

---

---

# Gestione e controlli della strumentazione per la misura di NO<sub>x</sub> in aria ambiente

---

---

G. Kerschbaumer - C. Tarricone

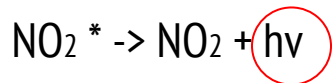
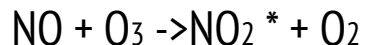
---

---

# Introduzione alle misure di NO<sub>2</sub>:

## Principio di funzionamento dell'analizzatore

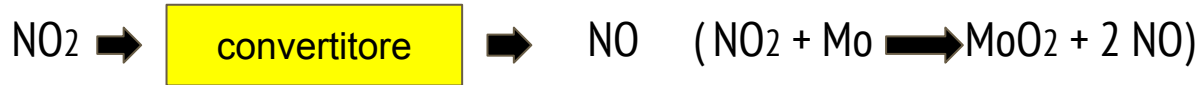
metodo di riferimento: Chemiluminescenza



dove hv rappresenta un fotone in una banda estesa fra 590 e 3000 nm e con il massimo a ~1200 nm. Poichè l'efficienza di rivelazione è nettamente migliore nel visibile, negli strumenti convenzionali la rivelazione avviene nell'intervallo 600-900 nm, mediante l'utilizzo di un filtro.

# e NO<sub>2</sub>?

Riduzione catalitica di NO<sub>2</sub> a NO



Catalizzatore: molibdeno (T = 240 - 350 °C).

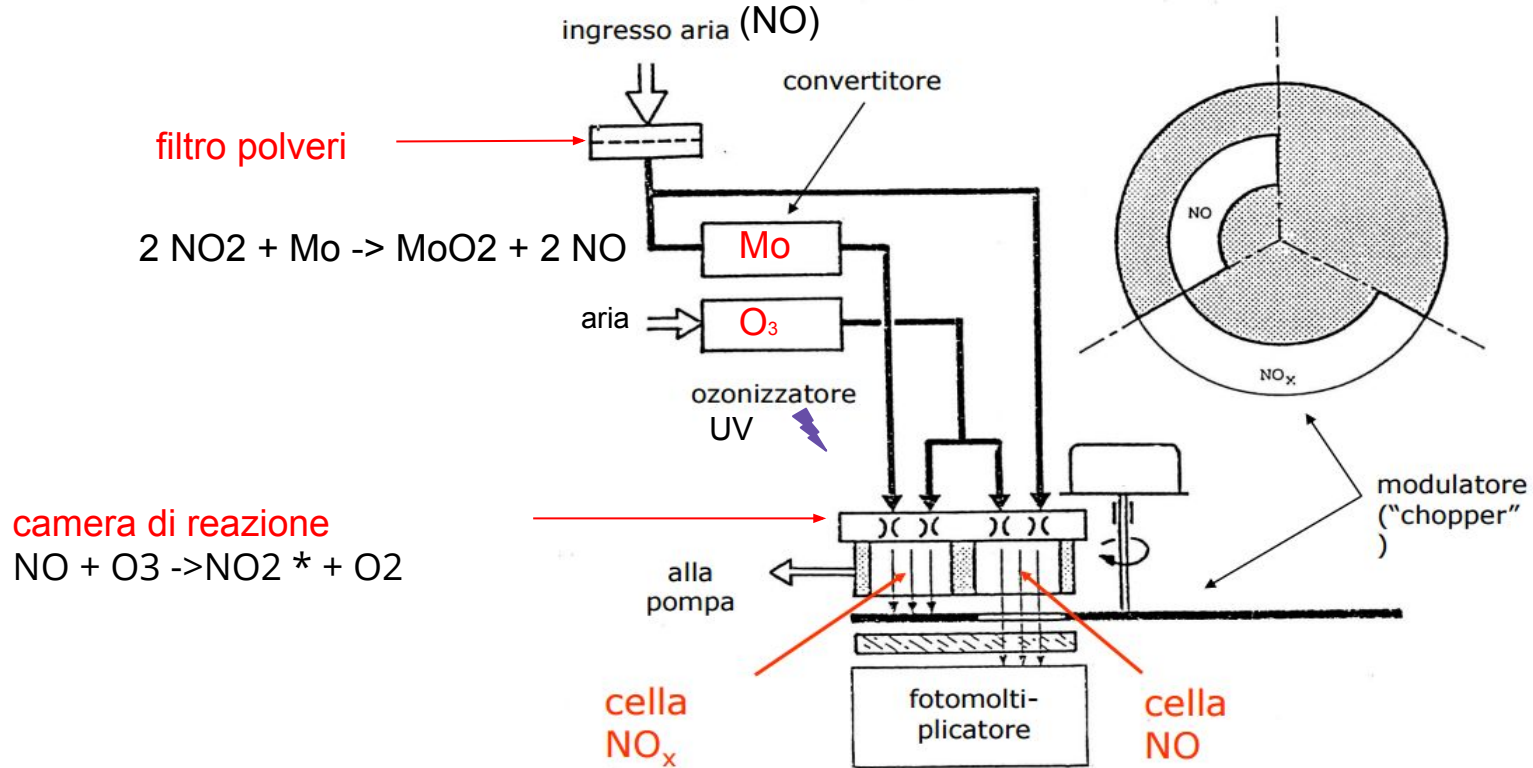
L'NO<sub>2</sub> ridotto in NO viene sommato all' NO presente in aria e determinato per chemiluminescenza

Lo strumento misura alternativamente a intervalli di pochi secondi:

- NO presente in aria
- NO+NO<sub>2</sub> (ridotto a NO) = NO<sub>x</sub>.

**La differenza tra NO<sub>x</sub> e NO fornisce il valore di NO<sub>2</sub>.**

# Analizzatore a chemiluminescenza per NO<sub>x</sub>



# Ogni passaggio è importante per la misura: i controlli di qa/qc

- taratura allo zero
- taratura del canale NO allo SPAN
- taratura del canale NO<sub>x</sub> allo SPAN
- efficienza del convertitore (GPT)
- linearità (lack of fit)
- bilanciamento dei canali NO e NO<sub>x</sub>

**La norma tecnica EN14211:2012** - 9.4 Ongoing quality assurance/quality control

**La linea guida di ISPRA 108:2014** - 6.1.2 Attività periodiche di controllo della qualità

I controlli di qa/qc sono essenziali per ottenere dati **tracciabili e accurati** di  
qualità dell'aria

e

(per verificare che **l'incertezza di misura sia entro i limiti fissati.**)

# Taratura dell'analizzatore

(EN14211:2012 par.9.5.1)  
(ISPRA 108/2014 par.6.1.2.2)

## Quando?

- **Almeno ogni 3 mesi**
- dopo ogni riparazione

## Criteri di azione

- quando il drift rispetto allo zero o rispetto allo span superano la **tolleranza stabilita dall'utente**



- La concentrazione per lo span raccomandata è pari al 70-80% del range di certificazione **del canale NO** (generalmente 0-1000 ppb)

Condizioni sito specifiche: se le concentrazioni massime di NO<sub>x</sub> misurate in un dato sito sono significativamente inferiori al max del range di certificazione (inferiori del 20%)



può essere ridotta la concentrazione con cui effettuare la taratura e conseguentemente gli span checks, le verifiche di linearità i test di efficienza del convertitore

# Taratura dell'analizzatore

- il gas di taratura deve essere inserito prima del filtro di particolato per verificare ed eventualmente correggere per la contaminazione dovuta al filtro
- E' necessario effettuare 10 misure individuali sia allo zero che allo span e deve essere calcolata la deviazione standard per il calcolo della ripetibilità

$$\sigma_{\text{zero}} \leq 1 \text{ppb}$$

$$\sigma_{\text{span}} \leq 0,75 \% \text{ del valore di span (span : 400ppb)} \longrightarrow \sigma_{\text{span}} \leq 3 \text{ppb}$$



# Gas di Taratura

(EN14211:2012 par.9.5.2 e tab.3)  
(ISPRA 108/2014 par.6.1.2.1)

per generare i gas di taratura vi sono differenti metodi

(tabella 3 della EN15211:2012):

- Bombole NO in N<sub>2</sub> (EN ISO 6142 - EN ISO 6143) o NO<sub>2</sub> in aria sintetica
- Tubi a permeazione per generazione di NO<sub>2</sub> (EN ISO 6145-10)
- Diluizione dinamica di NO o NO<sub>2</sub> ad alta concentrazione (ppm) con aria di zero (EN ISO 6145-6 - EN ISO 6145-7)
- (diluizione statica)
- GPT conversione di aria contenente NO in NO<sub>2</sub> mediante ozono

# Gas di taratura per lo zero e per lo span

- deve essere **riferibile** a standard internazionali
- massima incertezza permessa è pari al 5% con un livello di confidenza al 95%
- il gas di zero non deve dare una lettura maggiore del **detection limit**
- i gas devono essere differenti da quelli usati per fare gli span checks

# CHECKS : zero e span

(EN14211:2012 par.9.6.1.1)  
(ISPRA 108/2014 par.6.1.2.1)

## Gas di di zero e di span

- bombole
- generatore esterno
- all'interno dell'analizzatore

- 70-80% del range di certificazione dell'analizzatore o del range definito dall'utente.

- stabilità del gas deve essere verificata ogni 6 mesi con l'uso di gas di riferimento riferibili a standard riconosciuti (inter)nazionalmente.

## Gas di riferimento zero e di span

(EN14211:2012 par. 9.6.1 e  
tabella 4)

- i **gas di riferimento** (NO e NO<sub>2</sub>) con i quali vengono controllati semestralmente i gas per i checks **devono** rispettare le richieste di **purezza** (tabella 4 EN:14211)

Inquinante	Concentrazione
CO <sub>2</sub>	≤ 4.0 ppb
O <sub>3</sub>	≤ 2.0 ppb
NH <sub>3</sub>	≤ 1.0 ppb
Water vapour	≤ 150 ppm
NO <sub>2</sub>	≤ 1.0 ppb

# Gas per i controlli di zero e di span

(EN14211:2012 par. 9.6.1)

- gas di zero utilizzato per i **controlli** di zero non deve superare il **detection limit**
- il gas utilizzato per i **controlli** di span non deve differire per più del 5% dell'ultimo valore certificato.
- la purezza dei **gas utilizzati per i controlli** POSSONO avere la purezza dei gas di riferimento, ma sono anche accettabili richieste meno stringenti sul contenuto di CO, ammoniaca e vapore d'acqua.
- **NO<sub>2</sub> ≤ 1.0 ppb e O<sub>3</sub> ≤ 1.0 ppb**

(rimarrebbe da dimostrare che le eventuali impurezze non siano rilevanti ai fine dell'incertezza complessiva)

**detection limit:**  $LOD = 3,3 * (\sigma_z / B)$

$\sigma_z$  deviazione standard a zero

$B$  coeff angolare della retta di taratura calcolata mediante regr lineare

(annex A en14211:2012)

## Performance dei controlli di zero e span

- attendere stabilizzazione dell'analizzatore, cercando di raggiungere il 75% dei dati nell'ora (check a cavallo di 2 medie orarie)
- se possibile il gas di zero e di span devono passare attraverso il filtro per il particolato.

