



Biossidi di azoto e di zolfo (NO_2 e SO_2)

Componenti di radiello da utilizzare

Corpo diffusivo blu codice 120-1

Piastra di supporto codice 121

Adattatore verticale codice 122 (opzionale)

Cartuccia chemiadsorbente codice 166

Principio

La cartuccia codice 166 è in polietilene microporoso rivestito di trietanolammina (TEA) umida. Biossido di azoto (NO_2) e biossido di zolfo (SO_2) sono chemiadsorbiti dalla TEA sotto forma di ioni, rispettivamente, nitrito, solfito e solfato. Il nitrito è dosato mediante spettrofotometria visibile mentre solfiti e solfati sono dosati con cromatografia ionica (NO_2 e SO_2 possono essere dosati insieme con la cromatografia ionica).

La captazione è selettiva per la forma gassosa: eventuali nitriti, solfiti e solfati dispersi in aria contemporaneamente non sono in grado di attraversare la parete diffusiva di **radiello**.

Portate di campionamento

NO_2

La portata di campionamento Q_{298} a 298 K (25°C) e 1013 hPa è **0,141±0,007 ng·ppb⁻¹·min⁻¹**.

SO_2

La portata di campionamento Q_{298} a 298 K (25°C) e 1013 hPa è **0,466±0,022 ng di ione solfato per ogni ppb·min di SO_2** .

Effetto della temperatura, dell'umidità e della velocità dell'aria

La portata di campionamento del NO_2 varia con la temperatura secondo:

$$Q_K = Q_{298} \cdot \left(\frac{K}{298} \right)^{7,0}$$

dove Q_K è la portata di campionamento alla temperatura K in kelvin nell'intervallo 263-313 K (da -10 a 40 °C) e Q_{298} è la portata alla temperatura di riferimento di 298 K.

La portata di campionamento del SO_2 è invariante con la temperatura nell'intervallo 263-313 K (da -10 a 40 °C).

La portata di campionamento è invariante con l'umidità nell'intervallo 15-90% e con la velocità dell'aria fra 0,1 e 10 m·s⁻¹ per entrambi i gas.

Calcoli

NO_2

La concentrazione C_{NO_2} in ppb si calcola applicando:

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{Q_K \cdot t}$$

dove m_{NO_2} è la massa di nitrito in **ng** trovata nella cartuccia, **t** è il tempo di esposizione in **minuti** e Q_K è il valore della portata di campionamento a K kelvin.

SO_2

Transformare in solfato la massa di solfito trovata nella cartuccia, moltiplicandola per 1,225. Sommare questo valore alla massa di solfato e calcolare la concentrazione in ppb dalla seguente equazione:

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_4}}{0,466 \cdot t}$$

dove m_{SO_4} è l'intera massa di solfato in **ng** trovata nella cartuccia (solfato originale più il solfito convertito a solfato) e **t** è il tempo di esposizione in **minuti**.

SUGGERIMENTO

E' opportuno misurare la temperatura di campionamento con il termometro **codice 126**.



Esposizione

Sono permesse esposizioni fino a 15 giorni ma è consigliato non superare 7 giorni se l'umidità media dell'aria è superiore al 70% per l'intera durata del campionamento. Benchè l'acqua non interferisca nè nel campionamento nè nell'analisi, l'igroscopicità della TEA potrebbe sovraccaricare di acqua la cartuccia con perdita dell'assorbente per percolazione.

Attenzione: i risultati del NO_2 possono essere diversi da quelli prodotti dalla strumentazione automatica a chemiluminescenza a causa della variazione esponenziale della portata di campionamento di **radiello** con la temperatura. Questo fenomeno è caratteristico di tutti i campionatori di NO_2 che utilizzano la TEA come mezzo assorbente. La ragione non è ancora del tutto chiarita ma si suppone che dipenda in parte dall'equilibrio in aria fra le specie NO_2 e N_2O_4 , il cui rapporto è fortemente legato alla temperatura: la TEA capta solo la specie NO_2 .

Limite di rivelabilità e incertezza

Il campionamento di NO_2 e SO_2 è lineare nell'intervallo 10.000-5.000.000 ppb·min. Il limite di rivelabilità in seguito ad esposizione di 7 giorni è di 1 ppb per entrambi i gas. L'incertezza a 2σ è 11,9% per NO_2 e 9,2% per SO_2 .

Durata e conservazione

Le cartucce sono stabili per almeno 12 mesi prima e 4 mesi dopo l'esposizione, se conservate al buio e a 4 °C. La data di scadenza è stampata sull'involucro di plastica.

Non usare tutte le cartucce dello stesso lotto; tenerne almeno due come bianco.

Analisi

Versare **5 ml** di acqua nella provetta, agitare energicamente con un VORTEX per due minuti. Fare altrettanto con due-tre cartucce non esposte della stessa partita.

Determinazione colorimetrica dello ione nitrito

Il biossido di azoto è interamente convertito a ione nitrito.

Preparare i seguenti reattivi:

✓ **sulfanilammide:** sciogliere 10 g di sulfanilammide in 100 ml di HCl concentrato e portare a 1000 ml con acqua

✓ **NEDA:** sciogliere 250 mg di N-(1-naftil)etilendiammina bicloridrato in 250 ml di acqua (scartare se è scura).

Prelevare 0,5 ml o altro volume (si veda la tabella sottostante) della soluzione di estrazione della cartuccia ed introdurla in una provetta da 10 ml in plastica o in vetro con tappo, versandovi 5 ml di reattivo **sulfanilammide**. Tappare, agitare e attendere cinque minuti. Introdurre 1 ml di reattivo **NEDA**, agitare e attendere altri 10 minuti. Fare altrettanto con le cartucce non esposte.

Misurare l'assorbanza dei campioni contro acqua a 537 nm, sottraendovi quella delle cartucce non esposte.

Preparare nello stesso modo gli standard per la curva di calibrazione, usando soluzioni di sodio nitrito con concentrazioni comprese fra 0,1 e 15 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ come NO_2^- .

A concentrazione di ione nitrito nella soluzione del campione superiore a 15 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (equivalenti ad un'esposizione media di 70 ppb per 7 giorni), l'assorbanza va fuori scala: analizzare i campioni prelevando i volumi della tabella accanto.

conc. media attesa per 7 giorni in ppb	volume di campione ml	volume di H_2O di integrazione ml
fino a 70	0,5	0
da 70 a 150	0,25	0,25
più di 150	0,1	0,4

Determinazione degli ioni solfito e solfato

Sebbene SO_2 sia convertita a solfito e a solfato in rapporto non costante, la somma dei due ioni equivalenti è lineare con l'esposizione a SO_2 . Per la retta di calibrazione, preparare soluzioni contenenti insieme gli ioni solfito e solfato, entrambi a concentrazioni comprese fra 5 e 50 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Analizzare queste soluzioni e quelle provenienti da **radiello** in cromatografia ionica secondo l'esperienza personale.