 50°C superiore a quella massima della colonna, in modo da evitare fenomeni di condensazione. Nelle due celle (di riferimento e di misura) è posto un filamento di Tungsteno riscaldato elettricamente. Il carrier gas attraversa entrambe le celle; l'effluente della colonna attraversa solo la cella di misura.

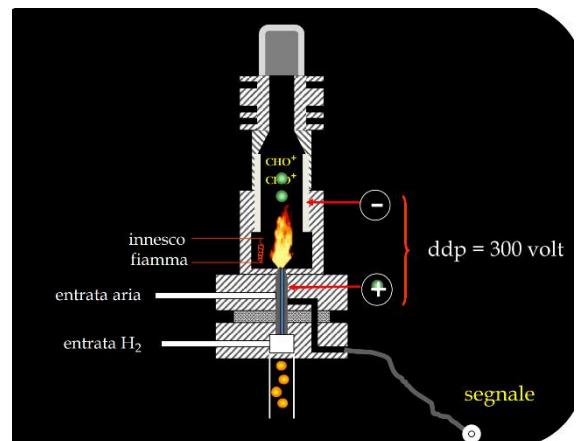
La resistenza del filo aumenta linearmente con la temperatura T_f . L'alimentatore consente di alimentare una corrente 'i' ai filamenti; il calore generato è pari a $R i^2$. Il calore trasferito all'ambiente dipende dalla conducibilità termica del gas, e dalla differenza di temperatura tra il filamento (T_f) e la temperatura del blocco dove è inserito il filamento (T_p). La temperatura del blocco è costante. Il flusso di calore è dunque esprimibile come:

$$R(T_f) i^2 = \lambda K (T_f - T_p)$$

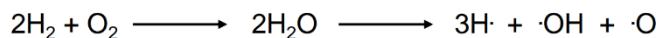
I gas di trasporto più usati nel TCD sono quelli a più elevata conducibilità termica, in modo che la presenza dei soluti produca un abbassamento della conducibilità termica di un gas eluente. Il TCD è universale, presenta una buona stabilità, e una modalità non distruttiva. Il gas di trasporto preferito è l'He, e la temperatura limite è di 450°C. Ha bisogno che la temperatura e il flusso rimangano costanti.



RILEVATORE A IONIZZAZIONE DI FIAMMA: si basa sul principio che una fiamma prodotta dal giusto rapporto combustibile/comburente è popolata da ioni ed elettroni e quindi è un mezzo conduttivo. Il bruciatore è inserito in un sistema costituito da due elettrodi collegati all'ugello stesso della fiamma (anodo +), ed a un cilindro di rete metallica che circonda la fiamma (catodo -). Tra gli elettrodi è applicata una d.d.p. di 300 V, e un elettrometro misura la corrente di ‘ionizzazione della fiamma’.



Se dalla colonna arriva solo il carrier gas (inerte), la fiamma produce radicali liberi dell’acqua:

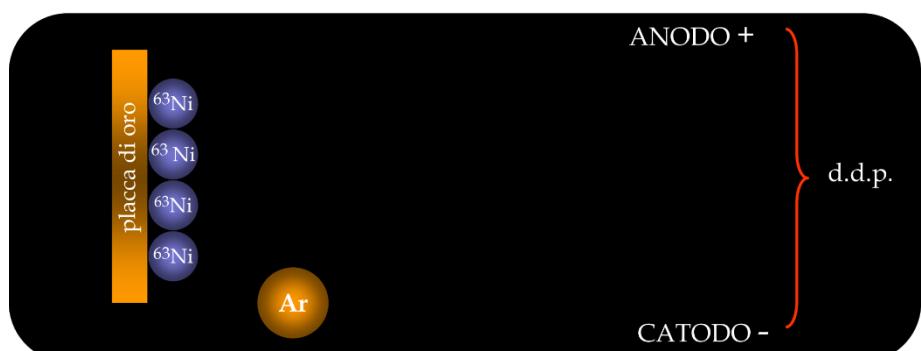


Se il carrier gas trasporta dei soluti organici, la fiamma provoca la loro combustione finale a H_2O e CO_2 , attraverso radicali intermedi $\text{R}\cdot$ e $\text{HC}\cdot$, che si legano con i radicali $\text{O}\cdot$, secondo la reazione:



aumentando la popolazione di ioni positivi ed elettroni nella fiamma, provocando un aumento della corrente di ionizzazione. La risposta del FID dipende dal numero di atomi di carbonio presenti nella molecola. Il FID è universale, presenta un’elevata stabilità, e una modalità distruttiva. I gas di trasporto utilizzati sono N_2 e He e la temperatura limite è 400°C . Ha una sensibilità e un range dinamico maggiori rispetto al TCD. È necessario che il carrier gas sia purissimo. Scarsa sensibilità verso alcuni gruppi funzionali.

RILEVATORE A CATTURA DI ELETTRONI: si basa sulla ionizzazione di sostanze per emissione di particelle β da parte di un debole emettitore. Quando nel detector entra solo il carrier gas (\rightarrow), avviene la ionizzazione con formazione di un plasma di elettroni e cationi, a cui segue la loro migrazione verso il catodo e l’anodo. Si genera dunque una corrente stazionaria all’interno del circuito di misura.

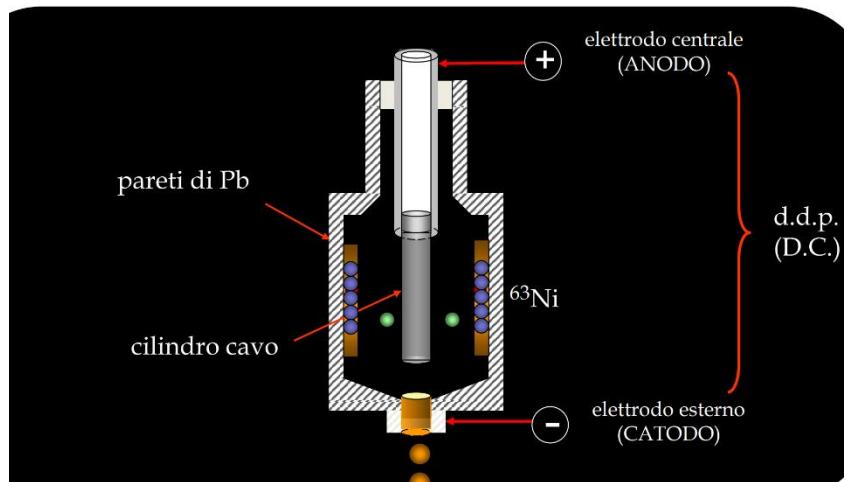


Quando nel detector entra il carrier gas con i componenti del campione separati dalla colonna, se i soluti contengono gruppi elettron-atrattori, avviene una ionizzazione di questi ultimi, in seguito alla cattura di una frazione dei numerosi elettroni presenti nel circuito di misura. La conseguenza è una riduzione della



corrente, che è il segnale rivelatore del soluto. Gli anioni che si formano hanno una mobilità ridotta verso l'anodo (rispetto alla mobilità degli elettroni verso lo stesso anodo), e quindi una conducibilità elettrica talmente modesta da non alterare il valore della diminuzione della corrente dovuta alla cattura degli elettroni.