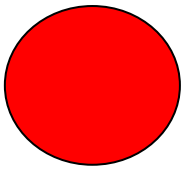
$$\Delta xz = |Z_i - Z_0| \leq 4 \text{ppb}$$

$$\Delta x_s = (|S_i - S_0| - \Delta xz) / S_0 \times 100 \leq 5\%$$



- Tarare nuovamente l'analizzatore

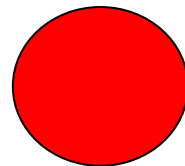
# Standard per controlli e taratura di zero



## **controlli periodici (ZERO):**

- bombola di aria di zero
- generatore di aria di zero
- cartucce filtranti

# Bombola di aria di zero

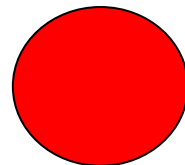


- **Vantaggi:**
  - facile da installare
  - ottima stabilità a lungo termine
  - senza manutenzione
  
- **Svantaggi:**
  - poca aria di zero a disposizione
  - costi elevati
  - trasporto bombole ADR

**Consigliato per la taratura di ZERO**



# Generatore di aria di zero



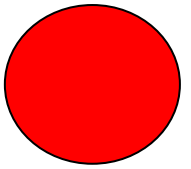
- **Vantaggi:**
  - tanta aria di zero a disposizione
  - buona stabilità a lungo termine (comunque da verificare periodicamente con campione di taratura)
  - il sistema lavora in pressione
  - utilizzabile per alimentare calibratori / diluitori
- **Svantaggi:**
  - costi elevati in fase di acquisto
  - sistema voluminoso
  - verifica periodica dell'efficienza dei filtri e dell'umidità

## Consigliato per la verifica periodica (giornaliera) dello zero

**Nota:** si consiglia di usare sistemi automatici (es. permapure, heatless dryer) per asciugare l'aria compressa PRIMA del serbatoio di pressione

- si consiglia di monitorare in continuo il punto di rugiada dell'aria di zero con un sensore adeguato

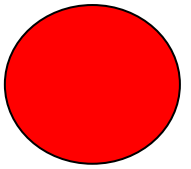
# Filtro di aria di zero (cartucce)



- **Vantaggi:**

- bassi costi in fase di acquisto
- sistema poco voluminoso
- tanta aria di zero a disposizione
- a prima vista poca manutenzione (con consumi alti bisogna cambiare spesso il filtro usato per eliminare l'umidità del campione all'ingresso del sistema)
- comunque da verificare periodicamente con **campione di riferimento**
- buona stabilità a lungo termine a basso consumo (solo cambiando periodicamente il filtro usato per eliminare l'umidità del campione all'ingresso del sistema)

# Filtro di aria di zero (cartucce)



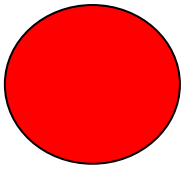
- **Svantaggi:**

- il sistema lavora in depressione:
  - possibili perdite del sistema sui raccordi con inquinamento dell'aria di zero
  - gli analizzatori devono lavorare in depressione (situazione non corrisponde alla situazione di lavoro normale)
- spesso lunghi tempi di passivazione del filtro dopo il rinnovamento dei materiali filtranti
- verifica periodica dell'efficienza filtri e dell'umidità

Consigliato **solo per la verifica** dello zero in mancanza di altri sistemi più affidabili (bombola / generatore di aria di zero)

*Nota: si consiglia di monitorare in continuo il punto di rugiada dell'aria di zero con un sensore adeguato*

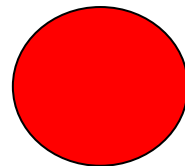
# Standard per controlli e taratura di span



## controlli periodici (SPAN):

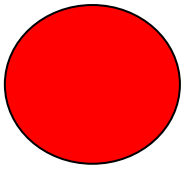
- bombola bassa concentrazione NO
- bombola alta concentrazione + diluitore (NO)
- tubo a permeazione NO<sub>2</sub>

# Bombola bassa concentrazione



- **Vantaggi:**
  - facile da installare
  - facile da utilizzare
  - buona stabilità anche oltre il termine di garanzia **solo se senza NO2**
  - senza manutenzione

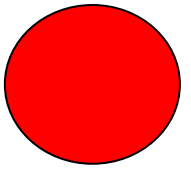
# Bombola bassa concentrazione



- **Svantaggi:**
  - poco gas di span a disposizione
  - costi elevati
  - trasporto bombole ADR
  - possibile formazione di NO<sub>2</sub> all'interno della bombola
  - massima attenzione a non inquinare la bombola durante il montaggio del riduttore di pressione e durante l'uso
  - scelta di materiali adeguati (riduttori, tubi, raccordi, ecc.)
  - taratura della strumentazione con NO in N<sub>2</sub>: non uguale alla situazione normale di misura (NO in aria ambiente)
  - possibile differenza tra taratura con diluente di NO in aria
  - possibile apnea del convertitore di NO<sub>x</sub> (per N<sub>2</sub>)

Consigliato per la **taratura** dello SPAN

# Bombola alta concentrazione + diluitore



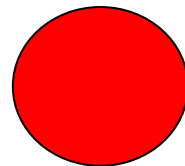
- **Vantaggi:**
  - tanto gas span a disposizione
  - ottima stabilità a lungo termine **se senza NO<sub>2</sub>**
  - utilizzabile per tutti i tipi di verifica/taratura (span, ripetibilità, GPT, Lack of Fit, ecc.)
- **Svantaggi:**
  - costi elevati in fase di acquisto (diluitore + generatore aria)
  - sistema voluminoso (bombola, diluitore + generatore aria)
  - necessita di un generatore di aria di zero con adeguata portata e pressione
  - verifica periodica della linearità, stabilità e ripetibilità dei MFC

***nota:** attenzione alla scelta di materiali adeguati (riduttori, tubi, raccordi, ecc.)*

- 

Consigliato sia per la **verifica periodica** che per la **taratura** dello span

# Tubo a permeazione NO<sub>2</sub>



- **Vantaggi:**

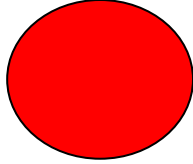
- a prima vista poca manutenzione e costi bassi  
bassa temperatura = concentrazioni basse di NO<sub>2</sub> con conseguente vita lunga dei tubi a permeazione
- semplice da usare
- possibilità di ottenere diverse concentrazioni

**ATTENZIONE :**

- concentrazione da verificare periodicamente con **analizzatore di riferimento**
- utilizzabile come **standard primario** (es verificato con gli adeguati sistemi riferibili):
  - pesato periodicamente su bilancia certificata
  - taratura flusso
  - taratura temperatura fornello
  - verifica aria di zero



# Tubo a permeazione NO<sub>2</sub>

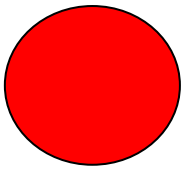


- **Svantaggi:**

- NON é possibile tarare il canale di NO
- NON é possibile tarare il canale di NOX
- NON é possibile effettuare il test della efficienza del convertitore di NOX
- alti costi in fase di acquisto (permeatore, generatore di aria di zero + tubo di permeazione)
- sistema voluminoso (permeatore + generatore di aria di zero )
- stabilit  della temperatura nel forno ( $T_{int}$  della stazione alta pu  creare problemi di stabilit  al permeatore)
- contenuto dei tubi di permeazione =  $N_2O_4$  → permea e si decompone in NO<sub>2</sub> (98% - 99%) e NO (ca. 1%-2%)
- verso fine vita la concentrazione permeata non é stabile un cambio della temperatura del forno di permeazione di 1 C comporta una variazione della concentrazione di ca. 10%!!

Utilizzabile per la **sola verifica di funzionamento** dell'analizzatore NO<sub>x</sub>

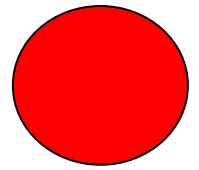
*Nota: si consiglia di monitorare in continuo il punto di rugiada dell'aria di zero con un sensore adeguato*



# Quanto é importante tarare bene la strumentazione?

- taratura allo zero
- taratura del canale NO allo SPAN
- taratura del canale NOx allo SPAN

# Bombola tarata (800 ppb)



Concentrazione bombola come da certificato

NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
800	0	800
1		1

Fattore K di taratura dell'analizzatore

Concentrazione effettiva

Valore esatto

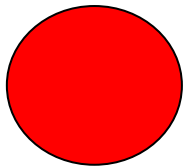
NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
800	0	800
1		1

Fattore K di taratura dell'analizzatore

Concentrazioni presenti in ambiente

concentrazioni misurate dall'analizzatore

NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>
700	100	800	700	100	800
400	100	500	400	100	500
200	100	300	200	100	300
100	100	200	100	100	200
0	100	100	0	100	100



# Bombola dichiarata 800ppb (760 ppb effettivi)

Concentrazione bombola come da certificato

NO	NO2	NOx
800	0	800
1		1

Fattore K di taratura dell'analizzatore

Concentrazione effettiva

5% in meno

NO	NO2	NOx
760	0	760
1,053		1,053

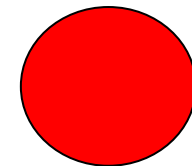
Fattore K di taratura dell'analizzatore

concentrazioni presenti in ambiente

concentrazioni misurate dall'analizzatore

NO	NO2	NOx	NO	NO2	NOx
700	100	800	736,8	105,3	842,1
400	100	500	421,1	105,3	526,3
200	100	300	210,5	105,3	315,8
100	100	200	105,3	105,3	210,5
0	100	100	0,0	105,3	105,3

# Bombola dichiarata 800ppb (840 ppb effettivi)



Concentrazione bombola come da certificato

NO	NO2	NOx
800	0	800
1		1

Fattore K di taratura dell'analizzatore

concentrazione effettiva

5% in più

NO	NO2	NOx
840	0	840
0,952		0,952

Fattore K di taratura dell'analizzatore

concentrazioni presenti in ambiente

concentrazioni misurate dall'analizzatore

NO	NO2	NOx	NO	NO2	NOx
700	100	800	666,7	95,2	761,9
400	100	500	381,0	95,2	476,2
200	100	300	190,5	95,2	285,7
100	100	200	95,2	95,2	190,5
0	100	100	0,0	95,2	95,2

# Tavola rotonda su richieste per fornitura gas e certificati di taratura

## EN14211:2012

Ambiti di certificazione e misura

- NO: fino a  $1200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\cong 962$  ppb)
- NO<sub>2</sub> fino a  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\cong 262$  ppb)

08/01/2016	Spett.le <b>A.R.P.A. VALLE D'AOSTA</b> Localita' Grande Charriere 44 11020 SAINT CHRISTOPHE AO		
Indirizzo di consegna	Localita' Grande Charriere 44 11020 SAINT CHRISTOPHE (AO)		
Certificato n.	326	( 198201 / 13586 )	
Riferimento del cliente			Data ordine cliente 16/12/2015
Tipo di miscela	MIX GSP B.TTE 10L		Gas Standard High Precision

**Composizione Certificata**

Componenti	Richiesta	Valore certificato	Incertezza estesa
OSSIDO DI AZOTO	= 400 ppbvol	= 414 ppbvol	20 ppbvol
AZOTO	Resto	Resto	
Altre impurezze			
BIOSSIDO DI AZOTO	<=	3 ppbvol	

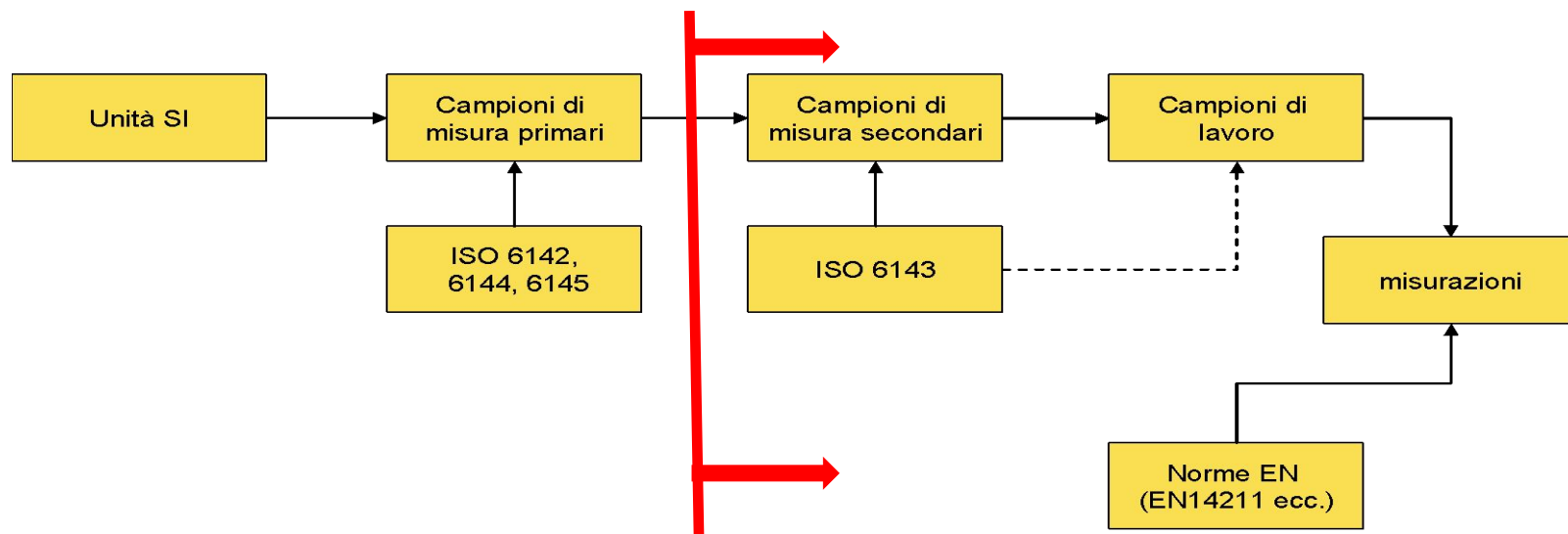
L'incertezza estesa è espressa come incertezza tipo moltiplicata per il fattore di copertura k=2, che per una distribuzione di probabilità normale, corrisponde ad un livello di fiducia del 95% circa.

Classificazione ADR UN 1956 GAS COMPRESSO, N.A.S. (azoto,ossido di azoto), 2.2 - SCHEDA CEFIC 20G1A

Scheda di sicurezza n. SI-1956\_5 Codice per preparazione ISO 6142 Codice per analisi ISO 6143

Riferibilità Procedura int. di preparazione Acr 563. La miscela è stata preparata con il metodo gravimetrico su bilance tarate con masse certificate da Centro ACCREDIA. Numero dei certificati delle masse : 511, 512, 2567, 2568; A1179; centro ACCREDIA LAT n. 65

# Catena di riferibilità: norme utilizzate per la produzione, la riferibilità tra campioni e le misurazioni.



# Efficienza del convertitore

- L'efficienza del convertitore deve essere verificata almeno ogni anno
- 2 livelli di concentrazione 50% e 95% del massimo range di certificazione per la misura di NO<sub>2</sub> (circa 260 ppb)
- tra le due concentrazioni di NO<sub>2</sub> “ripulire” lo strumento con aria di zero per almeno 30min
- Possibile sia in stazione (GPT portatile) sia in laboratorio (GPT fissa)

## note

- ☐ si consiglia GPT anche prima della manutenzione annuale
- ☐ attenzione ai tempi di passivazione dopo il cambio del convertitore NO<sub>x</sub> !



# Efficienza del convertitore GPT (Gas Phase Titration)

1. Prima di effettuare la GPT è assolutamente necessario verificare il buon funzionamento dell'analizzatore.
2. È molto importante che il rapporto di diluizione dei Mass flow controller durante tutta la fase di GPT rimanga invariato!
3. [Nota GK: si può utilizzare anche una concentrazione leggermente diversa da quella indicata (es. 500 NO, 135 e 260 ppb di NO<sub>2</sub>)]

# Efficienza del convertitore

definizione **MISURA INDIVIDUALE**:  
*misurazione mediata su un  
intervallo di tempo pari al tempo  
di risposta dell'analizzatore*

## Sequenza EN14211:2012

1. tarare entrambi i canali con NO con una concentrazione compresa tra 480-770 ppb
2. introdurre ~480ppb di NO (50% del max range di certificazione del NO) senza NO<sub>2</sub> fino al segnale stabile (almeno 4 tempi di risposta e poi si registrano 4 misure individuali)
3. Aggiungere O<sub>3</sub> ~131 ppb (50% del max range di certificazione del NO<sub>2</sub>) → e si hanno ~480 ppb di NO<sub>x</sub> di cui ~131 ppb di NO<sub>2</sub> (almeno 4 tempi di risposta e poi si registrano 4 misure individuali)
4. interrompere la generazione di O<sub>3</sub>
5. Far fluire aria di zero per 30 min e successivamente nuovamente 480 ppb di NO
6. Aggiungere O<sub>3</sub> ~248 ppb (95% del max range di certificazione del NO<sub>2</sub>) → e si hanno ~480 ppb di NO<sub>x</sub> di cui ~248 ppb di NO<sub>2</sub>
7. interrompere la generazione di O<sub>3</sub> fino al segnale stabile (circa 12 min) → ~480 ppb di NO senza NO<sub>2</sub>

# Efficienza del convertitore

Calcolo dell'efficienza del convertitore

$$E_c = 1 - \frac{C_{NOx, iniz} - C_{NOx, fin}}{C_{NO, iniz} - C_{NO, fin}} \times 100$$

$C_{NOx, iniz}$  media di 4 misure individuali di NOx alla concentrazione iniziale

$C_{NOx, fin}$  media di 4 misure individuali di NOx alla concentrazione finale

$C_{NO, iniz}$  media di 4 misure individuali di NOx alla concentrazione iniziale

$C_{NO, fin}$  media di 4 misure individuali di NOx alla concentrazione finale



Bisogna considerare il **valore di efficienza inferiore**

definizione MISURA INDIVIDUALE:  
*misurazione mediata su un  
intervallo di tempo pari al tempo  
di risposta dell'analizzatore*

# Concentrazioni di NO/NO2 usate per la GPT

	Zero (ppb)	Span (ppb)	50% del range di certificazione (solo NO)	50% del range di certificazione (NO) 50% del range di certificazione NO2	50% del range di certificazione (solo NO)	50% del range di certificazione (NO) 95% del range di certificazione NO2	50% del range di certificazione (solo NO)
NO	0	800	481	481	481	481	481
NO2	0	800	0	131	0	249	0
NOx	0	800	481	481	481	481	481

Range di certificazione	NO	NO2
	962 ppb	262 ppb

# Concentrazioni di NO/NO2 misurate durante la GPT (con efficienza del convertitore a 100%)

	Zero	Span	solo NO test ripetibilità	NO + NO2 GPT fase 1	solo NO GPT fase 1	NO + NO2 GPT fase 1	solo NO GPT fase 1
NO	0 ppb	800 ppb	481 ppb	350 ppb	481 ppb	232 ppb	481 ppb
NO2	0 ppb	800 ppb	0 ppb	131 ppb	0 ppb	249 ppb	0 ppb
NOx	0 ppb	800 ppb	481 ppb	481 ppb	481 ppb	481 ppb	481 ppb

1. Prima della GPT va verificato / tarato lo Zero e lo Span
2. Nota GK: Per le GPT eseguite nelle stazioni di misura é consigliabile fare la prima verifica usando gli standard di taratura Zero / Span presenti nella stazione e usata durante l'anno per la taratura dell'analizzatore senza cambiare i K zero/span!
3. Questo da la possibilità di confrontare lo standard „normale“ con quello della GPT , dalla sua parte già verificato presso il centro di taratura ARPA.

# Concentrazioni di NO/NO2 misurate durante la GPT (con efficienza del convertitore a 100%)

	Zero	Span	solo NO test ripetibilità	NO + NO2 GPT fase 1	solo NO GPT fase 1	NO + NO2 GPT fase 2	solo NO GPT fase 2
NO	0 ppb	800 ppb	481 ppb	350 ppb	481 ppb	232 ppb	481 ppb
NO2	0 ppb	800 ppb	0 ppb	131 ppb	0 ppb	249 ppb	0 ppb
NOx	0 ppb	800 ppb	481 ppb	481 ppb	481 ppb	481 ppb	481 ppb

Per garantire la stabilità del sistema GPT e dell'analizzatore prima dell'inizio e dopo la GPT va misurato una concentrazione di NO (ca.481 ppb).

La differenza delle 2 concentrazioni deve essere < 1% !

# Concentrazioni di NO/NO2 misurate durante la GPT (con efficienza del convertitore a 100%)

Concentrazioni per la GPT	Zero	Span	solo NO test ripetibilità	NO + NO2 GPT fase 1	solo NO GPT fase 1	NO + NO2 GPT fase 2	solo NO GPT fase 2
NO	0 ppb	800 ppb	481 ppb	350 ppb (NO <sub>(GPT1)</sub> )	481 ppb (NO <sub>(fase1)</sub> )	232 ppb	481 ppb
NO2	0 ppb	800 ppb	0 ppb	131 ppb	0 ppb	249 ppb	0 ppb
NOx	0 ppb	800 ppb	481 ppb	481 ppb (NOx <sub>(GPT1)</sub> )	481 ppb (NOx <sub>(fase1)</sub> )	481 ppb	481 ppb

Si parte con la fase GPT1  
(NO = 481 ppb + NO2 = 131 ppb)

**Attenzione:** per il calcolo dell'efficienza serve solo NO ed NOx!

efficienza convertitore GPT1

$$= \left\{ 1 - \frac{[\text{NOx}_{(fase1)} - (\text{NOx}_{(GPT1)})]}{[\text{NO}_{(fase1)} - (\text{NO}_{(GPT1)})]} \right\} \times 100$$

# Concentrazioni di NO/NO2 misurate durante la GPT (con efficienza del convertitore a 100%)

Concentrazioni per la GPT	Zero	Span	solo NO test ripetibilità	NO + NO2 GPT fase 1	solo NO GPT fase 1	NO + NO2 GPT fase 2	solo NO GPT fase 2
NO	0 ppb	800 ppb	481 ppb	350 ppb (NO <sub>(GPT1)</sub> )	481 ppb (NO <sub>(fase1)</sub> )	232 ppb (NO <sub>(GPT2)</sub> )	481 ppb (NO <sub>(fase2)</sub> )
NO2	0 ppb	800 ppb	0 ppb	131 ppb	0 ppb	249 ppb	0 ppb
NOx	0 ppb	800 ppb	481 ppb	481 ppb (NOx <sub>(GPT1)</sub> )	481 ppb (NOx <sub>(fase1)</sub> )	481 ppb (NOx <sub>(GPT2)</sub> )	481 ppb (NOx <sub>(fase2)</sub> )

Si prosegue con la fase GPT2  
(NO = 481 ppb + NO2 = 249 ppb)

**Attenzione:** per il calcolo dell'efficienza serve solo NO ed NOx!

**efficienza convertitore GPT2**

$$= \left\{ 1 - \frac{[\text{NOx}_{(fase2)} - (\text{NOx}_{(GPT2)})]}{[\text{NO}_{(fase2)} - (\text{NO}_{(GPT2)})]} \right\} \times 100$$



# Esempio di un protocollo GPT

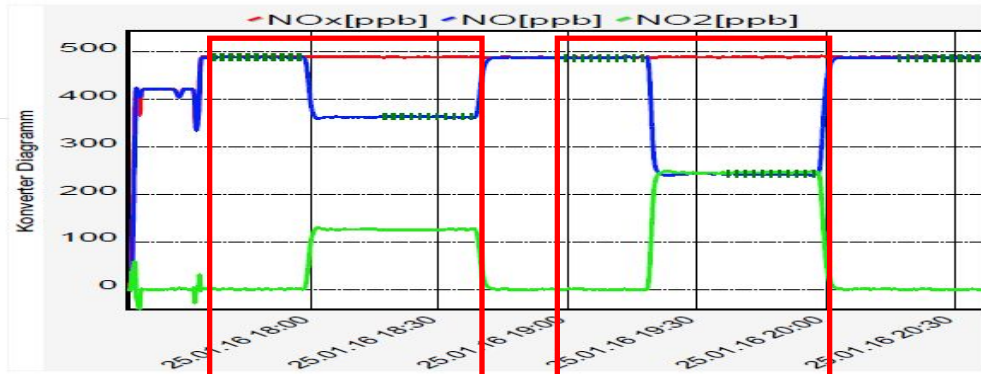
## Konverterwirkungsgrad

calcolato secondo la norma!