L'ECD è costituito da un corpo con pareti di piombo, non permeabile alle radiazioni β . L'elettrodo centrale cilindrico (anodo +) è circondato da un cilindro cavo, con parete interna rivestita in parte da una placca d'oro, sulla quale è stata depositata il ^{63}Ni , la parete esterna del rivelatore è l'altro elettrodo (catodo -). Tra i due elettrodi è applicata una d.d.p. che genera corrente elettrica costante.

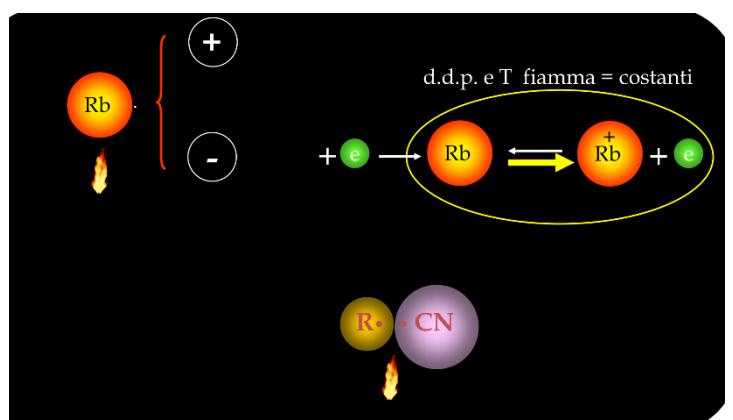


In realtà il fenomeno di ionizzazione e cattura è più complesso: i prodotti della ionizzazione primaria e secondaria sono accelerati dagli impulsi del campo elettrico continuo, acquistando così energia cinetica e producendo una serie di urti che determinano la ionizzazione terziaria da parte dei soluti eluiti dalla colonna. Il saldo di tutti questi fenomeni è la diminuzione della corrente elettrica per effetto della ionizzazione secondaria dei soluti, ma anche un aumento di corrente per effetto della ionizzazione terziaria. Per evitare lo scarso rendimento del rivelatore in termine di range dinamico, la scelta logica è quella di evitare gli effetti della ionizzazione terziaria. Questo obiettivo viene raggiunto in due modi:

- Operando sulla corrente elettrica, trasformando la corrente continua (D.C.), che accelera tutti gli ioni presenti nel rivelatore, in una corrente pulsata (P.C.) a modulazione di frequenza; la durata dell'impulso e l'intervallo degli impulsi devono essere modulati in modo tale da evitare l'accelerazione verso gli elettrodi di tutti gli ioni prodotti dalla ionizzazione terziaria;
- Operando sulla composizione del carrier gas, aggiungendo una sostanza pulitrice che reagisce con gli ioni positivi della ionizzazione terziaria.

In generale l'ECD ha una selettività elevata, una moderata stabilità e una modalità non distruttiva. I carrier gas utilizzati sono N_2 o Ar e la temperatura limite è di 350°C . Ha una sensibilità maggiore dei precedenti rivelatori, ma un range dinamico minore. Ha la necessità che il carrier gas sia purissimo.

RIVELATORE AZOTO FOSFORO (NPD): si basa su una ionizzazione a fiamma in presenza di sali alcalini. La fiamma vaporizza e ionizza Rb, con la formazione di ioni Rb^+ ed elettroni. Gli ioni migrano verso il catodo, dove riformano il sale,

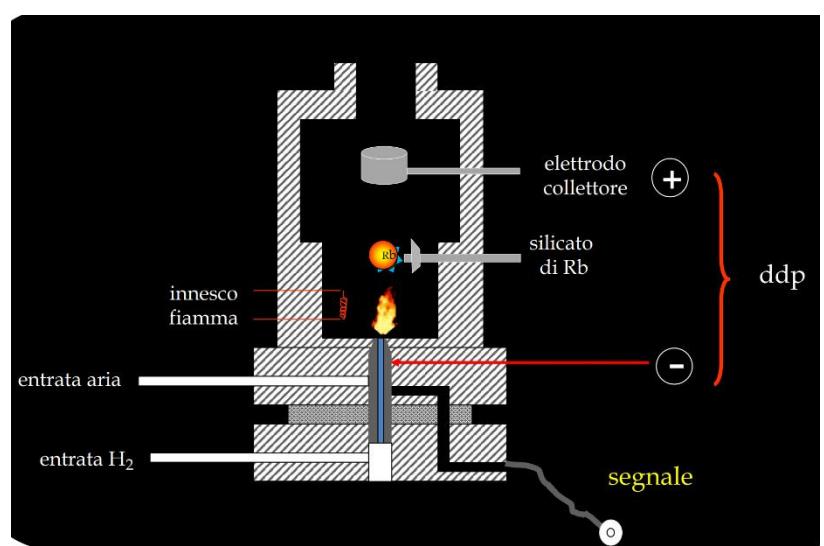


mentre gli elettroni sono attratti dall'anodo. A temperatura e d.d.p. costante si realizza un equilibrio chimico del tipo:

$$\text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + \text{e}^-$$

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

Quando nel rivelatore entrano i soluti che eluiscono dalla colonna, se alcuni di essi contengono atomi N o di P, vengono decomposti dalla fiamma e formano delle specie radicaliche ($\text{CN}\bullet$, $\text{PO}_2\bullet$), che reagiscono selettivamente con ioni Rb^+ presenti nella fiamma, sottraendoli all'equilibrio di ionizzazione del silicato di Rb. Per compiere questo processo abbiamo bisogno di una nuova vaporizzazione e ionizzazione del silicato di Rb. L'effetto complessivo in questi processi è un aumento della corrente elettrica del circuito, cioè il segnale che rivela i soluti. È sostanzialmente uguale al FID, con la differenza rappresentata da un filamento elettrico riscaldato, sul quale è depositata una sferetta di silicato di Rb, e l'elettrodo collettore degli elettroni. In generale l'NPD ha una selettività elevata, una stabilità moderata e una modalità distruttiva. I carrier gas utilizzati sono N_2 o He, e presenta una temperatura limite di 350°C . Presenta gli stessi valori di range dinamico e di sensibilità del FID. È necessario che ci sia un controllo continuo del flusso della fiamma.