Kalibrierlabor LfU Bozen

25.01.2016 17:17

Parameter	Anfang	25.01.2016 17:17	Kalibrierpunkte	5
	Ende	25.01.2016 20:37	Messintervall	120
	Prüfer	Günther Kerschbaumer	Anz.Mittelwerte	10
	Instanz	Landesagentur für Umwelt Bozen - Südtirol		
	Bemerkung			
Messgerät	Name	TEI42i	Name	CMK GPT Labor BZ
	SN	0418206808	SN	CMK GPT Labor BZ
	Messbereich	1000 [ppb]	Rückführbarkeit:	
	Komponente	NOx		



Ergebnis	Ist NO [ppb]	488,42	363,97	486,97	244,37	486,22
	Ist NOx [ppb]	489,67	489,23	488,71	489,07	488,63
	Wirkungsgrad [%]	<b>99,6</b>		<b>100,2</b>		
	Stabilität SC [%]	<b>0,20</b>		<b>0,02</b>		

- ogni concentrazione acquisita 24 minuti
- Efficienza tra 99,6% e 100,2%
- Sull'analizzatore va impostato un 'efficienza del **99,4%**
- PERCHÈ???
- L'efficienza impostata all'interno dell'analizzatore durante la GPT é di 99,6%
- →  $99,6\% / 100,2\% = 99,4\%$
- Perché non si sceglie l'efficienza inferiore (99,6%) ?

C:\Users\gk\Documents\lab\_Mx\_25\BauwergNOx\_NO\_VIC\GPT\20160125\Konverter\Konverter\_LfU\_Bozen\_2016\_01\_25\_17\_17.DPDF

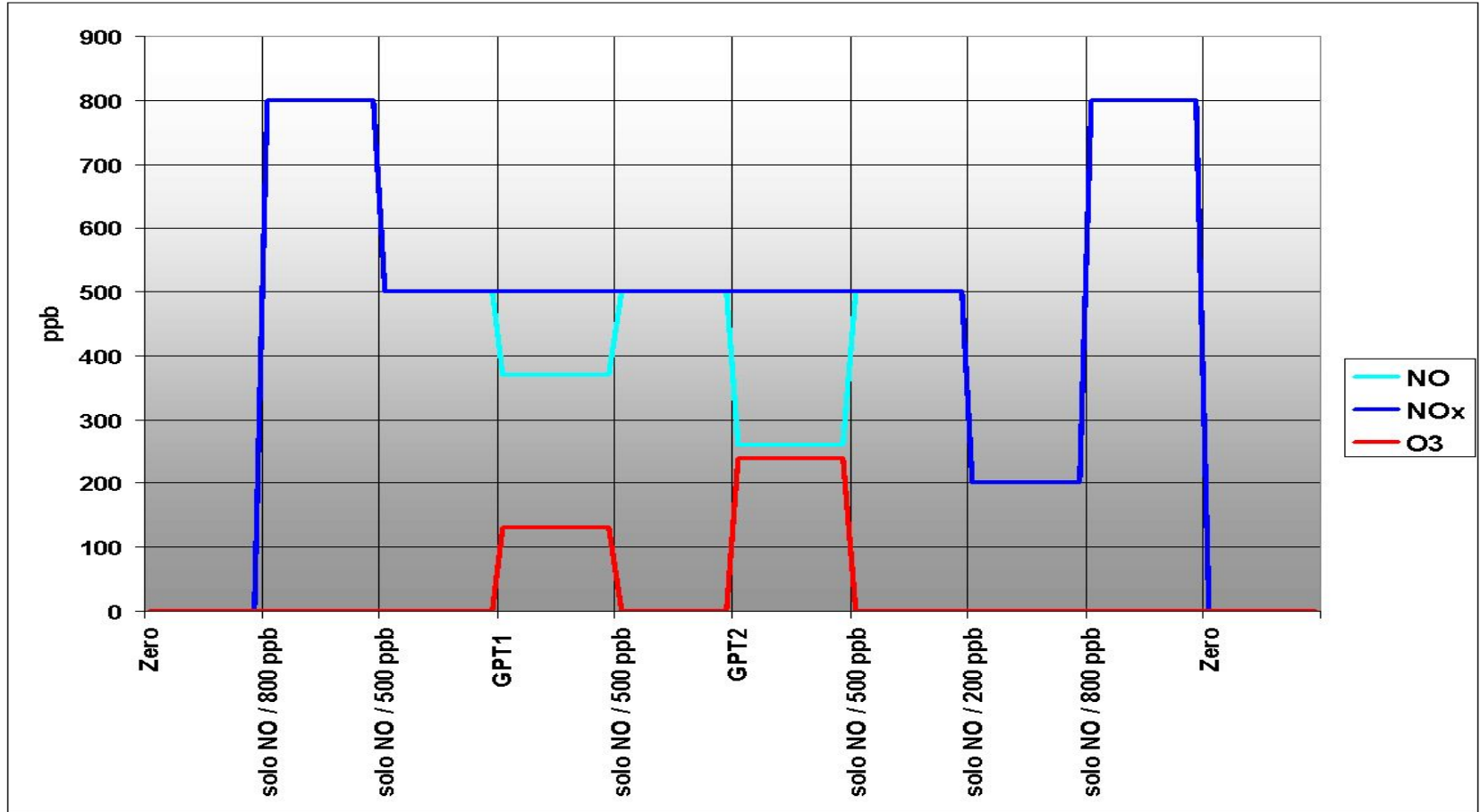


# Consigli pratici

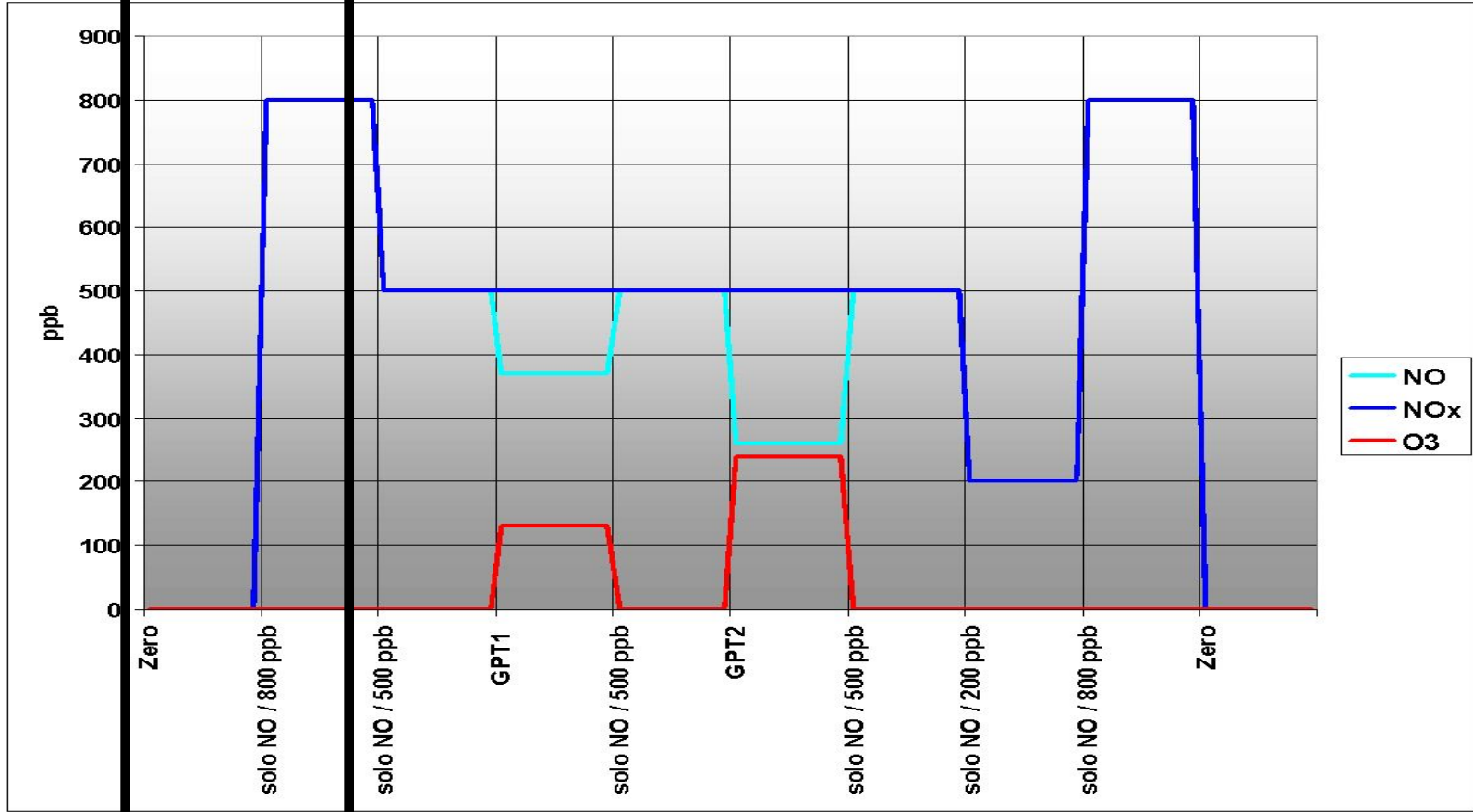
combinazione per più controlli in contemporanea:

1. zero-span
2. gpt
3. lack of fit
4. verifica stabilità

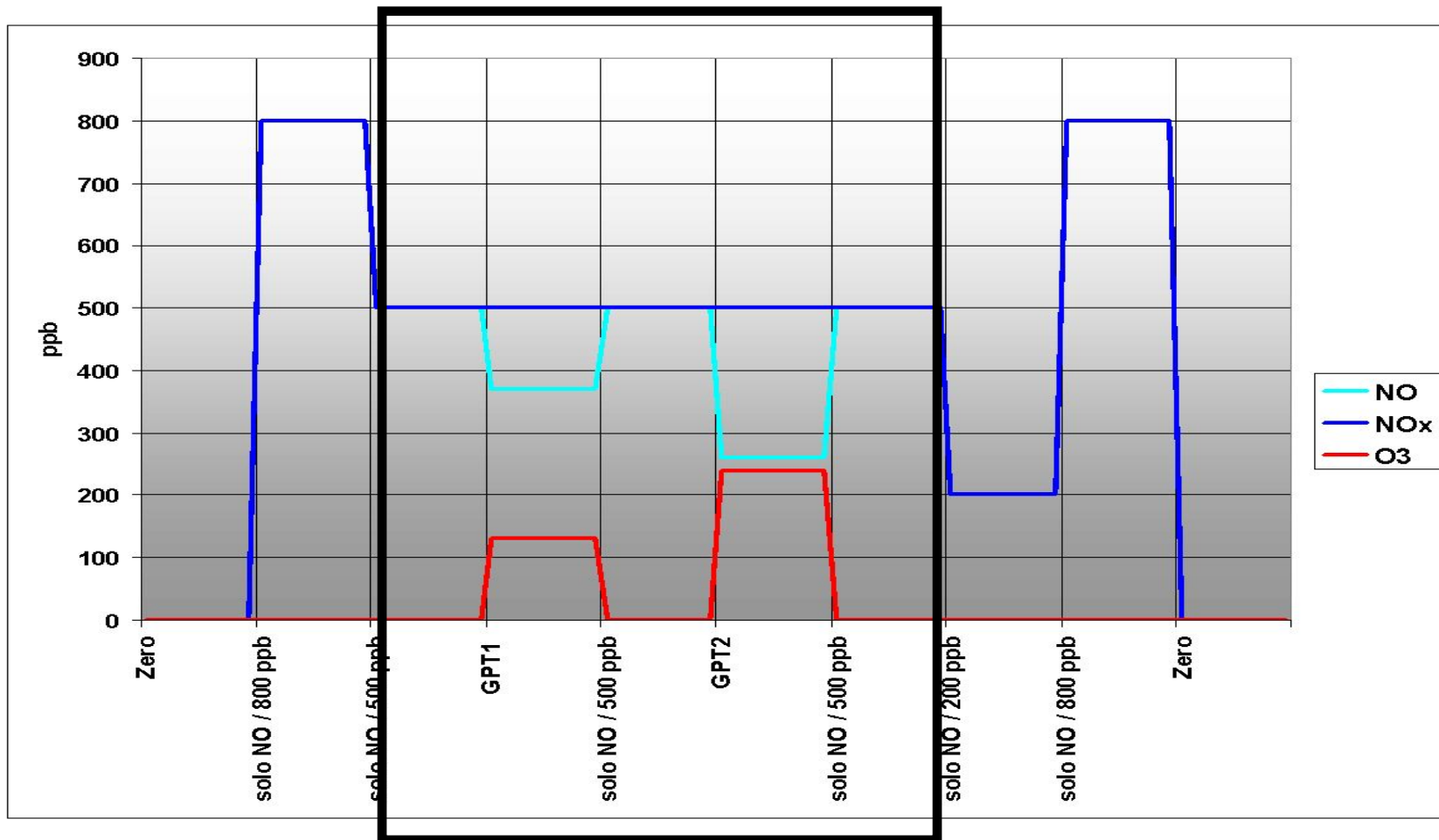
# Combinazione GPT + pLoF (piccolo LoF)



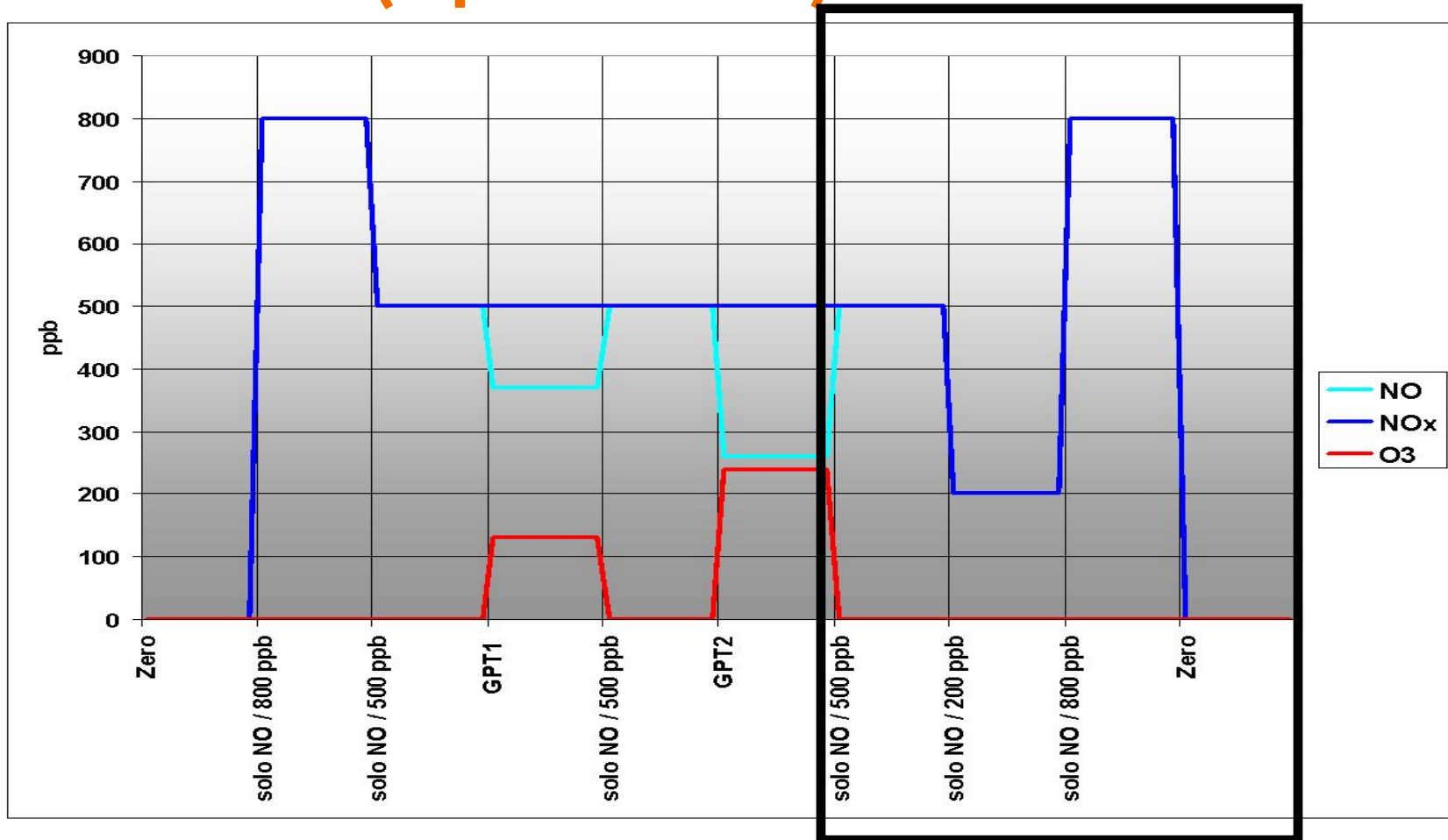
# Verifica (taratura) ZERO / SPAN



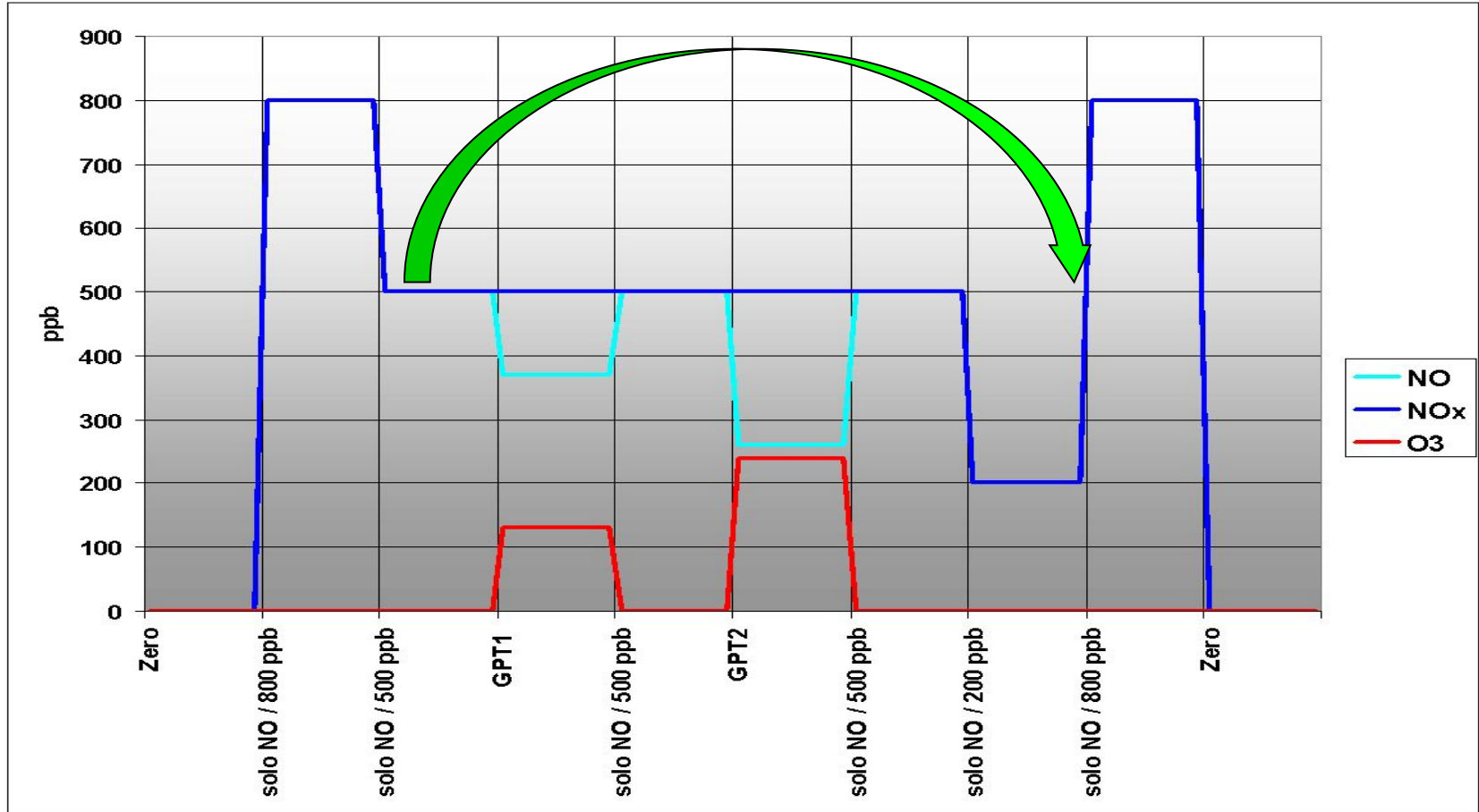
# GPT



# Piccolo LoF (3 punti + zero)

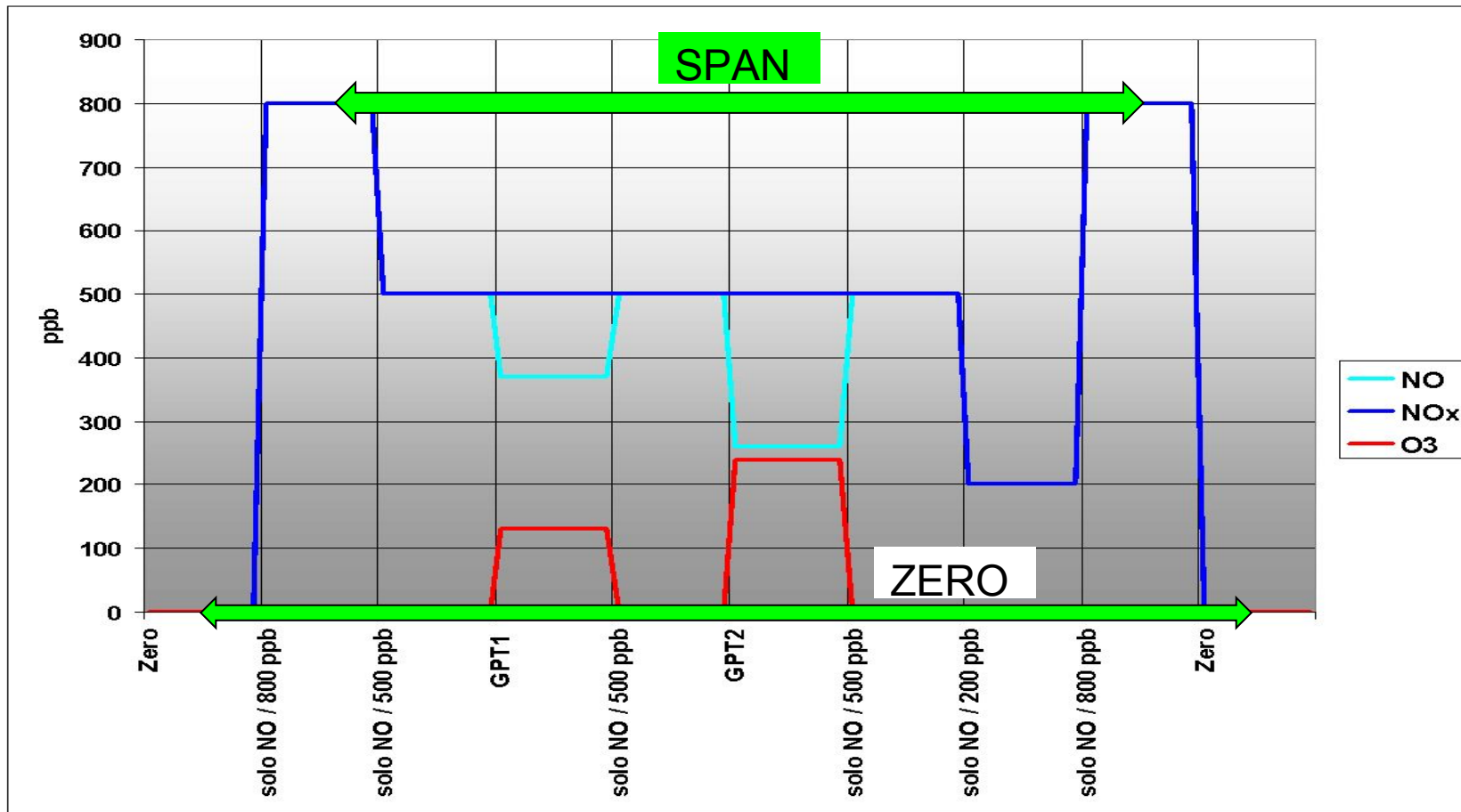


# Verifica stabilità / ripetibilità span GPT





# verifica stabilità / ripetibilità zero / span



# Consigli pratici per la GPT (Gas Phase Titration)

- la sostituzione del convertitore oltre ad essere **costosa** comporta spesso nel primo periodo un ulteriore **calo dell'efficienza**
- L'esperienza ha dimostrato, che nei primi giorni di funzionamento di un convertitore nuovo l'efficienza effettiva varia tra 90% e 95% e aumenta per diverse settimane.
- Anche dopo un mese il convertitore nuovo statisticamente può non avere ancora raggiunto un'efficienza del 100%.
- Pertanto è consigliabile effettuare più di una verifica GPT e ripeterla almeno a un mese di distanza dalla sostituzione del convertitore

# consigli pratici: GPT stress test

- é possibile sottoporre gli analizzatori di NOx a uno “stress-test”, facendo una GPT a ca. 800 ppb di NOx e con una concentrazione di NO2 a ca. 500 ppb.
- In base allo stato del convertitore l'efficienza sarà piú o meno alta
- se l'efficienza tende a diminuire il convertitore è a fine vita e conviene sostituirlo
- in questo modo facendo una statistica sui propri analizzatori si riesce a capire se il convertitore reggerà ancora un anno o meno.

# Controlli annuali: Lack of fit

(EN14211:2012 par. 9.6.2  
annex A)

## Lack of fit o verifica di linearità

minimo alle seguenti concentrazioni: 0% - 60% - 20% - 95% del massimo del range di certificazione dell'analizzatore (canale NO)

o del range definito dall'utilizzatore

- $\nabla$  concentrazione almeno 2 letture **individuali**
- a ciascun cambio di concentrazione , attendere 4 tempi di risposta prima di effettuare una nuova misura

## Frequenza

- entro 1 anno dalla prima installazione
- entro un anno dal test di linearità è tra il 2-4%
- ogni 3 anni se  $\leq 2,0\%$
- dopo riparazione

# Lack of fit

## Critério di azione

- $\geq 4\%$  massimo residuo dalla funzione di regressione lineare per le concentrazioni  $>0$
- residuo a zero  $\leq 5,0$  ppb

## nota

il test di linearità può essere effettuato in campo o in laboratorio

# Lack of fit (in laboratorio o in stazione ?)

- LoF piccolo (3 punti + zero)
- LoF grande (5 punti + zero) solo durante la prima installazione, [ma...!](#)
- in laboratorio (diluitore fisso)
- in stazione (diluitore portatile)
- verifica periodica del diluitore con un flussimetro certificato (per i flussi utilizzati durante il LoF)
- **attenzione**: spesso i diluitori sono meno lineari degli analizzatori NOx!!

# Lack of Fit NO/NOx : concentrazioni consigliate

Concentrazioni per il lack of fit	Range di certificazione	Zero	20% del range di certificazione	40% del range di certificazione	60% del range di certificazione	80% del range di certificazione	95% del range di certificazione
NO (Norma EN14211)	962 ppb	0 ppb	192 ppb	385 ppb	577 ppb	770 ppb	914 ppb
NOx (Consiglio GK)		0 ppb	200 ppb	400 ppb	600 ppb	800 ppb	950 ppb

# Lack of Fit grande NO/NOx

Concentrazioni per il lack of fit	Range di certificazione	Zero	20% del range di certificazione	40% del range di certificazione	60% del range di certificazione	80% del range di certificazione	95% del range di certificazione
<b>NO</b> (Norma EN14211)	<b>962</b> ppb	<b>0</b> ppb	<b>192</b> ppb	<b>385</b> ppb	<b>577</b> ppb	<b>770</b> ppb	<b>914</b> ppb
<b>NOx</b> (Consiglio GK)		<b>0</b> ppb	<b>200</b> ppb	<b>400</b> ppb	<b>600</b> ppb	<b>800</b> ppb	<b>950</b> ppb

È consigliato di variare le concentrazioni tra alte, basse e Zero



# Lack of Fit grande (NO)

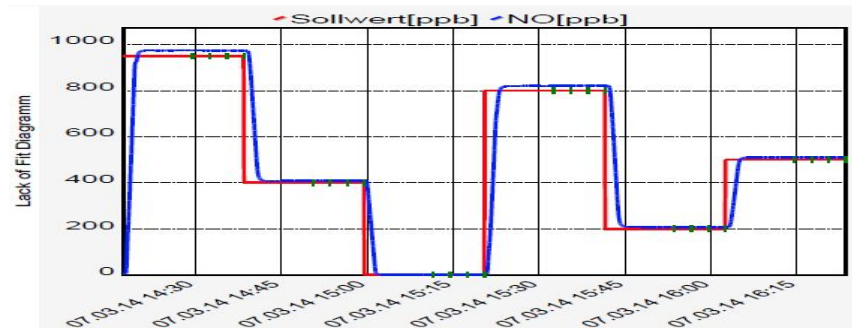
## Großer Lack of Fit

Entspricht uneingeschränkt

BZ6

07.03.2014 14:17

Parameter	Anfang	07.03.2014 14:17	Kalibrierpunkte	6
	Ende	07.03.2014 16:23	Messintervall	180
Messgerät	Prüfer	Oswald Vigil	Anz.Mittelwerte	3
	Instanz	LfU Bozen		
	Bemerkung	Standard		
Messgerät	Name	Horiba APNA 370 Nr.26	Name	APMC370 GPT
	SN	NOx Nr.26	SN	903214
	Messbereich	1000 [ppb]	Rückführbarkeit:	LfU Labor BZ
	Komponente	NO		



Statistik	Soll	[ppb]	950,00	400,00	0,00	500,00	200,00	500,00
	Reg.W	[ppb]	974,07	410,36	0,39	520,33	205,38	512,95
	Std.	[ppb]	974,07	409,65	0,24	521,70	207,22	510,52
	Adw.	[ppb]	0,00	-0,71	-0,15	1,37	1,84	-2,34
	Adw.	[%]	0,00	-0,17		0,17	0,90	-0,46
	Std. Soll	[ppb]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Std. Ist	[ppb]	0,55	0,60	0,23	0,61	0,25	0,25

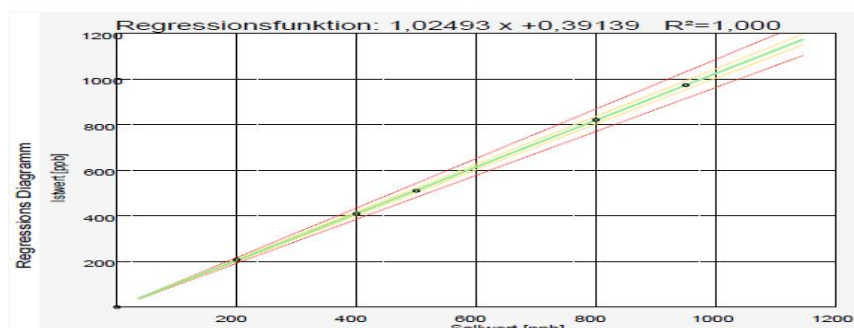
## Großer Lack of Fit

Entspricht uneingeschränkt

BZ6

07.03.2014 14:17

Parameter	Anfang	07.03.2014 14:17	Kalibrierpunkte	6
	Ende	07.03.2014 16:23	Messintervall	180
Messgerät	Prüfer	Oswald Vigil	Anz.Mittelwerte	3
	Instanz	LfU Bozen		
	Bemerkung	Standard		
Messgerät	Name	Horiba APNA 370 Nr.26	Name	APMC370 GPT
	SN	NOx Nr.26	SN	903214
	Messbereich	1000 [ppb]	Rückführbarkeit:	LfU Labor BZ
	Komponente	NO		



Funktion	Y = 1,02493 x + 0,39139 R <sup>2</sup> =1,000	
----------	---	--

# Lack of Fit grande (NOx)

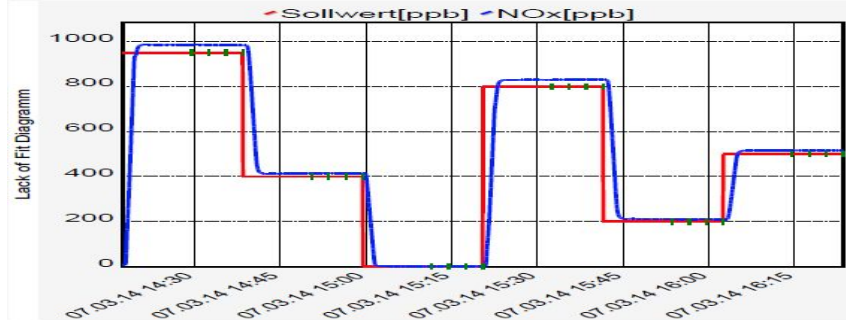
## Großer Lack of Fit

Entspricht uneingeschränkt

BZ6

07.03.2014 14:17

Parameter	Anfang	07.03.2014 14:17	Kalibrierpunkte	6
	Ende	07.03.2014 16:23	Messintervall	180
	Prüfer	Oswald Vigil	Anz.Mittelwerte	3
	Instanz	LfU Bozen		
	Bemerkung	Standard		
Messgerät	Name	Horiba APNA 370 Nr.26	Name	APMC370 GPT
	SN	NOx Nr.26	SN	903214
	Messbereich	1000 [ppb]	Rückführbarkeit:	LfU Labor BZ
	Komponente	NOx		



Statistik	Soll	[ppb]	950,00	400,00	0,00	800,00	200,00	500,00
	Reg.LV	[ppb]	984,88	414,98	0,22	829,43	207,78	518,59
	lst	[ppb]	984,99	414,16	0,23	830,64	209,98	516,17
	Abw.	[ppb]	0,14	-0,82	-0,29	1,21	2,20	-2,42
	Abw.	(%)	0,01	-0,20		0,15	1,06	-0,47
	Std. Soll	[ppb]	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Std. lst	[ppb]	0,72	0,47	0,45	0,56	0,32	0,31