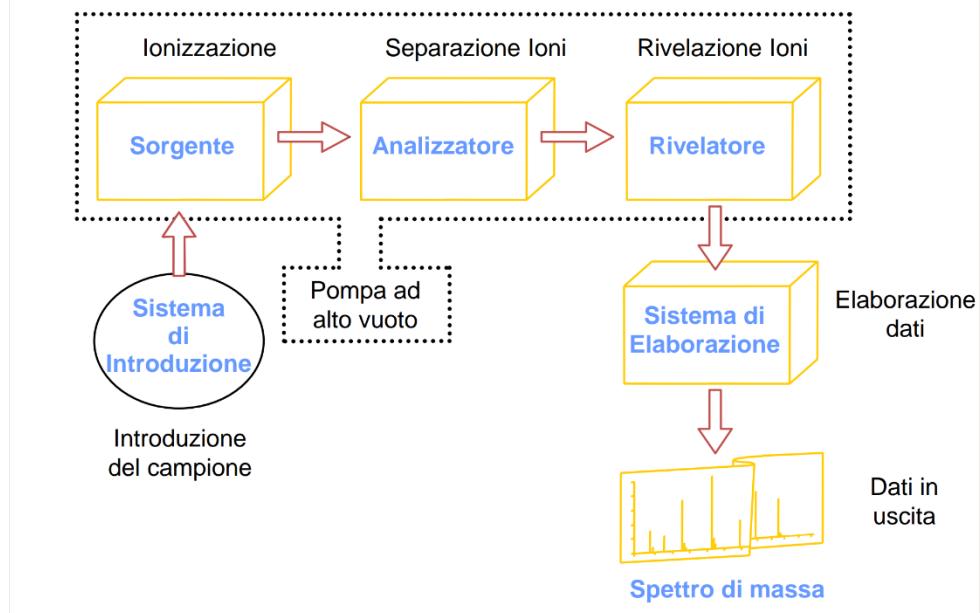


RIVELATORE A FOTOMETRIA DI FIAMMA (FPD): sfrutta la proprietà di composti contenenti zolfo o fosforo di formare specie eccitate che emettono radiazioni caratteristiche, le quali vengono filtrate e raccolte da un fotomoltiplicatore che ne misura l'intensità. Selettività elevata, buona stabilità, modalità distruttiva. Valori di range dinamico e di sensibilità simili al FID.

RIVELATORE A FOTOIONIZZAZIONE: contiene una lampada a scarica che produce forte emissione nell'UV; queste radiazioni provocano la ionizzazione dei soluti, con generazione di specie cariche, e quindi corrente. Selettività elevata, buona stabilità, modalità non distruttiva. Valori di sensibilità uguali al FID, valori di range dinamico maggiori del FID.

SPETTROMETRO DI MASSA: è il rivelatore ideale per la gascromatografia, poiché permette di analizzare picchi in uscita dalla colonna, effettuando sia un'analisi qualitativa che quantitativa, mediante l'analisi dello spettro ottenuto ed il relativo confronto con altri spettri contenuti nelle banche dati. Si basa sulla produzione di ioni da atomi o molecole, i quali sono poi separati in accordo con il loro rapporto **massa/carica (m/z)**, e infine misurati. Lo spettro di massa rappresenta un diagramma di abbondanza ionica relativa in funzione del rapporto massa/carica, inteso come massa molecolare sul numero di cariche elementari presenti. **L'unità di misura** della massa è il **Dalton**, definito come $1/12$ della massa dell'isotopo ^{12}C .

Spettrometro di Massa (MS)



- **Sistema di introduzione:** la formazione di ioni in campione in fase gassosa è necessaria per i processi di separazione e rivelazione dello spettrometro di massa; dunque, se il campione è liquido o solido viene vaporizzato termicamente prima dell'introduzione nella camera ad alto vuoto; per i gas e i liquidi esiste un sistema di introduzione a flusso controllato.

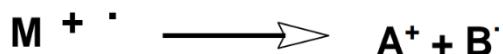
Ionizzazione in fase gassosa: campione in soluzione → campione in fase vapore → ioni in fase gas; il campione deve essere vaporizzato prima della ionizzazione; la ionizzazione può avvenire mediante elettroni, o essere una ionizzazione chimica.

Ionizzazione della fase liquida: campione in soluzione → ioni in soluzione → ioni in fase gassosa; il campione viene vaporizzato dopo la ionizzazione; la ionizzazione avviene attraverso FAB, SIMS, o a pressione atmosferica (API).

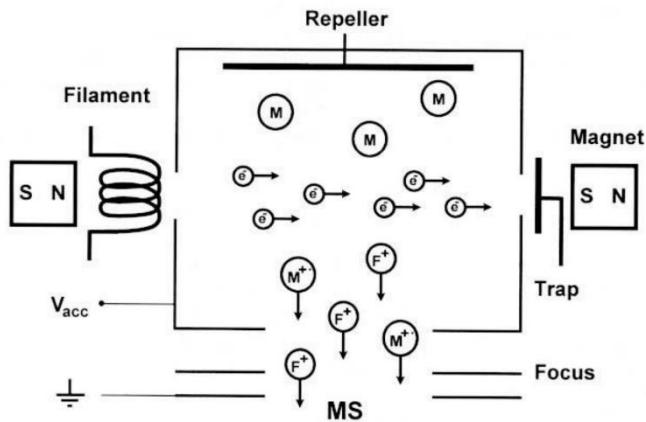
Ionizzazione mediante elettroni (EI): si ha un'interazione con elettroni ad elevata energia (70 eV).



L'eccesso di energia fornito dagli elettroni indebolisce i legami della molecola e ne causa la decomposizione, originando ioni frammento.



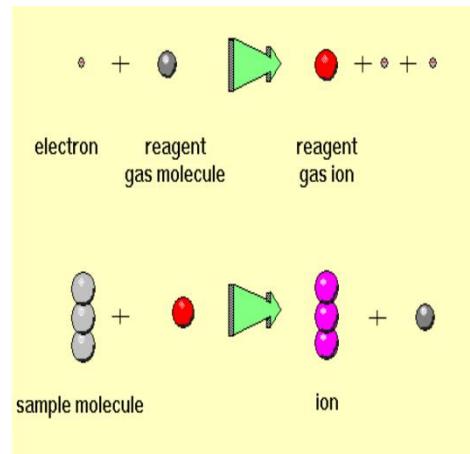
Rappresentazione schematica di una sorgente EI



Vantaggi: spettri ben interpretabili; la frammentazione fornisce informazioni di tipo strutturale; gli spettri sono riproducibili;

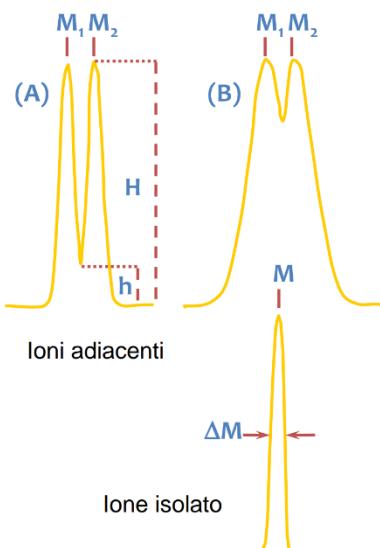
Svantaggi: applicabile solo a composti volatili, neutri, termostabili e con un peso molecolare ridotto; per alcuni composti lo ione molecolare può essere assente;

Ionizzazione chimica (CI): produce ioni mediante l'interazione ione-molecola; mediante questa tecnica, si ionizza un gas reagente presente in sorgente in forte eccesso; gli ioni reagenti interagiscono con la molecola dell'analita, ionizzandola attraverso una reazione acido-base.



ANALIZZATORE: prima di parlare dei tipi di analizzatori, è necessario parlare della risoluzione nella spettrometria di massa.