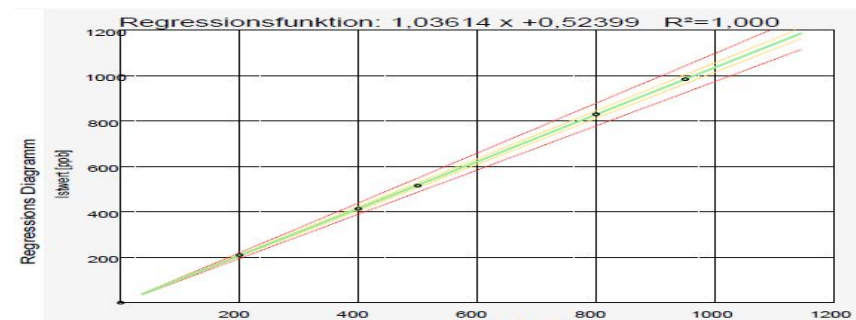
## Großer Lack of Fit

Entspricht uneingeschränkt

BZ6

07.03.2014 14:17

Parameter	Anfang	07.03.2014 14:17	Kalibrierpunkte	6
	Ende	07.03.2014 16:23	Messintervall	180
	Prüfer	Oswald Vigil	Anz.Mittelwerte	3
	Instanz	LfU Bozen		
	Bemerkung	Standard		
Messgerät	Name	Horiba APNA 370 Nr.26	Name	APMC370 GPT
	SN	NOx Nr.26	SN	903214
	Messbereich	1000 [ppb]	Rückführbarkeit:	LfU Labor BZ
	Komponente	NOx		



Funktion	$Y = 1,03614 x + 0,52399$ $R^2 = 1,000$
----------	---

# Lack of Fit piccolo NO/NOx

Concentrazioni per il lack of fit	Range di certificazione	Zero	20% del range di certificazione	60% del range di certificazione	95% del range di certificazione
<b>NO</b> (Norma EN14211)	<b>962</b> ppb	<b>0</b> ppb	<b>192</b> ppb	<b>577</b> ppb	<b>914</b> ppb
<b>NOx</b> (Consiglio GK)		<b>0</b> ppb	<b>200</b> ppb	<b>600</b> ppb	<b>950</b> ppb

È consigliato di variare le concentrazioni tra alte, basse e Zero

# Lack of Fit piccolo (NO)

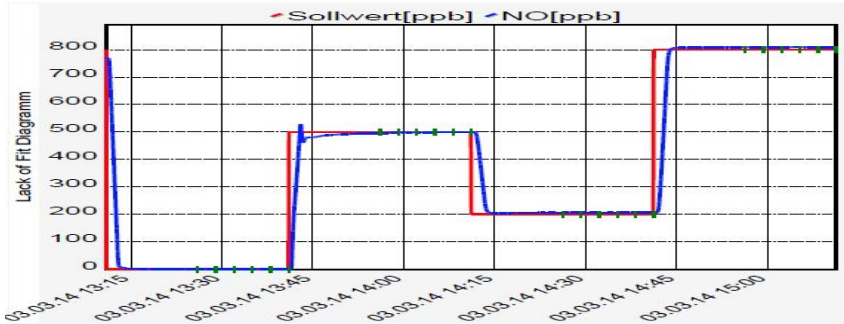
## Kleiner Lack of Fit

Entspricht uneingeschränkt

Kalibrierlabor

03.03.2014 13:11

Parameter	Anfang	03.03.2014 13:11	Kalibrierpunkte	4	
	Ende	03.03.2014 15:11	Messintervall	180	
	Prüfer	Günther Kerschbaumer	Anz.Mittelwerte	5	
	Instanz	LfU Bozen			
	Bemerkung	Lof für RV 2013			
Messgerät	Name	Horiba APNA 370 Nr.26	Kalibrator	Name	APMC370 GPT
	SN	NOx Nr.26		SN	903214
	Messbereich	1000 [ppb]		Rückführbarkeit:	LfU Labor BZ
	Komponente	NO			



Statistik	Soll	[ppb]	0,00	500,00	200,00	800,00
	Reg.W	[ppb]	1,35	504,34	202,54	806,14
	Ist	[ppb]	0,56	498,52	206,50	808,80
	Abw.	[ppb]	-0,79	-5,82	3,96	2,66
	Abw.	[%]		-1,15	1,95	0,33
	Std. Soll	[ppb]	0,00	0,00	0,00	0,00
	Std. Ist	[ppb]	0,26	1,29	0,25	0,39

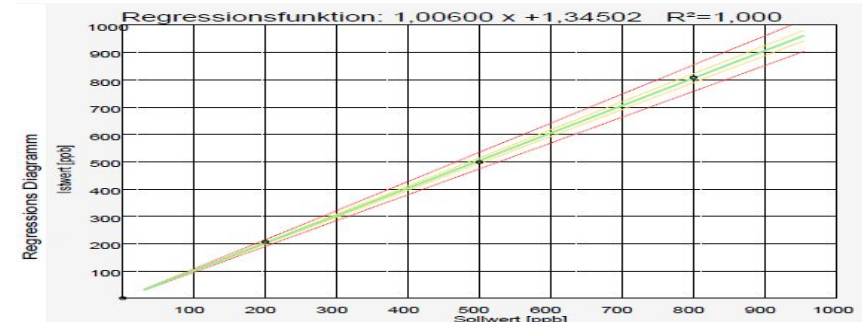
## Kleiner Lack of Fit

Entspricht uneingeschränkt

Kalibrierlabor

03.03.2014 13:11

Parameter	Anfang	03.03.2014 13:11	Kalibrierpunkte	4	
	Ende	03.03.2014 15:11	Messintervall	180	
	Prüfer	Günther Kerschbaumer	Anz.Mittelwerte	5	
	Instanz	LfU Bozen			
	Bemerkung	Lof für RV 2013			
Messgerät	Name	Horiba APNA 370 Nr.26	Kalibrator	Name	APMC370 GPT
	SN	NOx Nr.26		SN	903214
	Messbereich	1000 [ppb]		Rückführbarkeit:	LfU Labor BZ
	Komponente	NO			



Funktion

$$Y = 1,00600 x + 1,34502 \quad R^2 = 1,000$$

# Lack of Fit piccolo (NOx)

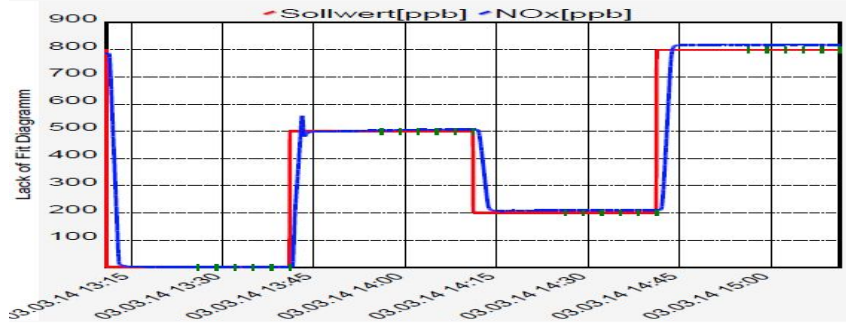
## Kleiner Lack of Fit

Entspricht eingeschränkt

### Kalibrierlabor

03.03.2014 13:11

Parameter	Anfang	03.03.2014 13:11	Kalibrierpunkte	4
	Ende	03.03.2014 15:11	Messintervall	180
	Prüfer	Günther Kerschbaumer	Anz.Mittelwerte	5
	Instanz	LfU Bozen		
Bemerkung	Lof für RV 2013			
Messgerät	Name	Horiba APNA 370 Nr.26	Name	APMC370 GPT
	SN	NOx Nr.26	SN	903214
	Messbereich	1000 [ppb]	Rückführbarkeit:	LfU Labor BZ
	Komponente	NOx		



Statistik	Soll	[ppb]	0,00	500,00	200,00	800,00
	Reg.W	[ppb]	1,99	510,79	205,51	816,06
	Ist	[ppb]	0,76	505,72	209,69	818,18
	Abw.	[ppb]	-1,23	-5,07	4,18	2,12
	Abw.	[%]		-0,99	2,03	0,26
	Std. Soll	[ppb]	0,00	0,00	0,00	0,00
	Std. Ist	[ppb]	0,21	0,68	0,23	0,31

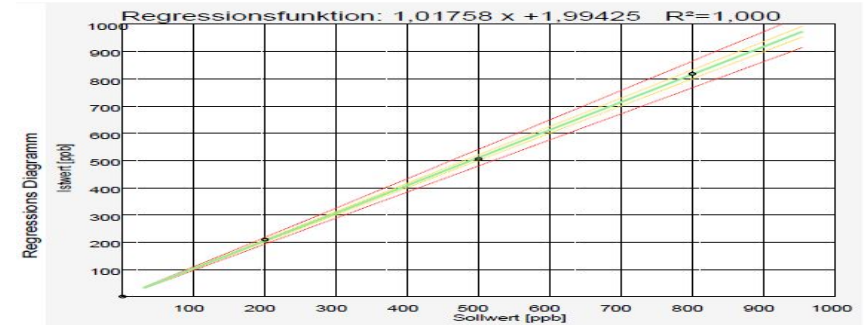
## Kleiner Lack of Fit

Entspricht eingeschränkt

### Kalibrierlabor

03.03.2014 13:11

Parameter	Anfang	03.03.2014 13:11	Kalibrierpunkte	4
	Ende	03.03.2014 15:11	Messintervall	180
	Prüfer	Günther Kerschbaumer	Anz.Mittelwerte	5
	Instanz	LfU Bozen		
Bemerkung	Lof für RV 2013			
Messgerät	Name	Horiba APNA 370 Nr.26	Name	APMC370 GPT
	SN	NOx Nr.26	SN	903214
	Messbereich	1000 [ppb]	Rückführbarkeit:	LfU Labor BZ
	Komponente	NOx		



Funktion

$$Y = 1,01758 x + 1,99425 \quad R^2 = 1,000$$

# Controlli annuali

## 3. utilizzo del diluitore e del generatore di ozono

- solo diluitore (1 punto)
- solo GPT (1 punto + GPT1 / GPT2)
- diluitore multipunto
- diluitore multipunto + GPT
- test interferenza umidità

# Controlli annuali

## 4. stabilità della miscela di gas

- GPT: controllo prima e dopo il test GPT
- LoF: verifica periodica del diluatore con flussimetro certificato soprattutto se viene portato da una stazione all'altra.

Attenzione se cambia la pressione ambientale ! (uso in montagna)

- Stabilità della bombola (per NO e per NOx)
  - diminuzione della pressione
  - stabilità negli anni
  - temperatura
  - contenuto di NO<sub>2</sub>

# consigli pratici

materiali da utilizzare per la misura di NO/NO<sub>x</sub>

- riduttori
- tubi
- raccordi



# consigli pratici

metodi per montare il riduttore di pressione

- lavaggio a pressione
- lavaggio con pompa a vuoto

# consigli pratici

vantaggi e svantaggi (discussione!):

- bombola a bassa concentrazione (NO in N<sub>2</sub>)
- diluitore con bombola alta concentrazione

# consigli pratici

## scelta dei flussi del diluitore

prima dell'acquisto del diluitore

- lavaggio bombola
- consumo annuale
- tipo di gas (PRM, CRM, campione di lavoro)

in fase d'uso

- consumo gas
- tempi di passivazione
- verifica flusso MFC (range del flussimetro?)

# consigli pratici

Scelta della concentrazione della bombola ad alta concentrazione in base a:

- concentrazione desiderata
- range dei MFC
- tipo di gas (PRM, CRM, campione di lavoro)
- incertezza del gas
- stabilità del gas

# consigli pratici

verifica della concentrazione d'ozono per le due fasi GPT (analizzatore di ozono) ? (discussione!)

- serve sapere la concentrazione di  $O_3$  o no ?
- deve essere stabile l' $O_3$  ?
- serve sapere la concentrazione di  $NO_2$  ?

# Consigli utili

- Taratura dello ZERO:

**usare diversi sistemi** e cambiarli di volta in volta

(é quasi impossibile trovare aria di zero certificata che soddisfa le richieste della norma!)

- filtro di aria di zero
- generatore di aria di zero con compressore e sistema di deumidificazione
- bombola di aria di zero

# Consigli utili

- Taratura dello SPAN (NO/NO<sub>x</sub>):
  - **bombola a bassa concentrazione NO in N<sub>2</sub>**
    - per evitare la saturazione del convertitore NO<sub>x</sub> si consiglia di limitare il tempo di taratura (es. max =15 minuti)
    - ogni taratura dovrà avere la stessa durata per ottenere la ripetibilità (es.7 minuti ma può dipendere dal tempo di risposta del analizzatore)
    - prestare la massima attenzione a non inquinare la bombola durante il montaggio del manometro (fare il vuoto dell'interno riduttore prima di aprire la valvola della bombola)
    - usare tubazione adeguata (PTFE scuro, acciaio inox, PFA, ...)
    - verificare che tutti i raccordi siano a tenuta
    - tenere il riduttore sempre in pressione (ovviamente con la valvola della bombola ben chiusa)

# Consigli utili

- Taratura dello SPAN (NO/NO<sub>x</sub>):
  - diluizione dinamica (NO ad alta concentrazione in azoto) diluito con aria:
    - far fluire il calibratore per un tempo adeguato in modo da evitare la formazione di NO<sub>2</sub>
    - usare riduttori con volumi interni ridotti, tutto in acciaio INOX
    - verificare periodicamente i flussi del calibratore con un flussimetro adeguato (rapporti di diluizione e linearità:  
(attenzione alla temperatura di riferimento 0°C oppure 20°C)



# i controlli di verifica sulla strumentazione di rete / laboratorio

controllo dello strumento secondo una check list:

- test elettrici
- test di tenuta del circuito pneumatico (con e senza portafiltro)
- test dei segnali elettrici
- test sensori di temperatura / pressione
- test del flusso
- test della pompa (depressione)
- plausibilità dei fattori K
- verifica dei manuali di qualità dello strumento

# i controlli di verifica sulla strumentazione di rete / laboratorio

- taratura dell'analizzatore con campione di lavoro di stazione
- verifica della taratura con sistema di stazione
- taratura dell'analizzatore con campione di riferimento
- calcolo dei diversi fattori per Zero/Span, LoF, GPT ecc.
- confronto con i risultati ricavati durante l'ultima verifica
- statistiche per tutti gli analizzatori di rete
  
- Verifica degli campioni di riferimento quando si torna in laboratorio (gas Span, lampada O<sub>3</sub> della GPT, linearità MFC)

# interferenza umidità

- a cosa servono i sistemi di eliminazione dell'umidità del campione di misura?

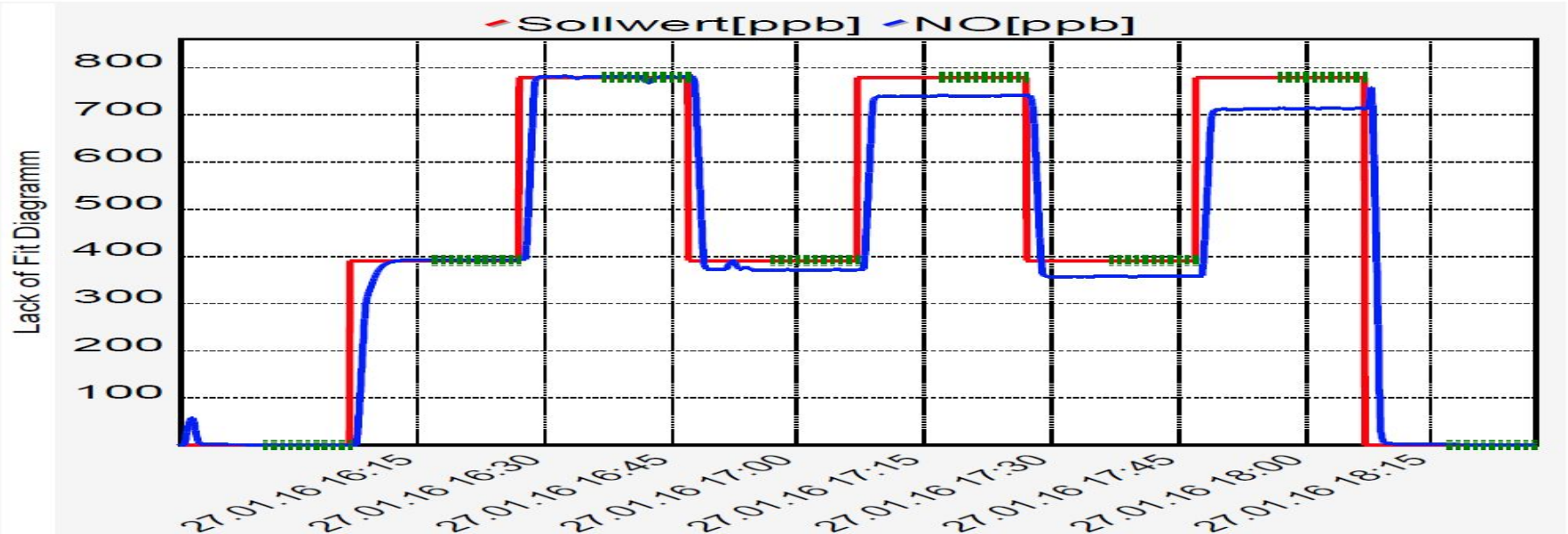
# Interferenze con umidità canale NO

Messgerät

Name TEI42i\_Nr.19 Ref BZ  
 SN TEI42i\_Nr.19 Ref BZ  
 Messbereich 1000 [ppb]  
 Komponente NO

Kalibrator

Name CMK GPT Labor BZ  
 SN CMK GPT Labor BZ  
 Rückführbarkeit:



ik	Soll	[ppb]	0,00	391,30	779,70	391,30	779,70	391,30	779,70	0,00
	Reg.W	[ppb]	0,62	373,97	744,55	373,97	744,55	373,97	744,55	0,62
	Ist	[ppb]	0,70	392,02	779,94	371,22	740,43	357,77	713,74	0,98

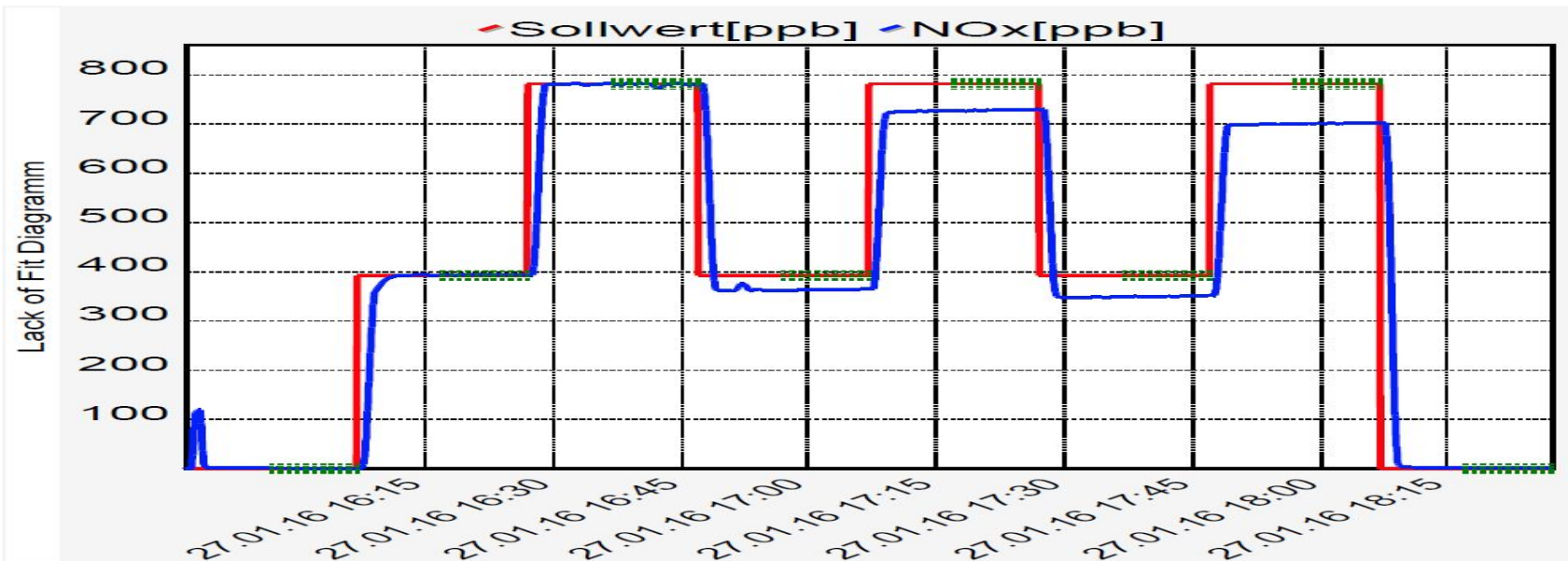
# Interferenze con umidità canale NOx

Messgerät

Name TEI42i\_Nr.19 Ref BZ  
 SN TEI42i\_Nr.19 Ref BZ  
 Messbereich 1000 [ppb]  
 Komponente NOx

Kalibrator

Name CMK GPT Labor BZ  
 SN CMK GPT Labor BZ  
 Rückführbarkeit:



ik	Soll	[ppb]	0,00	392,30	782,10	392,30	782,10	392,30	782,10	0,00
	Reg.W	[ppb]	0,64	369,76	736,52	369,76	736,52	369,76	736,52	0,64
	Ist	[ppb]	0,99	393,64	781,34	363,25	728,02	350,15	701,32	1,39

# Campione di lavoro senza umidità (~4%)

concentrazione impostata sul calibratore

NO	NO2	NOx
800	0	800

misurato con TEI42i  
senza permadry

NO	NO2	NOx
783	3	786

concentrazioni effettivi

concentrazioni misurati dall'analizzatore

NO	NO2	NOx	NO	NO2	NOx
700	100	800	700	100	800
400	100	500	400	100	500
200	100	300	200	100	300
100	100	200	100	100	200
0	100	100	0	100	100

# Campione di lavoro con umidità del ~78%

concentrazioni calibratore effettivi	NO		NOx
	783	<b>3</b>	786

misurato con TEI42i senza permadry Fattore K di taratura dell'analizzatore	NO	NO2	NOx
	712	-8	704
	1,100		1,116

**concentrazioni effettivi**

**concentrazioni misurati dall'analizzatore**

NO	NO2	NOx	NO	NO2	NOx
700	100	800	636,5	80,0	716,5
400	100	500	363,7	84,1	447,8
200	100	300	181,9	86,8	268,7
100	100	200	90,9	88,2	179,1
0	100	100	0,0	89,6	89,6
<b>differenza con umidità</b>			<b>-9,1%</b>		<b>-10,4%</b>

# **influenza dell'umidità nella misura:**

(risultati delle) prove pratiche in laboratorio





Grazie per la vostra attenzione!

[guenther.kerschbaumer@provinz.bz.it](mailto:guenther.kerschbaumer@provinz.bz.it)

[c.tarricone@arpa.vda.it](mailto:c.tarricone@arpa.vda.it)