Risoluzione in spettrometria di massa



$$\text{Risoluzione} = \frac{M_1}{M_2 - M_1} = \frac{M}{\Delta M}$$

Per separare N_2 e CO occorre:

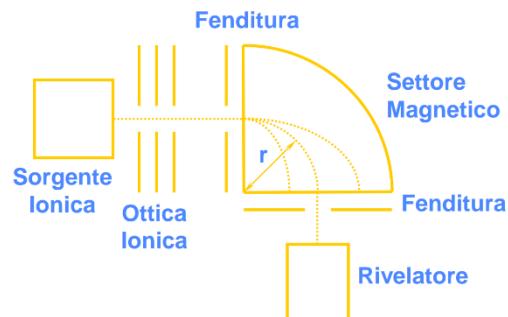
$$\frac{27.994914}{28.006146 - 27.994914} = 2493$$

Per separare $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}$ e $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ occorre:

$$\frac{156.081320}{156.093896 - 156.081320} = 12400$$

Analizzatore a settore magnetico

Analizzatore a settore magnetico:
risoluzione: unitaria

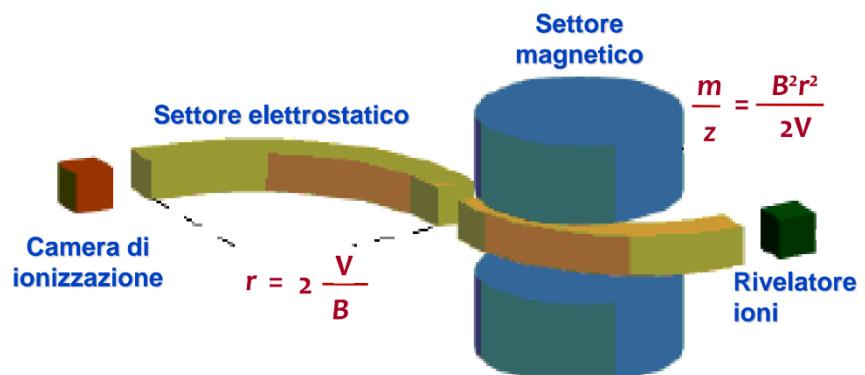


$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V} = k \frac{B^2}{V}$$

m = massa dello ione
 z = carica dello ione
 B = campo magnetico
 r = raggio di curvatura della traiettoria
 V = potenziale di accelerazione

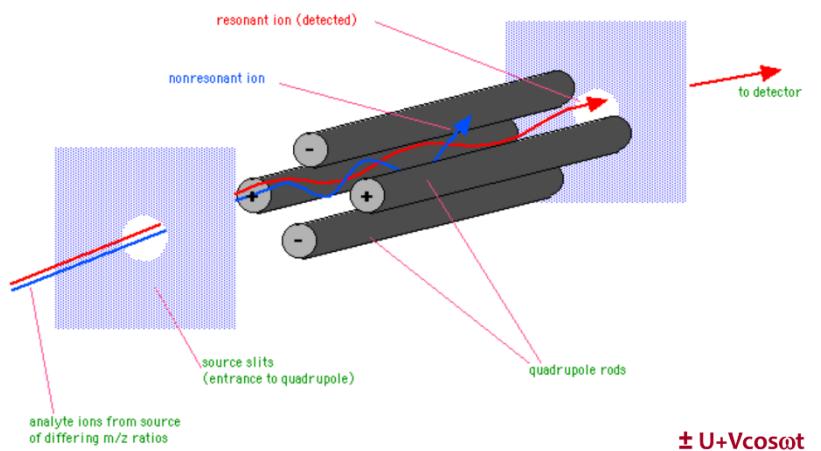
Analizzatore a doppia focalizzazione

Analizzatore a doppia focalizzazione:
risoluzione: fino a 60000



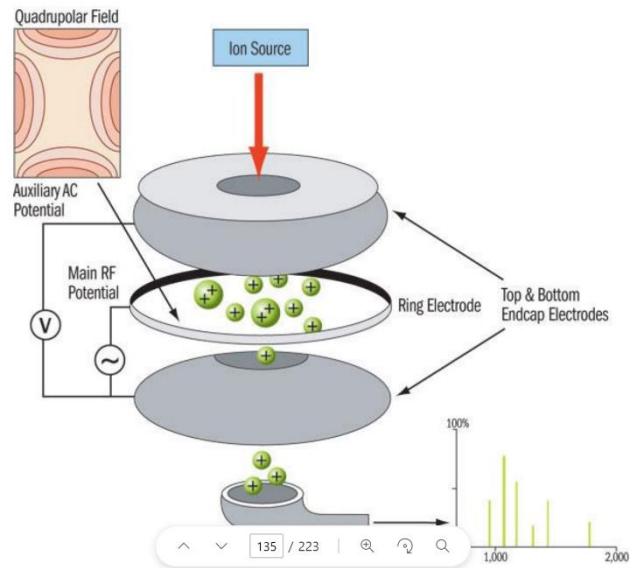
Analizzatore quadrupolare

Analizzatore quadrupolare:
risoluzione: unitaria



$$\pm U + V\cos\theta$$

Trappola ionica quadrupolare



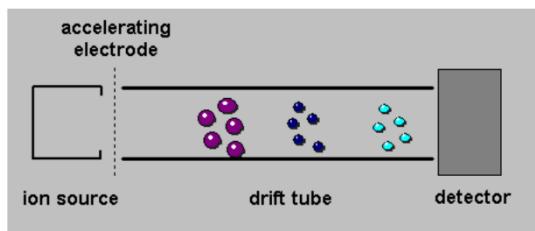
Trappola ionica quadrupolare:

risoluzione: unitaria o fino ai 20000

Analizzatore a tempo di volo (TOF)

Analizzatore a tempo di volo (TOF):

risoluzione: fino a 25000



$$t = \frac{L}{v} = \sqrt{\frac{L^2 m}{2zeV}}$$

L = Lunghezza del "Drift Tube"

V = Potenziale applicato alla griglia di accelerazione

m = massa dello ione

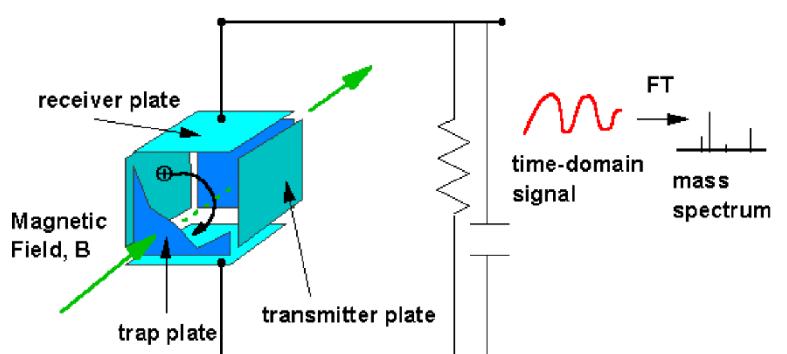
v = velocità dello ione

z = numero di cariche sullo ione

Analizzatore FT-ICR

Analizzatore FT-ICR:

risoluzione: fino a oltre 1 milione

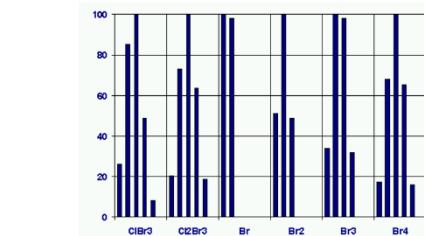
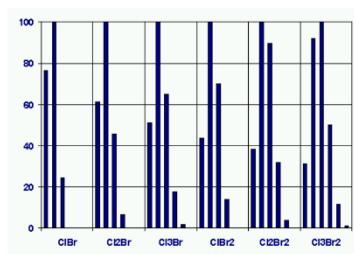
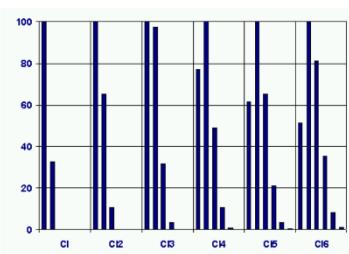


RIVELATORI: dopo essere stati sparati, gli ioni vengono rilevati facendoli collidere sulla superficie del rivelatore; l'energia derivante da questa collisione viene trasformata in modo da favorire l'emissione di altri ioni che vengono misurati tramite rivelatori di luce o di carica. Il segnale derivante amplificato viene inviato al calcolatore per l'elaborazione.

Informazioni rilevabili da uno spettro di massa:

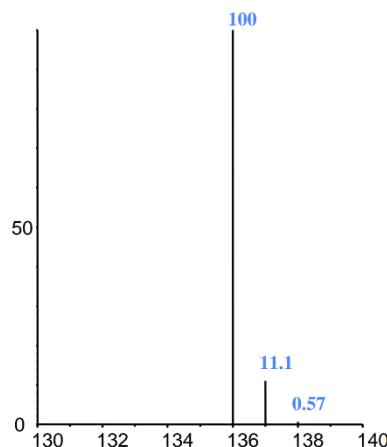
- **Ione molecolare:** si forma dalla molecola di analita per rimozione di un elettrone. Lo si può trovare a un valore di m/z corrispondente alla massa dell'analita. È una diretta indicazione del peso molecolare dell'analita.
- **Regola dell'azoto:** se la molecola contiene un numero pari di atomi di azoto (o non lo contiene affatto), lo ione molecolare è di massa nominale pari. Se la molecola contiene un numero dispari di atomi di azoto, la massa nominale dello ione molecolare è dispari.
- **Cluster isotopico:** tale esame dello ione molecolare può fornire ulteriori indicazioni sugli elementi presenti nella molecola. Alcuni elementi sono caratterizzati da una composizione isotopica chiaramente evidente: Br, Cl, S e Si.
- **Massa accurata e composizione elementare:** le masse atomiche di tutti gli elementi, a parte dell'isotopo ^{12}C , non sono intere, e le loro combinazioni portano a differenze significative sulla parte decimale del peso molecolare. La formula bruta può essere ricavata da misure di massa accurata. La differente composizione isotopica dei vari elementi comporta un diverso rapporto isotopico sul 'cluster isotopico molecolare'. L'intensità degli ioni M^+ e M^{2+} è fortemente influenzata dalla composizione elementare.
- **Frammentazioni e informazioni strutturali:** è possibile risalire alla struttura del composto esaminato. È importante identificare ioni caratteristici e individuare i principali percorsi di

Cluster isotopico per composti contenenti atomi di cloro e/o bromo



I picchi sono intervallati di 2 unità m/z (X, X+2, X+4, ...)

Esempio rapporto $\text{M}+1 / \text{M}+2$



Composto con PM = 136
Le possibili formule brute sono:

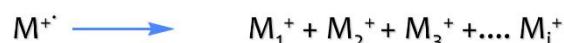
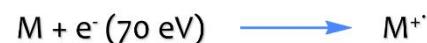
FORMULA	(M+1) %	(M+2) %
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$	9,96	0,64
$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}$	10,33	0,48
$\text{C}_{10}\text{H}_{2}\text{N}$	11,22	0,57
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	11,06	0,55
C_{11}H_4	11,95	0,66

frammentazione, da confrontare con quelli standard, definiti e razionalizzati per diverse classi di sostanze.

- **Librerie di spettri:**

nell'interpretazione di uno spettro di frammentazione deve essere considerato il confronto con gli spettri di composti noti, contenuti nelle banche dati.

Schema di frammentazione



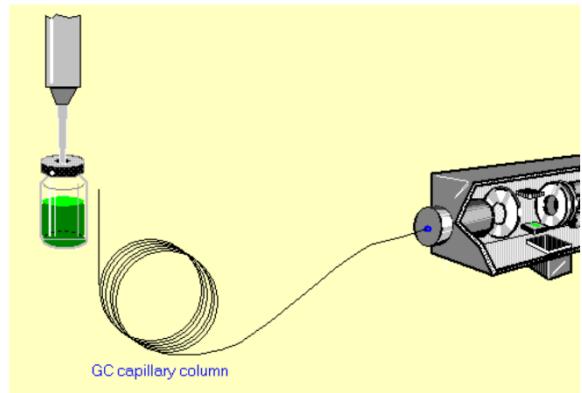
Frammentazioni

Frammentazioni semplici
Riarrangiamenti

Fattori che influenzano la frammentazione: forza di legame, stabilità dei prodotti della frammentazione (molecole neutre, ioni, radicali), disposizione spaziale relativa degli atomi o dei gruppi di atomi.

Accoppiamento della spettrometria di massa con le tecniche cromatografiche: lo spettrometro costituisce un rivelatore molto potente, per varie tecniche cromatografiche. Questo perché la spettrometria è in grado di caratterizzare e identificare i composti, la cromatografia permette la separazione nei singoli componenti delle miscele complesse. L'accoppiamento permette l'introduzione nello spettrometro di composti in tempi successivi, così che i composti vengano separati e analizzati sequenzialmente.

Accoppiamento GC-MS

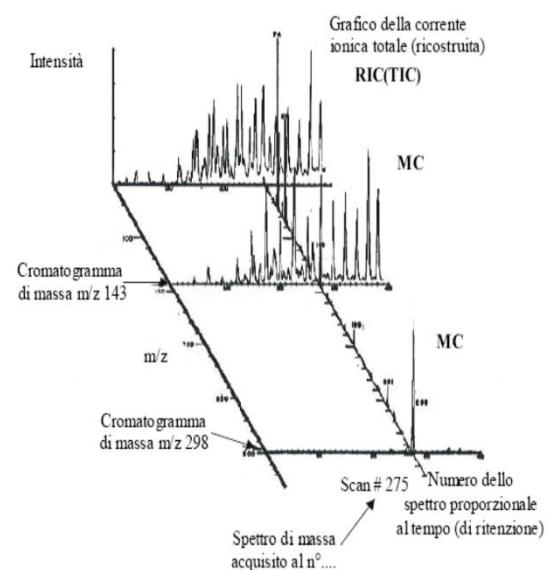


Dalla cromatografia vengono ottenuti segnali tridimensionali, caratterizzati da m/z , t_R , %I, mediante ripetuta acquisizione degli spettri di massa, nell'intervallo selezionato, per tutto il corso della cromatografia:

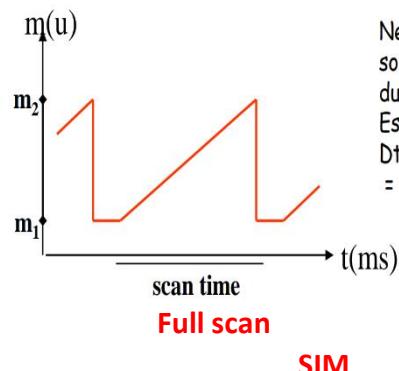
- TIC= corrente ionica totale
- MC= profilo di corrente dello ione selezionato
- Spettro di massa

METODI DI ACQUISIZIONE:

- **Full scan:** registrazione di tutti gli ioni di un determinato intervallo di massa; fornisce lo spettro di massa utile per l'identificazione (analisi qualitativa). La sensibilità può non essere sufficiente per le analisi in tracce. Diminuisce al diminuire del dwell time degli ioni.



- **Selected ion monitoring (SIM)**: il tempo della scansione viene utilizzato per misurare solo alcuni ioni con determinati m/z . Non si ottiene lo spettro di massa totale, ma aumenta la sensibilità, poiché aumenta il Dt. Quali ioni vengono scelti? Devono essere: specifici dell'analita, tra i più abbondanti dello spettro, con una massa più elevata così da dare un S/N migliore. In genere viene verificata la presenza di ioni interferenti; vengono scelti tre quattro ioni per l'idoneità, e uno per l'analisi qualitativa. Quali sono i criteri per l'identificazione tramite tale analisi? Corrispondenza esatta fra tre ioni caratteristici; corrispondenza ai tempi di ritenzione dello standard; corrispondenza con le corrette abbondanze relative; S/N del picco almeno > 3



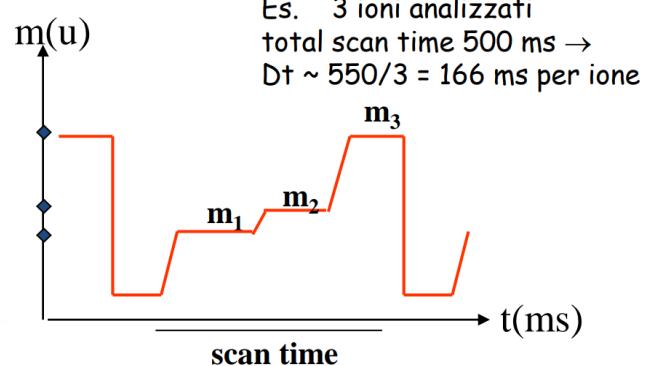
Nel quadrupolo gli ioni con un determinato m/z sono registrati per un tempo breve (ca. 1 ms) durante la scansione.
Es.
 $Dt = \text{scan time}/\text{mass range} =$
 $= 500 \text{ ms}/(550-50)\mu = 1 \text{ ms}/\mu$

m(u)

m(u)

m(u)

m(u)



SIM

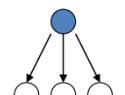
SPETTROMETRIA DI MASSA TANDEM:

Tipi di scansione MS-MS:

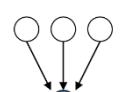
- **Product ion scan**: il primo analizzatore viene tenuto fisso su un valore di m/z , in modo da selezionare lo ione precursore, che viene frammentato nella cella di collisione. Il secondo analizzatore effettua una scansione per separare, e dunque rivelare, gli ioni prodotti nella frammentazione.
- **Precursor ion scan**: il secondo analizzatore viene tenuto fisso su un valore di m/z , in modo da far giungere al rivelatore solo un frammento specifico fra quelli che si formano nella cella di collisione; il primo analizzatore effettua una scansione per identificare gli ioni precursore di quello scelto.
- **Natural loss scan**: i due analizzatori operano in maniera simultanea, ma con una differenza di massa costante corrispondente alla massa di un frammento neutro;
- **Selected reaction monitoring**: si seleziona una reazione di frammentazione; i due analizzatori vengono tenuti entrambi fissi, il primo sul valore di m/z dello ione precursore scelto, e il secondo sul valore di m/z dello ione prodotto selezionato.



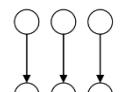
MS fisso
MS in scansione



P
I
I
S
S
P
I



P
I
I
f
a
c
e
p
i



N
I
I
c
c
p
i



S
S
e
r
v
i

La MS-MS viene usata quando si ha un disturbo della matrice; quando è desiderata la co-eluzione con un interferente, per identificare la struttura di un composto incognito, per aumentare la sensibilità nell'analisi qualitativa, per conferma di un'analisi SIM. Combinazione di acquisitori:

- MS-1 SIM – MS-2 SCAN: utilizzato per confermare la presenza di un analita in una miscela complessa; per determinare la struttura di un composto ignoto; per identificare l'analita quando la ionizzazione che si utilizza non produce frammentazioni
- MS-1 SCAN – MS-2 SIM: utilizzata per determinare specifici composti con caratteristiche comuni di una classe. MS-2 è impostata per il monitoraggio dello ione a m/z 107 (frammento HO-C₆H₄-CH₂⁺).
- MS-1 SCAN NL MS-2 SCAN: utile per l'analisi di una classe di composti; analisi PCDD: perdita consecutiva di Cl• e CO; lo strumento determina in modo preciso tutte le PCDD.
- MS-1 SIM – MS-2 SIM: SRM, elevata sensibilità e selettività. Adatta a analisi quantitativa di composti in tracce in matrici complesse.

Analisi quantitativa tramite la spettrometria di massa: lo strumento deve avere una elevata sensibilità; vi deve essere una diretta corrispondenza tra l'intensità del segnale e il numero di ioni. Lo spettrometro di massa viene reso specifico e selettivo per accettare la presenza e determinare la concentrazione di composti noti in miscele più o meno complesse: SRM, SIM, utilizzo di standard marcati.

Rivelatori per gascromatografia

Rivelatore	Limite di rivelabilità	Intervallo di linearità	Applicazioni	Osservazioni
TCD	10 ⁻⁸ g	10 ⁴	universale	non distruttivo, affidabile, economico
FID	10 ⁻¹² g	10 ⁷	quasi universale, esclusa l'acqua e alcuni gas permanenti	distruttivo, molto affidabile
ECD	10 ⁻¹³ g	10 ³	alogenoderivati e composti di elementi elettronegativi	non distruttivo, costoso, si inquina facilmente
NPD	10 ⁻¹¹ g	10 ⁴	composti contenenti azoto, fosforo	distruttivo
MS	10 ⁻¹² g	10 ⁴	universale	costoso, grande versatilità

Analisi qualitativa: mediante la gascromatografia, tale analisi viene condotta confrontando i tempi di ritenzione degli analiti contenuti nel campione in esame con quelli ottenuti dall'analisi nelle stesse condizioni operative di uno standard analita. Si deve iniettare una certa quantità, 10-20% della sostanza pura nella miscela. Se il picco in esame risulta aumentato, vi è una buona probabilità di aver individuato la sostanza. Il procedimento viene ripetuto con una colonna di diversa natura. Se anche in questo caso si ha un aumento del picco, si è quasi certi di aver individuato la sostanza.

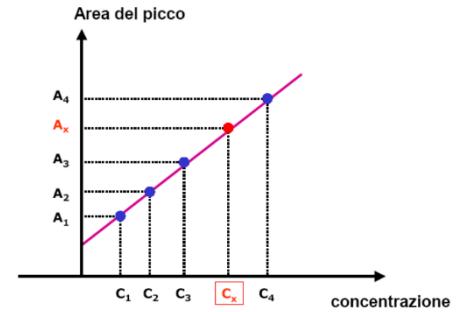
Analisi quantitativa: l'area dei picchi è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie. Abbiamo tre modi per realizzare un'analisi quantitativa:

- Normalizzazione interna: occorre misurare l'area dei picchi, sommarle e tenere conto dei fattori di risposta di ciascun componente. Successivamente si può procedere con il calcolo della percentuale di ogni componente:

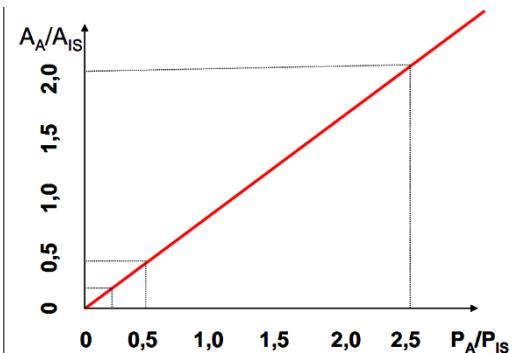
$$\% \text{ iesima} = \frac{[A(Q)_i \times \Phi_i]}{\sum [A(Q)_i \times \Phi_i]} \times 100$$

Il fattore di risposta può essere effettuato registrando il cromatogramma di una miscela standard, che contiene le stesse sostanze e a concentrazione nota, operando alle stesse condizioni di esercizio. Si sceglie un componente qualsiasi della miscela e si impone per questo il fattore correttivo $\Phi_r=1$.

- **Standardizzazione esterna:** vengono iniettate quantità note del componente che vogliamo determinare, e vengono misurate le aree dei picchi. Si costruisce un diagramma, dove viene riportato l'aumento dell'area dei picchi in relazione alla percentuale dello standard iniettato. Iniettando una piccola parte nota del campione, si misura l'area corrispondente al picco del prodotto di interesse e, dalla curva di calibrazione, si determina la sua quantità. I difetti di tale metodo è che le condizioni di esercizio devono rimanere costanti; in più è necessaria grande accuratezza e riproducibilità nella misura dei volumi iniettati.



- **Standardizzazione interna:** consiste nel preparare varie miscele standard, utilizzando due composti, dei quali uno deve essere il componente che interessa nella miscela da analizzare, l'altro è invece il composto che fa standard dall'interno e deve avere tali caratteristiche: non essere presente nella miscela da analizzare, essere ben risolto dagli altri componenti, avere un tempo di reazione simile a quello del componente di interesse, avere una concentrazione simile e avere una struttura simile a quella dell'altra sostanza, non contenere impurezze, non reagire col campione.



In ciascuna delle soluzioni sono noti i rapporti in peso P_A/P_{IS} con cui sono state preparate. Si riportano i valori trovati per i rapporti delle aree in funzione dei rispettivi rapporti in peso. Si procede poi aggiungendo una quantità nota dello standard interno al campione. Dal cromatogramma si rileva il rapporto A_A/A_{IS} e di conseguenza il rapporto P_A/P_{IS} . Conoscendo la quantità introdotta, si rileva la quantità di A . In questo metodo le misure sono indipendenti dal volume iniettato.

DERIVATIZZAZIONE:

Vantaggi:

- Aumenta la volatilità e diminuisce la polarità dei composti
- Stabilizza i composti che sono instabili alle temperature richieste dalla GC

- Migliora la separazione di gruppi di composti in GC
- Fornisce informazioni sul numero ed il tipo di funzionalità presenti in miscele di composti incogniti.
- Migliora la risposta dei composti a rivelatori selettivi.

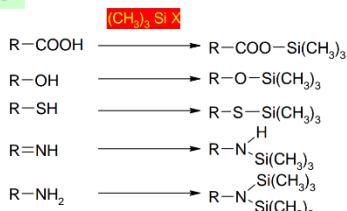
Svantaggi:

- I reagenti utilizzati per la derivatizzazione possono interferire con l'analisi.
- Le condizioni di derivatizzazione possono produrre reazioni chimiche indesiderate in un composto.

La reazione di derivatizzazione deve essere quantitativa. Si possono compensare eventuali perdite di materiale usando uno standard interno.

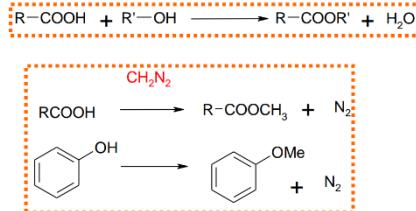
Principali tipi di derivatizzazione

1. Sililazione

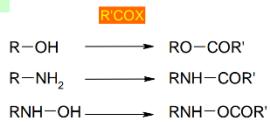


Reattivi: trimetilclorosilano (TMCS); N-metil-N-(trimetilsilil)acetammide (MSTA); N-metil-N-(trimetilsilil)trifluoroacetammide (TSTFA)

3. Alchilazione

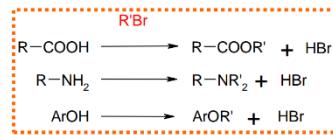


2. Acilazione



Reattivi: anidride acetica; acetilcloruro; anidride trifluoroacetica (TFAA); anidride pentafluoropropionica (PFPA); anidride eptafluorobutirrica (HFBA); pentafluoropropionil cloruro (PFBCl); eptafluorobutirrilcloruro (HFBCl)

Reattivi: metanolo/ BF_3 ; CH_2N_2 ; metilsulfurilcarbanione (DMSO/NaH)/metiliioduro; pentafluorobenzilbromuro (per ECD)



GASCROMATOGRAFIA DELLO SPAZIO DI TESTA: quando si devono calcolare composti volatili in campioni solidi o in una grande massa di solvente, tale tecnica è la più utile. Consiste nell'iniettare in colonna il vapore che si trova in equilibrio termodinamico con il campione da analizzare, all'interno di un sistema chiuso costituito da un contenitore chiuso ermeticamente (vial). Ciò permette di lavorare su una frazione arricchita dalle specie chimiche ad elevate pressioni di vapore. Vengono realizzate così analisi molto precise e riproducibili. La concentrazione di un composto volatile nello spazio di testa è regolata dalla legge di Raoult:

$$p = x \cdot p^0$$

Sample, dilution solvent
and matrix modifier

dove p rappresenta la pressione parziale del componente nella fase vapore e dunque la sua concentrazione, p^0 è la pressione del vapore del compone puro alla temperatura a cui si trova il vial, mentre x è la sua frazione molare nella soluzione.

Tramite analisi cromatografica dello spazio di testa si otterrà un cromatogramma in cui il picco che interessa avrà un'area proporzionale alla concentrazione della distanza nel vapore, e quindi nella fase liquida. Per esaltare la sensibilità della tecnica, si può agire:

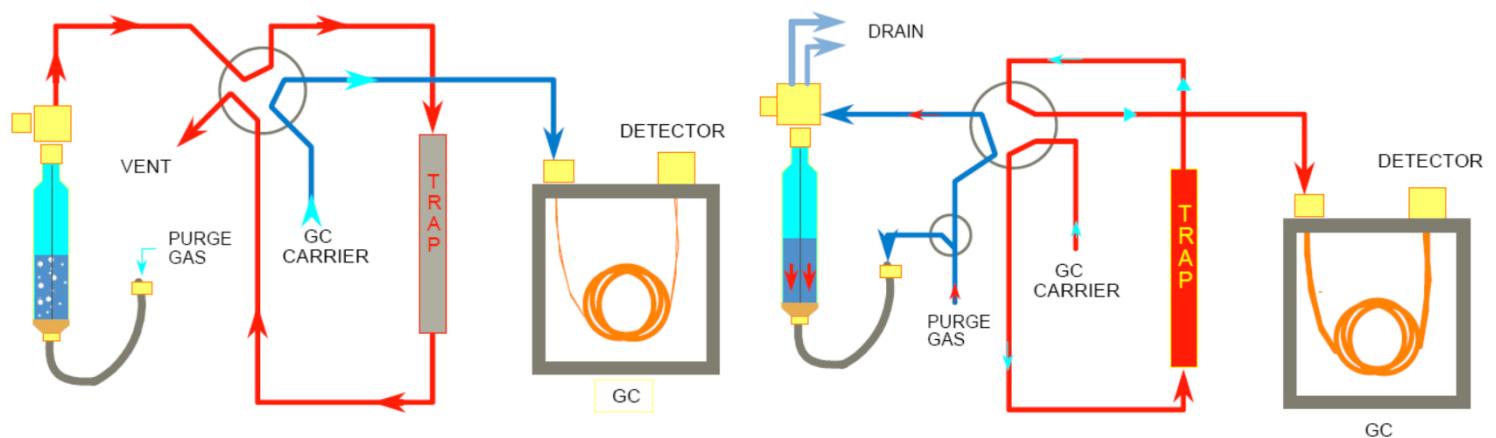
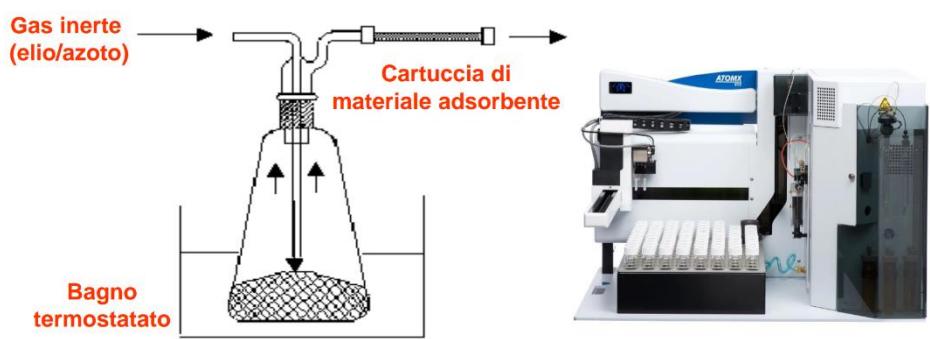
- Innalzando la temperatura, la pressione di vapore p^0 di una sostanza è proporzionale alla sua temperatura.
- Inserendo appositi elettroliti: agiscono sul coefficiente di attività aumentando la pressione del vapore all'equilibrio (fino a 5 volte).

Fasi della cromatografia dello spazio di testa:

- Campionamento: le soluzioni devono essere mantenute in contenitori ermetici completamente pieni, non è opportuno utilizzare tappi di gomma.
- Trasferimento delle soluzioni: non deve essere utilizzata la pipetta, ma una siringa di adatta capacità.
- Chiusura del vial: la chiusura va effettuata con appositi dispositivi, che assicurano la perfetta tenuta. Il tappo deve essere costituito da un adatto materiale inerte, teflon o alluminio.
- Termostatazione del vial: deve essere eseguita con la massima precisione, la temperatura va da 40°C a 80°C.
- Prelievo e iniezione del campione: agli inizi questa tecnica prevedeva l'impiego di siringhe o valvole per gas. Ora il campionamento è completamente automatico.

SPAZIO DI TESTA DINAMICO:

si ha l'estrazione dalla matrice di sostanze volatili mediante il gorgogliamento di un gas inerte. Ciò si ha tramite l'uso di una trappola di materiale adsorbente e comporta un desorbimento termico degli analiti sulla colonna GC.

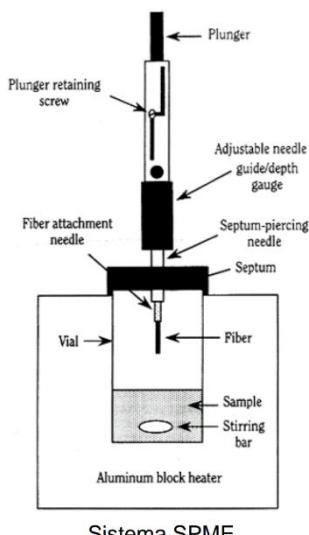
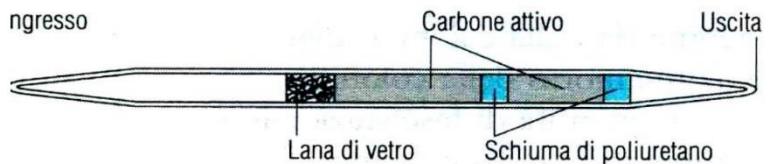


Preconcentrazione per adsorbimento:

è il metodo più sensibile per l'analisi di campioni gassosi estremamente diluiti.

In prima fase il campione viene fatto passare attraverso una trappola costituita da una fiala contenente carbone attivo. Gli analiti vengono desorbiti e sottoposti ad analisi gascromatografica. Il desorbimento può avvenire innalzando la temperatura, o per estrazione con solvente e analisi della soluzione.

Preconcentrazione per adsorbimento



Sistema SPME

Questa procedura fase solida (SPE). Il posta in prossimità opportunamente ris delle sostanze volatili.

Microestrazione in fase solida (SPME): una fibra adsorbente è posta in prossimità di un campione da analizzare, che è riscaldato per favorire l'evaporazione delle sostanze volatili. Queste sono assorbite dalla fibra, che è opportunamente selettiva alle sostanze da estrarre. Ultimata la procedura di estrazione, la siringa è inserita nell'iniettore del gascromatografo. Per riscaldamento della fibra si ottiene il desorbimento del materiale adsorbito che è quindi analizzato.